



ЭКМО

Современный человек живет в окружении огромного количества материалов и предметов, которые являются продуктами нефтехимии. Но лишь немногие имеют представление о том, откуда берется пластик, синтетический каучук для автомобильных шин, полиэтилен и другие привычные атрибуты цивилизации.

ПОПУЛЯРНАЯ НЕФТЕХИМИЯ

Увлекательный мир химических процессов



Популярная нефтехимия

Москва, 2011



ЧТО ТАКОЕ НЕФТЕХИМИЯ

Нефтехимическая промышленность, или попросту нефтехимия, – одна из важнейших отраслей обрабатывающей индустрии, но остающаяся очень далекой от общественного понимания и обсуждения. Между тем, продукты, которые она производит, мы пользуемся практически каждую минуту. Говорят, что из любых пяти предметов, которые нас окружают в любой момент времени, четыре созданы благодаря нефтехимии. Это отрасль, которая производит синтетические материалы, прочно вошедшие в жизнь современного человека. Полиэтиленовые пакеты,

бытовая техника, автомобильные шины, пластиковые окна, непромокаемая обувь, подвесные потолки, одноразовая посуда – список можно продолжать бесконечно. Благодаря нефтехимии с давних пор используемые человеком предметы 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 исключительно

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. Так, 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 **широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ)**, наряду с **прямогонным бензином** нефтехимики используют ее как сырье.

Природный газ отличается от **попутного нефтяного газа** тем, что залегает в недрах самостоятельно, в то время как попутный – растворен в нефти. Кроме того, составы этих газов различаются. Впрочем, не качественно, а только количественно. Поэтому переработка природного газа во многом похожа на переработку **ПНГ**. Выделяются наиболее легкие газы – **метан** и **этан** – и отправляются в магистральные трубопроводы для доставки потребителям. Иногда при переработке природного газа **этан** все-таки

выделяют – когда его содержание велико. **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 используются для отопления, например, загородных домов и дач или же как автомобильное топливо – это так называемый «автогаз». Но **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 виды веществ с новыми уникальными свойствами делает **пиролиз** самым ответственным этапом нефтехимии.

Важнейшая группа продуктов пиролиза – это 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 естественном свободном виде. Их искусственное получение из ископаемых 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**. Этой способностью не обладают практически никакие исходные соединения, содержащиеся, 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.

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

В этой брошюре мы попытаемся более 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, об особенностях производства и применения. ●



ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ

II. 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 более 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.

Но 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 зеленом окне).

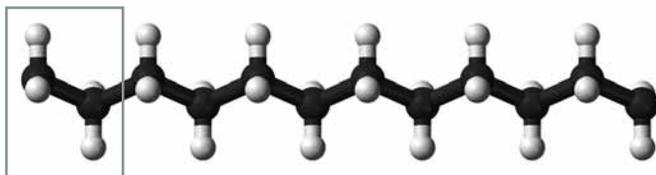


Рис. 1

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 морозостойчивостью. Почти все крупнотоннажные полимеры не подвержены негативному влиянию окружающей 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 являются прочными, но в то же время эластичными: каучуковый шарик восстановит свою форму, если его сжать, а потом снять нагрузку.

Во-вторых, большинство производимых нефтехимической индустрией полимеров относится 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 становится похож на мед или густой клейстер. При охлаждении происходит обратный процесс, и полимер вновь затвердевает.

Это обстоятельство сильно 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 различной формы, 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. ●

II. 2. Сырьевая база нефтехимии

II. 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. Далекое 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 повышение 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 различную температуру 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 (высококипящие, тяжелые) и т. д. В итоге исходную смесь можно разделить на **фракции** – группы веществ, температура кипения которых лежит в определенных диапазонах. Например, типичными фракциями при

1. Подробнее см. II. 2. 2.

атмосферной 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:

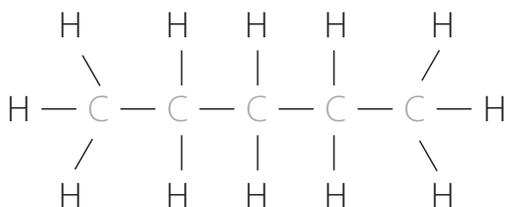


Рис. 2

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 с более высокой температурой кипения. Важной особенностью углеводородов **прямогонного бензина** является то, что они имеют линейное строение, без ответвлений. Такие углеводороды носят название **нормальных**. На рисунке 2 изображен нормальный 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 получают и в таких «вторичных» процессах нефтепереработки, как **каталитический крекинг** и **каталитический риформинг**.

Назначение процесса **каталитического крекинга** – превращать высококипящие, тяжелые фракции нефти², 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, самого по себе 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 газойля³ выход фракции C_4 (газообразные углеводороды с четырьмя атомами углерода в структуре) составляет 7,6% от массы сырья. Эта фракция носит название **бутан-бутиленовая** (ББФ). Также образуется фракция C_3 (три атома углерода), ее выход составляет 3,6%, из которых большая часть – пропилен. Эта фракция называется **пропан-пропиленовая** (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 «Газпром нефти». Установка выделения пропилена из ППФ мощностью 250 тыс. тонн в год строится в Омске и должна будет обеспечивать сырьем комплекс по производству полипропилена. А фракции C_4 используются в промышленности синтетических каучуков.

2. Как правило, это вакуумные газойли – продукты вакуумной перегонки остатков атмосферной дистилляции (мазута).

3. 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 температуры кипения веществ. Продуктами вакуумной перегонки являются газойли и вакуумные остатки, например гудрон. Именно вакуумные газойли являются основным сырьем для процесса каталитического крекинга.

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 строением⁴. 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. Основой структуры **ароматических углеводородов** является циклическая шестичленная конструкция, составленная из атомов углерода⁵:

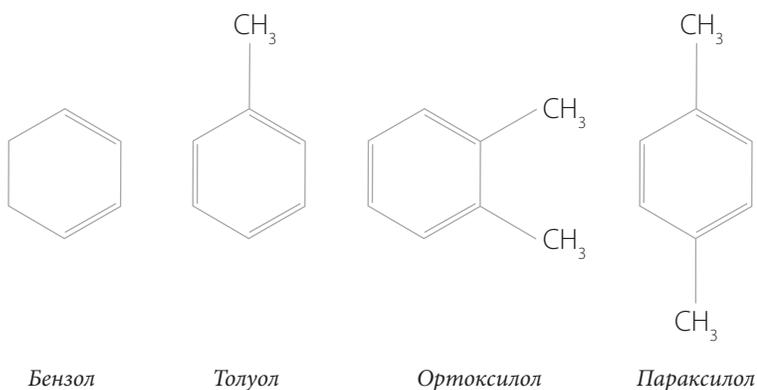


Рис. 3

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

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

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

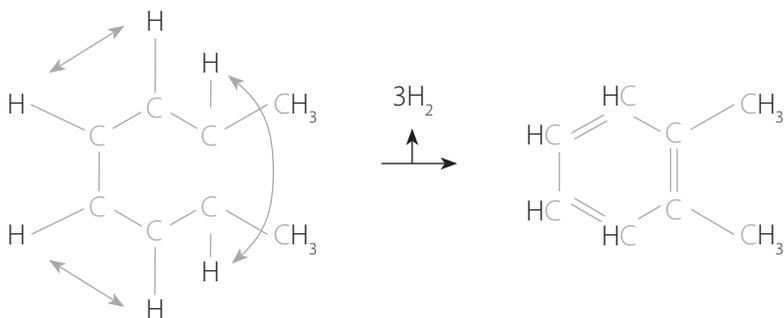


Рис. 4

Иными словами, в процессе **риформинга** от линейных углеводородов (в нашем примере это нормальный октан – слева) под действием температуры и катализатора отщепляются три пары соседних атомов водорода (указаны стрелками) и образуются три молекулы водорода. При этом образуются двойные связи и одновременно 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 механиз-

мов и расход топлива. Привычная маркировка топлив (76, 80, 92, 95, 98) как раз соответствует их октановому числу, а сам термин возник от названия углеводорода изооктан, детонационная стойкость которого принята за 100 единиц. За 0 взята детонационная стойкость углеводорода н-гептана, 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 первое вещество (н-октан) имеет октановое число по исследовательскому методу 19, а продукт превращения (орто-ксилол) 105. В этом суть процесса риформинга с точки зрения производства высокооктановых компонентов автобензинов, оправдывающая его название (to reform – переделывать, улучшать).

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 параксиллол используется при производстве полиэтилентерефталата – полимера, нашедшего широкое применение для производства пластиковых бутылок и другой пищевой тары. ○

II. 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 получать, подогревая сырую нефть. Упрощая, можно сказать, что этот процесс похож на тот, что происходит при открывании бутылки шампанского или газированной воды: при открытии 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 транспорту 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 ме-

няется, 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 более 2 (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 «коптят», то есть при сгорании образуются 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 газа), которые вызывают «парниковый эффект» и обуславливают перемены мирового климата. 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 $-161,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, этан – при $-88,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пропан сжижается при $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, бутан – при $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 **широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ)**, так как представляет собой смесь веществ с числом атомов углерода два и больше (**фракция C_{2+}**), а 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 заключается в различии 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 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. Комплекс газоперерабатывающих заводов, построенных еще в советские времена, стал основой при создании СИБУРа, после чего лишь расширился и «обрастал» новыми активами и производствами. Сейчас в составе дочернего общества «СибурТюменьГаз» и совместного предприятия «Юграгазпереработка» с нефтяной компанией ТНК-ВР действует 6 газоперерабатывающих комплексов, расположенных в Тюменской области:

Название	Год запуска	Местоположение	Проектная мощность по сырому газу, млрд м ³	Поставщики ПНГ	Производство СОГ в 2009 году, млрд м ³	Производство ШФЛУ (ПБА) в 2009 году, тыс. тонн
Южно-Балыкский ГПК	1977-2009	г. Пыть-Ях, ХМАО	2,930	Месторождения ООО «РН-Юганнефтегаз»	1,76	425,9
Ноябрьский газоперерабатывающий комплекс (Муравленковский ГПЗ, Вынгапуровская КС, Вынгаяхинский КЦ, Холмогорский КЦ)	1985-1991	г. Ноябрьск, ЯНАО	4,566	Месторождения ОАО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз»	1,61	326,0
«Няганьгазпереработка»*	1987-1989	г. Нягань, ХМАО	2,14	Месторождения ОАО «ТНК-Нягань», ТПП «Урайнефтегаз», ООО «ЛУКОЙЛ – Западная Сибирь»	1,15	158,3 (ПБА)
Губкинский ГПК	1989-2010	г. Губкинский, ЯНАО	2,6	Месторождения ООО «РН-Пурнефтегаз», ООО «Пурнефть»	2,23	288,6
Нижневартовский ГПЗ*	1974-1980	г. Нижневартовск, ХМАО	4,28	Месторождения компаний ТНК-ВР, «Славнефть», «РуссНефть»	4,23	1307,0
Белозерный ГПЗ*	1981	г. Нижневартовск, ХМАО	4,28	Месторождения компаний ТНК-ВР, «РуссНефть»	3,82	1238,0

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

В 2010 году заводы СИБУРа переработали 17 млрд м³ попутного нефтяного газа и произвели 15,3 млрд м³ сухого газа и 3,9 млн тонн жидких фракций в виде ШФЛУ и смеси пропана и бутана на «Няганьгазпереработке». Этот результат говорит не только о том, что нефтехимическая отрасль получила почти 4 млн тонн сырья, но и о том, что в 2010 году атмосферу Земли удалось уберечь от огромного количества вредных выбросов.

Специфика работы СП «Юграгазпереработка» заключается в том, что ТНК-ВР подает на заводы компании попутный газ и является собственником производимого из него сухого газа, а жидкие фракции остаются в собственности СИБУРа и направляются на дальнейшую переработку – **газофракционирование** и **пиролиз**. ◊

II. 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 углеводородов¹. В этом смысле природный газ менее богат **фракциями C_{2+}** , чем попутный газ нефтяных месторождений, но и сами 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, 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.

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,

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

в состав которого также входит Оренбургский гелиевый завод – главный в стране производитель этана для нефтехимии, который поставляется по трубопроводам на нефтехимические комплексы «Казаньоргсинтез» и «Салаватнефтеоргсинтез». 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 обессеренный² газ ступенчато охлаждают и постепенно выделяют его компоненты.

Немного особняком стоит переработка сырья так называемых газоконденсатных месторождений. **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 и этана прямо на промыслах и отправляют на переработку. Например, в Западной Сибири крупнейшими заводами по переработке конденсата являются Сургутский завод стабилизации конденсата ОАО «Газпром» в ХМАО и Пууровский 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 **бензин газовый стабильный (БГС)**. ○

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

II. 2. 4. Газофракционирование

Одним из важнейших этапов на пути превращения углеводородного сырья в продукты нефтехимии является **газофракционирование** – разделение **широкой фракции легких углеводородов** или аналогичных смесей на составляющие 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 бытовых 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», используют который в основном коммерческий транспорт и автобусы.

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

Разделение газов на **газофракционирующих установках (ГФУ)**, также используется обозначение ЦГФУ – центральная газифракционирующая установка) основывается на тех же принципах различия их температур кипения. 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 углеводородов¹. 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-бутан автомобильный», что обусловлено неразвитостью рынка сбыта этой смеси в России. Все эти товарные группы и носят название СУГ – **сжиженные углеводородные газы**.

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

1. Кроме того, газифракционирование – очень энергозатратный процесс, экономически оправданный только в больших масштабах. Реализовать его в рамках ГППЗ очень сложно, так как трудно собрать в одном месте соответствующие объемы сырья – попутного нефтяного газа.

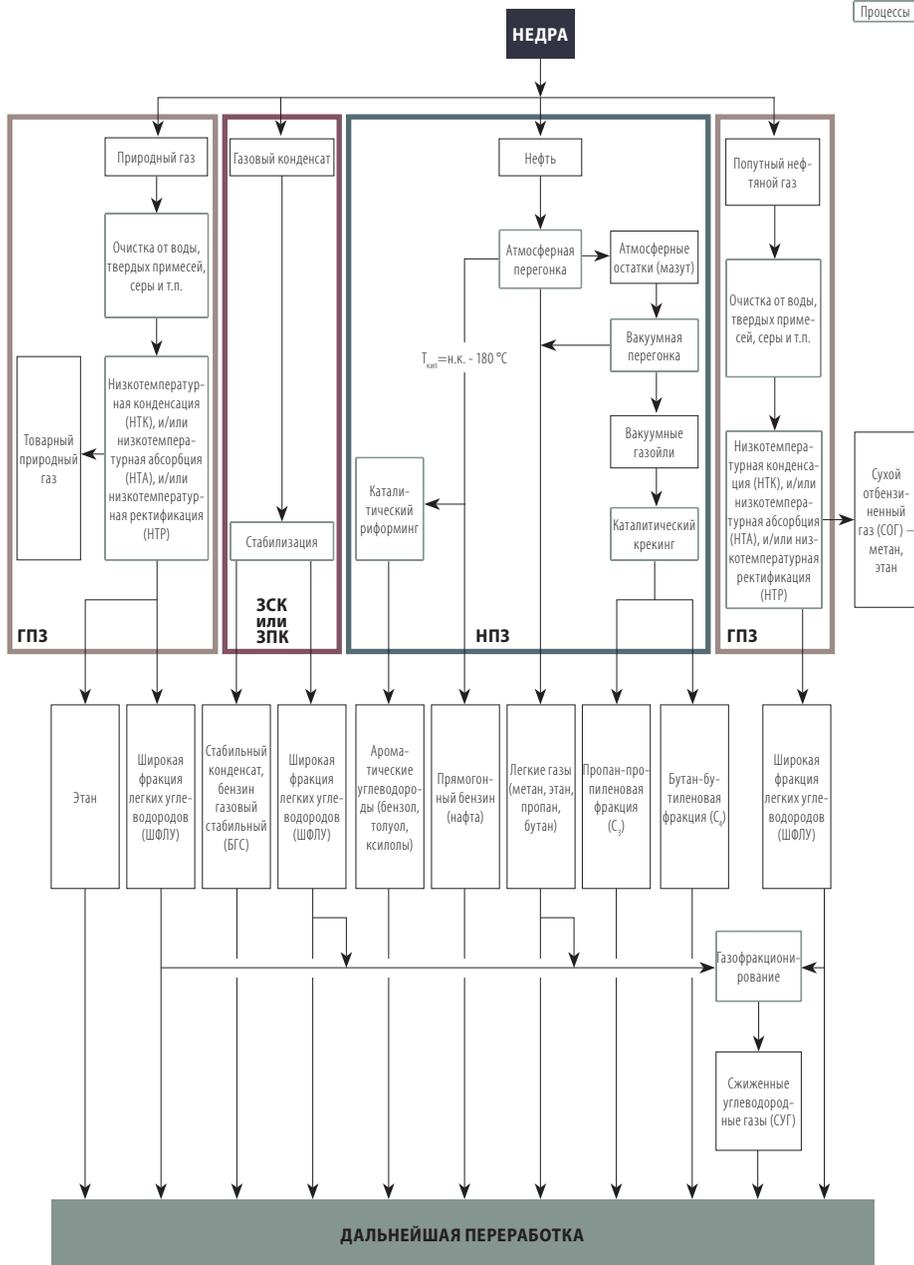
Газофракционирование в СИБУРе

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 более 3 млн тонн в год. В СИБУРе также изучают возможность строительства 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 идут работы по проектированию в рамках модернизации и расширения этого продуктопровода под увеличивающиеся мощности газофракционирования.

«Тобольск-Нефтехим» является важнейшим в стране поставщиком СУГ в коммунально-бытовой сектор, на экспорт, в качестве сырья для нефтехимической промышленности. 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: «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 2009 году холдинг произвел 3,3 млн тонн сжиженных газов, а его доля в общероссийском производстве составила 30%. ○



II. 3. Основные процессы и технологии

Итак, нефтехимическая промышленность потребляет три 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**:

Виды сырья	Применение разных видов сырья для пиролиза, %			
	США	Западная Европа	Япония	Россия
Этан	49	5	-	6,2
Сжиженные газы	20	10	19	28,7
Нафта	31	80	81	51,2
Газойль	-	5	-	-
ШФЛУ	-	-	-	13,9

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, носящих в органической химии название **алканы**. Их еще называют «парафинами», или «предельными углеводородами», или «насыщенными углеводородами». 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 получены только из соединений, которые более охотно и легко вступают в химические превращения, то есть являются более реакционноспособными. Эти вещества называют **алкенами** или **олефинами**:

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

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

II. 3. 1. Пиролиз

Пиролиз – основной в мире 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. II. 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, наряду с другими, идущими параллельно, например, такой процесс:

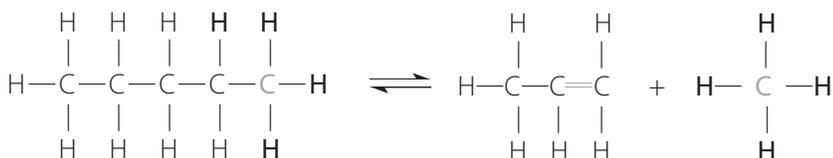


Рис. 5

То есть из молекулы нормального (неразветвленного) бутана (компонент **сжиженных газов**) в ходе пиролиза получают молекулу пропилена и молекулу метана, которые в дальнейшем могут также претерпевать следующие по ходу реакции превращения.

Пиролиз протекает при температурах 700 – 900 °С и давлениях, близких 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 паросырьевой смеси через змеевики очень мало и составляет несколько десятых долей секунды.

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, тонн	Выход некоторых продуктов пиролиза, вес. %			
		Этилен	Пропилен	Бутадиен	Бутилены
Этан**	2,05	48,7	1,09	1,12	0,21
Пропан	2,99	33,5	14,3	2,3	1
Н-бутан	3,12	32,1	12,8	2	1,2
Легкий бензин (39 – 107)	3,41	29,3	16,4	4,4	5,6
Широкая бензиновая фракция (52 – 163)	3,79	26,4	16,1	4,6	4,6
Гидроочищенный атмосферный газойль	4,50	22,2	12,4	4,05	н.д.

* В скобках после бензинового сырья указаны температурные интервалы выкипания.

** Как правило, на современных пиролизных производствах расход этана на тонну этилена меньше и составляет 1,3 – 1,5 тонны, выход этилена больше.

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 бутadiена 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 **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. Кроме того, в указанных выше 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 (то есть выше его температура кипения) сырье, тем выше его расход для получения низших **олефинов**. Однако есть и вторая причина: в городе Калуш на западе

Украины работает единственное на постсоветском пространстве нефтехимическое предприятие, потребляющее в качестве сырья для пиролиза дизельное топливо. Это «Карпатнефтехим», принадлежащий российской группе «ЛУКОЙЛ», выпускающий полиэтилен, хлор и каустическую соду, поливинилхлорид и ряд других продуктов.

После выхода из печи газообразная смесь продуктов пиролиза проходит еще 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**.

В России суммарные пиролизные мощности по этилену составляют порядка 3 млн тонн в год, по пропилену – 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) (рис. 6).

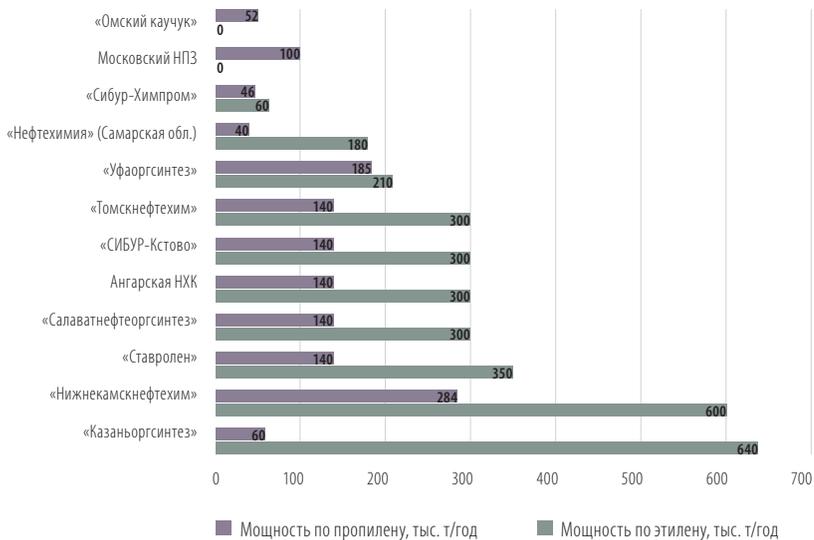


Рис. 6

В составе нефтехимического холдинга СИБУР действуют три основных предприятия по выпуску олефинов. Это «Томскнефтехим» с пиролизным производством проектной мощностью 300 тыс. тонн в год по этилену и «СИБУР-Кстово» (Нижегородская область) с пиролизным производством проектной мощностью 300 тыс. тонн в год по этилену, а также «Сибур-Химпром» с комплексом мощностью 60 тыс. тонн в год по этилену. На всех предприятиях ведутся работы по модернизации и расширению существующих мощностей. Так, во II квартале 2013 года в Кстово планируется завершить двухэтапную модернизацию пиролизного производства сначала до 360 тыс. тонн в год, а затем до 450 тыс. тонн в год для обеспечения этиленом строящегося комплекса ПВХ «РусВинила» (см. раздел III. 4). Кроме того, СИБУР изучает возможность строительства «с нуля» пиролизного комплекса мощностью более 1 млн тонн в год в Тобольске. ○

II. 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 **газо-фракционирования** (см. II. 2. 4).

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

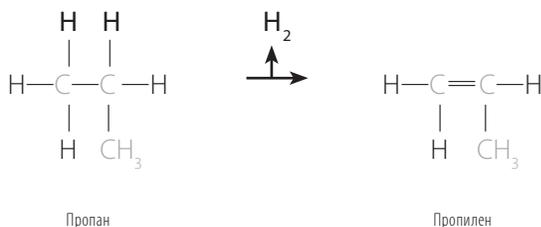


Рис. 7

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 реализации 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, например, пропана и пропилена просто поражает воображение. На строящемся в настоящее время комплексе «Тобольск-Полимер» колонна разделения пропан-пропиленовой фракции установки дегидрирования пропана имеет длину 96 метров, диаметр 8,6 метра и массу 1095 тонн. Подробнее о проекте «Тобольск-Полимер» и полипропилене читайте в разделе III. 2. ◊

II. 3. 3. Полимеризация и сополимеризация

Итак, пройдя несколько ступеней переработки, углеводородное сырье (**нефть, попутный и природный газ**) превращается в **олефины** – довольно простые углеводороды, содержащие двойные связи¹. Следующие этапы нефтехимических превращений олефинов в основном связаны с реакциями **полимеризации**: в этих процессах отдельные молекулы сцепляются между собой, образуя длинные молекулярные цепочки, содержащие сотни тысяч и миллионы звеньев:

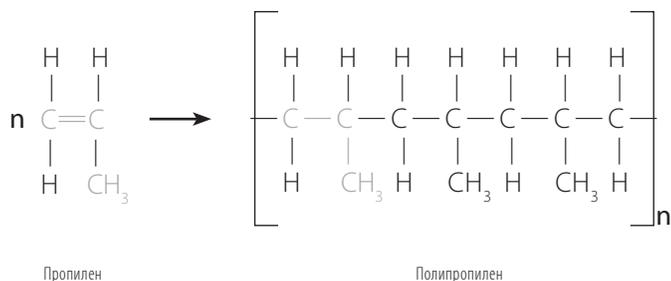


Рис. 8

1. Двойные связи упрощенно можно назвать химическими связями между атомами, в которых задействованы не два (как в одинарных), а четыре электрона: по два от каждого атома. Двойные связи более реакционноспособны, нежели одинарные, что обуславливает способность молекул с двойными связями участвовать в полимеризации.

Как видно из схемы, при образовании полипропилена из пропилена наличие двойных связей обеспечивает формирование длинных 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 **гомополимер**, поскольку в полимеризации участвуют **мономеры** лишь одного типа, в данном случае – пропилен. В случае если это разные мономеры, процесс носит название **сополимеризация**, а продукт – **сополимер**. Вот как это выглядит на примере образования бутадиен-нитрильного каучука – сополимера бутадиена и акрилонитрила:

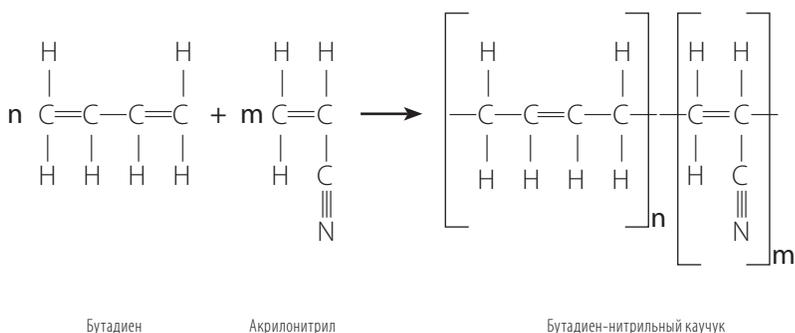


Рис. 9

Полимеризация как явление была обнаружена еще в середине XIX века вместе с открытием первых мономеров². Однако научные основы этого процесса, а значит, и возможность осознанного синтеза полимеров были разработаны лишь перед Второй мировой войной.

2. Напомним, мономеры – повторяющиеся звенья молекулярных цепочек.

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. ●



ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ

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

Ш. 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 ежедневно.

Полиэтилен – легкий и пластичный, не пропускает ни воды, ни воздуха, обеспечивая защиту того, что в нем содержится. Именно это делает его очень полезным для хранения, например, пищи. С точки зрения химии полиэтилен – полимер состава

ва $-(\text{CH}_2)_n-$, 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 полиэтилена, 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 диазометана – 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 «полиметилен», 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 и 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 экспериментами 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 воздуха, 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 Перину 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 ученому Карлу Циглеру удалось применить для синтеза полиэтилена так называемые металлокомплексные катализаторы, что позво-

лило 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

Принципиальная схема производства полиэтилена представлена на рисунке 10.

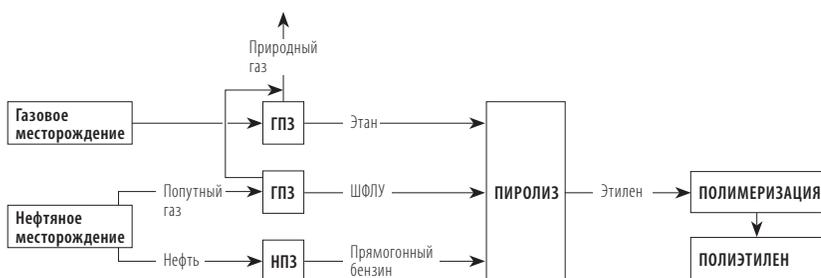


Рис. 10

Сейчас технологическая схема производства полиэтилена выглядит следующим образом. 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 России 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 Перин из ICI. Процесс характеризуется высокой температурой (200 – 300 °С) 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 °С и давлении 1 – 20 атмосфер.

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

Полиэтилен в СИБУРе

Совокупные российские мощности по полиэтилену составляют около 1,8 млн тонн в год. Из них 230 – 240 тыс. тонн в год полиэтилена низкой плотности (высокого давления) может производить «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-Нефтехиме» и с Сургутского завода стабилизации конденсата, принадлежащего «Газпрому».

Процесс «сшивания» молекул этилена в полимерные цепочки протекает при температуре 300 °С 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 – охладить 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 получают длинные и тонкие нити полиэтилена, которые гранулируются, охлаждаются водой, затем отделяются от воды, центрифугируются, сушатся и упаковываются. Продукт «Томскнефтехима» – белые гранулы полиэтилена высокого давления и низкой плотности. Он применяется при изготовлении, например, пленок и кабельной изоляции.

Применение полиэтилена

Структура потребления полиэтилена в России, 2009 год



Рис. 11

Почти четверть всех объемов полиэтилена в России идет на изготовление тары и упаковки (разнообразные емкости для бытовой химии, канистры, бочки, мешки и пакеты и т. п.), еще 25% – на изготовление пленок, порядка 16% – 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 5-е место: на эти цели расходуется 9-10%. Около 8% полиэтилена идет на изготовление изоляции для металлических труб, например водопроводных. На изделия и детали производственного назначения идет лишь 5% полимера. ●

III. 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. Зато 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. Но в целом 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 **изотактическая**:

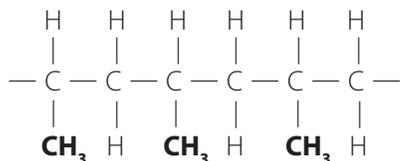


Рис. 12

Если боковые углероды строго чередуются, то цепочка называется **син-диотактическая**:

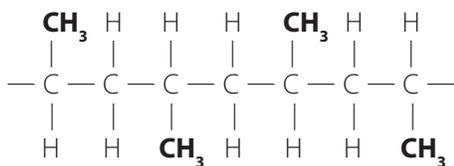


Рис. 13

Эти два типа структур характеризуются высокой упорядоченностью и образуют хорошо кристаллизующийся полимер. А вот если расположение боковых атомов носит хаотический характер, то такая структура носит название **атактическая**. Кристалличность такого полимера выражена в меньшей степени. Вообще же, характер строения цепочек полипропилена оказывает очень большое влияние на свойства.

История полипропилена

Достоверно неизвестно, когда впервые была осуществлена полимеризация пропилена. Однако до 50-х годов прошлого века полипропилен, в отличие от полиэтилена, не находил широкого применения. За предшествующие десятилетия наука довольно хорошо разобралась в закономерностях реакций полимеризации, стало ясно, как на процесс влияют температура и давление, 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, в сущности, не поддавалась контролю. Поэтому те полимеры пропилена, которые удавалось получать, сильно различались по своим свойствам: по-

лучались атактические, низкомолекулярные¹ 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 результативные опыты были выполнены, правда, с синтетическими каучуками. Как мы уже говорили выше, в 1952 году Карл Циглер провел удачные опыты с применением нового типа катализаторов при синтезе полиэтилена. Его успехи вызвали волну активного изучения роли металлоорганических катализаторов² при полимеризации. В 1953 году группа ученых из Миланского политехнического института под руководством профессора Джулио Натта 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 показали, что этот полипропилен имел линейную структуру и регулярность строения – 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-Натта.

1. Иными словами, длина молекулярных цепочек была относительно невелика.

2. 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, например, 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.

Первый изотактический полипропилен начали производить для продажи на родине Натта в Италии в 1956 году. Сначала на нефтехимическом заводе компании Montecatini в городе Феррара работала полужэкспериментальная 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:

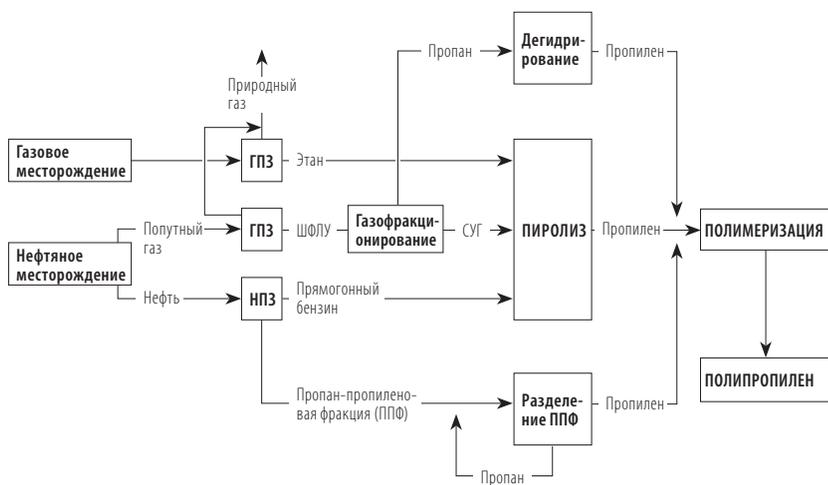


Рис. 14

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

После этого 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 реализовано 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, в ООО «НПП «Нефтехимия», работающем на Московском НПЗ, где СИБУРу принадлежит 50% уставного капитала, про-

пилен получают разделением пропан-пропиленовой фракции газов **крекинга**¹.

А вот на строящемся комплексе «Тобольск-Полимер» пропилен будут получать **дегидрированием** пропана – по технологии достаточно уникальной даже по мировым меркам. Между тем, 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 поставок сырья – второй козырь. Ну, и наконец, объекты общезаводского хозяйства двух заводов можно объединить – это три.

Недостаток же у этой технологии, по сути, один – в случае «преседания» 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 финансирования в этот проект тоже не имеет аналогов для Рос-

*1. 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. При этом образуется значительное количество газов, часть которых (пропан-пропиленовая фракция) применяется как сырье в нефтехимии.*

сии как по размеру (\$1,4 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 м, диаметром 8,6 м и весом 1095 т было построено в Южной Корее и морем отправлено через Панамский 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 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 Матмоет – «Мамонт». Были использованы две подвижные платформы, на которых закрепили «голову» и «хвост» колонны, а управлялись они вручную с помощью пультов. Всю дорогу от порта до места назначения голландские «водители» прошли пешком вслед за колонной.

Применение полипропилена

Структура потребления полипропилена в России, 2009 год

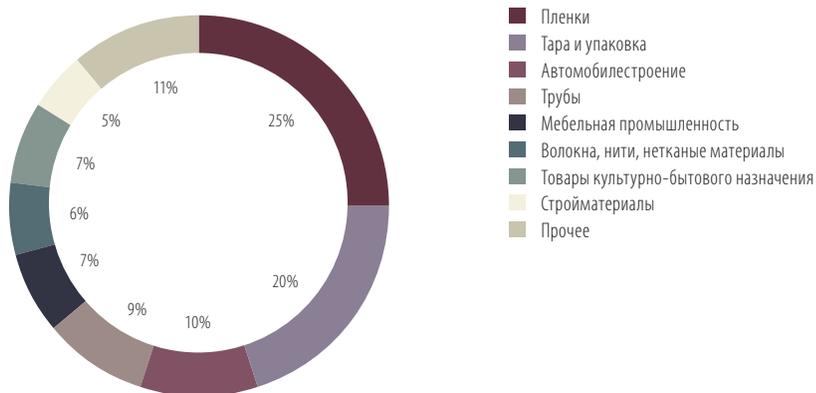


Рис. 15

Наиболее крупным направлением использования полипропилена на рынке России является изготовление пленок. В 2010 году на эти цели было направлено более 160 тыс. тонн полипропилена. Главным образом речь идет о так называемых **БОПП – биаксиально-ориентированных 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 по-

липропилена 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 «биаксиально-ориентированные»). Затем пленку подвергают термофиксации при температуре ниже температуры стеклования (застывания) полимера.

Главными потребителями БОПП-пленок являются полиграфические компании, которые наносят на пленки рисунки и тексты (например, логотипы и данные о продукте, составе и сроке годности), после чего продают на предприятия пищевой промышленности, где 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 также является ведущим игроком. В декабре 2009 года СИБУР приобрел 50%-ную долю в ООО «БИАКСПЛЕН», которое годом ранее консолидировало под собой две трети рынка БОПП-пленки. Имея заводы в Нижегородской и Московской областях, а также в Курске, компания может выпускать порядка 85 тыс. тонн БОПП-пленок в год. Кроме того, в сентябре 2010 года СИБУР завершил сделку по приобретению ООО «НОВАТЭК-Полимер» из Новокуйбышевска вместе с линией по выпуску 24 тыс. тонн в год БОПП-пленок.

Кроме того, в рамках холдинга полипропилен также 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 двухосную геосетку под маркой «Канвалан», нетканое геополотно под марками «Апролат» и «Геотекс».

Двухмерные 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, откосов, 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. ●

III. 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:

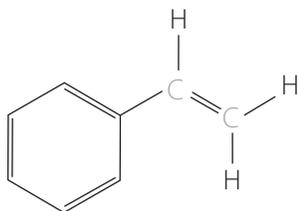


Рис. 16

Соответственно, структура полимера лишь отдаленно напоминает «цепочку»:

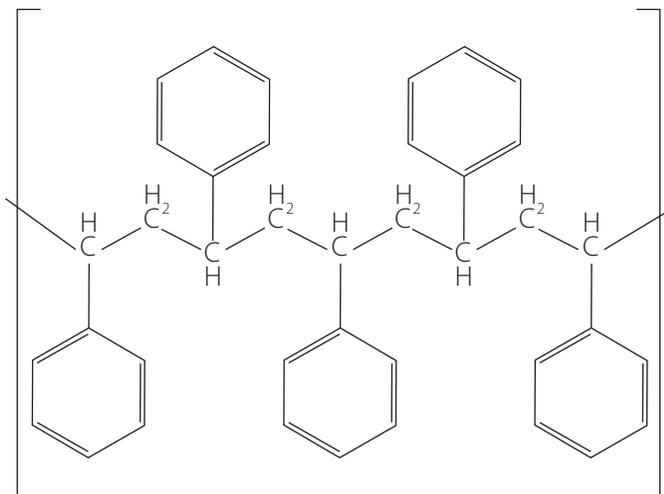


Рис. 17

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 активно применяется 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, когда Эдуард Саймон экспериментировал с экстрактами растений. Из смолы растения *Liquidambar orientalis* он выделил маслянистую жидкость, которую назвал стиролом. Через несколько дней Саймон обнаружил, что раствор сгустился и превратился в желеобразную массу. Саймон предположил, что это было вызвано окислением кислородом воздуха, и назвал получившееся вещество «оксидом стирола».

В 1845 году английский химик Джон Блит и немец Август-Вильгельм фон Хоффман установили, что аналогичное превращение стирол претерпевает и в отсутствие кислорода. Свое вещество они прозвали «метастиролом», а проведенный анализ показал, что оно идентично «оксиду стирола» Саймона. В 1866 году известный французский химик Марселен Бертелло дока-

зал, что «метастирол» образуется из стирола по реакции полимеризации. Только спустя 80 лет было показано, что нагревание стирола вызывает начало цепной реакции полимеризации.

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 также в Германии предложили способ производства вспененного полистирола: в массу полимера вводились легкие углеводороды типа пентана, которые при нагревании испарялись. При этом образовывались легкие глобулы 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**¹. После этого бензол подвергают так называемому алкилированию – вводят в каталитическую реакцию с этиленом, который образуется там же на комплексах **пиролиза**. При этом образуется жидкость, называемая этилбензолом. Далее этилбензол проходит процесс **дегидрирования** (см. гла-

1. 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.

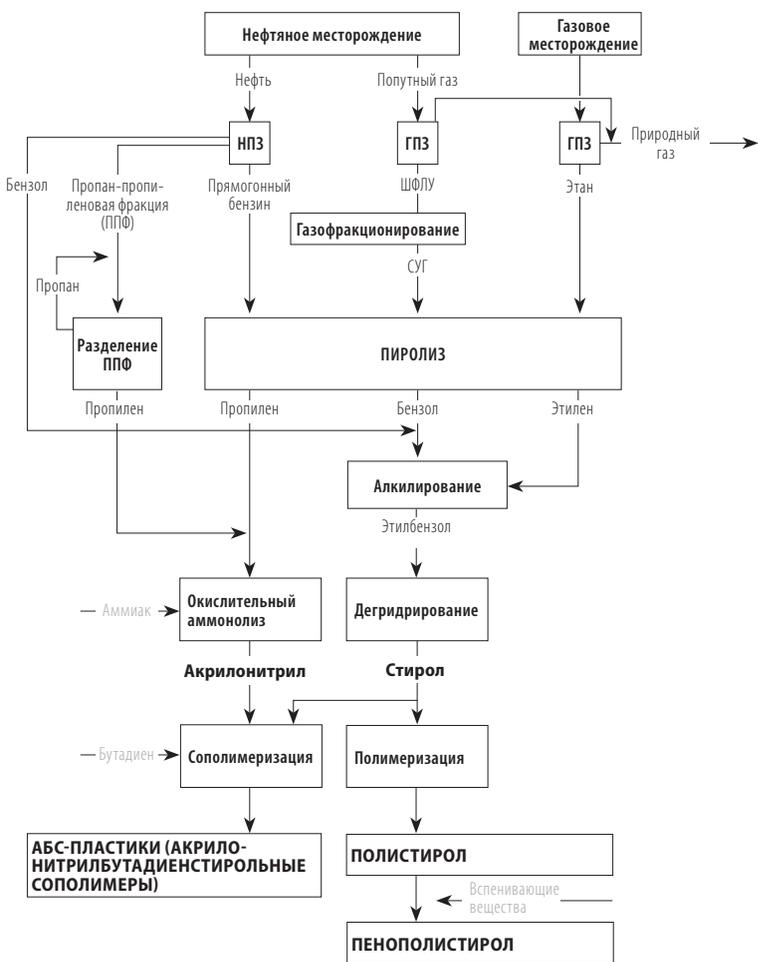


Рис. 18

ву 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 с вспенивающими агентами – веществами, которые в ходе переработки могут выделяться из полимера при невысокой температуре, образуя вспененный полистирол. До 98% объема пенополистирола состоит из пор.

АБС-пластики получают в основном **сополимеризацией**² стирола и акрилонитрила³ 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 акрилонитрилстирольного **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.

2. Иными словами, в полимеризации участвуют несколько типов мономеров. Подробнее см. II. 3. 3.

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

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 «ЛУКОЙЛа» – «Пермнефтеоргсинтез» и «Пермнефтегазпереработка». 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-Кстова» и частично с «Уралоргсинтеза» из г. Чайковский Пермского края.

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.

Далее 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. Производство выпускает вспенивающийся полистирол под брендом Alpharor. 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» (от англ. big bag – «большой мешок») по 800 кг.

АБС-пластики в СИБУРе получают на заводе «Пластик» в г. Узловая Тульской области. С других предприятий холдинга туда доставляют бутадиен, который перед транспортировкой обрабатывают веществом, препятствующим его самопроизвольной полимеризации при транспортировке, – **ингибитором полимеризации**. На «Пластике» бутадиен «отмывают» от ингибитора щелочью, после чего отправляют на **полимеризацию** с получением полибутадиенового каучука. После этого каучук направляют на **сополимеризацию** со стиролом, акрилонитрилом и дополнительным компонентом – 3-додецил меркаптаном. 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. ○

III. 4. Поливинилхлорид

Поливинилхлорид (ПВХ, PVC), пожалуй, самый известный в народе полимер. Эта аббревиатура у большинства из нас 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:

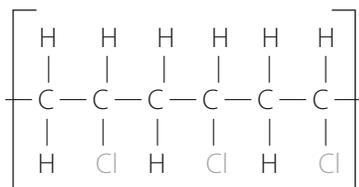


Рис. 19

Однако наличие атома хлора в боковой цепи и 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 нетоксичен. Пленки из ПВХ обладают хорошими барьерными свойствами. Весь этот комплекс свойств обуславливает 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 нескольку раз на дню. Первооткрывателем винилхлорида можно назвать легендарного немецкого химика и организатора науки Юстуса Либиха, который славился своими новаторскими находками в технике химического эксперимента, придумав многие типы лабораторного химического оборудования. Либих создал в Гессене уникальную химическую лабораторию, которая многие годы оставалась образцом блестящей организации научного процесса, школу которой 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 и 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 научного исследования. 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 довольно долго, переживая войны, открытие квантов и теорию относительности. Вновь синтез винилхлорида из ацетилена и хлористого водорода был осуществлен пытливым экспериментатором Фрицом 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, вытягивая 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 горючим нитроцеллюлозным пластмассам, применяемым при создании военной техники. А после Второй мировой войны победное шествие ПВХ распространилось по всему миру: в 1950 году поливинилхлоридом 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:

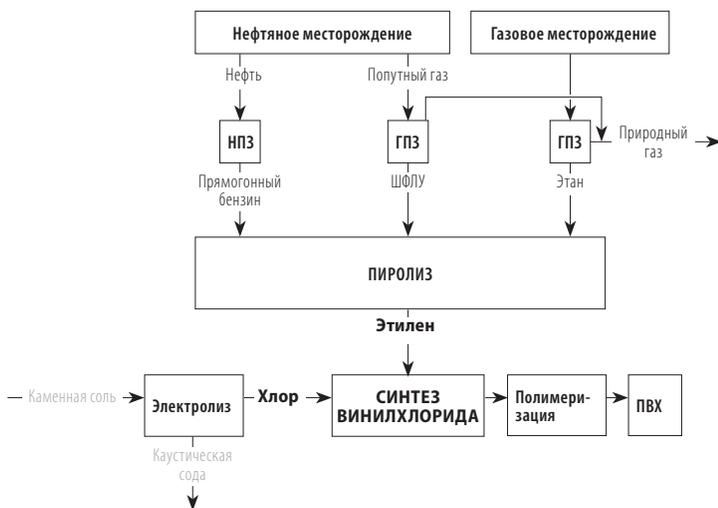


Рис. 20

По сути, для синтеза **мономера** ПВХ – винилхлорида – нужно два главных компонента. Первый – это этилен, который получается из углеводородного сырья в процессе пиролиза (см. главу 2). Второй – это хлор. Этот ядовитый газ вряд ли кому пришлось 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 в мире, делают также и каустик. Кстати, получение 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. Это 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 возможности полностью утилизировать хлор и хлорсодержащие продукты.

Винилхлорид далее запускают в **полимеризацию**. Наиболее распространенными вариантами этого процесса являются 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»

В нефтехимическом холдинге СИБУР небольшие объемы поливинилхлорида (порядка 45 тыс. тонн в год) выпускает «СИБУР-Нефтехим», однако все эти объемы используются прямо на месте для производства кабельных пластикатов – смесей ПВХ с различными веществами. Из пластикатов затем изготавливается кабельная изоляция.

Рынок ПВХ – один из самых перспективных в российской нефтехимии. Это обусловлено быстрыми темпами роста и существенной – до 40% – 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» будет 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-Кстова», где запланировано их расширение до 430 тыс. тонн в год – специально под проект «РусВинил». Ожидается, что новое производство будет запущено в начале 2013 года.

Применение ПВХ

Структура потребления ПВХ в России, 2009 год

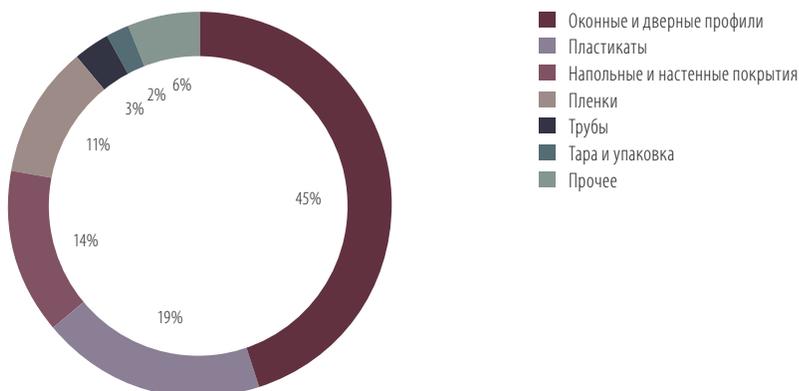


Рис. 21

Большинству жителей нашей страны поливинилхлорид издавна 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 45% всего ПВХ, причем как отечественного, так и импортного. Именно поэтому окна – это первая ассоциация с ПВХ.

Кроме окон, из поливинилхлорида изготавливают пластикаты. Как уже говорилось, большая часть их идет на изготовление кабельной изоляции.

Можно попытаться представить, какое несметное количество проводов нас окружает в повседневной жизни. Поэтому пластикаты – второе по значимости направление использования ПВХ – 19% 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 также натяжные потолки. Итак, пол и потолок – 14%.

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 11% полимера в России. 3% – на трубы для домашних (и не только) водопроводов, а еще 2% – на различные емкости, флаги, канистры, баночки и ящички – короче, все то, что называется «тара и упаковка». ●

III. 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 приложении усилия эластомеры могут растягиваться в несколько раз, а потом возвращаться в исходное состояние, когда нагрузку снимают. Из природных веществ такими свойствами обладают 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% занимают синтетические, еще 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:

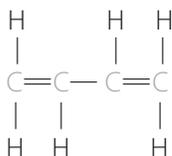


Рис. 22

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

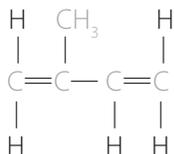


Рис. 23

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

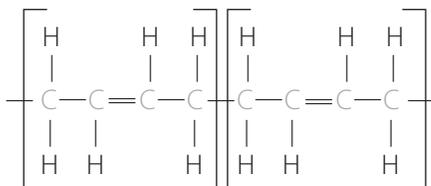


Рис. 24

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 Джон 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 году, 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 потрясла настоящая «каучуковая лихорадка»: множество людей со всех сторон стали пребывать в непролазную сельву, чтобы попытаться счастья.

Все закончилось очень быстро. Несмотря на запрет правительства Бразилии на вывоз семян гевеи, еще 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. Цену азиаты сбили в разы. Однако вместе с развитием автомобилестроения спрос на каучук рос, подгоняя цены. В 1891 году братья Мишлен запатентовали съёмную 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 промышленности открытия следовали одно за другим.

Как и во многих других случаях, к открытию синтетического каучука ученые подбирались медленно. Что-то наподобие каучука получил при обра-

ботке изопрена соляной кислотой в конце девятнадцатого века французский химик Густав Бушард. Более убедительного, но тоже не идеального результата добился уроженец российского города Юрьев 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. 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 Ленина 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 то время 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. А каучук так и назывался – «натрий-бутадиеновый».

Следующей в производстве синтетических каучуков была 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, Малайзию 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

вывоз 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 фракция 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.

Затем 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

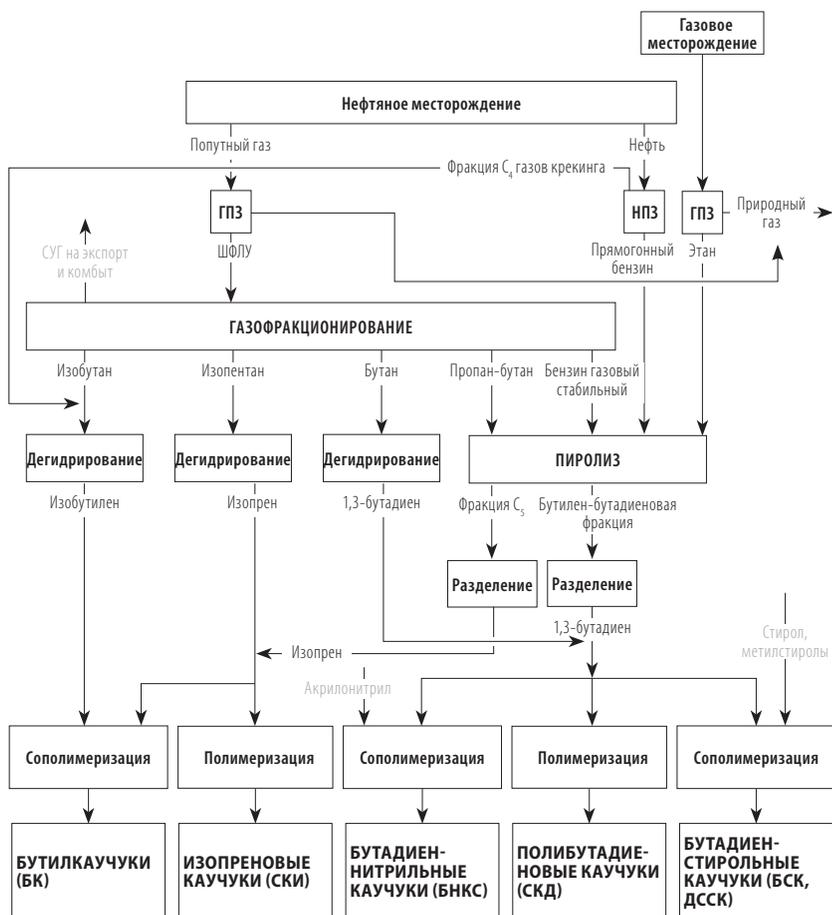


Рис. 25

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 III. 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 «сажаются» 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 термопласты.

Синтетические каучуки в СИБУРе

Каучуковый бизнес в нефтехимическом холдинге СИБУР представлен тремя мощными заводами. Это «Воронежсинтезкаучук», «Тольяттикаучук» и Красноярский завод синтетического каучука. СИБУР занимает шестое место в мире по каучуковым мощностям.

Предприятия холдинга выпускают следующие виды 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 бутан-бутиленовой 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 поставляет «Саратоворгсинтез» группы «ЛУКОЙЛ», а также предприятие «Полимир» из Белоруссии.

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 готового 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, после этого каучуки отправляются на осушку 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, которые германский шинный холдинг Continental применяет для производства «зеленых» шин, то есть обладающих низким сопротивлением качению 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.

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 в жвачке.

Но самым важным направлением использования синтетических каучуков является изготовление резины для шин – сегодня ежегодно более чем на 400 шинных заводах в мире производится более 1 миллиарда шин различных конструкций для разных назначений.

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 многого другого. Перчатки из натурального резинового латекса вызывают у многих людей, регулярно использующих их в работе, аллергию, вызванную протеинами, содержащимися в натуральном материале. Такой риск исключен в случае использования перчаток из синтетического материала. ●

III. 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 владеет крупным пакетом акций и операционным контролем в башкирском предприятии «ПОЛИЭФ», которое 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 в массовом сознании, поскольку 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 полупро-

дуктом, 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 «кумулятивным 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». ●



ГЛОССАРИЙ

Алканы (парафины, предельные углеводороды, насыщенные углеводороды) – гомологический ряд нециклических углеводородов, не содержащих двойных или тройных связей. Простейшим алканом является метан, последующие члены ряда (пропан, бутан, пентан и т. д.) получают добавлением к этилену одного атома углерода – метильной группы. Общая формула ряда $C_n H_{2n+2}$.

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

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

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 алкены с числом атомов углерода 4.

Вакуумная перегонка – технологический процесс разделения нефтяных углеводородных смесей на компоненты при пониженном давлении, основанный на различии в температуре 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.

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

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

Газовый конденсат – жидкие углеводороды различного строения, которые в пластовых условиях находятся в газообразном состоянии и переме-

шаны 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 – пропан, бутан и т. п.

Газоперерабатывающий завод (ГПЗ) – предприятие, где происходит 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 индивидуальные 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.

Гомополимер – полимер, состоящий из мономеров одного типа.

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

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

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.

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.

Маслоабсорбционная установка – устаревшее название технологической установки, предназначенной для переработки попутного нефтяного газа – выделения широкой фракции легких углеводородов и сухого отбензиненного газа. Принцип работы заключается в различии способности углеводородных газов растворяться в углеводородных средах. Компоненты сухого газа (преимущественно метан, а также этан) не растворяются, а компоненты с числом атомов углерода больше 2 растворяются.

Мономер – составная часть полимера, его структурное звено, молекула, способная к полимеризации или поликонденсации. Обычно содержит одну (олефины) или две (диены) двойные связи, участвующие в полимеризации.

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.

Нормальные углеводороды – углеводороды неразветвленного, линейного строения цепи.

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод. Перерабатывает нефть в топлива, масла, а также производит нефтехимическое сырье – прямогонный бензин, сжиженные газы, пропилен, бутан-бутиленовую фракцию, ароматические соединения и т. д.

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 нормальному октану.

Олефины – см. Алкены.

Перегонка (дистилляция) – физический и технологический процесс разделения смесей жидкостей, основанный на различии в температуре кипения компонентов.

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

Полимеризация – химическая реакция (а также соответствующий технологический процесс) образования полимеров из составляющих частей – полимеров.

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 температурой кипения до 180 °С. Является важным сырьем для нефтехимической промышленности.

Ректификация – процесс (и технология) разделения веществ, основанный на постепенном испарении и конденсации паров.

Сжиженные углеводородные газы (СУГ) – сжатые под давлением углеводородные газы или их смеси с температурой кипения от -50 до 0 °С. 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.

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 C_nH_{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.

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

Суспензионная полимеризация – полимеризация эмульсии жидкого мономера (его капелек, не смешивающихся со средой, обычно водой), стабилизированной 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 в основном 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.

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

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.

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

Эмульсионная полимеризация – полимеризация эмульсии мономера (капелек мономера или его раствора, не смешивающихся со средой, обычно водой), стабилизированной 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.

Содержание

I. ЧТО ТАКОЕ НЕФТЕХИМИЯ	3
II. ПРОЦЕССЫ НЕФТЕХИМИИ	7
II. 1. Введение	7
II. 2. Сырьевая база нефтехимии	11
II. 2. 1. Переработка нефти	11
II. 2. 2. Переработка попутного нефтяного газа	17
II. 2. 3. Переработка природного газа и конденсата	22
II. 2. 4. Газофракционирование	24
II. 3. Основные процессы и технологии	28
II. 3. 1. Пиролиз	31
II. 3. 2. Дегидрирование	36
II. 3. 3. Полимеризация и сополимеризация	38
III. ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ	41
III. 1. Полиэтилен	41
III. 2. Полипропилен	48
III. 3. Полистирол	58
III. 4. Поливинилхлорид	65
III. 5. Синтетические каучуки	73
III. 6. Другие продукты нефтехимии	84
IV. ГЛОССАРИЙ	86



Интернет-охват нефтегазохимической отрасли России



RUPEC

РОССИЙСКОЕ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЕ СООБЩЕСТВО

RUPEC — первый нефтехимический сайт, формирующий пул экспертов по газопереработке, каучукам, пластикам, нефтехимической науке и промышленному маркетингу.

RUPEC стремится укрепить связи в профессиональном сообществе, стимулировать рождение в нем новых идей и проектов, объединить усилия для их воплощения.

www.rupec.ru



портал нашей отрасли

НОВОСТИ АНАЛИТИКА КОММЕНТАРИИ БЛОГИ ПРЕЗЕНТАЦИИ ВИДЕО

Популярная нефтехимия

под общей редакцией А. Костина



ООО «Агентство общественных коммуникаций «Грин Роуд»

Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1.

Печ. л. 21,5. Тираж 5000. Заказ № 8636.

Отпечатано с готовых файлов заказчика.

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

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

- 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

Хранение продуктов питания

A photograph of a woman and a young girl looking into an open refrigerator. The refrigerator is filled with fresh produce, including broccoli, tomatoes, and oranges. The woman is on the right, and the girl is on the left, both looking at the food. The refrigerator door is open, showing shelves and drawers. The scene is brightly lit, suggesting a clean and organized kitchen.

- **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

ХОЗЯЙСТВО

- 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

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

- **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

УВЛЕКАТЕЛЬНЫЙ МИР ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

РОССИЙСКИЙ СОЮЗ ХИМИКОВ ПРИВЕТСТВУЕТ ВЫХОД
В СВЕТ КНИГИ «ПОПУЛЯРНАЯ НЕФТЕХИМИЯ».

СОВРЕМЕННЫЙ ЧЕЛОВЕК ЖИВЕТ В ОКРУЖЕНИИ ОГРОМНОГО КОЛИЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ И ПРЕДМЕТОВ, КОТОРЫЕ ЯВЛЯЮТСЯ ПРОДУКТАМИ НЕФТЕХИМИИ. НО ЛИШЬ НЕМНОГИЕ ИМЕЮТ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ТОМ, ОТКУДА БЕРЕТСЯ ПЛАСТИК, СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН, ПОЛИЭТИЛЕН И ДРУГИЕ ПРИВЫЧНЫЕ АТРИБУТЫ ЦИВИЛИЗАЦИИ.

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*

СИБУР – лидер нефтехимии России и Восточной Европы с полным охватом отраслевого цикла: газопереработки, производства мономеров, пластиков, каучуков, минеральных удобрений, шин, а также переработки пластмасс. **СИБУР** является вертикально интегрированной компанией, в которой газоперерабатывающие мощности обеспечивают нефтехимические производства собственным сырьем.

Компания выпускает более 2 000 наименований продукции. На российском рынке **СИБУР** перерабатывает более половины попутного нефтяного газа и производит 22% пропилена, 19% полипропилена, 16% полиэтилена, 44% синтетических каучуков, 24% шин, 16% минеральных удобрений, а также значительную часть других нефтехимических продуктов.

Холдинг объединяет предприятия в 20 регионах России с общей численностью свыше 50 тысяч сотрудников.