

ПОПУЛЯРНАЯ НЕФТЕХИМИЯ

**Увлекательный мир
химических процессов**

Москва
«Ломоносовъ»
2013

УДК 665.6/7
ББК 26.343.1
К72

Костин А. А.

К72 Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов / Костин Андрей. — М. : Ломоносовъ, 2013. — 176 с.

ISBN 978-5-91678-167-0

Нефтехимическая промышленность, или попросту нефтехимия, — одна из важнейших отраслей обрабатывающей индустрии. Продуктами, которые она производит, мы пользуемся практически каждую минуту. Считается, что из любых пяти предметов, которые нас окружают в любой момент времени, четыре созданы благодаря нефтехимии. Эта отрасль производит синтетические материалы, которые прочно вошли в жизнь современного человека. Полиэтиленовые пакеты, бытовая техника, автомобильные шины, пластиковые окна, непромокаемая обувь, подвесные потолки, одноразовая посуда — список можно продолжать бесконечно. Благодаря нефтехимии предметы, используемые человеком с давних пор, изменились до неузнаваемости, возникли новые отрасли промышленности, а некоторые — исчезли.

В книге подробно описан весь каскад нефтехимических превращений углеводородов от их добычи до получения пластиков, синтетических каучуков и других продуктов, рассказывается о свойствах получаемых материалов, истории их возникновения, структуре, особенностях производства и применения.

УДК 665.6/7
ББК 26.343.1

ISBN 978-5-91678-167-0

© Костин А. А., 2013



ЧТО ТАКОЕ НЕФТЕХИМИЯ

Нефтехимическая промышленность, или попросту нефтехимия, — одна из важнейших отраслей обрабатывающей индустрии. Продуктами, которые она производит, мы пользуемся практически каждую минуту. Считается, что из любых пяти предметов, которые нас окружают в любой момент времени, четыре созданы благодаря нефтехимии. Эта отрасль производит синтетические материалы, которые прочно вошли в жизнь современного человека. Полиэтиленовые пакеты, бытовая техника, автомобильные шины, пластиковые окна, непромокаемая обувь, подвесные потолки, одноразовая посуда — список можно продолжать бесконечно.

Благодаря нефтехимии предметы, используемые человеком с давних пор, изменились до неузнаваемости, возникли новые отрасли промышленности, а некоторые — исчезли. Каким бы было колесо, если бы не было резины? Хватило бы на планете хлопчатника и шерсти животных, если бы не было синтетических волокон и тканей? Многие виды спорта существуют в своем сегодняшнем виде исклю-

чительно благодаря нефтехимическим продуктам, например футбол или большой теннис. Если отвечать на вопрос «Что такое нефтехимия?», можно сказать, что это отрасль, которая из ископаемых углеводородов создает осязаемый мир вокруг нас. То, что нас окружает.

Как же это происходит?

Сначала ископаемые углеводороды (**нефть, попутный нефтяной газ** и **природный газ**) добываются нефтегазовыми компаниями из недр земли. Эти виды сырья являются смесью различных веществ. Для нефтехимии важно выделить из этих смесей важные и ценные компоненты. Для этого нефть поступает на **нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ)**. Там ее разделяют на несколько составных частей, отличающихся по своим свойствам. Для нефтехимии целевой является группа, которая называется **прямогонный бензин** (или **нафта** — это синонимичные термины). Это легко испаряющиеся жидкие компоненты нефти, они же являются основой при создании автомобильных бензинов. **Нафту** нефтехимики используют в качестве сырья.

Попутный нефтяной газ (ПНГ), который добывают вместе с нефтью, собирается и направляется на **газоперерабатывающий завод (ГПЗ)**. Там **попутный нефтяной газ** тоже разделяют на группы компонентов. Их всего две. Одна группа содержит самые легкие газы **метан** и **этан**, которые отправляются потребителям и, например, сгорают в конфорках домашних плит или на тепловых электростанциях. Вторая группа представляет собой смесь других газов. Она называется **широкой фракцией легких углеводородов (ШФЛУ)**, нефтехимики используют ее как сырье наряду с **прямогонным бензином**.

Природный газ отличается от **попутного нефтяного газа** тем, что залегает в недрах самостоятельно, в то время как попутный — растворен в нефти. Составы этих газов различаются, но не качественно, а только количественно. Поэтому переработка природного

газа во многом похожа на переработку **ПНГ**. Наиболее легкие газы — **метан** и **этан** — выделяются и отправляются в магистральные трубопроводы для доставки потребителям. Если содержание **этана** в природном газе велико, то иногда при переработке его отделяют, поскольку **этан** — ценное нефтехимическое сырье. Остальные компоненты природного газа тоже носят название **ШФЛУ**, они собираются и поставляются в нефтехимию.

Таким образом, переработка ископаемых углеводородов дает нефтехимии три вида сырья: **прямогонный бензин** с НПЗ, **ШФЛУ** с газоперерабатывающих заводов и **этан**.

Поскольку ШФЛУ — это смесь газов, ее могут дополнительно разделять. Так получают **сжиженные углеводородные газы (СУГ)**. Это чистые газы или специальные технические смеси (например, «пропан-бутан»), которые применяются для отопления, например, загородных домов и дач или же как автомобильное топливо — так называемый автогаз. **СУГ** также используются и как сырье для нефтехимии.

Следующий этап переработки является ключевым. Сырье (**прямогонный бензин, этан, ШФЛУ, СУГ**) в различных соотношениях подвергают сложному высокотемпературному процессу — **пиролизу** (от др.-греч. πῦρ — огонь, жар и λύσις — разложение, распад). Важно осознавать, что в этом процессе исходные вещества превращаются в другие виды и классы химических соединений, а значит, свойства исходных веществ кардинально отличаются от свойств продуктов. Трансформация сырья в новые вещества с новыми уникальными свойствами делает **пиролиз** самым ответственным этапом нефтехимии.

Важнейшая группа продуктов пиролиза — так называемые **олефины**. Под этим термином обычно подразумевают **этилен** и **пропилен**. Чем же эти вещества отличаются от исходных, почему их нужно получать? Во-первых, олефины практически невозможно найти на Земле в свободном виде. Их искусственное получение из иско-

паемых углеводородов — первая и самая важная задача нефтехимической промышленности. Во-вторых, эти вещества способны при определенных условиях соединяться сами с собой в очень длинные молекулярные цепочки — **полимеры**. Эта способность отсутствует практически у всех исходных соединений, содержащихся, например, в **нафте** или **ШФЛУ**.

Между тем **полимеры** — наиболее важные продукты нефтехимии. После определенных превращений, уникальных для каждого вида полимера, образуются: **полиэтилен** (из него делают пакеты и пленки), **полипропилен** (автомобильные детали, пленки, техника), **поливинилхлорид** (оконные профили, линолеум, подвесные потолки), **синтетические каучуки** (резина, автомобильные шины, подошвы обуви) и многие другие полимеры.

В ходе пиролиза образуются не только **олефины**, но и другие классы продуктов. Они также используются в нефтехимии и превращаются, например, в растворители, топливные присадки, компоненты лакокрасочных изделий, антифризы, компоненты смазочных материалов, парфюмерные основы и во множество других важных продуктов.

В этой книге мы попытаемся подробно описать весь каскад нефтехимических превращений углеводородов от их добычи до получения пластиков, синтетических каучуков и других продуктов. Кроме того, здесь вы найдете рассказ об этих материалах, их структуре, истории возникновения, особенностях их производства и применения.



ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ

2.1. Введение

Сырьевой базой нефтехимической промышленности являются ископаемые углеводороды: нефть, растворенный в ней газ (он также носит название «**попутный нефтяной газ**»), **природный газ** и **газовый конденсат**. Эти ископаемые привычны нам как участники простейшей химической реакции — горения. **Природный газ** мы сжигаем в конфорках бытовых плит. Тот же самый газ горит на электростанциях, вырабатывая тепло и электроэнергию. Продукты переработки нефти используются в автомобильных двигателях внутреннего сгорания — бензиновых и дизельных, в реактивных двигателях самолетов и энергетических установках судов и кораблей. **Попутный газ** растворен в нефти, когда она находится в недрах, и выделяется при ее добыче.

Ископаемые углеводороды представляют собой смеси большого количества различных веществ, которые могут быть вовлечены и в более сложные химические превращения. И если задача нефтепереработки по большому счету — разделение нефтяного сырья на

компоненты для их более эффективного сжигания, то задача нефтехимии — создание из этих компонентов синтетических материалов с заданными свойствами.

Важнейшими продуктами нефтехимии являются вещества, относящиеся к классу **полимеров**. Это, например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, синтетические каучуки и т.д. Слова эти на слуху у большинства современных людей.

Однако что же это такое?

Полимеры представляют собой длинные молекулярные цепочки, получаемые из одинаковых звеньев, которые носят название **мономеров** (на рисунке 1 — в красном окне).

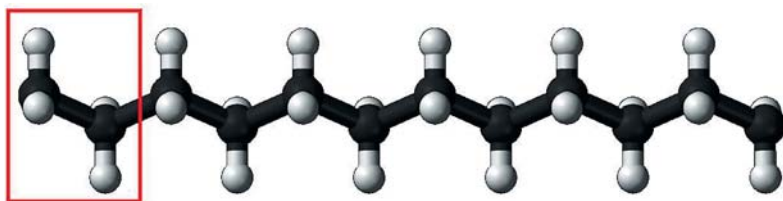


Рис. 1

Их число может варьироваться от нескольких тысяч до миллионов. Важность полимеров в современном мире и, стало быть, важность нефтехимической промышленности объясняется их уникальными свойствами.

Во-первых, полимерные материалы и изделия из них обладают достаточной для большинства сфер применения прочностью, малой хрупкостью, термо- и морозоустойчивостью. Почти все крупнотоннажные полимеры не подвержены негативному влиянию окружаю-

щей среды. Если, например, металлическое изделие оставить долго на открытом воздухе, оно проржавеет и в конечном счете разрушится. А такое же изделие из полимеров сохранит свои свойства на десятки лет. Полимерные материалы в большинстве своем не подвержены влиянию агрессивных сред: кислот, масел и растворителей. Большое разнообразие типов полимерных материалов обуславливает и широкий спектр присущих им свойств. Например, синтетические каучуки прочны, но в то же время — эластичны: каучуковый шарик восстановит свою форму, если его сжать, а потом снять нагрузку.

Во-вторых, большинство производимых нефтехимической индустрией полимеров относятся к классу **термопластов**. Иными словами, являются **термопластичными веществами**. Это означает, что полимеры зачастую не имеют ярко выраженной точки плавления. Если, например, лед плавится точно при 0 °С, то полимеры с ростом температуры переходят сначала в **высокоэластичное состояние**. В таком состоянии полимер по консистенции похож на пластилин или воск и легко деформируется. С еще большим увеличением температуры термопласт переходит в **вязкотекучее состояние** — по консистенции он становится похож на мед или густой клейстер. При охлаждении происходит обратный процесс, и полимер вновь затвердевает.

Это обстоятельство значительно упрощает обработку термопластов. Их можно, расплавив, заливать в формы, растягивать в пленки и листы, штамповать, выдувать, продавливать через отверстия различного профиля (экструдировать) и т.д. Простота в обработке позволяет изготавливать из полимеров широчайший спектр изделий различных форм, цветов и характеристик. Кроме того, простота обработки сильно удешевляет стоимость изделий из полимеров: залить расплав в форму значительно проще, чем выковать то же изделие из металла или выточить на станке. А малый вес делает полимеры практически безальтернативными материалами для изготовления корпусных элементов автомобилей, бытовой техники, мебели — там, где масса имеет значение.

Но для того чтобы ископаемые углеводороды превратились в привычные нам пластики и резину, они должны пройти несколько стадий переработки. Условно можно выделить три стадии: сначала из ископаемого углеводородного сырья (**нефти, попутного нефтяного газа, природного газа** или **газового конденсата**) получают сырье для дальнейшей нефтехимической переработки. Затем его превращают в **мономеры** — звенья будущих полимерных цепочек. На заключительном этапе мономеры собираются в продукты нефтехимии — полимеры.

Домашний уют

- ОКНА, ДВЕРИ, ЖАЛЮЗИ – поливинилхлорид (ПВХ);
- УТЕПЛИТЕЛЬ СТЕН – полистирол;
- КОРОБКИ ДЛЯ ДИСКОВ – полистирол;
- ФЛОМАСТЕРЫ – полипропиленовый корпус, нейлоновый стержень;
- КОВРОВОЕ ПОКРЫТИЕ – полипропилен, акрил, нейлон, волоконный ПЭТФ;
- КРЕСЛО-МЕШОК – наполнитель – вспененный полистирол;
- МАТРАЦ – пенополиуретан, латекс;
- НАПОЛНИТЕЛЬ ОДЕЯЛА, ПОДУШЕК – полиэфирные волокна

Туризм и активный ОТДЫХ



- ВЕЛОСИПЕДНЫЕ ШИНЫ – каучук;
- БУТЫЛКА С ВОДОЙ – полиэтилентерефталат (ПЭТФ);
- СПОРТИВНАЯ ОДЕЖДА – полиамид, волоконный ПЭТФ;
- ЗАЩИТНЫЙ ШЛЕМ – внутри – пенополистирол, снаружи – АБС-пластик;
- ОБУВЬ – полиуретан, термоэластопласты (ТЭП);
- РЮКЗАК – полиамид;
- СПАЛЬНЫЙ МЕШОК – полиамид, полиэфир;
- КОВРИК ТУРИСТИЧЕСКИЙ – пенополиэтилен;
- ПАЛАТКА – нейлон, полиуретан

2.2. Сырьевая база нефтехимии

2.2.1. Переработка нефти

Нефть добывают из земных недр, прямо на промысле очищают от воды, твердых примесей (песка, частиц грунта, нерастворимых осадков и т.п.), а также от **попутного нефтяного газа**¹ (ПНГ), после чего транспортируют на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ). Здесь нефть проходит многостадийный каскад обработок. Мы уже говорили о том, что нефть — это смесь различных веществ. Далеко не все из них пригодны, например, для сжигания в двигателе внутреннего сгорания. Суть нефтепереработки заключается в разделении сырой нефти на группы составляющих ее компонентов, а также в повышении топливных качеств этих составляющих.

Поступая на НПЗ, нефть подвергается атмосферной **ректификации**, или, другими словами, **перегонке (дистилляции)** при атмосферном давлении. Суть этого процесса довольно проста: компоненты нефти имеют различные температуры кипения и могут быть разделены по этому принципу. Максимально упрощая, можно сказать, что при нагревании нефти сначала будут испаряться те компоненты, которые имеют наименьшую температуру кипения (так называемые летучие или легкие компоненты). С ростом температуры начнут испаряться вещества с более высокой температурой кипения (высокикипящие, тяжелые) и т.д. В итоге исходную смесь можно разделить на **фракции** — группы веществ, температура кипения которых лежит в определенных диапазонах². Например, типичными фракциями при атмо-

¹ Подробнее см. 2.2.2.

² Подробнее см. 4.1.2.

сферной перегонке нефти являются (по порядку роста температуры кипения): газы (метан, этан, пропан, бутаны), **прямогонный бензин (нафта)**, промежуточные дистилляты (керосин, **газойль**, компоненты дизельного топлива) и атмосферные остатки (мазут).

В этом ряду важнейшим для нефтехимии продуктом является **прямогонный бензин**. Это смесь компонентов нефти с температурой кипения от точки начала кипения до примерно 180 °С, состоящая из углеводородов — коротких цепочек атомов углерода, к которым присоединены атомы водорода:

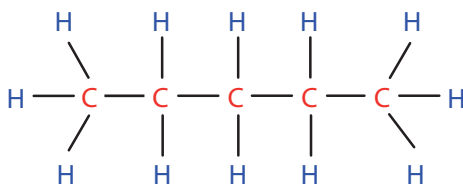


Рис. 2

В состав **прямогонного бензина** входят такие цепочки, в которых число атомов углерода колеблется от 5 до 9. Более тяжелые фракции (керосин, дизельное топливо) содержат более длинные цепочки и имеют более высокую температуру кипения. Важной особенностью углеводородов **прямогонного бензина** является то, что они имеют линейное строение, без ответвлений. Такие углеводороды носят название **нормальных**³. На рисунке 2 изображен нормальный

³ Понятно, что вещество с пятью атомами углерода, как в данном примере, может иметь не только линейное расположение атомов углерода в молекуле, оставаясь при этом таким же по составу — C_5H_{12} . В этом заключается явление *структурной изомерии* углеводородов. Например, данное вещество состава C_5H_{12} может существовать в форме трех изомеров: нормального пентана (как на рисунке), изопентана и неопентана. Традиционная номенклатура структурных изомеров бессистемна и в большей степени опирается на традицию:

Нормальный, или *н-*, пентан, — строение молекулы линейное, атомы углерода соединены друг с другом один за другим, то есть каждый соединен с двумя соседями:

Изопентан — в молекуле есть атом углерода, который соединен с тремя соседями:

Неопентан — в молекуле есть атом углерода, который соединен с четырьмя соседями:

пентан, или, как принято писать, н-пентан (название образовано от др.-греч. πέντε — пять, то есть по числу атомов углерода). Именно **прямогонный бензин** в настоящее время составляет около 50% сырья для нефтехимического производства в России.

Однако на НПЗ нефтехимики берут в качестве сырья не только **нафту**. Полезные для дальнейшей химической переработки вещества и смеси получаются и в результате таких «вторичных» процессов нефтепереработки, как **каталитический крекинг** и **каталитический риформинг**.

Назначение процесса **каталитического крекинга** — превращать высококипящие, тяжелые фракции нефти⁴, состоящие из длинных углеводородов, в более легкие — бензиновые фракции. Само название этого процесса происходит от английского cracking — расщепление. Суть его с точки зрения химии и заключается в дроблении длинных углеводородных цепочек на более короткие. В итоге из тяжелого сырья, непригодного для применения в бензиновых двигателях, получаются более легкие компоненты, которые становятся составной частью бензинов для автомобилей.

При каталитическом крекинге образуется достаточно большое (до 20% от массы сырья) количество газов, часть из которых является ценным нефтехимическим сырьем. Так, при крекинге, например, гидроочищенного вакуумного газойля⁵ выход фракции C_4 (газообразные углеводороды с четырьмя атомами углерода в структуре) составляет 7,6% от массы сырья. Эта фракция носит название

⁴ Как правило, *вакуумные газойли* — продукты вакуумной перегонки остатков атмосферной дистилляции (мазута).

⁵ Название одной из промежуточных технологических смесей при переработке нефти. Получается при *вакуумной перегонке* остатков атмосферной ректификации (мазута). Вакуумная перегонка производится при пониженном давлении, что позволяет снизить температуру кипения веществ. Продуктами вакуумной перегонки являются газойли и вакуумные остатки, например гудрон. Именно вакуумные газойли являются основным сырьем для процесса каталитического крекинга.

бутан-бутиленовой (ББФ). Также образуется фракция C_3 (три атома углерода), ее выход составляет 3,6%, из которых большая часть — пропилен. Эта фракция называется **пропан-пропиленовой** (ППФ). ББФ и ППФ являются важным сырьем для нефтехимической промышленности. Например, ППФ с установок каталитического крекинга Московского НПЗ используется для выделения пропилена и производства полипропилена на ООО «НПП «Нефтехимия» — совместном предприятии СИБУРа и «Газпромнефти». Установка выделения пропилена из ППФ мощностью 250 тыс. тонн в год построена в Омске на предприятии «Полиом» и должна будет обеспечивать сырьем комплекс по производству полипропилена. А фракции C_4 используются в промышленности синтетических каучуков.

Наряду с каталитическим крекингом, обеспечивающим нефтехимию сырьевыми газовыми смесями, важным является процесс **каталитического риформинга**. Название происходит от английского to reform — переделывать, улучшать. Этот процесс является важным источником так называемых **ароматических углеводородов**. В науке ароматическими углеводородами называют особый и обширный класс органических соединений, характеризующихся специфическим электронным строением⁶. А в нефтехимии под этим названием, как правило, подразумевают четыре вещества: **бензол, толуол, ортоксилол и параксилол**. Эти вещества выделяются в отдельную группу, так как по своим свойствам они сильно отличаются от углеводородов, содержащихся, например, в прямогонном бензине. Основной структуры **ароматических углеводородов** является циклическая шестичленная конструкция, составленная из атомов углерода⁷:

⁶ Описание особенностей ароматических углеводородов, их строения и свойств можно найти в специализированной научной литературе по органической химии, хотя эти сведения и не имеют решающего значения для овладения основами знаний о нефтехимической промышленности.

⁷ Каждый излом шестиугольника на рисунке соответствует положению атома углерода. Двойная черточка означает двойную углерод-углеродную связь.

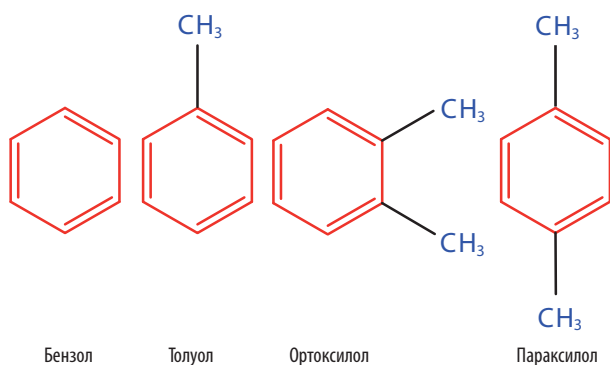


Рис. 3

Назначение процесса **риформинга** при переработке нефти — превращение длинных углеводородных цепочек в ароматические углеводороды. Происходит, например, такой процесс:

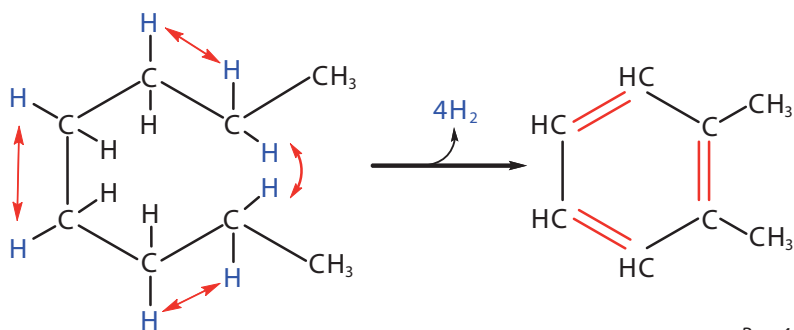


Рис. 4

Иными словами, в процессе **риформинга** от линейных углеводородов (в нашем примере это нормальный октан⁸ — слева) под действием температуры и катализатора отщепляются четыре пары соседних атомов водорода (указаны стрелками) и образуется четыре молекулы водорода. При этом возникают двойные связи, и одновременно

⁸ От греческого *οκτώ* — восемь. Соответственно октан — углеводород с восемью атомами углерода.

происходит формирование шестичленного цикла — образуется **ортоксилол**. Сырьем для процесса **риформинга**, то есть источником длинных линейных углеводородов, выступает, как правило, **прямогонный бензин**.

Для чего нужен этот процесс?

Важной характеристикой автомобильных бензинов и их компонентов является так называемое **октановое число**. Эта величина является мерой детонационной стойкости топлива, то есть способности противостоять самопроизвольному возгоранию и взрыву в камере сгорания двигателя при сжатии поршнем. Ведь, как известно, возгорание смеси должно происходить принудительно от искры в свече. Чем выше октановое число, тем более ровно и стабильно работает двигатель, тем меньше износ механизмов и расход топлива. Привычная маркировка видов топлива (76, 80, 92, 95, 98) как раз соответствует их октановому числу, а сам термин возник от названия углеводорода **изооктан** (а именно один из изомеров октана — 2,3,4-триметилпентан), детонационная стойкость которого принята за 100 единиц. За 0 взята детонационная стойкость углеводорода **н-гептана**⁹, и таким образом сформирована условная шкала. Стоит отметить, что, как правило, детонационная стойкость тем выше, чем более разветвленную структуру имеет углеводород.

Ароматические углеводороды также имеют высокие октановые числа. В нашем примере на рисунке 4 первое вещество (**н-октан**) имеет октановое число по исследовательскому методу 19, а продукт превращения (**ортоксилол**) 105. В этом суть процесса риформинга с точки зрения производства высокооктановых компонентов автобензинов, оправдывающая его название.

⁹ От греческого *επτὰ* — семь. Гептан имеет семь атомов углерода.

Что касается нефтехимии, то получаемые в этом процессе **ароматические углеводороды** широко применяются как сырье для получения разнообразных продуктов. Важнейшим ароматическим соединением является **бензол**. Из него производят, например, **этилбензол** с дальнейшей переработкой в **стирол и полистирол**. А вот **параксилол** используется при производстве **полиэтилентерефталата** — полимера, нашедшего широкое применение для производства пластиковых бутылок и другой пищевой тары.

2.2.2. Переработка попутного нефтяного газа

После нефти вторым по значимости источником сырья для нефтехимической промышленности служит переработка **попутного нефтяного газа (ПНГ)**.

Попутный нефтяной газ — это легкие, газообразные при нормальных условиях углеводороды (**метан, этан, пропан, бутан, изобутан** и некоторые другие), которые в геологических (как говорят, пластовых) условиях находятся под давлением и растворены в нефти. При извлечении нефти на поверхность давление падает до атмосферного и газы выкипают из нефти. Дополнительное количество попутного газа также можно получить, подогревая сырую нефть. Упрощая, можно сказать, что этот процесс похож на тот, что происходит при открывании бутылки шампанского или газированной воды: при вскрытии емкости и падении давления пузырьки CO_2 начинают выделяться из раствора.

Состав попутного газа, а также его содержание в нефти варьируются в достаточно широких пределах и отличаются в зависимости от конкретных особенностей месторождения. Однако главным компонентом попутного газа является **метан** — самое простое органическое соединение, всем нам знакомое своим синим пламенем в конфорках бытовых плит. Например, характерным для нефтяных месторождений Западной Сибири — основного нефтедобывающего региона — является содержание **метана** на уровне 60–70%, **этана** 5–13%, **пропана** 10–17%, **бутанов** 8–9%.

До недавнего времени полезное использование **попутного нефтяного газа** не находилось в числе приоритетов нефтегазовых компаний. **ПНГ** отделялся от нефти при ее подготовке к транспортировке и попросту сжигался на факельных установках прямо на промысле. Многие годы пламя этих факелов озаряло ночное небо над добывающими регионами и было одним из символов нефтяной индустрии России. В последнее время ситуация меняется, добывающие компании внедряют разнообразные способы применения **ПНГ** в качестве топлива для малых электростанций, а нефтехимики используют его в качестве сырья.

Почему?

Дело в том, что компоненты попутного газа с числом атомов углерода 2 и более (так называемые **фракции C_{2+}**) могут быть вовлечены в дальнейшую переработку для получения ценных нефтехимических продуктов. Однако необходимость утилизации и полезного использования попутного газа обуславливают не только экономические соображения. Горящие факелы наносят сильнейший удар по экологии нашей планеты. Их желтое пламя говорит о том, что факелы «копят» — при сгорании образуется копоть и сажа. Казалось бы, в отдаленных и малонаселенных регионах Сибири это не столь существенно. Однако вспомним, что при извержении исландского вулкана Эйяфьядлайёкюдль в апреле 2010 года пепел вместе с воздушными массами переместился на многие тысячи километров и нарушил воздушное сообщение в Европе. То же самое происходит с копотью факелов, которая мигрирует вслед за ветрами и наносит вред экологии и здоровью людей за тысячи километров от регионов добычи нефти. Кроме того, при горении попутного газа на факелах происходит выброс так называемых «парниковых газов» (углекислого и угарного газов), которые вызывают «парниковый» эффект и приводят к переменам в мировом климате. Так что переработка попутного нефтяного газа, полезное его использование — это необходимая работа для охраны здоровья населения и экологии планеты для поколений будущего.

Суть квалифицированной переработки газа заключается в отделении **фракций C_{2+}** от метана, кислых (сероводород) и инертных (азот) газов, а также воды и механических примесей.

Процессы выделения ценных фракций из попутного газа основаны на двух принципах. Первый реализуется на установках **низкотемпературной конденсации** (НТК), где газы разделяются по температурам сжижения. Например, метан при атмосферном давлении переходит в жидкое состояние при $-161,6^{\circ}\text{C}$, этан — при $-88,6^{\circ}\text{C}$. Пропан сжижается при -42°C , бутан — при $-0,5^{\circ}\text{C}$. То есть если газовую смесь охладить, из нее начнет конденсироваться жидкость, содержащая **пропан, бутан** и более тяжелые компоненты, а в газообразном состоянии останутся **метан и этан**. Жидкая продукция установок НТК носит название **широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ)**, так как она представляет собой смесь веществ с числом атомов углерода два и больше (**фракция C_{2+}**); газообразная часть (метан и часть этана) называется **сухой отбензиненный газ (СОГ)** — он направляется в газотранспортную систему ОАО «Газпром».

Второй принцип реализуется на установках **низкотемпературной абсорбции** (НТА) и основывается на различии в растворимости газов в жидкостях. Колонны НТА могут быть наполнены, например, циркулирующим жидким пропаном, а через него пузырьками проходит исходный газ — барботируется или по-простому — «пробулькивает». При этом целевые компоненты растворяются в жидком пропане, а метан и этан — компоненты сухого газа — проходят без поглощения. Таким образом, после серии циклов жидкий пропан обогащается «жирными» компонентами, после чего в качестве **ШФЛУ** используется как товарная продукция. В ряде случаев в качестве жидкого абсорбента применяют более тяжелые углеводороды. Тогда для разделяющего оборудования применяется не совсем удачный, но исторически устоявшийся термин **маслоабсорбционная установка (МАУ)**.

Газопереработка в СИБУРе

Нефтехимический холдинг СИБУР — крупнейший в России участник отрасли квалифицированной переработки попутного нефтяного газа. Основой при создании СИБУРа стал комплекс газоперерабатывающих заводов, построенных еще в советские времена. В последующие годы холдинг расширялся и обрстал новыми активами и производствами. В 2012 году в составе дочернего общества «СибурТюменьГаз» и совместного с нефтяной компанией ТНК-ВР предприятия «Юграгазпереработка» действует 7 газоперерабатывающих комплексов, расположенных в Тюменской области:

Название	Год запуска	Место-положение	Проектная мощность по сырому газу, млрд м ³	Поставщики ПНГ	Производство СОГ в 2011 году, млрд м ³	Производство ШЛУ (ПБА) в 2011 году, тыс. тонн
«Южно-Балыкский ГПК»	1977–2009	г. Пыть-Ях, ХМАО	2,930	Месторождения ООО «РН-Юганнефтегаз»	1,660	707
«Ноябрьский газоперерабатывающий комплекс» Муравленковский ГПЗ	1985–1991	г. Ноябрьск, ЯНАО	1,314	Месторождения ОАО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз»	0,594	237
«Ноябрьский газоперерабатывающий комплекс» Вынгапуровский ГПЗ	1985–1991, 2012	г. Ноябрьск, ЯНАО	2,4	Месторождения ОАО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз»	1,478	230
«Няганьгазпереработка»*	1987–1989	г. Нягань, ХМАО	2,14	Месторождения ОАО «ТНК-Нягань» Месторождения ТПП «Урайнефтегаз» ООО «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь»	1,147	267 (ПБА)
«Губкинский ГПК»	1989–2010	г. Губкинский, ЯНАО	2,6	Месторождения ООО «РН-Пурнефтегаз», месторождения ООО «Пурнефть»	2,069	377
«Нижневартовский ГПЗ»*	1974–1980	г. Нижневартовск, ХМАО	4,28	Месторождения компаний «ТНК-ВР», «Славнефть», «РуссНефть»	4,784	1451,0
«Белозерный ГПЗ»*	1981	г. Нижневартовск, ХМАО	4,28	Месторождения компаний «ТНК-ВР», «РуссНефть»	4,083	1173,0

* В составе СП «Юграгазпереработка» с нефтяной компанией ТНК-ВР.

В 2011 году заводы СИБУРа переработали 18 млрд. м³ попутного нефтяного газа и произвели 15,8 млрд. м³ сухого газа и 4,2 млн. тонн жидких фракций в виде ШФЛУ и смеси пропана и бутана, которые были направлены на дальнейшую переработку — **газофракционирование** и **пиролиз**. Этот результат говорит не только о том, что нефтехимическая отрасль получила более 4 млн. тонн сырья, но и о том, что в 2011 году атмосферу Земли удалось уберечь от огромного количества вредных выбросов.

2.2.3 Переработка природного газа и конденсата

Газовые и газоконденсатные месторождения также поставляют в нефтехимию ценное сырье. В природном газе помимо **метана**, который является основным компонентом (обычно 82–98%), содержится также и некоторое количество других углеводородов¹⁰. Природный газ не так богат **фракциями C_{2+}** , как попутный газ нефтяных месторождений, но объемы добычи природного газа выше, а это означает его высокую важность для нефтехимии. Например, содержание **этана** в природном газе колеблется от 4 до 8%, **пропана** — до 3%, **бутана** — до 2,5%. Пока единственной причиной, по которой в России **фракции C_{2+}** выделяют из природного газа, являются технические требования к содержанию этих компонентов для приема на транспортировку по газотранспортной системе ОАО «Газпром». Иными словами, содержание «жирных» компонентов снижают до требований техусловий (обычно степень их извлечения составляет 30–50% от содержания), после чего газ отправляется на использование. Транспортировать «жирный» газ особого смысла нет, ведь из трубопроводов он все равно попадает на сжигание. Кроме того, из-за давления в газопроводах «жирные» компоненты газа начинают конденсироваться и скапливаться на дне, что влечет за собой дополнительные затраты на эксплуатацию труб и работу нагнетательных агрегатов.

¹⁰ Важно понимать, что отличие природного газа от попутного нефтяного не только в содержании метана. Природный газ залегает в земле в собственных коллекторах и ловушках, в то время как попутный газ растворен в нефти.

Целенаправленно ценные компоненты газа извлекают в том случае, если газ содержит большое их количество, что экономически оправдывает его качественную переработку. Например, газ Оренбургского газоконденсатного месторождения богат **этаном** и гелием, поэтому эти компоненты (наряду с некоторыми другими) целенаправленно выделяются на мощном газоперерабатывающем комплексе «Газпрома» в Оренбургской области, в состав которого также входит «Оренбургский гелиевый завод» — главный в стране производитель этана для нефтехимии. Отсюда этан поставляется по трубопроводам на нефтехимические комплексы «Казаньоргсинтез» и «Газпром нефтехим Салават». Почему этан так важен и даже уникален, мы поймем позже, когда познакомимся со следующими стадиями нефтехимических переделов.

Технологически переработка природного газа с выделением ценных фракций похожа на переработку попутного газа: все основано на разности температур кипения газов. Условно говоря, осушенный и обессеренный¹¹ газ ступенчато охлаждают и постепенно выделяют его компоненты.

Немного особняком стоит переработка сырья так называемых **газоконденсатных месторождений (ГКМ)**. **Газовый конденсат** — это, по сути, бензин-керосиновые жидкие углеводороды с растворенными в них легкими газами: **метаном, этаном, пропаном и бутанами**. Газоконденсатные месторождения выделяют в особый вид, поскольку **газовый конденсат** в пластовых условиях, то есть под высоким давлением и температурой, находится в газообразном состоянии и перемешан с природным газом. Но, выходя на поверхность, газовый конденсат начинает конденсироваться в жидкость (отсюда и название). Обычно конденсат (называемый «нестабильным») отделяют от собственно природного газа прямо на промыслах и отправляют на переработку. Например, в Западной Сибири крупнейшими заводами по переработке конденсата являются «Сургутский завод стабилиза-

¹¹ Газ, прошедший специальную обработку для удаления вредных сернистых соединений.

ции конденсата» ОАО «Газпром» в ХМАО и «Пуровский завод по переработке конденсата» ОАО «НОВАТЭК» в ЯНАО. Собственно, переработка или **«стабилизация» конденсата** заключается в выделении растворенных в нем газов. Таким образом, заводы по переработке конденсата дают сразу два вида сырья для нефтехимии: **широкую фракцию легких углеводородов** и стабильный конденсат, то есть, по сути, **прямогонный бензин** хорошего качества. Он также носит название **бензина газового стабильного (БГС)**.

2.2.4. Газофракционирование

Одним из важнейших этапов на пути превращения углеводородного сырья в продукты нефтехимии является **газофракционирование** — разделение **широкой фракции легких углеводородов**¹² или аналогичных смесей на составляющие ее компоненты — индивидуальные углеводороды.

Зачем это нужно делать? Во-первых, индивидуальные газы, такие, как **пропан**, **бутан** или **изобутан**, а также их смеси разного состава сами по себе являются важным и законченным товарным продуктом нефтехимической промышленности. Эти газы или их смеси носят общее название **сжиженные углеводородные газы (СУГ)**.

СУГ находят широкое применение в качестве топлива для промышленности и бытовых хозяйств в тех регионах России, куда пока не дошла **газификация** — централизованное снабжение природным газом по сетевым трубопроводам. Стоит отметить, что газификация пока не охватывает большую часть территории нашей страны, главным образом регионы Восточной Сибири и Дальнего Востока. Стоящие во дворах домов большие емкости с надписью «пропан-бутан» — бытовые **газгольдеры** — хранилища тех самых СУГ, которые производит нефтехимия. И уж точно каждый хоть раз в жизни сталкивался с красными баллонами, используемыми для питания быто-

¹² Смесью легких углеводородных газов, получаемая при переработке попутного нефтяного газа или газового конденсата. См. 2.2.2.

вых плит и отопления в загородных домах. Это тоже смесь пропана и бутана, а красная маркировка баллонов свидетельствует о том, что внутри горючие сжиженные углеводородные газы.

Вторым важным, но пока не нашедшим в России достойного распространения направлением использования СУГ является их применение в качестве топлива для автомобильного транспорта. Это всем известный «автогаз», используемый преимущественно коммерческим транспортом и автобусами.

Во-вторых, сжиженные газы являются более эффективным сырьем для нефтехимии, чем **нафта**, **ШФЛУ** или **БГС**. Почему это так, мы поймем позднее.

Разделение газов на **газофракционирующих установках (ГФУ**, также используется обозначение ЦГФУ — центральная газодифференцирующая установка) основывается на тех же принципах различия температур их кипения¹³. Однако если на газоперерабатывающих заводах основная задача — отделить «жирные» фракции от метана и этана, то на ГФУ разделение должно быть более тщательным и более дробным — с выделением индивидуальных фракций углеводородов¹⁴. Поэтому **ГФУ** представляют собой каскады внушительных колонн, на которых последовательно выделяются сжиженные газы или смеси. Наиболее крупнотоннажной в России является смесь пропана-бутана технических (СПБТ) — этот продукт применяется для топливных нужд и поставляется населению и промышленным предприятиям, а также на экспорт. Далее по важности идут индивидуальные высококонцентрированные фракции пропана и бутана, технический бутан (менее чистый) и фракция изобутана. Пожалуй, наименее тоннажным продуктом среди СУГ является смесь ПБА — «пропан-бу-

¹³ Подробнее см. 4.1.2.

¹⁴ Кроме того, газодифференцирование — очень энергоемкий процесс, экономически оправданный только в больших масштабах. Реализовать его в рамках ППЗ очень сложно, так как трудно собрать в одном месте соответствующие объемы сырья — попутного нефтяного газа.

тан автомобильный», что обусловлено неразвитостью рынка сбыта этой смеси в России.

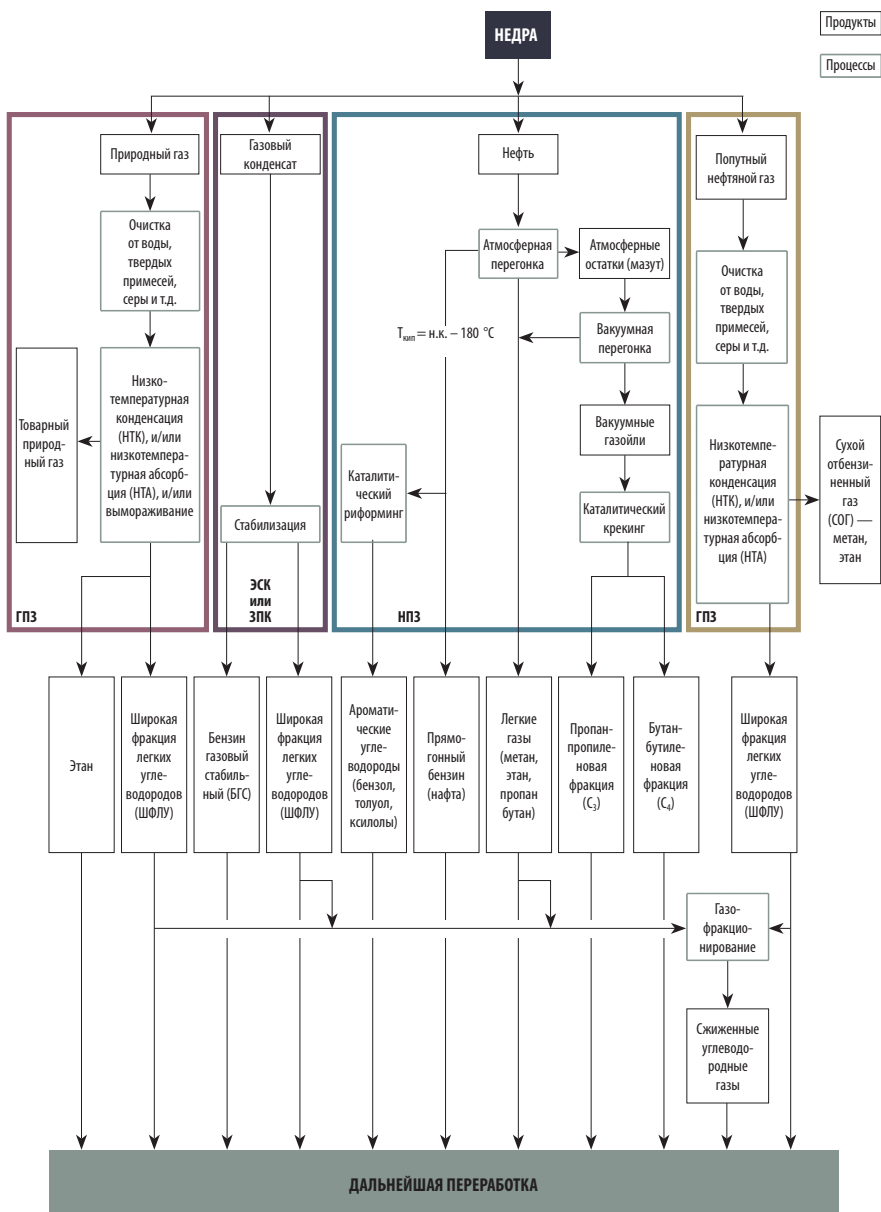
Однако кроме пропана, бутана и смесей на их основе газофракционирование позволяет выделять из углеводородного сырья множество других важных компонентов. Это, например, **изобутан-изо-бутиленовая фракция (ИИФ)** — важное сырье для производства синтетических каучуков и топливных присадок, нормальный пентан и изопентан — сырье для синтеза изопрена, из которого производят определенные виды каучуков (так называемые изопреновые).

Газофракционирование в СИБУРе

Газофракционирующие мощности СИБУРа — крупнейшие в России и являются очень важным звеном в производственной цепочке компании. Сжиженные газы СИБУР производит на трех заводах, расположенных в разных регионах России. Крупнейшим из них является «Тобольск-Нефтехим», здесь находится и самая мощная в России центральная газофракционирующая установка (ЦГФУ) мощностью 3,8 млн. тонн в год. Ведется строительство второй ЦГФУ на «Тобольск-Нефтехиме».

Сырье «Тобольск-Нефтехим» получает, в частности, по продуктопроводу ШФЛУ, который идет с севера от Южно-Балыкского ГПК. В него свою продукцию отгружают также Нижневартовский и Белозерный ГПЗ. Сейчас в СИБУРе ведется строительство нового продуктопровода — под увеличивающиеся мощности газофракционирования.

«Тобольск-Нефтехим» является важнейшим в стране поставщиком СУГ в коммунально-бытовой сектор и для нужд нефтехимии. Кроме того, предприятие является уникальным производителем сырья для каучуковой промышленности. Это обстоятельство позволяет СИБУРу успешно развивать свой каучуковый бизнес на прочной сырьевой базе.




Кроме «Тобольск-Нефтехима» в составе холдинга работают менее масштабные газофракционирующие мощности: это «Уралоргсинтез» в Пермском крае и ЦГФУ на «СИБУР-Химпроме» — многопрофильном нефтехимическом комплексе в Перми. Все вместе эти активы делают СИБУР крупнейшим в России производителем сжиженных газов. Например, в 2011 году холдинг произвел 3,6 млн. тонн сжиженных газов, а его доля в общероссийском производстве составила 30%.

Движение и комфорт

- ЭЛЕМЕНТЫ ВНУТРЕННЕЙ ОБШИВКИ, КОВРИКИ, КОРПУСЫ АККУМУЛЯТОРОВ – полипропилен;
- АВТОМОБИЛЬНЫЕ СИДЕНЬЯ – эластичный пенополиуретан, поливинилхлорид (ПВХ);
- ПРИБОРНАЯ ПАНЕЛЬ – АБС-пластик;
- ПОДУШКИ БЕЗОПАСНОСТИ – нейлон;
- ШИНЫ – каучук ;
- АСФАЛЬТ – термоэластопласты, полимерные добавки к битумам, пластификаторы;
- ДОРОЖНАЯ НАСЫПЬ – полипропилен;
- ДОРОЖНАЯ РАЗМЕТКА – термопластик;
- СВЕТООТРАЖАТЕЛИ – поливинилхлорид (ПВХ)

Работа и общение

- 
- A photograph of two men in an airplane cabin. The man on the left, wearing a white striped shirt and a patterned tie, is holding a pen and looking at a laptop screen. The man on the right, wearing a blue and white checkered shirt and glasses, is pointing at the laptop screen. The laptop is open on a tray table. The background shows airplane windows and the interior of the cabin.
- ОТДЕЛКА САЛОНА САМОЛЕТА – нейлон, АБС-пластик, поливинилхлорид (ПВХ);
 - БОРТОВОЕ ПИТАНИЕ (УПАКОВКА) – полистирол, ПЭТФ, БОПП-пленки;
 - ПРОТИВООБЛЕДЕНИТЕЛЬНАЯ ЖИДКОСТЬ – этиленгликоль;
 - ИЛЛЮМИНАТОРЫ – акриловый пластик;
 - КОРПУС КОМПЬЮТЕРА И ТЕЛЕФОНА – полистирол, АБС-пластик

2.3. Основные процессы и технологии

Нефтехимическая промышленность потребляет четыре основных вида сырья: **прямогонный бензин (нафту)**, **ШФЛУ** и **сжиженные газы**, а также **этан**. Напомним, **прямогонный бензин** производится на нефтеперерабатывающих заводах из нефти, **ШФЛУ** — на газоперерабатывающих заводах из попутного нефтяного газа и заводах стабилизации конденсата, **сжиженные газы** — на газофракционирующих предприятиях, этан — при переработке природного газа.

Пока главным сырьем мировой нефтехимии, и российской в том числе, является **нафта**:

Вид сырья	Применение разных видов сырья для пиролиза, %			
	США	Западная Европа	Япония	Россия
Этан	49	5	—	6,3
Сжиженные газы+ШФЛУ	20	10	19	50,3
Нафта	31	80	81	43,3
Газойль	—	5	—	—

По сути дела, разница между этими видами сырья невелика. И прямогонный бензин, и ШФЛУ, да и сжиженные газы — это более (нафта) или менее (СУГ) широкие смеси углеводородов, которые в органической химии носят название **алканы**. Их еще называют «парафинами», или «предельными углеводородами», или «насыщенными угле-

водородами». Их объединяет одно — каждое следующее вещество отличается от предыдущего одной дополнительной молекулой углерода:

Вещество	Формула	Структура
Метан	CH_4	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $
Этан	C_2H_6	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
Пропан	C_3H_8	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
Бутан	C_4H_{10}	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
Пентан	C_5H_{12}	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $

Ряд может продолжаться далее, общая формула углеводородов этого ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Сами по себе **алканы** являются достаточно инертными соединениями, вовлечь их в химические превращения довольно сложно. Это объясняется большой энергией связи между атомами углерода и C—H-связей.

Кроме того, большая часть востребованной и важной нефтехимической продукции является полимерами или, как их еще называют, высокомолекулярными соединениями, которые могут быть получе-

ны только из соединений, легко вступающих в химические превращения, то есть являющихся более реакционноспособными. Эти вещества называют **алкенами**, или **олефинами**:

Вещество	Формула	Структура
Этилен	C_2H_4	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ C & = C \\ & \\ H & H \end{array}$
Пропилен	C_3H_6	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ C & = C \\ & \\ H & CH_3 \end{array}$
Бутилен и изобутилен	C_4H_8	$\begin{array}{ccc} H & H & H \\ & & \\ C & = C & - C - CH_3 \\ & & \\ H & & H \end{array}$ $\begin{array}{cc} H & CH_3 \\ & \\ C & = C \\ & \\ H & CH_3 \end{array}$

Поэтому на первом этапе нефтехимического производства осуществляются превращения исходного углеводородного сырья — **алканов** — в смеси **олефинов**. Более распространенным технологическим процессом, реализующим это превращение, является так называемый **пиролиз**. В определенных случаях альтернативой ему служат процессы **дегидрирования**.

2.3.1 Пиролиз

Пиролиз — основной процесс для получения низших (и самых важных) олефинов — этилена и пропилена — и сопутствующих им продуктов. И если пропилен может производиться в процессе **дегидрирования** пропана и на НПЗ в процессе **каталитического крекинга** (см. 2.2.1.), то 100% этилена в мире получается именно в процессе **пиролиза**. Этилен — «самый главный **олефин**» и вообще самый тоннажный в мире нефтехимический продукт. Также в результате этого процесса в мире получается большая часть **бутадиена** — основного сырья для производства синтетических каучуков, а также существенная доля **бензола** — важного полупродукта для дальнейшей переработки.

С точки зрения химии **пиролиз** — термическое разложение предельных углеводородов (**алканов**), сопровождающееся разнообразными и многочисленными параллельными процессами. Именно поэтому состав продуктов пиролиза весьма многообразен и может варьироваться в широких пределах в зависимости от типа сырья и технологических условий проведения реакции. Однако ключевой химической реакцией в процессе **пиролиза** является расщепление длинных углеводородных цепочек на более короткие, сопровождающееся **дегидрированием** — то есть удалением молекул водорода с образованием двойных связей. Возможен, например, такой процесс:

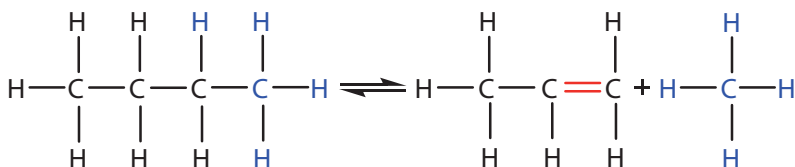


Рис. 5

То есть из молекулы нормального (неразветвленного) бутана (компонент **сжиженных газов**) в ходе пиролиза получаются молекула пропилена и молекула метана.

Пиролиз протекает при температурах 700–900 °С и давлении, близком к атмосферному. Реакция идет в трубчатых печах, состоящих из двух отсеков. В первом сырье смешивается с паром и нагревается до температуры порядка 600 °С, после чего подается в трубы-змеевики, помещенные в топочную камеру, где сгорающее топливо создает уже нужную температуру. Время прохождения паро-сырьевой смеси через змеевики очень мало и составляет несколько десятых долей секунды¹⁵.

В целом в процессе пиролиза реализуются десятки типов химических превращений, идущих параллельно или последовательно, однако в итоге состав реакционной смеси приходит к равновесному состоянию.

Выход важнейших продуктов, а также расход сырья на их получение сильно варьируются, в зависимости от типа сырья и режима проведения процесса:

Сырье	Расход сырья на 1 тонну этилена, т	Выход некоторых продуктов пиролиза, вес. %			
		Этилен	Пропилен	Бутилен — бутадиеновая фракция	Бензол
Этан	1,25	80	1	2	0,4
Пропан	2,79	35,8	16,2	3,7	3,3
Н-бутан	2,94	33,9	14,7	12	3,2
Легкий бензин, легкий дистиллят газового конденсата, БГС	3,44	29	14,5	9,5	7,5
Прямогонный бензин с концом кипения 180 °С	3,77	26,5	13,8	8,5	9,6
Гидроочищенный атмосферный газойль	4,50	22,2	12,4	4,05	н. д.

¹⁵ Подробнее см. 4.2.2

Кроме вышеперечисленных в процессе пиролиза образуются и жидкие продукты, состоящие из **ароматических углеводородов** и тяжелых продуктов, используемых в производстве сажи.

Из таблицы видно, что наиболее эффективным сырьем для получения, например, этилена является этан — и расход сырья невелик, и выход целевого **олефина** высок. В то же время при использовании этана невысок выход бутадиена и бутиленов, а также жидких продуктов пиролиза. Однако эти проблемы могут устраняться, если использовать смешанное сырье для пиролиза с существенной долей этана. Поэтому этот газ — **самое эффективное сырье для производства этилена**, нашедшее широкое распространение в США и на Ближнем Востоке. В России же доля этана мала, но это связано с тем, что просто пока отсутствуют мощности по его выделению из углеводородного сырья — **природного и попутного газа и газового конденсата**.

Хорошим сырьем также являются **сжиженные газы** (пропан и бутан), а также их смеси. Использование **СУГ** позволяет сочетать эффективность по сырью (относительно низкий расход) с приемлемыми выходами основных продуктов.

Между тем самым распространенным, как уже говорилось, сырьем для пиролиза в России, странах Европы и Азии является **прямогонный бензин**, использование которого хоть и требует высокого расхода, однако позволяет получать приемлемые количества широкого спектра продуктов. Это не только низшие **олефины** (этилен и пропилен), но и уже упомянутый раньше **бутадиен (дивинил)** — важный полупродукт в индустрии синтетических каучуков, **бутилены** — полупродукты для получения высокооктановых топливных присадок и специфических полимеров, **бензол** — основа для синтеза гаммы продуктов, в том числе стирола и полистирола. В перечисленных регионах **нафта** является более доступным и зачастую более дешевым сырьем, чем **сжиженные газы**.

Атмосферный газойль — фракции дизельного топлива — приведен в таблице для понимания того факта, что чем тяжелее сырье (то есть выше температура его кипения), тем выше его расход для получения низших **олефинов**. Однако есть и вторая причина: в городе Калуше на западе Украины работает единственное на постсоветском пространстве нефтехимическое предприятие, частично потребляющее в качестве сырья для пиролиза дизельное топливо. Это «Карпатнефтехим», принадлежащий российской группе «ЛУКОЙЛ» и выпускающий полиэтилен, хлор и каустическую соду, поливинилхлорид и ряд других продуктов.

После выхода из печи газообразная смесь продуктов пиролиза проходит ряд технологических узлов (для отделения воды, пара, первичного разделения, сероочистки, осушки, компримирования и т. д.) и попадает в отделение фракционирования, то есть разделения смеси на индивидуальные компоненты. После этого полученные **олефины** готовы для участия в дальнейших превращениях, важнейшим из которых является **полимеризация**.

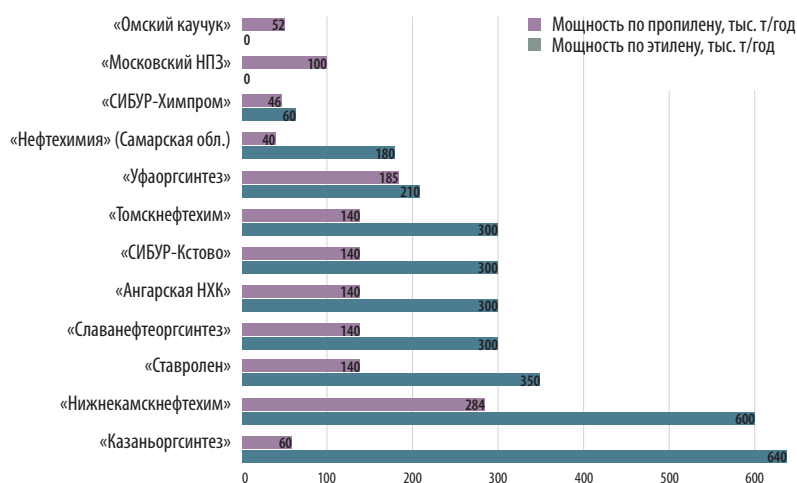


Рис. 6

В России суммарные пиролизные мощности по производству этилена составляют порядка 3 млн. тонн в год, пропилена — порядка 1,5 млн. тонн в год. Крупнейшими пиролизными комплексами оперируют предприятия татарстанской группы «ТАИФ»: «Нижнекамскнефтехим» (600 тыс. тонн в год по этилену) и «Казаньоргсинтез» (640 тыс. тонн в год по этилену).

В составе нефтехимического холдинга СИБУР действуют три основных предприятия по выпуску олефинов. Это «Томскнефтехим» и «СИБУР-Кстово» (Нижегородская область), а также «СИБУР-Химпром» (Пермь). На всех предприятиях ведутся работы по модернизации и расширению существующих мощностей. Так, в Кстово планируется завершить модернизацию пиролизного производства с увеличением мощности до 360 тыс. тонн в год для обеспечения этиленом строящегося комплекса ПВХ «РусВинил» (см. раздел 3.4). Кроме того, СИБУР изучает возможность строительства пиролизного комплекса мощностью более 1,5 млн. тонн в год в Тобольске.

2.3.2. Дегидрирование

В отличие от **пиролиза**, где важнейшие **олефины** получаются в смеси в ходе сложного и очень энергоемкого процесса, **дегидрирование** позволяет получать их индивидуально. В этом случае в качестве сырья выступают индивидуальные **алканы**, которые получают на установках **газофракционирования** (см. 2.2.4).

Суть этого процесса довольно легко понять даже человеку, далекому от химии:

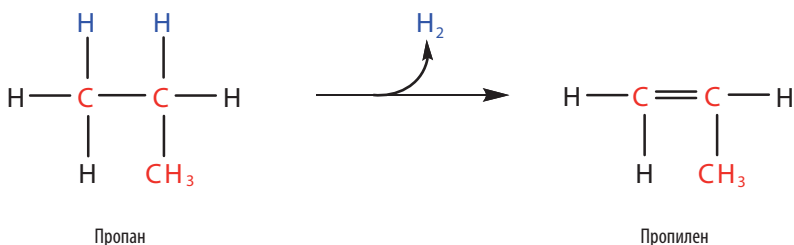


Рис. 7

Иными словами, в процессе **дегидрирования** от молекулы, например, пропана отделяется молекула водорода и образуется продукт с двойной связью — пропилен. Впрочем, «увидеть» происходящий процесс невозможно: как сырье, так и продукт дегидрирования являются бесцветными газообразными веществами с похожим запахом.

Для этого превращения требуется применение специальных дорогостоящих **катализаторов**, однако это снижает энергоемкость

процесса. Большим преимуществом процесса **дегидрирования** с точки зрения технологии является почти полное отсутствие побочных реакций и, как следствие, сравнительно небольшое количество побочных продуктов. Поэтому если продукты пиролиза должны проходить многокаскадное, сложное и затратное разделение, то в процессе **дегидрирования** целевой **олефин** должен быть отделен только от исходного, не вступившего в реакцию **алкана** и незначительных количеств побочных продуктов.

С точки зрения оборудования эта стадия разделения пропана и пропилена просто поражает воображение. Например, на готовящемся к запуску комплексе «Тобольск-Полимер» колонна разделения пропан-пропиленовой фракции установки дегидрирования пропана имеет высоту 96 метров, диаметр 8,6 метра и массу 1095 тонн. Подробнее о проекте «Тобольск-Полимер» и полипропилене читайте в разделе 3.2.

ных цепочек — полимеров, или, как их еще называют, высокомолекулярных соединений. В ходе этого процесса двойная связь как бы «раскрывается», присоединяясь к соседней двойной связи, которая также «раскрывается», соединяясь с соседней, и так далее по цепочке.

Изображенный на схеме продукт носит название **гомополимера**, поскольку в полимеризации участвуют **мономеры** лишь одного типа, в данном случае — пропилена. В случае, если это разные мономеры, процесс носит название **сополимеризации**, а продукт — **сополимера**. Вот как это выглядит на примере образования бутадиен-нитрильного каучука — сополимера бутадиена и акрилонитрила:

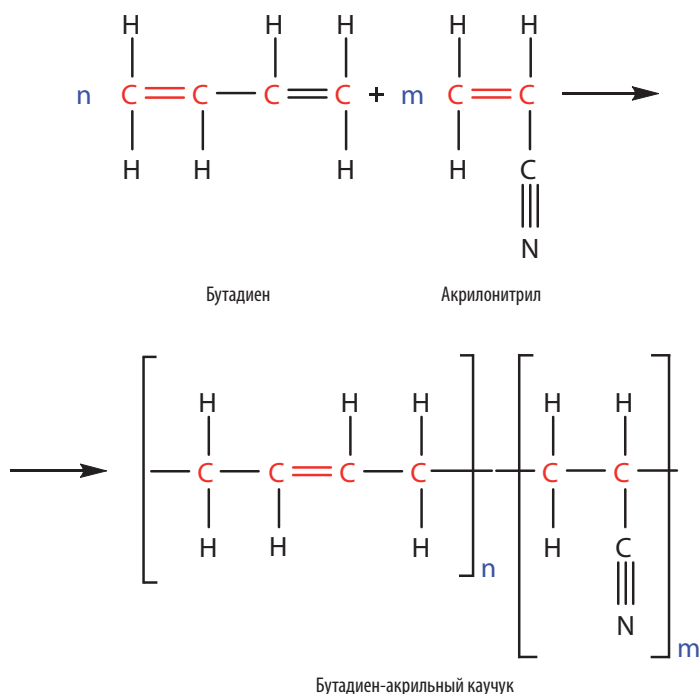


Рис. 9

Полимеризация как явление была обнаружена еще в середине XIX века вместе с открытием первых мономеров¹⁷. Однако научные основы этого процесса, а значит, и возможность осознанного синтеза полимеров были разработаны лишь перед Второй мировой войной.

Сейчас известно, что процессы полимеризации химических веществ относятся к так называемым **«цепным реакциям»**, в ходе которых первоначальная активная частица запускает рост и развитие полимерной цепочки. Как в «принципе домино»: падение первой костяшки инициирует последовательное падение всех остальных. В нефтехимии реакцию полимеризации запускают так называемые **инициаторы** — специально вводимые в процесс вещества. Самым простым инициатором (как в случае с полимеризацией этилена) может служить кислород из окружающего воздуха. В ряде случаев для снижения технологических параметров процесса (давления и температуры) применяют **катализаторы**. Специфические **катализаторы** также позволяют получать так называемые **стереорегулярные полимеры** — цепочки с четко структурированным положением звеньев в пространстве и по отношению друг к другу.

¹⁷ Напомним, мономеры — повторяющиеся звенья молекулярных цепочек.



ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ

В этой главе мы перейдем от описания нефтехимических технологий к полимерам — главным продуктам крупнотоннажного производства. Мы подробнее расскажем о том, как они производятся, где они применяются, об истории их открытия и внедрения в промышленности, а также о том, как эти продукты производятся в нефтехимическом холдинге СИБУР.

3.1. Полиэтилен

Полиэтилен — самый распространенный и широко применяющийся полимер. Большинству полиэтилен известен по его роли в быту: полиэтиленовые пакеты и полиэтиленовая пленка — это то, с чем каждый из нас имеет дело каждый день. Полиэтилен, легкий и пластичный, не пропускает ни воду, ни воздух, обеспечивая защиту того, что в нем содержится. Именно это делает его очень полезным для хранения, например, продуктов. С точки зрения химии полиэтилен, полимер состава $(\text{CH}_2)_n$, относится к термопластам, то есть при нагревании переходит в пластичное состояние и может быть обработан методами формовки, литья или экструзии — продавливания расплава через отверстия различной конфигурации для получения нитей, тонких слоев и т.д. На бытовом опыте многие знают, что полиэтилен при нагревании размягчается. А вот внешний вид того по-



лиэтилена, который производится на нефтехимических заводах, далек от вида изделий из него. Фабричный полиэтилен представляет собой гранулы белого цвета. Именно в виде белого осадка он и был впервые получен.

История полиэтилена

Изобретателем полиэтилена считается немецкий инженер Ганс фон Пехман, который в 1899 году открыл его случайно в ходе нагревания раствора diazometane — желтого легкого газа. История не сохранила сведений о том, что же на самом деле хотел получить Пехман. Но в ходе реакции на дне сосуда образовался воскообразный белый осадок. Вещество было изучено, и установлена его структура в виде цепочки повторяющихся фрагментов $-\text{CH}_2-$, носящих в химии название «метилен». За эту структурную особенность химики Тширнер и Бамбергер назвали новое вещество «полиметиленом», предполагая, что именно фрагмент $-\text{CH}_2-$ является структурным звеном этого вещества. Теперь мы знаем, что звеном полиэтиленовой цепочки является этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, что и обуславливает современное название этого материала. Впрочем, ошибка Тширнера и Бамбергера характерна — механизм полимеризации тогда не был известен. Зато эти ученые не ошиблись во многих других своих начинаниях: например, Ойген Бамбергер вошел в историю науки как первооткрыватель органической реакции, до сих пор носящей его имя.

В конце XIX века ученые имели довольно туманное представление о структуре и свойствах высокомолекулярных соединений. Именно поэтому сразу после своего рождения полиэтилен не нашел достойного практического применения. Лишь спустя треть века, в 1933 году, случайность вновь вернула полиэтилен из пыльного забвения в сферу научного интереса. Британские исследователи Эрик Фоссет и Реджинальд Гибсон из компании Imperial Chemical Industries (ICI) в одной из лабораторий занимались экспе-

риментами с газами. Создав высокое давление в аппарате со смесью этилена и бензальдегида, Фоссет и Гибсон через некоторое время обнаружили, что реакционный аппарат выглядит так, будто «его окунули в парафиновую смазку». Запись, которую в лабораторном журнале сделал Гибсон, во второй раз вызвала к жизни «полиметилен» Пехмана: «В колбе обнаружен воскоподобный осадок».

Повторить эксперимент удалось не сразу. Роль случая на этот раз заключалась в том, что обязательным компонентом реакции должен быть кислород, который Фоссет и Гибсон ввели в свои аппараты неосознанно. Как говорилось выше, кислород тут выступает **инициатором полимеризации**. Понимание роли кислорода в образовании полимера этилена к 1939 году позволило исследователю Майклу Перрину из той же компании ICI разработать первый промышленный способ получения полиэтилена.

Разразившаяся вскоре Вторая мировая война подтолкнула новую индустрию к развитию. Изначально из полиэтилена делали изоляцию для электрических кабелей, прокладываемых по морскому дну. Свойства нового материала — легкость, коррозионная стойкость и простота в обработке — делали его самым лучшим для этих целей из всех имеющихся на то время вариантов. Вскоре полиэтилен начал использоваться и для изоляции проводки на радарных установках. Вслед за этим военные освоили производство из полиэтилена корпусных элементов для радиотехники, что позволило существенно снизить вес и габариты приборов и начать их использование на самолетах. С этого момента британские самолеты получили компактные и легкие бортовые радары, а пилоты обрели возможность «видеть» в темноте и при плохой погоде, что на некоторое время дало им существенный козырь перед немецкой авиацией во время затяжной воздушной «Битвы за Англию». Одновременно шли поиски новых катализаторов реакции полимеризации этилена, с тем чтобы снизить рабочее давление и температуру реакции и удешевить производство. В 1952 году немецкому уче-

ному Карлу Циглеру удалось применить для синтеза полиэтилена так называемые металлокомплексные катализаторы, что позволило проводить реакцию почти при атмосферном давлении и невысокой температуре.

После войны многие военные разработки стали достоянием гражданской сферы, в том числе и полиэтилен, который начал широко использоваться в самых различных отраслях промышленности и быта. В 1957 году в США был произведен первый полиэтиленовый пакет. И если в 1973 году производство таких пакетов составило 11,5 млн. штук, то сегодня в мире ежегодно производится несколько триллионов полиэтиленовых пакетов!

Получение полиэтилена

Сейчас технологическая схема производства полиэтилена выглядит следующим образом:

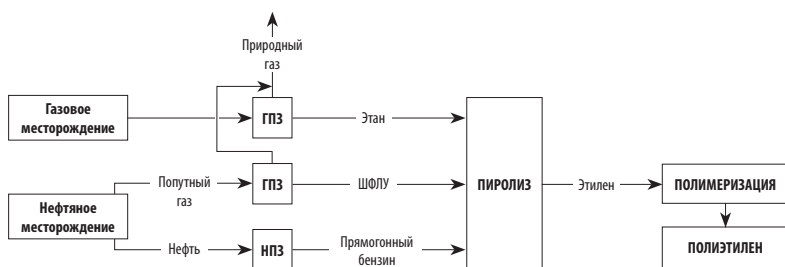


Рис. 10

Нефтехимическое сырье, производимое на нефтеперерабатывающих заводах и ГПЗ, подается на установки пиролиза, где производится этилен (более подробно о производстве мономеров см. главу 2). Далее он вовлекается в **полимеризацию**. Специфика этого процесса определяет, какой вид полиэтилена получится на выходе. В Рос-

сии производится два вида: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, LDPE) и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП, HDPE).

ПЭНП еще также называют полиэтиленом высокого давления (ПЭВД) — именно такой в свое время получил Майкл Перрин из ICI. Процесс характеризуется высокой температурой (200–260 °C) и давлением (1,3–3 тыс. атмосфер) и протекает в расплаве. ПЭВП, или полиэтилен низкого давления (ПЭНД), получают полимеризацией в суспензии в присутствии катализаторов при температуре 70–120 °C и давлении 1–20 атмосфер.

Разница между двумя видами заключается в характеристиках получающегося продукта. ПЭВП имеет более высокую плотность, степень кристалличности и средний молекулярный вес («длину») полимерных цепочек. Соответственно различаются и сферы их применения.

Полиэтилен в СИБУРе

Совокупные российские мощности по производству полиэтилена составляют около 1,8 млн. тонн в год. Полиэтилен низкой плотности (высокого давления) производит «Томскнефтехим» — предприятие, входящее в нефтехимический холдинг СИБУР.

Сырье для пиролиза «Томскнефтехим» получает с газоперерабатывающих заводов холдинга в Западной Сибири, а также с газофракционирующих мощностей на «Тобольск-Нефтехим» и с Сургутского завода стабилизации конденсата, принадлежащего «Газпрому».

Процесс «сшивания» молекул этилена в полимерные цепочки протекает при температуре 300 °C и очень большом давлении — порядка 2,5 тыс. атмосфер. Это настолько высокое

давление (для сравнения: в водопроводной сети давление всего 6 атмосфер), что детали реактора полимеризации изготавливают из стали оружейных марок — из таких же делают стволы артиллерийских и танковых орудий.

Синтез происходит в так называемом трубчатом реакторе — трубе с двойной стенкой, для большей компактности уложенной в слои и состоящей из трех зон. Протяженность каждой зоны — порядка 1 км. Во внешнюю часть трубы под давлением подается перегретая вода с температурой 180–200 °С. Ее задача — охлаждать внутреннюю часть реакторной трубы. Кажется странным, что для «охлаждения» используется горячая вода. Однако в мире химической технологии понятия нагревания и охлаждения достаточно далеки от бытовых, и горячая вода в трубчатом реакторе полимеризации — эффективный охлаждающий агент, потому что температура самой реакции еще выше.

В начало каждой секции трубчатого реактора вводится инициатор реакции (подробнее см. главу 2). Ранее это был обычный кислород, как в опытах Фоссета и Гибсона, однако с 2007 года наряду с кислородом используются более современные и эффективные инициаторы на основе органических перекисей. Полученный полиэтилен выходит из реактора в виде расплава, который затем попадает в экструдер, где расплав продавливается через решетку с многочисленными отверстиями. В итоге получаются длинные и тонкие нити полиэтилена, которые гранулируются, охлаждаются водой, затем отделяются от воды, центрифугируются, сушатся и упаковываются¹⁸. Продукт «Томскнефтехима» — белые гранулы полиэтилена высокого давления и низкой плотности. Они применяются при изготовлении, например, пленок и кабельной изоляции.

¹⁸ Подробнее см. 4.2.3.

Применение полиэтилена

Структура потребления полиэтилена в России, 2011 год

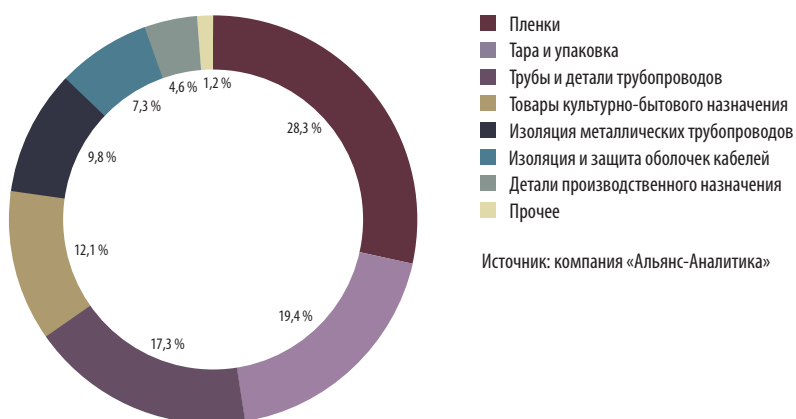


Рис. 11

Почти треть всех объемов полиэтилена в России идет на изготовление пленок, еще около 1/5 — на выпуск тары и упаковки (разнообразные емкости для бытовой химии, канистры, бочки, мешки и пакеты и т.п.), порядка 17% — на выпуск труб и деталей для трубопроводов. Четвертое место в этом рейтинге занимает производство товаров из группы «для культурно-бытового назначения»: игрушек, изделий для домашнего хозяйства, быта и т.п. Исторически первое направление использования полиэтилена — кабельная изоляция — откатилось на 6-е место: на эти цели расходуется менее 8%. Около 10% полиэтилена идет на изготовления изоляции для металлических труб, например водопроводных. На изделия и детали производственного назначения идет лишь менее 5% полимера.

3.2. Полипропилен

Полипропилен (ПП или PP) — второй после полиэтилена по тоннажу производства полимерный продукт. По сравнению с полиэтиленом, он имеет меньшую плотность, а значит — более легкий. Вообще полипропилен — самый легкий из массовых термопластов. Кроме того, полипропилен также более устойчив термически: эксплуатационные характеристики изделий сохраняются вплоть до 140–150 °С. Правда, полипропилен менее стоек к морозу, нежели полиэтилен: при отрицательных температурах он становится хрупким, поэтому использовать под нагрузкой изделия и детали из полипропилена в регионах с суровым климатом нельзя. Тем не менее из полипропилена изготавливают множество самых разных изделий, начиная от пленки, в которую заворачивают сигаретные пачки, и заканчивая приборными панелями автомобилей.

Из-за наличия дополнительного атома углерода, «торчащего» из цепочки, полипропилен более чувствителен к свету и кислороду. Для снижения этого влияния в полипропилен вводят специальные вещества, называемые стабилизаторами, — они тормозят деструктивные процессы в полимере.

Наличие еще одного атома углерода влечет и другие весьма важные последствия. Оказывается, что характеристики полипропилена существенно зависят от того, как звенья ориентируются по отношению друг к другу. Например, цепочка, где все боковые атомы углерода находятся по одну сторону, носит название **изотактической**:

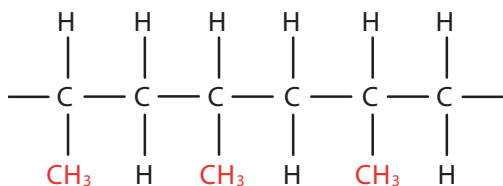


Рис. 12

Если боковые углероды строго чередуются, то цепочка называется **синдиотактической**:

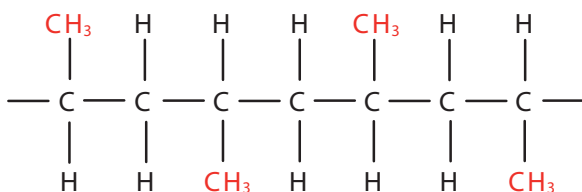


Рис. 13

Эти два типа структур характеризуются высокой упорядоченностью и образуют хорошо кристаллизующийся полимер.

Структура, в которой расположение боковых атомов носит хаотиче-ский характер, носит название **атактической**. Кристалличность такого полимера выражена в меньшей степени. Вообще же характер строения цепочек полипропилена оказывает очень большое влия-ние на его свойства.

История полипропилена

Достоверно не известно, когда впервые была осуществлена полиме-ризация пропилена. Однако до 50-х годов прошлого века полипропи-лен, в отличие от полиэтилена, не находил широкого применения. За предшествующие десятилетия наука довольно хорошо разобралась в закономерностях реакций полимеризации, стало ясно, как на про-

цесс влияют температура и давление, а также характер среды, в которой идет реакция, были найдены и внедрены в промышленности высокоэффективные инициаторы. Однако сама реакция, то есть присоединение отдельных звеньев к растущей цепи, не поддавалась, в сущности, контролю. Поэтому те полимеры пропилена, которые удавалось получать, сильно различались по своим свойствам — получались **атактические**, низкомолекулярные¹⁹ структуры. Характеристики таких полимеров не позволяли широко их использовать. Это и обусловило некоторое забвение полипропилена в первой половине XX века.

В начале 50-х годов ученые впервые попробовали использовать в реакциях полимеризации **катализаторы**, которые смогли косвенно управлять строением получающихся продуктов. Первые удачные опыты были выполнены, правда, с синтетическими каучуками. Как мы уже говорили выше, в 1952 году Карл Циглер поставил успешные эксперименты с применением нового типа **катализаторов** при синтезе полиэтилена. Его успехи способствовали активному изучению роли металлоорганических **катализаторов**²⁰ при **полимеризации**. В 1953 году группа ученых из Миланского политехнического института под руководством профессора Джулио Натты модифицировала каталитические системы Циглера и провела опыты по **полимеризации** различных **олефинов**, в частности пропилена. Полученное ими вещество коренным образом отличалось от всего того, что удавалось получить раньше: оно имело больший молекулярный вес («длину» цепочек), было способно кристаллизоваться, имело более четкий температурный диапазон плавления, большую плотность и меньше растворялось в растворителях. Исследования структуры показало, что этот полипропилен имел линейную структуру и регулярность строения —

¹⁹ Иными словами, длина молекулярных цепочек была относительно невелика.

²⁰ Металлоорганический катализатор — вещество гибридного характера, где атом металла (титан, цирконий, железо, марганец и т. п.) связан напрямую с атомом углерода. Такая связь неустойчива, поэтому металлокомплексные катализаторы обладают высокой чувствительностью. Некоторые из них разрушаются на воздухе, поэтому могут быть применены только в атмосфере инертных газов — азота, аргона. Их производство по этой же причине очень сложно, что обуславливает их высокую стоимость.

то есть был **изотактическим** или **синдиотактическим**. За эти открытия Джулио Натта в 1963 году получил Нобелевскую премию по химии, а примененные им стереоспецифические катализаторы полимеризации с тех пор называются катализаторами Циглера—Натты.

Первый **изотактический** полипропилен начали производить для продажи на родине Натта в Италии в 1956 году. Сначала на нефтехимическом заводе компании Montecatini в городе Ферраре работала полужизненная установка, но в 1957 году там ввели крупное по тем временам производство в 5 тыс. тонн в год. В 1959 году там было освоено производство волокон из полипропилена.

Со временем выпуск полипропилена начался еще в ряде городов в Италии, в 1962 году стартовало производство в США. В СССР производство полипропилена началось в 1965 году на Московском НПЗ, где была применена отечественная технология. В 1977 году в Гурьеве заработал завод, выпускающий полипропилен по итальянской технологии. В 1982 году был пущен мощный нефтехимический комплекс в Томске.

Производство полипропилена

Принципиальная схема производства полипропилена представлена на рисунке:

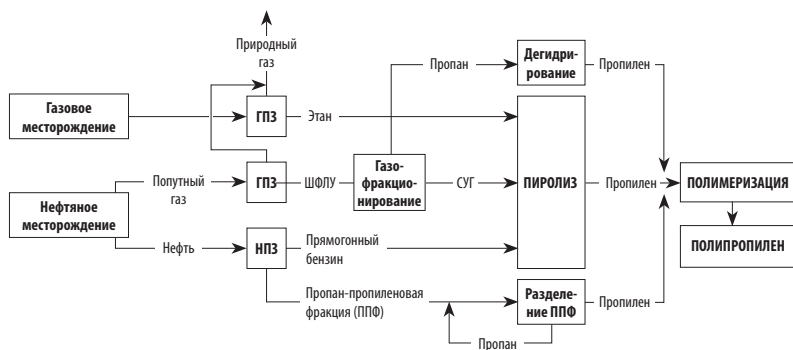


Рис. 14

В мире для производства полипропилена используется, как правило, сырье трех видов: это пропилен пиролиза, пропилен нефтезаводских газов и пропилен, полученный **дегидрированием** индивидуального пропана (подробнее см. главу 2).

Пропилен подается на **полимеризацию**. Процесс идет при температуре 70–80 °С и давлении порядка 10 атмосфер в среде растворителя (им может выступать обычный бензин) и в присутствии катализаторов стереорегулярной полимеризации. Далее суспензия готового полипропилена в растворителе отделяется от непрореагировавшего пропилена, катализатор разлагается, а полимер отделяется от растворителя, сушится и отправляется на гранулирование.

Полипропилен в СИБУРе

В СИБУРе уже налажено производство пропилена и его полимера на основе продуктов **пиролиза** и газов нефтепереработки. Так, входящий в холдинг «Томскнефтехим» использует пропилен **пиролиза**, сырьем для получения которого выступает **ШФЛУ** с газоперерабатывающего блока компании, а также **сжиженный газ** с «Тобольск-Нефтехима» и углеводородное сырье (**газовый бензин, нефтя, ШФЛУ**) с Сургутского завода стабилизации конденсата ОАО «Газпром».

Кроме того, на ООО «НПП «Нефтехимия», работающего на Московском НПЗ, где СИБУРу принадлежит 50% уставного капитала, пропилен получают разделением пропан-пропиленовой фракции газов **крекинга**²¹.

²¹ Напомним, **каталитический крекинг** применяют при переработке нефти, чтобы добиться увеличения выхода бензиновых фракций из тяжелых остатков, например мазута. При этом длинные и высококипящие углеводородные цепочки рвутся на более короткие — бензиновые, и образуется значительное количество газов, часть из которых (пропан-пропиленовая фракция) применяется как сырье в нефтехимии.

А вот комплексе «Тобольск-Полимер» пропилен будут получать **дегидрированием** пропана — по технологии, уникальной даже по мировым меркам. Ее преимущество перед **пиролизом** заключается в существенной экономии энергии и капитальных затрат: число самих установок меньше, не нужно выстраивать целый «лес» колонн для разделения продуктов и побочных веществ. Это одно дает полипропилену «Тобольск-Полимера» существенный ценовой козырь. Кроме того, «Тобольск-Полимер» строится в непосредственной близости от «Тобольск-Нефтехима», который и будет поставлять пропан. Близость и стабильность сырья — второй козырь. Ну и наконец, объекты общезаводского хозяйства двух заводов можно объединить — это еще один, третий, плюс.

Недостаток у этой технологии, по сути, один — в случае «проседания» рынка полипропилена загрузку мощностей придется снижать — переориентировать производство на другие продукты, как в случае **пиролиза**, не получится. Однако такой сценарий на интенсивно растущем российском рынке маловероятен.

«Тобольск-Полимер» — выдающийся проект сразу по нескольким параметрам. Во-первых, производство такого масштаба — 500 тыс. тонн в год — в России никогда не строилось. Благодаря своей мощности «Тобольск-Полимер» попадает в пятерку крупнейших комплексов в мире. Во-вторых, сделка по привлечению проектного финансирования тоже не имеет аналогов для России как по размеру (\$ 1,44 млрд.), так и по механизму реализации. И в-третьих, уникальной стоит признать операцию по доставке на площадку комплекса крупногабаритного оборудования, в частности колонны разделения пропана и пропилена — составной части установки дегидрирования пропана. Это грандиозное сооружение длиной 96 метров, диаметром 8,6 метра и весом 1095 тонн было построено в Южной Корее и морем отправлено через Панам-

ский и Суэцкий каналы в Архангельск, где перегружено на специальную баржу. Из Архангельска по Северному морскому пути оборудование было доставлено в промышленный порт Тобольска через Обскую губу, Обь и Иртыш. Для перевозки подобных грузов в порту Тобольска были проведены работы, связанные с расширением технических возможностей и дноуглублением. Из речного порта колонна переезжала на промышленную площадку три дня, преодолевая расстояние около двадцати километров. Транспортировка осуществлялась с привлечением специалистов по нестандартным транспортным задачам из голландской фирмы Мамтоет — «Мамонт». Использовались две подвижные платформы, на которых были закреплены «голова» и «хвост» колонны, а управлялись они вручну с помощью пультов. Всю дорогу от порта до места назначения голландские «водители» шли пешком вслед за колонной.

Применение полипропилена

Структура потребления полипропилена в России, 2011 год

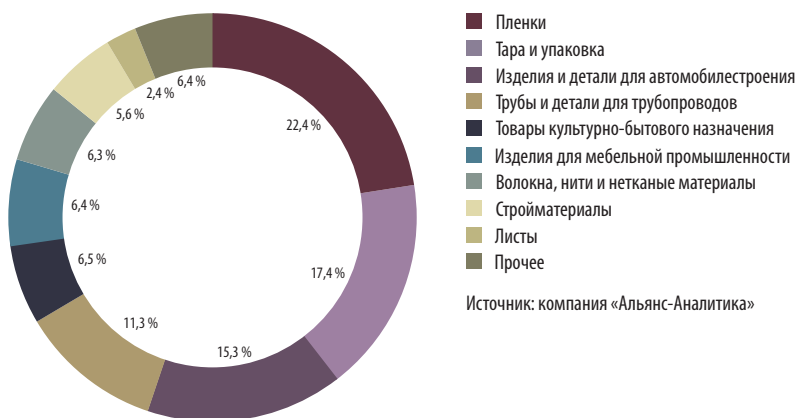


Рис. 15

Наиболее крупным направлением использования полипропилена на рынке России является изготовление пленок. В 2011 году на эти цели было направлено более 175 тыс. тонн полипропилена. Главным образом речь идет о так называемых **БОПП — биаксиальноориентированных полипропиленовых пленках**.

В последние десятилетия этот вид упаковочной продукции можно считать абсолютным лидером. В БОПП-пленки упаковывают практически все, в первую очередь продукты питания. Характеристики этих пленок делают их практически универсальными для этих целей. БОПП-пленки исключают прохождение паров воды, инертны к большинству физических и химических воздействий, сохраняют эксплуатационные качества в широком диапазоне температур. Получаются БОПП-пленки **экструзией** расплава полипропилена в вязкотекучем состоянии через длинную и узкую («щелевую») головку. После этого пленки по краям охлаждают, а потом ориентируют, то есть растягивают в двух направлениях в одной плоскости (отсюда название «биаксиальноориентированные»). Затем пленку подвергают термофиксации при температуре ниже температуры стеклования («застывания») полимера.

Главными потребителями БОПП-пленок являются предприятия пищевой промышленности, по заказу которых полиграфические компании наносят на пленки рисунки и тексты (например, логотипы и данные о продукте, составе и сроке годности). В БОПП-пленку упаковываются хлебобулочные изделия, макаронные изделия, сахар, крупы, чипсы, хлопья, чай, кофе, майонез и т.п.

На российском рынке БОПП-пленок нефтехимический холдинг СИБУР является ведущим игроком.

Кроме того, в рамках холдинга полипропилен перерабатывается в так называемые геосинтетические материалы. Это особый класс современных строительных материалов, которые применяются главным образом в дорожном строительстве. Предприятия СИБУРа в городе Узловая Тульской области («Пластик-геосинтетика»), Кемерове

(«Ортон») и Сургуте («Сибур-Геотекстиль») производят плоскую двуслойную геосетку под маркой «Канвалан», нетканое геополотно под марками «Апролат» и «Геотекс».

Двумерные геосетки используются в дорожном строительстве для формирования армирующих слоев дорожного покрытия. Инертные материалы (щебень) как бы «заклинивают» в ячейках геосетки, обеспечивая прочность полотна, его устойчивость к деформациям, равномерное распределение нагрузок на подстилающие грунты, что особенно важно в условиях сильной заболоченности местности. Также геосетки применяются для строительства железнодорожных насыпей, укрепления склонов, отвесов, усиления фундаментов. Использование геосеток позволяет не только повысить эксплуатационные качества дорог и увеличить межремонтный период, но и экономить на использовании инертных материалов — щебня и песка.

Нетканое геополотно также находит применение в дорожном строительстве для разделения формирующих слоев, закрепления их друг на друге. Кроме того, геополотно используется при строительстве трубопроводов при так называемой балластировке.

3.3. Полистирол

Полистирол — термопластичный полимер стирола, обозначаемый ПС или PS. В отличие от своих собратьев полиэтилена и полипропилена, мономер полистирола не так прост по структуре и в изготовлении, как этилен и пропилен:

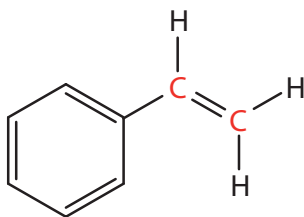


Рис. 16

Соответственно структура полимера лишь отдаленно напоминает «цепочку»:

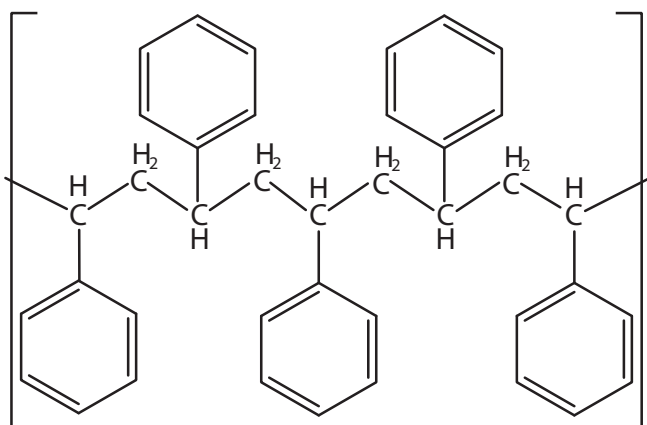


Рис. 17

Объемные фрагменты, «торчащие» из полимерной цепочки, препятствуют «упаковыванию» полимера и кристаллизации, поэтому полистирол жесткий, но хрупкий и аморфный, то есть некристаллизующийся полимер с невысокой термической устойчивостью. Вместе с тем полистирол хорошо пропускает свет, морозоустойчив, хорошо изолирует электрический ток, является дешевым и легкообрабатываемым материалом, что делает его очень популярным. Из полистирола изготавливают, например, коробки для DVD-дисков и баночки для йогуртов. Кроме того, полистирол нашел широчайшее применение в виде **сополимеров** с другими веществами. Например, широкое распространение получили так называемые АБС-пластики, которые применяются для изготовления корпусов бытовой техники и в автомобильной промышленности.

Ну и, наверное, самой известной разновидностью полистирола является вспененный (вспенивающийся) полистирол (ПСВ, EPS), который также называют пенополистиролом или пенопластом. Это вещество нашло широчайшее применение в строительстве в качестве теплоизолирующего материала.

История полистирола

История полистирола началась в 1839 году в Берлине в результате экспериментов Эдуарда Саймона с экстрактами растений. Из смолы растения *Liquidambar orientalis* он выделил маслянистую жидкость, которую он назвал стиолом. Через несколько дней Саймон обнаружил, что раствор сгустился и превратился в желеобразную массу. Саймон предположил, что это было вызвано окислением кислородом, содержащимся в воздухе, и назвал получившееся вещество «оксидом стиола».

В 1845 году английский химик Джон Блит и немец Август-Вильгельм фон Хоффман установили, что аналогичное превращение стиол претерпевает и в отсутствие кислорода. Свое вещество они прозвали «метастиолом», а проведенный анализ показал, что оно иден-

тично «оксиду стирола» Саймона. В 1866 году известный французский химик Марселен Бертло доказал, что «метастирол» образуется из стирола по реакции **полимеризации**. Только спустя 80 лет было показано, что нагревание стирола вызывает начало цепной реакции полимеризации²².

Промышленное производство полистирола началось в Германии в 1931 году фирмой I.G. Farben, ставшей впоследствии частью известного транснационального концерна BASF. Там же впервые стали выводить полистирол из реактора через экструдеры и резать на гранулы. В 1949 году в Германии предложили способ производства вспененного полистирола — в массу полимера вводились легкие углеводороды типа пентана, которые при нагревании испарялись. При этом образовывались легкие гранулы полистирола с порами внутри, которые использовались как сырье для переработки методами литья или экструзии. В том же году BASF запатентовал этот материал под названием «Стиропор». А в 1959 году в США изобрели полистирольную пену.

Производство полистирола

Производство полистирола и всех его разновидностей начинается с синтеза **мономера** — стирола. Сырьем для этого служит **бензол**, который получают либо на НПЗ в ходе процесса **риформинга**, либо при **пиролизе**²³. После этого бензол подвергают так называемому **алкилированию** — вводят в каталитическую реакцию с этиленом, который образуется там же на комплексах **пиролиза**. При этом

²² См. 2.3.3.

²³ Напомним, каталитический риформинг — один из процессов переработки нефти, он позволяет получить из линейных углеводородов ароматические, например бензол. Ароматические углеводороды имеют более высокие октановые числа и применяются как компоненты бензинов. Часть из них используется как сырье в нефтехимии. Подробнее о каталитическом риформинге и пиролизе см. главу 2.

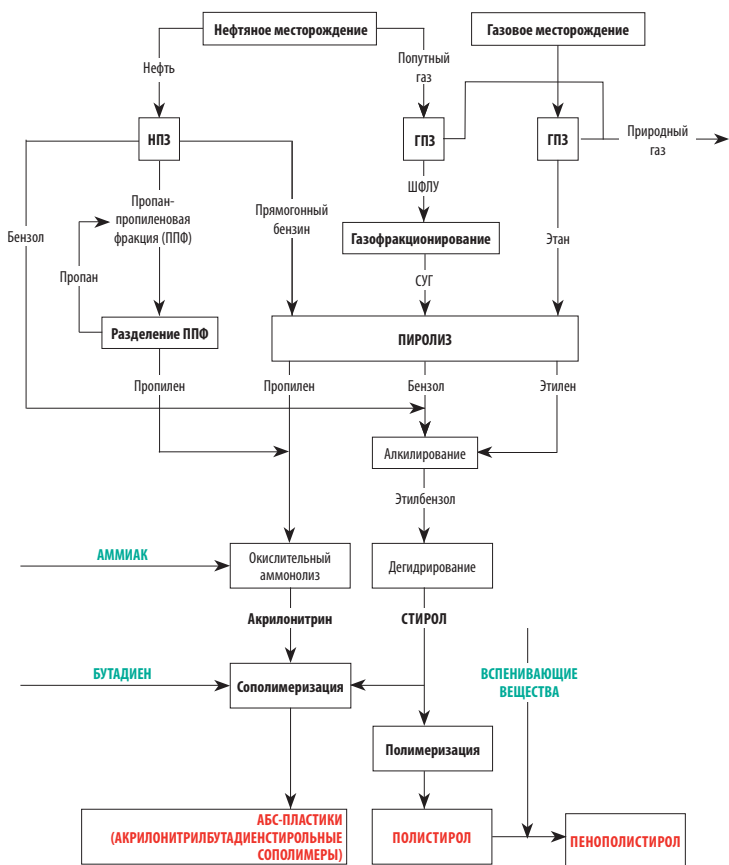


Рис. 18

образуется жидкость, называемая этилбензолом. Далее этилбензол проходит процесс **дегидрирования** (см. главу 2), то есть лишается двух атомов водорода и получает двойную связь. Так образуется стирол — вязкая жидкость. Далее стирол запускают в **полимеризацию** с получением полистирола.

Для получения вспенивающейся марки полистирола массу расплава полимера смешивают со вспенивающими агентами — вещества-

ми, которые в ходе переработки могут выкипать из полимера при невысокой температуре, образуя вспененный полистирол. До 98% объема пенополистирола состоит из пор.

АБС-пластики получают в основном **сополимеризацией**²⁴ стирола и акрилонитрила²⁵ с полибутадиеновым каучуком. Процесс идет при температуре ниже 100 °С и давлении, близком к атмосферному. При этом помимо «сшивания» молекул стирола и акрилонитрила между собой происходит их «прививка» на каучук. Иными словами, цепочки акрилонитрил-стирольного **сополимера** как бы торчат из цепочки полибутадиенового каучука. За счет этого достигается хорошее сочетание пластических и эластичных свойств материала. Рецептуры могут варьироваться в широких пределах, за счет этого марочный ассортимент АБС-пластиков очень велик: состав и свойства материала можно подобрать под любые задачи.

Полистирол в СИБУРе

В нефтехимическом холдинге СИБУР полистирол получают в несколько этапов на разных предприятиях. **Сжиженные газы** для **пиролиза** производятся на «Сибур-Химпроме» в Перми, а также поступают с соседних предприятий «ЛУК-ОЙЛа» — «Пермьнефтеоргсинтез» и «Пермьнефтегазпереработка». Там же это сырье подвергается пиролизу с получением этилена. Бензол также образуется в ходе **пиролиза**, однако этих объемов недостаточно, поэтому бензол поставляется с **пиролизного** производства «СИБУР-Кстово» и частично с «Уралоргсинтеза» из города Чайковский Пермского края.

²⁴ Иными словами, в полимеризации участвуют несколько типов мономеров. Подробнее см. 2.3.3.

²⁵ Один из продуктов нефтехимии. Получается из аммиака и пропилена и содержит двойную связь, что позволяет ему участвовать в реакции полимеризации.

Далее на «Сибур-Химпроме» осуществляется **алкилирование** бензола этиленом с получением этилбензола. В ноябре 2010 года здесь было запущено новое производство этилбензола мощностью 220 тыс. тонн в год по лицензии фирмы The Badger Licensing LLC. Дегидрирование этилбензола тоже происходит на «Сибур-Химпроме». В ноябре 2010 года состоялся запуск модернизированного комплекса стирола. Производство было переведено на современную технологию вакуумного **дегидрирования**, а мощность доведена до 135 тыс. тонн в год.

Затем стирол **полимеризуется**. В ноябре 2010 года на «Сибур-Химпроме» была запущена новая установка полимеризации стирола мощностью 50 тыс. тонн в год по технологии одного из ведущих производителей утепляющих материалов в Европе — норвежской Sunpor Technology AS. Два года спустя, в ноябре 2012 года с пуском второй линии мощность комплекса была удвоена. Производство выпускает вспенивающийся полистирол под брендом Alphapor. В ходе процесса **полимеризации мономер** смешивается с водой, после чего он равномерно распределяется в ней в виде капелек. После добавления **инициатора** капельки затвердевают — образуются почти идеальные шарики полистирола диаметром от 0,4 до 3 мм. Одно из преимуществ технологии Sunpor — возможность управлять размером образующихся в ходе реакции шариков полистирола.

После синтеза полистирол охлаждается, сушится воздухом и сортируется по размерам шариков, после чего фасуется в мешки по 25 кг или в «биг-бэги» (big bag, от англ. «большой мешок») — по 800 кг.

АБС-пластики в СИБУРе получают на заводе «Пластик» в городе Узловая Тульской области. С других предприятий холдинга туда доставляют бутadiен, который перед транспортировкой обрабатывают веществом, препятствующим его самопроиз-


вольной полимеризации при транспортировке, — **ингибитором полимеризации**. На «Пластике» бутадиен «отмывают» от ингибитора щелочью, после чего отправляют на **полимеризацию** с получением полибутадиенового каучука. Потом каучук направляют на **сополимеризацию** со стиролом, акрилонитрилом и дополнительным компонентом — тридодецилмеркаптаном. Процесс полимеризации идет в каскаде из трех реакторов. Полученный АБС-пластик подают на экструдер и грануляцию, после чего фасуют в мешки для отправки потребителям.

Применение полистирола


Из полистирола изготавливают не только коробки для дисков и пищевую упаковку. Большая часть корпусов техники (телевизоры, компьютеры, сотовые телефоны и т.д.) делается из специальных марок полистирола. Кстати, всем известные пластиковые стаканчики, тарелки и приборы делают из полистирола. И даже одноразовые бритвенные станки.

Но самой, наверно, важной формой полистирола является пенопласт. Пожалуй, в арсенале современной строительной индустрии пока нет более универсального, эффективного и недорогого утеплителя. Не удивительно, что 8 из 10 частных домов в Европе утеплены пенополистирольными плитами. При этом в России использование этого материала развито в недостаточной степени.

Хранение продуктов питания

- 
- **КОРПУС ХОЛОДИЛЬНИКА** – полипропиленовые композиты;
 - **ПОЛКИ** – полистирол;
 - **ЯЩИКИ ДЛЯ ОВОЩЕЙ И ФРУКТОВ** – поликарбонат;
 - **УПАКОВКА ХЛЕБА** – полипропиленовые пленки;
 - **ПАКЕТЫ ПОД ОВОЩИ** – полиэтилен;
 - **ПЛАСТИКОВЫЕ БУТЫЛКИ** – ПЭТФ;
 - **ОДНОРАЗОВЫЕ СТАКАНЧИКИ, ЛОТКИ** – полистирол;
 - **ГИБКАЯ УПАКОВКА КЕТЧУПА, МАЙОНЕЗА** – полипропиленовые ламинаты

Сельское хозяйство

The background image shows the interior of a large, modern greenhouse. Rows of seedlings in black plastic trays are visible on the floor. The ceiling is high and features a complex network of metal beams, pipes, and large circular ventilation fans. The lighting is bright, and the overall atmosphere is one of a controlled agricultural environment.

- ТЕПЛИЦА – сотовый поликарбонат;
- ДРЕНАЖНОЕ ПОЛОТНО – полипропилен;
- УКРЫВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – полиэтилен;
- ГОРШКИ ДЛЯ САЖЕНЦЕВ – полипропилен;
- ТРУБЫ СИСТЕМЫ ОРОШЕНИЯ – полиэтилен/ПВХ;
- ШЛАНГИ – ПВХ, полиэтилен;
- РЕЗИНОВЫЕ САПОГИ, ПЕРЧАТКИ – ПВХ или синтетическая резина;
- БОЧКИ, КАНИСТРЫ, ЕМКОСТИ, ЛЕЙКИ, ВЕДРА – полиэтилен, полипропилен;
- УДОБРЕНИЯ – аммиачная селитра, карбамид, сульфоаммофос

3.4. Поливинилхлорид

Поливинилхлорид (ПВХ, PVC) — пожалуй, самый известный у нас полимер. Эта аббревиатура у большинства прочно ассоциируется с оконными профилями, применяемыми при изготовлении стеклопакетов, которые прочно вошли в обиход жителей современных городов.

ПВХ на первый взгляд отличается от полиэтилена не очень сильно:

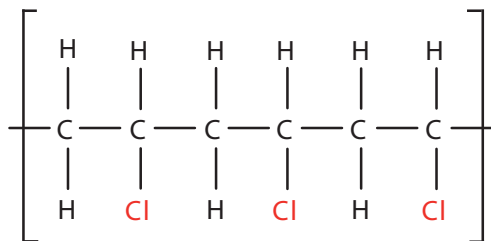


Рис. 19

Однако наличие атома хлора в боковой цепи обуславливает существенное различие свойств этих полимеров.

Мономером ПВХ является винилхлорид — бесцветный газ со слабым сладковатым запахом.

Поливинилхлорид достаточно прочен, относительно морозостоек, устойчив к щелочам, многим кислотам, маслам и растворителям, почти не горюч и сам по себе не токсичен. Пленки из ПВХ облада-

ют хорошими барьерными свойствами. Все эти качества обуславливают широчайший спектр применения ПВХ и изделий из него. ПВХ настолько популярен, что получил прозвище «народный полимер».

История поливинилхлорида

История ПВХ началась в Германии в 1830-е годы, в тот счастливый период, когда химическая наука открывала саму себя и предмет своего изучения по несколько раз на дню. Первооткрывателем винилхлорида можно назвать легендарного немецкого химика и организатора науки Юстуса Либиха, который славился находками в технике химического эксперимента и придумал многие типы лабораторного химического оборудования. Либих создал в Гессене уникальную химическую лабораторию, которая долгие годы оставалась образцом блестящей организации научного процесса. Ее школу прошли многие ставшие потом известными химики, например наш соотечественник Николай Зинин, изобретатель первого промышленно пригодного способа получения анилина.

Именно в своей лаборатории в Гессене Юстус Либих получил бесцветный газ со слабым сладковатым запахом, действуя спиртовым раствором гидроксида калия на дихлорэтан. Вряд ли в тот момент экспериментатор осознавал, что полученный им ничем не примечательный хлорированный углеводород произведет революцию в мире человеческого быта.

Позднее, в 1835 году, ученик Либиха француз Анри Виктор Реньо выполнил все необходимые научные формальности для того, чтобы открытие винилхлорида стало официальным. Кстати, Реньо синтезировал этот газ отличным от великого учителя способом — действуя хлористым водородом на ацетилен. Этот способ позднее найдет свое распространение в промышленности. Описав свойства нового газа, Реньо опубликовал статью во французском научном журнале *Annales de chimie et de physique*. С этого момента винилхлорид

получил путевку в большой мир научных исследований. Реньо также сумел обратить внимание, что винилхлорид, оставленный на свету в замкнутом сосуде, со временем превращается в белый порошок. Однако открытие фотополимеризации — полимеризации под действием излучения — прошло мимо француза, а первооткрывателем собственно поливинилхлорида — того самого белого порошка Реньо — стал 26-летний немецкий химик Эуген Бауманн, который в 1872 году впервые описал процесс фотополимеризации винилхлорида и опубликовал статью на эту тему.

Впрочем, конец XIX века в химической науке ознаменовался не поиском новых материалов, а формированием основ теории. О ПВХ забыли надолго. Вновь синтез винилхлорида из ацетилена и хлористого водорода был осуществлен пытливым экспериментатором Фрицем Клатте уже на ниве химического бизнеса: исследователь работал в немецкой компании Chemische Fabrik Griesheim-Electron. Ученого привлек тот факт, что в реакции участвуют только газы и нет границ раздела с твердыми или жидкими фазами — это удобно с точки зрения технологии промышленного получения. Реакция ацетилена и хлористого водорода, а также продукт полимеризации винилхлорида были изучены вновь и запатентованы фирмой в Германии.

Однако вскоре началась Первая мировая война, страна оказалась в тяжелейших условиях, неся бремя боев на два фронта. Научные исследования по созданию промышленного производства винилхлорида отодвинулись на неопределенный срок. Этим воспользовались американцы: компания Union Carbide Corporation в 1926 году впервые приступила к промышленному получению винилхлорида и поливинилхлорида по методике Либиха — из дихлорэтана и щелочи. На родине же Либиха первые промышленные установки фирмы BASF заработали только в 1930-е годы. Мощным двигателем научного и технологического поиска стала военная машина нацистской Германии, которой требовался негорючий и дешевый аналог легковоспламеняемых нитроцеллюлозных пластмасс, применяемых при создании военной техники. А после Второй мировой войны победное шествие ПВХ распространилось по всему миру: в 1950 году по-

ливинилхлоридом заинтересовались автопромышленники. Дело пошло, и в 1952-м опять же немец Хайнц Паше запатентовал первую в мире оконную раму с применением ПВХ.

Получение ПВХ

Принципиальная схема технологии получения ПВХ:

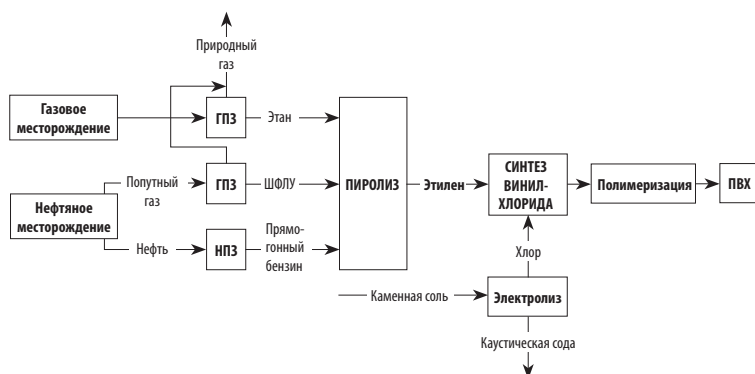


Рис. 20

По сути, для синтеза **мономера** ПВХ — винилхлорида — нужно два главных компонента. Первый — этилен, который получается из углеводородного сырья в процессе **пиролиза** (см. главу 2). Второй — хлор. Этот ядовитый газ вряд ли кому пришло бы в голову производить специально для синтеза полимеров, но так уж сложилось, что хлор является побочным продуктом при получении каустической соды методом электролиза раствора обычной поваренной соли. Сама по себе каустическая сода — продукт довольно тоннажный и необходимый в целлюлозно-бумажной промышленности, при изготовлении моющих средств, углеводородных масел, в пищевой промышленности. «Утилизация» хлора в ПВХ — удачное решение, поэтому до сих пор крупнейшие производители ПВХ в России, да и мире делают также и каустик. Кстати, полу-

чение винилхлорида — третье по важности в мире направление использования этилена.

Сейчас в мире наибольшее распространение получил метод синтеза винилхлорида, который носит название «сбалансированного». Это означает, что весь хлор задействуется в реакции с получением полезных продуктов. Наиболее распространенным процессом получения винилхлорида прямой реакцией хлора и этилена является Vinnolit VCM Process, лицензию на который немецкая компания Vinnolit GmbH&Co продает уже с середины 60-х годов прошлого века. В этом процессе реакция между этиленом и хлором протекает в растворе при относительно невысоких температурах с применением специального **катализатора**. При этом получается чистый дихлорэтан. Этот тот же винилхлорид, только с «лишней» молекулой хлороводорода. Она отщепляется при термической обработке и получается винилхлорид. Преимущества этого процесса в сравнительно небольших расходах сырья и в возможности полностью утилизировать хлор и хлорсодержащие продукты.

Винилхлорид далее запускают в **полимеризацию**. Наиболее распространенными вариантами этого процесса является суспензионная (ПВХ-С) и эмульсионная (ПВХ-Э) полимеризация. Причем первая более распространена — порядка 80% мирового ПВХ делают суспензионным способом. Разница, по сути, лишь в характере среды, в которой протекает реакция, и в характеристиках получаемого продукта.

ПВХ в СИБУРе: проект «РусВинил»

Рынок ПВХ — один из самых перспективных в российской нефтехимии. Это обусловлено быстрыми темпами роста и существенной — до 50% — долей импортной продукции. Поэтому в июле 2010 года в Нижегородской области началось строительство комплекса по производству ПВХ мощностью

330 тыс. тонн в год. Этот проект СИБУР реализует в составе совместного предприятия «РусВинил» вместе с компанией SolVin, которая тоже в свою очередь является партнерством бельгийской фирмы Solvay и концерна BASF.

Предполагается, что на «РусВиниле» будут также производиться каустическая сода и хлор. Для выработки хлора выбрана самая современная мембранная технология, которая обеспечивает высокую чистоту продукта и низкие экологические риски. Ее суть заключается в том, что хлор выделяется из реакционного пространства через мембрану, сквозь которую могут проходить только молекулы хлора. Мощность установки по хлору составит 215 тыс. тонн в год. Этилен на «РусВинил» будет поставляться по этиленопроводу с пиролизных мощностей «СИБУР-Кстово», где запланировано их расширение до 360 тыс. тонн в год — специально под проект «РусВинил».

Применение ПВХ

Структура потребления ПВХ в России, 2011 год



Рис. 21

Большинству жителей нашей страны поливинилхлорид знаком в виде граммофонных пластинок — «винила». Именно ПВХ-смола сменила природные смолы при изготовлении граммофонных пластинок и прочно удерживала свои позиции до появления более совершенных звуковых носителей.

Сейчас большая часть ПВХ в России используется для изготовления профильно-погонажных изделий, проще говоря — профилей для выделки оконных рам. На нужды этого направления уходит более 50% всего ПВХ, причем как отечественного, так и импортного. Именно поэтому окна — это первая ассоциация со словом ПВХ.

Кроме окон из поливинилхлорида изготавливают пластикаты. Как уже говорилось, большая часть их идет на производство кабельной изоляции. Можно представить, какое несметное количество проводов нас окружает в повседневной жизни. Поэтому пластикаты — второе по значимости направление использования ПВХ — 16% рынка.

Довольно привычное нам изделие — линолеум, — оказывается, тоже делается из ПВХ. Точнее, полимер наносится на тканевую основу, чтобы рулоны были гибкими и их можно было легко резать. Кроме того, из ПВХ делают натяжные потолки. Итак, пол и потолок — 10%.

Каждому из нас наверняка случалось покупать в магазинах колбасные изделия или сыр «внарезку». Ломтики потом укладывают в белые лоточки (это, кстати, полистирол) и укутывают пленкой, которая — странное дело — прилипает сама к себе, надежно герметизируя продукт от окружающего воздуха и влаги. Эта пленка зачастую делается из ПВХ. Всего же на пленочные изделия уходит 8–9% всего полимера в России. 3% — на трубы для домашних (и не только) водопроводов, а еще 2% — на различные емкости, фляги, канистры, баночки и ящики — все то, что называется «тара и упаковка».

3.5. Синтетические каучуки

Синтетические каучуки — обширная группа нефтехимической продукции, включающая десятки различных веществ. Это тоже **полимеры**, однако от всех описанных выше они отличаются тем, что не являются **термопластами**, а относятся к классу **эластомеров**, то есть обладают высокоэластичными свойствами. Иными словами, при наложении усилия эластомеры могут растягиваться в несколько раз, а потом, когда нагрузку снимают, возвращаться в исходное состояние.

Из природных веществ такими свойствами обладает натуральный каучук, получаемый из сока тропического растения гевея, и резины на его основе. Однако развитие человеческой цивилизации потребовало найти ему более доступную и дешевую замену. На помощь вновь пришла нефтехимия, создав синтетические вещества, даже превосходящие натуральный каучук по своим свойствам. И сегодня на рынке каучука примерно 60% занимает синтетический и 40% — натуральный.

Основа всех каучуков — так называемые **сопряженные диены**. Это **мономеры**, содержащие не одну, а две двойные связи. Самым важным в этом ряду веществом является 1,3-бутадиен, также называемый дивинилом:

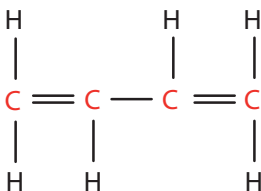


Рис. 22

Также важен в каучуковой отрасли изопрен — «родственник» 1,3-бутадиена с дополнительным атомом углерода:

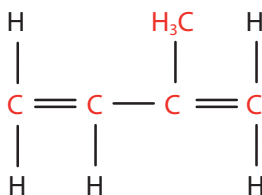


Рис. 23

При **полимеризации** 1 и 4-й атомы углерода сцепляются с другими молекулами, а между 2 и 3-м образуется двойная связь:

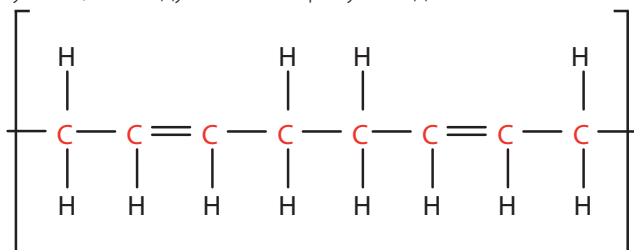


Рис. 24

Именно наличие повторяющихся двойных связей и обеспечивает эластичность таким **полимерам**.

Кстати, важно различать каучуки и резины. Ведь резина — продукт **вулканизации** каучука, термического процесса, при котором отдельные полимерные цепочки каучука как бы «сшиваются» между собой в поперечном направлении. Вулканизирующим агентом может выступать, например, обычная сера.

История синтетических каучуков

История синтетического каучука неразрывно связана с развитием человеческих потребностей в эластичных материалах. Все началось

в 1840-е, когда Чарлз Гудийер запатентовал процесс **вулканизации** каучука — получения резины. В 1846 году шотландский ученый Роберт Томпсон изобрел и запатентовал пневматическую шину. Его «воздушные колеса» были впервые продемонстрированы в Лондоне в 1847-м, будучи прикрепленными к экипажам. Испытания показали, что шины Томпсона существенно увеличивали комфортность езды и при этом не портились после путешествия более чем в тысячу миль. Однако Томпсон не стал развивать свое изобретение на том основании, что для пневматических шин не было достаточно тонкой резины.

В 1888 году шотландец Джон Данлоп сделал пневматическую шину для велосипедов, экипажей и впоследствии — автомобилей коммерчески эффективным и серийно производимым продуктом. Натуральный каучук, известный еще со времен империи инков, вдруг стал очень востребован в Европе. Тропические леса Бразилии потрясала настоящая «каучуковая лихорадка» — множество людей со всех сторон стали прибывать в непролазную сельву, чтобы попытаться счастья.

Но все закончилось очень быстро. Несмотря на запрет правительства Бразилии на вывоз семян гевеи, в 1886 году англичанин Генри Уикгем, выдавая себя за любителя орхидей и исследователя флоры дождевого леса Амазонии, проник на заповедные плантации, набрал в заплечный мешок около 70 тысяч семян гевеи — и сумел вывезти их из Бразилии. В начале двадцатого века мировое производство каучуков перебазировалось в Юго-Восточную Азию: семена были посажены на Цейлоне и в Малайзии и цену азиаты сбили в разы. Однако вместе с развитием автомобилестроения спрос на каучук начал расти, и цены вновь взлетели. В 1891 году братья Мишлен запатентовали съемную шину. В 1894 году Э. Дж. Пеннингтоном представлена баллонная шина. Уже в 1903 году компанией «Гудийер» была запатентована бескамерная шина.

Для развития автомобильной отрасли нужна была адекватная замена природному продукту. Тем более что в шинной промышлен-

ности открытия следовали одно за другим. Но, как и во многих других случаях, к открытию синтетического каучука ученые подбились медленно. Что-то наподобие каучука получил при обработке изопрена соляной кислотой в конце девятнадцатого века французский химик Густав Бушард. Более убедительного, но тоже не идеального результата добился русский подданный Иван Кондаков, который синтезировал эластичный полимер в 1901 году, а первые пробные партии синтетического каучука были выпущены на основе его разработок в Германии. В Германии же был зарегистрирован патент на процесс производства синтетического каучука — в сентябре 1909 года это сделал немецкий химик Фриц Гофман.

Не меньшие, впрочем, основания претендовать на лидерство в изобретении есть и у России. В том же 1909 году, в декабре, выдающийся химик Сергей Лебедев сделал на заседании Химического общества доклад о термополимеризации углеводородов типа дивинила и продемонстрировал первые образцы синтетического каучука, полученного этим способом. Важна здесь не только хронология, но также и то, что именно на основании этого изобретения было впервые создано промышленное производство.

Последовавшие вскоре Первая мировая война и русская революция в какой-то степени стали двигателем молодой индустрии. Советское государство в начале 20-х годов оказалось в экономической блокаде, а стране нужен был каучук. В 1926 году правительство СССР объявило международный конкурс на разработку промышленного производства синтетического каучука. Участвовали ученые из Италии и Франции, но свои наработки оказались на голову выше. В результате борьба фактически развернулась между Лебедевым и Борисом Бызовым. Последний предложил получать дивинил из нефтяного сырья, но на тот момент уровень технологий не позволял его реализовать эту идею. В итоге победа досталась Лебедеву — советскую промышленность синтетических каучуков решено было создавать на базе бутадиена, производимого из этилового спирта. В 1931 году за разработку этого способа Лебедев был награжден орденом Ле-

нина и вскоре избран в Академию наук СССР. Об этом много писали за границей, и Томас Эдисон, знаменитый американский изобретатель, заявил публично, что он «лично пытался получить синтетический каучук и убедился, что это невозможно, поэтому сообщения из Страны Советов — очередная ложь».

Тем не менее первый в мире завод по производству синтетических каучуков появился в 1932 году в Ярославле. В том же году к нему добавилось еще два — в Ефремове и Воронеже. А перед самой войной введен в эксплуатацию завод в Казани. Все четыре завода построены по одному проекту, мощность каждого — 10 тыс. тонн в год. Заводы нужно было строить неподалеку от мест производства спирта, а его в те времена делали в основном из картофельной ботвы и отходов. А вот в качестве катализатора применяли металлический натрий. Вряд ли это было самое удачное решение, но уж точно — самое недорогое. Каучук так и назвался — «натрий-бутадиеновый».

Следующей первенство в производстве синтетических каучуков заняла Германия — тоже по причинам политическим. Развязав Вторую мировую войну, Германия оказалась отрезана от рынков натурального каучука и начала производство синтетических, имея для этого хорошую теоретическую базу. Германия пошла по другому пути **полимеризации**. В основу ее первых каучуков лег процесс **сополимеризации** стирола с бутадиеном в водной эмульсии — способ, безусловно, более совершенный, нежели с помощью натрия. Промышленное производство этих каучуков было начато в 1936 году в городе Шкопау. Перед концом Второй мировой войны общая мощность группы компаний по производству синтетического каучука составляла 170 тыс. тонн в год.

Третьим производителем стали США. Также во время войны и тоже вследствие потери рынков натуральных каучуков. В начале 1942 года Япония захватила Индокитай, Малайю и Голландскую Вест-Индию, где производилось более 90% натурального каучука. После нападения Японии на Перл-Харбор и вступления США во Вторую мировую

войну продажа продукции в Новый Свет была остановлена. Правительство Соединенных Штатов инициировало создание собственной промышленности, и менее чем за три года был построен 51 завод. После войны эти заводы были приватизированы.

Победа 1945 года дала российской отрасли синтетических каучуков новые возможности для роста. Согласно условиям репараций, Советский Союз вывез завод из Шкопау — его заново собрали в Воронеже. Таким образом, наша промышленность адаптировала технологию **сополимеризации** бутадиена и стирола и некоторые другие технологии. В результате шинная промышленность получила более качественный бутадиен-стирольный каучук.

СССР, таким образом, не только стал первопроходцем в промышленном производстве каучуков, но и создал максимальное количество его видов. После войны было принято решение о производстве дивинила уже из синтетического спирта вместо натурального, для чего заложили пять мощных заводов в Орске, Гурьеве, Грозном, Уфе, Новокуйбышевске. Строились новые заводы в том числе для производства каучука из нефтяного и других видов сырья. Наконец, в СССР было разработано и внедрено в производство получение синтетического полиизопренового каучука (СКИ), близкого по свойствам к натуральному каучуку.

Производство синтетических каучуков

Общая схема производства разных видов синтетических каучуков представлена на рисунке 25.

Главной сложностью в производстве каучуков является необходимость выделения **мономеров** различных типов. И тут на первый план выходит процесс **газофракционирования** — разделения углеводородных смесей, поступающих с газоперерабатывающих заводов, на индивидуальные компоненты (см. главу 2). **Широкая фрак-**

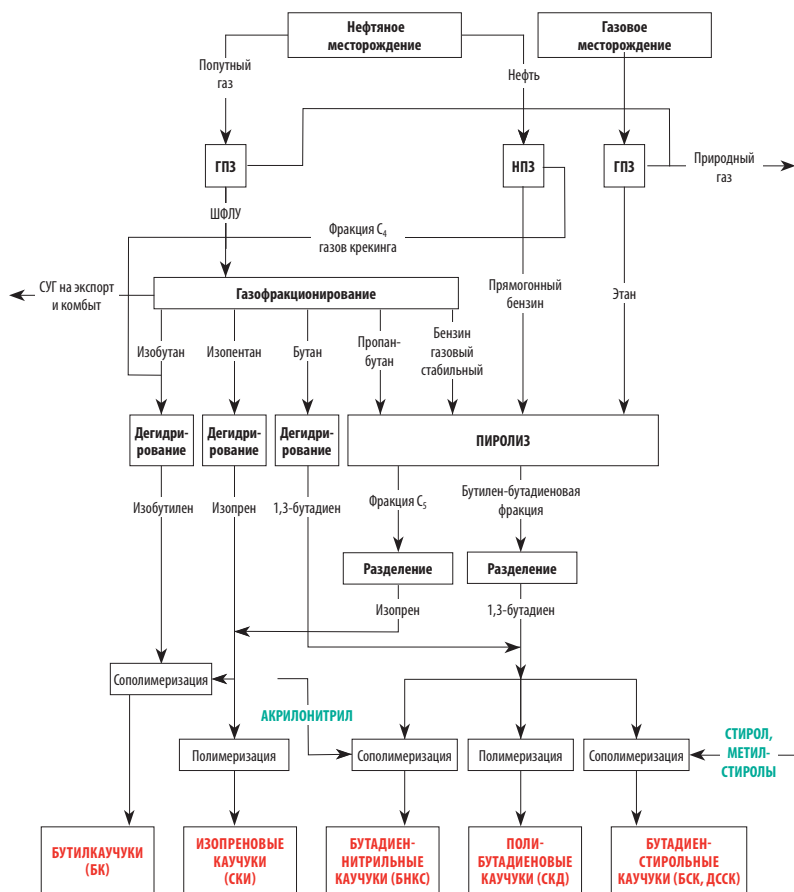


Рис. 25

ция легких углеводородов или другие смеси поступают на ГФУ, где из них вырабатывают **сжиженные газы** для **пиролиза**, бутан, пентан, изопентан, изобутан. Другими источниками бутана и изобутана являются нефтезаводские газы.

После этого эти **алканы** подвергают **дегидрированию** (удалению молекулы водорода) с получением двойных связей — **олефинов**

или **диенов**. Так, из изобутана образуется изобутилен, из изопентана — изопрен, второй по важности диен для каучуковой промышленности. Из бутана получают бутадиен (дивинил). Источником этого вещества также является **пиролизное** производство, а из жидких продуктов **пиролиза** дополнительно выделяют изопрен. Кроме того, изопрен может быть получен из изобутилена и формальдегида в две стадии.

В качестве **сополимеров** диенов часто применяют стирол (его производство описано в разделе 3.3), а также метилстиролы — аналоги стирола, которые производятся примерно так же, только на стадии **алкилирования** бензола используют не этилен, а пропилен. Важным **сополимером** также является акрилонитрил, азотсодержащее вещество, получаемое из пропилена и аммиака.

На конечном этапе производства **мономеры** вводят в **полимеризацию** или **сополимеризацию**. Полимер 1,3-бутадиена называется полибутадиеновым каучуком и в России повсеместно обозначается СКД, что означает «синтетический каучук дивинильный». **Сополимер** бутадиена со стиролом или метилстиролами называется бутадиен-стирольным каучуком. Для этого полимера существует два обозначения — БСК и ДССК, что связано с несколькими вариантами проведения процесса **полимеризации**. **Сополимер** бутадиена с акрилонитрилом называется бутадиен-нитрильным каучуком (БНКС или СКН). Полимер изопрена так и называется — изопреновый каучук (СКИ), он наиболее близок по свойствам и структуре к натуральному. А вот изопрен-изобутиленовый сополимер называется бутилкаучуком (БК).

Кроме описанных, существуют еще так называемые СКЭПТ-каучуки. Но каучуками в прямом смысле слова они вряд ли являются — это сополимеры этилена и пропилена с добавлением небольшой диеновой составляющей. Также в России производятся галогенированные каучуки, когда полимеры обрабатывают хлором или бромом, которые «салятся» на полимерную цепочку. Ну и наконец, существует целый класс веществ, называемый **термоэластопластиками**

(ТЭП), — это сополимерные композиции довольно непростого состава. Уникальность ТЭП в том, что они являются эластичными, как каучуки, но в то же время могут обрабатываться теми же методами, что и термoplastы.

Синтетические каучуки в СИБУРе

Каучуковый бизнес в нефтехимическом холдинге СИБУР представлен тремя мощными заводами. Это «Воронежсинтезкаучук», «Тольяттикаучук» и «Красноярский завод синтетического каучука».

Предприятия холдинга выпускают восемь видов продукции: СКД, БСК, ДССК, БНКС и ТЭП в Воронеже, БСК, БК и СКИ — в Тольятти и БНКС в Красноярске. Соответственно каучуковый бизнес СИБУРа потребляет бутадиен, стирол, акрилонитрил, изопрен и изобутилен.

Например, бутадиен заводы холдинга получают по железной дороге с **пиролизных** мощностей «СИБУР-Нефтехима» и «Томскнефтехима», а также «Ставролена» группы «ЛУКОЙЛ» в виде бутилен-дивинильной фракции, из которой выделяют дивинил. Изопрен в основном производится в Тольятти из изобутилена по двухстадийной методике с формальдегидом. Стирол поступает с «Сибур-Химпрома», а также от сторонних производителей: «Салаватнефтеоргсинтеза», «Нижнекамскнефтехима». Акрилонитрил поставляют «Саратоворгсинтез» группы «ЛУКОЙЛ», а также предприятие «Полимир» из Беларуси.

После очистки **мономеры** направляются на **полимеризацию**. Этот процесс происходит в разных средах. Например, при производстве полибутадиенового каучука СКД и каучука БСК применяют воду, в которую добавляют крошку гото-

вого каучука, бутадиен, стирол и **инициаторы полимеризации**. Процесс напоминает образование творога — масса увеличивается в объеме, комочки твердого вещества слипаются. А изопрен полимеризуется в среде легких углеводородных растворителей.

После окончания реакции из полимеризата удаляют воду или растворители, а каучуки отправляются на сушку и брикетирование. Примечательно, что более 80% производимых каучуков экспортируется (причем треть объемов уходит в Китай) — в России просто нет адекватного рынка потребления. При этом, например, «Воронежсинтезкаучук» производит бутадиен-стирольные каучуки на неодимовом катализаторе, который немецкий шинный холдинг Continental применяет для производства «зеленых шин», обладающих низким сопротивлением трению и экономящих работу двигателя, расход топлива и соответственно выбросы вредных веществ. Кроме того, в Воронеже выпускают ТЭП — это уникальное для России производство мощностью 50 тыс. тонн в год. Там же идет строительство второй аналогичной линии.

Применение синтетических каучуков

Если взять любое изделие, сделанное или содержащее элементы из резины, то почти наверняка здесь не обошлось без синтетических каучуков. Каучук находит применение в санитарной и вентиляционной технике, гидравлическом, пневматическом и вакуумном оборудовании. Также каучуки используют для электро- и теплоизоляции, в медицинской технике. В ракетной технике они играют роль горючего. Спектр применения этого вещества охватывает даже пищевой сектор — каучук используется при производстве жевательной резинки.

Самым важным направлением использования синтетических каучуков является изготовление резины для шин — сегодня ежегодно бо-

лее чем на 400 шинных заводах в мире производится более 1 миллиарда шин различных конструкций разного назначения.

Термоэластопласты используются при изготовлении кровельных материалов, ряда резинотехнических изделий. Но самое интересное и важное для страны — их применение в составе полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) материала для строительства верхнего слоя дороги. Если дорога построена с использованием ПБВ, то служить она будет в 2–2,5 раза дольше, чем обычная битумная. Для России с ее «вечной проблемой» это крайне важно. В Китае, например, дорог на ПБВ почти 70%, там использование ПБВ закреплено законодательными актами. У нас в РФ пока таких дорог 1 % от общего числа.

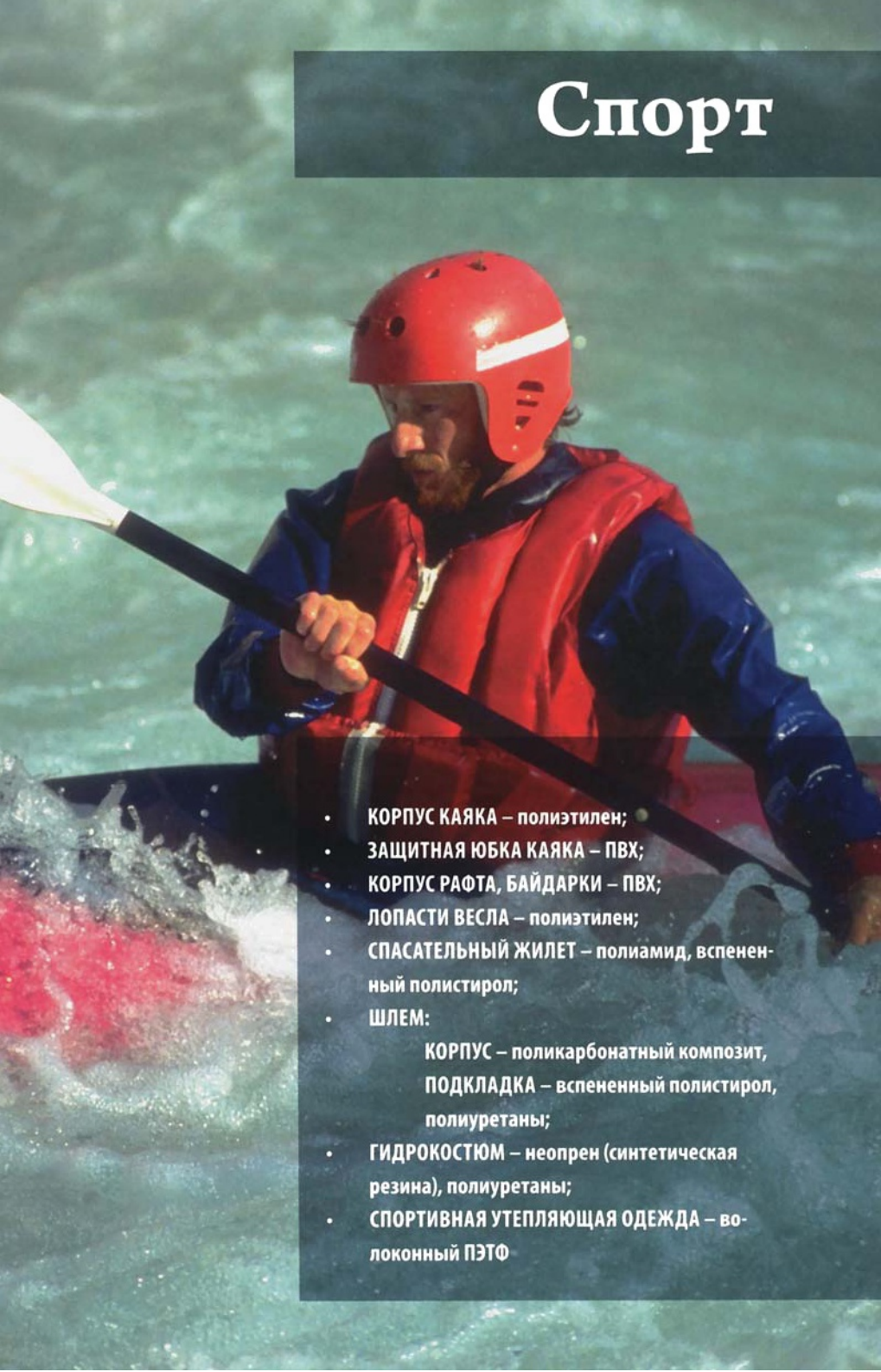
Синтетические латексы применяются для изготовления красок на латексной основе, пропитки основания коврово-тканевых покрытий и прочих герметизационно-пропиточных работ, а также широкого ассортимента бытовых и медицинских товаров — воздушных шаров, перчаток, сосок, эластичного бинта, медицинских бандажей, ластиков, бактерицидного пластыря, обуви и одежды, катетеров, бельевой резинки и многих других. Перчатки из натурального резинового латекса вызывают у многих людей, регулярно использующих их в работе, аллергию, причина которой в протеинах, содержащихся в натуральном материале. В случае использования перчаток из синтетического материала такой риск исключен.

Наука и медицина



- КОРПУСЫ ПРИБОРОВ – АБС-пластики;
- ОДНОРАЗОВЫЕ ПРОБИРКИ – полиэтилен;
- КОРПУС ДОЗАТОРА – полипропилен;
- ЗАЩИТНЫЕ ОЧКИ – поликарбонат;
- ПЕРЧАТКИ – синтетический латекс;
- СТОЙКА ДЛЯ ПРОБИРОК – полистирол;
- ЗАЩИТНЫЙ ХАЛАТ – волоконный ПЭТФ;
- БАХИЛЫ, ЗАЩИТНЫЕ ШАПОЧКИ – полиэтилен

Спорт

- 
- A man with a beard, wearing a red helmet and a red life vest over a blue jacket, is paddling a kayak in white water. He is holding a black paddle with white blades. The background is a blurred view of the water and the kayak's interior.
- КОРПУС КАЯКА – полиэтилен;
 - ЗАЩИТНАЯ ЮБКА КАЯКА – ПВХ;
 - КОРПУС РАФТА, БАЙДАРКИ – ПВХ;
 - ЛОПАСТИ ВЕСЛА – полиэтилен;
 - СПАСАТЕЛЬНЫЙ ЖИЛЕТ – полиамид, вспененный полистирол;
 - ШЛЕМ:
 - КОРПУС – поликарбонатный композит,
 - ПОДКЛАДКА – вспененный полистирол, полиуретаны;
 - ГИДРОКОСТЮМ – неопрен (синтетическая резина), полиуретаны;
 - СПОРТИВНАЯ УТЕПЛЯЮЩАЯ ОДЕЖДА – волоконный ПЭТФ

3.6. Другие продукты нефтехимии

Полиэтилен, полипропилен, ПВХ, полистирол и синтетические каучуки являются самыми тоннажными продуктами, наиболее востребованными в мире. Однако весь спектр нефтехимической продукции далеко не исчерпывается этим кратким перечнем. Нефтехимия производит множество других полимеров, каждодневно используемых человеком в промышленности и быту. Например, всем известные «пластиковые» бутылки для напитков делают из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) — сополимера терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля (МЭГ). Терефталевая кислота производится из параксилола (см. главу 2), а МЭГ — из этилена. ПЭТФ находит применение не только как сырье для бутылок, большая часть этого полимера в мире используется для изготовления синтетических волокон. Слово «полиэфир» в составе той или иной ткани означает, как правило, ПЭТФ-волокна. В нефтехимическом холдинге СИБУР ПЭТФ производит предприятие «СИБУР-ПЭТФ» из Твери. Кроме того, холдинг управляет башкирским предприятием «ПОЛИЭФ», который производит терефталевую кислоту и полиэтилентерефталат.

Моноэтиленгликоль, в свою очередь, включают в обширный класс нефтехимической продукции под условным понятием «продукты основного органического синтеза». Это окись этилена и гликоли, спирты, кислоты, фенол, ацетон, эфиры — вещества, почти неизвестные массовому потребителю, поскольку они находят применение в основном в различных промышленных отраслях. В этом ряду важнейшими продуктами являются окись этилена и моноэтиленгликоль. Окись этилена, или этиленоксид, как ясно из названия, образуется

при окислении этилена. Это вещество является полупродуктом, из которого в ходе последующих превращений можно получить самые разные вещества. Одно из них — моноэтиленгликоль — получается из окиси этилена при обработке водой. В быту МЭГ применяется в основном как компонент антифризов и незамерзающих жидкостей. Также это вещество используется при производстве полиэтилентерефталата и полиуретанов. В России крупнейшим производителем моноэтиленгликоля является «СИБУР-Нефтехим».

Бутиловые спирты применяются в качестве растворителей, основ для композиций в лакокрасочной промышленности, при производстве смол и пластификаторов. В 2009 году производство бутилового и изобутилового спиртов в России составило 258 тыс. тонн. Около половины этих объемов пришлось на предприятия нефтехимического холдинга СИБУР.

К классу продуктов органического синтеза также относятся ацетон и фенол. Первый известен многим как универсальный растворитель, а вот фенол не имеет широкой славы, поскольку в быту не применяется (исключение — «карболка», используемый в медицине раствор фенола в воде). На основе фенола производят фенолформальдегидные смолы — пластмассы, применяемые, например, при изготовлении древесно-стружечных плит (ДСП) и бильярдных шаров. Ацетон и фенол получают одновременно так называемым «кумольным методом». В начале этой цепочки стоят уже известные нам бензол и пропилен.

Среди эфиров, производимых нефтехимической промышленностью, можно выделить метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), который находит широкое применение как высокооктановая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам. МТБЭ производится из изобутилена и метанола. Причем этот процесс идет настолько селективно, что изобутилен нет нужды выделять из сырьевых смесей (ББФ или БДФ, см. главу 2), поскольку метанол реагирует только с изобутиленом. Это обстоятельство порой используется для удаления изобутилена из смесей «с пользой» — получением ликвидного продукта. В СИБУРе МТБЭ производят, например, «Тобольск-Нефтехим» и «Тольяттикаучук».



НЕФТЕ- ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД: ЭКСКУРСИЯ ПО КУХНЕ

В предыдущих главах мы ознакомились с основными процессами и продуктами нефтехимии. Теперь попробуем составить краткое представление о том, как выглядит типичное предприятие. Шаг за шагом, следуя по цепочке превращений углеводородного сырья, рассмотрим некий обобщенный нефтехимический завод с технологической конфигурацией, которая наиболее типична для российской отрасли. Из вышеизложенного ясно, что эта конфигурация должна включать прежде всего производство мономеров, то есть комплекс пиролиза углеводородного сырья, а также цеха производства полимеров — полиэтилена и полипропилена, и ряд вспомогательных производств:

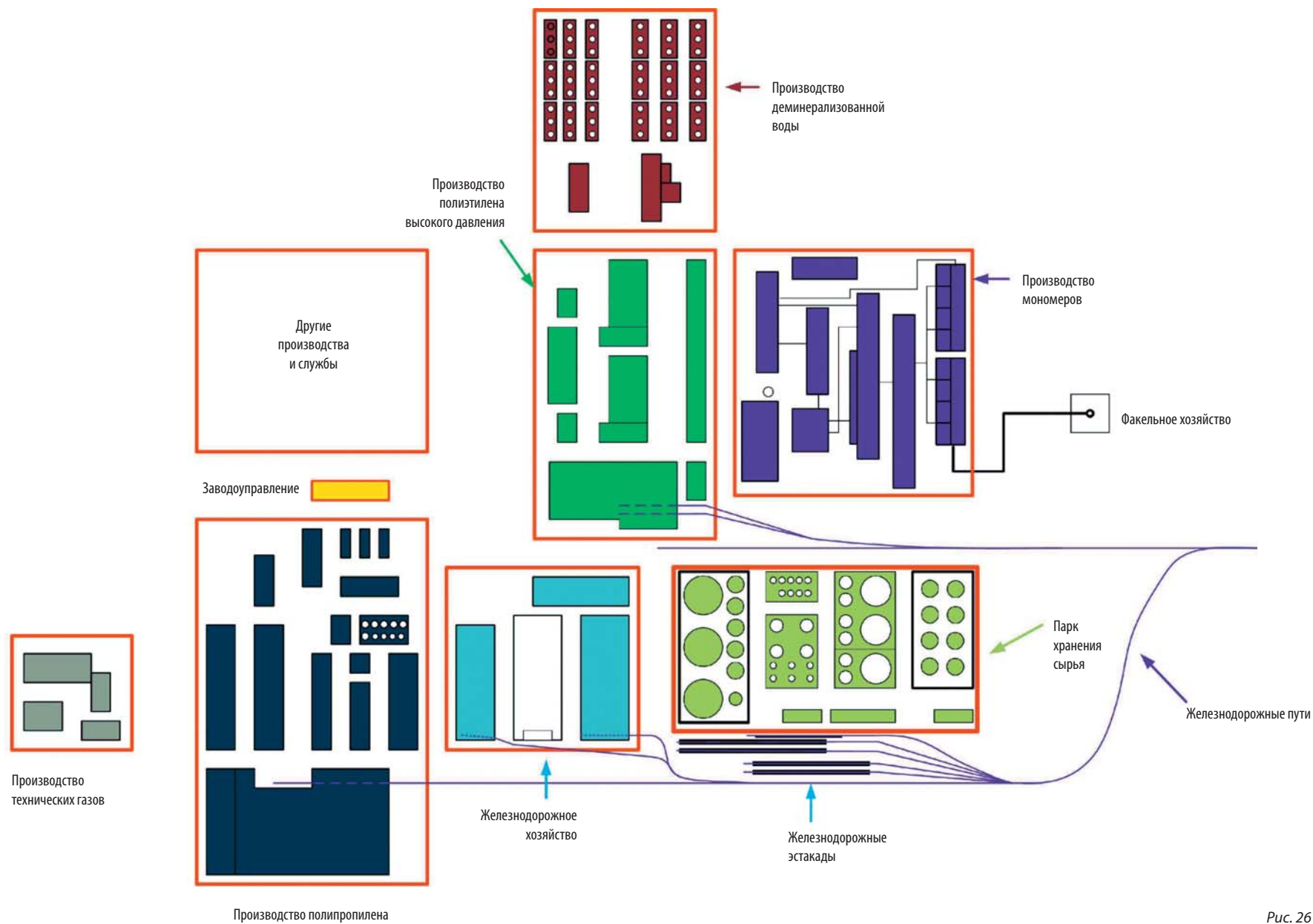


Рис. 26

На схеме представлен один из типичных вариантов компоновки основных производств нефтехимического завода. Сырье доставляется по железной дороге и на эстакадах слива перегружается в емкости парка хранения. Оттуда насосами сырье подается на комплекс производства мономеров — этилена и пропилена. Этилен идет в основном на синтез полиэтилена, пропилен — полипропилена. Кроме того, комплекс мономеров поставляет этим производствам некоторые другие продукты. Обслуживающими производствами выступают комплекс подготовки воды для технических нужд, а также установка получения технических газов и очистные сооружения (на схеме не показаны). Сервисными подразделениями предприятия являются прежде всего транспортный цех (ремонт и обслуживание подвижного состава и железнодорожного хозяйства), ремонтный цех и т.п.

Однако прежде чем перейти к подробному изучению составных частей нефтехимического завода, придется сделать отступление и кратко ознакомиться с некоторыми химическими и физическими принципами, которые лежат в основе промышленных процессов переработки сырья. Впоследствии это позволит более полно ознакомиться с технологическими особенностями производства ключевых нефтехимических продуктов.

4.1 Физико-химические основы технологических процессов

4.1.1. Химическое равновесие. Скорость химической реакции

Часто сталкиваясь с описанием тех или иных промышленных химических процессов, приходится встречать выражение типа «реакция идет при повышенной температуре и давлении» или «реакция происходит при невысокой температуре и атмосферном давлении». Эти выражения настолько распространены, что вопросов, какую роль температура и давление играют в тех или иных процессах, часто даже не возникает — кажется, что это неотъемлемые факторы в промышленной химии. Однако стоит все-таки попробовать понять, для чего те или иные реакции требуют высоких или, наоборот, низких температур или давлений. Для этого нужно познакомиться с таким понятием, как **химическое равновесие**.

Рассмотрим одну из самых распространенных, важных и крупнотоннажных реакций, нашедших применение в химической промышленности, — образование аммиака из азота и водорода:



Казалось бы, если эта реакция повсеместно применяется для получения аммиака и азотных удобрений, то никаких вопросов с ней быть не может. Однако если просто смешать в закрытом сосуде в нужных пропорциях азот и водород, аммиак не образуется, даже если прождать лет сто. Дело в том, что процесс образования аммиака из водорода и азота — обратимый, как и большинство используемых в химической промышленности процессов. Что это означает? Выражения «обратимый химический процесс» или «**обратимая химическая**

реакция» означают, что теоретически возможно протекание реакции как в прямом направлении, так и в обратном, или, проще говоря, как слева направо, так и справа налево. Иными словами, одновременно протекают реакции как образования продуктов из исходных веществ, так и распада продуктов на исходные реагенты:



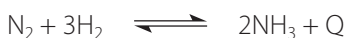
При нормальных условиях, то есть при комнатной температуре и атмосферном давлении, все обратимые реакции со временем приходят к равновесию. То есть если мы смешаем в замкнутом сосуде два вещества и подождем, то через какое-то время обнаружим, что в нашей системе наряду с исходными компонентами (А и В) образовался еще и продукт (АВ), при этом концентрации исходных компонентов уменьшились, но больше не изменяются, точно так же не растет и концентрация продукта. Это и есть равновесие, то есть обратимая химическая реакция достигла равновесия.

Однако бывает так, что, как и в первом примере, реакция обратима, но по истечении какого-то времени в нашем сосуде мы не обнаружим следов исходных компонентов, а только продукт. В этом случае говорят, что равновесие в реакции сдвинуто вправо, или сдвинуто в сторону продуктов. Если же, наоборот, по прошествии какого-то времени в нашей системе мы не обнаружим продукт или же обнаружим его в пренебрежимо малых количествах, то говорят, что равновесие сдвинуто влево, или в сторону реагентов. Именно к такому типу обратимых реакций относится процесс образования аммиака из азота и водорода. То есть сколько бы мы ни ждали, при нормальных условиях аммиак из смеси газов не образуется.

Однако тот факт, что этот процесс широко используется в промышленности, свидетельствует, что равновесие в обратимых реакциях поддается корректировке. Механизмы такого влияния на химическое равновесие были экспериментально и теоретически обоснованы в конце XIX века и носят название принципов Ле Шателье — Брауна. Принципы эти сформулированы в виде простых

правил. И ключевыми факторами влияния на химическое равновесие в обратимых реакциях являются как раз давление, температура и концентрации веществ.

Начнем с температуры. Согласно принципам Ле Шателье — Брауна, повышение температуры проведения реакции смещает равновесие в сторону той реакции, которая идет с поглощением тепла (**эндотермическая реакция**). Наоборот, понижение температуры смещает равновесие в сторону той реакции, которая идет с выделением тепла (**экзотермическая реакция**). Рассмотрим этот принцип на примере синтеза аммиака, который является экзотермическим:



Такая запись — знак «+» и буква Q, — говорит о том, что прямая реакция (то есть слева направо) идет с выделением тепла. Соответственно обратная реакция идет с его поглощением (соответствующая запись «-Q»). Таким образом, повышение температуры будет сдвигать равновесие в сторону реагентов, то есть влево. А понижение температуры — вправо.

На примере этой же реакции удобно проиллюстрировать правило влияния давления на химическое равновесие. Согласно принципам Ле Шателье — Брауна, повышение давления смещает равновесие в сторону меньшего объема веществ, а его понижение — в сторону большего объема веществ. В нашем примере, как видно из уравнения, 2 молекулы аммиака образуются из 1 молекулы азота и 3 молекул водорода, то есть суммарно из 4 молекул. Получается, в прямой реакции объем веществ уменьшается вдвое, в обратной — увеличивается вдвое. Поэтому при повышении давления равновесие будет смещаться вправо, а при его уменьшении — влево.

Стоит сказать, что принцип влияния давления касается только реакций с участием газообразных веществ. То есть если в реакции участвуют только жидкости или твердые вещества, то изменение давления оказывать влияние на равновесие не будет.

Третий принцип касается концентраций реагирующих веществ. Он предельно прост: если мы увеличиваем концентрацию исходных веществ (одного или сразу всех), то равновесие смещается в сторону продуктов. Если мы увеличиваем концентрацию продуктов, равновесие смещается в сторону реагентов. То есть если в процессе синтеза аммиака мы хотим добиться смещения равновесия вправо, нам надо или постоянно добавлять в наш сосуд новые порции азота и водорода, либо постоянно отводить образующийся аммиак, а лучше делать и то и другое одновременно.

Итак, пользуясь принципами Ле Шателье — Брауна, можно определить, как воздействовать на реакцию синтеза аммиака, чтобы максимально сильно сдвинуть равновесие в сторону этого продукта. Поскольку реакция экзотермическая, то потребуются снижать температуру. Поскольку реакция идет с уменьшением объема, то нужно увеличивать давление. И постоянно подводить в систему свежие реагенты и выводить продукт.

Однако если мы заморозим наш сосуд с газами до низких температур и с помощью мощного насоса создадим огромное давление, аммиак у нас все равно не образуется или образуется через несколько лет. В чем же дело? Неужели принципы Ле Шателье не работают?

Нет, предпринятыми мерами мы действительно добьемся смещения равновесия вправо. Но даже при смещении равновесия в нужном нам направлении, скорость реакции образования аммиака из водорода и азота останется очень низкой. Бытовым примером химической реакции с незначительной скоростью является ржавление железа. Такое положение вещей характерно для очень многих промышленных химических реакций. Именно для ускорения целевых реакций требуется применение **катализаторов**. Кроме того, для ускорения желательных реакций и замедления нежелательных используются все те же факторы воздействия: изменение концентрации реагирующих веществ, давления и температуры, а также площади поверхности контакта, порядка смешения реагентов, природы растворителя (если реакция идет в растворе) и т.п. Как прави-

ло, к ускорению реакции приводят: повышение концентрации реагирующих веществ, увеличение давления в системе при реакции между газами, применение катализатора, повышение температуры.

Однако в нашем случае с синтезом аммиака мы снизили температуру сосуда, чтобы добиться смещения равновесия влево. Но тем самым мы снизили и без того невысокую скорость этой реакции. Как же найти баланс?

Именно такую сложную задачу пришлось решать Фрицу Габеру, разработчику промышленно пригодной технологии синтеза аммиака. Столкнувшись с тем, что применение катализатора не дает требуемой прибавки в скорости прямой реакции, он был вынужден повышать температуру процесса. Однако эта мера сдвигала равновесие реакции в сторону исходных веществ. Чтобы нивелировать этот эффект, разработчику пришлось закладывать в процесс очень большие давления — несколько сотен атмосфер.

Подводя итог, можно сказать, что температура, давление и катализатор — три главных рычага управления как смещением равновесия в обратимых промышленных химических реакциях, так и управления скоростями этих реакций. Причем, как видно из примера с синтезом аммиака, рычаги эти могут работать в противоположных направлениях. Как бы то ни было, теперь понятно, какую роль играют эти факторы в процессах нефтехимии.

4.1.2. Разделение смесей. Ректификация

Если проанализировать полную технологическую схему какого-нибудь нефтехимического завода, станет понятно, что большая часть энергии, времени и ресурсов расходуется не собственно на химический процесс получения тех или иных веществ, а на их разделение и очистку. Под соответствующие установки отведены большие площади. Если говорить о новых и строящихся заводах, то узлы очистки, разделения, подготовки сырья, продуктов и полупродуктов значительно более металлоемки и дороги, чем установки собственно синтеза.

Это связано с описанной выше особенностью большинства промышленных химических реакций — их обратимостью. Если влиянием изменением давления, температуры, концентраций, катализаторами и т. п. нам удастся достичь оптимальных скоростей реакций, то добиться полного смещения равновесия в сторону продуктов не удастся практически никогда. В итоге на выходе реакционная смесь представляет собой некую равновесную смесь исходных веществ, продуктов, различных попутно образующихся нежелательных веществ, остатков растворителя и катализатора. Всю эту смесь надо разделить: исходные вещества отделить друг от друга и отправить обратно в синтез, продукты выделить индивидуально и пустить на дальнейшую переработку, посторонние вещества утилизировать и т. п. Причем сделать это с минимальными затратами энергии и достижением максимальной чистоты индивидуальных компонентов. Именно по этой причине технологические операции разделения смесей столь важны и распространены на химических предприятиях.

Основным и наиболее важным в нефтехимической промышленности процессом разделения смесей является **ректификация**. В разделе 2.2.1. этот процесс упоминался в связи с описанием принципов переработки нефти. Однако ректификация — процесс универсальный и может применяться для разделения не только нефти, но и любых жидких смесей веществ различной природы. Здесь мы остановимся на сущности этого процесса более подробно.

Как уже говорилось, принцип ректификации основан на разнице температуры кипения различных компонентов жидкой смеси.

Для начала проведем бытовую аналогию. Всем, наверное, известен такой процесс, как перегонка, который применяется, в частности, для производства алкогольных напитков, таких, как виски или простой самогон. Суть этого процесса проста: перебродившее спирто-содержащее сусло (солодовое, злаковое или даже картофельное) загружают в емкость и начинают нагревать. Этиловый спирт закипает и испаряется. Пары по отводу уходят из емкости и охлаждаются. В промышленных процессах для этого используются специальные холодильники, а в самогоноварении — простая спиралевидная трубка, погруженная в емкость с холодной водой или даже просто смоченное водой полотенце, обмотанное вокруг трубки с парами спирта. Охлаждаясь, спирт конденсируется, вновь превращаясь в жидкость. Известно, однако, что продукт первой перегонки сусла имеет недостаточную крепость, то есть содержание спирта. Это связано с двумя причинами. Во-первых, при перегонке трудно выдержать температуру, требуемую для кипения только спирта, — 78°C. Поэтому испаряются еще и вода, и некоторые другие примеси. Во-вторых, спирт при кипении захватывает пары и мельчайшие капельки воды и с потоком пара увлекает за собой.

Для увеличения крепости напитка процесс повторяется, то есть первичный продукт вновь подвергается перегонке. За счет этого удастся повысить концентрацию спирта. Если процедуру повторить и в третий раз, и в четвертый, и более, можно получить спирт максимальной возможной крепости — 96%.

Суть ректификации как раз и заключается в реализации многостадийной перегонки жидких смесей для выделения индивидуальных компонентов, только внутри одного аппарата большой производительности, который носит название **ректификационной колонны**. Как она устроена?

В нижнюю часть колонны подводится предварительно нагретая и переведенная (полностью или частично) в газовую фазу смесь жидкостей (в нашем примере это вода и спирт). Пары начинают подниматься вверх по колонне, встречая на своем пути ряд **тарелок**. Эти устройства представляют собой перегородки по всему сечению колонны, внутри которых проделаны отверстия для прохода пара. Эти отверстия снабжены специальными устройствами — колпачками. Для чего они нужны?

Рассмотрим простейшую колонну с одной тарелкой для разделения все той же смеси — спирта и воды. В нижней части колонны смесь находится в виде паров. Это означает, что их температура составляет порядка 100°C . Пары начинают двигаться вверх и встречают на своем пути тарелку с отверстием и колпачком. Представим себе, что на поверхность тарелки мы налили воду в жидком состоянии, но нагретую до температуры, скажем, 90°C . Пары, проходя через колпачки, барботируют («пробулькивают») через этот слой воды. Поскольку температура жидкости ниже, чем температура паров, они охлаждаются, при этом часть паров воды превращается в жидкость, а пары спирта, которым для сжижения нужно охладиться до 78°C , отправляются дальше по колонне.

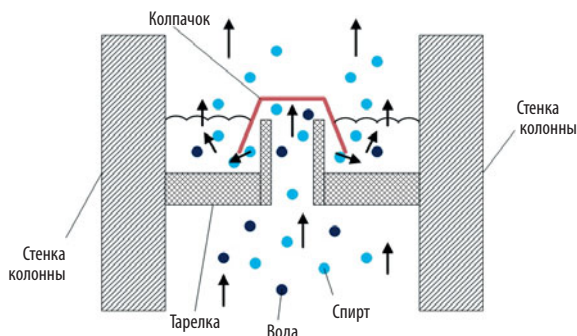


Рис. 27

Понятно, что колонна с одной тарелкой — это, по сути, тот же перегонный сосуд, поскольку под тарелкой у нас находится смесь паров воды и спирта, на тарелке — жидкая вода с примесью спирта (пары которого растворились при барботировании в воде и там «застряли»), а над тарелкой — пары спирта с примесью паров воды, которые или не успели сконденсироваться на тарелке, или же были увлечены потоком пара.

Поставим теперь вторую тарелку, на которую нальем воду с температурой, скажем, 80 °С. Тогда на этой второй тарелке при барботировании сконденсируется дополнительная порция воды (и спирта), а над тарелкой останутся более чистые пары спирта. На рисунке ниже количеством цветных пузырьков обозначено примерное распределение концентраций воды и спирта в разных частях колонны с двумя тарелками:

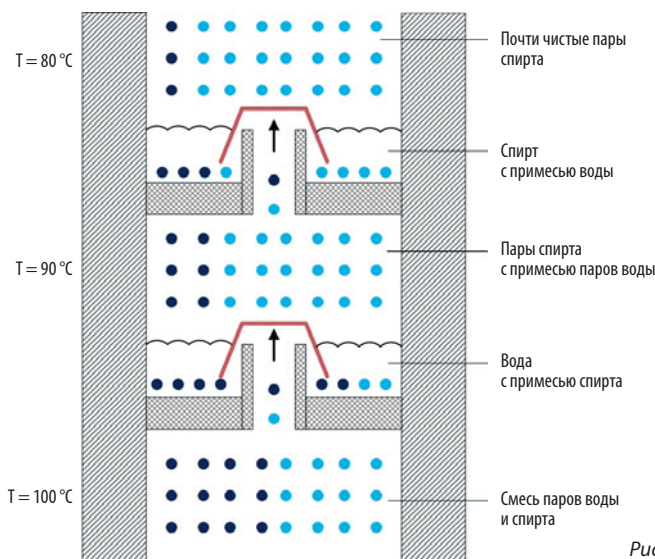


Рис. 28

Применение еще большего числа тарелок позволяет добиться четкого разделения смеси на компоненты.

При конденсации части паров на тарелке количество жидкости на ней растёт. Чтобы поддерживать необходимый слой жидкости, ко-

торый бы не затруднял прохождение паров, но и позволял части их успешно конденсироваться, между тарелками есть сливные устройства. В нашем примере, например, избыток спирта с примесью воды с верхней тарелки будет сливаться на нижнюю тарелку. Но так как температура нижней тарелки выше, часть спирта будет вновь испаряться. Некоторые молекулы по несколько раз путешествуют с тарелки на тарелку, то конденсируясь, то испаряясь. Таким образом, в ректификационной колонне происходит постоянная промывка жидкости паром и пара жидкостью. Для отбора интересующих нас жидких фракций с тарелок предусмотрены боковые отводы:

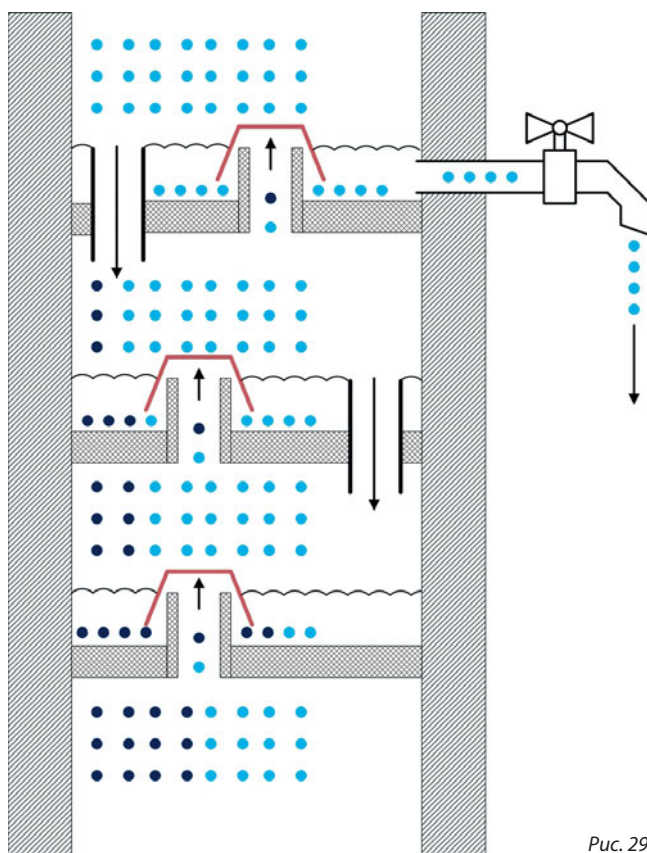


Рис. 29

Приведенный нами пример с разделением спирта и воды в ректификационной колонне весьма условен, однако отражает суть происходящего. Кроме того, в нашем примере описан только один вид **контактных устройств**, а именно колпачковая тарелка. На самом деле в промышленности применяется огромное число различных контактных устройств, задача которых одна — обеспечивать контакт пара и жидкости.

Очевидно, что при разделении более сложных смесей, состоящих из большего числа компонентов с близкими температурами кипения, потребуется значительно большее число тарелок, на которых скапливается жидкость с теми или иными фракционным составом и температурой. Температура колонны, кстати, падает в направлении от нижней части к верхней. Соответственно наиболее тяжелые, высококипящие компоненты концентрируются внизу колонны (в нашем примере — вода), более легкие — поднимаются в верхнюю часть (спирт). Нижняя часть ректификационной колонны иногда называется «**кубом**», верхняя — «**головой**» или «**верхом**».

Стоит сказать, что на нефтехимических предприятиях часто ректификация применяется для разделения смесей жидкостей, температура которых ниже нуля. Как правило, это смеси сжиженных газов, таких, как, например, этилен и пропилен. В этом нет ничего удивительного, ведь, по сути, смесь жидких газов ничем не отличается от такой смеси, как нефть, разница вся в температурах кипения. Жидкие газы кипят, то есть переходят в привычное газообразное состояние, при сильно отрицательных температурах. Процесс разделения газов в сжиженном состоянии носит название **низкотемпературной ректификации** и находит применение еще и в процессах переработки попутного нефтяного и природного газа.

4.2. На предприятии

Вооружившись теперь сведениями о роли таких параметров, как температура и давление, в управлении химическими реакциями, а также о сути процессов разделения жидких смесей, перейдем к путешествию вдоль потока углеводородного сырья и посмотрим на его превращения на модельном нефтехимическом предприятии.

4.2.1. Прием сырья

Первой технологической операцией, с которой сырье сталкивается на заводе, является его выгрузка и хранение. Как уже говорилось выше, сырьем нефтехимической промышленности являются главным образом **прямогонные бензины** (нафта) и **сжиженные газы**. И тот и другой вид сырья транспортируется в основном цистернами, и именно по железной дороге снабжается большая часть российских нефтехимических предприятий. Поэтому первым пунктом на пути сырья на заводе является так называемая **железнодорожная сливная эстакада**. Она представляет собой протяженное железобетонное сооружение, вдоль которого проложены рельсы для подвода и обработки подвижного состава. Эстакада оборудована приспособлениями для выгрузки содержимого цистерн таким образом, чтобы одновременно осуществлять слив, например, бензина сразу из целой цепочки цистерн. Количество одновременно обрабатываемых цистерн (используется, например, термин «фронт слива») характеризует производительность железнодорожной эстакады.



Рис. 30.
Цистерны с бензином на железнодорожной эстакаде



Рис. 31.
Насосы по перекачке сырья со сливной эстакады в парк хранения



Рис. 32–33.
Емкости для хранения газообразного сырья (вверху) и бензина (внизу)

Когда цепочка цистерн с помощью маневровых локомотивов занимает свое место вдоль эстакады, к каждому из вагонов подключается специальное соединительное оборудование, с помощью которого содержимое цистерн сливается в единый коллектор.

По соседству с железнодорожной эстакадой находится насосный цех, задача которого обеспечивать перекачку сырья в стационарные заводские емкости хранения. Как правило, насосный цех оборудован в отдельном здании и включает в себя насосы для различных видов сырья, измерительные приборы, запорные и предохранительные механизмы, фильтровальное и резервное оборудование.

Насосы осуществляют перекачку содержимого цистерн по трубопроводам из сборного коллектора в емкости хранения.

Сырьевой складской комплекс, или **парк хранения** сырья, — очень важная часть нефтехимического предприятия. Поскольку заводы, как правило, работают непрерывно, парк хранения должен обеспечивать накопление определенного запаса сырья. Это нужно, например, в случае задержек железнодорожных поставок: пока не поступает новое сырье, завод будет расходовать складские запасы. Или наоборот: в случае остановки на ремонт или временного снижения загрузки парк хранения будет способствовать сохранению графика обработки железнодорожных грузов, накапливая сырье. Поскольку парк хранения позволяет складировать различные виды сырья, завод может без задержек перестраиваться (если, конечно, пиролизное производство является гибким по сырью), например, с бензина на сжиженные газы, меняя тем самым экономические и технологические параметры производства.

Еще одна функция емкостей хранения заключается в своеобразной подготовке сырья к дальнейшим переделам. Дело в том, что поступающее сырье загрязнено. Если говорить о бензине, то наиболее распространенной примесью является вода. В емкостях бензин отстаивается, вода, будучи тяжелее, скапливается на дне резервуара. Также на дно оседают твердые примеси (песок, грязь).

Парк хранения, как правило, состоит из набора различных по объему и устройству емкостей. Например, прямогонные бензины складываются в цилиндрических емкостях, а сжиженные газы — в шаровых. Как говорилось выше, потребляемые нефтехимией сырьевые газы пропан и бутаны при нормальных условиях газообразны и переходят в жидкое состояние или под давлением, или же при охлаждении. Поэтому резервуары для их хранения бывают трех типов: **напорные** (когда сжиженные газы находятся под давлением), **изотермические** (своего рода «термосы» — в них сжиженные газы хранятся в охлажденном виде) или смешанного типа.

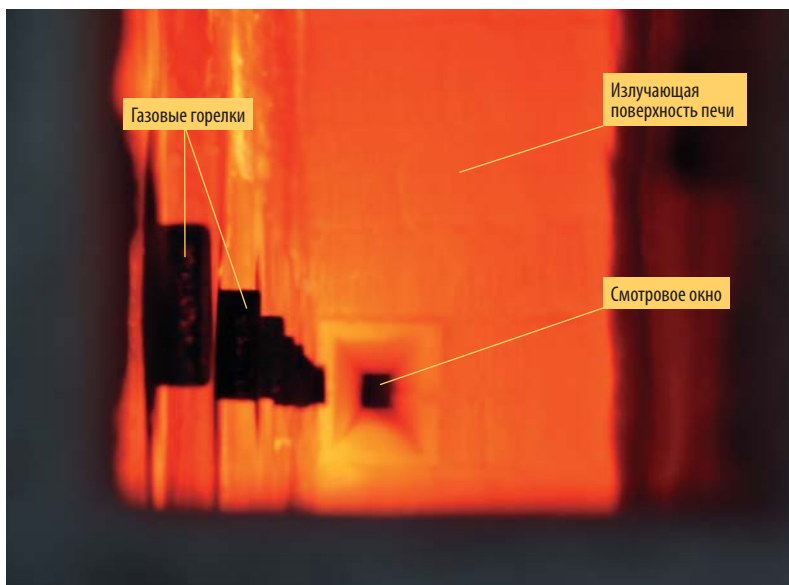
Парк хранения оборудован запорными и измерительными механизмами, обязан трубопроводами для перекачки сырья из емкости в емкость. Подача содержимого емкостей на дальнейшую переработку осуществляется — после фильтрации — насосами.

4.2.2. Производство мономеров

На типичном российском нефтехимическом предприятии из парка хранения сырье — будь то прямогонные бензины или сжиженные газы — поступает на **пиролиз**, в ходе которого превращается в **мономеры**. Химическая суть этого процесса отражена в разделе 2.3.1. Комплекс пиролиза — это сердце нефтехимического завода, самый крупный и сложный технологический узел.



Рис. 34.
Установка пиролиза



*Рис. 35.
Внутри печи пиролиза. Видна излучающая внутренняя поверхность печи.
Слева видны газовые горелки*

Сырье, поступающее со складского комплекса, перед подачей в печи предварительно нагревается и испаряется (то есть превращается в газ). Если сырье не подогреть, то, поступая в печи, оно будет охлаждать реактор, что нежелательно.

После подогрева сырье под небольшим давлением подается на реакцию в печи пиролиза. Печь представляет собой прямоугольную камеру высотой несколько метров. Комплекс пиролиза содержит, как правило, не одну печь. Все они смонтированы на одной открытой несущей конструкции высотой в несколько этажей. Эта конструкция объединяет не только печи, но и трубопроводы их обвязки для подвода сырья и топливного газа, содержит единый коллектор для отвода дыма и коллектор продуктов пиролиза, трубопроводы циркуляции пара, некоторые другие аппараты и т. п.

Печь состоит из двух зон. В первой зоне сырье двигается по трубам, смешивается с паром²⁶ и нагревается дымовыми газами до высокой температуры. Во второй зоне с более высокой температурой размещен реактор.

Изнутри печь пиролиза выложена огнеупорным теплоизолирующим материалом. По всем четырем вертикальным плоскостям печи размещены горелки, которые путем сжигания топлива (обычно это природный газ) создают в камере высокую температуру (более 800°C). Внутри камеры подвешен реактор, который представляет собой набор взаимосвязанных металлических труб переменного диаметра. Эти трубы ближе к выходу из зоны реакции вновь объединяются в более широкие трубы (поскольку ранее в печах использовалась одна изгибающаяся труба, скомпонованная слоями, то за реактором до сих пор закрепилось название «змеевик»). Интересен тот факт, что змеевик нагревается не за счет пламени горелок, а за счет излучения от стенок печи. Это позволяет создать в камере равномерную температуру. По трубам реактора с высокой скоростью протекает сырье (время нахождения в реакторе — «время контакта» — составляет, как правило, менее 0,5 секунды), претерпевая термические превращения.

После выхода из печи горячая газообразная смесь продуктов пиролиза (которая с этого момента носит название **пирогаз**) подвергается резкому охлаждению в так называемых **закально-испарительных аппаратах** (ЗИА). Охлаждение нужно для того, чтобы, снизив температуру, подавить протекание в продуктах пиролиза

²⁶ Угледородное сырье в процессе пиролиза разбавляют паром для того, чтобы снизить его концентрацию в реакторной зоне. Как уже ранее пояснялось, в процессе пиролиза происходят самые разнообразные химические превращения, причем параллельно идет как образование из **алканов** целевых продуктов — **олефинов**, так и образование ароматических углеводородов и кокса. Первый тип реакций идет с увеличением объема реакционной смеси, второй — с уменьшением. Согласно принципам химического равновесия, изложенным в разделе 4.1.1., понижение давления (а это и достигается разбавлением паром) способствует протеканию именно первого типа реакций, то есть образованию целевых продуктов.



Рис. 36.
Закально-испарительный
аппарат

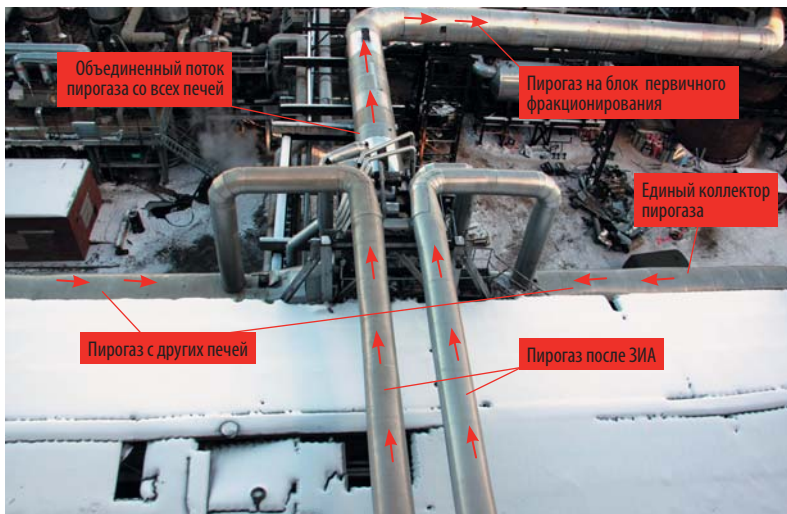


Рис. 37.
Поперечный трубопровод—коллектор, собирающий пирогаз после закалки со всех печей (изогнутая пара трубопроводов в центре относится к одной печи). На дальнем плане виден трубопровод, по которому пирогаз идет на дальнейшую обработку

нежелательных процессов. Охлаждение происходит водой, образующийся при этом пар используется, в частности, для приведения в движение турбин компрессоров. ЗИА смонтированы в непосредственной близости от печей и представляют собой высокие колонные аппараты, внутри которых расположены трубы с пирогазом, а вокруг циркулирует вода.

На выходе с ЗИА пирогаз имеет температуру порядка 450°C и далее поступает в единый коллектор, который собирает продукты после заправки со всех печей комплекса пиролиза. Далее единым потоком пирогаз поступает на узел очистки и первичного фракционирования.

Пирогаз после ЗИА содержит помимо продуктов пиролиза также водяной пар, кокс (мельчайшие частицы углерода, который образуется в процессе пиролиза), азот, метан, углекислый газ, серосодержащие соединения и т.п. Кроме того, сами продукты пиролиза разнообразны. Это и целевые этилен и пропилен, также образовавшиеся в ходе процесса, и непрореагировавшие этан и пропан, углеводороды C₄, ароматика, тяжелые соединения (смола) и т.п. Вся эта разнообразная смесь подвергается ступенчатой обработке.

Сначала пирогаз проходит на колонну первичного фракционирования. Это высокая колонна большого диаметра, самая «толстая» из всех колонн комплекса пиролиза, а потому хорошо узнаваемая. Газ подается снизу аппарата, навстречу ему движется орошающее колонну котельное масло. Суть этого процесса заключается в постепенном охлаждении пирогаза и конденсации наиболее тяжелых его компонентов, которые носят общее соответствующее название — **тяжелая смола пиролиза**. В этой же колонне удастся очистить пирогаз от кокса, частицы которого увлекаются котельным маслом.

Далее частично облегченный и охлажденный до температуры примерно 100°C пирогаз следует на колонну водной отмывки. Он также подается в нижнюю часть аппарата, который, в свою очередь,



Рис. 38.
 Колонна предварительного фракционирования — слева. Виден трубопровод, подводящий пирогаз от печей в нижнюю часть аппарата. Колонна водной отмывки правее. Справа отстойник-разделитель смеси воды и пироконденсата

орошается водой. В этой колонне происходит конденсация содержащегося в пирогазе водяного пара. Кроме того, происходит частичное очищение пирогаза от углеводородов тяжелее C_5 . Эта фракция, носящая название **пироконденсата**, состоит в основном из углеводородов $C_5—C_9$ и ароматических углеводородов $C_6—C_8$, снимается с куба колонны и идет на собственный цикл переработки²⁷.

С верха колонны водной отмывки поступает облегченный пирогаз, который содержит главным образом этилен, пропилен, этан, пропан, водород, метан, углекислый газ, бутаны, бутadiен, бутилены, некоторое количество углеводородов $C_5—C_8$, амины и меркаптаны. Именно этот поток считается основным, так как он содержит важнейшие компоненты — олефины.

Дальнейшая обработка пирогаза связана с его разделением на фракции в ходе **ректификации**. Общие принципы этого процесса отражены в разделе 4.1.2. Ранее²⁸ отмечалось, что чем ниже давление, тем ниже температура кипения вещества. Этот принцип, в частности, используется при вакуумной перегонке мазута. И наоборот — чем выше давление, тем выше температура кипения. А поскольку целевые компоненты кипят при глубоко отрицательных температурах (этилен -104°C , пропилен -48°C при нормальных условиях), их выделение при невысоких давлениях представляет сложность и является очень энергозатратным. Поэтому давление пирогаза сильно повышают, чтобы довести температуры кипения его компонентов до технологически приемлемых. Кроме того, пирогаз нуждается в очистке от водорода и метана, что осуществляется путем сжижения всего пирогаза за исключением этих компонентов. Сжижение также осуществляется при высоком давлении.

²⁷ Смесь воды и пироконденсата отправляется в отстойник, где разделяется; вода используется в оборотных циклах, а пироконденсат идет на дальнейшую переработку — выделение отдельных фракций, производство индивидуальных ароматических углеводородов и т. п.

²⁸ См. раздел 2.2.1.

Поэтому после водной отмывки следующей технологической операцией является ступенчатое сжатие пирогаза до высокого давления. Для этого он поступает в блок **компримирования**.

Суть этой операции заключается в ступенчатом повышении давления пирогаза с помощью компрессоров (выполняющих функции, аналогичные насосам). Этот процесс осуществляют поэтапно в силу двух основных факторов. Во-первых, сразу дожать пирогаз до высокого давления одним компрессором трудно, для этого последний должен быть слишком большим, слишком мощным, сложным в монтаже и обслуживании, энергозатратным и малонадежным. Во-вторых, при повышении давления пирогаза часть его компонентов переходит в жидкое состояние. Образуются компоненты пироконденсата, которые ранее выпадали на колонне первичного фракционирования из-за понижения температуры. Их нужно отделять от пирогаза. Сделать это за один раз качественно невозможно. Из этих соображений компримирование пирогаза осуществляют постепенно в несколько ступеней с промежуточным отделением выпадающего пироконденсата.

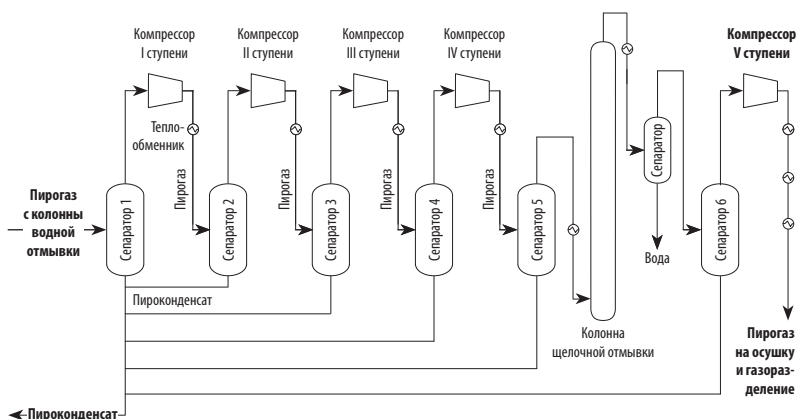


Рис. 39.
Технологическая блок-схема цеха компримирования



Рис. 40.
Общий вид машинного зала цеха компримирования

Цех компримирования представляет собой отдельное двухуровневое здание. На нижнем его уровне расположены **сепараторы**. Это колонные аппараты сравнительно небольших габаритов, в середину которых подается поток газа и встречает на своем пути перегородку, расположенную под углом 45° к направлению движения потока. За счет удара о перегородку происходит частичное удаление из газа увлекаемых им капель жидкости — воды, пиро-конденсата и т. п., — которые падают вниз аппарата. После сепаратора пирогаз поступает на турбокомпрессор, где повышается его давление, но и увеличивается температура. Поэтому после турбоагрегата пирогаз поступает на теплообменник, где охлаждается, после чего — на сепаратор следующей ступени компримирования, где вновь увеличивается давление. Сами турбины компрессоров приводятся в движение паром высокого давления, получаемым на закалочно-испарительных аппаратах после печей пиролиза.



Рис. 41.
Один из турбоагрегатов цеха компримирования

Перед последней ступенью компримирования пирогаз проходит очистку от аминов и серосодержащих соединений. Для этого газ подается в нижнюю часть колонного аппарата, орошаемого раствором каустической соды — NaOH . Очищенный пирогаз снимается с верха колонны и через сепаратор и теплообменник отправляется на финальную ступень компримирования.

Сами компрессоры представляют собой внушительных габаритов машины с мощными корпусами и соединительными элементами, смонтированные на тяжелых основаниях. Частота вращения турбин — 80–90 оборотов в секунду, давление пирогаза на выходе — порядка 38 атмосфер.

После последней ступени компримирования пирогаз идет на финальную осушку от остатков воды. Осушка осуществляется в колонных аппаратах, заполненных специальным адсорбирующим

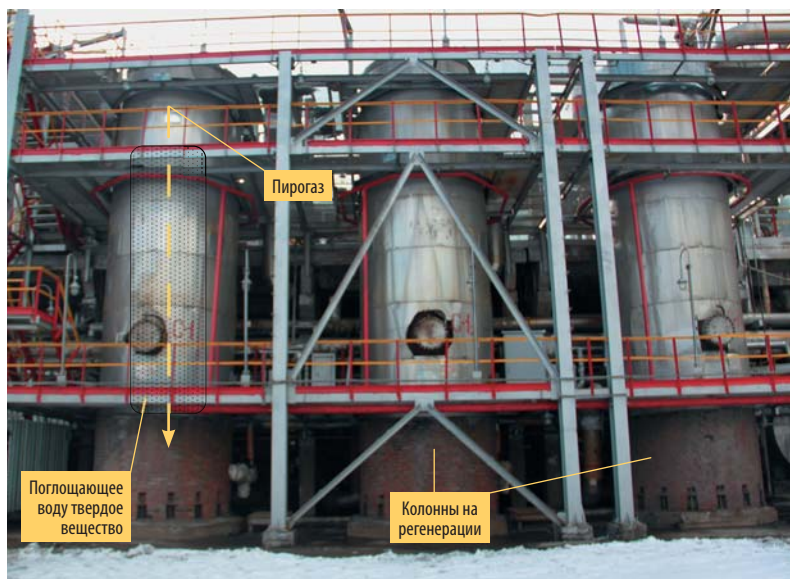


Рис. 42.
Колонны осушения пирогаза

материалом, который поглощает влагу. Колонна осушения, как правило, дублируется, поскольку ее наполнитель требует **регенерации**, то есть периодической дополнительной обработки для восстановления своих свойств. Поэтому на узле осушения пирогаза одна колонна работает, а вторая находится на регенерации, после чего они меняются ролями. Это позволяет вести процесс непрерывно.

После осушки пирогаз подается в блок выделения водорода и метана. Отделение этих легких газов связано со ступенчатым охлаждением пирогаза, который после компримирования находится под высоким давлением. В итоге все компоненты пирогаза превращаются в жидкость, и лишь метан и водород (температуры кипения при нормальных условиях составляют -162°C и -253°C соответственно) остаются в виде газов и легко отделяются от основной части пирогаза.

Охлаждение пирогаза происходит ступенчато в каскаде теплообменных аппаратов. А охлаждающими агентами выступают как раз целевые продукты пиролиза — жидкий этилен и жидкий пропилен²⁹. Напомним, температуры их кипения составляют -104°C и -48°C соответственно при нормальных условиях, поэтому, находясь в жидком состоянии, они имеют сопоставимую температуру. Этого достаточно для сжижения пирогаза и выделения в газообразном виде только легких газов — метана и этана.

Охлаждение пирогаза после блока осушки ступенчато происходит в нескольких теплообменных аппаратах: пирогаз протекает по трубам, окруженным кожухом, через который циркулирует охладитель. С помощью пропилена на каскаде из, например, 4 теплообменников пирогаз охлаждается до -37°C . После этого он подается на сепаратор, который устроен по такому же принципу, что и сепараторы в цехе компримирования, описанные выше. Однако отличие в том, что на первом сепараторе существенная часть пирогаза уже жидкая, поэтому он падает вниз аппарата, частично увлекая легкие газы; основная же часть легких газов уходит вверх: метан, водород, увлекая за собой и часть пирогаза. Получается, что за счет одного сепаратора качественно разделить пирогаз и легкие газы не получается. Для более эффективного разделения и во избежание потерь целевых продуктов циклы охлаждения и отделения несколько раз повторяются, ступенчато снижается и температура,

²⁹ Понятно, что этилен и пропилен для использования в холодильных циклах берутся из товарных потоков комплекса пиролиза. Их сжижение осуществляется также в цехе компримирования, так как основано на физическом принципе, который носит название эффекта Джоуля—Томпсона: при медленном протекании через пористую перегородку или просто трубу малого диаметра («дроссель») под действием постоянной разницы давлений температура газа понижается. Соответственно охлаждение газа происходит в ходе технологического процесса под названием **дросселирование**. Поскольку для реализации эффекта Джоуля—Томпсона нужна постоянная разность давлений газа на входе и выходе из дресселя, а понижение температуры тем значительней, чем выше эта разность, становится понятно, почему для производства жидкого этилена и пропилена опять нужны компрессоры, которые также размещаются в цехе компримирования. Стоит отметить, что турбоагрегаты этиленового и пропиленового холодильных циклов мощнее и оборотистее, чем аналогичные компрессоры для пирогаза.



Рис. 43.
*Один из теплообменных аппаратов блока выделения метана и водорода.
Здесь охлаждающим агентом выступает жидкий этилен, а пирогаз охлаждается
до температуры -55°C*

до которой охлаждается пирогаз. Достижимый предел составляет порядка -70°C .

Поскольку в блоке охлаждения пирогаза задействованы несколько сепараторов, то суммарный поток пирогаза, который идет на дальнейшую переработку, состоит из соответствующего количества потоков с разной температурой и разным составом. Все они отдельными трубопроводами подаются на колонный аппарат, который носит название **деметанизатор**. По своей сути это **ректификационная колонна**, которая и осуществляет финальную очистку пирогаза от остаточного метана и водорода. Она представляет собой высокую колонну относительно небольшого диаметра.



Рис. 44.

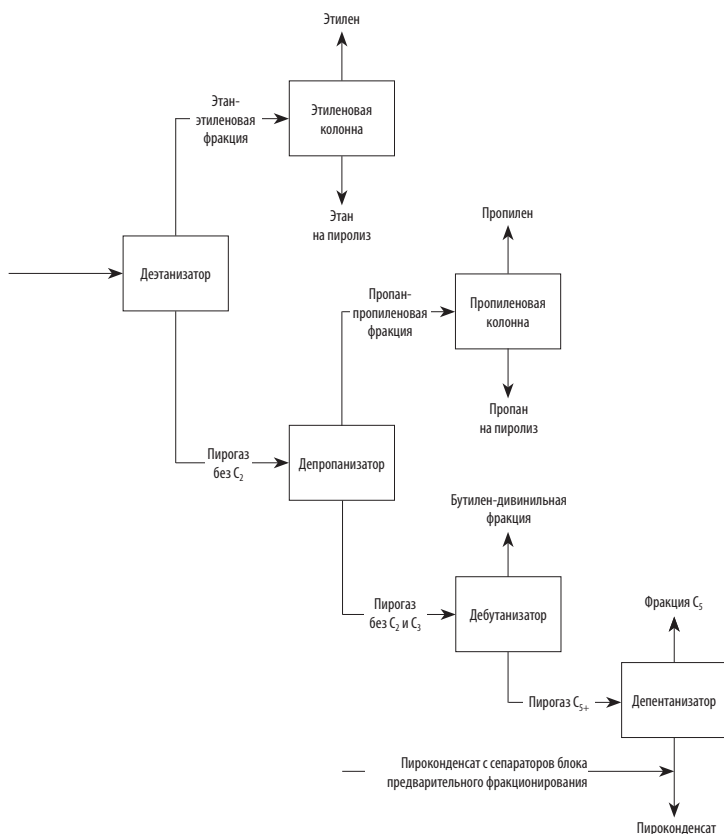
Колонна-деметанизатор слева. Температура в колонне самая низкая в верхней части и повышается к нижней части. Видны три питающих трубопровода, подающих пирогаз трех разных составов и температур с трех сепараторов на три разных по температуре уровня колонны

Итак, на выходе из дегметанизатора пирогаз состоит из целевых продуктов — этилена и пропилена, попутно образовавшихся в ходе пиролиза этана и пропана, фракции C_4 (бутаны, бутилены, бутадиен) и остатков углеводородов C_5 — C_9 . Дальнейшее разделение пирогаза с выделением товарного этилена, пропилена, фракции C_4 , пироконденсата и этана с пропаном (которые повторно идут в печи пиролиза в качестве рецикла) основано на ступенчатой ректификации.

Составные компоненты пирогаза можно сгруппировать по диапазонам температуры кипения:

Этилен	–103,7	Этан-этиленовая фракция
Этан	–88,63	
Пропилен	–47,7	Пропан-пропиленовая фракция
Пропан	–42,1	
Изобутан	–11,73	Фракция C_4
Изобутен	–7	
Бутен-1	–6,3	
Бутадиен	–4,4	
Бутан	–0,5	
транс-Бутен-2	0,9	
цис-Бутен-2	3,7	
Пентан	36,1	Пироконденсат
Пентен-1	30,1	
Гексен-1	63,5	
Гептен-1	93,6	
Бензол	80,1	

Получается, что пирогаз на этом этапе состоит из четырех фракций, температура кипения которых заметно различается, что позволяет эффективно разделить их с помощью ректификации. Соответственно топология оборудования цеха газоразделения — а именно в нем осуществляется дробление пирогаза на компоненты — выглядит следующим образом:



Устройство соответствующих аппаратов примерно одинаково, они различаются только габаритами и режимами работы. На нефтехимическом заводе, как правило, колонные аппараты цеха газоразделения смонтированы один за другим в линию, с тем чтобы минимизировать транспортировку потоков от одной ступени фракционирования до другой. Кроме самих ректификационных колонн цех газоразделения оборудован различными сопутствующими аппаратами: теплообменниками, насосами, колоннами дополнительной очистки, реакторами и т.п., — задача которых — максимальное повысить эффективность разделения пирогаза на компоненты



Рис. 46.
Слева направо: колонны получения товарного пропилена, колонна получения
товарного этилена



Рис. 47.
*Слева колонна получения товарной БДФ,
справа — колонна — вторичный депропанизатор БДФ*

и обеспечить максимальную чистоту и выход целевых продуктов: этилена, пропилена, фракции C_4 , фракции C_5 и пироконденсата.

После выделения и очистки целевые продукты комплекса пиролиза отправляются на продуктовые склады хранения. В зависимости от технологической схемы завода некоторые компоненты могут без складирования отправляться на дальнейшую переработку. Например, пироконденсат — на производство ароматических соединений, фракция C_4 — для получения бутадиена и изобутилена, а фракция C_5 даже может возвращаться на пиролиз в виде рецикла. Главными же продуктами являются этилен и пропилен, которые накапливаются в изотермических хранилищах перед тем, как отправиться на следующий передел — полимеризацию.



Рис. 48.
Слева и в центре — каскад выделения пропан-пропиленовой фракции,
справа — колонна — вторичный деэтанизатор пропан-пропиленовой фракции

4.2.3. Производство полиэтилена

Этилен — наиболее тоннажный нефтехимический продукт в мире, а потому может считаться главным продуктом комплекса пиролиза. Более половины всего производимого этилена отправляется на получение его полимера — полиэтилена. Поэтому на большинстве крупных нефтехимических заводов России этилен из хранилищ отправляется на полимеризацию. Как уже отмечалось выше, существует два основных вида этого полимера — полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и полиэтилен высокого давления (ПЭВД), причем большая часть российских заводов выпускает ПЭВД. Поэтому рассмотрим более подробно техническое оснащение именно такого производства.

Из парка хранения этилен насосами по трубопроводам перекачивается в цех полимеризации. Как правило, этот цех располагается по соседству с комплексом пиролиза, чтобы снизить дистанцию транспорта этилена.

Напомним, ПЭВД получается из этилена при высоком давлении, а в качестве **инициатора** могут использоваться как обычный кислород, так и специальные добавки (органические пероксиды). Поэтому на первом этапе в сырьевой этилен в определенных концентрациях вводят кислород (если именно он используется в качестве инициатора), а также смешивают его с непрореагировавшим этиленом, ранее уже введенным в реакцию. Эта операция осуществляется в емкостях, которые носят название ресиверов. Второй задачей ресиверов является сглаживание возможных

скачков давления газа перед подачей на следующие технологические операции.

Нам уже известно, что для проведения реакции полимеризации давление этилена следует увеличить до очень существенных значений — более 2000 атмосфер. Поэтому второй технологической операцией, которую претерпевает этилен, является **компримирование**. Производство ПЭВД оснащено собственным участком компримирования, который, как и в составе комплекса пиролиза, расположен в отдельном здании. Как и в случае компримирования пирогаза (см. выше) на комплексе пиролиза, требуемое давление этилена достигается в несколько стадий на компрессорных аппаратах промежуточного и реакционного давления.



Рис. 49.
Ресиверы на производстве ПЭВД. На заднем плане — здание цеха
компримирования этилена



Рис. 50.
Этиленовый компрессор

С компрессоров реакционного давления этилен после подогрева подается в реактор. Сегодня большинство реакторов полимеризации этилена при высоком давлении представляют собой трубопровод протяженностью 1–3 км, для компактности уложенный в слои. Стенки трубопровода выполняются из стали оружейных марок, чтобы выдерживать высокие давление и температуру. Поскольку реакция полимеризации этилена является **экзотермической**, то есть протекает с выделением большого количества тепла, требуется постоянный отвод его излишков от реактора. Это достигается за счет рубашки, окружающей трубу реактора по всей его длине, по которой под давлением циркулирует перегретая до 180—200°C вода³⁰. В реакционной зоне поддерживается, таким образом, температура в 300—320°C.

³⁰ Очевидно, что при обычных условиях воду нельзя нагреть до 180–200°C — она раньше выкипит. Поэтому воду доводят до нужной температуры под давлением: как мы уже знаем, при повышении давления температура кипения вещества увеличивается.



Рис. 51.
 Реактор полимеризации этилена высокого давления.
 Хорошо виден защитный экран



Рис. 52.
 Теплообменные аппараты, через которые проходит ВГВД



Рис. 53–54.
Вверху — аппарат грануляции
полиэтилена. Хорошо виден
теплоизолирующий кожух
электродвигателя. Внизу — гранулы
полиэтилена после нарезки

Реактор делится на 3 зоны, в начало каждой из них с компрессора реакционного давления подается сырьевой этилен. Также в начало каждой зоны вводят **инициаторы** в том случае, если ими выступают синтетические вещества, например органические пероксиды.

Поскольку в реакторе получения ПЭВД применяются очень высокие давления и температуры, этот объект является потенциально очень опасным. Поэтому уложенный в слои реактор обычно обносят по периметру защитным экраном из железобетона, который призван сни-

зить возможный ущерб при взрыве или другом негативном развитии аварийных событий.

Полиэтилен образуется в реакторе в виде расплава и растекается вдоль стенок. Этот расплав вместе с частью непрореагировавшего этилена периодически выпускается из реактора с помощью быстроедействующего клапана. Давление в этой этилен-полиэтиленовой смеси после выхода из реактора падает до 250–300 атмосфер. Для разделения она подается на так называемый сепаратор промежуточного давления, который представляет собой емкостной аппарат, куда подается поток этилена и капелек расплава полиэтилена и встречает на своем пути сетчатую перегородку. Поток этилена уходит верхом (этот поток имеет название **возвратного газа высокого давления, ВГВД**), а вниз стекает полиэтилен.

Понятно, что эффективность разделения на этом первом этапе невысока: отходящий этилен уносит с собой так называемый **низкомолекулярный полиэтилен** — полимер, имеющий относительно короткие молекулярные цепи, а потому особого товарного значения не имеющий. В свою очередь, стекающие вниз аппарата капли полиэтилена уносят растворенный в них остаточный этилен.

Поэтому оба этих потока (ВГВД и расплав полиэтилена) отправляются на дополнительную очистку. ВГВД ступенчато охлаждается и отделяется от низкомолекулярного полиэтилена, после чего вновь отправляется в реакцию, смешиваясь со свежим этиленом из хранилищ.

В свою очередь, расплав полиэтилена поступает на второй сепаратор. Рабочее давление этого аппарата ниже, поэтому из капелек расплава выкипают дополнительные порции этилена, который собирается и также после охлаждения и очистки от низкомолекулярного полиэтилена отправляется вновь в реакцию (этот поток носит название **возвратного газа низкого давления, ВГНД**).

Все последующие операции с полимером связаны с его чисткой, сушкой, превращением в привычные гранулы, упаковкой и отгруз-



Рис. 55.
Товарные бункеры полиэтилена высокого давления



Рис. 56.
Склад готовой продукции. Расфасованный полиэтилен складируется на деревянные поддоны для удобства работы вилочных погрузчиков



Рис. 57.

Грузовой автомобиль у складского «причала», который позволяет вилочному погрузчику завозить поддоны с мешками прямо в кузов фуры

кой. Как правило, все эти операции выполняются в одном отдельно стоящем здании. С сепаратора низкого давления туда приходит расплав полиэтилена, после чего отправляется на **экструдер**. Этот аппарат по принципу своего действия очень похож на привычную мясорубку: вращающимся **шнеком** (то есть винтом с широким ходом зубцов) расплав полимера подается к решетке с многочисленными отверстиями, через которые полиэтилен продавливается в виде длинных тонких нитей. Они охлаждаются водой, а затем нити ножами режутся на гранулы.

Поскольку гранулы образуются во влажной среде, они требуют осушки. Поэтому **пневмотранспортом** (гранулы двигаются по трубопроводам в сильном потоке воздуха) они направляются на сушильные аппараты, после чего загружаются в один или несколько бункеров, которые носят название анализных. Это высокие и узкие цилиндрические емкости, в нижней части которых предусмотрен клапан для забора образцов получившегося материала. Бункеры но-

сят такое название, потому что их главная задача — промежуточное хранение полиэтилена на период исследования его свойств. Отобранные пробы отправляются в заводскую лабораторию, где устанавливаются четкие параметры получившейся партии. Если в режиме работы реактора произошли какие-то сбои и получившийся продукт не отвечает требованиям стандартов или запросам заказчика, из анализаторных бункеров партию перегружают в хранилище некондиционного продукта. Если же параметры материала удовлетворяют тем или иным требованиям, партия из анализаторного бункера перегружается в так называемый бункер-смеситель. Дело в том, что при работе реактора полимеризации возможны незначительные периодические отклонения от заданного режима работы (эти отклонения обычно носят случайный характер и почти не поддаются контролю). Если бы партии, накапливаемые в анализаторных бункерах, не перемешивались, то получалось бы, что по всей высоте бункеров свойства материала незначительно изменялись, что недопустимо. Задача бункера-смесителя — перемешать слои и добиться равномерного статистического распределения свойств полиэтилена во всем объеме для получения однородной по параметрам партии.

Из бункера-смесителя полиэтилен отправляется в товарные бункеры. На всех заводах их обычно несколько — для того, чтобы была возможность раздельного хранения партий различных марок и свойств, которые определяются режимом работы реактора. Из товарных бункеров полиэтилен или отправляется на фасовку, или же идет на производство каких-то композитов на его основе (если на заводе предусмотрено такое оборудование).

Расфасованный продукт отправляется на склад. Обычно он локализован таким образом, чтобы из одного помещения была возможна погрузка упакованного материала как на железнодорожный транспорт — для этого к складу подходит ветка, — так и на автомобильный транспорт — для этого склад должен быть снабжен своего рода «причалами», к которым автофура может подъехать кормой для более удобной погрузки.

4.2.4. Производство полипропилена

Вторым по важности продуктом комплекса пиролиза после этилена является пропилен, который в большинстве случаев отправляется на полимеризацию для получения полипропилена.

Из хранилищ комплекса пиролиза пропилен насосами по трубопроводу направляется в цех полимеризации. Стоит сказать, что чаще всего принцип получения полипропилена кардинально отличается от принципа синтеза ПЭВД — в качестве реакторов используются большие емкости, а сам процесс идет в растворе при невысоких температуре и давлении. Кроме того, обычно цех полимеризации пропилена располагает не одним-двумя, а несколькими однотипными реакторами, которые могут работать как последовательно (то есть реакционная масса поочередно попадает из одного реактора в другой), либо параллельно (то есть реакции идут одновременно в нескольких реакторах). В первом случае достигается более высокая **конверсия**³¹ сырья, которая ступенчато возрастает от реактора к реактору. Однако в этом случае производительность всей линии ограничена производительностью одного реактора. Привычная аналогия тут проста: одна работающая касса в метрополитене за один «подход» может продать билет только одному человеку, какой бы длинной ни была очередь. Если реакторы работают параллельно, то при относительно невысокой **конверсии** достигает высокая производительность, ко-

³¹ Выражения **конверсия сырья** или **степень конверсии сырья** в химической реакции означает степень его превращения в целевой продукт. Измеряется в %. Например, выражение «конверсия пропилена составляет 90%» означает, что 90% запущенного в реактор пропилена превратилось в продукт — полипропилен, а 10% пропилена не вступило в реакцию и повторно отправляется в реактор.

торая измеряется суммарной производительностью всех реакторов. Иными словами, например, четыре одновременно работающие кас-сы могут за один «подход» обслужить четырех человек.

На практике часто используется компромиссный вариант, когда два или более реактора работают параллельно, при этом поочередно (когда приходит время) перегружают реакционную массу в следующий реактор (он носит название **реактора дополимеризации**). Таким образом достигается как приемлемая производительность, так и высокая степень конверсии.

Как бы то ни было, принцип работы всех реакторов, за исключением небольших деталей, одинаков, поэтому рассмотрим наиболее простую схему с одним реактором.

Реактор полимеризации пропилена обычно смонтирован внутри отдельного здания так, что верхняя часть реактора находится на одном этаже, а нижняя — на другом (все остальные реакторы размещаются аналогичным образом в этом же здании). Реактор представляет собой цилиндрическую емкость большой вместимости, которая окружена рубашкой, где циркулирует вода, отводящая избыточное тепло. Реактор оборудован мешалкой и этим напоминает бытовой миксер. Кроме того, к реактору подведены трубопроводы, по которым подходят сырье и другие необходимые компоненты, он снабжен контрольно-измерительной и управляющей аппаратурой.

Как уже говорилось в разделе 3.2, производство высококачественного полипропилена возможно только с применением специальных катализаторов **стереоспецифической** полимеризации. Поэтому наряду с сырьем в реактор вводится в определенной концентрации так называемый **катализаторный** комплекс — специальная смесь, содержащая растворитель, сам катализатор и ряд вспомогательных веществ. Часто производство катализаторного комплекса осуществляется прямо на предприятии. Кроме того, в реактор загружается углеводородный растворитель, в котором будет идти реакция. Обычно это жидкость с невысокой температурой кипения, например гептан

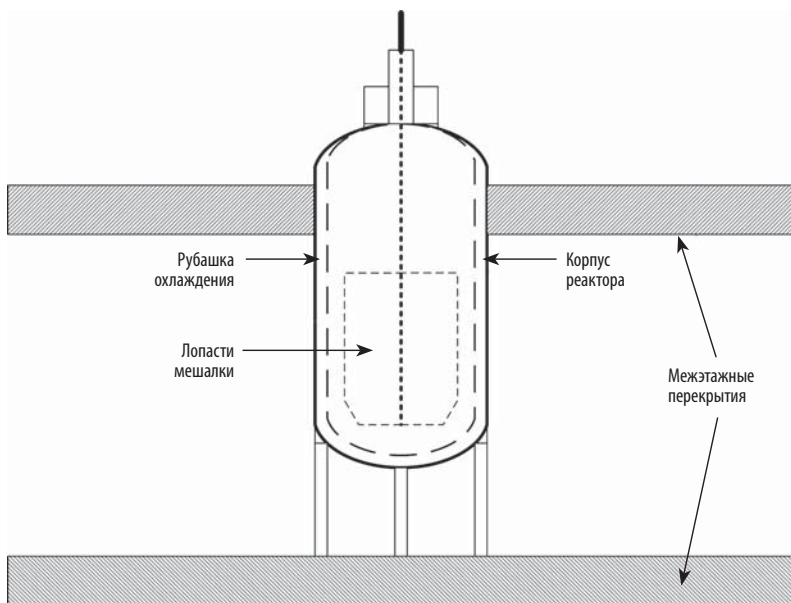


Рис. 58.
Схема реактора полимеризации пропилена

или похожие углеводородные смеси. Также в систему подают водород. Его задача — прекращать рост полимерных цепей при достижении ими определенной заданной длины, то есть **молекулярной массы**³².

Реакция идет с выделением тепла, которое отводится циркулирующей по рубашке реактора водой. Скорость ее циркуляции подбирается так, чтобы температура системы оставалась на уровне 70—80°C. Давление в реакторе поддерживается на уровне 4–7 атмосфер. Причем реактор находится, как говорят, **под азотным дыханием**. Это означает, что в самом реакторе отсутствует воздух, вместо которого система заполняется азотом. Азот в отличие от кислорода не является окислителем и достаточно химически инертен. Его использование связано с тем, что применяемый в реакции синтеза стереоре-

³² Аналогичную роль при синтезе ПЭПД играет вводимый в реактор пропилен.



*Рис 59–60.
Реактор полимеризации
пропилена. Доступ
к верхней части (вверху)
и основанию (внизу)
осуществляется
с разных этажей цеха*

Рис. 61.
Отбор пробы порошка
полипропилена из аналитического
бункера



гулярного полипропилена катализатор неустойчив в присутствии кислорода (то есть при наличии в системе воздуха) и разрушается, теряя свои свойства. Кроме того, сам получающийся в системе полипропилен при нагревании достаточно чувствителен к кислороду и окисляется. Полипропилен образуется в виде очень мелкого порошка, почти нерастворимого в используемом растворителе.

После реактора (будь то первичный реактор или реактор дополимеризации) вся смесь отправляется на дегазацию в отдельную емкость, в которой поддерживается низкое давление — меньше 1 атмосферы. При таком давлении растворенный непрореагировавший пропилен выкипает из растворителя и удаляются другие содержащиеся в смеси газы. Кроме того, в этой емкости осуществляется операция под названием «разложение катализаторного комплекса». Суть ее заключается в добавлении в емкость спирта, с которым катализатор реагирует и разлагается, превращаясь в неактивные водорастворимые вещества. После этой операции смесь отправляется в следующую емкость, которая по устройству похожа на сам реактор. Здесь ее перемешивают с водой, в которую переходят продукты разложения катализатора. Получается смесь, состоящая из углеводородного растворителя со взвесью порошка полипропилена и воды, в ко-

торой растворены продукты разложения, а также спиртов. Эту смесь отправляют в отстойник — вертикальную емкость, где две фазы расслаиваются: более легкий углеводородный растворитель с порошком полипропилена оказывается сверху, а вода — снизу. Это позволяет отделить воду от растворителя с целевым продуктом. Далее углеводородный растворитель со взвесью порошка полипропилена идет на **центрифугу**. Центрифуга по своему устройству и принципу работы похожа на барабан стиральной машины: за счет вращения более тяжелые частицы центробежной силой отбрасываются к периферии барабана, а более легкие (в нашем случае растворитель) остаются ближе к оси вращения. Таким образом удается отделить порошок полипропилена от растворителя.

Полученный порошок полипропилена при этом далек от «товарного вида». Он остается влажным как от воды, так и от микрокапелек углеводородного растворителя. Поэтому далее порошок в несколько этапов сушится. Порошок полипропилена подхватывается направленным снизу вверх потоком горячего азота (воздух использовать нельзя по указанной выше причине — неустойчивости полипропилена к кислороду) и увлекается в верхнюю часть сушилки, откуда перетекает в соседнюю емкость. В ней поток азота уходит вверх, а сухой порошок полипропилена под собственной тяжестью ссыпается вниз. Полученный таким образом порошок полипропилена накапливается в нескольких бункерах, которые, как и в случае с ПЭВД, носят название анализных. Оттуда осуществляется периодический отбор проб для исследования свойств полученного материала.

На этом заканчивается функционал цеха полимеризации пропилена. Полученный продукт — порошок полипропилена — еще не является товарным. Для того чтобы он был готов отправиться к потребителю, в полипропилен необходимо ввести ряд добавок, а также превратить его в привычные круглые гранулы. Поэтому из анализных бункеров в случае соответствия параметров материала требуемым значениям порошок отправляется на промежуточное хранение в **силоса** (бункеры) большой емкости, а оттуда в соседнее здание — на установку гранулирования.



Рис 62.
14 гомогенизаторов установки гранулирования
полипропилена смонтированы в 2 ряда



Рис. 63.
Товарные бункеры производства полипропилена

Из бункеров хранения порошок отправляется на ряд **экструдеров**, где при нагревании превращается в расплав. В этот расплав вводятся требуемые спецификациями определенных марок добавки — антиоксиданты, светостабилизаторы, термостабилизаторы, красители, антациды, осветлители и т. п. Комбинация и дозировка этих веществ могут различаться в зависимости от производимой в данный момент марки полипропилена. После введения добавок расплав продавливается через узкое отверстие — **фильеру**, — из которого выходит в виде тонкой нити. Нить погружается в воду, охлаждается и ножами режется на гранулы. Поток воды гранулы направляются на ступенчатую сушику, после чего поступают на так называемое вибросито — устройство, которое путем просеивания гранул через сито с определенным размером ячеек отбирает гранулы стандартного размера. Гранулы меньшего или большего диаметра удаляются и накапливаются в хранилище некондиционного материала.

Далее потоком воздуха (после введения стабилизаторов влияние на полипропилен воздуха и температуры уже не критично) стандартные гранулы направляются на **гомогенизацию**. Задача этой операции аналогична гомогенизации в случае ПЭВД и описана выше. Гомогенизаторы представляют собой высокие цилиндрические бункеры, обычно смонтированные группой. При заполнении одного гомогенизатора начинает заполняться следующий, а первый перегружает полипропилен в товарные бункеры.

Товарные бункеры имеют еще большую вместимость, чем гомогенизаторы и способны накапливать крупные объемы. Из товарных бункеров полипропилен самотеком ссыпается на линию расфасовки, где автоматически взвешивается и упаковывается в мешки.

Упакованный в мешки полипропилен размещается на складе, который, как и в случае с ПЭНД, как правило, может осуществлять погрузку продукции как на автомобильный транспорт, так и в железнодорожные вагоны, для чего к складу проложена ветка.

4.2.5. Вспомогательные цеха и производства

Помимо основных участков и блоков, которые мы рассмотрели, на нефтехимическом заводе есть еще ряд цехов, задача которых обеспечивать производственную деятельность предприятия. Это, например, железнодорожный цех, ремонтный цех, производство технических газов и т.п. Часто предприятия выводят эти подразделения на аутсорсинг — то есть передают в собственность и управление сторонним компаниям, с которыми затем заключают долгосрочные договора на оказание соответствующих услуг. Такая политика позволяет заводу концентрироваться на основной деятельности и в какой-то степени повышать свою эффективность. Однако так или иначе вспомогательные цеха и производства являются неотъемлемой и необходимой частью нефтехимического предприятия.

Например, важнейшей частью завода является **железнодорожный цех**. Из сказанного выше понятно: как получение сырья, так и отгрузка готовой продукции осуществляются железнодорожным транспортом. Для этого к ключевым производственным цехам завода подведены пути, а общая их протяженность может достигать десятков и даже сотен километров только внутри заводской территории. Разумеется, эта инфраструктура оборудована всеми необходимыми атрибутами путевого хозяйства: стрелками, разъездами, сортировочными горками, депо, ремонтными подразделениями, участками промывки вагонов, сигнальной аппаратурой и системами связи. Управление и поддержанием в работоспособном состоянии всего этого обширного комплекса занимается железнодорожный цех. Ранее при описании операций по приему сырья на железной дороге

и его хранению мы ничего не сказали о том, как же осуществляется измерение поступивших на завод объемов. А ведь это крайне необходимо знать как для планирования производства, так и для учета и ведения хозяйственных отношений с поставщиками.

Операция по измерению массы поступающего на завод сырья находится, как правило, в ведении железнодорожного цеха. Для этого используются вагонные весы. Вагон-цистерна заезжает на эти весы, и таким образом измеряется ее вес, в который входит вес тары вагона, то есть пустой, ненагруженной цистерны, и вес находящегося в ней сырья. Тара вагона является фиксированной величиной, зачастую она указана прямо на борту цистерны. Вычитанием веса тары вагона из измеренного на весах общего веса определяется масса находящегося в ней сырья. Согласитесь, достаточно простая операция. Однако это процесс очень ответственный, ведь речь идет о вагонах с содержимым повышенной опасности. Взвешивание вагонов и определение массы поступившей на завод партии сырья требуют специального порядка, организацию которого и осуществляет железнодорожный цех.

Одним из наиболее значимых подразделений нефтехимического завода является ремонтный цех. Может показаться, что ремонтные цеха характерны только для возрастных отечественных предприятий, где постоянно все ломается. Это далеко не так. Приведем пример. Допустим, вы купили новый автомобиль. Даже если вам повезет и вы в первый год его использования не попадете в аварию и у вас ничего не сломается, то пару раз за это время вы все равно приедете в автосервис, чтобы поменять масло, воздушный и топливный фильтр, то есть пройдете плановое техническое обслуживание, а перед зимним сезоном смените комплект шин. Однако возможны и разные неприятности: пробитое колесо на плохой дороге, нагар на свечах от некачественного топлива и т. п. Если же вы используете автомобиль, скажем, десятилетнего возраста, то периодический ремонт неизбежен. Это не значит, что ваш автомобиль плох или ненадежен — ведь вы его с успехом эксплуатируете, это значит лишь, что ресурс тех или иных деталей исчерпан и они требуют замены.

Нефтехимический завод — технический организм, в миллионы раз более сложный, чем автомобиль. Значительно большее количество деталей вызывает необходимость организации ремонтных работ. Кроме того, надо понимать, что условия, в которых эксплуатируется, например, турбоагрегат последней ступени этиленового холодильного цикла, неизмеримо более жесткие, чем те условия, в которых эксплуатируется автомобиль. А ведь материал, из которого изготовлены детали, в обоих случаях одинаков — это сталь. Поэтому износ механизмов на нефтехимических заводах происходит значительно быстрее, чем в автомобиле.

Все это требует наличия постоянно действующего «автосервиса», который бы следил за состоянием узлов и агрегатов и занимался перманентным их ремонтом. Таким «автосервисом» является ремонтный цех. В его задачи входит как мелкий ремонт отдельных деталей, таких, как, например, запорные вентили, так и плановый или капитальный ремонт колонного оборудования тех или иных установок. Кстати, примерно раз в год на всех нефтехимических предприятиях происходят **плановые остановочные ремонты**. Это означает, что работа основных производственных установок останавливается (или поддерживается на минимальном уровне, который необходим для обеспечения работоспособности и безопасности), а ремонтный цех и иногда привлеченные подрядчики осуществляют своего рода техническое обслуживание. Производятся проверка состояния всего оборудования, ремонт изношенных деталей и механизмов, иногда — замена пришедших в негодность. Кроме того, как и в случае с автомобилем, заводу требуется «замена масла», то есть обновление смазочных жидкостей во всех агрегатах с движущимися частями: компрессорах, турбинах, насосах, задвижках и т. п. Обычно плановый ремонт длится 2–4 недели.

Кроме того, заводы время от времени встают на **капитальный ремонт**. Если в случае с автомобилем капитальный ремонт обычно происходит после отказа какого-нибудь важного узла — двигателя, коробки передач, редуктора, — то в случае с нефтехимическим заводом капитальный ремонт носит, как правило, предупреждающий характер, но также связан с более масштабными работами и мо-



Рис. 64.
Слой накипи на внутренней
поверхности трубопровода.
Заметно, насколько сильно
уменьшилось сечение трубы

дернизацией тех или иных узлов. Например, с заменой внутренних устройств колонн (тарелок, насадок, колпачков, сливных устройств) на новые и более эффективные; переобвязкой колонн и аппаратов новыми трубопроводами; заменой теплоизоляции труб и агрегатов на свежую и также более эффективную; обновлением теплообменников, совершенствованием запорно-измерительной аппаратуры, электросетей и т.п. Кроме производственного оборудования в ремонте время от времени нуждается и заводская инфраструктура: здания, сооружения, эстакады, заборы, ворота, дороги, системы освещения и отопления помещений, системы вентиляции и т.п. Такие работы зачастую выполняются специализированными подрядными организациями, но в плотном взаимодействии с ремонтным подразделением завода. На ремонтный цех ложится также работа по устранению последствий аварийных ситуаций и инцидентов, если такие имели место, что, к несчастью, изредка случается.

Работа ремонтного цеха внешне не заметна, однако она носит масштабный и постоянный характер. Поэтому ремонтный цех является важнейшей частью нефтехимического завода, обеспечивающей его бесперебойную и безопасную работу.

Помимо сырья, топлива и электричества нефтехимический завод постоянно и в больших количествах потребляет воду. Казалось бы, какие проблемы с водой — ее много, забор можно осуществлять из естественных водоемов, а после очистки возвращать обратно. Од-

нако на практике все не так просто. Большая часть потребляемой нефтехимическим заводом воды должна быть специальным образом подготовлена — проведена ее **деминерализация**. Для чего это нужно? Приведем бытовой пример: при эксплуатации чайника, будь то обычный или электрический, со временем мы сталкиваемся с тем, что его дно и боковые стенки покрываются белым налетом — накипью. Ее образование связано с содержащимися в воде солями (то есть вода, как говорят, «жесткая»), которые при кипении разлагаются, оставляя нерастворимый осадок. Он-то и откладывается на дне чайника. Со временем этот слой растет и утолщается, а его удаление порой возможно только механическим способом.

Теперь представим себе, сколько таких «чайников» на нефтехимическом предприятии? Достаточно вспомнить пар высокого давления, образующийся в закально-испарительных аппаратах при охлаждении пирогаза. Паровые контуры на заводах очень протяженны и сложны, они включают сотни километров трубопроводов, теплообменники, котлы, пароперегреватели, а сам пар используется и в процессе пиролиза, и для приведения в движение турбин компрессоров и т.д. Если бы для получения пара использовалась обычная вода, то достаточно быстро все трубопроводы и аппараты, по которым циркулирует пар, забились бы накипью, что привело бы к сужению сечения трубопровода, возрастанию скоростей потоков, нарушению режимов работы оборудования, снижению эффективности теплообмена, а при закупорке трубопроводов — к взрыву.

Причем, как мы уже сказали, удаление накипи зачастую возможно только механически, а значит, для борьбы с ней пришлось бы время от времени разбирать ползавода. Поэтому проще использовать воду, которая бы не давала накипи. Для этого нефтехимические заводы потребляют **деминерализованную воду** («демвода» на профессиональном языке), а установки ее производства являются неотъемлемой частью предприятия.

Как было сказано выше, причина возникновения накипи — содержащиеся в воде в растворенном виде минеральные соли, такие как, на-

пример, карбонат кальция. Однако при производстве демводы происходит удаление вообще всех минеральных веществ из воды. Это достигается за счет пропуска обычной природной воды через фильтры, наполненные **ионообменными смолами**. Ионообменные смолы — синтетические полимерные вещества обычно пористой структуры, которые способны задерживать **анионы и катионы** за счет обменных реакций. Как известно, минеральные вещества в воде находятся в диссоциированном состоянии. То есть, например, при растворении в воде обычной поваренной соли NaCl происходит распад (а точнее, **электролитическая диссоциация**) этой молекулы на заряженные частицы — катион Na^+ и анион Cl^- . При пропуске такого раствора через ионообменные смолы эти заряженные частицы будут задерживаться, а на выходе будет содержаться чистая вода, уже не содержащая соли. По такому принципу работают установки получения деминерализованной воды, последовательно пропуская воду из естественных источников — рек, озер, водохранилищ, скважин — через серию фильтров со смолами тех или иных видов для удержания заряженных частиц различной природы. Кроме того, на этих установках производится очистка воды от твердых примесей — песка, грязи, растений и т.п., частичное удаление органических веществ.

Понятно, что для нужд производства требуется огромное количество воды, поэтому установки по производству демводы рассчитаны на большую производительность и занимают большие площади. Например, проектная мощность по сырой воде (речной, например) установки демводы для типичного российского комплекса пиролиза ЭП-300 составляет 250 тонн в час, а мощность по производству готовой деминерализованной воды — 450 тонн в час, поскольку на этой же установке происходит очистка и подготовка возвращающегося из процесса конденсата. Это значит, что за год через установку проходит более 2 миллионов тонн речной воды! А площадь, занимаемая установкой производства демводы и очистки конденсата, сопоставима с площадью, на которой располагается комплекс пиролиза вместе с цехом компримирования и цехом газоразделения.



Рис. 65.
Установка получения деминерализованной воды. Водяной пар поднимается над градирнями, где происходит охлаждение горячего конденсата за счет температуры окружающей среды

Если внимательно проанализировать описанные выше процессы получения полиэтилена и полипропилена из олефинов, можно заметить, что расходными материалами в этих реакциях являются не только сырье и катализаторы, но и неуглеводородные газы. В случае с полиэтиленом это кислород, в случае с полипропиленом — азот. Эти газы потребляются заводом постоянно, а для их производства требуется специальное подразделение — цех технологических газов. Часто эта функция завода также выводится на аутсорсинг. Технологии получения технических газов различны, основными же являются две, и обе они используют в качестве сырья атмосферный воздух. Первая технология основана на тех же принципах, что и, например, разделение пирогаза в цехе газофракционирования: воздух сжимают, сжижают, после чего подвергают низкотемпературной ректификации с выделением индивидуальных компонентов. Иногда процесс реализуется проще: воздух постепенно охлаждают и ступенчато отделяют на сепараторах сконденсировавшиеся жидкие газы. При относительно небольших расходах азота и кислорода применяется мембран-

ная технология: воздух продавливается через специальные мембраны, которые задерживают один газ и свободно пропускают другой.

Конечной точкой всех производственных процессов на нефтехимическом заводе являются **очистные сооружения**. Их задача — очищать и делать безвредными для окружающей среды промышленные сточные воды предприятия. Обычно стоки нефтехимического завода загрязнены углеводородами, маслами, спиртами, продуктами разложения катализаторов и т.п. Для очистки стоков используется несколько методик. Твердые вещества отделяются фильтрованием или же просто отстаиванием воды в больших емкостях. Несмешиваемые с водой взвешенные частицы, углеводороды, некоторые органические вещества удаляют флотационными методами — загрязненная вода перемешивается в больших емкостях вместе со специальными реагентами, которые заставляют капли, например, масла скапливаться на поверхности воды. Со временем практически все загрязняющие вещества оказываются на поверхности. Специальный вращающийся поплавок как бы сгребает поверхностный слой и сгоняет в бункер, а вода сливается из нижней части емкости и отправляется на следующий этап очистки. Таковым может быть биологическая очистка, суть которой заключается в переработке некоторых органических и неорганических (азот, фосфор) соединений за счет их поедания бактериями и микроорганизмами. Продукты жизнедеятельности бактерий обычно не представляют опасности и либо осаждаются на дно резервуара, либо всплывают и собираются поплавками с поверхности. В ряде случаев применяются и другие методы очистки. Финальным же этапом является дезинфекция воды за счет облучения ультрафиолетом. Очищенные таким образом стоки не представляют более опасности для окружающей среды и человека. Современные технологии очистки сточных вод нефтехимических предприятий порой настолько эффективны, что сбрасываемая вода оказывается чище и безопаснее, чем вода, которую завод потребляет из реки или скважины. В заключение можно отметить, что достаточно часто очистные сооружения нефтехимических предприятий обслуживают не только их, но и соседние заводы и даже проводят очистку стоков близлежащих городов.

Глоссарий

Азотное дыхание — метод обеспечения в ходе проведения реакции устойчивости веществ, чувствительных к кислороду и влаге, путем заполнения реакционного сосуда азотом.

Алканы (парафины, предельные углеводороды, насыщенные углеводороды) — ряд нециклических углеводородов, не содержащих двойных или тройных связей. Родоначалником гомологического ряда алканов является метан, последующие члены ряда (этан, пропан, бутан, пентан и т.д.) получают добавлением к нему CH_2 -группы. Общая формула ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Алкены (непредельные углеводороды, ненасыщенные углеводороды, олефины) — ряд нециклических углеводородов, содержащих двойные связи. Простейший член ряда этилен содержит два атома углерода. Далее следуют пропилен, бутилены и т.д. Общая формула ряда C_nH_{2n} .

Алкилирование — процесс введения углеводородного заместителя в органическую молекулу. Применяется, например, при производстве этилбензола: в этом случае бензол алкилируют этиленом.

Аморфное состояние — состояние вещества, при котором не возникает кристаллической структуры, а упорядоченность проявляется только в ближнем окружении той или иной молекулы. Иными словами, аморфное тело представляет собой как бы смесь микрокристаллов. Аморфными телами являются стекла, смолы, клеи и т.п.

Ароматические углеводороды — органические соединения, содержащие в своей структуре цикл с сопряженными двойными связями. В нефтехимической промышленности под этим названием обычно подразумевают бензол, толуол и ксилолы (орто-, мета- и пара-).

Атактический полимер — полимер, у которого ориентация боковых фрагментов молекулярной цепи относительно оси цепи и друг друга носит хаотический характер.

Бензин газовый стабильный, БГС — продукт стабилизации газового конденсата. Смесь жидких углеводородов различного строения, представляющих собой бензин-керосиновые фракции нефти.

Бутан-бутиленовая фракция (ББФ) — газообразный продукт процесса каталитического крекинга, содержащий нормальные (неразветвленные) алканы и олефины с числом атомов углерода 4.

Вакуумная перегонка — технологический процесс разделения нефтяных углеводородных смесей на компоненты при пониженном давлении, основанный на различии в температурах их кипения. Использование пониженного давления позволяет снизить температуру кипения компонентов, поскольку при атмосферном давлении тяжелые компоненты разлагаются раньше, чем выкипают. Вакуумная перегонка используется для более тонкого разделения остатков атмосферной перегонки (мазута). Ее продуктами являются газойли и остатки (например, гудрон). Вакуумные газойли используются как компоненты дизельного топлива, а также как сырье для процесса каталитического крекинга и ряда других.

Верх ректификационной колонны — зона ректификационного колонного аппарата, где паровая фаза состоит преимущественно из низкокипящего компонента.

Вулканизация — процесс образования резины из каучука под действием вулканизирующих агентов, например серы. Заключается в поперечной «сшивке» полимерных цепочек каучука между собой в единую пространственную сетку.

Высокоэластичное состояние — состояние, в которое переходит твердый полимер при нагревании. Характеризуется способностью полимера в таком состоянии обратимо деформироваться при наложении небольшой нагрузки.

Вязкотекучее состояние — состояние, в которое переходит высокоэластичный полимер при нагревании. В этом состоянии полимеры могут течь.

Газгольдер — название резервуара для хранения газообразных веществ.

Газификация — комплекс мероприятий по снабжению потребителей (промышленность, энергетика, домовладения) природным газом, доставляемым по трубопроводам.

Газовый конденсат — жидкие углеводороды различного строения, которые в пластовых условиях находятся в газообразном состоянии и перемешаны с природным газом на газоконденсатных месторождениях. При извлечении конденсируются и превращаются в жидкость. При переработке газовый конденсат должен быть стабилизирован, то есть из него должны быть удалены растворенные легкие углеводороды — этан, пропан, бутан и т.п.

Газоконденсатное месторождение — месторождение ископаемых углеводородов, в котором в недрах наряду с природным газом содержится газовый конденсат, который в пластовых условиях находится в газообразном состоянии и перемешан с природным газом.

Газоперерабатывающий завод (ГПЗ) — предприятие, где происходят осушка, обессеривание (удаление сернистых соединений) и разделение попутного нефтяного или природного газа на компоненты — метан и прочие углеводороды.

Газофракционирование — технологический процесс разделения газовых смесей (например, ШФЛУ) на составляющие их индивидуаль-

ные углеводороды или более узкие смеси с получением сжиженных углеводородных газов.

Газофракционирующая установка (ГФУ, ЦГФУ) — применяется для разделения смесей легких углеводородов на индивидуальные компоненты или более узкие смеси — сжиженные углеводородные газы.

Гомогенизация — технологический процесс усреднения характеристик продукции (полимеров), которые в ходе производства могут претерпевать случайные незначительные колебания. Реализуется путем многократного перемешивания партий продукции, поступающих в разные моменты времени.

Гомополимер — полимер, состоящий из мономеров одного типа.

Дегидрирование — процесс отщепления молекулы водорода от органического соединения. В промышленности используется для получения олефинов и диенов.

Деметанизатор — ректификационная колонна, реализующая отделение целевого продукта от метана и водорода.

Деминерализация — технологический процесс удаления из воды растворенных в ней минеральных веществ — солей.

Деминерализованная вода — вода, прошедшая деминерализацию, то есть не содержащая растворенных в ней солей металлов.

Железнодорожная сливная/наливная эстакада — технологический комплекс, осуществляющий одновременную выгрузку сырья или погрузку продукции на железнодорожные цистерны.

Закально-испарительный аппарат — технологический аппарат, осуществляющий резкое охлаждение продуктов пиролиза водой с одновременным производством водяного пара.

Изомерия — явление существования химических соединений (**изомеров**), имеющих одну и ту же молекулярную массу и состав, но раз-

личающихся по строению или положению атомов в пространстве или относительно друг друга, а потому различающихся по свойствам.

Изотактический полимер — полимер, у которого все боковые фрагменты молекулярной цепи ориентированы строго по одну сторону от оси цепи.

Изотермический резервуар — резервуар, внутри которого поддерживается фиксированная температура. По устройству подобен термосу. Применяется, в частности, для хранения углеводородных газов в жидком виде при низких температурах.

Ингибитор — вещество, не расходуемое во время химической реакции, но принимающее в ней участие и замедляющее скорость протекания процесса. Антипод катализатора.

Инициатор полимеризации — вещество, вводимое в процесс полимеризации для формирования активных частиц (ионов, радикалов) и запуска таким образом цепной реакции образования полимера.

Ионообменная смола — синтетическое полимерное вещество, обычно пористой структуры, способное селективно удерживать анионы или катионы из внешней среды за счет реакций обмена.

Катализатор — вещество, не расходуемое в ходе химической реакции, но принимающее в ней участие и ускоряющее протекание процесса либо влияющее на равновесие реакции, то есть позволяющее в ряде случаев исключить применение повышенных температур и /или давления.

Каталитический крекинг — вторичный процесс переработки нефти, суть которого заключается в расщеплении длинных углеводородных молекул на более короткие. Является источником нефтехимического сырья, такого, как пропан-пропиленовая фракция.

Каталитический риформинг — вторичный процесс переработки нефти, суть которого заключается в превращении углеводородных

цепочек в ароматические соединения — компоненты топлив и нефтехимическое сырье.

Компримирование — технологический процесс повышения давления рабочей среды (пирогаза, попутного нефтяного газа, природного газа и т.п.).

Конверсия — мера превращения исходного реагента в продукт. Выражается в долях или процентах. Выражение «конверсия реагента составляет 60%» означает, что 60% реагента превратилось в продукт, а 40% не приняло участие в реакции.

Контактное устройство — внутреннее устройство ректификационной колонны, обеспечивающее контакт жидкой и паровой фаз. Различают два основных класса контактных устройств — тарелки и насадки, — которые в свою очередь также делятся на несколько типов.

Куб ректификационной колонны — зона ректификационного колонного аппарата, где жидкая фаза состоит преимущественно из высококипящего компонента.

Масло-абсорбционная установка — технологическая установка, предназначенная для переработки попутного нефтяного газа — выделения широкой фракции легких углеводородов и сухого отбензиненного газа. Принцип работы заключается в различии способности углеводородных газов растворяться в масляных средах. Компоненты сухого газа (преимущественно метан, а также этан) не растворяются, а компоненты с числом атомов углерода больше двух растворяются.

Мономер — молекула, способная к полимеризации или поликонденсации, при образовании полимера становится составной его частью, структурным звеном. Обычно содержит одну (олефины) или две (диены) двойные связи, участвующие в полимеризации.

Напорный резервуар — емкость для хранения газов или легкокипящих жидкостей, рассчитанная на поддержание внутри повышенного давления. Применяется, в частности, для хранения углеводородных газов в жидкой форме.

Нестабильный газовый конденсат — продукт установок подготовки газа на газоконденсатных месторождениях. Представляет собой стабильный конденсат с растворенными в нем легкими газами: метаном, этаном, пропаном, бутанами и т.п., которые носят название нестабильной части.

Нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) — перерабатывает нефть в топлива, масла, а также производит нефтехимическое сырье — прямой бензин, сжиженные газы, пропилен, бутан-бутиленовую фракцию, ароматические соединения и т.д.

Низкотемпературная абсорбция — технологический процесс переработки попутного нефтяного газа для отделения широкой фракции легких углеводородов от сухого отбензиненного газа. Принцип заключается в различии способности углеводородных газов растворяться в жидкостях (часто в жидком пропане). Компоненты сухого газа (преимущественно метан, а также этан) не растворяются, а компоненты с числом атомов углерода больше 2 растворяются.

Низкотемпературная конденсация — технологический процесс переработки попутного нефтяного газа для отделения широкой фракции легких углеводородов от сухого отбензиненного газа. Технология основана на разделении компонентов сырья при их постепенном охлаждении и конденсации: при охлаждении ниже $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ компоненты ШФЛУ превращаются в жидкость, а компоненты сухого газа (метан и этан) отделяются в газообразном состоянии.

Низкотемпературная ректификация — процесс разделения газов за счет их сжижения при низких температурах и ректификации получившейся низкотемпературной жидкой смеси.

Нормальные углеводороды — углеводороды неразветвленного, линейного строения цепи.

Обратимая химическая реакция — химическая реакция, протекание которой возможно как в прямом, так и в обратном направлении.

Октановое число — мера детонационной стойкости топлива, то есть способности топлива противостоять самовоспламенению при сжатии в камере сгорания бензинового двигателя. Название происходит из того, что в условной шкале детонационной стойкости число 100 присвоено изооктану.

Олефины — см. Алкены.

Очистные сооружения — технологический комплекс, осуществляющий очистку и обезвреживание промышленных стоков предприятий и городов.

Парк хранения — технологический комплекс, состоящий из резервуаров различной конструкции и сопутствующего оборудования для хранения тех или иных веществ.

Перегонка (дистилляция) — физический и технологический процесс разделения смесей жидкостей, основанный на различиях в температурах кипения компонентов.

Пирогаз — непосредственный продукт процесса пиролиза до разделения на компоненты.

Пирооконденсат — группа продуктов процесса пиролиза, состоящая из углеводородов C_5 – C_9 различного строения (предельных, нафенов, ароматических и т. п.).

Пиролиз — термический процесс разложения углеводородного сырья с получением этилена, пропилена, бензола, бутадиена, водорода и ряда других продуктов.

Пневмотранспорт — способ транспортировки порошкообразных или гранулированных материалов по трубам с током воздуха.

Полимеризация — химическая реакция (и также соответствующий технологический процесс) образования полимеров из составляющих частей — мономеров.

Полимеры — органические вещества, представляющие собой длинные молекулярные цепочки, составленные из одинаковых фрагментов — мономеров.

Попутный нефтяной газ, ПНГ — продукт добычи нефти. В пластовых условиях растворен в нефти и освобождается при извлечении ископаемого на поверхность. Состав попутного газа сильно варьируется, однако главным его компонентом является метан, а также некоторое количество этана, пентана, бутанов и т.д.

Пропан-пропиленовая фракция — смесь газообразных углеводородов с числом атомов углерода 3, образующаяся в процессе каталитического крекинга при переработке нефти.

Прямогонный бензин (нафта) — продукт первичной перегонки нефти, фракция углеводородов нормального строения с числом атомов углерода обычно от 5 до 9 и температурами кипения до 180 °С. Является важным сырьем для нефтехимической промышленности.

Регенерация — процесс восстановления свойств тех или иных веществ путем химического или физического воздействия. Например, регенерации подвергаются катализаторы, которые в ходе своей работы теряют активность из-за, скажем, отложения на их поверхности кокса, окисления содержащихся в них металлов и т.п. Также регенерации подвергаются абсорбенты: в ходе работы они насыщаются абсорбируемым веществом и теряют свою впитывающую способность. В ходе регенерации абсорбенты освобождаются от абсорбированного вещества и восстанавливают свою работоспособность.

Ректификационная колонна — технологический аппарат, реализующий процесс ректификации. Состоит собственно из колонны, внутренних устройств (насадок, тарелок и т.п.), обеспечивающих контакт жидкой и паровой фаз, штуцеров для питания и отбора продуктов и т.п.

Ректификация — процесс и технология разделения веществ, основанный на постепенном испарении и конденсации паров.

Октановое число — мера детонационной стойкости топлива, то есть способности топлива противостоять самовоспламенению при сжатии в камере сгорания бензинового двигателя. Название происходит из того, что в условной шкале детонационной стойкости число 100 присвоено изооктану.

Олефины — см. Алкены.

Очистные сооружения — технологический комплекс, осуществляющий очистку и обезвреживание промышленных стоков предприятий и городов.

Парк хранения — технологический комплекс, состоящий из резервуаров различной конструкции и сопутствующего оборудования для хранения тех или иных веществ.

Перегонка (дистилляция) — физический и технологический процесс разделения смесей жидкостей, основанный на различиях в температурах кипения компонентов.

Пирогаз — непосредственный продукт процесса пиролиза до разделения на компоненты.

Пироконденсат — группа продуктов процесса пиролиза, состоящая из углеводородов C_5 – C_9 различного строения (предельных, нафенов, ароматических и т. п.).

Пиролиз — термический процесс разложения углеводородного сырья с получением этилена, пропилена, бензола, бутадиена, водорода и ряда других продуктов.

Пневмотранспорт — способ транспортировки порошкообразных или гранулированных материалов по трубам с током воздуха.

Полимеризация — химическая реакция (и также соответствующий технологический процесс) образования полимеров из составляющих частей — мономеров.

Сепаратор — аппарат, обеспечивающий однократное (в отличие от ректификационной колонны) отделение жидкой фазы от газовой.

Сжиженные углеводородные газы (СУГ) — сжатые под давлением углеводородные газы или их смеси с температурами кипения от -50 до 0°C . Важнейшими СУГ являются пропан, бутан, изобутан, бутилены различного строения и их смеси разного состава. Производятся в основном из попутного нефтяного газа, а также на нефтеперерабатывающих заводах.

Силос — цилиндрическая емкость для хранения порошкообразного или гранулированного материала (например, полимеров).

Синдиотактический полимер — полимер, у которого ориентация боковых фрагментов молекулярной цепи относительно оси цепи строго чередуется: каждый следующий фрагмент ориентирован в противоположную сторону от предыдущего.

Сополимер — полимер, состоящий из мономеров разного типа.

Сополимеризация — процесс образования полимерных цепочек из мономеров разного типа.

Сопряженные диеновые углеводороды (диены) — нециклические углеводороды, содержащие две двойные связи, разделенные одинарной связью. Образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Простейшим представителем является 1,3-бутадиен.

Стабилизация конденсата — технологический процесс переработки газового конденсата, заключающийся в выделении из него легких газов (метана, этана и широкой фракции легких углеводородов) с получением стабильного конденсата и ряда других продуктов.

Стабильный газовый конденсат — углеводородная смесь, состоящая в основном из бензиново-керосиновых фракций состава $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$.

Стереорегулярные полимеры — полимеры с четко структурированным положением звеньев в пространстве и по отношению друг к другу.

Структурная изомерия — изомерия, проявляющаяся в различии химического строения веществ. Применительно к углеводородам наиболее распространен такой вид структурной изомерии, как изомерия углеродного скелета, то есть различия в порядке соединения атомов углерода в молекуле. Именно этот вид изомерии обуславливает существование двух изомеров бутана (н-бутан и изобутан), трех изомеров пентана (н-пентан, изопентан и неопентан) и т.п.

Суспензионная полимеризация — полимеризация эмульсии жидкого мономера (его капелек, не смешивающихся со средой, обычно водой), стабилизированная водорастворимыми органическими веществами или неорганическими солями, с образованием полимерной суспензии, то есть взвеси твердого вещества в жидкой среде. Инициатор полимеризации растворим в мономере. Сам процесс роста цепи полимера идет в каплях мономера.

Сухой отбензиненный газ (СОГ) — продукт переработки попутного нефтяного или природного газа. Представляет собой метан с незначительными примесями других углеводородов. Используется преимущественно в качестве топлива.

Термопласты, или термопластичные полимеры, — полимерные материалы, способные при нагревании постепенно размягчаться и переходить сначала в высокоэластичное, а затем — в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность их формования различными методами (литье, экструзия, термоформовка и т.д.). При охлаждении термопласты вновь затвердевают.

Термоэластопласты — полимерные материалы, которые проявляют как эластичные свойства, характерные для каучуков, так и свойства термопластов, то есть способность обратимо модифицироваться под действием температуры.

Тяжелая смола пиролиза — группа продуктов процесса пиролиза, главным образом тяжелые углеводороды с большой молекулярной массой и сложным строением. Применяется для производства технического углерода (сажи) и низкосортного котельного и печного топлива.

Фильтера — отверстие той или иной формы, через которую продавливается расплав полимера при **экструзии**.

Фракция C_{2+} — смесь углеводородов с числом атомов углерода от 2 и выше. Чаще всего под этим понятием подразумеваются легкие углеводороды с числом атомом углерода до 5.

Химическое равновесие — состояние химической реакции, при котором концентрации продуктов и исходных реагентов не изменяются во времени. Соответствующие концентрации (или давления) носят название равновесных концентраций (или давлений).

Центрифуга — аппарат для отделения жидкостей от сыпучих тех или различных жидкостей разной плотности друг от друга за счет действия центробежной силы. При попадании смеси во вращающийся барабан центрифуги наиболее тяжелые частицы будут отбрасываться на периферию барабана, более легкие — ближе к оси его вращения.

Цепные реакции — химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул.

Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) — продукт переработки попутного нефтяного или природного газа. Смесь летучих углеводородов с числом атомов углерода от 2 до 5. Ценное нефтехимическое сырье.

Шнек — составная часть **экструдера** (экструзионной машины). Представляет собой большой и длинный винт с широким шагом лопастей. По устройству и принципу действия похож на винт мясорубки. Задача шнека — проталкивать расплав полимера к **фильере**.

Экзотермическая реакция — химическая реакция, протекающая с выделением тепла.

Экструдер — аппарат для осуществления экструзии.

Экструзия — метод обработки полимерных материалов, заключающийся в продавливании расплава полимера через формующее отверстие той или иной геометрии (**фильеру**) и последующем охлаждении с получением вытянутого в длину изделия заданной формы. Применяется для получения гранул полимерного материала (экструзия через отверстие с получением нити, которая затем охлаждается и режется), профильно-погонажных изделий (плинтуса, детали коробов пластиковых окон) и т.п.

Эластомеры — полимеры, характеризующиеся высокоэластичными свойствами при нормальных условиях, то есть могут обратимо деформироваться.

Электролитическая диссоциация — явление распада ионных соединений (например, солей металлов) на положительно заряженные (катионы) и отрицательно заряженные частицы (анионы) при растворении.

Эмульсионная полимеризация — полимеризация эмульсии мономера (капелек мономера или его раствора, не смешивающихся со средой, обычно водой), стабилизированная поверхностно-активными веществами (ПАВ), с образованием полимерной суспензии, то есть взвеси твердого вещества в жидкой среде. Инициатор мономера растворим в воде. Сам процесс роста цепи полимера идет внутри мицелл ПАВ.

Эндотермическая реакция — химическая реакция, протекающая с поглощением тепла.

Сокращения

- АБС — акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер.
- БББФ — бутан-бутилен-бутадиеновая фракция.
- ББФ — 1. бутилен-бутадиеновая фракция; 2. бутан-бутиленовая фракция.
- БГС — бензин газовый стабильный.
- БДФ — бутилен-дивинильная фракция
(то же, что ББФ-1).
- БК — бутилкаучук.
- БНКС — бутадиен-нитрильный каучук синтетический.
- БОПП — биаксиальноориентированная полипропиленовая пленка.
- БСК — бутадиен-стирольный каучук (эмульсионная полимеризация).
- ВГВД — возвратный газ высокого давления.
- ВГНД — возвратный газ низкого давления.
- ВХМ — винилхлорид-мономер.
- ГКМ — газоконденсатное месторождение.
- ГПЗ — газоперерабатывающий завод.
- ГПК — газоперерабатывающий комплекс.
- ГПП — газоперерабатывающее предприятие.
- ГФУ — газофракционирующая установка.
- ДСП — древесно-стружечная плита.

ДССК — бутадиен-стирольный каучук (растворная полимеризация).

ДХЭ — дихлорэтан.

ЗИА — закалочно-испарительный аппарат.

ИИФ — изобутан-изобутиленовая фракция.

МАУ — маслоабсорбционная установка.

МТБЭ — метил-трет-бутиловый эфир.

МЭГ — моноэтиленгликоль.

НПЗ — нефтеперерабатывающий завод.

НТА — низкотемпературная абсорбция.

НТК — низкотемпературная конденсация.

НТР — низкотемпературная ректификация.

ОЧ — октановое число.

ОЧИ (ИОЧ) — октановое число по исследовательскому методу.

ОЧМ (МОЧ) — октановое число по моторному методу.

ПБА — пропан-бутан автомобильный.

ПБВ — полимерно-битумные вяжущие.

ПВХ — поливинилхлорид.

ПВХ-Э — поливинилхлорид эмульсионной полимеризации.

ПВХ-С — поливинилхлорид суспензионной полимеризации.

ПНГ — попутный нефтяной газ.

ППФ — пропан-пропиленовая фракция.

ПС — полистирол.

ПСВ — полистирол вспенивающийся.

ПСОН — полистирол общего назначения.

ПЭВД (ПВД) — полиэтилен высокого давления.

ПЭВП (ПВП) — полиэтилен высокой плотности.

ПЭНД (ПНД) — полиэтилен низкого давления.

ПЭНП (ПНП) — полиэтилен низкой плотности.

ПЭТФ — полиэтилентерефталат.

- САН — стирол-акрилонитрил сополимер.
- СК — синтетический каучук.
- СКД — синтетический каучуку дивинильный (полибутадиеновый каучук).
- СКИ — синтетический каучук изопреновый.
- СКН — синтетический каучук нитрильный (то же, что БНКС).
- СКЭПТ — синтетический каучук этилен-пропиленовый.
- СОГ — сухой отбензиненный газ.
- СП — совместное предприятие.
- СПБТ — смесь пропана и бутана технических.
- СУГ — сжиженные углеводородные газы.
- ТСП (СПТ) — тяжелая смола пиролиза.
- ТЭП — термоэластопласты.
- УППС (ПСУП) — ударопрочный полистирол.
- ЦГФУ — центральная газофракционирующая установка.
- ШФЛУ — широкая фракция легких углеводородов.

Содержание

I. ЧТО ТАКОЕ НЕФТЕХИМИЯ	3
II. ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ	7
2.1. Введение	7
2.2. Сырьевая база нефтехимии	13
2.2.1. Переработка нефти	13
2.2.2. Переработка попутного нефтяного газа	20
2.2.3. Переработка природного газа и конденсата	25
2.2.4. Газофракционирование	28
2.3. Основные процессы и технологии	35
2.3.1. Пиролиз	38
2.3.2. Дегидрирование	43
2.3.3. Полимеризация и сополимеризация	45
III. ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ	
3.1. Полиэтилен	48
3.2. Полипропилен	55
3.3. Полистирол	64
3.4. Поливинилхлорид	73
3.5. Синтетические каучуки	80
3.6. Другие продукты нефтехимии	93
IV. НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД: ЭКСКУРСИЯ ПО КУХНЕ	
4.1. Физико-химические основы технологических процессов	99
4.1.1. Химическое равновесие. Скорость химической реакции	99
4.1.2. Разделение смесей. Ректификация	104
4.2. На предприятии	110
4.2.1. Прием сырья	110
4.2.2. Производство мономеров	115
4.2.3. Производство полиэтилена	134
4.2.4. Производство полипропилена	143
4.2.5. Вспомогательные цеха и производства	151
Глоссарий	159
Сокращения	172

Костин Андрей Алексеевич
ПОПУЛЯРНАЯ НЕФТЕХИМИЯ
Увлекательный мир
химических процессов

Редактор В. Каплуновский
Верстка М. Васильевой
Корректор Н. Пушина



Подписано в печать 21.12.2012. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 11. Тираж 5000 экз.

ООО «Издательство «Ломоносовъ»
119034 Москва, Малый Левшинский пер., д. 3
Тел. (495) 637-49-20, 637-43-19
info@lomonosov-books.ru www.lomonosov-books.ru

Отпечатано BALTO print
www.baltoprint.ru
www.balto.lt

ПОПУЛЯРНАЯ НЕФТЕХИМИЯ

Увлекательный мир химических процессов



Современный человек живет в окружении огромного количества материалов и предметов, которые являются продуктами нефтехимии. Но лишь немногие имеют представление о том, откуда берутся пластик, синтетические ткани для одежды, каучук для автомобильных шин, полимерные детали бытовой техники и другие привычные атрибуты цивилизации.

СИБУР

УВЛЕКАТЕЛЬНЫЙ МИР ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

СИБУР является крупнейшей интегрированной газоперерабатывающей и нефтехимической компанией по объему выручки в России, а также в СНГ, Центральной и Восточной Европе. Компания закупает попутный нефтяной газ и жидкое углеводородное сырье у крупнейших российских нефтегазовых компаний и перерабатывает их в топливно-сырьевые продукты, в том числе в сжиженные углеводородные газы, природный газ и нефту, и далее в различные продукты нефтехимии, в том числе в базовые полимеры, синтетические каучуки, пластики, продукцию органического синтеза, полуфабрикаты и другие продукты.

Уважаемые коллеги!

Российский союз химиков приветствует выход в свет книги «Популярная нефтехимия»!

Увлекательный мир химических процессов и преобразований веществ, цепочки превращений исходного углеводородного сырья в продукты, которыми мы пользуемся ежедневно, масштабы нефтехимических мощностей — вот о чем книга, которую вы держите в руках.

Следует поблагодарить российский холдинг СИБУР, благодаря которому сложные химические технологии нефтехимии стали доступны широкой аудитории.

*Президент Российского союза химиков
В. П. Иванов*

