

Насколько
экологичен пластик?

Что такое синтетические
ткани для одежды?

УВЛЕКАТЕЛЬНЫЙ
МИР ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

3-е издание

ПОПУЛЯРНАЯ
НЕФТЕГАЗОХИМИЯ

Откуда берется каучук
для автомобильных шин?



УВЛЕКАТЕЛЬНЫЙ
МИР ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

3-е издание

ПОПУЛЯРНАЯ
НЕФТЕГАЗОХИМИЯ

ПОПУЛЯРНАЯ НЕФТЕГАЗОХИМИЯ

Увлекательный мир химических процессов

3-е издание

Москва
«Деловой экспресс»
2021

УДК 665.6/7
ББК 26.343.1
К72

Костин А.А.

К72 Популярная нефтегазохимия. Увлекательный мир химических процессов / Костин Андрей Алексеевич. — 3-е изд., дополненное. — М.: АО ФИД «Деловой экспресс», 2021. — 204 с.
ISBN 978-5-89644-141-0

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

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

Книга выпущена при поддержке ПАО «СИБУР Холдинг».

УДК 665.6/7
ББК 26.343.1

ISBN 978-5-89644-141-0

©КОСТИН А.А., 2013
©КОСТИН А.А., 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1. НЕФТЕГАЗОХИМИЯ В ДВУХ СЛОВАХ	16
2. ПОЛИМЕРНАЯ РЕВОЛЮЦИЯ	20
3. НЕФТЕГАЗОХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ	30
3.1. Замещение энергоемких материалов	32
3.2. Энергоэффективные решения	34
3.3. Ресурсосберегающие решения и технологии	38
3.4. Полимеры и экономика замкнутого цикла	40
3.5. Биоразлагаемые полимеры	44
4. ПРОЦЕССЫ НЕФТЕГАЗОХИМИИ	48
4.1. Введение	48
4.2. Сырьевая база нефтегазохимии	50
4.2.1. Переработка нефти	50
4.2.2. Переработка попутного нефтяного газа	54
4.2.3. Переработка природного газа и конденсата	58
4.2.4. Газофракционирование	60
4.3. Основные процессы и технологии	64
4.3.1. Пиролиз	67
4.3.2. Дегидрирование	71
4.3.3. Полимеризация и сополимеризация	72
5. ПРОДУКТЫ НЕФТЕГАЗОХИМИИ	74
5.1. Полиэтилен	74
5.2. Полипропилен	80
5.3. Полистирол	86
5.4. Поливинилхлорид	91
5.5. Синтетические каучуки	97
5.6. Другие продукты нефтегазохимии	107

6. НЕФТЕГАЗОХИМИЯ И БЕЗОПАСНОСТЬ.....	110
6.1. Критерии безопасности и подходы к классификации	111
6.2. Регулирование оборота химических веществ.....	115
6.3. Специфика полимеров и изделий из них.....	117
7. НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД: ЭКСКУРСИЯ ПО КУХНЕ.....	120
7.1. Физико-химические основы технологических процессов.....	121
7.1.1. Химическое равновесие. Скорость химической реакции	121
7.1.2. Разделение смесей. Ректификация	124
7.2. На предприятии.....	130
7.2.1. Прием сырья.....	130
7.2.2. Производство мономеров.....	133
7.2.3. Производство полиэтилена.....	150
7.2.4. Производство полипропилена.....	163
7.2.5. Вспомогательные цеха и производства.....	168
8. БУДУЩЕЕ НЕФТЕГАЗОХИМИИ	176
8.1. Тенденции спроса.....	176
8.2. Конкуренция между полимерами	180
8.3. Полимеры с особыми свойствами.....	182
8.4. Феномен стоимости и углеводородная экономика.....	185
ГЛОССАРИЙ.....	188
СОКРАЩЕНИЯ	201

ВВЕДЕНИЕ

Прошло восемь лет с тех пор, как свет увидело предыдущее — уже 2-е издание «Популярной нефтегазохимии». За эти годы отрасль стала существенно более узнаваемой как у широкой общественности, так и в профессиональной среде промышленников, финансистов и экономистов. Значимое место нефтехимия заняла и в стратегических планах развития национальной экономики. Сформировалось единое понятийное и смысловое поле, многие отраслевые закономерности и основные тренды стали общепринятыми, что упростило и коммуникацию людей внутри отрасли, и самой отрасли с другими ветвями экономики, власти и общества.

Вместе с тем за эти восемь лет будущее, как это ни парадоксально звучит, стало приближаться еще быстрее. Зарождающиеся тенденции и глубинные процессы в обществе значительно быстрее обретают масштаб и выходят на поверхность, становясь зримыми и начиная оказывать серьезное влияние на нашу жизнь. Именно поэтому мы решили дополнить настоящее издание «Популярной нефтегазохимии» обсуждением более широких, иногда неотраслевых, тематик, в которые нефтехимия или уже сильно вовлечена, или же окажется вовлечена в очень скором будущем. Поэтому это издание в целом наследует основной материал предыдущих версий и дополнительно затрагивает вопросы исторического цикла полимерных материалов, экологической миссии и роли нефтехимии, ее взаимоотношений с окружающим миром, вопросы безопасности и в контексте нефтехимии как промышленной отрасли, и в отношении продуктов нефтехимии. Здесь мы также вкратце обсуждаем будущее нефтехимии: что несут отрасли глобальные тренды или, напротив, как она своими продуктами и решениями влияет на завтрашний день общества.

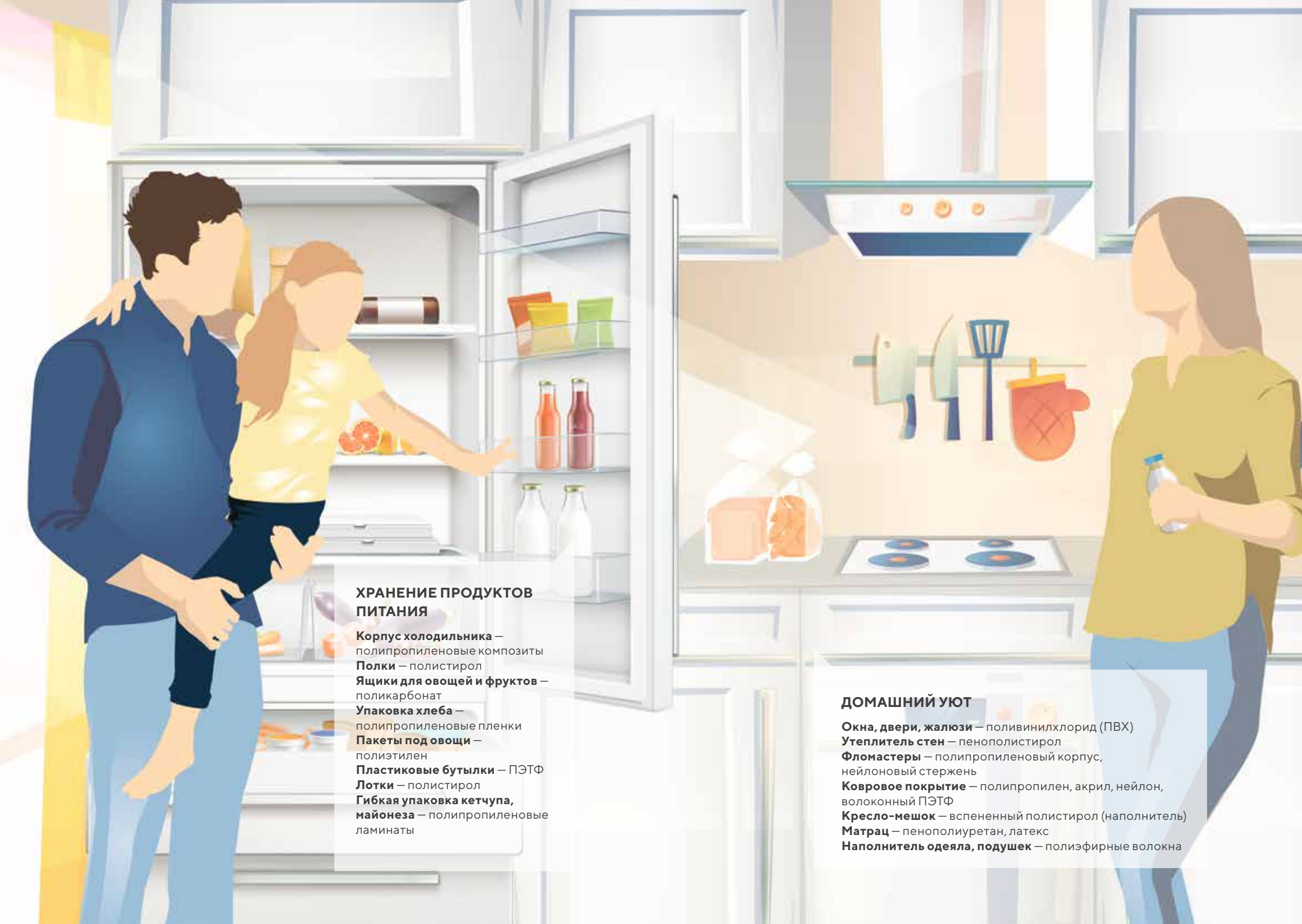
Мы надеемся, что эти новые главы позволят расширить, сделать более ярким представление о месте и роли нефтехимической промышленности в сегодняшнем мире.

СПОРТ

Корпус каяка — полиэтилен
Защитная юбка каяка — ПВХ
Корпус рафта, байдарки — ПВХ
Лопasti весла — полиэтилен
Спасательный жилет —
полиамид, вспененный
полистирол
Шлем — поликарбонатный
композит (корпус),
вспененный полистирол
и полиуретаны (подкладка)
Гидрокостюм — неопрен
(синтетическая резина),
полиуретаны
**Спортивная утепляющая
одежда** — волоконный ПЭТФ

ТУРИЗМ И АКТИВНЫЙ ОТДЫХ

Велосипедные шины — синтетический каучук
Бутылка с водой — полиэтилентерефталат (ПЭТФ)
Спортивная одежда — полиамид, волоконный ПЭТФ
Защитный шлем — пенополистирол (внутри),
АБС-пластик (снаружи)
Обувь — полиуретан, термоэластопласты (ТЭП)
Рюкзак — полиамид
Спальный мешок — полиамид, полиэфир
Коврик туристический — пенополиэтилен
Палатка — нейлон, полиуретан



ХРАНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Корпус холодильника — полипропиленовые композиты
Полки — полистирол
Ящики для овощей и фруктов — поликарбонат
Упаковка хлеба — полипропиленовые пленки
Пакеты под овощи — полиэтилен
Пластиковые бутылки — ПЭТФ
Лотки — полистирол
Гибкая упаковка кетчупа, майонеза — полипропиленовые ламинаты

ДОМАШНИЙ УЮТ

Окна, двери, жалюзи — поливинилхлорид (ПВХ)
Утеплитель стен — пенополистирол
Фломастеры — полипропиленовый корпус, нейлоновый стержень
Ковровое покрытие — полипропилен, акрил, нейлон, волоконный ПЭТФ
Кресло-мешок — вспененный полистирол (наполнитель)
Матрац — пенополиуретан, латекс
Наполнитель одеяла, подушек — полиэфирные волокна

ДВИЖЕНИЕ И КОМФОРТ

Элементы внутренней обшивки, коврики, корпуса аккумуляторов — полипропилен

Автомобильные сиденья —

эластичный пенополиуретан, поливинилхлорид (ПВХ)

Приборная панель — АБС-пластик

Подушки безопасности — нейлон

Шины — синтетический 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

СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

Теплица – сотовый поликарбонат
Дренажное полотно – полипропилен
Укрывные материалы – полиэтилен
Трубы системы орошения –
полиэтилен/ПВХ
Шланги – ПВХ, полиэтилен
Резиновые сапоги, перчатки – ПВХ
или синтетическая резина
**Бочки, канистры, емкости, лейки,
ведра** – полиэтилен, полипропилен

НАУКА И МЕДИЦИНА

Корпусы приборов – АБС-пластики
Пробирки – полиэтилен
Корпус дозатора – полипропилен
Защитные очки – поликарбонат
Перчатки – синтетический латекс
Стойка для пробирок – полистирол
Защитный халат – волоконный ПЭТФ
Бахилы, защитные шапочки – полиэтилен



1. НЕФТЕГАЗОХИМИЯ В ДВУХ СЛОВАХ

Нефтегазохимическая промышленность, или, проще говоря, нефтегазохимия, — одна из важнейших отраслей обрабатывающей индустрии.

Нефтегазохимическая промышленность, или, проще говоря, нефтегазохимия, — одна из важнейших отраслей обрабатывающей индустрии. Продуктами, которые она производит, мы пользуемся практически каждую минуту. Считается, что из любых пяти предметов, окружающих нас в любой момент времени, четыре созданы благодаря нефтегазохимии. Эта отрасль производит синтетические материалы, которые прочно вошли в жизнь современного человека. Бытовая техника, автомобильные шины, пластиковые окна, непромокаемая обувь, подвесные потолки, медицинское оборудование, упаковка — список можно продолжать бесконечно.

Крупнейшей и наиболее динамично развивающейся отечественной нефтегазохимической компанией сегодня является СИБУР. Компания производит полипропилен и полиэтилен, природный газ, пластики и продукты оргсинтеза, эластомеры, нефту, топливные компоненты и БОПП-пленки, сжиженные углеводородные газы. В 2019 году СИБУР завершил строительство в Тобольске крупнейшего отраслевого инвестиционного проекта в постсоветской истории — производства базовых полимеров «ЗапСибНефтехим». В 2020 году компания совместно с китайской SINOPEC начала строительство крупнейшего в мире проекта по базовым полимерам — Амурского ГХК. В 2021 году СИБУР объединился с другой крупнейшей группой отрасли ТАИФ. С учетом инвестпроектов объединенная компания будет входить в топ-5 производителей нефтегазохимии в мире. Вызовы и задачи, которые стоят перед сотрудниками СИБУРа, дают уникальный опыт и развитие. А за счет широкой географической распреде-

ленности СИБУР предоставляет уникальные возможности для карьерного развития своих сотрудников.

Благодаря нефтехимии предметы, используемые человеком с давних пор, изменились до неузнаваемости, возникли новые отрасли промышленности, а некоторые — исчезли. Каким бы было колесо, если бы не было резины? Хватило бы на планете хлопчатника и шерсти животных, если бы не было синтетических волокон и тканей? Многие виды спорта существуют в своем сегодняшнем виде исключительно благодаря нефтехимическим продуктам, например, футбол или большой теннис. Если отвечать на вопрос: «Что такое нефтехимия?», можно сказать, что это отрасль, которая из углеводородов создает осязаемый мир вокруг нас. То, что нас окружает.

Как же это происходит?

Сначала 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.

Нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ). Там ее разделяют на несколько составных частей, отличающихся по своим свойствам. Для нефтехимии целевой является группа, которая называется прямогонный бензин (или нафта — это синонимичные термины). Это легко испаряющиеся жидкие компоненты нефти, они же являются основой при создании автомобильных бензинов. Нафту нефтехимики используют в качестве сырья.

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

Природный газ отличается от попутного нефтяного газа тем, что залегает в недрах самостоятельно, в то время как попутный — растворен в нефти. Состав этих газов различается, но не качественно, а только количественно. Поэтому переработка природного газа во многом похожа на переработку ПНГ. Наиболее легкие газы — *метан* и *этан* — выделяются и отправляются в магистральные трубопроводы для доставки потребителям. Если содержание этана в природном газе велико, то иногда при переработке его так-

же выделяют, поскольку этан — ценное нефтехимическое сырье. Остальные компоненты природного газа тоже носят название ШФЛУ, они собираются и поставляются в нефтехимию.

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

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

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

Важнейшая группа продуктов пиролиза — так называемые олефины. Под этим термином обычно подразумевают *этилен* и *пропилен*. Чем же эти вещества отличаются от исходных, почему их нужно получать? Во-первых, олефины практически невозможно найти на Земле в свободном виде. Их искусственное получение из 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. Эта способность отсутствует практически у всех исходных соединений, содержащихся, например, в нефти или ШФЛУ.

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

В ходе пиролиза образуются не только олефины, но и другие классы продуктов. Они также используются в нефтехимии и превращаются, например,

в растворители, топливные присадки, компоненты лакокрасочных изделий, антифризы, компоненты смазочных материалов, парфюмерные основы и во множество других важных продуктов.

Сырьем нефтехимии служат не только ископаемые углеводороды. Для некоторых классов полимеров (например, акрилонитрил — основа искусственной шерсти) требуется азот, источником которого служит атмосферный воздух. Для других нужен хлор (например, для *поливинилхлорида*), он получается из минерального сырья — каменной соли.

Кроме того, сегодня в нефтехимии активно развивается сырьевая база на основе биосырья и вторичного сырья, например, постпотребительского пластика.

В этой книге мы попытаемся подробно описать весь каскад нефтехимических превращений углеводородов от их добычи до получения пластиков, синтетических каучуков и других продуктов. Кроме того, здесь вы найдете рассказ об этих материалах, их структуре, истории возникновения, особенностях их производства и применения. Но прежде всего мы познакомимся с несколько более общими отраслевыми концепциями и парадигмами.

2. ПОЛИМЕРНАЯ РЕВОЛЮЦИЯ

Полимерные материалы — самые главные продукты нефтехимии. Почти $\frac{3}{4}$ всех производственных цепочек в отрасли (а их множество) заканчиваются именно полимерными материалами. Далее мы узнаем, что полимеры могут существовать в самых разных формах. Это могут быть термопласты, вполне знакомые, например, в качестве материалов, из которых делают оконные рамы или пластиковые бутылки. Это могут быть эластомеры — синтетические каучуки, основа для производства резин. Это могут быть реактопласты, их еще часто называют синтетическими смолами. Эпоксидка, хорошо известная в быту как средство для мелкого ремонта и в качестве клея, как раз относится к этому классу.

Полимеров — продуктов нефтехимии — множество. Они известны человечеству достаточно давно (примерно с 40-х годов еще XIX века, а сам термин — с начала века), но свое промышленное применение нашли уже в новом — XX веке. Первыми чисто синтетическими полимерными материалами, из которых стали изготавливать изделия, стали смолы (чуть раньше них промышленное применение нашли полимеры на основе природного сырья: целлюлозы, молочного белка и т. п.). В 1907 году бельгийский химик Лео Бакеланд экспериментировал с реакцией фенола (простейший ароматический спирт, устаревшее название — карболовая кислота, или карболка) и формальдегида (простейший альдегид, его водные растворы известны под названиями формалин — антисептик и бальзамирующий агент), которая была известна еще с 1870-х и давала в качестве продукта смолоподобную вязкую массу. После не слишком успешных попыток

коммерциализовать этот полуфабрикат (который, по сути, представляет собой низкомолекулярный полимер — об этом подробнее см. в следующих главах) изобретатель продолжил эксперименты. Он нашел условия, при которых образуется уже высокомолекулярный продукт, способный при использовании различных наполнителей (минеральные порошки, тонкие древесные опилки, мука) превращаться в твердый, нерастворимый, достаточно жесткий (хотя и несколько хрупкий) материал. Он не плавился и не горел. На фоне происходившей тогда же революции в области электротехники, автомобильной промышленности и радиодела важным свойством нового материала стала неспособность проводить электрический ток. В 1910 году была основана Bakelite Corporation, которая начала производство нового материала. Собственно, его название в русском языке прижилось и закрепилось за наполненными фенолформальдегидными смолами — бакелит.

По сути, Лео Бакеланд стал не только отцом полимерной промышленности. Он же создал и промышленность полимерных композиционных материалов, поскольку предлагаемый им на рынке материал был именно композитом — полимерной матрицей с неполимерными наполнителями. Он же первым внедрил концепцию производства полимеров так, чтобы в товарном виде они были готовы для переработки в изделия и не требовали никакой дополнительной доводки.

Главная заслуга Бакеланда была, вероятно, даже не в самом факте изобретения смолы: аналогичными экспериментами в то время занимались многие. Но именно он первым, возможно, интуитивно угадал, что новый полностью синтетический материал может с успехом вытеснить природный аналог из сложившейся ниши. Пример — блок управления зажиганием (трамблер) в автомобилях, который традиционно делался из эбонита — твердой резины, вырабатываемой из натурального каучука. Требования к материалу как раз и заключались в отсутствии электрической проводимости, и эбонит соответствовал этим требованиям, а также легко обрабатывался. Но у него имелись недостатки: он был относительно дорог, а самое главное — начинал проявлять высокоэластичные свойства при температуре уже выше 55 °С. То есть соседство с горячим автомобильным мотором в жаркие летние дни приводило к проблемам. Бакелит же был полностью лишен этих недостатков: даже более высокие температуры не заставляли его менять геометрию, а диэлектрические свойства были лучше (хотя на тот момент это было неизвестно), чем у эбонита. Кроме того, бакелит был дешев и очень легко перерабатывался в изделия самой различной формы. Его появление позволило сделать по-настоящему массовым выпуск разнообразного ширпотреба — доступных по цене изделий массового спроса, которые до того по-настоящему дешевыми не получались из-за необходимости использовать относительно затратные методы обработки.

Полимерные материалы — самые главные продукты нефтехимии. Почти $\frac{3}{4}$ всех производственных цепочек в отрасли (а их множество) заканчиваются именно полимерными материалами.

Этот пример очень ярко показал все преимущества синтетических материалов: возможность замещать традиционные материалы, преодолевая присущие им недостатки. То есть программировать свойства материалов, а не приспосабливаться к имеющемуся в природе выбору.

Первая четверть XX века прошла под знаменем открытия или углубленного изучения большей части полимеров, которые мы прекрасно знаем сегодня. Однако Первая мировая война существенно затормозила рождение новой индустрии и промышленное внедрение открытий. Но она же стала в какой-то степени и катализатором исследований: интенсивное техническое развитие средств поражения и мобильности (танки, автомобили, самолеты, корабли на жидком топливе, подводные лодки на электроприводах, радиосвязь и т. п.) ставило перед инженерами и конструкторами принципиально новые, ранее не возникавшие проблемы. А их преодоление требовало и новых материалов.

Неудивительно, что в 1920–30-х годах в полимерной индустрии произошел прорыв как в части изобретений, так и в части промышленного внедрения. В 1918 году был разработан процесс получения аминоформальдегидных смол (внедрен в 1930-е), которые отличались от бакелита прозрачностью. 1924 год — поливиниловый спирт, 1927 год — поливинилбутираль, немедленно нашедший свою нишу в производстве безопасных многослойных стекол для автопрома (и сохраняющий ее до сих пор). В 1929 году открыт полиамид-66 (нейлон, внедрен в 1940 году, в том же году появился на рынке). 1933 год — полиметилметакрилат, первое органическое стекло. В том же году открыт процесс получения полиэтилена высокого давления (внедрен в 1939 году). В 1934 году открыты, и в 1940-е начато производство эпоксидных смол, в 1935-м впервые промышленным путем получен открытый еще век назад полистирол. В том же году в Германии был запатентован первый экструдер для переработки термопластов. В 1937 году открыты полиуретаны. В 1938 году — полиамид-6 (капрон, внедрен годом позже) и первые фторопласты — перфторполиэтилены, промышленное производство которых было развернуто уже в 1940-х годах. Вторая мировая война прервала победное шествие полимерной промышленности, но, как и четвертью века ранее, поставила перед учеными и инженерами новые задачи, а для уже созданных материалов открыла новое применение. ПВХ и полиэтилен нашли свое место в качестве материалов для изоляции кабелей и электрических схем для целей связи и едва родившейся радиолокации. ПММА — как компонент бронестекла для авиации и бронетехники, производство которой в новой войне достигло невиданных размахов. Нейлон (полиамид-66) использовался США и союзниками для производства тканей, из которых шили практически все — от парашютов до накомарников.

После войны в полимерную индустрию пришла новая эпоха: результаты достигли начавшиеся еще в 1920-х годах исследования координационно-

ионной полимеризации, которые привели также к возможности получать так называемые стереорегулярные полимеры (об этом см. далее) и в мягких условиях. В 1950 году открыт процесс производства полиэтилена при низком давлении (внедрен шестью годами позже), в 1951 году — процесс изготовления всем известного с детства поливинилацетата (ПВА), в 1953 году — полиимидов, в 1954-м — стирол-акриловых сополимеров, в 1955 году — полиэтилентерефталата, без которого невозможно представить себе современную пищевую упаковку (хотя первая пищевая ПЭТ-бутылка появилась только в 1973 году), в 1956 году — полиоксиметилена. В 1957 году реализованы промышленные процессы получения полиуретанов и полипропилена, в 1959 году — поликарбонатов, открытых еще в 1898 году.

Однако новую промышленность стимулировали не только научные открытия, но и послевоенный экономический бум в США, восстановление Европы и Японии. На смену изделиям военного назначения сферой применения для полимеров стала гражданская продукция: пищевая упаковка, бытовая техника, трубы канализации и водоснабжения. Постепенно (хотя и достаточно медленно) углублялось применение полимерных материалов в автомобилестроении.

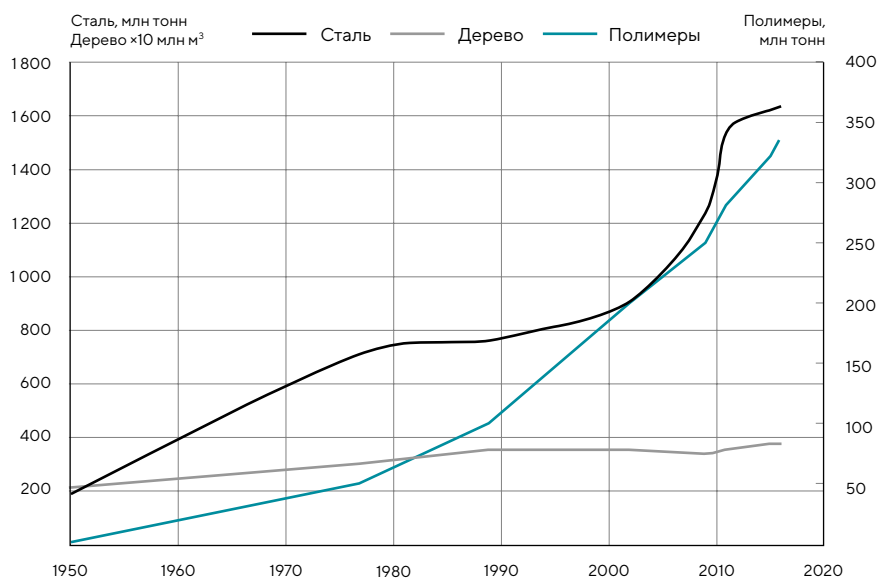
Новым технологическим вызовом, с которым человечество столкнулось в 50-х и 60-х годах, стали реактивная авиация и пилотируемые космические полеты.

Новым технологическим вызовом, с которым человечество столкнулось в 50-х и 60-х годах, стали реактивная авиация и пилотируемые космические полеты, заставившие инженеров очень творчески переосмыслить механику материалов и включиться в продолжающуюся до сих пор борьбу за снижение веса движущихся машин. Почти все задачи, с которыми сталкивались конструкторы, требовали участия полимеров. Так, силовой слой первого советского скафандра СК-1 выполнялся из полиэфирного волокна (точнее, из полиэтилентерефталатного, известного в СССР с 1949 года как лавсан — от «лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук»).

Возможно, именно этот стимул привел к тому, что 1960–70-е годы стали эпохой появления многих полимеров, которые сегодня мы знаем как инженерные пластики, а также суперполимеров, то есть материалов со специальными температурными и механическими свойствами. Это полибензимидазол (1961 год), алифатические полисульфоны (1965 год), арамиды (1967 год), полиарилсульфоны (1967 год), полиамид-имидазы (1976 год), полиэфир-эфиркетоны и полиарил-эфиркетоны (1978). В конце 1970-х появился и линейный полиэтилен, который уже в XXI веке стал самым динамично развивающимся сегментом полимеров для упаковки.

На заре становления мировой полимерной промышленности в 1950-х пластики занимали все же достаточно скромную нишу по сравнению с такими традиционными материалами, как сталь или дерево. Например, мировое производство полимеров всех видов в 1950 году оценивается в 1,5 млн тонн, а стали — 189 млн тонн. Но во второй половине XX века именно полимеры показали невиданные ранее темпы прироста производства и спроса, который сегодня можно охарактеризовать не иначе как бум. К 2016 году мировое производство выросло к уровню 1950 года в 233 (!) раза. Для сравнения, спрос на сталь увеличился за тот же период в 8,6 раза, а на дерево (в м³ сырого кругляка) — лишь в 1,8 раза (см. рис. 1).

Рисунок 1. Динамика производства основных материалов в мире, 1950–2016 гг.

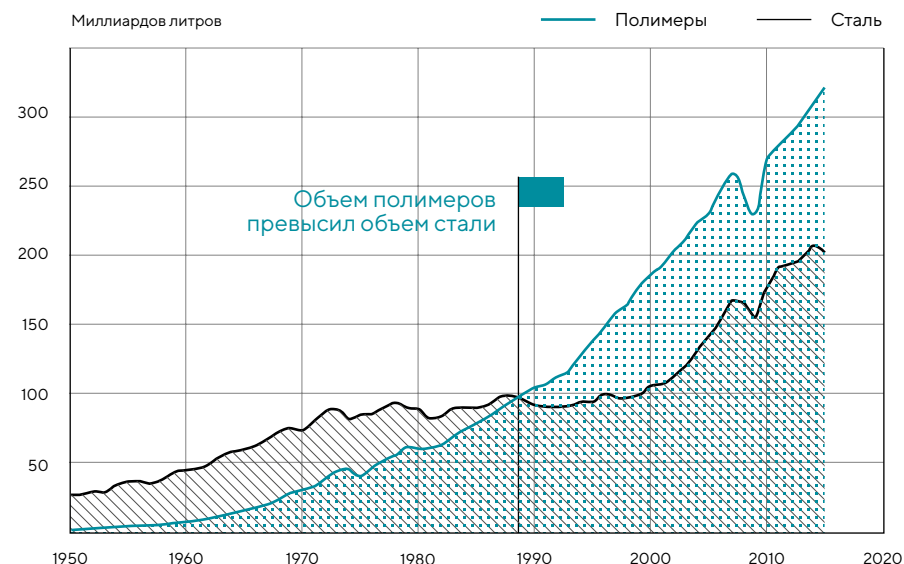


Источник: Plastics Europe, Food and Agriculture Organization United Nations, World Steel Association.

Вытесняли ли полимеры традиционные материалы из привычных областей их применения? В какой-то степени, хотя и незначительно, это так. Однако учитывая темпы мирового экономического роста, увеличения численности населения, скорость практического внедрения достижений научно-технического прогресса, вернее было бы сказать, что люди начали создавать материальный мир вокруг себя именно из полимерных материалов, а не из металла, дерева или стекла.

Этот тезис хорошо иллюстрирует другая сравнительная динамика для полимеров и стали, но уже не в единицах массы, а в единицах объема. Почему это важно? Очень многие детали и предметы вокруг нас не несут никакой механической нагрузки, их задача — лишь обозначать контур в пространстве, создавать геометрию, форму. Это, например, пластиковый бампер автомобиля, корпус холодильника, бутылка для молока и т.д. А мерой формы является именно объем. Так вот, объем изделий из пластика превзошел объем изделий из металла уже в 1989 году. С тех пор именно с помощью полимеров человечество наполняет окружающее пространство (см. рис. 2).

Рисунок 2. Объем мирового производства стали и полимеров, 1950–2015 гг.



Источник: Plastics Europe.

Этот бум оказался возможен благодаря уникальным свойствам полимерных материалов, угаданным еще Лео Бакеландом. Полимеры оказались дешевле, чем металлы, для производства мелких деталей, не испытывающих больших механических или температурных нагрузок. Они не растрескивались в едких жидкостях и не разбухали от сырости, как дерево, не были подвержены гниению. Они очень легко обрабатывались: чтобы сделать деталь сложной формы из дерева или металла, нужны приемы обработки резанием — токарные, фрезерные, сверлильные операции. При этом часто образуется большое количество опилок и обрезков, которые в случае с металлами еще можно переплавить обратно в монолитную заготовку, а в случае с деревом — уже нет, опилки максимум пойдут на производство фанеры или ламинатов типа древесно-стружечных плит (изготавливаемых, кстати, тоже с использованием полимеров — синтетических смол). Металлы можно обрабатывать литьем и ковкой, но ведь нагреть, например, сталь или чугун до температуры плавления (1100–1500 °С) — это совсем не то же самое с точки зрения энергозатрат, что расплавить, скажем, полипропилен (170–180 °С). Синтетические волокна и нити, ткани из них по своим свойствам постепенно начали приближаться к натуральным, при этом их производство не испытывает ресурсных ограничений со стороны проблемного сельского хозяйства — источника хлопка, льна и шерсти. Ну и одно из важнейших свойств полимеров — они очень легкие: тот же полипропилен почти в 8 раз легче стали, в 9 раз — легче меди, и в 2,5–3 раза легче алюминия и его сплавов.

Пожалуй, одним из самых важных качеств полимеров является их способность демонстрировать свойства, нехарактерные для природных материалов, либо такие комбинации свойств, которые не встречаются в природе.

Пожалуй, одним из самых важных качеств полимеров является их способность демонстрировать свойства, нехарактерные для природных материалов, либо такие комбинации свойств, которые не встречаются в природе. Например, одновременная прочность и легкость, как у арамидных волокон (одно из торговых наименований таких материалов — кевлар — стало нарицательным), или одновременное проявление

свойств эластомеров (гибкость и возможность значительно деформировать без разрушения) при сохранении тех же методов обработки, что и для обычных термопластов: литья и других.

Очень ярко все возможности полимеров как инструмента в руках инженеров раскрываются в истории такой привычной детали автомобиля, как бамперы. Эти детали появились практически с рождением автомобильной промышленности: некоторые источники отсылают к 1897 году, упоминая бампер как элемент декоративный. Бампер как деталь защиты появился скорее в 1901 году, что связывают с именем Фредерика Симмса, пионера британского автомобилестроения и создателя первого в мире броневедомола. Задача бамперов в конструкции автомобиля понятна: они должны защищать основной конструктив машины от повреждений при незначительных столкновениях с препятствиями или другими транспортными средствами. Очень быстро бамперы стали излюбленным объектом для дизайнерских экспериментов. Это тоже вполне понятно, ведь бампер не является механически нагруженной деталью или критическим узлом: на его форму и используемые материалы, таким образом, не накладывались чисто конструктивные ограничения. Поначалу это были довольно примитивные конструкции из тонких металлических профилей. Со временем бамперы стали визуально вписывать в общий облик автомобиля, и уже к 1940-м годам достаточно крупный хромированный бампер стал неотъемлемым элементом легкового автомобиля. В послевоенные годы последовал бум автомобилизации населения стран Европы и Северной Америки: дизайнеры соревновались как могли, бампер превратился в важный декоративный элемент. Возникли и оригинальные решения: так, в 1955 году Ford представил концепт *Mystere*, в котором бампер оказался не горизонтальным элементом по нижней линии передней части автомобиля, а вертикальным своего рода клювом, выдающимся вперед между фарами и радиаторными решетками по осевой линии автомобиля.

Со временем накопились противоречивые требования к бамперу. С одной стороны, будучи «защитником» автомобиля от мелких столкновений, он должен был быть достаточно дешев для замены или ремонта и при этом достаточно хрупок чтобы обеспечивать нужную степень деформации с поглощением энергии удара. Одновременно бампер играл немаловажную декоративную роль, отказаться от которой в то время автопроизводители были не готовы. Популярное в те годы хромирование в целом уже обнажило свои проблемы: оно было не слишком дешево в производстве, в неподходящем климате «облезало» довольно быстро, восстановить его после столкновения было сложно. Примерно тогда же начало приходить понимание, что бампер должен защищать не только автомобиль, но и пешеходов от мелких столкновений. А это еще больше повышало требования к его или хрупкости, или же, напротив, — эластичности.

Именно на стыке всех этих противоречивых требований полимеры продемонстрировали все свои возможности. Впрочем, единого тренда не было, каждый автопроизводитель решал проблемы, самостоятельно изобретая методы и расставляя приоритеты. Так, в 1969 году Pontiac представил модель GTO, которая наследовала концепцию бампера-«клява», но производитель отказался от хрома, окрасив бампер в цвет кузова. Самое главное, что «клява» впервые в индустрии был выполнен из эластомера. Преимущества такого решения активно рекламировали с участием знаменитостей, которые били по бамперу разными инструментами и демонстрировали невосприимчивость детали к незначительным ударам. Идею подхватили в Plymouth, выпустив в 1970 году модель Barracuda с передним и задним бамперами в цвет кузова. В Ford пошли другим путем: сохранив хромированный горизонтальный бампер для автомобилей массового сегмента, к нему добавили две поперечные площадки, покрытые черными резиновыми полосами. Сочетание хрома и черных резиновых/полимерных деталей даже стало популярным стилистическим элементом на некоторое время. В Европе идею развили, начав использовать не только поперечных полимерных «отбойников», но и крышек бамперной балки: это позволяло экономить на финальной отделке металлической заготовки, а также открывало широкий простор для работы дизайнеров. Своего рода революция случилась в 1971 году, когда Renault в модели Renault 5 применил полностью пластиковый бампер серого цвета, куда были интегрированы задние катафоты. Бампер охватывал задний нижний срез кузова и плавно перетекал в линии металлических деталей корпуса. Следующий важный прорыв состоялся уже в 1975 году, когда Fiat представил аналогичный полноформатный полимерный бампер, но выполненный из этилен-пропиленового термоэластопласта, модифицированного полипропиленом. Такой бампер мог обратимо и без видимых последствий принимать удары на скорости до 4 км/ч. Решение очень понравилось итальянским таксистам. Очень быстро концепция полноформатного полимерного бампера завоевала автопроизводство в Европе, а затем и в США. Примерно в середине 1970-х появилась и современная альтернатива эластомерным бамперам в виде тонкого гибкого корпуса (обычно из полипропилена или композита на его основе) с наполнителем из полимерной пены (это были вспененные полиуретаны или вспененный АБС).

Таким образом, полимеры позволили комплектовать автомобили дешевыми в производстве и ремонте деталями, форму, размеры и цвет которых можно было произвольно варьировать без особых затрат, что не умаляло роль бампера как важного элемента дизайнера, при этом его защитные функции улучшились и добавились новые — защита пешеходов от столкновений на малых скоростях. Вряд ли какие-то натуральные материалы позволили бы достичь одновременно стольких противоречивых целей, по крайней мере, за те же деньги.

Похожая революция имела место и в пищевой промышленности. По мере роста численности населения и размеров городов и агломераций вставала

проблема обеспечения людей продуктами питания. Традиционные маленькие продуктовые магазины и лавки, ориентированные на прямые поставки от сельхозпроизводителей, уже не могли справляться с масштабом и разнообразием спроса. Им на смену стали приходиться продуктовые супермаркеты. Большой оборот разнообразного ассортимента через одну точку потребовал и изменения традиционной схемы поставок, создания промежуточных складов и централизации закупок. Параллельным трендом стал растущий спрос на готовые продукты, замороженные продукты и продукты быстрого приготовления. Требования к упаковке, как и в случае с бамперами, оказались противоречивыми. С одной стороны, она должна быть достаточно дешевой, чтобы ее можно было масштабно использовать для упаковывания даже малых порций. С другой стороны, она должна быть инертной к продуктам питания и безопасной. С третьей — должна обеспечивать удлинение сроков хранения продуктов в основном за счет исключения доступа воздуха к скоропортящимся продуктам, к продуктам, имеющим тенденцию к высыханию (хлеб) или потере ароматов (чай, кофе, специи и т. п.). При этом упаковка должна была быть легкой, чтобы не увеличивать стоимость транспортировки продуктов и транспортные плечи. Ну и, конечно, на упаковку возложено решение задач брендинга, индивидуализации и рекламы: на оберточной бумаге не напечатать яркую этикетку, которая бы не смылась.

Только полимеры продемонстрировали почти не встречающиеся у природных материалов газобарьерные свойства — способность противостоять диффузии газов через стенку упаковки. Это открыло совершенно новые возможности для пищевой индустрии. Даже простое заматывание в несколько слоев пленки позволило удлинить срок хранения продуктов, термоформуемая толстая пленка и листы стали применяться для изготовления порционных контейнеров и ванночек, со временем появились БОПП-пленки, непроницаемые для газов, началась эпоха упаковывания продуктов в атмосферу азота. Многослойные ламинаты, металлизированные пленки позволили упаковывать в почти невесомые емкости и жидкие продукты, и продукты с коротким сроком хранения. А легкость обработки и стойкость цветной печати на полимерах сделали возможности для кастомизации упаковки практически неисчерпаемыми.

Впрочем, революция в пищевой промышленности, произошедшая благодаря полимерам и полимерной упаковке, имела и негативную сторону. Дешевизна упаковки и ее изначальная ориентированность на короткий жизненный цикл привели к столь же взрывному росту и объема полимерных отходов, которые человечество стало производить вслед за ростом производства первичных полимеров. И хотя в общей массе отходов доля полимерных очень невелика, именно они находятся под пристальным вниманием общественности. Некоторые страны мира ввели ограничения той или иной степени на самые короткоживущие полимерные изделия. Но о вопросах нефтехимии и экологии мы поговорим в следующей главе.

3. НЕФТЕГАЗОХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Любая хозяйственная и бытовая активность человека имеет свою экологическую цену. Другое дело, что технический прогресс дает нам в руки инструменты для снижения этой цены. Новые вещества и материалы — один из главных таких инструментов.

Человек не может не оказывать воздействие на окружающую среду. Даже если отобрать у цивилизации все ее технические и промышленные достижения последних нескольких тысяч лет, окажется, что даже самые примитивные способы существования человеческих сообществ оказывают негативное воздействие на естественные природные системы. Сельскохозяйственное возделывание земель и рубка леса заставляют мигрировать фауну, флора частично уничтожается; органические отходы растениеводства и скотоводства при гниении выделяют парниковые газы (сельское хозяйство и по сей день — один из основных их генераторов); жидкие стоки боен загрязняют реки; охота в целях добывания пищи и материалов для производства предметов быта ведет к нарушению естественного равновесия и питательных цепей в локальных сообществах млекопитающих; костры для освещения и обогрева ведут к выбросам продуктов горения и т.д. и т.п. Поэтому нулевое воздействие — это скорее недостижимый идеал, а пока что любая хозяйственная и бытовая активность человека имеет свою экологическую цену. Другое дело, что технический прогресс дает нам в руки инструменты для снижения этой цены. Новые вещества и материалы — один из главных таких инструментов.

Обычно выделяют пять основных каналов негативного воздействия человека на окружающую среду. Это генерация атмосферных эмиссий (выбросы), генерация загрязняющих стоков (сбросы), генерация твердых отходов, внесение в биосистемы заведомо биоактивных веществ (например, ядохимикатов), промышленная добыча биологических ресурсов (в основном древесины

и рыбы). Такие специфические виды воздействия, как радиационное, световое или шумовое, рассматриваются значительно реже. Еще реже оценивается (как минимум количественно) воздействие на окружающую среду, связанное с отчуждением земель под хозяйственное использование (и ареалов вообще, в том числе надводных и подводных) и нарушением гидрологического режима водоемов. К слову сказать, пока не существует общепризнанных методов приведения всех этих видов воздействия к единой количественной системе оценок и сравнений, поэтому до сих пор очень трудно оценивать, сравнивать и приоритизировать воздействия, относящиеся к разным типам даже в рамках одних и тех же видов хозяйственной деятельности.

По основным типам источников воздействия можно выделить производство тепла и энергии, промышленное производство (производство товаров), сельское хозяйство, транспорт и жизнедеятельность человека, куда также относят негативное воздействие, связанное со сферой услуг. При этом основная доля атмосферного воздействия приходится на энергетику, транспорт и сельское хозяйство, причем энергетическое сжигание, когда тепло от горения топлива используется для нагрева в техпроцессах, — один из основных видов атмосферных эмиссий и в промышленном сегменте. Загрязненные стоки менее характерны для энергетики и примерно равно характерны для всех прочих типов деятельности, а основную часть твердых отходов к захоронению генерируют строительный сектор (промышленность) и жизнедеятельность человека.

Новые вещества и материалы, которые в жизнь человека привнесла нефтехимия, в первую очередь полимеры, позволяют в значительной мере сокращать негативное воздействие цивилизации на окружающую среду. Эти эффекты можно разделить на несколько основных направлений.

Первое — это замещение тех традиционных материалов, производство которых более энергоемко. Как следствие — снижение потребности в сжигании топлива, то есть сокращение атмосферного воздействия.

Второе направление — это придание традиционным товарам и изделиям более энергоэффективных свойств, что опять-таки ведет к снижению спроса (при прочих равных) на первичную энергию и к сокращению эмиссии.

Третье направление — это замещение тех традиционных материалов, сырье для которых получают путем вторжения в экосистемы, то есть сырье растительного и животного происхождения. Это позволяет экономить природные ресурсы и сохранять в неприкосновенности флору и фауну.

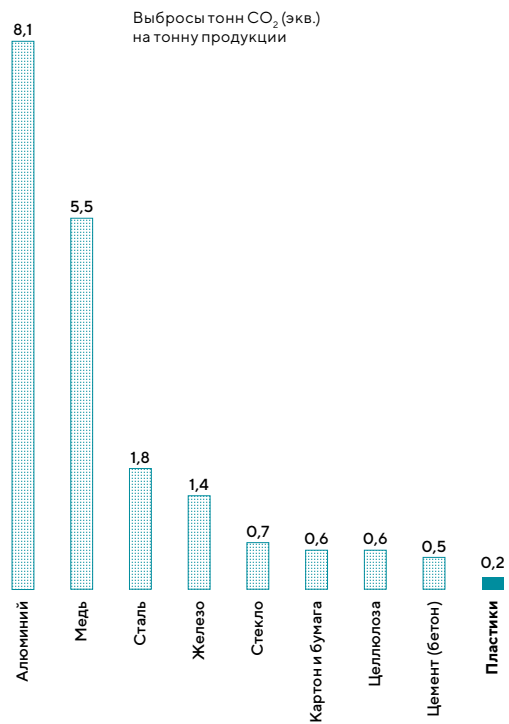
И четвертое направление — это вещества и химикаты, позволяющие интенсифицировать производственные процессы, сделать их менее ресурсоемкими и щадящими для окружающей среды.

3.1. Замещение энергоемких материалов

Редкое промышленное производство обходится без потребления энергии. Энергия в виде электричества или тепла — это, за небольшим исключением (атомная энергетика, гидроэнергетика и возобновляемые источники в случае электричества), продукт сжигания топлива, то есть генерации атмосферного воздействия. Таким образом, любой продукт и товар несет в себе ту или иную величину нагрузки на окружающую среду в виде эмиссий, которая обычно измеряется в эквивалентах CO₂. Для обозначения этого явления даже существует специальный термин — углеродный след (carbon footprints). Если один товар замещается в том же применении другим, выработанным с вовлечением меньшего количества энергии, можно говорить о позитивном влиянии на окружающую среду.

Как оказывается, пластики — одни из наименее энергонагруженных в производстве материалов, поэтому углеродный след при производстве 1 тонны пластиков меньше, чем при производстве традиционных материалов (см. рис. 3).

Рисунок 3.
Углеродный след при производстве распространенных материалов



Источники: USGS, FAO, BP, Rubber, The New Plastic Economy.

Таким образом, процесс замещения привычных товаров из традиционных материалов, таких как металлы, бумага или стекло, — это позитивный с точки зрения экологии процесс.

Наиболее интенсивно эта тенденция проявляется в упаковочной индустрии: полимеры активно теснят такие традиционные материалы, как бумага (в качестве обертки или картонных емкостей для напитков) или стекло (в качестве тары для жидкостей). Немаловажен еще один факт: для того, чтобы бумажная упаковка выполняла ту же функцию, что и полимерная, например защита от протекания жиров, ее требуется больше в единицах массы. Это достаточно очевидно и наглядно следует из бытового опыта: упаковочная бумага толще полимерной пленки (толщина которой всего несколько микрон), а иногда ее нужно несколько слоев. Аналогичная ситуация — с тарой для напитков. Стеклобутылка, выполняющая ту же функцию, что и полимерная (имеющая тот же объем), тяжелее: пол-литровая бутылка из стекла весит около 350 грамм, а ПЭТ-бутылка того же объема — всего 28 грамм (и ее вес продолжает снижаться). Алюминиевая банка той же емкости хоть и легче полимерной (около 15 грамм), но с учетом 40-кратной разницы в величине углеродного следа полимер все равно выигрывает с большим отрывом.

В этом смысле распространенная во многих странах мира тактика запретов и ограничений на использование пластиковых пакетов не является до конца обоснованной. Ведь бумажные пакеты больше весят, а для их производства нужно больше первичной энергии, их углеродный след выше. Кроме того, биodeградация бумаги в условиях почвенного захоронения тоже ведет к эмиссии парниковых газов. К сожалению, как отмечалось выше, нет общепризнанных методов оценки кумулятивного экологического вреда от эмиссии парниковых газов и поверхностного загрязнения полимерными отходами (а именно это ставится в вину пластиковым пакетам как товару экстремально короткого жизненного цикла). Иными словами, нельзя ответить на вопрос, что хуже: эмиссия парниковых газов при производстве и захоронении (или сжигании) бумаги либо поверхностное накопление использованных полимерных пакетов и их фрагментов (которое на самом деле исправимо), с поправкой на то, что полимеры имеют существенно меньший начальный углеродный след.

Полимеры заменяют более энергоемкие материалы не только в упаковке. Поликарбонаты и полиметилметакрилат могут давать почти такие же оптические свойства, как и минеральное стекло, но быть легче.

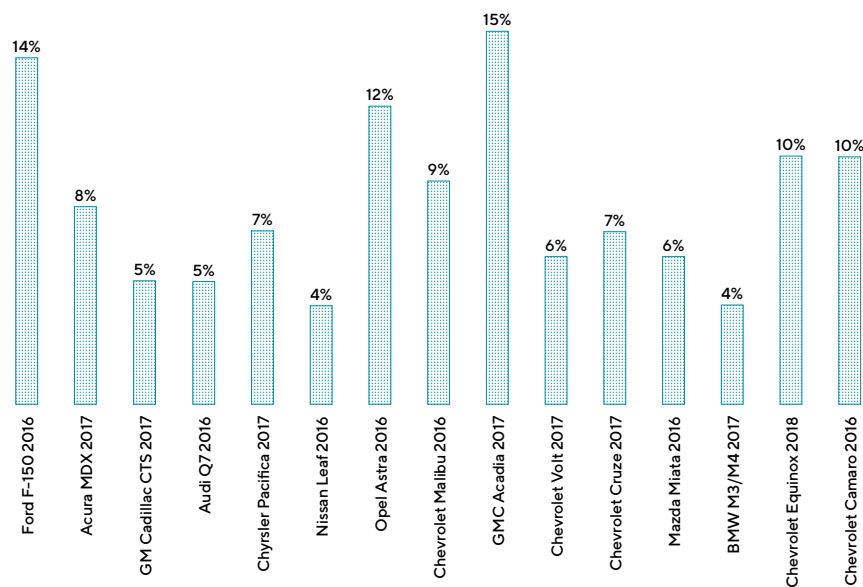
Полимеры активно теснят бумагу при производстве банкнот: так, на начало 2018 года уже в 14 странах в обращении находятся только полимерные купюры (выполняются из многослойных пленок), в 26 странах часть наличной денежной массы — полимерная. Всего же полимерные банкноты так или иначе находятся в обращении в 53 странах мира.

3.2. Энергоэффективные решения

Пример с транспортными средствами раскрывает второе важное экологическое преимущество полимеров — с их помощью реализуются энергоэффективные решения. То есть эксплуатация одного и того же товара (в широком смысле) позволяет тратить меньше энергии.

Например, в автопроме считается, что снижение веса автомобиля на 10% ведет к сокращению расхода топлива на 7%. В мировом автопроизводстве эта тенденция только набирает обороты: так, лишь за два года популярные модели легковых автомобилей 2016–2018 модельных годов потеряли в массе в среднем 8%, или целых 147 кг по сравнению с образцами 2012–2016 модельных годов (см. рис. 4).

Рисунок 4.
Снижение массы популярных моделей легковых автомобилей



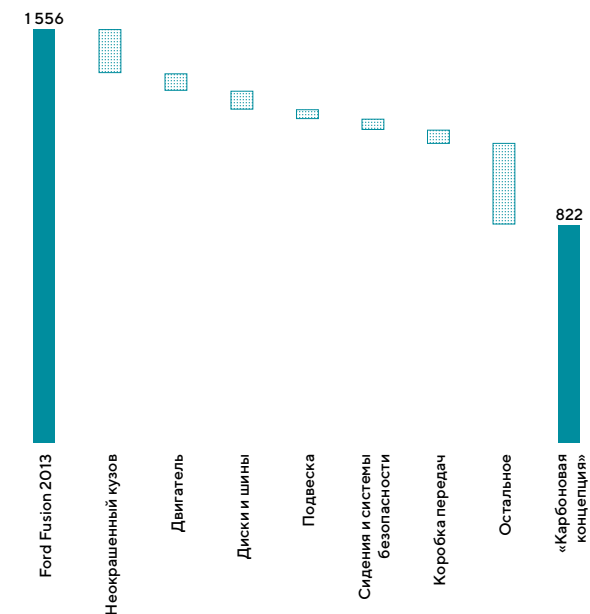
Источник: International Council on Clean Transportation.

Экономия веса достигается за счет более активного использования полимеров и полимерных композиционных материалов, в том числе на основе углеволокна (т. н. карбон). Более того, технически обоснована концепция «карбонового автомобиля», в котором достигается почти двукратная экономия массы (см. рис. 5).

Аналогично развивается и конструктив самолетов: например, корпус Boeing Dreamliner 787 на 80% (по объему) состоит из композитных материалов, за счет чего достигается 20%-е сокращение расхода топлива и, соответственно, выбросов вредных веществ в атмосферу.

Снижение веса транспортных средств за счет полимеров — не единственное направление, где нефтехимия проявляется себя в качестве проводника энергоэффективных решений. Известно, например, что на преодоление трения качения автомобильных шин расходуется 20% полезной работы двигателя, то есть — потребляемого топлива. Осознавая этот факт, производители шин стремятся достичь как можно более низких показателей трения качения без ущерба для коэффициента трения скольжения, то есть сцепления с покрытием. Достигается это за счет современных синтетических каучуков — продуктов нефтехимии, а также более легкого, но не менее

Рисунок 5.
«Карбоновая концепция»
снижения массы
автомобиля

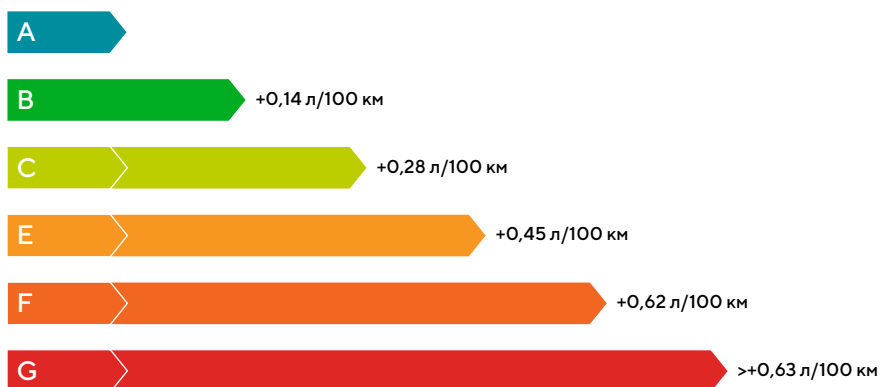


Источник: Idaho National Laboratory.

прочного корда из синтетических волокон вместо металла. Существует даже шкала топливной эффективности автомобильных шин, которая имеет шесть градаций. Расхожее выражение «зеленая шина» — именно про энергоэффективные шины (см. рис. 6).

Еще одним направлением, где продукция нефтехимии выступает проводником энергоэффективных решений, является теплоизоляция при строительстве гражданских и промышленных зданий и сооружений. Здесь используются теплоизоляционные материалы (в основном, плиты) из вспенивающегося полистирола (ПСВ, EPS), экструдированного полистирола (XPS) и пенополиуретанов (ППУ). Роль теплоизоляции двоякая. Во-первых, теплоизолированное здание потребляет меньше внешнего тепла (как мы помним, выработанного, скорее всего, путем сжигания топлива на теплоэлектростанции или в котельной) для поддержания нужного внутреннего микроклимата. А во-вторых, полимерная теплоизоляция позволяет снизить требования к тепловому сопротивлению самого конструктива здания. То есть, например, делать менее толстыми бетонные, кирпичные или деревянные стены, а значит — сократить их расход при строительстве. Это вдвойне позитивный эффект, поскольку, как обсуждалось выше, производство, например, бетона имеет более чем двукратно большую удельную нагрузку на окружающую среду в смысле эмиссии парниковых газов. Например, эквивалентная толщина (при сопротивлении теплопередаче в $4,2 \text{ м}^2 \text{ с/Вт}$) для железобетона в 44 раза больше, чем для полимерных теплоизоляционных материалов. Это озна-

Рисунок 6.
Градация топливной эффективности автомобильных шин

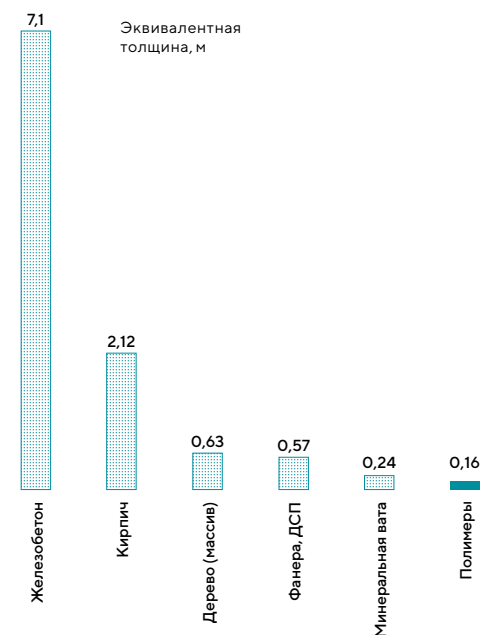


Источник: Nektan Tyres.

чает, грубо говоря, что плита из полимерного материала толщиной 1 см сопротивляется тепловым потерям через нее так же, как железобетонная толщиной почти в полметра (см. рис. 7).

Еще одним не столь очевидным проявлением энергосберегающей роли полимеров является пример использования пластиковых труб в коммунальном хозяйстве. Дело в том, что полимерные трубы, в отличие от стальных, чугунных или бетонных, имеют меньшую шероховатость внутренней

Рисунок 7.
Эквивалентная толщина¹ при сопротивлении теплопередаче для различных материалов²



Источник: обобщение данных теплотехнических справочников.

1. Физические величины. Справочник. А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
2. Еремкин А. И., Королева Т. И. Тепловой режим зданий: Учебное пособие. М.: Издательство АСВ, 2000. 368 с.
3. Кириллов П. Л., Богословская Г. П. Теплообмен в ядерных энергетических установках: Учебник для вузов. М.: Энергоатомиздат, 2000. 456 с.: ил.
4. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи.
5. Франчук А. У. Таблицы теплотехнических показателей строительных материалов, М.: НИИ строительной физики, 1969. 142 с.
6. В. Блази. Справочник проектировщика. Строительная физика. М.: Техносфера, 2004.
7. Строительная теплотехника СНиП II-3-79. Минстрой России. М., 1995.
8. Новиченок Н. Л., Шульман З. П. Теплофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника, 1971. 120 с.
9. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача: Учебник для вузов, изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Энергия, 1975. 488 с.

¹ При сопротивлении теплопередаче в $4,2 \text{ м}^2 \text{ с/Вт}$.

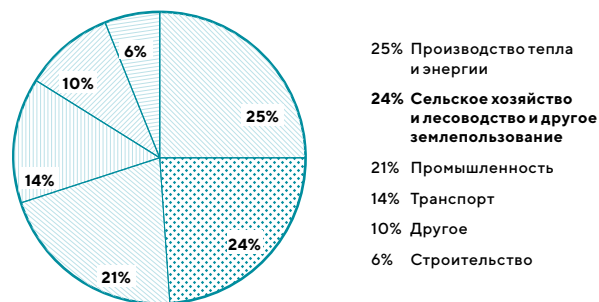
² Средние значения.

3.3. Ресурсосберегающие решения и технологии

Полимеры и вообще продукция нефтехимии являются не только средством для реализации энергоэффективных решений, направленных на экономию первичной энергии. Вероятно, еще более широкая группа ее ролей — быть проводником ресурсосберегающих технологий, то есть таких, которые обеспечивают сокращение нагрузки на экосистему за счет снижения потребности в различных материальных и нематериальных ресурсах.

Например, полимерная упаковка помимо своей роли замещения более энергоемких материалов имеет свойства, для традиционных материалов недостижимые. Например, барьерные свойства, способность очень хорошо противостоять диффузии газов, прежде всего кислорода, который вызывает окислительные процессы, а также является переносчиком патогенных микроорганизмов. Так что вторым следствием замены бумажной или картонной упаковки на полимерную является увеличение срока хранения продуктов питания, по разным оценкам, от трех до пяти раз. Следствием этого является снижение потребностей человечества в продукции сельского хозяйства (из-за уменьшения доли потерь в связи с истечением сроков годности). Это позволяет снизить интенсивность сельскохозяйственной деятельности, что благотворно сказывается как на экосистемах (замедляется, например, сведение лесов под посевы или пашни, следовательно, сжатие ареалов флоры и фауны), так и на эмиссии парниковых газов. Ведь сельское хозяйство, по некоторым оценкам, — второй по величине генератор парниковых газов после генерации энергии (см. рис. 8).

Рисунок 8.
Вклад секторов
в производство
парниковых газов



Источник:
Европейская комиссия.

Во многом аналогичную роль играют такие глубокие по уровню переделов, но все же продукты нефтехимии, как средства защиты растений и даже некоторые кормовые компоненты для скотоводства, а также минеральные удобрения: интенсификация их использования позволяет увеличивать производительность сельскохозяйственного бизнеса с одной и той же площади посевов или поголовья скота, что при росте спроса побуждает отказываться от экстенсивного роста в пользу интенсивного.

Еще одним примером роли полимеров в ресурсосбережении можно назвать замещение использования дерева в его традиционных применениях. Проблема промышленного лесоводства достаточно понятна: изъятие взрослых деревьев с развитой кроной даже с заменой их молодняком (для целей воспроизводства) наносит краткосрочный (на время подрастания молодняка) урон глобальному газообмену в экосистеме, важность которого все возрастает по мере интенсификации спроса на первичную энергию и транспорт. Использование полимеров тормозит рост спроса на древесину.

Например, полимерные рамы для окон вытеснили деревянные почти безвозвратно, причиной чему были, конечно, более высокие эксплуатационные характеристики таких рам. Но это же имело некий, не оцифрованный, правда, положительный эффект в виде отказа от древесины. Замена бумажной и картонной упаковки на полимерную — также шаг в сторону более бережливого лесопользования, как и отказ от мебели и дверей из массивов в пользу древесно-стружечных или древесно-волоконистых композитов (МДФ, ДСП, ДВП и т. д.), которые, если разобраться, изготавливаются с применением продукции нефтехимии (смолы-вяжущие и адгезивы). Выше уже приводился пример денежных банкнот из полимерных пленок — их внедрение позволяет достичь существенно большей «живучести» купюр, следовательно, снизить потребность в древесине.

Еще одним примером того, как продукция нефтехимии помогает осуществлять рациональное природопользование, являются синтетические волокна и нити. Сегодня на долю синтетических нитей приходится порядка 60% спроса на нити вообще. Доля хлопка — порядка 31%, шерсти — около 2%. Прогресс в технологиях позволил найти полимерные заменители натуральным материалам почти без потери свойств: полиэфирные полые волокна почти не уступают пуху по теплосберегающим свойствам и весу, полиакрилонитрил заменяет шерсть. Из этих же полимеров делают и искусственный мех. Более того, ряд синтетических волокон имеет свойства, в принципе не достижимые для натуральных. Это, например, прочность полиамидных или арамидных волокон, гидрофобность полипропиленовых, эластичность полиуретановых и т. д.

Роль синтетических волокон исключительно велика. Трудно представить, каким был бы мир в их отсутствие: какие бы обширные земли под хлопчат-

ник пришлось бы возделывать и обрабатывать (и сколь дорогим бы он был, учитывая климатическую, погодную чувствительность растений, а также склонность к заболеваниям, несмотря на масштабные генетические модификации культур), какие бы огромные поголовья овец, уток и гусей содержать для выработки шерсти и пуха (со всеми сопутствующими проблемами в виде кормов, болезней, отходов и т.д.) и какой масштабный промысел пушных зверей вести для производства меха (а история человечества демонстрирует, что ресурсов пушных зверей недостаточно для одновременного удовлетворения потребностей цивилизации и воспроизводства в темпах, необходимых для сохранения численности).

3.4. Полимеры и экономика замкнутого цикла

Одной из особенностей полимеров (основной продукции нефтехимии), которая может рассматриваться как их проблема или их недостаток, является отсутствие у человечества равно универсального и равно эффективного механизма завершения их жизненного цикла. Речь идет о полимерных отходах.

Большая часть нефтехимической продукции, прежде всего полимеров, идет на производство товаров с коротким жизненным циклом, таких как упаковка. Считается, что в среднем фаза эксплуатации для полимерного упаковочного материала составляет не более 30 дней, после чего он переходит в категорию отходов, которые в глобальном масштабе управляются достаточно плохо: большая их часть (около 72%) оказывается захоронена более или менее некачественно и небезопасно либо утеряна. Именно это обстоятельство и вызывает озабоченность экологов и широкой общественности. Существует мнение, что для победы над проблемой полимерных отходов нужно отказываться от полимеров. Например, в мире около 70–75 юрисдикций ввели полный или частичный запрет на пластиковые пакеты в ретейле либо же применили налоговые или тарифные методы дестимулирования использования полимерных пакетов и одноразовой упаковки.

Вместе с тем существуют вполне успешные примеры качественно работающих национальных и местами наднациональных систем обращения с полимерными отходами, в которых доля захоронения приближается к нулю, а сами отработавшие полимерные изделия используются для рекуперации материала, сырья или же энергии. Существенную роль здесь играет законодательная конструкция, запрещающая захоронение отходов, содержащих ценные или небезопасные компоненты, а также отдельный сбор бытовых отходов (для упрощения их переработки) и субсидирование энергогенерации из сгораемого мусора. Яркими примерами очевидных успехов здесь являются Швейцария, Норвегия, Германия, Швеция, Нидерланды, Дания, Австрия и Бельгия — в этих странах доля захораниваемого пластика не пре-

Дело в том, что именно полимеры как никакие другие материалы отлично вписываются в идеологию экономики замкнутого цикла.

вышает 4–5%. Из неевропейских стран в качестве примера можно привести Японию, где доля захораниваемого пластика составляет менее 1%, а около половины полимерных отходов используются для производства энергии. Раздельный сбор (в разных формах и разной концептуальной структуры) является основой эффективных практик оборота полимерных отходов в этих странах. Сегодня определенной альтернативой ему может служить массирование инвестиций в современные технологии автоматизированной сортировки, но, скорее, они дополняют системы раздельного сбора и усиливают эффективность. Все эти примеры наталкивают на мысль, что проблема полимерных отходов, вероятно, заключается не в полимерах как таковых, а в построении эффективной системы обращения с отходами.

Дело в том, что именно полимеры как никакие другие материалы отлично вписываются в идеологию экономики замкнутого цикла.

Экономика замкнутого цикла (встречается также термин «циркулярная экономика») — это очень обширная концепция хозяйствования нового типа, имеющая в качестве целевого такой образ производства и потребления, при котором выработка энергии будет осуществляться без расходования природных ресурсов, так же как и производство материальных благ и самих средств производства — с минимально возможной эксплуатацией природного сырья. Задача этой концепции — построение основ цивилизации, устойчивой к ресурсным ограничениям и практически не оказывающей влияние на окружающую среду.

Эта концепция применительно к ресурсам многослойна и предполагает достаточно глубокие изменения в потребительском поведении. Самое главное мероприятие на этом пути — снижение объемов потребления как таковых (reduce). Важная роль здесь отводится «шерингу» (совместному, а не индивидуальному потреблению) как способу минимизации объемов веще-

ственного потребления без уменьшения совокупной потребительской полезности товаров. В одном ряду с этим стоит переход на такие практики проектирования и разработки товаров и средств производства, которые бы обеспечивали их максимальную продолжительную фазу эксплуатации. Логика достаточно понятна: если бы те же автомобили функционировали безотказно в течение 20–30 лет (как самолеты), потребность в производстве новых автомобилей была бы кратно ниже, чем сейчас. Второй «слой» концепции — увеличение доли товаров, используемых повторно по тому же назначению (re-use): одежды, игрушек, мебели, тех же автомобилей. Главный вызов здесь — переход на практики дизайна и проектирования, ориентированные на создание товаров, минимально теряющих свои потребительские свойства при эксплуатации и поддающихся быстрому обновлению, то есть ремонту или восстановлению потребительских свойств до состояния нового изделия. Считается, что благодаря только этим двум направлениям удастся вдвое снизить потребность человечества в минеральном сырье и первичной энергии.

Рециклинг — лишь третий уровень мероприятий в концепции экономики замкнутого цикла. Применительно к полимерам это понятие подразумевает как механический рециклинг (то есть переработку полимерного изделия в полимерные гранулы для производства новых изделий), так и химический рециклинг (то есть переработку полимерного изделия до состояния исходного сырья — мономеров и даже глубже). Следующим слоем идут мероприятия по рекуперации энергии. Самый нижний слой — захоронение (см. рис. 9).

Рисунок 9.
Ресурсная пирамида экономики замкнутого цикла

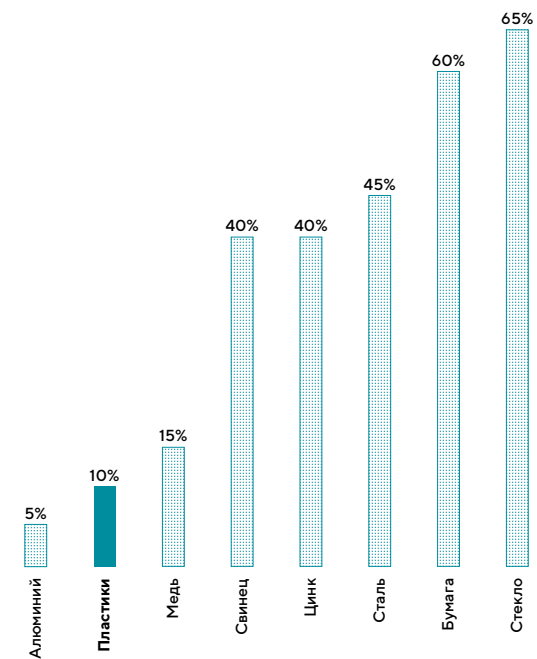


Источник: Европейская комиссия, Waste Framework Directive.

Вполне очевидно, что рециклинг как средство экономии энергии и, следовательно, снижения нагрузки на окружающую среду тем более эффективен, чем больше разница между потреблением энергии на выпуск первичного материала и на выпуск вторичного. То есть, скажем, если на выпуск бумаги прямым путем из древесного сырья расходуется 100 единиц энергии, а на выпуск той же бумаги из бумажных отходов 60 единиц, то энергетический выигрыш от рециклинга составляет 40 единиц. Но лучше вместо бумаги пользоваться материалами, для которых такой выигрыш больше. И полимеры здесь — одни из лидеров: на выпуск регранулята из полимерных отходов расходуется лишь 10% энергии, необходимой для производства первичного пластика (см. рис. 10).

В этом смысле концепция циркулярной экономики поощряет более широкое применение именно тех материалов, для которых замыкание цикла наиболее выгодно. То есть замещение бумаги и стекла полимерной пленкой и полимерной/алюминиевой тарой — в интересах устойчивого развития. Проблема же полимерных отходов и безответственного отношения к ним со стороны населения и государств вполне преодолима.

Рисунок 10.
Доля энергопотребления при производстве 1 тонны вторичного материала от уровня энергопотребления при производстве первичного материала



Источник: US Department of Energy, Glass Packaging Institute, MBA Polymers, British Metal Recycling Association.

Рост доли биоразлагающихся пластиков в бытовом обороте, как это ни парадоксально, создает проблемы для утилизации традиционных полимерных отходов.

3.5. Биоразлагаемые полимеры

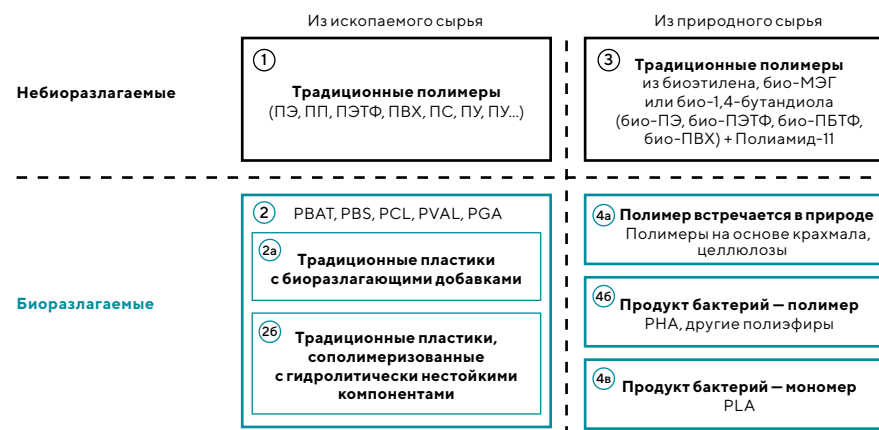
В контексте взаимоотношений нефтехимии и экологии уместно обсудить и феномен биоразлагающихся полимеров. В основе их разработки и современного производства лежит представление о том, что такие полимеры, в отличие от традиционных, показывают существенно более высокую скорость деградации в естественных условиях грунта. Логика их появления во многом диктовалась как раз обсуждаемой выше проблемой накопления полимерных отходов: раз уж мы (человечество) пока не умеем качественно с ними обращаться, давайте придумаем материалы, с которыми природа будет справляться сама. Логика, надо сказать, достаточно спорная именно с точки зрения экономики замкнутого цикла: на производство биоразлагаемых полимеров тратятся ресурсы (и не всегда возобновляемые) и энергия, а их деградация в природной среде без полезного повторного использования ведет к безвозвратным потерям таких ресурсов. Не говоря уже о том, что почти все биологические процессы сопровождаются эмиссиями тех или иных парниковых газов. Более того, рост доли биоразлагающихся пластиков в бытовом обороте, как это ни парадоксально, создает проблемы для утилизации традиционных полимерных отходов. Логика тут в следующем. Несмотря на активное развитие эффективных технологий автоматической сортировки дробленого смешанного мусора (металлы, полимеры, бумага, стекло и т. п.), в обозримой перспективе массовая переработка отходов будет во многом опираться все же на ручной труд. А оператор, работающий на линии сортировки, по понятным причинам не в состоянии отличить по внешнему виду, например, бутылку, изготовленную из традиционного ПЭТ (полиэтилентерефталата), от такой же по форме, цвету и прозрачности бутылки, изготовленной, скажем, из полимолочной кислоты (PLA) или ее композитов. Соответственно, образующееся на выходе с сортировки дробленое полимерное сырье будет содер-

жать как ПЭТ, так и PLA. А такую смесь уже нельзя запустить во вторичное использование по технологическим причинам: режимы переработки этих полимеров существенно различаются. Технически же реализовать отдельный сбор биоразлагаемых полимерных отходов и традиционных практически невозможно просто потому, что пользователи пластиковых изделий вряд ли будут обращать внимание на такие тонкости, как материал, из которого изготовлен их пакет, бутылка или одноразовая тарелка.

Кроме того, далеко не факт, что изделие из биоразлагающегося пластика, будучи вывезено на самую ординарную свалку бытовых отходов, сможет разложиться на безопасные для окружающей среды компоненты в приемлемые сроки. Дело в том, что для большинства типов биоразлагающихся полимеров критичным условием их самопроизвольной деградации является прямой контакт со средой: почвой, влагой, солнечным светом, кислородом и т. п. Понятно, что у бутылки, лежащей на куче металлического лома и укрытой сверху горой битого стекла, очень мало шансов проконтактировать с почвой. Это, конечно, очень условная иллюстрация, однако она выводит на мысль о необходимости создания специальных условий для захоронения отходов из биоразлагающихся пластиков. Что опять-таки упирается в вопрос об их отдельном сборе, а также источниках экономического стимула для таких инвестиций.

К биоразлагаемым полимерам относятся сразу несколько классов материалов, довольно сильно различающихся как по происхождению, так и по своей способности, собственно, к биоразложению. Наиболее удачная из имеющихся классификаций представлена на рис. 11.

Рисунок 11. Классификация полимерных материалов и место биоразлагающихся среди них



Источник: Информационно-аналитический центр RUPEC.

Разрушение полимерных молекул может идти двумя путями: физико-химически, путем гидролиза под действием кислотных или щелочных сред либо под действием бактериальных и грибковых культур, которые осуществляют ферментативное разложение полимеров.

Что касается собственно биодegradации, то и это свойство проявляется у различных материалов по-разному. Разрушение полимерных молекул может идти двумя путями: физико-химически, путем гидролиза под действием кислотных или щелочных сред либо под действием бактериальных и грибковых культур, которые осуществляют ферментативное разложение полимеров. Скорости биодegradации путем гидролиза, как правило, ниже, чем под воздействием микроорганизмов. Некоторые полимеры (PCL), не будучи помещенными в компостную среду (где присутствуют бактерии), разлагаются очень долго — от двух до четырех лет. Для полимеров группы 4 типовой скоростью биоразложения в условиях повышенной температуры, слегка щелочной среды и бактериальной активности (то есть компост) является диапазон от 7 до 10 недель. Однако эти цифры в значительной мере условны. В некоторых экспериментах по разложению материалов в почвах компаунды на основе PLA и крахмала по скорости разложения сильно уступали PBAT. Сельскохозяйственная пленка из чистой PLA в песчаной почве за 35 недель теряла только 14% веса. Этот пример показывает, насколько велика роль конкретных условий для реализации биологической дегradации материалов. Главное, что нужно знать про биоразлагаемые пластики в этом аспекте, — их способность к биоразложению полностью зависит от условий их размещения в качестве отходов.

Полимеры же группы 3 имеют совершенно ту же скорость биодegradации, что и обычные полимеры, ведь они ими и являются. С тем лишь малозначимым отличием, что часть сырья для таких полимеров вырабатывается не из углеводов, как обычно, а из возобновляемого сырья. Именно эта группа наиболее многочисленна с точки зрения мировых производственных мощностей: на 2016 год общие мировые мощности биопластиков оценивались в 2,1 млн тонн (можно сравнить с полимерным производством вообще — более 320 млн тонн), из них

более половины приходилось на полимеры группы 3 (только био-ПЭТ — более трети всех мощностей). С этим связан еще один косвенный и недостаточно очевидный экологический риск в контексте биоразлагаемых полимеров как явления. Тот факт, что, например, био-ПЭТ имеет отдаленные биологические или экологические корни, активно используется эксплуатантами такой тары (производителями и дистрибьюторами напитков) для решения своих маркетинговых и рекламных задач. Часто спекуляция терминами «зеленый», «экологичный», «био» и т. п. вводит конечного потребителя в заблуждение, и он, не вникая, понятно, в детали, считает такую бутылку биоразлагающейся. Данное обстоятельство влияет на поведение конечного потребителя-пользователя в сторону менее ответственного отношения к использованному изделию. То есть, например, в обычной ситуации пользователь обязательно донес бы использованную тару до мусорного контейнера, а находясь в заблуждении относительно биоразлагаемых свойств бутылки, может просто бросить ее на землю.

Сегодня потребление биоразлагаемых полимеров (именно биоразлагаемых, то есть групп 4 и 2 по приведенной выше классификации) сосредоточено почти исключительно в сфере пищевой упаковки, игрушек, одноразовой посуды и сельскохозяйственных пленок. Тем не менее биопластикам вообще, особенно био-ПЭТ, полимолочной кислоте, PHA и биоразлагаемым полиэфирам (группа 4б), прочат достаточно активный рост в ближайшей перспективе, существенно выше темпов роста полимерных мощностей в целом. Однако по большей части этот рост будет обеспечен именно развитием био-ПЭТ производств в Азии, что диктуется исключительно соображениями более низких производственных затрат при производстве сополимера из возобновляемого сырья, нежели из нефтяного. Ведь, как уже отмечалось, био-ПЭТ с точки зрения биодegradации ничем от обычного полимера не отличается.

4. ПРОЦЕССЫ НЕФТЕГАЗОХИМИИ

4.1. Введение

Основной сырьевой базой нефтегазохимической промышленности являются ископаемые углеводороды: нефть, растворенный в ней газ (он также носит название «попутный нефтяной газ»), природный газ и газовый конденсат. Эти ископаемые вполне 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.

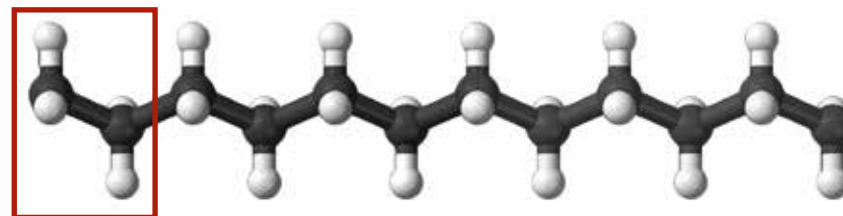
Но ископаемые углеводороды представляют собой смеси большого количества различных веществ, которые могут быть вовлечены и в более сложные химические превращения, нежели просто горение. И если задача нефтепереработки, по большому счету, — разделение нефтяного сырья на компоненты для их более эффективного 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 рис. 12 — в красной рамке).

Рисунок 12. Цепочка полимера



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

Во-первых, полимерные материалы и изделия из них обладают достаточной для большинства сфер применения прочностью, малой хрупкостью, термо- и морозоустойчивостью. Почти все крупнотоннажные полимеры не подвержены негативному влиянию окружающей среды. Если, например, металлическое изделие оставить надолго на открытом воздухе, оно прожаривает и, в конечном счете, разрушится. А такое же изделие из полимеров сохранит свои свойства на десятки лет. Полимерные материалы в большинстве своем не подвержены влиянию агрессивных сред: кислот, масел и растворителей. Большое разнообразие типов полимерных материалов обуславливает и широкий спектр присущих им свойств. Например, синтетические каучуки прочны, но в то же время — эластичны: каучуковый шарик восстановит свою форму, если его сжать, а потом снять нагрузку.

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

Это обстоятельство значительно упрощает обработку термопластов. Их можно, расплавив, заливать в формы, растягивать в пленки и листы, штамповать, выдувать, продавливать через отверстия различного профиля (экструдировать) и т.д. Простота в обработке позволяет изготавливать из полимеров широчайший спектр изделий 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 фрезерном 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.

4.2. Сырьевая база нефтегазохимии

4.2.1. Переработка нефти

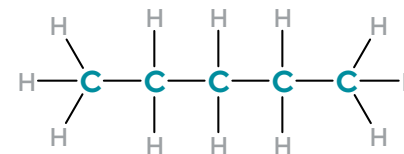
Нефть добывают из земных недр, прямо на промысле очищают от воды, твердых примесей (песка, частиц грунта, нерастворимых осадков и т.п.), а также от попутного нефтяного газа¹ (ПНГ), после чего транспортируют на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ). Здесь нефть проходит многостадийный каскад обработок. Мы уже говорили о том, что нефть — это смесь различных веществ. Далеко не все из них пригодны, например, для сжигания в двигателе внутреннего сгорания. Суть нефтепереработки заключается в разделении сырой нефти на группы составляющих ее компонентов, а также в повышении топливных качеств этих составляющих.

Поступая на НПЗ, нефть подвергается атмосферной ректификации, или, другими словами, перегонке (дистилляции) при атмосферном давлении. Суть этого процесса довольно проста: компоненты нефти имеют различные температуры кипения и могут быть разделены по этому принципу. Максимально упрощая, можно сказать, что при нагревании нефти сначала будут испаряться те компоненты, которые имеют наименьшую температуру кипения (так называемые летучие, или легкие компоненты). С ростом температуры начнут испаряться

вещества с более высокой температурой кипения (высококипящие, тяжелые) и т.д. В итоге исходную смесь можно разделить на фракции — группы веществ, температура кипения которых лежит в определенных диапазонах¹. Например, типичными фракциями при 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 (см. рис. 13).

Рисунок 13.
Нормальный пентан — характерный компонент прямогонного бензина



В состав прямогонного бензина входят такие цепочки, в которых число атомов углерода колеблется от 5 до 9. Более тяжелые фракции (керосин, дизельное топливо) содержат более длинные цепочки и имеют более высокую температуру кипения. Важной особенностью углеводородов прямогонного бензина является то, что они в основном имеют линейное строение, без ответвлений. Такие углеводороды носят название нормальных². На рис. 13 изображен нормальный пентан, или, как принято писать, *n*-пентан (название образовано от др.-греч. πέντε — пять, то есть по числу атомов углерода). Помимо нормальных углеводородов в состав прямогонного бензина также входят нафтенy (их более научное имя — циклоалканы). Это те же углеводороды, но замкнутые в циклы, — многоугольники небольшого размера,

¹ Подробнее см. 7.1.2.

² Понятно, что вещество с пятью атомами углерода, как в данном примере, может иметь не только линейное расположение атомов углерода в молекуле, оставаясь при этом таким же по составу — C₅H₁₂. В этом заключается явление структурной изомерии углеводородов. Например, данное вещество состава C₅H₁₂ может существовать в форме трех изомеров: нормального пентана (как на рисунке), изо-пентана и нео-пентана. Традиционная номенклатура структурных изомеров бессистемна и в большей степени опирается на традицию: *Нормальный, или n-пентан* — строение молекулы линейное, атомы углерода соединены друг с другом один за другим, то есть каждый соединен с двумя соседями: . *Изопентан* — в молекуле есть атом углерода, который соединен с тремя соседями: . *Неопентан* — в молекуле есть атом углерода, который соединен с четырьмя соседями: .

¹ Подробнее см. 4.2.2.

состоящие обычно из 5–7 атомов углерода в вершинах таких многоугольников. Именно прямогонный бензин в настоящее время составляет около 50% сырья для нефтехимического производства в России.

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

Назначение процесса каталитического крекинга — превращать высококипящие, тяжелые фракции нефти¹, состоящие из длинных углеводородов, в более легкие — бензиновые фракции. Само название этого процесса происходит от английского *cracking* — расщепление. Суть его с точки зрения химии и заключается в дроблении длинных углеводородных цепочек на более короткие. В итоге из тяжелого сырья, непригодного для применения в бензиновых двигателях, получают более легкие компоненты, которые становятся составной частью бензинов и дизельных топлив для автомобилей.

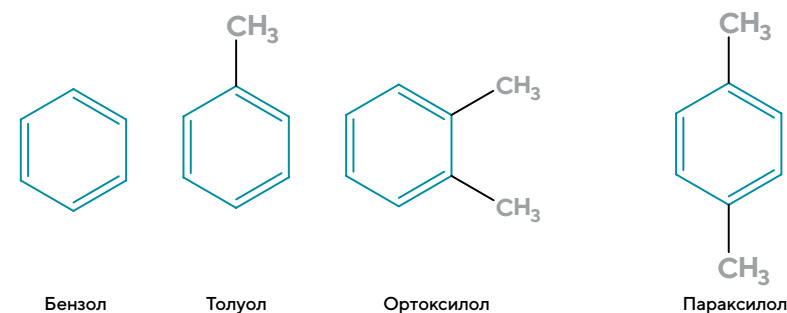
При каталитическом крекинге образуется достаточно большое (до 20% от массы сырья) количество газов (то есть совсем легких углеводородов), часть из которых является ценным нефтехимическим сырьем. Так, при крекинге, например, гидроочищенного вакуумного газойля² выход фракции C_4 (газообразные углеводороды с четырьмя атомами углерода в структуре) составляет 7–8% от массы сырья. Эта фракция носит название бутан-бутиленовой (ББФ). Также образуется фракция C_3 (три атома углерода), ее выход составляет 3–4%, из которых большая часть — пропилен. Эта фракция называется пропан-пропиленовой (ППФ). ББФ и ППФ являются важным сырьем для нефтехимической промышленности. Например, ППФ с установок каталитического крекинга Московского НПЗ используется для выделения пропилена и производства полипропилена на ООО «НПП «Нефтехимия» — совместном предприятии СИБУРа и «Газпром нефти». Установка выделения пропилена из ППФ построена в Омске на совместном предприятии СИБУРа и «Газпром нефти» «Полиом» и обеспечивает сырьем комплекс по производству полипропилена. Фракция C_4 используется чаще всего для производства высокооктановых компонентов бензина, а также частично — в промышленности синтетических каучуков.

¹ Как правило, вакуумные газойли — продукты вакуумной перегонки остатков атмосферной дистилляции (мазута).

² Название одной из промежуточных технологических смесей при переработке нефти. Получается при вакуумной перегонке остатков атмосферной ректификации (мазута). Вакуумная перегонка производится при пониженном давлении, что позволяет снизить температуру кипения веществ. Продуктами вакуумной перегонки являются газойли и вакуумные остатки, например, гудрон. Именно вакуумные газойли являются основным сырьем для процесса каталитического крекинга.

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 строением¹. А в нефтехимии под этим названием, как правило, подразумевают четыре вещества: *бензол*, *толуол*, *ортоксилол* и *параксилол*. Эти вещества выделяются в отдельную группу, так как по своим свойствам они сильно отличаются от углеводородов, содержащихся, например, в прямогонном бензине. Основной структуры ароматических углеводородов является циклическая шестичленная конструкция, составленная из атомов углерода² (см. рис. 14).

Рисунок 14.
Основные ароматические углеводороды



Назначение процесса риформинга при переработке нефти — превращение длинных углеводородов (преимущественно упомянутых выше нафтен, но и «обычных» тоже) в ароматические углеводороды. Сырьем для процесса риформинга выступает, как правило, прямогонный бензин.

Для чего же нужен этот процесс?

Важной характеристикой автомобильных бензинов и их компонентов является так называемое октановое число. Эта величина служит мерой детонационной стойкости топлива, то есть способности противостоять самопроизвольному возгоранию и взрыву в камере сгорания двигателя при сжатии

¹ Описание особенностей ароматических углеводородов, их строения и свойств можно найти в специализированной научной литературе по органической химии, хотя эти сведения и не играют решающей роли для овладения основами знаний о нефтехимической промышленности.

² Каждый излом шестиугольника на рисунке соответствует положению атома углерода. Двойная черточка означает двойную углерод-углеродную связь.

поршнем. Ведь, как известно, возгорание смеси должно происходить принудительно от искры в свече. Чем выше октановое число, тем более ровно и стабильно работает двигатель, тем меньше износ механизмов и расход топлива. Привычная маркировка видов топлива (76, 80, 92, 95, 98) как раз соответствует их октановому числу, а сам термин возник от названия углеводорода *октан*¹ (а именно один из изомеров октана — 2,3,4-триметилпентан), детонационная стойкость которого принята за 100 единиц. За 0 взята детонационная стойкость углеводорода *n-гептана*², 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. Например, бензол характеризуется октановым числом 113, а ортоксилол (см. рис. 14) имеет октановое число 105. В этом суть процесса риформинга с точки зрения производства высокооктановых компонентов автобензинов, оправдывающая его название.

Что касается нефтехимии, то получаемые в этом процессе ароматические углеводороды широко применяются как сырье для получения разнообразных продуктов. Важнейшим ароматическим соединением является *бензол*. Из него производят, например, *этилбензол* с дальнейшей переработкой в *стирол* и *полистирол*. А вот *параксилол* используется при производстве *полиэтилентерефталата* — полимера, нашедшего широкое применение для производства пластиковых бутылок и другой пищевой тары. СИБУР диверсифицирован по источникам сырья. Кроме упомянутых СП, существенная часть производств компании в Татарстане работает на нефти, покупая ее у нефтяных и нефтеперерабатывающих компаний в республике.

4.2.2. Переработка попутного нефтяного газа

После нефти вторым по значимости источником сырья для нефтехимической промышленности служит попутный нефтяной газ (ПНГ).

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

рованной воды: при вскрытии емкости и падении давления пузырьки CO_2 начинают выделяться из раствора.

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

До недавнего времени полезное использование попутного нефтяного газа не находилось в числе приоритетов нефтегазовых компаний. ПНГ отделялся от нефти при ее подготовке к транспортировке и попросту сжигался на факельных установках прямо на промысле. Многие годы пламя этих факелов озаряло ночное небо над добывающими регионами и было одним из символов нефтяной индустрии России. В последние годы ситуация существенно изменилась, добывающие компании внедрили разнообразные способы применения ПНГ (в качестве топлива для малых промышленных электростанций, для закачки обратно в добывающие пласты для поддержания продуктивности и т. п.), а нефтехимики используют его в качестве сырья.

Почему?

Дело в том, что компоненты попутного газа с числом атомов углерода 2 и более (так называемые фракции C_{2+}) могут быть вовлечены в дальнейшую переработку для получения ценных нефтехимических продуктов. Однако необходимость утилизации и полезного использования попутного газа обуславливают не только экономические соображения. Горящие факелы наносят сильнейший удар по окружающей среде. Их желтое пламя говорит о том, что факелы «коптят» — при сгорании образуются копоть и сажа (то есть углерод в твердом виде). 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 природе 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 газа, оксидов азота, несгоревшего метана, паров воды и т. д.), которые вызывают парниковый эффект, что оказывает влияние на мировой климат. Так что переработка попутного нефтяного газа, полезное его использование — это необходимая работа для сохранения здоровья населения и качества окружающей среды для поколений будущего.

¹ От греческого οκτῶ — восемь. Соответственно, октан — углеводород с восемью атомами углерода.

² От греческого ἑπτὰ — семь. Гептан имеет семь атомов углерода.

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

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

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

Несколько более актуальным в наше время решением являются установки низкотемпературной конденсации и ректификации (НТКР). Суть этой технологии заключается в том, что сначала попутный газ сжимают до высоких давлений с отделением «выпавшего» конденсата (буквально так — тяжелые компоненты газа конденсируются в жидкость, которая носит название стабильного газового бензина (БГС). После чего он направляется на турбодетандер — своего рода турбину, проходя сквозь которую, газ вынужден крутить ее лопасти, то есть совершать механическую работу. Из физики известно, что в таких условиях газ совершает работу за счет убыли внутренней энергии, в данном случае результатом работы газа в турбодетандере является его глубокое охлаждение до температур, при которых практически все компоненты газа превращаются в жидкость. Далее эта жидкость подвергается ректификации, то есть разделению по принципу темпера-

тур кипения: метан и иногда этан отпариваются в состав СОГ, а оставшаяся ШФЛУ и является целевым продуктом переработки. Стоит отметить, что технология НТКР позволяет достигать очень глубоких степеней извлечения ценных компонентов (вплоть до 99% от их содержания в газе) при умеренных затратах на энергетику.

Газопереработка в СИБУРе

Нефтегазохимическая компания СИБУР — крупнейший в России участник отрасли квалифицированной переработки попутного нефтяного газа. Основой при создании СИБУРа стал комплекс газоперерабатывающих заводов, построенных еще в советские времена. В последующие годы компания расширялась и обрастала новыми активами и производствами. В составе дочернего общества «СибурТюменьГаз» действует семь газоперерабатывающих комплексов, расположенных в Западной Сибири:

Название	Год запуска	Местоположение	Поставщики ПНГ
Южно-Балыкский ГПЗ	1977–2009, 2012, 2014, 2017	г. Пыть-Ях, ХМАО	Месторождения «Роснефти»
Вынгапуровский ГПЗ	2012, 2016	г. Ноябрьск, ЯНАО	Месторождения «Газпром нефти»
Няганьгазпереработка	1987–1989	г. Нягань, ХМАО	Месторождения «Роснефти» Месторождения «ЛУКОЙЛа»
Губкинский ГПЗ	1989–2010	г. Губкинский, ЯНАО	Месторождения «Роснефти»
Нижневартовский ГПЗ	1974–1980	г. Нижневартовск, ХМАО	Месторождения компаний «Роснефть», «Славнефть», «РуссНефть»
Белозерный ГПЗ	1981	г. Нижневартовск, ХМАО	Месторождения компаний «Роснефть», «РуссНефть»
Южно-Приобский ГПЗ*	2015	г. Ханты-Мансийск, ХМАО	Месторождения «Газпром нефти»

* Совместное предприятие (50/50) с «Газпром нефтью».

Общая мощность заводов СИБУРа по переработке попутного нефтяного газа — 25,4 млрд м³. СИБУР перерабатывает ПНГ в сухой газ (направляется в газотранспортную систему «Газпрома») и жидкие фракции в виде ШФЛУ и смеси пропана и бутана, которые направляются на дальнейшую переработку — газофракционирование и пиролиз. Этот результат говорит не только о том, что нефтехимическая отрасль ежегодно получает более 5 млн тонн сырья, но и о том, что атмосферу Земли удастся уберечь от огромного количества вредных выбросов.

4.2.3. 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. Природный газ не так богат фракциями C_{2+} , как попутный газ нефтяных месторождений, но объемы добычи природного газа выше, что объясняет его высокую значимость 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 компании «Газпром». Иными словами, содержание «жирных» компонентов (то есть C_{2+}) снижают до требований техусловий (обычно степень их извлечения составляет 30–50% от содержания), после чего газ отправляется на использование. Транспортировать «жирный» газ особого смысла нет, ведь из трубопроводов он все равно попадает на сжигание. Кроме того, из-за давления в газопроводах «жирные» компоненты газа начинают конденсироваться и скапливаться на дне, что влечет за собой дополнительные затраты на эксплуатацию труб и работу нагнетательных агрегатов.

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 они (наряду с некоторыми другими) целенаправленно выделяются на мощном газоперерабатывающем комплексе «Газпрома» в Оренбургской области, в состав которого также входит Оренбургский гелиевый завод — главный в стране производитель этана для нефтехимии. Отсюда этан поставляется по трубопроводам на нефтехимические комплексы «Казаньоргсинтез» и «Газпром нефтехим Салават». Также богат этаном газ Восточной Сибири. Поэтому перед экспортом в Китай этан из него будут извлекать на строящемся Амурском ГПЗ «Газпрома», чтобы перерабатывать на также строящемся Амурском газохимическом комплексе СИБУРа и SINOPEC в востребованные полимеры и наращивать несырьевой экспорт России на глобальные рынки. 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

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

кипения газов. Наиболее распространена схема, когда осушенный и обессеренный¹ природный газ сжимается до высоких давлений, отделяются сконденсировавшиеся углеводороды, после чего оставшийся продукт ступенчато охлаждается и постепенно выделяются его компоненты. Эта схема носит название низкотемпературной сепарации (НТС), она достаточно дешева (вплоть до того, что на некоторых промыслах энергетики пласта достаточно, чтобы установки НТС вообще не потребляли энергию извне), хотя и не позволяет достичь высокой глубины извлечения ценных компонентов, зато достаточно эффективно доводит газ до требований технических условий.

Немного особняком стоит переработка сырья так называемых газоконденсатных месторождений (ГКМ). Газовый конденсат — это, по сути, бензинкеросиновые 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, это вещество начинает конденсироваться в жидкость (отсюда и название). Обычно конденсат (называемый «нестабильным») отделяют от собственно природного газа прямо на промыслах и отправляют на переработку. Например, в Западной Сибири крупнейшими заводами по переработке конденсата являются Сургутский завод стабилизации конденсата Газпрома в ХМАО и Пуровский завод по переработке конденсата компании «НОВАТЭК» в ЯНАО. Собственно переработка, или стабилизация, конденсата заключается в выделении растворенных в нем газов. Делается это в основном опять-таки из соображений безопасности транспортировки: нестабильный конденсат обладает достаточно высоким давлением насыщенных паров — перевозка его в цистернах по железной дороге, особенно летом, небезопасна. При стабилизации легкие углеводороды отделяются, давление паров стабильного конденсата падает, и перевозка становится безопасной. Таким образом, заводы по переработке конденсата дают сразу два вида сырья для нефтехимии: широкую фракцию легких углеводородов и так называемый бензин газовый стабильный (БГС) — это те же углеводороды, которые выделяются и при переработке ПНГ или природного газа при первичном сжатии и конденсации (в тех процессах они носят аналогичные названия). По сути, это легкие углеводороды бензинового ряда, которые лишь немного тяжелее углеводородов ШФЛУ и при нормальных условиях являются жидкостями. Их присутствие в ПНГ, природном газе или продуктах стабилизации конденсата объясняется частичным их растворением в газовой фазе или простым механическим захватом капель потоком газа.

¹ Газ, прошедший специальную обработку для удаления вредных сернистых соединений.

4.2.4. Газофракционирование

Одним из важнейших этапов на пути превращения углеводородного сырья в продукты нефтехимии является газофракционирование — разделение широкой фракции легких углеводородов¹ или аналогичных смесей на составляющие их 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 видел красные баллоны, используемые 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 углеводородные газы.

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

Во-вторых, сжиженные газы — более эффективное сырье для нефтехимии, чем нефтя, ШФЛУ или БГС. Почему это так, мы поймем позднее.

Разделение газов на газофракционирующих установках (ГФУ) основывается на тех же принципах различия температур их кипения². Однако если на газоперерабатывающих заводах основная задача — отделить «жирные» (то есть C_{2+}) фракции от метана и этана, то на ГФУ разделение должно быть более тщательным и более дробным — с выделением индивидуальных фракций углеводородов³. Поэтому ГФУ представляют собой каскады

¹ Смесью легких углеводородных газов, получаемая при переработке попутного нефтяного газа или газового конденсата. См. 4.2.2.

² Подробнее см. 7.1.2.

³ Кроме того, газофракционирование — очень энергоемкий процесс, экономически оправданный только в больших масштабах. Реализовать его в рамках ГПЗ очень сложно, так как трудно собрать в одном месте соответствующие объемы сырья — попутного нефтяного газа.

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 (это смесь бутана и изобутана) и фракция изобутана. Еще одна встречающаяся в России марка СУГ — смесь ПБА, «пропан-бутан автомобильный», это за небольшими отличиями аналог СПБТ.

Кроме пропана, бутана и смесей на их основе газофракционирование позволяет выделять из ШФЛУ также нормальный пентан и изопентан — сырье для синтеза изопрена, из которого производят определенные виды каучуков (так называемые изопреновые).

Газофракционирование в СИБУРе

Газофракционирующие мощности СИБУРа — крупнейшие в России, они составляют 8,55 млн тонн ШФЛУ в год и обеспечивают годовой выпуск около 7,5 млн тонн СУГ. Сжиженные газы СИБУР производит на двух заводах, расположенных в разных регионах России. Крупнейший из них — тобольское предприятие СИБУРа «ЗапСибНефтехим», здесь находится и самая мощная в России центральная газофракционирующая установка (ЦГФУ) мощностью 8 млн тонн в год. За последние годы мощности по фракционированию здесь удвоились.

Сырье «ЗапСибНефтехим» получает по разветвленной системе трубопроводного транспорта, осью которой является запущенный в 2014 году магистральный ШФЛУ-провод Пуровск — Тобольск, который связал тобольскую площадку с Пуровским заводом стабилизации конденсата «НОВАТЭКа». Общая же протяженность трубопроводов СИБУРа составляет 2 712 км.

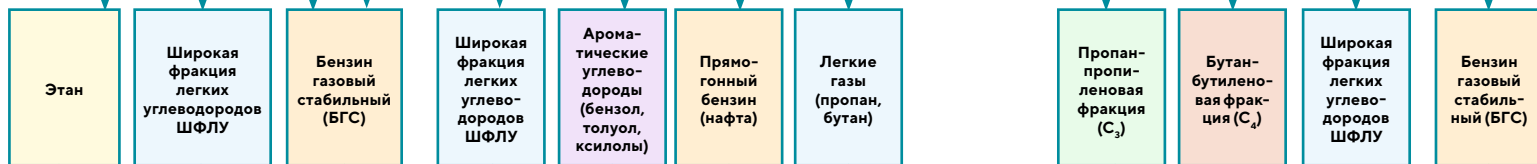
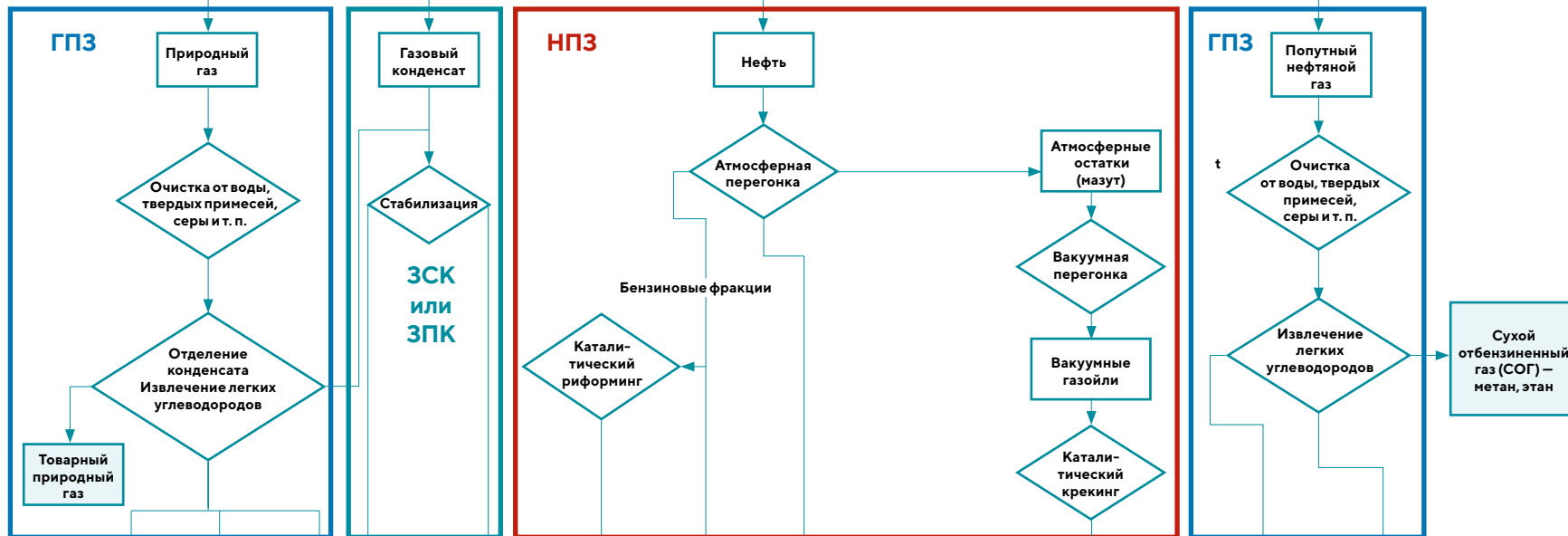
«ЗапСибНефтехим» — важнейший в стране поставщик СУГ для нужд нефтехимии. Кроме того, предприятие является уникальным производителем сырья для каучуковой промышленности. Это обстоятельство позволяет СИБУРу успешно развивать свой каучуковый бизнес на прочной сырьевой базе.

Кроме тобольского предприятия в составе СИБУРа работает еще одна, менее масштабная газофракционирующая установка на «Сибур-Химпроме» — многопрофильном нефтехимическом комплексе в Перми.

ПРОЦЕССЫ

ПРОДУКТЫ

Недра



ДАЛЬНЕЙШАЯ ПЕРЕРАБОТКА

Сырье нефтехимии:

- Этан
- Легкие углеводороды
- Бензиновые фракции
- Ароматика
- Пропан-пропиленовая фракция
- Бутан-бутиленовая фракция
- Топливный газ

4.3. Основные процессы и технологии

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

Пока что главным сырьем мировой нефтехимии, и российской в том числе, является нафта.

Вид сырья	Применение разных видов сырья для пиролиза, %					
	Мир	Северная Америка	Ближний Восток	Западная Европа	Северо-Восточная Азия	Россия
Нафта	41	4	12	59	73	57
Этан	38	78	70	12	—	10
Сжиженные газы/ШФЛУ	14	15	18	26	9	33
Прочее	7	3	—	3	19	

Вместе с тем этан медленно, но верно теснит более тяжелые виды сырья в структуре мировой корзины сырья нефтехимии. Это связано со «сланцевой революцией» в Северной Америке, в результате которой нефтехимическая отрасль получила доступ к новым огромным объемам этана и СУГ по очень низким ценам, что на первом этапе спровоцировало массовую реконструкцию существовавших мощностей с переходом на легкое сырье, а впоследствии — беспрецедентный виток инвестиций в новые мощности. В пользу этана играют также новые инвестиции на Ближнем Востоке и сокращение роли нефти в Северо-Восточной Азии (прежде всего в Китае) из-за внедрения альтернативных технологий нефтехимии, основанных на угле и/или метаноле.

По сути дела, разница между этими видами сырья невелика. И прямогонный бензин, и ШФЛУ, да и сжиженные газы — это более (нафта) или менее (СУГ) широкие смеси углеводородов, которые в органической химии носят название алканы. Это научное название, в промышленной среде больше распространены термины парафины или предельные углеводороды

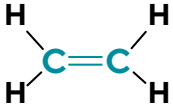
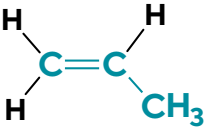
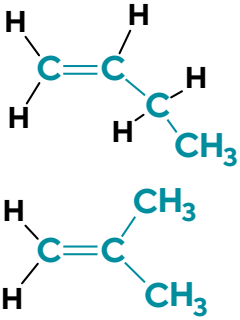
(они же «насыщенные углеводороды»). У них одно общее свойство — каждое следующее вещество отличается от предыдущего одной дополнительной молекулой углерода.

Вещество	Формула	Структура
Метан	CH_4	<pre> H H — C — H H </pre>
Этан	C_2H_6	<pre> H H H — C — C — H H H </pre>
Пропан	C_3H_8	<pre> H H H H — C — C — C — H H H H </pre>
Бутан	C_4H_{10}	<pre> H H H H H — C — C — C — C — H H H H H </pre>
Пентан	C_5H_{12}	<pre> H H H H H H — C — C — C — C — C — H H H H H H </pre>

Ряд может продолжаться, 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, из-за этого связь трудно разорвать.

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, содержащих двойные связи (в отличие от исключительно одинарных связей в парафинах), легко вступающих в химические превращения, то есть являющихся более реакционно-способными. Эти вещества называют алкенами, или олефинами.

Вещество	Формула	Структура
Этилен	C_2H_4	
Пропилен	C_3H_6	
Бутилен и изобутилен	C_4H_8	

Поэтому на первом этапе нефтехимического производства происходят 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. Новой альтернативой пиролизу и дегидрированию, например, в Китае стали процессы типа СТО (coal-to-olefins, «уголь в олефины») или МТО (methanol-to-olefins, «метанол в олефины»), что диктуется дефицитом традиционных видов нефтехимического сырья в стране на фоне динамично растущего спроса на продукцию нефтехимии.

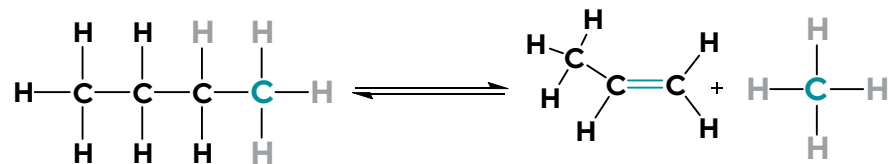
4.3.1. Пиролиз

Пиролиз — основной процесс для получения низших (и самых важных) олефинов — этилена и пропилена — и сопутствующих им продуктов. И если пропилен может производиться также в процессе дегидрирования пропана, на НПЗ в процессе каталитического крекинга (см. 4.2.1), а также в ходе ряда других альтернативных процессов (доля пиролиза в производстве пропилена в мире — 49%, каткрекинга — 32%, дегидрирования — 9%), то 95–96% этилена в мире получается именно в процессе пиролиза (оставшиеся 4–5% приходится в основном на процессы СТО/МТО в Китае — см. выше).

Этилен — «самый главный олефин» и вообще самый тоннажный в мире нефтехимический продукт. Также в результате процесса пиролиза в мире получают большую часть бутадиена — основного сырья для производства синтетических каучуков, существенная доля бензола — важного полупродукта для дальнейшей переработки.

С точки зрения химии пиролиз — термическое разложение предельных углеводородов (алканов), сопровождающееся разнообразными и многочисленными параллельными процессами. Именно поэтому состав продуктов пиролиза весьма многообразен и может варьироваться в широких пределах в зависимости от типа сырья и технологических условий проведения реакции. Однако ключевой химической реакцией в процессе пиролиза является расщепление длинных углеводородных цепочек на более короткие, сопровождающееся дегидрированием — то есть удалением молекул водорода с образованием двойных связей. Возможен, например, процесс, представленный на рис. 15.

Рисунок 15.
Пиролиз n-бутана (вариант)



То есть из молекулы нормального (неразветвленного) бутана (компонент сжиженных газов) в ходе пиролиза получают молекулу пропилена и молекулу метана.

Пиролиз протекает при температурах 700–900 °С и давлении, близком к атмосферному. Реакция идет в трубчатых печах, состоящих из двух отсеков. В первом сырье смешивается с паром и нагревается до температу-

ры 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 невелико и составляет несколько десятых долей секунды¹.

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 варьируется, в зависимости от типа сырья и режима проведения процесса.

Сырье	Расход сырья на 1 тонну этилена + пропилена, т	Выход некоторых продуктов пиролиза, масс. %			
		этилен	пропилен	бутадиен	ароматика
Этан	1,2	84	1,4	1,4	0,4
Пропан	1,7	45	14	2	3,5
Тех. бутан	1,6	44	17	3	3
Нафта	2,1	34	14	5	14
Газойль (250–550)	2,5	26	14	5	13

Из таблицы видно, что наиболее эффективным сырьем для получения, например, этилена является этан — и расход сырья невелик, и выход целевого олефина высок. В то же время при использовании этана невысок выход бутадиена, а также жидких продуктов пиролиза, прежде всего ароматических углеводородов, главный из которых — бензол. 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) и их смеси. Использование СУГ позволяет сочетать эффективность по сырью (относительно низкий расход) с приемлемым выходом основных продуктов, кроме, разумеется, ароматических.

Между тем самым распространенным, как уже говорилось, сырьем для пиролиза в России, странах Европы и Азии является прямогонный бензин,

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

Атмосферный газойль — фракции тяжелого дизельного топлива и мазута — приведен в таблице для понимания, что чем тяжелее сырье (то есть чем выше температура его кипения), тем выше его расход для получения низших олефинов. До недавнего времени считалось, что пиролиз мазута (газойля) — это прошлое нефтехимии. Однако в последние годы на фоне нестабильности мировых цен на сырье в новых проектах по производству олефинов большое значение придается сырьевой гибкости комплексов и их способности работать на совершенно разных типах сырья. В качестве примера можно привести реализованный в Индии проект олефинового комплекса, способного перерабатывать любое сырье, от мазута до этана.

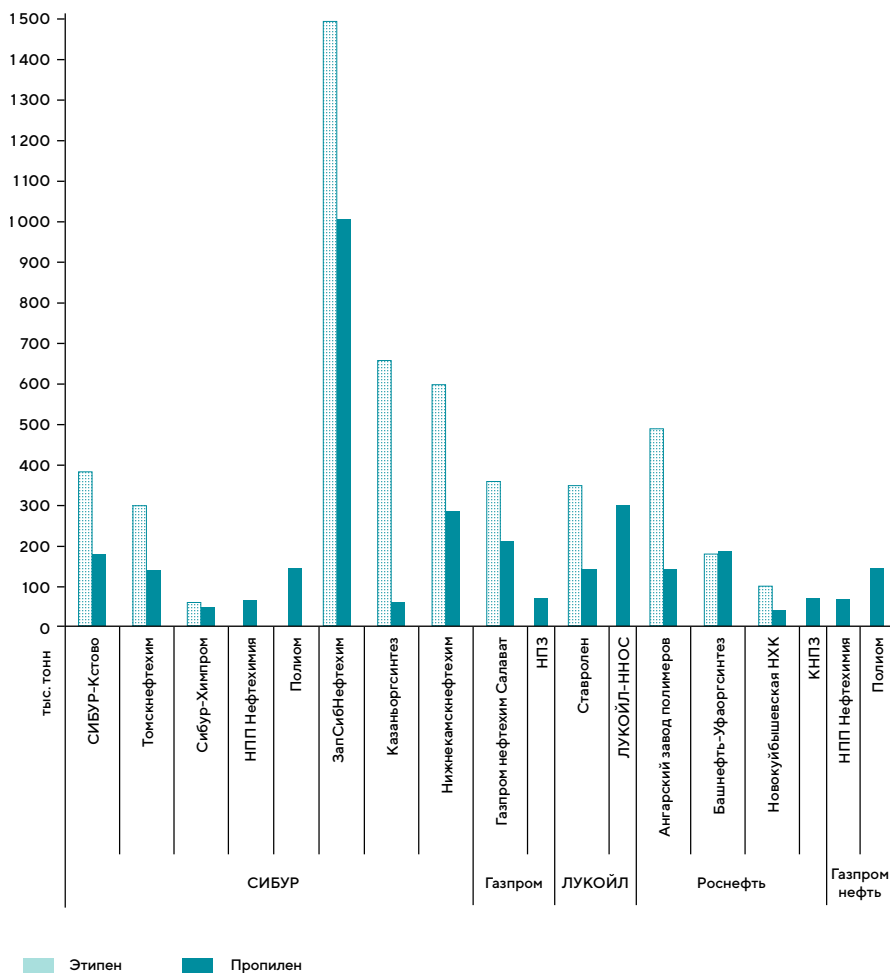
После выхода из печи газообразная смесь продуктов пиролиза проходит ряд технологических узлов (для отделения воды, пара, первичного разделения, сероочистки, осушки, компримирования и т.д.) и попадает в отделение фракционирования, то есть разделения смеси на индивидуальные компоненты. После этого полученные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

В России суммарные пиролизные мощности по производству этилена составляют поряд-

Атмосферный газойль — фракции тяжелого дизельного топлива и мазута — приведен в таблице для понимания, что чем тяжелее сырье (то есть чем выше температура его кипения), тем выше его расход для получения низших олефинов.

ка 4,8 млн тонн в год, пропилен — порядка 3,2 млн тонн в год (с учетом товарного производства на комплексах каткрекинга на НПЗ и мощностей дегидрирования). Крупнейшими единичными пиролизными комплексами оперирует СИБУР («ЗапСибНефтехим» — 1,5 млн тонн в год по этилену, один из крупнейших комплексов в мире и крупнейший в России), «Нижнекамскнефтехим» (более 600 тыс. тонн в год по этилену) и «Казаньоргсинтез» (660 тыс. тонн в год по этилену).

Рисунок 16.
Российские мощности по этилену и пропилену



В составе нефтехимической компании СИБУР действуют шесть основных

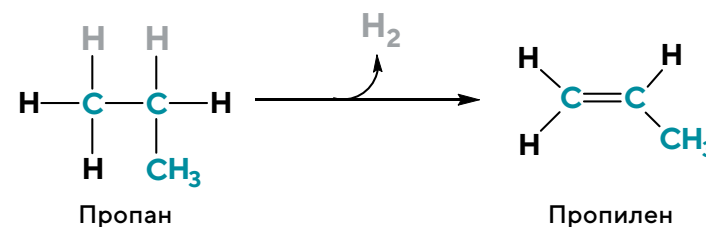
предприятий по выпуску этилена. Это «ЗапСибНефтехим», «Томскнефтехим» и «СИБУР-Кстово» (Нижегородская область), а также «Сибур-Химпром» (Пермь), заводы в Нижнекамске и Казани. Пропилен выпускается на этих же площадках, а также на отдельной крупной мощности по дегидрированию пропана (см. ниже) на «ЗапСибНефтехиме» и в составе совместных предприятий с «Газпром нефтью» («НПП Нефтехимия», Москва, доля СИБУРа — 50% и «Полиом», Омская область, доля СИБУРа — 50%).

4.3.2. 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 газодифракционирования (см. 4.2.4).

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

Рисунок 17.
Процесс дегидрирования пропана



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

Для этого превращения требуется применение специальных дорогостоящих катализаторов, однако это снижает энергоемкость процесса. Большим преимуществом процесса дегидрирования с точки зрения технологии является почти полное отсутствие побочных реакций и, как следствие, сравнительно небольшое количество побочных продуктов. Поэтому если продукты пиролиза должны проходить многоэтапное, сложное и затратное разделение, то в процессе дегидрирования целевой олефин должен быть

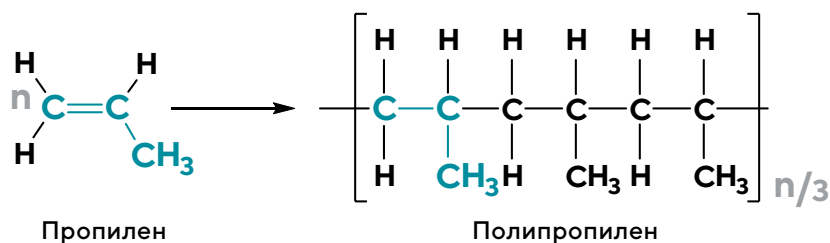
отделен только от исходного, не вступившего в реакцию алкана и незначительных количеств побочных продуктов.

С точки зрения оборудования эта стадия разделения пропана и пропилена просто поражает воображение. Например, на комплексе тобольского предприятия СИБУРа колонна разделения пропан-пропиленовой фракции установки дегидрирования пропана имеет длину 96 метров, диаметр 8,6 метра и массу 1 095 тонн.

4.3.3. 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.

Рисунок 18.
Полимеризация пропилена



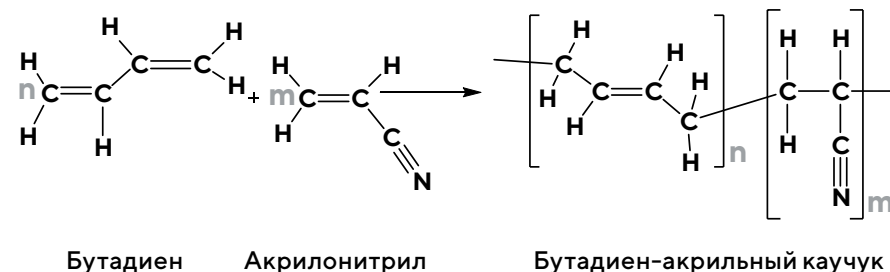
Как видно из схемы, при образовании полипропилена из пропилена наличие двойных связей обеспечивает формирование длинных цепочек — полимеров, или, как их еще называют, высокомолекулярных соединений. В ходе этого процесса двойная связь как бы «раскрывается», присоединяясь к соседней двойной связи, которая также «раскрывается», соединяясь с соседней, и так далее по цепочке.

Изображенный на схеме продукт носит название гомополимера, поскольку

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.

в полимеризации участвуют мономеры лишь одного типа, в данном случае — пропилен. В случае если это разные мономеры, процесс носит название сополимеризации, а продукт — сополимера. Как это выглядит на примере образования бутадиен-нитрильного каучука — сополимера бутадиена и акрилонитрила, изображено на рис. 19.

Рисунок 19.
Сополимеризация бутадиена и акрилонитрила



Полимеризация как явление была обнаружена еще в середине XIX века вместе с открытием первых мономеров¹. Однако научные основы этого процесса, а значит, и возможность осознанного синтеза полимеров были разработаны лишь перед Второй мировой войной.

Сейчас известно, что процессы полимеризации химических веществ относятся к так называемым цепным реакциям, в ходе которых первоначальная активная частица запускает рост и развитие полимерной цепочки. Как в домино: падение первой костяшки вызывает 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.

¹ Напомним, мономеры — повторяющиеся звенья молекулярных цепочек.

5. ПРОДУКТЫ НЕФТЕГАЗОХИМИИ

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

5.1. Полиэтилен

Полиэтилен — самый распространенный и широко применяющийся полимер. Большинству полиэтилен известен по его роли в быту: полиэтиленовые пакеты и полиэтиленовая пленка — это то, с чем каждый из нас имеет дело каждый день.

Полиэтилен — самый распространенный и широко применяющийся полимер. Большинству полиэтилен известен по его роли в быту: полиэтиленовые пакеты и полиэтиленовая пленка — это то, с чем каждый из нас имеет дело каждый день. Полиэтилен, легкий и пластичный, не пропускает ни воду, ни воздух, обеспечивая защиту содержимого. Именно это делает его очень полезным для хранения, например, продуктов. С точки зрения химии полиэтилен, полимер состава $-(CH_2)_n-$, 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 $-CH_2-$, носящих в химии название «метилен». За эту структурную особенность химии Тширнер и Бамбергер назвали новое вещество полиметиленом, предполагая, что именно фрагмент $-CH_2-$ является структурным звеном этого вещества. Теперь мы знаем, что звеном полиэтиленовой цепочки является этилен $CH_2=CH_2$, что и обуславливает современное название этого материала. Впрочем, ошибка Тширнера и Бамбергера характерна — механизм полимеризации тогда не был известен. Зато эти ученые не ошиблись во многих других своих начинаниях: например, Ойген Бамбергер вошел в историю науки как первооткрыватель органической реакции, до сих пор носящей его имя.

В конце XIX века ученые имели довольно туманное представление о структуре и свойствах высокомолекулярных соединений. Именно поэтому сразу после своего рождения полиэтилен не нашел достойного практического применения. Лишь спустя треть века, в 1933 году, случайность вновь вернула полиэтилен из пыльного забвения в сферу научного интереса. Британские исследователи Эрик Фоссет и Реджинальд Гибсон из компании Imperial Chemical Industries (ICI) в одной из лабораторий занимались 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, который Фоссет и Гибсон ввели в свои аппараты неосознанно. Как говорилось выше, кислород тут выступает инициатором полимеризации. Понимание роли кислорода в образовании полимера этилена к 1939 году позволило исследователю Майклу Перрину из той же компании ICI разработать первый промышленный способ получения полиэтилена.

Разразившаяся вскоре Вторая мировая война подтолкнула новую индустрию к развитию. Изначально из полиэтилена делали изоляцию для электрических кабелей, прокладываемых по морскому дну. Свойства нового материала — легкость, коррозионная стойкость и простота в обработке —

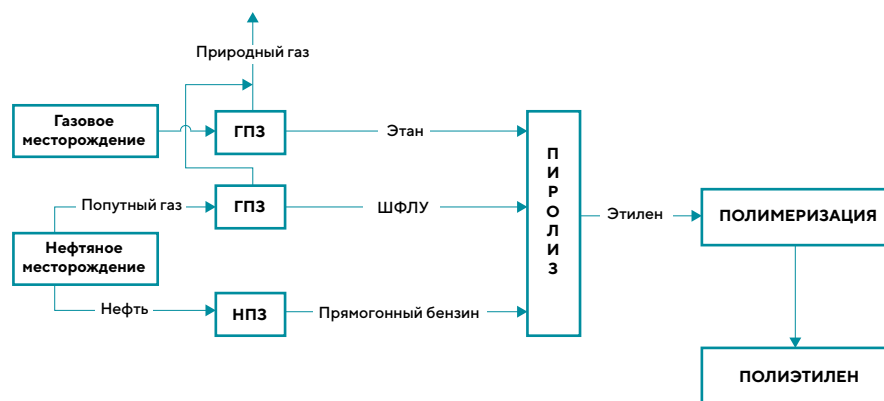
делали его самым подходящим для этих целей из всех имеющихся на то время вариантов. Вскоре полиэтилен начал использоваться и для изоляции проводки на радарных установках. Вслед за этим военные освоили производство из полиэтилена корпусных элементов для радиотехники, что позволило существенно снизить 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 существенное преимущество 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 позволило проводить реакцию почти при атмосферном давлении и невысокой температуре.

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

Получение полиэтилена

Сейчас технологическая схема производства полиэтилена выглядит следующим образом.

Рисунок 20.
Схема получения полиэтилена



Нефтехимическое сырье, производимое на нефтеперерабатывающих заводах и ГПЗ, подается на установки пиролиза, где производится этилен (более подробно о производстве мономеров см. главу 4). Далее он вовлекается в полимеризацию. Специфика этого процесса определяет, какой вид полиэтилена получится на выходе. Широкое распространение получили три вида: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, LDPE), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП, HDPE) и линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП, LLDPE).

Разница между видами полиэтилена заключается в характеристиках получаемого продукта. ПЭВП/ПЭНД имеет более высокую плотность, степень кристалличности и средний молекулярный вес («длину») полимерных цепочек.

ПЭНП еще называют полиэтиленом высокого давления (ПЭВД) — именно такой в свое время получил Майкл Перрин из ICI. Процесс характеризуется высокой температурой (200–260 °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. Условия получения линейного полиэтилена в целом похожи на таковые для ПЭВП, лишь слегка жестче. Ключевая особенность линейного полиэтилена — он является сополимером этилена с небольшими количествами так называемых линейных альфа-олефинов (ЛАО), например, бутеном-1, гексеном-1 или октеном-1.

Разница между видами полиэтилена заключается в характеристиках получаемого продукта. ПЭВП/ПЭНД имеет более высокую плотность, степень кристалличности и средний молекулярный вес («длину») полимерных цепочек. Из-за этого он более жесткий и твердый, но при этом хрупкий. ПЭНП/ПЭВД, напротив, имеет низкую долю кристаллической фазы в своем составе, он более мягкий (даже тактильно), а изделия из него более гибкие и податливые. При этом механической прочности они не обеспечивают. Линейный полиэтилен занимает промежуточное положение, обеспечивая компромисс лучших свойств двух этих видов, чем и обусловлена его растущая популярность в мире.

Полиэтилен в СИБУРе

Совокупные российские мощности по производству полиэтилена составляют 3,5 млн тонн в год. Важными производителями различных видов полиэтилена являются «Казаньоргсинтез» и «Нижнекамскнефтехим», работающие в составе СИБУРа. Полиэтилен низкой плотности (высокого давления) производит «Томскнефтехим» — еще одно предприятие, входящее в СИБУР. Крупнейший российский комплекс «ЗапСибНефтехим» имеет мощности на 1,5 млн тонн полиэтилена в год. Сырье для пиролиза Тобольская площадка получает с газоперерабатывающих заводов компании в Западной Сибири, а также с газофракционирующих мощностей СИБУРа в Тобольске и от других поставщиков.

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 сети домашнего отопления давление всего 6 атмосфер), что детали реактора полимеризации изготавливают из очень вязкой стали оружейных марок — из таких же делают стволы артиллерийских и танковых орудий.

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

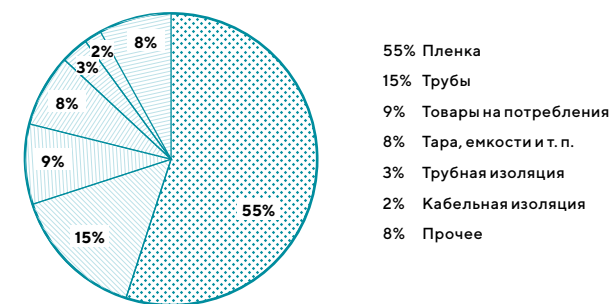
В начало каждой секции трубчатого реактора вводится инициатор реакции (подробнее см. главу 7). Ранее это был обычный кислород, как в опытах Фоссета и Гибсона, однако с 2007 года наряду с кислородом используются более современные и эффективные инициаторы на основе органических перекисей. Полученный полиэтилен 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 упаковываются¹. Продукт «Томскнефтехима» — белые гранулы полиэтилена высокого давления и низкой плотности. Они применяются при изготовлении, например, пленок и кабельной изоляции.

Совершенно новые ниши СИБУР открыл для себя с запуском комплекса «ЗапСибНефтехим» в Тобольске. Комплекс, ядром которого является установка пиролиза СУГ и этана производительностью 1,5 млн тонн по этилену, включает также две линии по выпуску ПЭВП мощностью 350 тыс. тонн в год каждая, а также две линии по комбинированной технологии выпуска ПЭВП и линейного полиэтилена мощностью по 400 тыс. тонн в год каждая. Таким образом, «ЗапСибНефтехим» может производить от 0,7 до 1,5 млн тонн ПЭВП или до 0,8 млн тонн ЛПЭНП в зависимости от потребностей рынка. Комплекс закрывает всю импортную нишу в сегменте линейного полиэтилена на внутреннем российском рынке. Однако объемы производства полиэтилена на «ЗапСибНефтехиме» будут все же слишком велики для российского рынка, поэтому частично продукция экспортируется в страны Азии и Европы.

Применение полиэтилена

Основным направлением использования по-прежнему остается пленка — на ее выпуск было направлено 55% полиэтилена. Второй по значимости сегмент — трубы и фитинги для холодного и горячего водоснабжения, канализации, для газа и кабельных каналов (см. рис. 21).

Рисунок 21.
Структура потребления
полиэтилена в России



Третье место в этом рейтинге занимает производство товаров народного потребления: игрушек, изделий для домашнего хозяйства, быта и т. п. На выпуск тары и различных емкостей (например, канистр или флаконов для косметики, бытовой химии, медикаментов и т. д.) идет чуть более 8% полиэтилена. Исторически первое направление использования полиэтилена — кабельная изоляция — откатилось на последнее место: на эти цели расходуется всего около 2% полиэтилена. Около 3% полиэтилена идет на изготовление изоляции для металлических труб, прежде всего магистральных газопроводов.

¹ Подробнее см. 7.2.3.

Правда, полипропилен менее стоек к морозу, нежели полиэтилен: при отрицательных температурах он становится хрупким, поэтому использовать под нагрузкой изделия и детали из полипропилена в регионах с суровым климатом нельзя.

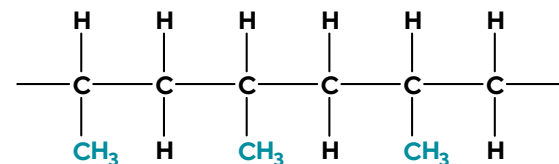
5.2. Полипропилен

Полипропилен (ПП, или PP) — второй после полиэтилена по тоннажу производства полимерный продукт. По сравнению с полиэтиленом он имеет меньшую плотность, а значит — более легкий. Вообще, полипропилен — самый легкий из массовых термопластов. Кроме того, полипропилен также более устойчив термически: эксплуатационные характеристики изделий сохраняются вплоть до 140–150 °С. Правда, полипропилен менее стоек к морозу, нежели полиэтилен: при отрицательных температурах он становится хрупким, поэтому использовать под нагрузкой изделия и детали из полипропилена в регионах с суровым климатом нельзя. Тем не менее из полипропилена изготавливают множество самых разных изделий, начиная от упаковочных пленок и заканчивая бамперами и приборными панелями автомобилей. Высокая кристалличность полипропилена (а хрупкость — ее обратная сторона) оказывается полезной при производстве из него прочных волокон и нитей. Проблема же хрупкости полипропилена и низкие эксплуатационные свойства на морозе могут быть купированы путем сополимеризации пропилена с незначительными количествами этилена. Такие материалы носят название сополимеров пропилена и находят все более и более широкое применение.

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

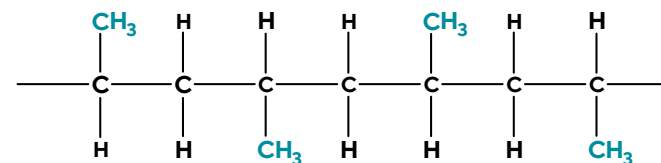
Наличие еще одного атома углерода влечет и другие весьма важные последствия. Оказывается, что характеристики полипропилена существенно зависят от того, как звенья ориентируются по отношению друг к другу. Например, цепочка, где все боковые атомы углерода находятся по одну сторону, носит название изотактической.

Рисунок 22.
Изотактический полипропилен



Если боковые углероды строго чередуются, то цепочка называется синдиотактической.

Рисунок 23.
Синдиотактический полипропилен



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

Структура, в которой расположение боковых атомов носит хаотический характер, носит название атактической. Кристалличность такого полимера выражена в меньшей степени. Вообще же, характер строения цепочек полипропилена оказывает очень большое влияние на его 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, а также характер среды, в которой идет реакция, были найдены и внедрены в промышленности высокоэффективные инициаторы. Однако сама реакция, то есть присоединение отдельных звеньев к растущей цепи, не поддавалась, в сущности, контролю. Поэтому те полимеры пропилена, которые удавалось получать, сильно различались по своим свойствам — получались атактические, низкомолекулярные¹ структуры. Характеристики

¹ Иными словами, длина молекулярных цепочек была относительно невелика.

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 реакции полимеризации катализаторы, которые смогли косвенно управлять строением получающихся продуктов. Первые удачные опыты были выполнены, правда, с синтетическими каучуками. Как мы уже говорили выше, в 1952 году Карл Циглер поставил успешные эксперименты с применением нового типа катализаторов при синтезе полиэтилена. Его успехи способствовали активному изучению роли металлоорганических катализаторов¹ 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. Исследование структуры показало, 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.

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 полужизненная установка, но в 1957 году там ввели в строй крупное по тем временам производство в 5 тыс. тонн в год. В 1959 году на этом заводе было освоено производство волокон из полипропилена.

Со временем выпуск полипропилена начался еще в ряде городов 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.

¹ Металлоорганический катализатор – вещество гибридного характера, где атом металла (титан, цирконий, железо, марганец и т. п.) связан напрямую с атомом углерода. Такая связь неустойчива, поэтому металлокомплексные катализаторы обладают высокой чувствительностью. Некоторые из них разрушаются на воздухе, поэтому могут быть применены только в атмосфере инертных газов – азота, аргона. Их производство по этой же причине очень сложно, что обуславливает их высокую стоимость.

Производство полипропилена

Принципиальная схема производства полипропилена представлена на рис. 24.

Рисунок 24. Схема производства полипропилена



В мире для производства полипропилена используется, как правило, сырье трех видов: это пропилен пиролиза, пропилен нефтезаводских газов и пропилен, полученный дегидрированием индивидуального пропана (подробнее см. главу 4).

Пропилен подается на полимеризацию. Процесс идет при температуре 70–80 °С и давлении порядка 10 атмосфер в среде растворителя (им может служить 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

Для СИБУРа полипропилен – один из наиболее значимых продуктов в сегменте базовых полимеров. Компания располагает самыми различными производствами и активами по выпуску полипропилена. Во-первых, это один из крупнейших в мире комплексов по выработке полипропилена из пропилена, получаемого целевой наработкой дегидрированием пропана. Это

производство сейчас входит в контур общей промышленной площадки тобольского предприятия СИБУРа. Мощность установки — 500 тыс. тонн полипропилена в год (две линии по 250 тыс. тонн в год для большей гибкости) по технологии INEOS. Он был запущен в 2013 году и специализируется на производстве гомополимера для внутреннего рынка и на экспорт. Стоит отметить, что с пуском комплекса внутренний российский спрос на полипропилен получил серьезный стимул к развитию из-за возникновения принципиально новых объемов качественного предложения, поэтому за годы, прошедшие с запуска предприятия, емкость российского рынка гомополимера выросла существенно быстрее, чем экономика в целом или даже полимерный рынок вообще.

Получение полипропилена из пропилена пиролиза реализовано на заводе «Томскнефтехим». Пользуясь одновременным наличием на площадке этилена (его также поставляет комплекс пиролиза), завод в последние годы начал наращивать долю востребованных на российском рынке (доля импорта 21–22%) сополимеров пропилена в своем портфеле наряду с гомополипропиленом.

Кроме того, СИБУР является участником двух совместных предприятий, специализирующихся на производстве полипропилена. Так, в ООО «НПП «Нефтехимия» СИБУР владеет 50%, второй партнер — «Газпром нефть». Предприятие работает в контуре Московского НПЗ, здесь пропилен получают разделением пропан-пропиленовой фракции газов крекинга¹. Мощность по гранулированному полипропилену — 130 тыс. тонн в год.

Похожее партнерство представляет собой омский завод полипропилена «Полиом». Здесь доля СИБУРа составляет 50% (еще 50% у «Газпром нефти»). Схема производства заключается в разделении пропан-пропиленовой фракции на собственной установке концентрирования мощностью 250 тыс. тонн в год и выпуске полипропилена мощностью 210 тыс. тонн в год (исходная проектная мощность 180 тыс. тонн в год была увеличена за счет модернизации производства). ППФ каталитического крекинга поставляет расположенный рядом Омский НПЗ «Газпром нефти», он также частично закупается на рынке от других поставщиков.

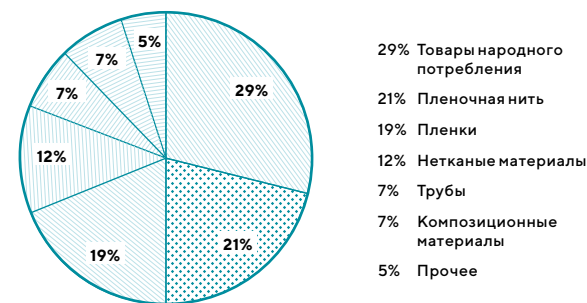
Новой вехой в полипропиленовом бизнесе СИБУРа стал комплекс «ЗапСибНефтехим». В центре комплекса — пиролиз СУГ и этана производительностью до 1,5 млн тонн по этилену. Выработка пропилена будет достигать до 525 тыс. тонн в год. С учетом запуска «ЗапСибНефтехима» и объеди-

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 и образуется значительное количество газов, часть из которых (пропан-пропиленовая фракция) применяется как сырье в нефтехимии.

нения с группой ТАИФ («Нижнекамскнефтехим», «Казаньоргсинтез») СИБУР стал одним из крупнейших в мире производителей полипропилена, а завершение в 2024 году строительства Амурского ГХК укрепит статус компании как лидера мировой индустрии полипропилена.

Применение полипропилена

Рисунок 25.
Структура применения полипропилена в России



За последние годы структура потребления полипропилена в России претерпела серьезные изменения: если раньше крупнейшим сегментом был пленочный, то сегодня он откатился на третье место, уступив товарам народного потребления (емкости, флаконы, и игрушки, предметы быта и обихода и т.п.) и пленочной нити. Вместе с тем полипропиленовые пленки играют весьма значимую роль на рынке гибкой упаковки. Главным образом речь идет о так называемых БОПП — биаксиально ориентированных полипропиленовых пленках. Их доля в общем объеме гибкой упаковки оценивается в 34% — это второе место после пленок из ПЭНП. В БОПП упаковывают практически все, в первую очередь продукты питания. Характеристики этих пленок делают их практически универсальными: они исключают прохождение воздуха и паров воды, инертны к большинству физических и химических воздействий, сохраняют эксплуатационные каче-

ства в широком диапазоне температур. Получаются БОПП экструзией расплава полипропилена 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.

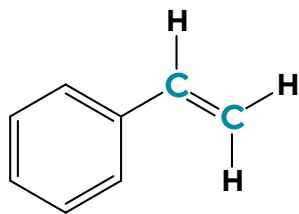
Главными потребителями БОПП являются предприятия пищевой промышленности, по заказу которых полиграфические компании наносят на пленки рисунки и тексты (например, логотипы и данные о продукте, составе и сроке годности). В БОПП упаковываются хлебобулочные изделия, макаронные изделия, сахар, крупы, чипсы,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

На российском рынке БОПП нефтехимическая компания СИБУР является ведущим игроком через свою дочернюю компанию «Биакспен». Компания располагает несколькими линиями по производству пленок в Московской области, Курске, Самарской области, Нижегородской области и Томске общей мощностью порядка 180 тыс. тонн в год, а также СП в Италии.

5.3. Полистирол

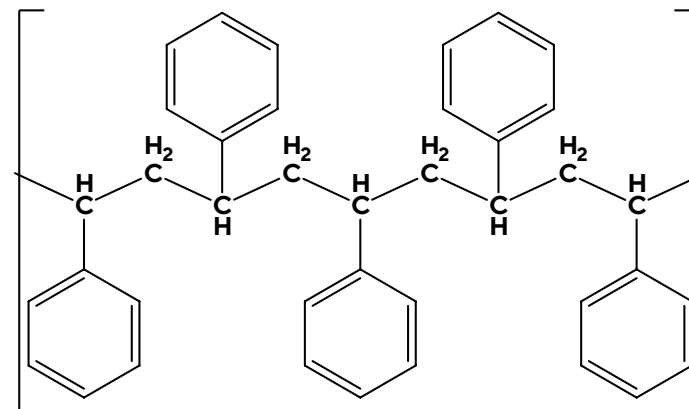
Полистирол — термопластичный полимер стирола, обозначаемый ПС или PS. В отличие от полиэтилена и полипропилена, мономер полистирола не так прост по структуре и в изготовлении, как этилен и пропилен (см. рис. 26).

Рисунок 26.
Структура молекулы стирола



Соответственно, структура полимера лишь отдаленно напоминает цепочку (см. рис. 27).

Рисунок 27.
Фрагмент молекулярной цепи полистирола



Объемные фрагменты, «торчащие» из полимерной цепочки, препятствуют «упаковыванию» полимера и кристаллизации, поэтому полистирол жесткий, но хрупкий и аморфный, то есть не кристаллизующийся 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, посуду и пищевую упаковку (баночки для йогуртов, сметаны и т. п.). Кроме того, полистирол нашел широчайшее применение в виде сополимеров с другими веществами. Например, широкое распространение получили так называемые АБС-пластики, которые применяются для изготовления корпусов мелкой электротехники, 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 активное применение в строительстве в качестве теплоизолирующего материала.

История полистирола

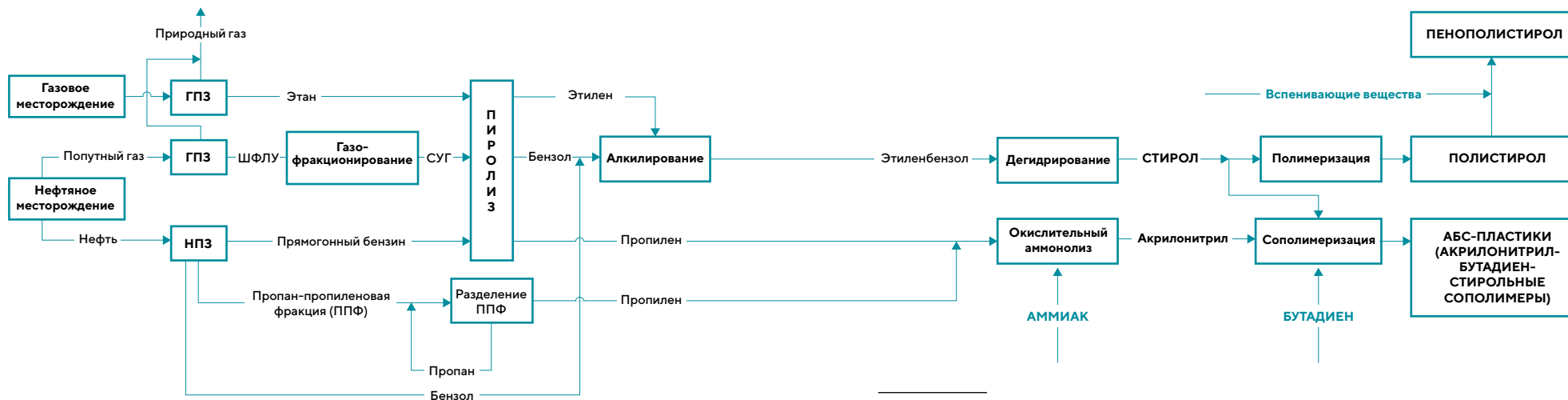
История полистирола началась в 1839 году в Берлине в результате экспериментов Эдуарда Саймона с экстрактами растений. Из смолы растения *Liquidambar orientalis* он выделил маслянистую жидкость, которую назвал стиролом. Через несколько дней Саймон обнаружил, что раствор сгустился и превратился в желеобразную массу. Саймон предположил, что это было вызвано окислением кислородом, содержащимся в воздухе, и назвал получившееся вещество оксидом 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 назвали метастиролом, а проведенный анализ показал, что оно идентично «оксиду стирола» Саймона. В 1866 году известный французский химик Марселен Бертло доказал, что «метастирол» образуется из стирола по реакции полимеризации. Только спустя 80 лет было показано, что нагревание стирола вызывает начало цепной реакции полимеризации¹.

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

Производство полистирола

Рисунок 28.
Схема производства полистирола и АБС-пластиков



¹ См. 2.3.3.

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 пиролизе¹. 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. главу 4), то есть лишается двух атомов водорода и получает двойную связь. Так образуется стирол — вязкая жидкость. Далее стирол запускают в полимеризацию с получением полистирола.

Для получения вспенивающейся марки полистирола массу расплава полимера смешивают со вспенивающими агентами — веществами, которые в ходе переработки могут выкипать из полимера при невысокой температуре, образуя вспененный полистирол. До 98% объема пенополистирола состоит из пор.

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.

Полистирол в СИБУРе

В нефтехимической компании СИБУР полистирол получают в несколько этапов на разных предприятиях. Одним из лидеров производства полистирола в России является «Нижнекамскнефтехим». Подробнее рассмотрим схему получения полистирола на примере другого производства. Сжиженные газы для пиролиза производятся на «Сибур-Химпроме» в Перми, а также поступают с соседнего предприятия «ЛУКОЙЛа» — «Пермнефтеоргсинтез». На «Сибур-Химпроме» сырье подвергается пиролизу с получением этилена. Бензол также образуется в ходе пиролиза, однако этих объемов недостаточно, поэтому бензол поставляется с пиролизного производства «СИБУР-Кстово».

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

Затем стирол полимеризуется. В ноябре 2010 года на «Сибур-Химпроме» была запущена новая установка полимеризации стирола мощностью 50 тыс. тонн в год по технологии одного из ведущих производителей утепляющих материалов в Европе — норвежской Sunpor Technology AS. Два года спустя, в ноябре 2012 года с пуском второй линии мощность комплекса была удвоена. Производство выпускает вспенивающийся полистирол под брендом Alpharog. В ходе процесса полимеризации мономер смешивается с водой, после чего он равномерно распределяется в ней в виде капелек. После добавления иници-

¹ Иными словами, в полимеризации участвуют несколько типов мономеров. Подробнее см. 2.3.3.

² Один из продуктов нефтехимии. Получается из аммиака и пропилена и содержит двойную связь, что позволяет ему участвовать в реакции полимеризации.

атора капельки затвердевают — образуются почти идеальные шарики полистирола диаметром от 0,4 до 3 мм. Одно из преимуществ технологии Sunpor — возможность управлять размером образующихся в ходе реакции шариков полистирола.

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

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.

Но самой, наверное, важной формой полистирола является вспененный полистирол. Пожалуй, в арсенале современной строительной индустрии пока нет более универсального, эффективного и недорогого утеплителя. Неудивительно, что 8 из 10 частных домов в Европе утеплены пенополистирольными плитами. При этом в России использование этого материала развито пока в недостаточной степени. Но с усилением тренда на энергоэффективность и экологичность перспективы использования этого материала в строительстве расширяются.

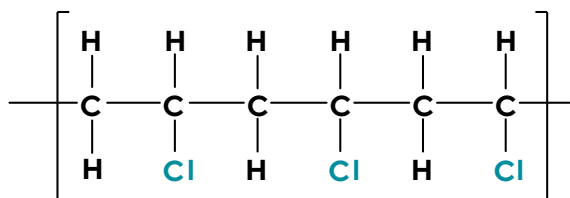
5.4. Поливинилхлорид

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

Самой, наверное, важной формой полистирола является вспененный полистирол. Пожалуй, в арсенале современной строительной индустрии пока нет более универсального, эффективного и недорогого утеплителя.

ПВХ на первый взгляд отличается от полиэтилена не очень сильно (см. рис. 29).

Рисунок 29.
Фрагмент молекулярной цепочки поливинилхлорида



Однако наличие атома хлора в боковой цепи обуславливает существенное различие свойств этих полимеров: чистый ПВХ очень кристалличен, является жестким и хрупким до такой степени, что в чистом виде применять его почти невозможно. Поэтому ПВХ смешивают с пластификаторами, которые позволяют достичь большей пластичности и улучшить перерабатываемость материала¹.

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

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

История поливинилхлорида

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

¹ См. также раздел 6.3 о безопасности пластификаторов.

соотечественник Николай Зинин, изобретатель первого промышленно пригодного способа получения анилина.

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

Поливинилхлорид 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.

Позднее, в 1835 году, ученик Либиха француз Анри Виктор Реньо выполнил все необходимые научные формальности для того, чтобы открытие винилхлорида стало официальным. Кстати, Реньо синтезировал этот газ отличным от великого учителя способом — действуя хлористым водородом на ацетилен. Этот способ позднее найдет свое распространение в промышленности. Описав свойства нового газа, Реньо опубликовал статью во французском научном журнале *Annales de chimie et de physique*. С этого момента винилхлорид получил путевку в большой мир научных исследований. Реньо также сумел заметить, что винилхлорид, оставленный на свету в замкнутом сосуде, со временем превращается в белый порошок. Однако открытие фотополимеризации — полимеризации под действием излучения — прошло мимо француза, а первооткрывателем собственно поливинилхлорида — того самого белого порошка Реньо — стал 26-летний немецкий химик Эуген Бауманн, который в 1872 году впервые описал процесс фотополимеризации винилхлорида и опубликовал статью на эту тему.

Впрочем, конец XIX века в химической науке ознаменовался не поиском новых материалов, а формированием основ теории. О ПВХ забыли надолго. Вновь синтез винилхлорида из ацетилена и хлористого водорода был осуществлен пытливым экспериментатором Фрицем Клатте уже на ниве химического бизнеса: исследова-

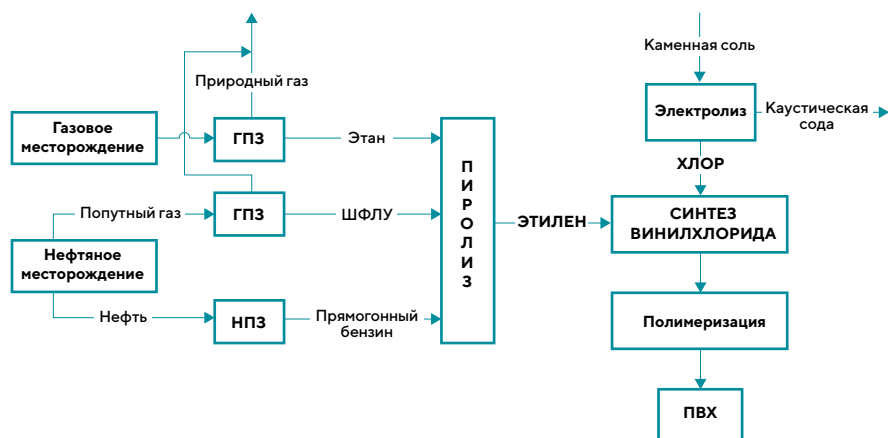
тель работал в немецкой компании Chemische Fabrik Griesheim-Electron. Ученого привлек тот факт, что в реакции участвуют только газы и нет границ раздела с твердыми или жидкими фазами, — это удобно с точки зрения технологии промышленного получения. Реакция ацетилена и хлористого водорода, а также продукт полимеризации винилхлорида были изучены вновь и запатентованы фирмой в Германии.

Однако вскоре началась Первая мировая война, страна оказалась в тяжелых условиях, неся бремя боев на два фронта. Научные исследования по созданию промышленного производства винилхлорида отодвинулись на неопределенный срок. Этим воспользовались американцы: компания Union Carbide Corporation в 1926 году впервые приступила к промышленному получению винилхлорида и поливинилхлорида по методике Либиха — из дихлорэтана и щелочи. На родине же Либиха первые промышленные установки фирмы BASF заработали только в 1930-е годы. Мощным двигателем научного и технологического поиска стала военная машина нацистской Германии, которой требовался негорючий и дешевый аналог легковоспламеняемых нитроцеллюлозных пластмасс, применяемых при создании военной техники. А после Второй мировой войны победное шествие ПВХ распространилось по всему миру: в 1950 году 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 представлена на рис. 30.

Рисунок 30. Схема получения ПВХ



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.

По сути, для синтеза мономера ПВХ — винилхлорида — нужно два главных компонента. Первый — этилен, который получается из углеводородного сырья в процессе пиролиза (см. главу 4). Кстати, получение винилхлорида — третье по важности в мире направление использования этилена. Второй — хлор. Этот ядовитый газ вряд ли кому пришло бы в голову производить специально для синтеза полимеров, но так уж сложилось, что хлор является побочным продуктом при получении каустической соды методом электролиза раствора обычной поваренной соли. Сама по себе каустическая сода — продукт довольно тоннажный и повсеместно востребованный в обрабатывающих отраслях: в целлюлозно-бумажной промышленности, при изготовлении моющих средств, в пищевой и нефтеперерабатывающей промышленности. «Утилизация» хлора в ПВХ — удачное решение, поэтому до сих пор крупнейшие производители ПВХ в России, да и в мире выпускают также и каустик.

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 в 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

В сегменте ПВХ СИБУР представлен как участник совместного предприятия «РусВинил» (вторым партнером является бельгийская компания Solvay — один из мировых лидеров в нескольких направлениях химической индустрии). «РусВинил» представляет собой новый и современный комплекс по производству ПВХ, способный выпускать 300 тыс. тонн в год ПВХ-С, 30 тыс. тонн в год ПВХ-Э и 225 тыс. тонн каустической соды¹. Завод был запущен в 2014 году и стал крупнейшим в России производителем ПВХ по единичной мощности, а также единственным поставщиком эмульсионных марок на внутренний рынок. Как и в случае с полипропиленом комплекса в Тобольске, это благотворно отразилось на рынке — его емкость значительно выросла, опираясь на предложение отечественного сырья. Наиболее динамично развивается сегмент «виниловых» обоев и линолеума. Этилен комплекс получает по трубопроводу с установок расположенного поблизости пиролизного производства «СИБУР-Кстово», мощность которого за счет масштабной реконструкции была увеличена синхронно со строительством «РусВинила» под его нужды.

Применение ПВХ

Большинству жителей нашей страны поливинилхлорид знаком в виде грампластин — «винила». Именно ПВХ-смола сменила природные смолы при изготовлении грампластин и прочно удерживала свои позиции до появления более совершенных звуковых носителей. Сейчас большая часть суспензионного ПВХ в России используется для изготовления профилей для оконных рам (всем известные «пластиковые окна»). На нужды этого направления уходит более 30% всего ПВХ, причем как отечественного, так и импортного. Именно поэтому окна — это первая ассоциация со словом ПВХ. Еще 23% идет на другие виды профильно-погонажных изделий: подоконники, плинтусы, дверные рамы, кабельные короба и т.д.

Кроме окон, из поливинилхлорида изготавливают кабельные пластикаты — специальные композиции из ПВХ и большой доли пластификаторов, придающих материалу гибкость. Как уже говорилось, большая часть их идет на производство кабельной изоляции. Можно представить, какое

¹ Со-продукт при производстве хлора для нужд ПВХ-мощности.

несметное количество проводов нас окружает в повседневной жизни. Поэтому пластикаты — третье по значимости направление использования ПВХ-С — 15% рынка. Пленки и трубы из ПВХ-С распространены меньше, чем из полиэтилена или полипропилена, на них приходится примерно по 5% спроса на этот полимер в России.

Довольно привычное нам изделие — линолеум — оказывается, тоже делается из ПВХ, только уже эмульсионного. Точнее, полимер наносится на тканевую основу, чтобы рулоны были гибкими и их можно было легко резать. Кроме того, из ПВХ делают обои («виниловые обои») и натяжные потолки. Сегменты линолеума, обоев и потолков составляют почти весь спрос на ПВХ-Э, незначительный объем приходится на изготовление мастик на основе поливинилхлорида.

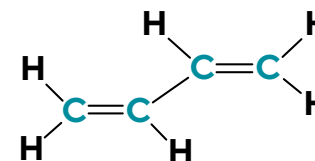
5.5. Синтетические каучуки

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

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

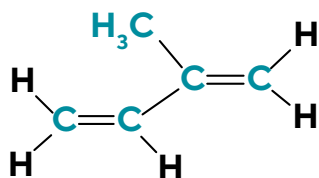
Основа всех каучуков — так называемые сопряженные диены. Это мономеры, содержащие не одну, а две двойные связи. Самым важным в этом ряду веществом является 1,3-бутадиен, также называемый дивинилом (см. рис. 31).

Рисунок 31. Структура 1,3-бутадиена (дивинила)



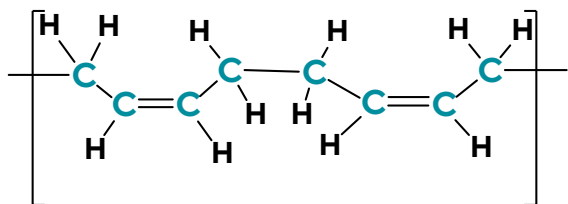
Также важен в каучуковой отрасли изопрен — «родственник» 1,3-бутадиена с дополнительным атомом углерода.

Рисунок 32. Структура изопрена



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

Рисунок 33. Фрагмент полимерной цепочки полибутадиена



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 Чарльз Гудьир запатентовал процесс вулканизации каучука — получения резины. В 1846 году шотландский ученый Роберт Томпсон изобрел и запатентовал пневматическую шину. Его «Воздушные колеса» были впер-

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

вые продемонстрированы в Лондоне в 1847-м, будучи прикрепленными к экипажам. Испытания показали, что шины Томпсона существенно увеличивали комфортность езды и при этом не портились после путешествия более чем в тысячу миль. Однако Томпсон не стал развивать свое изобретение на том основании, что для пневматических шин не было достаточно тонкой резины.

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

Но все закончилось очень быстро. Несмотря на запрет правительства Бразилии на вывоз семян гевеи, в 1875 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 XX века мировое производство каучуков перебазировалось в Юго-Восточную Азию: семена были посажены на Цейлоне и в Малайзии, и производители сбили цену в разы. Однако вместе с развитием автомобилестроения спрос на каучук начал расти, и цены вновь взлетели. В 1891 году братья Мишлен запатентовали съемную шину. В 1894 году Э. Дж. Пеннингтоном представлена баллонная шина. Уже в 1903 году компанией «Гудьир» 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. Но, как и во многих других случаях, к открытию синтетического каучука ученые подбирались медленно. Что-то наподобие каучука получил при обработке изопрена соляной кислотой в конце девятнадцатого века французский химик Густав Бушард. Более убедительного, но тоже не идеального результата добился русский подданный Иван Кондаков, который синтезировал эластичный полимер в 1901 году, а первые пробные партии синтетического каучука были выпущены на основе его разработок в Германии. В Германии же был зарегистрирован патент на процесс производства синтетического каучука — в сентябре 1909 года это сделал немецкий химик Фриц Гофман.

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

Последовавшая 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 технологии 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 реализовать этот способ. В итоге победа досталась Лебедеву — советскую промыш-

В 1926 году правительство СССР объявило международный конкурс на разработку технологии промышленного производства синтетического каучука. Участвовали ученые из Италии и Франции, но свои наработки оказались на голову выше.

ленность 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 те времена делали в основном из картофельной ботвы и отходов. А вот в качестве катализатора применяли металлический натрий. Вряд ли это было самое удачное решение, но уж точно — самое недорогое. Каучук так и назывался — «натрий-бутадиеновый».

Следующей страной, получившей первенство в производстве синтетических каучуков, стала 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, а сам получающийся бутадиен-стирольный каучук был по некоторым эксплуатационным свойствам выше полибутадиенового. 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. Тоже во время войны и тоже вследствие потери рынков натуральных каучуков. В начале 1942 года Япония захватила Индокитай, Малаю и Голландскую Вест-Индию, где производилось более 90% натурального каучука. После нападения Японии на Перл-Харбор и вступления США во Вторую мировую войну продажа продукции в Новый Свет была остановлена. Правительство Соединенных Штатов инициировало создание собственной промышленности, и менее чем за три года был построен 51 завод. После войны эти заводы были приватизированы.

Победа 1945 года дала российской отрасли синтетических каучуков новые возможности для роста. Согласно условиям репараций, Советский Союз вывез завод из Шкопау — его заново собрали в Воронеже. Таким

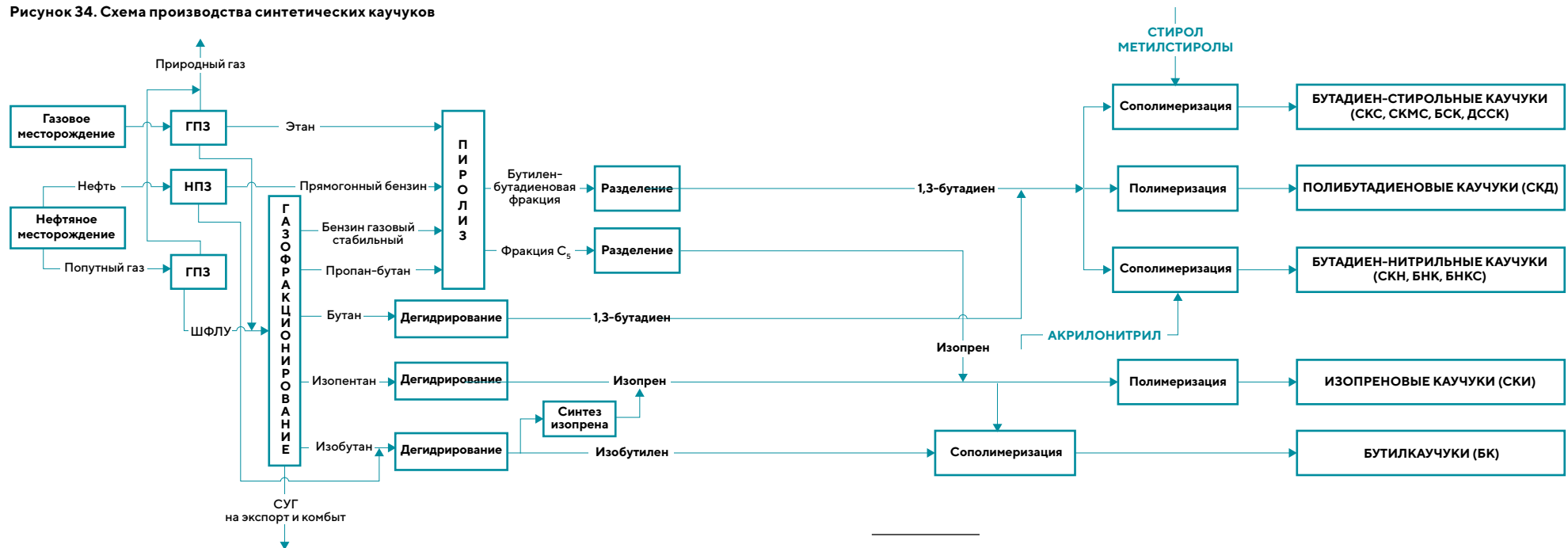
образом, наша промышленность адаптировала технологию сополимеризации бутадиена и стирола и некоторые другие технологии. В результате шинная промышленность получила более качественный бутадиен-стирольный каучук.

СССР, таким образом, не только стал первопроходцем в промышленном производстве каучука, 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 (ныне Атырау в Казахстане), Грозном, Уфе, Новокуйбышевске. Строились новые заводы, в том числе для производства каучука из нефтяного и других видов сырья, например, в Нижнекамске. Наконец, в СССР было разработано и внедрено в производство получение синтетического полиизопренового каучука (СКИ), наиболее близкого по свойствам к натуральному каучуку.

Производство синтетических каучуков

Общая схема производства разных видов синтетических каучуков представлена на рис. 34.

Рисунок 34. Схема производства синтетических каучуков



¹ Т. н. фракция C_4 , см. 4.3.1.

Главной сложностью в производстве каучуков является необходимость выделения мономеров различных типов. И тут на первый план выходит процесс газодифракционирования — разделения углеводородных смесей, поступающих с газоперерабатывающих заводов, на индивидуальные компоненты (см. главу 4). 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.

Полученные 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 n-бутана получают бутадиен (дивинил). Источником этого вещества также является пиролизное производство¹, а из жидких продуктов пиролиза дополнительно выделяют изопрен. Кроме того, изопрен может быть получен из изобутилена и формальдегида.

В качестве сополимеров диенов часто применяют стирол¹, а также метилстиролы — аналоги стирола, которые производятся похожим способом (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». Соплимер бутадиена со стиролом или метилстиролами называется бутадиен-стирольным каучуком. Для этого полимера существует три обозначения: БСК, СКС и ДССК. Это связано с несколькими вариантами проведения процесса полимеризации (в растворе или в эмульсии). Соплимер бутадиена и альфа-метилстирола называется СКМС. Соплимер бутадиена с акрилонитрилом называется бутадиен-нитрильным каучуком (БНК, или 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 перечисленных, существуют еще так называемые СКЭПТ-каучуки. Но каучуками в прямом смысле слова они вряд ли являются — это сополимеры этилена и пропилена с добавлением небольшой диеновой составляющей. Также в России производятся галогенированные каучуки, когда полимеры обрабатывают хлором или бромом, которые «салятся» на полимерную цепочку. Ну и, наконец, существует целый класс веществ, называемых термоэластопластами (ТЭП) — это в основном сополимеры бутадиена и стирола блочного типа (в отличие от каучуков того же состава, которые являются рандом-сополимерами). Уникальность ТЭП в том, что они эластичны, как каучуки, но в то же время могут обрабатываться теми же методами, что и термопласты.

Синтетические каучуки в СИБУРе

Каучуковый бизнес в нефтехимической компании СИБУР представлен несколькими мощными заводами. Это «Нижнекамскнефтехим» и «Воронежсинтезкаучук», а также более компактными предприятиями: Красноярский завод синтетического каучука и СП с Reliance Industries в Индии. Мощность индийского предприятия составляет 120 тыс. тонн бутилкаучука в год. Также в Индии запущены мощности по производству галобутилкаучука — до 60 тыс. тонн в год из общего объема.

¹ Его производство описано в главе 5.3.

Каучуковый бизнес в нефтехимической компании СИБУР представлен двумя мощными заводами: «Нижнекамскнефтехим» и «Воронежсинтезкаучук». А также двумя более компактными предприятиями: Красноярский завод синтетического каучука и СП с Reliance Industries в Индии.

Предприятия компании выпускают несколько видов продукции: СКД, БСК, ДССК, БНКС, ТЭП, БК и ГБК. Соответственно, каучуковый бизнес СИБУРа потребляет бутадиен, стирол, альфа-метилстирол, акрилонитрил, изопрен и изобутилен.

Например, бутадиен заводы компании получают по железной дороге с пиролизных мощностей «Нижнекамскнефтехима», «СИБУР-Кстово» и «Томскнефтехима», а также других пиролизных производств в России в виде бутан-бутиленовой фракции (фракции C₄), из которой выделяют дивинил и изобутилен. Изопрен в основном производится в Тольятти из изобутилена по методу с формальдегидом. Стирол поступает с «Сибур-Химпрома» (Пермь), а также от сторонних производителей. Акрилонитрил поставляется с завода «Саратоворгсинтез» группы «ЛУКОЙЛ», а также импортируется.

После очистки мономеры направляются на полимеризацию. Этот процесс происходит в разных средах. Например, при производстве каучука БСК применяют воду, в которую добавляют бутадиен, стирол и инициаторы полимеризации. Процесс напоминает образование творога — масса увеличивается в объеме, комочки твердого вещества слипаются. А изопрен полимеризуется в среде легких углеводородных растворителей.

После окончания реакции из полимеризата удаляют воду или растворители, а каучуки отправляются на 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 немецкий шинный холдинг Continental применяет для производства «зеленых шин», обладающих низким сопротивлением трению и экономящих работу двигателя, расход топлива

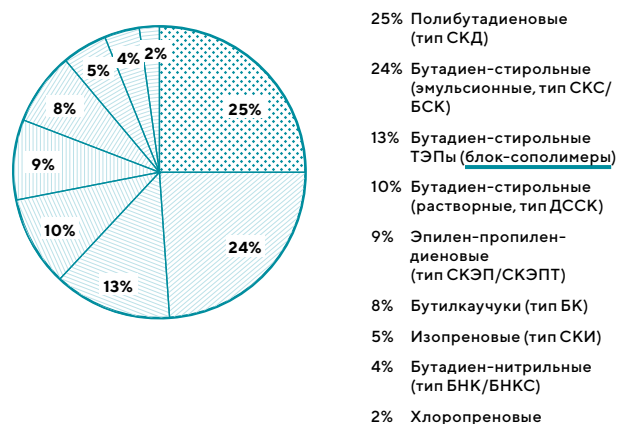
Если взять любое изделие, сделанное или содержащее элементы из резины, то почти наверняка здесь не обошлось без синтетических каучуков.

и, соответственно, уменьшающих выбросы вредных веществ. Кроме того, в Воронеже выпускают термоэластопласты (или СБС-полимеры) — это уникальное для России производство материалов для дорожного покрытия и кровель мощностью 135 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 при производстве жевательной резинки.

Рисунок 35.
Структура потребления синтетических каучуков в мире



Источник: International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.

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 разного назначения.

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

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

5.6. Другие продукты нефтегазохимии

Полиэтилен, полипропилен, ПВХ, полистирол и синтетические каучуки являются самыми тоннажными продуктами, наиболее востребованными в мире. Например, на долю ПЭ, ПП, ПВХ и ПС суммарно приходится чуть более 70% выпуска среди всех основных термопластов. Однако весь спектр нефтехимической продукции далеко не исчерпывается этим кратким перечнем. Нефтехимия производит множество других полимеров, ежедневно используемых человеком в промышленности и быту. Например, всем известные «пластиковые» бутылки для напитков делают из полиэтилентерефталата (ПЭТ) — сополимера терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля (МЭГ). Терефталевая кислота производится из параксилола (см. главу 4), а МЭГ — из этилена. ПЭТ 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, ПЭТ-волокна. В нефтехимической компании СИБУР ПЭТ производят два предприятия: это «ПОЛИЭФ» в Благовещенске (Башкирия) и «Сибур-ПЭТФ» в Твери. Первый завод является также единственным в России производителем терефталевой кислоты, а в целом СИБУР — крупнейший игрок в сегменте ПЭТ в нашей стране.

Моноэтиленгликоль, в свою очередь, включают в обширный класс нефтехимической продукции под условным названием «продукты основно-

го органического синтеза». Это окись этилена и гликоли, спирты, кислоты, фенол, ацетон, сложные эфиры кислот — вещества, почти неизвестные массовому потребителю, поскольку они находят применение или как исходное сырье для других более сложных синтезов, или 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 (производство окиси этилена — второе по масштабу направление использования этилена после полиэтилена во всем мире). Это вещество является полупродуктом, из которого в ходе последующих превращений можно получить самые разные вещества. Одно из них — моноэтиленгликоль — получается из окиси этилена при обработке водой. В быту МЭГ применяется в основном как компонент антифризов и незамерзающих жидкостей. Также это вещество используется при производстве полиэтилентерефталата и полиуретанов. В России крупнейшим производителем моноэтиленгликоля является «СИБУР-Нефтехим».

Бутиловые спирты применяются в качестве растворителей, бутиловые эфиры акриловых кислот (бутилакрилаты) — в качестве основ в лакокрасочной промышленности, бутиловые эфиры фталевых кислот (в том числе терефталевой) — в качестве пластификаторов для ПВХ.

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 — полимеры класса реактопластов, применяемые, например, при изготовлении древесно-стружечных плит (ДСП) и аналогичных композитов (ДВП, МДФ и т.д.). Ацетон и фенол получают одновременно так называемым кумольным мето-

В быту МЭГ применяется в основном как компонент антифризов и незамерзающих жидкостей. Также это вещество используется при производстве полиэтилентерефталата и полиуретанов.

дом. В начале этой цепочки стоят уже известные нам бензол и пропилен. Кроме этого, совместно ацетон и фенол открывают возможность синтеза Бисфенола-А — исходного вещества для производства поликарбонатов (инженерных пластиков, известных в качестве светопропускаемых материалов для изготовления теплиц и солнечных очков), а также эпоксидных смол — это всем известная «эпоксидка», применяемая для мелкого домашнего ремонта. Впрочем, эпоксидные смолы находят и более серьезное применение, например, в качестве вяжущего при производстве аэрокосмических углепластиков. В СИБУРе поликарбонат и бисфенол производятся на предприятиях в Татарстане, известных своей школой тонкой химической технологии.

Среди простых 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 4), поскольку метанол реагирует только с изобутиленом. Это обстоятельство порой используется для удаления изобутилена из смесей «с пользой» — получением ликвидного продукта.

6. НЕФТЕГАЗОХИМИЯ И БЕЗОПАСНОСТЬ

Обычно интерпретация понятия «безопасность нефтехимии» применительно к здоровью человека подразумевает следующий главный вопрос: наносит ли нефтехимическая продукция или изделия из нее вред здоровью человека, и если да, то насколько тяжелы последствия?

Понятие «безопасность» в контексте нефтехимии можно трактовать достаточно широко, причем различные возможные интерпретации вполне самостоятельны и друг с другом пересекаются мало. Это, например, безопасность продукции нефтехимии (и конечных изделий из нее) по отношению к здоровью человека, окружающей среде. Это также своего рода «эксплуатационная» безопасность продукции нефтехимии и изделий, которая связана, например, с горючими свойствами тех или иных веществ или их взрывоопасностью либо особенностями эксплуатации под давлением. Это также и промышленная безопасность: риски развития производственных аварий с нанесением ущерба жизни и здоровью людей и окружающей среде.

Эти основные интерпретации понятия «безопасность» рассматриваются, как правило, отдельно друг от друга и являются предметом изучения разных отраслей знаний и профессиональной принадлежности специалистов, поэтому сколько-нибудь единой картины в вопросе «безопасности нефтехимии» нет. Если говорить более строго, не существует универсального критерия, который бы позволял единственным способом ранжировать химические и нефтехимические вещества и продукцию.

При этом именно самый первый из упомянутых нами смыслов — безопасность продукции нефтехимии и изделий из нее по отношению к здоровью человека, — является и наиболее сложным для осмысления, особенно широкой общественностью. Отсюда колоссальное количество спекуляций, мифов и разного рода «стра-

шилок» вокруг продукции нефтехимии. Именно поэтому представляется важным обсудить ряд базовых концепций этой темы в контексте разговора про нефтехимическую отрасль вообще.

6.1. Критерии безопасности и подходы к классификации

Обычно интерпретация понятия «безопасность нефтехимии» применительно к здоровью человека подразумевает следующий главный вопрос: наносит ли нефтехимическая продукция или изделия из нее вред здоровью человека, и если да, то насколько тяжелы последствия?

Несмотря на то, что вопрос звучит достаточно ясно, никакого конкретного ответа на него пока не существует. Причины вполне понятны: химические вещества воздействуют на организм исключительно сложным образом, а при комплексном воздействии — часто вообще непредсказуемо. Десятилетия исследования лишь позволяют чуть более подробно изучить то или иное узкое сечение проблемы, но до более или менее полной картины еще очень далеко.

Взять хотя бы понятие токсичности химических веществ. Вообще, токсичность — как раз свойство веществ наносить фатальный ущерб здоровью. Часто она измеряется показателем LD_{50} (полулетальная доза): это такая средняя доза (в мг на кг веса организма), которая вызывает гибель половины исследуемой популяции. Совершенно очевидно, что создать сколько-нибудь обширную базу знаний по этому показателю применительно к человеческим популяциям невозможно. Поэтому большинство экспериментов осуществляются с использованием мелких млекопитающих (крысы, мыши, редко — более крупные хордовые). Но организм крысы, возможности ее иммунитета и вообще пути метаболизма опасных веществ вовсе не эквивалентны таковым у человека. Поэтому оценки токсичности, выполненные для популяций крыс, являются лишь ориентирующими. Хрестоматийный пример — шоколад, который является лакомством для человека, наш организм успешно с ним справляется. А вот для большинства животных шоколад — яд смертельного действия.

Часть значений LD_{50} вообще получена расчетным путем, и лишь небольшая доля — путем изучения фактических данных для людей (когда представляется такая «возможность», например, во время аварий или боевых действий с использованием отравляющих веществ). Кроме того, очевиден и вероятностный характер значения LD_{50} : это средняя оценка для популяции. То есть конкретная особь при получении соответствующей дозы имеет шанс избежать фатальных последствий. Немаловажно еще и то, что значение LD_{50} критически зависит от способа приведения вещества в контакт с организмом: одни и те же вещества, воздействуя, скажем, орально или через кожный контакт, вызывают совсем разные последствия.

Другой распространенной попыткой универсализации оценки потенциального вреда химических веществ здоровью является концепция предельно допустимых концентраций (ПДК). Она базируется на представлении о том, что каждому химическому веществу свойственен некий порог концентрации (содержание в той или иной исследуемой среде: воздухе, воде и т.п. с необходимыми оговорками), ниже которого потенциальное вредное воздействие его на организм человека (или вообще — живых систем) не проявляется. Надо сказать, эту концепцию уже сегодня можно считать несколько устаревшей. Нет сомнений, что она подвергнется пересмотру уже в ближайшем будущем, поскольку она крайне слабо отражает проблематику комплексного воздействия загрязнителей (когда опасные вещества, действуя одновременно, могут усиливать или, наоборот, ослаблять эффект друг друга), а также вопросы аккумуляции воздействия при длительных экспозициях (времени контактирования). Тем не менее пока инструментарий ПДК является достаточно ходовым, особенно для целей установления санитарно-гигиенических нормативов и в промышленной экологии.

ПДК — достаточно конкретная величина с четко ограниченным контуром применимости. Поэтому совершенно неверны ссылки на «ПДК вообще». Для одного и того же вещества эти пороги могут крайне сильно отличаться, если мы говорим о, скажем, атмосфере промышленных предприятий или просто об атмосфере зон проживания людей (в российской терминологии — ПДК в воздухе рабочей зоны и ПДК для воздуха населенных мест соответственно). Кроме того, даже для одного и того же объекта загрязнения различают, например, максимально-разовую концентрацию (то есть такую, воздействие которой приведет к немедленной реакции организма) и среднесуточную (это такой порог, ниже которого присутствие загрязнителя не проявляется даже при неопределенно долгой экспозиции). Для воздуха рабочей зоны это, соответственно, максимально-разовая ПДК и среднесменная в рабочей зоне. Помимо атмосферного воздуха выделяют также аналогичные пороги для тех же загрязнителей в водной среде (их также несколько), для почвы и т.д.

Методы установления ПДК в целом также являются в основном косвенными. В редких случаях пороги могут быть установлены путем обобщения статистических наблюдений (например, по динамике профессиональных заболеваний при наличии массива наблюдений по концентрациям загрязнителей на соответствующих рабочих местах), чаще всего используются различные расчетные методы, включая прямое моделирование токсичности исходя из структуры и свойств химических веществ. Последний подход в последнее время активно поддерживается (в том числе через финансирование и софинансирование) различными национальными и наднациональными институтами по контролю над оборотом химической продукции и в целом показывает многообещающую динамику с учетом совершенства современных вычислительных возможностей. Важно то, что единожды

установленные нормативы ПДК должны время от времени пересматриваться и корректироваться с учетом изменчивости общего состояния здоровья и устойчивости популяции.

Следующей попыткой, с одной стороны, упростить подходы к оценке опасности тех или иных веществ, а с другой — в какой-то степени «свести» в целом несопрягаемые и живущие своей жизнью концепции (токсичность по ЛД₅₀ и ПДК) стало развитие представлений о классах опасности. Изначально (в 1960–70-х годах) считалось, что подобная концепция имеет право на жизнь, поэтому разработке соответствующей системы стандартизации в разных странах были посвящены значительные усилия. Например, используемый и по сей день советский ГОСТ 12.1.007-76 выделял четыре класса опасности (чем больше номер, тем ниже опасность). Отнесение того или иного вещества к тому или иному классу опасности выполнялось путем изучения для него набора характеристик опасности по нескольким системам оценки (куда входили и среднелетальная доза, и ПДК, и средняя смертельная концентрация, и ряд других, в том числе неколичественные параметры). Причем отнесение осуществлялось по наихудшему значению: если по всему набору параметров вещество относилось, скажем, к 3-му классу опасности, но лишь по одному параметру — к 1-му, то в целом веществу присваивался 1-й класс.

Система с классами опасности была хороша с точки зрения своей простоты и удобства использования: за все вопросы отвечала только одна цифра, которой можно было легко пользоваться для разных практических приложений.

Однако по мере накопления знаний о токсическом воздействии химических веществ на организм человека стало ясно, что подход с единым универсальным и на самом деле довольно поверхностным критерием совершенно недостаточен. Так что сегодня, например, в России существует многоуровневая система классификации химических веществ с точки зрения опасности для человека, гармонизированная с соответствующими рекомендациями ООН (которые известны как GHS или СГС), введенная в ГОСТ 32419-2013. Она оценивает как общий токсический характер того или иного вещества (по среднелетальной дозе или среднелетальной концентрации за определенное время), так и классы опасности, связанные со специфическими воздействиями (например, некроз/раздражение кожи, повреждение глаз, мутагенное воздействие, избирательное воздействие на отдельные органы и т.д.). Важно, что класс по общей токсичности присваивается отдельно по каждому из каналов воздействия, то есть одно и то же вещество может иметь, например, 4-й класс при воздействии через кожу и 3-й класс — при воздействии через желудок. То есть новый подход основывается на рассмотрении вопроса воздействия на организм человека сразу в 10 плоскостях.

Такой подход сегодня считается более адекватным и полезным, но он значительно сложнее как для производителей, так и для потребителей продукции. Если раньше (по ГОСТ 12.1.007-76) вся характеристика опасности для человека умещалась в один абзац и одну цифру, то по СГС — в 10 абзацев и соответствующее число классов (если все они применимы).

По ГОСТ 12.1.007-76	По ГОСТ 32419-2013 (СГС)
По степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности — вещество умеренно опасное	Химическая продукция, обладающая острой токсичностью по воздействию на организм при проглатывании, 4-й класс
	Химическая продукция, вызывающая (некроз)/раздражение кожи, 3-й класс
	Химическая продукция, обладающая сенсibiliзирующим действием при контакте с кожей
	Химическая продукция, вызывающая серьезные повреждения/раздражения глаз, 2А класс
	Химическая продукция, обладающая избирательной токсичностью на органы-мишени и/или системы при однократном воздействии, 3-й класс
	Химическая продукция, воздействующая на функцию воспроизводства, 2-й класс

Стоит обратить внимание, что в классификации в соответствии с рекомендациями ООН при оценивании общетоксического класса опасности ПДК вообще не принимается в расчет, как это было раньше.

Тем не менее, когда в тех или иных источниках или дискуссиях спекулируют выражением «вещество такого-то класса опасности», речь идет наверняка о соответствующей классификации из старой системы. При этом стоит отличать класс опасности собственно химических веществ и класс опасности отходов производства и потребления — это далеко не одно и то же.

Если анализировать опасность крупнотоннажных нефтехимических продуктов, они обычно относятся к средним (2–3 по общей токсичности) классам опасности, у каждого, конечно, есть свои нюансы по специфическому воздействию. Конечно, среди промежуточных субстратов, используемых нефтехимией в качестве сырья, встречаются и очень ядовитые агенты, такие как фосген, однако их применение ограничено, а соответствующие технологии нацелены на минимизацию вероятности контакта таких веществ с человеком или окружающей средой. Причем можно отметить следующую тенденцию: базовое сырье нефтехимии (углеводороды) и базовые полупродукты (олефины) — вещества в целом малоопасные для человека (класс 4 по ГОСТ 12.1.007-76), то же относится и к самым конечным продук-

там нефтехимии — полимерам и синтетическим каучукам. Вещества 2-го и 3-го класса по общей токсичности присутствуют внутри нефтехимической цепочки создания стоимости, то есть фактически редко покидают пределы заводских площадок. Это очень важное обстоятельство, потому что в подходе к оценке безопасности тех или иных феноменов, основанном на анализе рисков (а этот подход приобретает все большую роль, тесня традиционный нормативный подход), важным является понимание вероятности контакта того или иного вещества с организмом человека. Вполне очевидно, что высокоопасное по общей токсичности вещество, «вращающееся» внутри завода или даже одного цеха, — это существенно меньше зло, чем куда менее токсичное вещество, контактирующее с миллионами конечных потребителей.

6.2. Регулирование оборота химических веществ

Понимание того, что химические вещества вообще и их оборот (то есть производство, транспортировка, хранение, продажа, потребление при производстве других товаров, а также конечное и т.п.) должны определенным образом регулироваться или хотя бы контролироваться, имеет очень давнюю историю, практически от начала самой химической промышленности в ее сегодняшнем виде в начале XX века.

Модели регулирования химических веществ в разных странах практически не отличаются друг от друга в основных компонентах. Как правило, все системы строятся на принципе сплошного учета всех химических веществ, имеющих оборот на той или иной территории в любом виде. Учет этот, в свою очередь, базируется на формировании регистров или реестров, в которых собраны все имеющиеся сведения по каждому из таких веществ касательно безопасности, токсичности, специфики хранения, транспортировки, маркировки, необходимых средств защиты, симптоматики отравления, мер первой помощи и т.п. Смысл подобного подхода достаточно прост и понятен: необходимо, во-первых, осознавать риски и последствия, а во-вторых, иметь работоспособный инструмент информирования о них общественности вообще и непосредственных потребителей в частности.

Первой национальной системой регулирования такого рода стал закон США о контроле за токсичными веществами 1976 года (Toxic Substances Control Act, TSCA), который (вопреки собственному названию) охватывал базой знаний все известные на тот момент химические вещества, имеющие хождение на территории США. Предполагалось, что для каждого из этих веществ Агентство по охране окружающей среды США (U. S. Environmental Protection Agency, EPA) соберет информацию по воздействию на человека и окружающую среду, при ее отсутствии — выпол-

Более известной и уже наднациональной системой регулирования химических веществ является регламент Европейского союза №1907/2006, более известный как REACH (от Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – регистрация, оценка, разрешение и ограничение химических веществ).

нит соответствующие исследования (что было, в принципе, сделано, правда, с большими пробелами). Регламент также предусматривал обязанность субъектов оборота химических веществ информировать Агентство обо всех новых веществах (не попавших в первичный список) до начала производства или импорта на территорию США. Собственно, регулятивная составляющая системы заключалась в том, что Агентство оценивало потенциальную опасность того или иного вещества и при выявлении значимых рисков могло ограничивать либо способы его оборота, например, путем запрета на использование, либо объемы производства/импорта, либо вообще запрещать его оборот.

Более известной и уже наднациональной системой регулирования химических веществ является регламент Европейского союза №1907/2006, более известный как REACH (от Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – регистрация, оценка, разрешение и ограничение химических веществ). По своей концепции регламент похож на TSCA. Он был введен в декабре 2006 года и вступил в силу с 1 июня 2007 года. Регламент предполагает в качестве базового мероприятия регистрацию по соответствующей форме химических веществ, имеющих оборот на территории ЕС. Установленные сроки были разделены на временные фазы (в течение 3, 6 и 11 лет) в зависимости от годового тоннажа оборота (более 1 000 тонн, 100–1 000 тонн и 1–100 тонн соответственно) и потенциальной опасности (опасные – в первую очередь). Первичная обязанность по формированию базы знаний по химическим веществам была возложена на Европейское химическое агентство (ECHA) с правом затребовать любую необходимую информацию у производителей/импортеров и в отдельных случаях – у конечных потребителей. Следующие «слои» регламента заключаются в оценке потенциальных рисков тех или иных веществ

и выработке необходимых мер (ограничений) для снижения этих рисков, в том числе по максимальному замещению опасных веществ их менее опасными аналогами, а также по ограничению оборота веществ, вызывающих наибольшую озабоченность, вплоть до полного запрета на их оборот на территории ЕС. Логика запретов и ограничений при этом опирается на поиск экономически и/или технически обоснованных альтернатив для запрещаемых веществ, а сама процедура достаточно сложная и длительная.

В целом REACH – один из немногих успешных примеров гармонизации национальных систем в единую наднациональную, он считается одним из самых качественных, при этом объемных и сложных документов уровня ЕС. Большинство стран мира в той иной форме имеет аналогичные системы регулирования химических веществ и старается приблизить их к полноте и идеологии европейской системы.

6.3. Специфика полимеров и изделий из них

Известно, что одним из значимых условий, определяющих опасность тех или иных веществ для здоровья человека, является их нахождение в состоянии относительно высокой биодоступности. Выражаясь проще, при прочих равных (хотя такое вряд ли возможно на практике) более опасным будет то вещество, которое находится в газообразной или жидкой форме, а из твердых веществ – то, которое растворимо в воде или жирах. По этой причине полимеры – основные конечные продукты нефтехимии – по определению вещества для человека безопасные: большинство из них не растворяется не то что в воде, а даже в концентрированных кислотах.

Вместе с тем безопасность тех или иных полимерных материалов и изделий из них является предметом обширных в большинстве случаев малокомпетентных дискуссий. Причины тому вполне понятны: в условиях жесткого соперничества за потребителя (а в сегменте самого конечного потребления, то есть бытового, оно наиболее сильно) и за исчерпанием (или отсутствием) объективных преимуществ объявить конкурирующий материал «вредным» – очень простой и относительно дешевый прием. Масштабы подобного рода маркетинговых войн за умы и сердца непросвещенного потребителя часто сокрыты, но иногда все же прорываются на поверхность, как в весьма абсурдной истории с ограничением объема ПЭТ-тары для слабоалкогольных напитков в России.

С другой стороны, даже из нормативной документации, например, гигиенических нормативов (ссылающихся на упоминавшуюся выше классификацию химических веществ в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76), следует, что

поливинилхлорид относится к веществам 3-го класса (умеренно опасные), а широко распространенные фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы — даже ко 2-му классу. Нет ли тут противоречия с тем, что мы утверждали чуть ранее?

Нюанс заключается в том, что опасность ПВХ и смол оценена не из-за них самих, а из-за содержания в них остаточных количеств винилхлорида, формальдегида и эпихлоргидрина, то есть исходных реагентов при производстве полимеров. Именно они имеют 3-й и 2-й классы опасности. В идеальных же условиях чистые полимеры были бы практически неопасными веществами. В этом смысле не только полимер полимеру рознь, но и полимер одного производителя рознь такому же полимеру другого. Этот нюанс, кстати, учитывается высокоразвитыми системами контроля над химическими веществами, например REACH. Остаточное содержание исходных веществ, а также остатков каталитических систем, растворителей и т.д. жестко нормируется. Это позволяет утверждать, что основные виды полимеров, производимые по современным технологиям на качественном оборудовании при должной ответственности производителя и совершенстве контроля, являются веществами, не представляющими опасности для здоровья человека.

Ситуация несколько усложняется, когда некоторые полимеры превращаются в конечные изделия. Дело в том, что изделия из полимеров почти всегда содержат не только сам полимер, но и большее или меньшее количество различных добавок и аддитивов, улучшающих его свойства. Хрестоматийный пример здесь — тот же самый поливинилхлорид. В чистом виде это исключительно хрупкий полимерный материал, малопригодный для производства изделий. Чтобы улучшить его перерабатываемость и механические свойства изделий, например, придать гибкость и мягкость кабельной изоляции, его смешивают со специальными добавками — пластификаторами. Особенность ПВХ в том, что он может смешиваться в однородную фазу с огромными долями пластификаторов (существуют такие ПВХ-композиции, когда масса добавок даже превышает массу базового полимера). Однако очень распространенные в Европе и Северной Америке (а также Китае и Индии) трубы для холодного водоснабжения из ПВХ — пример того, что непластифицированный (или слабо пластифицированный) ПВХ как раз демонстрирует высокие механические свойства, необходимые для трубных применений. А пластификация нужна для таких применений, где ПВХ должен быть гибким, например в кабельной изоляции, поливочных шлангах или непромокаемых сапогах. Сегодня для производства труб для водоснабжения почти повсеместно применяется так называемый uPVC: «жесткий ПВХ» (непластифицированный либо с применением минимального количества достоверно безопасных пластификаторов).

Одним из наиболее распространенных пластификаторов в мире с давних пор является диоктилфталат (ДОФ) — сложный эфир ортофталевой кис-

лоты и 2-этилгексанола. На 2015 год его доля в глобальном потреблении пластификаторов оценивалась в 37%. Однако детальные исследования биоактивности низкомолекулярных фталатов показали, что они оказывают негативное влияние на гормональную функцию человеческого организма, поэтому начиная с 1999 года в Европе, а затем и в ряде других стран начался процесс секторального запрета и ограничения использования низкомолекулярных фталатов. Например, в ЕС на 2015 год доля потребления ДОФ среди всех пластификаторов составляла лишь 10%. Более половины же приходилось на неопасные для человека и окружающей среды высокомолекулярные фталаты. В настоящий момент в рамках регламента REACH ДОФ включен в перечень веществ, для которых введен запрет на производство, размещение на рынке ЕС и использование (Приложение XVII), за исключением согласованных узких применений, где он не может быть заменен по экономическим, техническим или социальным причинам. СИБУР в 2019 году запустил в Перми производство усовершенствованного по свойствам и более экологичного бесфталатного пластификатора — диоктилтерефталата (ДОТФ).

Изделия ПВХ, конечно, пример радикальный. Среди крупнотоннажных полимеров, пожалуй, нет больше ни одного такого, где используются пластификаторы и добавки в таких количествах, как в изделиях из ПВХ. В частности, ссылки на опасность фталатов в контексте ПЭТ-тары — совершенный вымысел, потому как ПЭТ для переработки не нуждается в пластификации. Присутствие же одинакового корня в названии материала и пластификатора — лишь артефакт химической номенклатуры (речь идет о производных разных органических кислот: терефталевой в случае с ПЭТ и ортофталевой в случае с ДОФ и аналогичными пластификаторами).

Однако общая концепция достаточно ясна: для минимизации возможных рисков наиболее совершенной просматривается конструкция, где все участники (потребители, производители и регулятор) вовлечены в процесс обеспечения безопасности: производители контролируют производство и соблюдают требования регулятора; регулятор разрабатывает максимально работоспособные и эффективные системы регулирования и осуществляет контроль; оба этих субъекта занимаются всемерным информированием потребителя (одна из больших проблем в этой сфере — беспрецедентная по масштабам негативная мифологизация пользователей), а потребитель делает качественно информированный выбор. То есть не стоит использовать для пищевой упаковки материалы, для этого не предназначенные (о чем ответственный производитель информирует прямо на изделии), так же как и наливать горячие напитки в пластиковые стаканы, на которых написано обратное. Понятно, что вопросы экономические и вопросы профилактики рисков для здоровья — это область поиска компромисса. Но приоритеты здесь — предмет персонального выбора.

7. НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД: ЭКСКУРСИЯ ПО КУХНЕ

Шаг за шагом, следуя по цепочке превращений углеводородного сырья, рассмотрим некий обобщенный нефтехимический завод с технологической конфигурацией, которая наиболее характерна для российской отрасли.

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

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

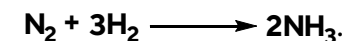
Однако прежде чем перейти к подробному изучению составных частей нефтехимического завода, придется сделать отступление и кратко ознакомиться с некоторыми химическими и физическими принципами, которые лежат в основе промышленных процессов переработки сырья. Впоследствии это позволит более полно ознакомиться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

7.1. Физико-химические основы технологических процессов

7.1.1. Химическое равновесие. Скорость химической реакции

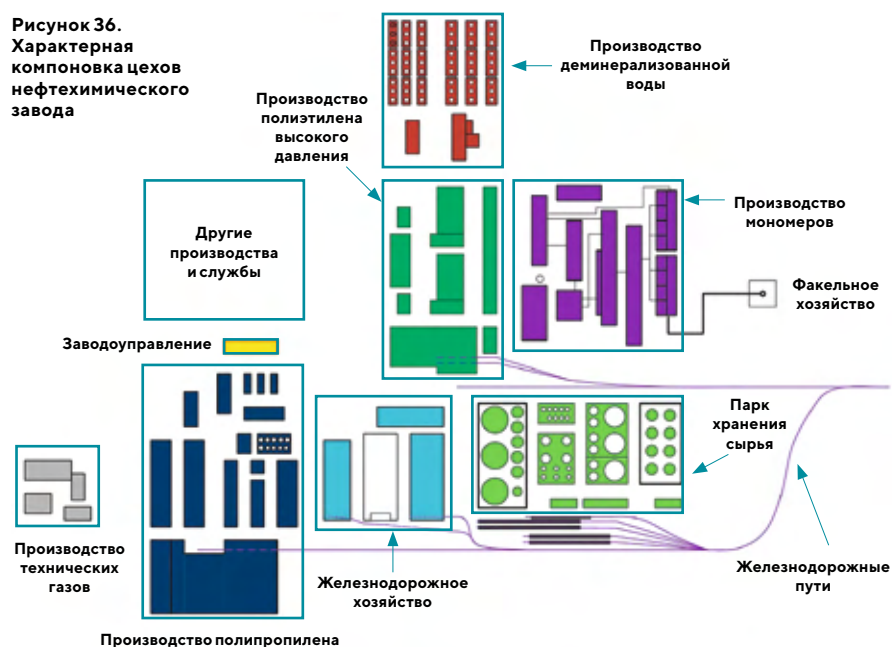
Часто сталкиваясь с описанием тех или иных промышленных химических процессов, приходится встречать выражение типа «реакция идет при повышенной температуре и давлении» или «реакция проходит при невысокой температуре и атмосферном давлении». Эти выражения настолько распространены, что вопросов, какую роль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

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

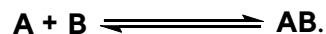


Казалось бы, если эта реакция повсеместно применяется для получения аммиака и азотных удобрений, то никаких проблем с ней быть не может. Однако если просто смешать в закрытом сосуде в нужных пропорциях азот

Рисунок 36. Характерная компоновка цехов нефтехимического завода



и водород, аммиак не образуется, даже если прождать лет сто. Дело в том, что процесс образования аммиака из водорода и азота — обратимый, как и большинство используемых в химической промышленности процессов. Что это означает? Выражения «обратимый химический процесс» или «обратимая химическая реакция» означают, что теоретически возможно протекание реакции как в прямом направлении, так и в обратном, или, проще говоря, как слева направо, так и справа налево. Иными словами, одновременно протекают реакции как образования продуктов из исходных веществ, так и распад продуктов на исходные реагенты:



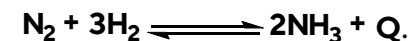
При нормальных условиях, то есть при комнатной температуре и атмосферном давлении, все обратимые реакции со временем приходят к равновесию. То есть если мы смешаем в замкнутом сосуде два вещества и подождем, то через какое-то время обнаружим, что в нашей системе наряду с исходными компонентами (А и В)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

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

Однако тот факт, что этот процесс широко используется в промышленности, свидетельствует о том, что равновесие в обратимых реакциях поддается корректировке. Механизмы такого влияния на химическое равновесие были экспериментально и теоретически обоснованы в конце XIX века и носят название принципов Ле Шателье — Брауна. Принципы эти сформулированы в виде простых правил. И ключевыми факторами влияния на химическое равновесие в обратимых реакциях являются как раз давление, температура и концентрация веществ.

Начнем с температуры. Согласно принципам Ле Шателье — Брауна, повышение температуры проведения реакции смещает равновесие в сторону той реакции, которая идет с поглощением тепла (эндотермическая реакция). Наоборот, понижение температуры смещает равновесие в сторону

той реакции, которая идет с выделением тепла (экзотермическая реакция). Рассмотрим этот принцип на примере синтеза аммиака, который является экзотермическим:



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

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

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

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

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

Однако если мы заморозим наш сосуд с газами до низких температур и с помощью мощного насоса создадим огромное давление, аммиак у нас

все равно не образуется или образуется через несколько лет. В чем же дело? Неужели принципы Ла Шателье не работают?

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

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

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

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

7.1.2. Разделение смесей. Ректификация

Если проанализировать полную технологическую схему какого-нибудь нефтехимического завода, станет понятно, что большая часть энергии, времени и ресурсов расходуется не собственно на химический процесс получения тех или иных веществ, а на их разделение и очистку. Под соответствующими

установки отведены большие площади. Если говорить о новых и строящихся заводах, то узлы очистки, разделения, подготовки сырья, продуктов и полупродуктов значительно более металлоемки и дороги, чем установки собственно синтеза.

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

Основным и наиболее важным в нефтехимической промышленности процессом разделения смесей является ректификация.

Основным и наиболее важным в нефтехимической промышленности процессом разделения смесей является ректификация. В разделе 4.2.1. этот процесс упоминался в связи с описанием принципов переработки нефти. Однако ректификация — процесс универсальный и может применяться для разделения не только нефти, но и любых жидких смесей веществ различной природы. Здесь мы остановимся на сущности этого процесса более подробно.

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

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

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

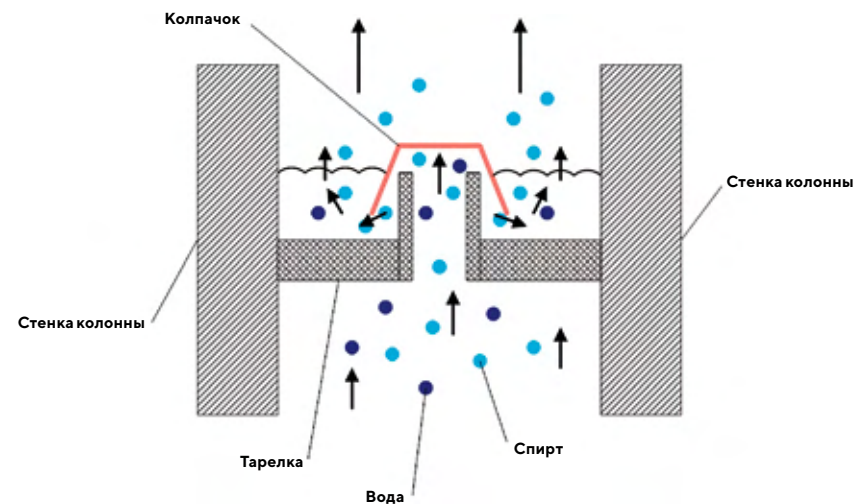
Суть ректификации как раз и заключается в реализации многостадийной перегонки жидких смесей для выделения индивидуальных компонентов, только внутри одного аппарата большой производительности, который носит название ректификационной колонны. Как она устроена?

В нижнюю часть колонны подводится предварительно нагретая и переведенная (полностью или частично) в газовую фазу смесь жидкостей

(в нашем примере это вода и спирт). Пары начинают подниматься вверх по колонне, встречая на своем пути ряд тарелок. Эти устройства представляют собой перегородки по всему сечению колонны, внутри которых проделаны отверстия для прохода пара. Эти отверстия снабжены специальными устройствами — колпачками. Для чего они нужны?

Рассмотрим простейшую колонну с одной тарелкой для разделения все той же смеси — спирта и воды. В нижней части колонны смесь находится в виде паров. Это означает, что их температура составляет порядка 100 °С. Пары начинают двигаться вверх и встречают на своем пути тарелку с отверстием и колпачком. Представим себе, что на поверхность тарелки мы налили воду в жидком состоянии, но нагретую до температуры, скажем, 90 °С. Пары, проходя через колпачки, барботируют («пробулькивают») через этот слой воды. Поскольку температура жидкости ниже, чем температура паров, они охлаждаются, при этом часть паров воды превращается в жидкость, а пары спирта, которым для сжижения нужно охладиться до 78 °С, отправляются дальше по колонне (см. рис. 37).

Рисунок 37.
Принцип работы колпачковой тарелки при ректификации

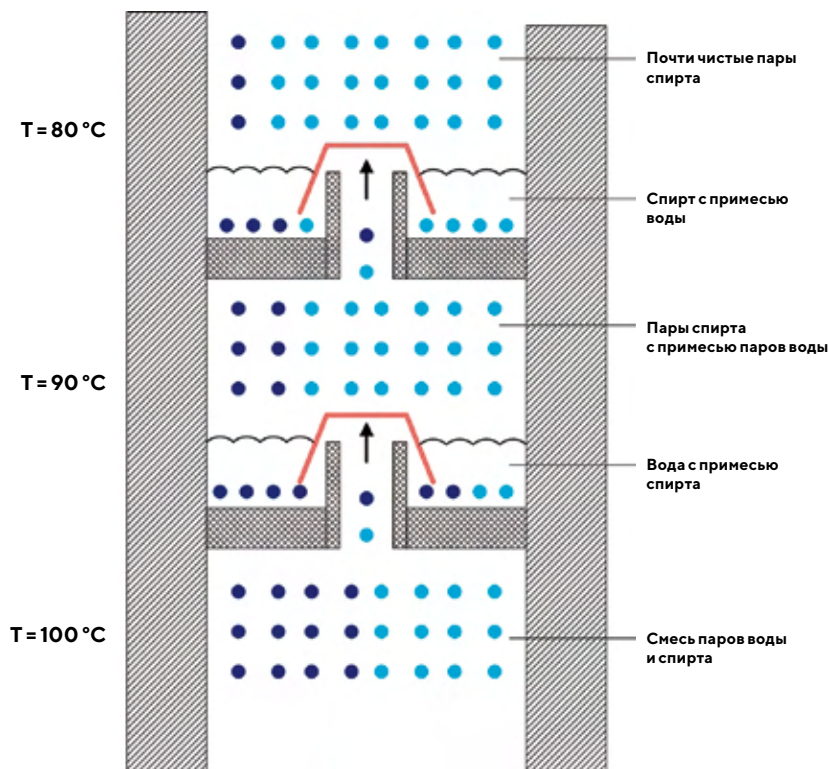


Понятно, что колонна с одной тарелкой — это по сути тот же перегонный сосуд, поскольку под тарелкой у нас находится смесь паров воды и спирта, на тарелке — жидкая вода с примесью спирта (пары которого растворились при барботировании в воде и там «застряли»), а над тарелкой — пары спирта с примесью паров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

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

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

Рисунок 38.
Схема колонны с двумя тарелками

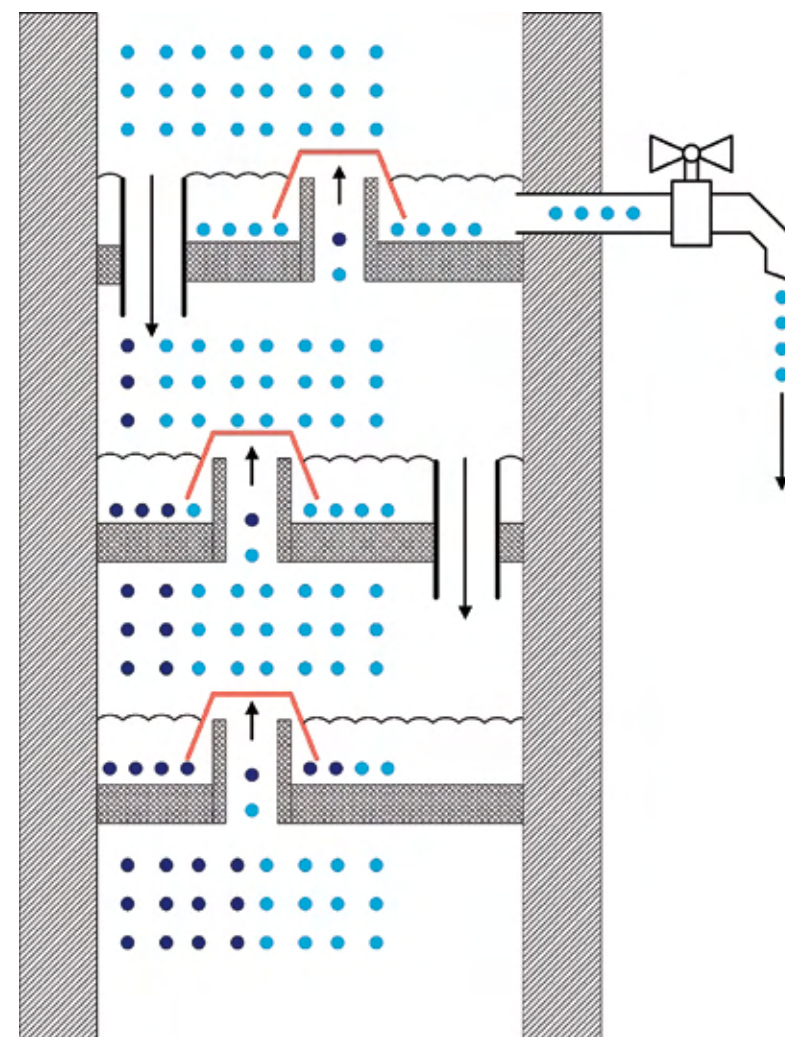


Применение еще большего числа тарелок позволяет добиться четкого разделения смеси на компоненты.

При конденсации части паров на тарелке количество жидкости на ней увеличивается. Чтобы поддерживать необходимый слой жидкости, который бы не затруднял прохождение паров и позволял части их успешно конденсироваться, между тарелками есть сливные устройства. В нашем при-

мере избыток спирта с примесью воды с верхней тарелки будет сливаться на нижнюю тарелку. Но так как температура нижней тарелки выше, часть спирта будет вновь испаряться. Некоторые молекулы по несколько раз путешествуют с тарелки на тарелку, то конденсируясь, то испаряясь. Таким образом, в ректификационной колонне происходит постоянная промывка жидкости паром и пара жидкостью. Для отбора интересных нас жидких фракций с тарелок предусмотрены боковые отводы.

Рисунок 39.
Схема колонны с тремя колпачковыми тарелками



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

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

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

7.2. На предприятии

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

7.2.1. Прием сырья

Первой технологической операцией, с которой сырье сталкивается на заводе, являются его выгрузка и хранение. Как уже говорилось выше, сырьем нефтехимической промышленности являются главным образом прямогонные бензины (нафта) и сжиженные газы. И тот и другой вид сырья транспортируется в основном цистернами, и именно по железной дороге снабжается большая

часть российских нефтехимических предприятий. Поэтому первым пунктом на пути сырья на заводе является так называемая железнодорожная сливная эстакада. Она представляет собой протяженное железобетонное сооружение, вдоль которого проложены рельсы для подвода и обработки подвижного состава. Эстакада оборудована приспособлениями для выгрузки содержимого цистерн таким образом, чтобы одновременно осуществлять слив, например бензина, сразу из целой цепочки цистерн. Количество одновременно обрабатываемых цистерн (используется, например, термин «фронт слива») характеризует производительность железнодорожной эстакады.

Рисунок 40.
Цистерны на железнодорожной эстакаде



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

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

Рисунок 41.
Насосы по перекачке сырья со сливной эстакады в парк хранения



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

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

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

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

Рисунки 42–43.
Емкости для хранения бензина (слева) и газообразного сырья (справа)



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

7.2.2. Производство мономеров

На типичном российском нефтехимическом предприятии из парка хранения сырье — будь то прямогонные бензины или сжиженные газы — поступает на пиролиз, в ходе которого превращается в мономеры. Химическая суть этого процесса отражена в разделе 4.3.1. Комплекс пиролиза — это сердце нефтехимического завода, самый крупный и сложный технологический узел.

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

После подогрева сырье под небольшим давлением подается на реакцию в печи пиролиза. Печь представляет собой прямоугольную камеру

высотой несколько метров. Комплекс пиролиза содержит, как правило, не одну печь. Все они смонтированы на одной открытой несущей конструкции высотой в несколько этажей. Эта конструкция объединяет не только печи, но и трубопроводы их обвязки для подвода сырья и топливного газа, содержит единый коллектор для отвода дыма и коллектор продуктов пиролиза, трубопроводы циркуляции пара, некоторые другие аппараты и т.п.

Рисунок 44.
Торцевая часть печной секции комплекса пиролиза



Печь состоит из двух зон. В первой зоне сырье двигается по трубам, смешивается с паром¹ и нагревается дымовыми газами до высокой температуры. Во второй зоне с более высокой температурой размещен реактор.

¹ Углеводородное сырье в процессе пиролиза разбавляют паром для того, чтобы снизить его концентрацию в реакторной зоне. Как уже ранее пояснялось, в процессе пиролиза происходят самые разнообразные химические превращения, причем параллельно идет как образование из алканов целевых продуктов — олефинов, так и образование ароматических углеводородов и кокса. Первый тип реакций идет с увеличением объема реакционной смеси, второй — с уменьшением. Согласно принципам химического равновесия, изложенным в разделе 7.1.1, понижение давления (а это и достигается разбавлением паром) способствует протеканию именно первого типа реакций, то есть образования целевых продуктов.

Изнутри печь пиролиза выложена огнеупорным теплоизолирующим материалом. По всем четырем вертикальным плоскостям печи размещены горелки, которые путем сжигания топлива (обычно это природный газ) создают в камере высокую температуру (более 800 °С).

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

Рисунок 45.
Печи пиролиза. Общий вид с лицевой стороны



После выхода из печи горячая газообразная смесь продуктов пиролиза (которая с этого момента носит название пирогаз) подвергается резкому охлаждению в так называемых закально-испарительных аппаратах (ЗИА). Охлаждение нужно для того, чтобы, снизив температуру, подавить протекание в продуктах пиролиза нежелательных процессов. Охлаждение происходит водой, образующийся при этом пар используется, в частности, для приведения в движение турбин компрессоров. ЗИА смонтированы в непосредственной близости от печей и представляют собой высокие колонные аппараты, внутри которых расположены трубы с пирогазом, а вокруг циркулирует вода.

Рисунок 46.
Закально-испарительные аппараты (ЗИА)



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

Рисунок 47.
Трубопроводная обвязка печей пиролиза



Пирогаз после ЗИА содержит помимо продуктов пиролиза также водяной пар, кокс (мельчайшие частицы углерода, который образуется в процессе пиролиза), азот, метан, углекислый газ, серосодержащие соединения и т.п. Кроме того, сами продукты пиролиза разнообразны. Это и целевые этилен и пропилен, также образовавшиеся в ходе процесса и непрореагировавшие этан и пропан, углеводороды C_4 , ароматика, тяжелые соединения (смола) и т.п. Вся эта разнообразная смесь подвергается ступенчатой обработке.

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

Рисунок 48.
Колонна первичного фракционирования — по центру. Колонна водной отмывки — чуть левее. Слева внизу виден трубопровод, подводящий пирогаз от печей в нижнюю часть аппарата. Справа — колонна разделения пропана и пропилена



Далее частично облегченный и охлажденный до температуры примерно $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ пирогаз следует на колонну водной отмывки. Он также подается в нижнюю часть аппарата, который в свою очередь орошается водой. В этой колонне происходит конденсация содержащегося в пирогазе водяного пара. Кроме того, происходит частичное очищение пирогаза от углеводородов тяжелее C_5 . Эта фракция, носящая название пироконденсата, состоит в основном из углеводородов $\text{C}_5\text{—C}_9$ и ароматических

углеводородов $\text{C}_6\text{—C}_8$, снимается с куба колонны и идет на собственный цикл переработки¹.

С верха колонны водной отмывки поступает облегченный пирогаз, который содержит главным образом этилен, пропилен, этан, пропан, водород, метан, углекислый газ, бутаны, бутадиен, бутилены, некоторое количество углеводородов $\text{C}_5\text{—C}_8$, амины и меркаптаны. Именно этот поток можно считать основным, так как он содержит важнейшие компоненты — олефины.

Дальнейшая обработка пирогаза связана с его разделением на фракции в ходе ректификации. Общие принципы этого процесса отражены в разделе 4.1.2. Ранее² отмечалось, что чем ниже давление, тем ниже температура кипения вещества. Это принцип, в частности, используется при вакуумной перегонке мазута. И наоборот — чем выше давление, тем выше температура кипения. А поскольку целевые компоненты кипят при глубоко отрицательных температурах (этилен $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$, пропилен $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нормальных условиях), их выделение при невысоком давлении представляет сложность и является очень энергозатратным. Поэтому давление пирогаза сильно повышают, чтобы довести температуры кипения его компонентов до технологически приемлемых. Кроме того, пирогаз нуждается в очистке от водорода и метана, что осуществляется путем сжижения всего пирогаза, за исключением этих компонентов. Сжижение также осуществляется при высоком давлении.

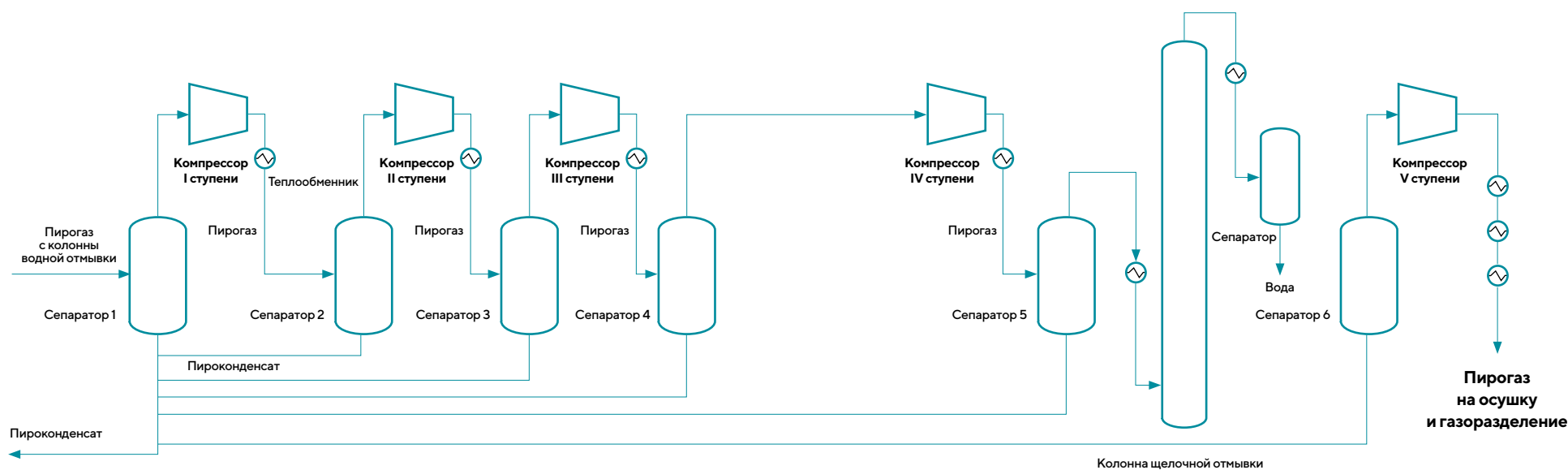
Поэтому после водной отмывки следующей технологической операцией является ступенчатое сжатие пирогаза до высокого давления. Для этого он поступает в блок компримирования.

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

¹ Смесь воды и пироконденсата отправляется в отстойник, где разделяется; вода используется в оборотных циклах, а пироконденсат идет на дальнейшую переработку — выделение отдельных фракций, производство индивидуальных ароматических углеводородов и т. п.

² См. раздел 4.2.1.

Рисунок 49.
Технологическая блок-схема цеха компримирования



Цех компримирования представляет собой отдельное двухуровневое здание. На нижнем его уровне расположены сепараторы. Это колонные аппараты сравнительно небольших габаритов, в середине которых подается поток газа и встречается на своем пути перегородку, расположенную под углом 45° к направлению движения потока.

Цех компримирования представляет собой отдельное двухуровневое здание. На нижнем его уровне расположены сепараторы. Это колонные аппараты сравнительно небольших габаритов, в середине которых подается поток газа и встречается на своем пути перегородку, расположенную под углом 45° к направлению движения потока. За счет удара о перегородку происходит частичное удаление из газа увлекаемых им капель жидкости — воды, пирококонденсата и т. п., которые падают вниз аппарата. После сепаратора пирогаз поступает на турбо-

компрессор, где повышается его давление, но и увеличивается температура. Поэтому после турбоагрегата пирогаз поступает на теплообменник, где охлаждается, после чего — на сепаратор следующей ступени компримирования, где вновь увеличивается давление. Сами турбины компрессоров приводятся в движение паром высокого давления, получаемым на закально-испарительных аппаратах после печей пиролиза.

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

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

Рисунок 50.
Один из турбоагрегатов цеха компримирования – компрессор пирогаза



После последней ступени компримирования пирогаз идет на финальную осушку от остатков воды. Осушка осуществляется в колонных аппаратах, заполненных специальным адсорбирующим материалом, который поглощает влагу. Колонна осушения, как правило, дублируется, поскольку ее наполнитель требует регенерации, то есть периодической дополнительной обработки для восстановления своих свойств. Поэтому на узле осушения пирогаза одна колонна работает, а вторая находится на регенерации, после чего они меняются ролями. Это позволяет вести процесс непрерывно.

Рисунок 51.
Адсорберы осушения пирогаза



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

Охлаждение пирогаза происходит ступенчато в каскаде теплообменных аппаратов. А охлаждающими агентами выступают как раз целевые продукты пиролиза — жидкий этилен и жидкий пропилен¹. Напомним, температуры их кипения составляют $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно при нормальных условиях, поэтому, находясь в жидком состоянии, они имеют сопоставимую температуру. Этого достаточно для сжижения пирогаза и выделения в газообразном виде только легких газов — метана и этана.

Охлаждение пирогаза после блока осушки ступенчато происходит в нескольких теплообменных аппаратах: пирогаз протекает по трубам, окруженным кожухом, через который циркулирует охладитель. С помощью пропилена на каскаде из, например, 4 теплообменников пирогаз охлаждается до $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого он подается на сепаратор, который устроен по такому же принципу, что и сепараторы в цехе компримирования, описанные выше. Однако отличие в том, что на первом сепараторе существенная часть пирогаза уже жидкая, поэтому он падает вниз аппарата, частично увлекая легкие газы; основная же часть легких газов уходит вверх: метан, водород, увлекая за собой и часть пирогаза. Получается, что за счет одного сепаратора качественно разделить пирогаз и легкие газы не получается. Для более эффективного разделения и во избежание потерь целевых продуктов циклы охлаждения и отделения несколько раз повторяются, ступенчато снижается и температура, до которой охлаждается пирогаз. Достигаемый предел составляет порядка $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

¹ Понятно, что этилен и пропилен для использования в холодильных циклах берутся из товарных потоков комплекса пиролиза. Их сжижение осуществляется также в цехе компримирования, так как основано на физическом принципе, который носит название эффекта Джоуля — Томсона: при медленном протекании через пористую перегородку или просто трубу малого диаметра (дроссель) под действием постоянной разницы давлений температура газа понижается. Соответственно, охлаждение газа происходит в ходе технологического процесса под названием дросселирование. Поскольку для реализации эффекта Джоуля — Томсона нужна постоянная разность давлений газа на входе и выходе из дросселя, а понижение температуры тем значительней, чем выше эта разность, становится понятно, почему для производства жидкого этилена и пропилена опять нужны компрессоры, которые также размещаются в цехе компримирования. Стоит отметить, что турбоагрегаты этиленового и пропиленового холодильных циклов мощнее и оборотистее, чем аналогичные компрессоры для пирогаза.

Рисунок 52. Низкотемпературная секция (холодный блок) предназначена для отделения из фракции C_2 -метана и водорода. Здесь достигается самая низкая температура на производстве $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$



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

Итак, на выходе из деметанизатора пирогаз состоит из целевых продуктов — этилена и пропилена, попутно образовавшихся в ходе пиролиза этана и пропана, фракции C_4 (бутаны, бутилены, бутadiен) и остатков

углеводородов C_5-C_9 . Дальнейшее разделение пирогаза с выделением товарного этилена, пропилена, фракции C_4 , пироконденсата и этана с пропаном (которые повторно идут в печи пиролиза в качестве рецикла) основано на ступенчатой ректификации.

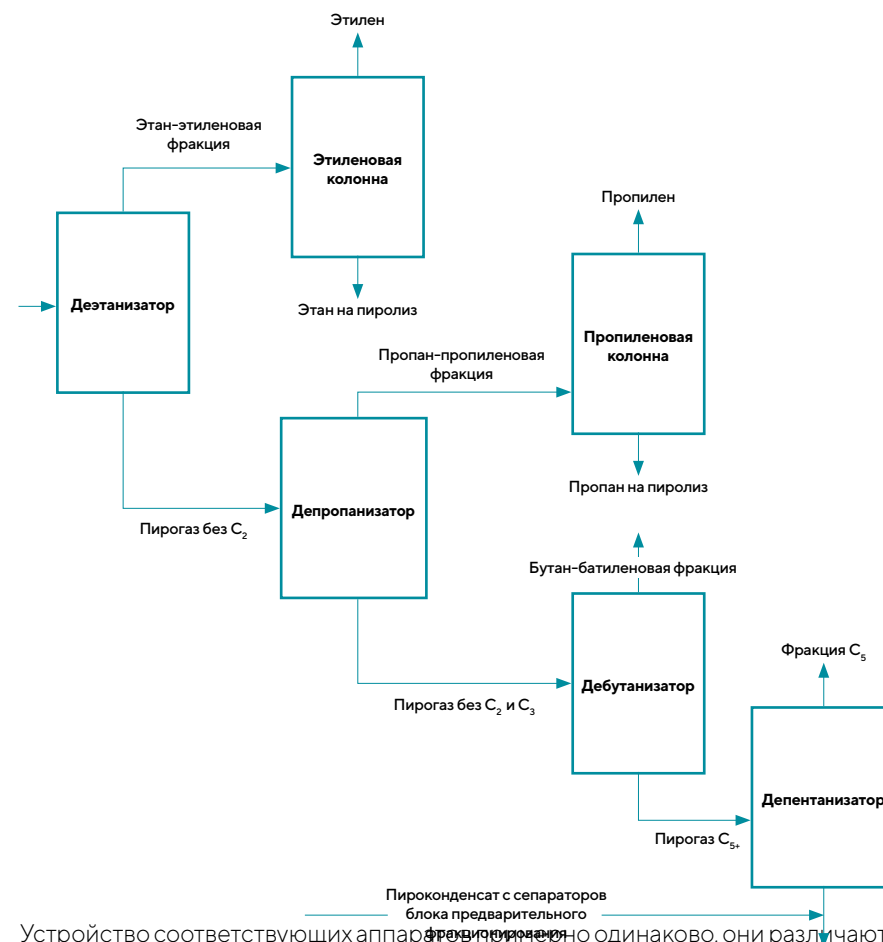
Составные компоненты пирогаза можно сгруппировать по диапазонам температуры кипения:

Компонент	Т. кип. (н. у. ²)	Выделяемый поток
Этилен	-103,7	Этан-этиленовая фракция
Этан	-88,63	
Пропилен	-47,7	Пропан-пропиленовая фракция
Пропан	-42,1	
Изобутан	-11,73	Фракция C_4
Изобутен	-7	
Бутен-1	-6,3	
Бутадиен	-4,4	
Бутан	-0,5	
транс-Бутен-2	0,9	
цис-Бутен-2	3,7	Пироконденсат
Пентан	36,1	
Гексан	68,7	
Гептан	98,4	
Октан	125,7	
Нонан	150,8	

Получается, что пирогаз на этом этапе состоит из четырех фракций, температура кипения которых заметно различается, что позволяет эффективно разделить их с помощью ректификации. Соответственно, топология оборудования цеха газоразделения — а именно в нем осуществляется дробление пирогаза на компоненты — достаточно логична (см. рис. 53).

Рисунок 53.
Концептуальная схема цеха газоразделения

² Нормальные условия: в данном случае — атмосферное давление.



Устройство соответствующих аппаратов принципиально одинаково, они различаются только габаритами и режимами работы. На нефтехимическом заводе, как правило, колонные аппараты цеха газоразделения смонтированы один за другим в линию с тем, чтобы минимизировать транспортировку потоков от одной ступени фракционирования до другой. Кроме самих ректификационных колонн цех газоразделения оборудован различными сопутствующими аппаратами: теплообменниками, насосами, колоннами дополнительной очистки, реакторами и т.п., задача которых — максимально повысить эффективность разделения пирогаза на компоненты и обеспечить максимальную чистоту и выход целевых продуктов: этилена, пропилена, фракции C_4 , фракции C_5 и пироконденсата.

Рисунок 54.
Колонны получения товарного пропилена



Рисунок 55.
Слева – колонна получения товарной БДФ, справа – колонна-депропанизатор



Рисунок 56.
Колонна-деэтанализатор



После выделения и очистки целевые продукты комплекса пиролиза отправляются на продуктовые склады хранения. В зависимости от техно-

Этилен — наиболее тоннажный нефтехимический продукт в мире, а потому может считаться главным продуктом комплекса пиролиза.

логической схемы завода некоторые компоненты могут без складирования отправляться на дальнейшую переработку. Например, пиро-конденсат — на производство ароматических соединений, фракция C_4 — для получения бутадиена и изобутилена, а фракция C_5 даже может возвращаться на пиролиз в виде рецикла. Главными же продуктами являются этилен и пропилен, которые накапливаются в изотермических хранилищах перед тем, как отправиться на следующий передел — полимеризацию.

7.2.3. Производство полиэтилена

Этилен — наиболее тоннажный нефтехимический продукт в мире, а потому может считаться главным продуктом комплекса пиролиза. Во всем мире 2/3 производимого этилена отправляется на получение его полимера — полиэтилена. Поэтому на большинстве крупных нефтехимических заводов России этилен с производств пиролиза напрямую отправляется на установки полимеризации, или в изотермические хранилища этилена для временного хранения, откуда позже также отправляется на полимеризацию.

Как уже отмечалось выше, существует три основных вида полиэтилена. Это полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), его также называют полиэтиленом высокого давления (ПЭВД) — по методу производства. Это полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), соответственно — низкого давления (ПЭНД). И линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) — сополимер этилена с низшими альфа-олефинами (бутен-1, гексен-1 и октен-1). Надо сказать, что ПЭВД хотя и исторически первый массовый вид полиэтилена, сегодня уже можно считать нишевым продуктом с достаточно ограниченными сферами применения. Наиболее крупнотоннажным является полиэтилен низкого давления, а в последние годы самым быстрорастущим сегментом — линейный полиэтилен.

Именно установки по их производству чаще всего можно встретить на российских нефтехимических заводах.

Принципиально существует два вида установок для производства ПЭВП/ЛПЭНП. Это так называемые газофазные реакторы, где этилен и сомомеры присутствуют в газообразной форме и полимеризуются на поверхности сыпучих, твердых частиц катализатора. И это реакторы петлевого типа, где момеры растворены в нейтральном растворителе, а катализатор подается в форме суспензии — взвеси твердых частиц в растворителе. На сегодня в мире почти 80% линейного полиэтилена производится в газофазных реакторах. В сегменте же ПЭВП газофазные процессы занимают лишь примерно треть, и 60% — суспензионные. Причем самым быстрорастущим сегментом является реактор петлевого типа: в 2015–2020 годах на них пришлось более половины мощностей новых введенных установок.

На крупнейшем в России заводе по производству полиэтилена — «Запсибнефтехиме» — представлены оба типа процессов. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, но их комбинирование обеспечивает предприятию очень широкий марочный ассортимент и производственную гибкость.

Итак, поступающий с производства пиролиза этилен насосами подается на установки производства полиэтилена. Первая необходимая технологическая операция — очистка этилена, со-мономеров, растворителей и азота от примесей. Дело в том, что катализаторы, используемые в процессе полимеризации, исключительно чувствительны к чистоте сырья: даже незначительное количество примесей, таких как влага, кислород, CO и CO_2 и т. д., может привести к значительному падению активности катализаторов и, следовательно, снижению производительности реакторов, вплоть до полного останова процесса полимеризации. На предприятии очистка сырьевых потоков осуществляется посредством последовательного движения потоков очищаемого сырья на узлах очистки, содержащих в своих аппаратах слои твердых катализаторов и адсорбентов, которые очищают сырье от посторонних примесей.

Газофазная полимеризация

После очистки этилен разделяется на два потока. Одна часть идет на две идентичные линии газофазной полимеризации, которые способны выпускать как ПЭВП, так и линейный полиэтилен в зависимости от используемой в процессе каталитической системы, другая часть направляется на суспензионную полимеризацию. На «Запсибнефтехиме» мощность каждой газофазной линии — по 400 тыс. тонн в год.

Как уже отмечалось, газофазный процесс называется так потому, что эти-

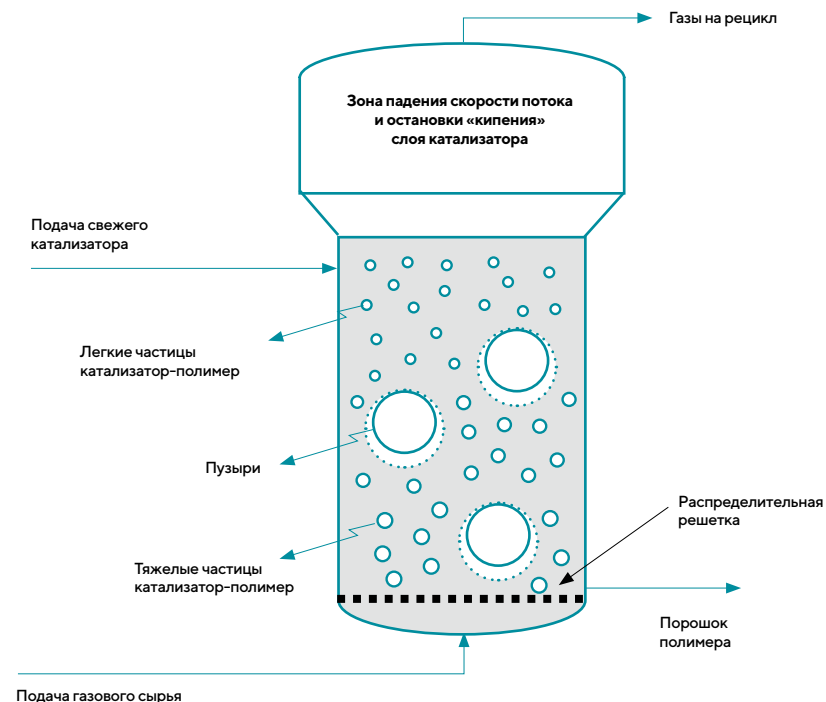
лен и со-мономеры находятся в реакторе в газообразном состоянии. При этом катализатор в реактор подается в сухом виде непрерывно, потоком высокоочищенного азота (который инертен по отношению ко всем участникам процесса). Скорость его подачи — важнейший инструмент управления производительностью реакционного блока в целом.

Реактор представляет собой крупный цилиндрический аппарат с плавным расширением в верхней части, имеющей грушеобразную форму. В нижней части реактора расположена распределительная решетка с множеством отверстий. Ее основная задача — обеспечивать равномерное распределение циркулирующего реакционного газа по всему периметру реактора. Помимо этилена и со-мономеров в реактор вводится также водород. Он выступает регулятором молекулярной массы: его большая или меньшая концентрация в системе ведет к более ранней или более поздней гибели растущих полимерных цепей. Также в реактор подается инертный компонент изопентан, который является дополнительным агентом для поглощения тепла экзотермической реакции полимеризации.

Полимеризация протекает на поверхности частиц катализатора: полимер обрастает их со всех сторон. Основа стабильного и предсказуемого процесса в газофазном реакторе — поддержание слоя порошка полиэтилена в так называемом состоянии псевдооживления. Этот термин означает следующее. Интенсивность потока газа столь высока, что твердая фаза (катализатор с полимером) не лежит в реакторе плотной массой, а как бы парит в восходящих потоках, имея поведение, больше похожее на жидкость. Отсюда и термин — псевдооживленный слой. Со стороны процесс похож на своего рода кипение: газовый поток как бы «булькает» сквозь слой порошка полиэтилена, интенсивно перемешивая его. В технологии реакторы такого типа часто называют и так: реакторы кипящего слоя.

Выходящий из верхней части реактора газ уносит с собой определенное количество мелкой фракции порошка полиэтилена, которая нежелательна с точки зрения надежности оборудования. Для ее удаления как раз и предусмотрена расширенная верхняя часть реактора полимеризации, в которой происходит снижение линейной скорости газа и естественное «оседание» мелких частиц внутри реактора. Специальные устройства осуществляют доочистку циркулирующего газа от пыли катализатора и полимера уже после покидания им реактора. Циркулирующий газ пополняется свежим этиленом, со-мономером и водородом и возвращается в процесс.

Рисунок 57.
Схема устройства газофазного реактора полимеризации



Поток циркулирующего газа также несет в себе очень важную в процессе полимеризации функцию теплоотвода. Собственно, управление температурой — самый сложный аспект в управлении всеми газофазными процессами полимеризации. Именно для улучшения охлаждения реактора предназначен инертный растворитель, испаряющийся и охлаждающий слой порошка.

Непрерывно образующийся в реакторе полимер постоянно отводится с помощью специальной системы выгрузки, состоящей из серии емкостей и клапанов, работающих в автоматическом режиме для поддержания определенного уровня порошка в реакторе.

Условия процесса полимеризации таковы, что и этилен, и со-мономер, и другие участники процесса могут растворяться в образующемся полимере. Часть из них вступает в реакции полимеризации, но часть — нет. Для экономии ресурсов их нужно удалить из полимера и вернуть в реактор. Это достигается на узле дегазации, где углеводороды извлекаются из порошка потоком азота.

Сухой порошок полиэтилена далее перемещается пневмотранспортом.

Это такой способ транспортировки твердых сыпучих веществ, когда они перемещаются по трубопроводам под действием интенсивного потока газа, который увлекает их за собой и несет в нужное место.

Катализатор в дегазированных частицах порошка остается активным, поэтому перед дальнейшими операциями его нужно деактивировать, то есть лишить возможности и дальше провоцировать реакции полимеризации. Деактивация осуществляется в продувочной колонне, куда также подается водяной пар. Он реагирует с частицами катализатора, нейтрализуя остаточную активность полимеризации. После этого порошок полиэтилена готов к дальнейшей обработке и поступает на установку грануляции, о ней речь пойдет ниже.

Рисунок 58.
Реактор газофазной полимеризации этилена на производстве



Суспензионная полимеризация

Вторая часть очищенного этилена после повышения давления направляется на две линии суспензионной полимеризации, на «Запсинефтехиме» каждая мощностью по 350 тыс. тонн в год.

Как уже отмечалось, в суспензионном процессе мономеры растворены в инертном жидком носителе, а катализатор присутствует в твердом состоянии в виде взвеси в жидкости. Жидким носителем в данном случае служит изобутан. Вообще-то при нормальных условиях это газ. Однако

в суспензионном процессе применяется достаточно большое избыточное давление, которое заставляет изобутан оставаться жидким. Полимеризация проходит при температуре 70–110 °С и давлении 25–40 атмосфер.

Выбор изобутана в данной технологии продиктован именно обозначенным выше обстоятельством: столь летучую жидкость очень легко отделять от образующегося в процессе полимера и затем после регенерации возвращать в процесс. На эти операции не требуется много энергии.

Помимо этилена предварительную адсорбционную очистку и осушку от остатков влаги, а также от других каталитических ядов проходят также сомономер (гексен-1), изобутан.

Водород, как и в газофазном процессе, выступает в качестве регулятора длины полимерной цепи, и молекулярная масса регулируется путем изменения концентрации водорода, то есть осуществляется регулирование молекулярно-массовых характеристик получаемого полимера. Они влияют в дальнейшем на потребительские свойства готового продукта и строго регламентируются для каждой марки.

Этилен, со-мономер, водород, циркулирующий разбавитель (изобутан) и очищенный изобутан смешиваются в едином трубопроводе — коллекторе. Общим потоком смесь подается в первый петлевой реактор установки. Отдельными потоками в реактор подаются со-катализатор — органическое соединение алюминия — и сама каталитическая система. Роль со-катализатора заключается в том, чтобы осуществлять своего рода «активацию» катализатора, чтобы он мог выполнять свою функцию. Вторая задача со-катализатора — подавлять примеси, которые могут попасть в реактор, если системы предварительной очистки по каким-то причинам не справятся. Дело в том, что со-катализатор — исключительно активное соединение и очень быстро реагирует с загрязнителями, нейтрализуя их.

Каталитическая система готовится отдельно: твердый катализатор поставляется на завод в виде суспензии в гексане в герметичных бочках.

Такие бочки ставятся на перемешивающее устройство перед использованием. В азоте (воздух деактивирует катализатор) суспензия поступает в емкость, где смешивается с разбавителем до нужной концентрации и в виде суспензии насосами подается в реактор с требуемым расходом.

Реактор в данном процессе представляет из себя замкнутую петлю, выполненную из металлических трубопроводов, соединенную, отводами, внутренним диаметром около 700 мм и длиной около 300 м. Эта петля как бы «сложена» в двух плоскостях, с тем чтобы иметь компактную вытянутую вверх форму (см. рис. 59). Реакторы такого типа носят соответствующее

название – петлевые. Труба изнутри отполирована, для того чтобы на стенки как можно меньше налипал порошок образующегося полимера.

В нижней части реактора установлен циркуляционный насос, которые обеспечивают непрерывную циркуляцию реакционной массы по петле с очень высокой скоростью. За счет интенсивной циркуляции обеспечивается турбулентный режим течения и очень высокое качество перемешивания компонентов в реакторе.

Реакция полимеризации протекает с выделением большого количества тепла. В то же время температура процесса строго регламентирована, так как влияет на качество образующегося полимера и стабильность функционирования реактора и прочего оборудования. Поэтому реакторы оборудованы водяными рубашками, по которым циркулирует охлаждающая вода. Автоматическая система следит за тем, чтобы температура в реакторе оставалась постоянной на уровне около 95 °С (в зависимости от производимых продуктов) и при необходимости увеличивает или уменьшает подачу холодной воды.

Рисунок 59.
Пространственная модель петлевого реактора суспензионной полимеризации

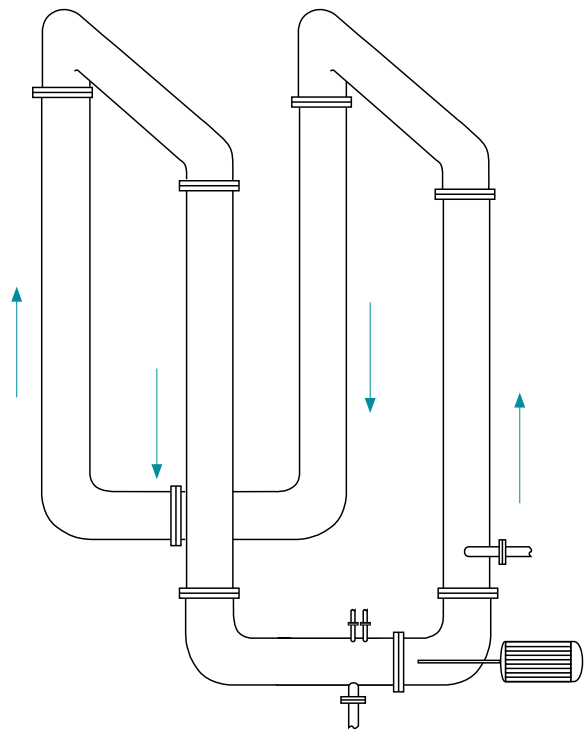


Рисунок 60.
Петлевой реактор полимеризации на предприятии



Из первого реактора часть реакционной массы непрерывно выгружается во второй реактор по соединяющему их трубопроводу за счет перепада давления между реакторами либо насосом. Для обеспечения требуемой производительности и рационального использования катализатора, оставшегося активным после первого реактора, этилен также подается во второй реактор. По устройству он аналогичен первому.

Реакционная масса, непрерывно выходящая из второго реактора, состоит из порошка образовавшегося полимера, разбавителя (он в реакцию не вступает) и остатков непрореагировавших этилена, со-мономера, водорода, со-катализатора и ряда побочно образовавшихся нежелательных веществ.

Суспензия из второго реактора поступает на концентрирование в специальный аппарат, носящий название гидроциклон. Гидроциклон используется для того, чтобы повысить концентрацию твердых частиц полимера в потоке и минимизировать долю жидкости. Это высокий и узкий цилиндрический аппарат, конически сужающийся к низу. Суспензия под давлением вводится по касательной к стенке аппарата и тем самым приобретает вращательное движение. За счет центробежной силы тяжелые твердые частицы отталкиваются к стенкам аппарата (принцип барабана стиральной машины) и под действием силы тяжести опускаются вниз, а жидкость, почти не содержащая твердых частиц, поступает в верхний патрубок аппарата. Таким образом, на нижнем выходе гидроциклона выгружается концентрированная суспензия полимера, а на верхнем — изобутан, водород, сомономер и мелкий порошок полиэтилена. Она насосом возвращается в первый реактор. Доля твердых веществ (порошка полиэтилена) в суспензии порядка 50% на выходе из гидроциклона.

Концентрированная суспензия полимера поступает в подогреватель — обогреваемые горячим водяным паром камеры, где суспензия нагревается, после чего поступает в каскад аппаратов, где ступенчато понижается давление, а все легкие вещества испаряются и отделяются от порошка полиэтилена.

Сухой дегазированный порошок пневмотранспортом направляется на следующий этап переработки в силос хранения порошка полиэтилена, где обрабатывается паром для нейтрализации остатков каталитического комплекса. Силос — специальный термин, обозначающий вертикальные цилиндрические сосуды большого объема, предназначенные для накопления и временного хранения твердых сыпучих веществ.

Грануляция

Все последующие операции с полимером связаны с его переработкой в привычные гранулы. Все эти операции выполняются в отдельно стоящем здании — установке производства гранулированного полиэтилена.

Из силоса хранения порошок под действием силы тяжести попадает на так называемый шнековый питатель. Это устройство по принципу своего действия очень похоже на привычную мясорубку: вращающимся шнеком (то есть винтом с широким ходом зубцов) порошок полимера перемещается в горизонтальном направлении, попутно перемешиваясь. Одновременно в питатель подаются различного рода добавки, которые необходимы для той или иной марки. Их роль различна: это и различного рода стабилизаторы и при необходимости красители и вещества, оказывающие влияние на механические свойства как готового полимера, так и его расплава.

Далее порошок, смешанный с добавками, попадает на шнек экструдера — главной машины всего производства готовых гранул. Он работает по тому же принципу бесконечного винта, что и шнековый питатель, только гораздо крупнее. При движении вдоль шнека порошок разогревается и начинает плавиться. На конце шнека стоит шестеренчатый насос, который всасывает расплав и под давлением подает его через фильтрующие сетки на фильеру — специальную обогреваемую пластину с отверстиями. Здесь тоже вполне уместна аналогия с мясорубкой: продавливаясь сквозь эти отверстия, расплав приобретает форму длинных тонких нитей диаметром около 5 мм. Всего фильера имеет четыре тысячи отверстий.

По наружной плоскости фильеры вращается своего рода пропеллер, лопасти которого имеют форму ножей: они непрерывно режут выдавливаемые из фильеры «макарон» на цилиндрические фрагменты.

Резка осуществляется в водной камере, поэтому образующиеся гранулы немедленно застывают. Вода непрерывно циркулирует через камеру подводного гранулирования, вместе с током воды от машины отводятся и готовые гранулы. Далее они отделяются от воды, сушатся горячим восходящим воздухом и попадают на специальное устройство, называемое виброситом. По сути, это решетка с отверстиями, которая непрерывно вибрирует. Задача вибросита — осуществлять своего рода разделение гранул по размеру: более крупные, чем нужно, остаются на верхней решетке, более мелкие, чем нужно, сыпаются на нижнюю. Целевая фракция остается на средней решетке и отводится в бункеры-гомогенизаторы. Это высокие цилиндрические сосуды, сгруппированные по 4 штуки. Их задача — обеспечивать перемешивание нарабатываемых гранул для усреднения их свойств по объему материала.

Рисунки 61–62.

Слева — торец экструдера полиэтилена. Виден электродвигатель и подходящая сверху труба для транспорта порошка. Справа — гранулы полиэтилена после нарезки



Дело в том, что при работе реактора полимеризации возможны незначительные периодические отклонения от заданного режима работы. Если бы накапливаемые партии, не перемешивались, то получалось бы, что по всей высоте бункеров свойства материала незначительно изменялись, что недопустимо. Задача гомогенизаторов — перемешать слои и добиться равномерного статистического распределения свойств полиэтилена во всем объеме для получения однородной по параметрам партии. Обычно первый бункер принимает гранулы, во втором осуществляется их перемешивание путем транспортировки сверху вниз, третий бункер накапливает гомогенизированный продукт. Четвертый является резервным.

Из гомогенизаторов полиэтилен отправляется в товарный силос хранения. На всех заводах их обычно несколько — для того, чтобы была возможность отдельного хранения партий различных марок и свойств, которые определяются режимом работы реактора. Из товарных бункеров полиэтилен отправляется на фасовку. Расфасованный продукт отправляется на склад. Обычно он локализован таким образом, чтобы из одного помещения была возможна погрузка упакованного материала как на железнодорожный транспорт (для этого к складу подходит ветка), так и на автомобильный транспорт (для этого склад должен быть снабжен своего рода причалами, к которым автофура может подъехать кормой для более удобной погрузки).

Рисунок 63.
Гомогенизаторы



Рисунок 64.
Товарные бункеры полиэтилена высокого давления



Рисунок 65.
Склад готовой продукции. Расфасованный полиэтилен складировается на деревянные поддоны (паллеты) для удобства работы вилочных погрузчиков



Рисунок 66.
Грузовой автомобиль у складского «причала», который позволяет вилочному погрузчику завозить поддоны с мешками прямо в кузов фуры



7.2.4. Производство полипропилена

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

Из хранилищ комплекса пиролиза пропилен насосами по трубопроводу направляется в цех полимеризации. Сам по себе процесс полимеризации пропилена в наше время мало отличается от полимеризации этилена. Как и в том случае, применяются и газофазные, и суспензионные петлевые реакторы. Причем одной из наиболее востребованных конфигураций является совмещенный процесс, когда газофазный реактор стоит после двух петлевых. Именно на такой вариант пришлось более 30% прироста мировых мощностей в последние 5 лет. И именно такой вариант реализован на крупнейшем в России производителе полипропилена «Запсибнефтехим».

Несмотря на внешнюю схожесть, полимеризация пропилена имеет и свои важные отличия от процесса полимеризации этилена.

Как обсуждалось ранее, пропилен в отличие от этилена не симметричная молекула. Это значит, что полимерные цепочки могут расти разными способами, однако практически востребованной является только стереорегулярная форма полимера. Поэтому в процессе полимеризации пропилена участвует еще один реагент. Он носит название «донора» и его роль заключается в управлении геометрией присоединения молекул пропилена к растущей цепи, с тем чтобы обеспечить максимальную стереорегулярность получающегося продукта.

Есть и еще одна разница. В силу некоторых отличий в самом механизме полимеризации пропилена от этилена катализатор нуждается в механической защите. Это обеспечивается оригинальным способом. Катализатор, со-катализатор (как и ранее, это органическое соединение алюминия) и донор смешиваются в емкости предварительного контакта. Затем эта суспензия потоком пропилена переносится в так называемый реактор предполимеризации. Это очень небольшой реактор в виде емкости (в некоторых вариантах такой же петли, как и основные реакторы), где реакция полимеризации протекает неглубоко, за счет чего частицы катализатора покрываются тонкой пленкой полимера. Она выполняет несколько функций. Во-первых, защищает катализатор от механического истирания в основных реакторах. Во-вторых, препятствует образованию «горячих пятен» в месте ввода катализатора в реактор, ведь процесс полимеризации очень экзотермичен. В-третьих, предполимеризация обеспечивает зарождение строго стереорегулярных цепочек полимеров, которые продолжают рост уже в основных реакторах.

Зачем же в данном процессе после петлевых суспензионных реакторов стоит еще и газофазный?

Это диктуется тем марочным ассортиментом, который способна выпускать установка. Как обсуждалось ранее, полипропилен может выпускаться как в форме гомо-полимера, состоящего из одних только пропиленовых звеньев, так и сополимера с этиленом. Причем эти сополимеры могут быть двух основных видов. Первый — статистический сополимер (его еще называют «рандом-сополимер») — имеет этиленовые звенья, случайным образом включенные в основную цепочку пропиленовых звеньев. Второй

вид сополимера — блок-сополимер, когда этиленовые звенья формируют как бы домены, крупные фрагменты, встроенные между цепочками пропиленовых звеньев.

Именно для выпуска сополимера и нужен газофазный реактор, стоящий после петлевых.

Само устройство петлевого и газофазного реакторов аналогично таковому в процессе ПЭВП (см. выше).

Рисунок 67.
Схема комбинированной установки по производству полипропилена

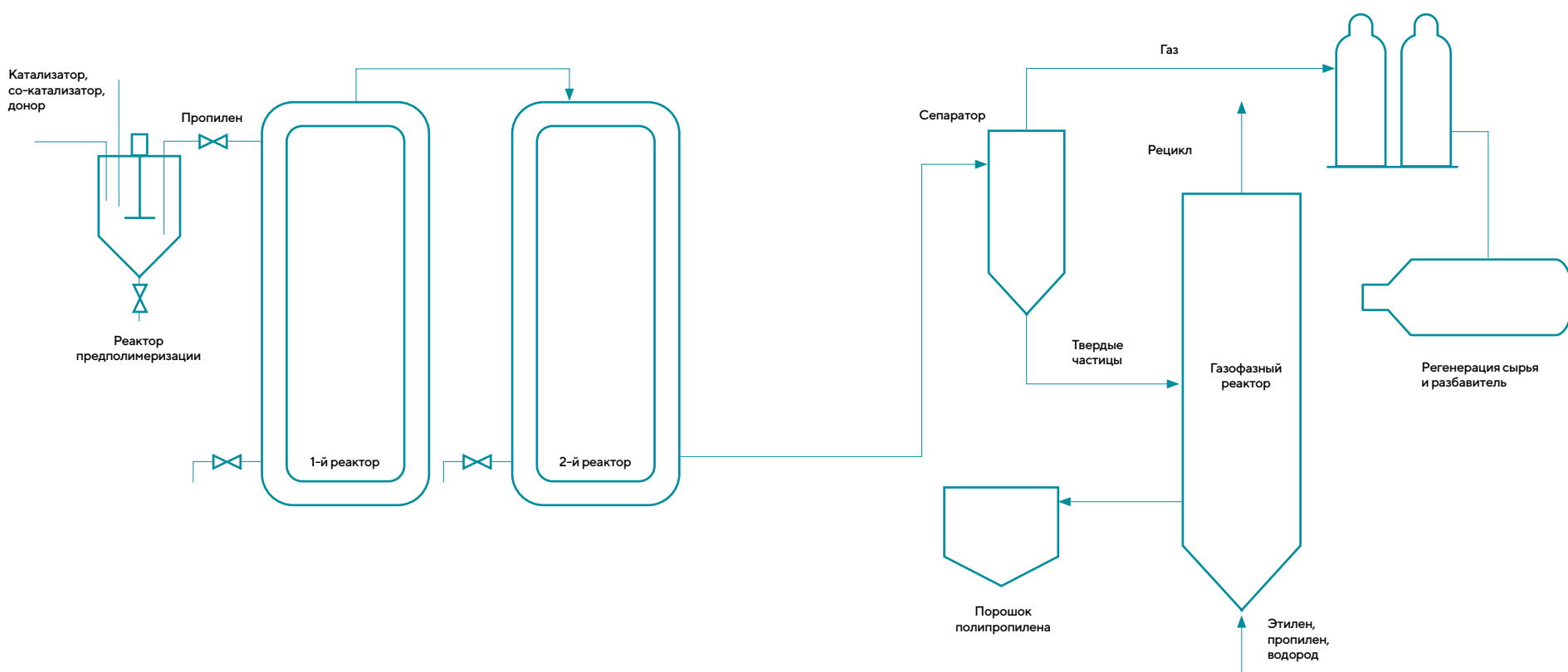


Рисунок 68.
Реакторы полимеризации пропилена суспензионного типа



На выходе из второго реактора конверсия¹ пропилена составляет порядка 50%. Образовавшийся порошок полимера и реакционные газы отделяются на испарительной линии. Пропилен отдувается в виде газа, очищается на фильтрах, охлаждается и конденсируется, после чего насосами возвращается в начало процесса. Отделенный порошок после фильтров попадает в отпариватель, где под действием водяного пара осуществляется деактивация катализатора и удаление остатков растворенных в полимере газов. После отпаривателя полимер попадает в сушилку, где в токе горячего азота осушается от влаги и остатков углеводородов. Воздух использовать здесь нельзя, так как горячий полипропилен неустойчив к кислороду воздуха и окисляется, теряя свои свойства.

Полученный продукт — порошок полипропилена — еще не является товарным. Для того чтобы он был готов отправиться к потребителю, в полипропилен необходимо ввести ряд добавок, а также превратить его в привычные круглые гранулы. Поэтому порошок отправляется на установку гранулирования.

¹ Выражение конверсия сырья, или степень конверсии сырья, в химической реакции означает степень его превращения в целевой продукт. Измеряется в %. Например, выражение «конверсия пропилена составляет 90%» означает, что 90% запущенного в реактор пропилена превратилось в продукт — полипропилен, а 10% пропилен не вступило в реакцию и повторно отправляется в реактор.

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

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

Рисунок 69.
8 гомогенизаторов установки гранулирования полипропилена смонтированы в 2 ряда



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

Рисунок 70.
Товарные бункеры хранения полипропилена



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

7.2.5. Вспомогательные цеха и производства

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

Например, важнейшей частью завода является железнодорожный цех. Из сказанного выше понятно: как получение сырья, так и отгрузка готовой продукции осуществляются железнодорожным транспортом. Для этого к ключевым производственным цехам завода подведены пути, а общая их протяженность может достигать десятков и даже сотен километров только внутри заводской территории. Разумеется, эта инфраструктура оборудована всеми необходимыми атрибутами путевого хозяйства: стрелками, разъездами, сортировочными горками, депо, ремонтными подразделениями, участками промывки вагонов, сигнальной аппаратурой и системами связи. Управлением и поддержанием в работоспособном состоянии всего этого обширного комплекса занимается железнодорожный цех. Ранее при описании операций по приему сырья на железной дороге и его хранению мы ничего не сказали о том, как же осуществляется измерение поступивших на завод объемов. А ведь это крайне необходимо знать как для планирования производства, так и для учета и ведения хозяйственных отношений с поставщиками.

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

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

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

Все это требует наличия постоянно действующего «автосервиса», который бы следил за состоянием узлов и агрегатов и занимался перманентным их ремонтом. Таким «автосервисом» является ремонтный цех. В его задачи входит как мелкий ремонт отдельных деталей, таких как, например, запорные вентили, так и плановый или капитальный ремонт колонного оборудования тех или иных установок. Кстати, примерно раз в год-два (реже — раз в три-че-

тыре года) на всех нефтехимических предприятиях происходят плановые остановочные ремонты. Это означает, что работа основных производственных установок останавливается (или поддерживается на минимальном уровне, который необходим для обеспечения работоспособности и безопасности), а ремонтный цех и привлеченные внешние подрядчики осуществляют своего рода техническое обслуживание. Производиться проверка состояния всего оборудования, ремонт изношенных деталей и механизмов, иногда — замена пришедших в негодность. Кроме того, как и в случае с автомобилем, заводу требуется «замена масла», то есть обновление смазочных жидкостей во всех агрегатах с движущимися частями: компрессорах, турбинах, насосах, задвижках и т. п. Обычно плановый ремонт длится 2–4 недели.

Кроме того, заводы во время плановых остановок могут подвергаться капитальным ремонтам. Если в случае с автомобилем капитальный ремонт обычно происходит после отказа какого-нибудь важного узла — двигателя, коробки передач, редуктора, — то в случае с нефтехимическим заводом капитальный ремонт носит, как правило, предупреждающий характер, но также связан с более масштабными работами и модернизацией тех или иных узлов. Например, с заменой внутренних устройств колонн (тарелок, насадок, колпачков, сливных устройств) на новые и более эффективные; переобвязкой колонн и аппаратов новыми трубопроводами; заменой теплоизоляции труб и агрегатов на свежую и более эффективную; обновлением теплообменников, совершенствованием запорно-измерительной аппаратуры, электросетей и т. п. Кроме производственного оборудования в ремонте время от времени нуждается и заводская инфраструктура: здания, сооружения, эстакады, заборы, ворота, дороги, системы освещения и отопления помещений, системы вентиляции и т. п. Такие работы зачастую выполняются специализированными подрядными организациями, но в плотном взаимодействии с ремонтным подразделением завода. На ремонтный цех ложится также работа по устранению последствий аварийных ситуаций и инцидентов, если таковые имели место, что, к несчастью, изредка случается.

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

Помимо сырья, топлива и электричества нефтехимический завод постоянно и в больших количествах потребляет воду. Казалось бы, какие проблемы с водой — ее много, забор можно осуществлять из естественных водоемов, а после очистки возвращать обратно. Однако на практике все не так просто. Большая часть потребляемой нефтехимическим заводом воды должна быть специальным образом подготовлена — проведена ее деминерализация. Для

чего это нужно? Приведем бытовой пример: при эксплуатации чайника, будь то обычный или электрический, со временем мы сталкиваемся с тем, что его дно и боковые стенки покрываются белым налетом — накипью. Ее образование связано с содержащимися в воде солями (то есть вода, как говорят, «жесткая»), которые при кипении разлагаются, оставляя нерастворимый осадок. Он-то и откладывается на дне чайника. Со временем этот слой растет и утолщается, а его удаление порой возможно только механическим способом.

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

Рисунок 71.
Слой накипи на внутренней поверхности трубопровода.
Заметно, насколько сильно уменьшилось сечение трубы



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

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

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

Рисунок 72.
Технологическое оборудование установки получения деминерализованной воды



Если внимательно проанализировать описанные выше процессы получения полиэтилена и полипропилена из олефинов, можно заметить, что расходными материалами в этих реакциях являются не только сырье и катализаторы, но и неуглеводородные газы. В случае с полиэтиленом это кислород, в случае с полипропиленом — азот. Эти газы потребляются заводом постоянно, а для их производства требуется специальное подразделение — цех технологических газов. Часто эта функция завода также выводится на аутсорсинг. Технологии получения технических газов различны, основными же являются две, и обе они используют в качестве сырья атмосферный воздух. Первая технология основана на тех же принципах, что и, например, разделение пирогаза в цехе газофракционирования: воздух сжи-

мают, сжижают, после чего подвергают низкотемпературной ректификации с выделением индивидуальных компонентов. Иногда процесс реализуется проще: воздух постепенно охлаждают и ступенчато отделяют на сепараторах сконденсировавшиеся жидкие газы. При относительно небольших расходах азота и кислорода применяется мембранная технология: воздух продавливается через специальные мембраны, которые задерживают один газ и свободно пропускают другой.

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

8. БУДУЩЕЕ НЕФТЕГАЗОХИМИИ

Безусловно, именно вторая половина XX века стала эпохой нефтехимического бума и проникновения полимерных материалов — основных продуктов отрасли — практически во все сферы промышленности и человеческого быта.

Безусловно, именно вторая половина XX века стала эпохой нефтехимического бума и проникновения полимерных материалов — основных продуктов отрасли — практически во все сферы промышленности и человеческого быта. Однако темпы, начавшие было замедляться в 1990-х и 2000-х в развитых странах, были поддержаны невиданным ростом спроса в развивающихся странах, прежде всего в активно индустриализующемся Китае. В результате нефтехимия пережила один из самых сильных в истории суперциклов, наиболее ярким проявлением которого стало стремительное масштабирование экстремально конкурентоспособных мощностей на Ближнем Востоке. Нет сомнений, что циклическая динамика отрасли сохранится и в дальнейшем, но сможет ли отрасль, как и ранее, обгонять в своем росте динамику глобального ВВП? Каково вообще будущее нефтехимии в долгосрочной перспективе?

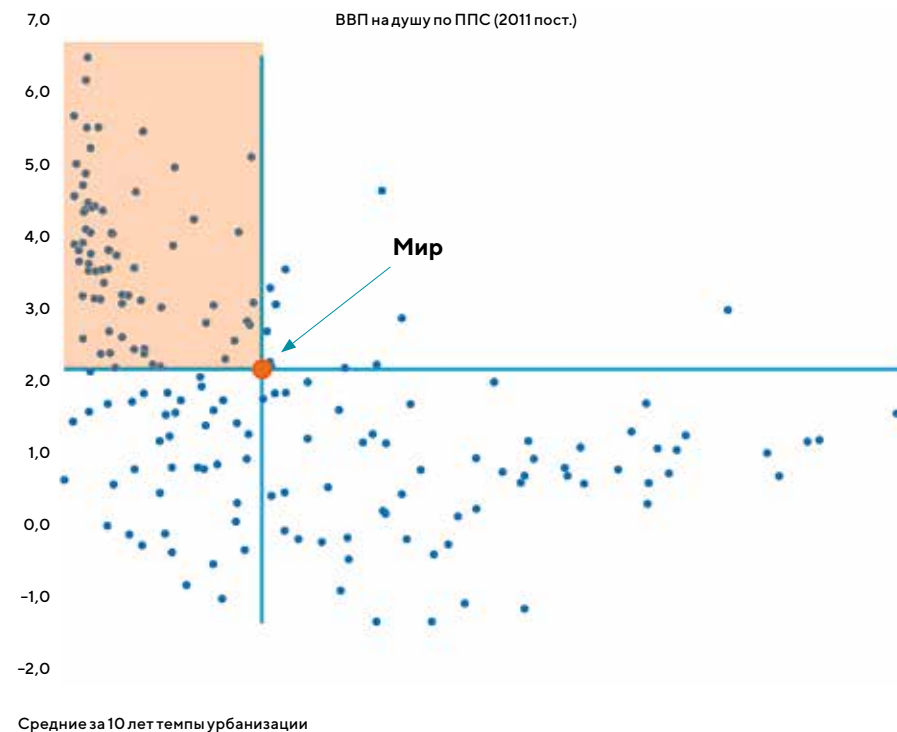
8.1. Тенденции спроса

Те тенденции, которые определяют облик отрасли через несколько лет и даже десятилетий, проявляют себя уже сегодня. Их несколько, но самыми значимыми являются, пожалуй, две: это популяционно-демографические сдвиги и чем дальше, тем более отчетливый разворот развитой части мира и части развивающегося к концепции устойчивого развития.

Первая из этих тенденций сама по себе состоит из нескольких компонент. Во-первых, мир продолжает заселять города (в смысле как естественного прироста, так и миграционного):

по данным Всемирного банка, за последние 10 лет средний темп глобальной урбанизации (прироста численности городского населения) составил 2,2%. Растет размер крупнейших агломераций, образуются новые. Специфика этого процесса заключается в том, что темпы урбанизации наиболее высоки в беднейших странах, в то время как в странах с высоким душевым ВВП темпы урбанизации незначительны, или вовсе происходит обратный процесс (как в Новой Зеландии).

Рисунок 73. Зависимость средних за 10 лет темпов прироста городского населения от душевого ВВП



Источник: WorldBank, информационно-аналитический центр RUPEC.

В этих незамысловатых цифрах скрывается один из самых сильных долгосрочных драйверов спроса на нефтехимическую продукцию. Дело в том, что существует достаточно сильная корреляция между уровнем урбанизации в той или иной стране и удельной (на душу населения) величиной потребления полимерных материалов в упаковке. Почему так — вполне ясно: невозможно снабжать колоссальные агломерации и мегагорода более или менее качественными продуктами питания через продовольственные рынки или бакалейные лавки. Сверхконцентрация

городского населения требует и модернизации системы продовольственного обеспечения, растет роль того, что в профессиональной среде называется «современными форматами торговли». По-простому — это супермаркеты, гипермаркеты и аналогичные по концепции формы продуктового ретейла, а также соответствующие им идеология организации цепочек поставок и логистическая инфраструктура. В свою очередь, внедрение таких форматов по цепочке влечет и изменение требований к упаковыванию товаров. Например, растет запрос на более мелкую, порционную фасовку, возрастает доля замороженных продуктов питания, полуфабрикатов и т.д. Кроме того, при реализации через супермаркеты продукты питания должны упаковываться в материалы, обеспечивающие удлиненные сроки хранения. То есть, как минимум, характеризующиеся высокими барьерными свойствами и инертностью по отношению к самой пище, животным жирам, влаге и т.п. И полимерным материалам альтернатив здесь на сегодня нет. Характерно, что их особо никто и не ищет: полимерная упаковка остается очень дешевой. Поэтому исследователи подмечают еще один значимый статистический индикатор: чем больше уровень проникновения современных форматов продуктового ретейла, тем выше в стране уровень подушевого потребления полимеров в упаковке. Так что урбанизация — это мощный драйвер спроса на полимерную упаковку, а полимерная упаковка — это 40% спроса на полимеры вообще.

Во-вторых, популяционные и демографические тренды проявляются в постепенном смещении ядра потребления нефтехимической продукции (и товаров вообще) из стареющих развитых экономик, характеризующихся низкими темпами естественного прироста, в быстрорастущие и молодые развивающиеся экономики. Для нефтехимии это скорее позитивный долгосрочный тренд. Например, экономистами давно подмечено, что пик потребительской активности человека приходится на возраст между 35 и 54 годами. Сегодня в этот диапазон (по среднему возрасту популяции) уже вошли наиболее развитые экономики, такие как Япония (47 лет) и ЕС (43 года), Великобритания (41 год) и даже США (38 лет) и Китай (37 лет). Однако в среднем мир еще только на подходе к возрасту пикового потребления (средний возраст жителя Земли составляет лишь 30 лет). Одна из крупнейших популяций в мире в Индии имеет средний возраст 28 лет, то есть пиковое потребление ее ждет впереди. Это же касается и таких динамично развивающихся и уже крупнейших популяций, как Индонезия (30 лет), Пакистан (24 года), Бразилия (32 года), Нигерия (18 лет), Бангладеш (27 лет), Вьетнам (31 год), Камбоджа (25 лет) и т.д. Впрочем, велик риск того, что развивающиеся страны (по оценкам экономистов, чем дальше, тем больше теряющие шансы перейти в разряд средних или богатых экономик) вряд ли продемонстрируют те же потребительские паттерны, что и развитые страны, для которых разработана вышеуказанная статистика. Общий тренд, тем не менее, вряд ли скорректируется: пик потребления, в том числе продукции нефтехимии, в мире еще впереди.

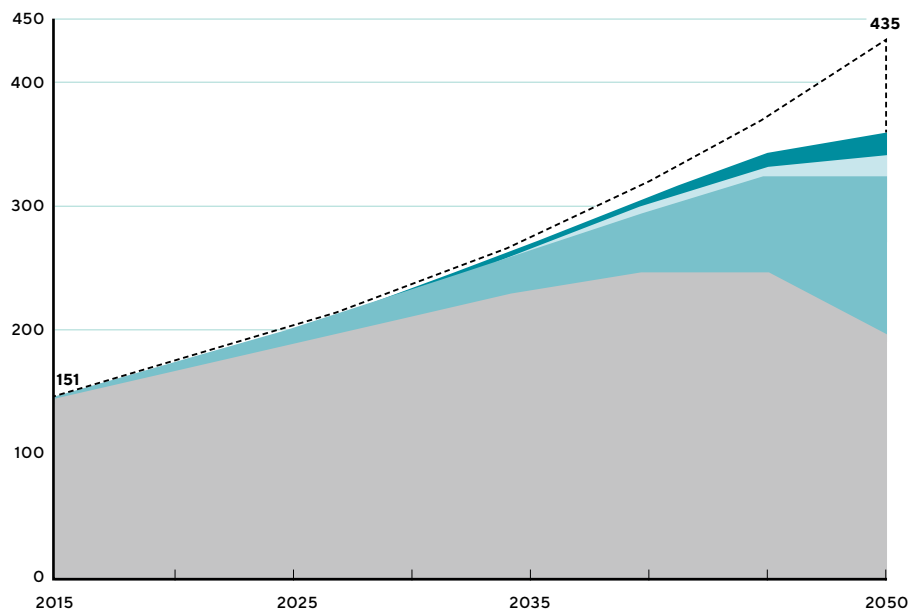
Вторым важнейшим вызовом для нефтехимии в XXI веке является задача встраивания в концепцию устойчивого развития. Надо сказать, уже на сегодняшнем уровне своего развития нефтехимия неплохо адаптирована к этим процессам. Как уже обсуждалось выше, именно полимерные продукты наиболее перспективны с точки зрения энергетического и экологического выигрыша в терминах экономики замкнутого цикла. И именно продукты нефтехимии на сегодня являются тем основным инструментом, который поможет справиться с энергоемкостью, например, транспорта за счет снижения веса автомобилей и самолетов, а также коммунального потребления первичной энергии за счет теплоизоляции зданий и сооружений, а также трубопроводов.

Однако в рамках концепции устойчивого развития и экономики замкнутого цикла наиболее интересный вопрос заключается в том, смогут ли вторично переработанные пластики оказать давление на прирост спроса на первичные? И если да, то когда это случится и насколько значимым будет такое влияние?

Подходы к ответу на этот вопрос не столь сложны. Фактически речь идет о том, какие темпы окажутся выше — глобального рециклинга полимерных отходов, то есть возврата вторичных полимеров в цепочку в качестве сырья, или глобального спроса на полимерные материалы. Вероятный сценарий рисуется тут вполне однозначно. Как отмечалось выше, основная динамика спроса на полимеры все больше и больше смещается в Азию. А вторичная переработка полимерных отходов наиболее динамично развивается в состоявшихся экономиках, которые при этом показывают и будут показывать более низкие темпы прироста спроса на полимеры вообще. Вполне очевидно, что при такой конфигурации акцентов в ближайшей перспективе спрос будет обгонять динамику рециклинга. Лишь со временем тема переработки полимерных отходов и вторичных пластиков начнет раскрываться в развивающихся странах, которые достаточно скоро столкнутся с теми же вызовами, с какими развитые страны сталкиваются сегодня. Первой среди них, очевидно, будет Китай: эта страна уже сегодня — крупнейший мировой импортер полимерных отходов и крупнейший в мире производитель продукции из вторичных полимеров, что обусловлено огромным масштабом внутреннего рынка. Далее постепенно темпы прироста спроса на полимеры вообще и предложения вторичных полимеров сравняются, и лишь потом вторичные полимеры начнут оказывать сдерживающее давление на спрос на первичные полимеры. По оценкам McKinsey, для рынков полиолефинов это давление начнет ощущаться к исходу 2020-х годов, еще через десятилетие рост спроса на первичные полиолефины остановится вообще из-за замещения полиолефинами вторичного происхождения, а со второй половины 2040-х годов — начнет снижаться (см. рис. 74). При этом роль биопластиков в давлении на спрос на традиционные полиолефины, а также полимеров-заменителей ино-

го типа оценивается весьма скромно. Характерно также и то, что на всем горизонте до 2050 года совокупный спрос на полимеры этой группы так и не останавливается.

Рисунок 74.
Долгосрочный сценарий развития спроса на полиолефины



--- Снижение спроса и вторичное использование в производстве

■ Биопластики*

■ Вторично переработанные полиолефины

■ Альтернативные материалы**

■ Традиционные полиолефины

* Био-ПО, PLA, PHA.

** ПЭТФ, стекло и т.д., а также новые полимеры (суперпластики).

Источник: McKinsey & Company.

8.2. Конкуренция между полимерами

Еще одной значимой темой в контексте будущего нефтехимии является межвидовая конкуренция между пластиками различных видов в одних и тех же сферах применения. Если говорить в целом, разные виды полимеров уже заняли свои привычные ниши. Так, ПЭТ прочно обосновался в сегментах синтетических волокон и в качестве материала для производства бутылок. Оконные рамы — почти исключительно из ПВХ. Бытовые пищевые

контейнеры для домашнего хранения продуктов почти полностью завоеваны полипропиленом, упаковочные барьерные пленки также делают из полипропилена, стретч-пленки — из линейного полиэтилена и т.д. Есть, однако, ряд ниш, где конкуренция между материалами не только не снижается, но даже нарастает.

Традиционно на рынках развитых стран для холодного водоснабжения и канализации доминируют трубы из ПВХ: так сложилось исторически, именно ПВХ стал первым трубным материалом, быстро завоевал большую долю рынка и занял позицию стереотипного выбора для труб.

Во-первых, это трубы. Традиционно на рынках развитых стран для холодного водоснабжения и канализации доминируют трубы из ПВХ: так сложилось исторически, именно ПВХ стал первым трубным материалом, быстро завоевал большую долю рынка и занял позицию стереотипного выбора для труб. В некоторых развивающихся странах, например в России, не имеющей вообще опыта внедрения ПВХ-труб в 1960–1980-е годы, трубным материалом №1 стал полиэтилен низкого давления. Однако свои права в трубном сегменте предъявляет и полипропилен (выигрывающий хотя бы тем, что он легче полиэтилена и ПВХ). В Китае доля ПВХ-труб составляет около трети от всего потребления полимерных труб. В Индии ПВХ-трубы доминируют.

Аналогичная картина в сфере теплоизоляции стен, фундаментов и кровель жилых домов и промышленных зданий. Наиболее сильной позиции (в мире) здесь у вспенивающегося полистирола. Однако активную конкуренцию ему в последнее время навязывает экструдированный полистирол, а также пенополиуретановые конструкции, вспененные полиолефины и даже пенокаучуки.

Часть экспертов отмечает большую угрозу для основных крупнотоннажных полимеров в некоторых применениях со стороны АБС-пластиков. Из-за широкой вариативности рецептур и способов производства это семейство полимерных материалов действительно может демонстрировать удивительно разнообразные свойства, часто сочетая такие характеристики, которые просто недоступны, например, полиолефинам

или ПВХ. Главная проблема АБС-пластиков в том, что они системно дороже, например, полиолефинов. Поэтому наблюдаются и встречные примеры, когда АБС-пластики в традиционных нишах заменяются более дешевыми специальными марками полиолефинов, например, для производства корпусов холодильников (опыт Samsung).

Конкуренция проявляется даже внутри одного типа полимеров между разными его видами. Классический пример — конкуренция между линейным полиэтиленом и полиэтиленом высокого давления. Если в середине 1990-х годов доля ПВД среди всех полиэтиленовых мощностей составляла чуть менее 40%, то к середине 2010-х годов сократилась до чуть более 20%. Преимущества линейного полиэтилена заключаются в лучших прочностных свойствах, а также более низких капитальных затратах при строительстве новых мощностей. С другой стороны, сомомеры для линейного полиэтилена дороги и часто недоступны. ПВД значительно лучше перерабатывается. Кроме того, катализ металлосодержащими катализаторами при производстве линейного полиэтилена ограничивает его применение в изделиях, контактирующих с пищей, или, например, в качестве основы для изоляции высоковольтных кабелей. Ну и так далее.

Очень трудно прогнозировать результат в межвидовой конкуренции пластиков, поскольку он определяется, прежде всего, постоянно меняющимися конъюнктурными факторами. Главное, впрочем, в другом: подобная межвидовая конкуренция характерна в большей степени для технологически развитых экономик, где уже состоялось первичное проникновение полимерных материалов в быт людей и промышленность. Соответственно, межвидовая конкуренция — это уже следствие поиска оптимальных решений, снижения издержек, улучшения потребительских свойств и т. п. Однако, поскольку будущее спроса на продукцию нефтехимии связано, прежде всего, с первичным насыщением новых рынков в развивающихся странах, межвидовая конкуренция между полимерами, по крайней мере, в рамках существующей технологической парадигмы, вряд ли окажет какое-то драматическое влияние на динамику потребления вообще.

8.3. Полимеры с особыми свойствами

Оговорка про потенциальную смену технологической парадигмы, которая может изменить сложившийся профиль спроса на полимерные материалы, отнюдь не случайна. Одна из наименее ясных по своим последствиям тенденций последнего времени — развитие аддитивных технологий, в частности, 3D-принтинга полимерными материалами.

Преимущества этой технологии (а это именно технология обработки материалов, то есть создания изделий) перед традиционными в таких отраслях,

как авиакосмическая, автомобилестроение или машиностроение, достаточно понятны: она позволяет существенно снизить производственные затраты при организации производства малых партий продукции. Например, сегодня, чтобы иметь приемлемый уровень удельных затрат на производство того или иного пластикового автокомпонента, требуется очень большая тиражность его производства. Именно поэтому мировое автомобилестроение опирается на очень крупных, глобальных поставщиков компонентов, обслуживающих потребности сборочных линий сразу в нескольких странах. 3D-принтинг же позволяет при низких капитальных затратах осуществлять малозатратную наработку небольших партий тех же самых полимерных деталей. То есть в теории внедрение принтинга полимерами позволит отказаться от сложившейся конструкции с глобальными OEM-поставщиками, размещая необходимое оборудование прямо на сборочных производствах, даже самых маленьких с точки зрения количества производимых автомобилей. Еще одним преимуществом аддитивных технологий является возможность получать детали более сложной формы, чем при традиционных методах обработки, и следовательно — существенно экономить в весе таких деталей, а значит — и в расходе материала.

Пока активное внедрение аддитивных технологий в машиностроении сдерживается тем обстоятельством, что полимеры, для которых разработано соответствующее оборудование и решения, и напечатанные изделия из них не отвечают нужным требованиям по механическим свойствам. Однако преодоление этой проблемы уже не за горами, так, практически готовыми для промышленного внедрения выглядят новые полимеры из семейства полиамидов, обладающие необходимой механикой, также светоотверждаемые смолы для стереолитографии. Если при промышленной реализации преимущества технологии будут подтверждены, это может спровоцировать существенную коррекцию профиля спроса на полимеры в автопроме и, например, производстве медицинских товаров.

Но даже и без революций в области методов обработки материалов все последние годы развиваются рынки так называемых конструкционных полимеров (engineering polymers) и суперполимеров (high performance polymers): спрос на них растет темпами, значительно превышающими динамику спроса на полимеры вообще. Они отличаются от основных крупнотоннажных пластиков (таких как полиолефины, ПВХ, полистиролы и т. п.) наличием особых свойств, например, механических, оптических или температурных. Конструкционные полимеры (основными из них являются полиамиды, АБС-пластики, поликарбонат, специальные полиэфиры, полиацетали и т. п.) занимают 8–10% в общем глобальном спросе на полимерные материалы, суперполимеры же — 1% или менее. Последние отличаются от конструкционных не только более выдающимися механическими свойствами, но и подчас невероятной температурной устойчивостью. Например, полиамид-имиды или полиимидные реактопласты

могут длительное время эксплуатироваться при температурах выше 250 °С. Еще более выдающиеся температурные свойства показывают некоторые композиты на основе графитов или солей молибдена. Например, для семейства Vespel его разработчик — компания DuPont заявляет возможность нагрева до 300 °С без потери механических свойств и почти до 400 °С с потерей лишь 50% изначальной прочности (надо сказать, не маленькой). Такие свойства позволяют использовать их в качестве более легких и удобных в обработке материалов для замены, например, сплавов цветных металлов в машиностроении.

Собственно, именно поиски более легких (по весу) альтернатив и являются основным драйвером как разработки новых материалов такого типа, так и спроса на них со стороны промышленности. Например, продемонстрированная в 2015 году концепция «полимерного двигателя» для легковых автомобилей, отличающегося двукратно более низким весом, чем обычный ДВС, в основных своих компонентах состоит как раз из полимеров класса high performance, а корпус (за исключением алюминиевых вкладышей в критических зонах) состоит из эпоксидных смол (см. рис. 75).

Рисунок 75.
Материалы для компонентов прототипа Polimotor 2 (Solvay)

Звездочка распределительного вала	Полиамид-имид	30% углеродного волокна
Насос маслопровода	Полиэфирэфиркетон	30% углеродного волокна
Водоотводящий патрубок	Полифталамид	30% стекловолокна
Уплотнение водоотводящего патрубка	Фторэластомер	
Топливная рампа	Полифенилсульфид	40% стекловолокна
Уплотнительные кольца	Фторэластомер	
Впускной топливный коллектор	Полиэфирэфиркетон	30% углеродного волокна, филаментная 3D-печать
Воздушный тракт	Полиамид 6	40% стеклянных гранул, 3D-печать выборочным лазерным спеканием
Масляный насос	Полиарилэфиркетон	30% углеродного волокна
Водяной насос	Полифенилсульфид	40% стекловолокна
Крышка распределительного вала	Полифенилсульфид	

Карбоновая концепция радикального снижения веса легковых автомобилей, упоминавшаяся ранее в контексте экологических эффектов от внедрения полимерных материалов, также опирается на широкое использование углепластиковых композитов: полимерных основ, армированных углеволокном, либо углетканей, пропитанных полимерным связующим. Такими основами и связующими также служат высокотемпературные смолы. Аналогичный тип материалов применяется уже сегодня в самолетостроении. Уже существуют примеры внедрения высокотемпературных композитов не только в корпусных элементах, но и в ответственных деталях силовых установок, например, лопатках турбин — одном из самых сложных компонентов для производства из традиционных материалов традиционными методами обработки.

8.4. Феномен стоимости и углеводородная экономика

Пока основным сдерживающим фактором для внедрения в машиностроении всех имеющихся наработок для снижения веса с использованием высокотехнологичных полимеров и композитов является их цена.

Пока основным сдерживающим фактором для внедрения в машиностроении всех имеющихся наработок для снижения веса с использованием высокотехнологичных полимеров и композитов является их цена. Вполне очевидно, что прирост себестоимости производства, скажем, автомобиля, не должен превышать потенциальную выгоду от снижения веса. Суперполимеры же и, например, углепластики, продолжают оставаться достаточно дорогими как в производстве, так и в переработке с получением конечных изделий.

Однако большую поддержку нефтехимии вообще (и не только в плоскости полимеров с особыми свойствами) может оказать изменение самого подхода к оцениванию затрат, который сложился за последние несколько столетий развития традиционного промышленного капитализма. Сегодня цена тех или иных товаров и изделий определяется по большому счету размером прямых материальных и трудовых

Невозобновляемые ресурсы же имеют фундаментальное свойство дорожать, поскольку по мере развития потребности в них сначала человечество вовлекает в разработку и добычу самые доступные и простые ресурсы, но чем дальше, тем все более сложной и дорогой становится такая добыча.

затрат на их создание с учетом затрат на создание самих средств производства таких товаров. Материальные затраты на создание состоят из стоимости сырья, первичной энергии и труда, стоимость сырья — из стоимости средств добычи этого сырья и первичной энергии и т. д. Это классическая цепочка создания стоимости, которая в своей основе опирается в конце концов на стоимость энергии и природных ресурсов. Невозобновляемые ресурсы же имеют фундаментальное свойство дорожать, поскольку по мере развития потребности в них сначала человечество вовлекает в разработку и добычу самые доступные и простые ресурсы, но чем дальше, тем все более сложной и дорогой становится такая добыча. Это очень хорошо видно на примере нефти: 150 лет назад в некоторых регионах ее добывали просто рытвем глубоких колодцев. Сегодня в ходу сложнейшие технологии добычи на глубоководном и арктическом шельфе, добычи сланцевой нефти и высоковязкой нефти и т. д.

Однако в классической цепочке добавленной стоимости товаров для конечного потребления игнорируются издержки нематериального характера, связанные с нанесением ущерба окружающей среде. Например, в конечную стоимость манной каши вполне естественно входит стоимость самой крупы, воды и топлива, необходимого для варки. Но сюда не включается стоимость эмиссии парниковых газов и других атмосферных загрязнителей, с которыми сопряжено сжигание этого топлива для получения необходимого для кипячения воды тепла.

Собственно, не учет стоимости товаров прямым суммированием материальных затрат нарастающим итогом по цепочке возникновения стоимости, а переход к оценке стоимости всего их жизненного цикла с учетом и своего рода экологических издержек — один из подходов, который считается перспективным в рамках терминологии устойчивого развития.

Действительно, если на себестоимость, скажем, бумажной упаковки «положить» некий стоимостной эквивалент экологического ущерба от эксплуатации лесного фонда и самой работы целлюлозно-бумажной промышленности, бумага может показаться уже не столь дешевой. То же касается и стали, цемента и других энергонагруженных отраслей. Это же касается и традиционной углеводородной энергетики.

И если такой перелом в оценке ценности и стоимости тех или иных товаров произойдет, нефтехимическая продукция получит колоссальный, беспрецедентный стимул к развитию. Может оказаться, что углепластиковые кузова автомобилей — дешевле, чем стальные, а каркасы жилых зданий из литого железобетона — куда дороже, чем (пофантазируем) дома из минералонаполненных полипропиленовых кирпичей. То есть фундаментальная переоценка стоимости привычных вещей с учетом экологической составляющей может открыть нефтехимии совершенно новые рынки невероятной емкости и стимулировать переток добываемых углеводородов из топливного сегмента в химический с падением первичной стоимости такого сырья. Все это может сделать полимеры материалами номер один в создаваемом человеком материальном мире.

Coal-To-Olefins (CTO) — технология производства олефинов (этилена и пропилена или только пропилена, тогда coal-to-propylene) из угля через промежуточное производство метанола и/или диметилового эфира без использования традиционного пиролиза. Распространена в Китае.

Methanol-To-Olefins (MTO) — технология производства олефинов (этилена и пропилена или только пропилена, тогда methanol-to-propylene) из метанола без использования традиционного пиролиза. Распространена в Китае.

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

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

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

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

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

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

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

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

Блок-сополимер — см. **Сополимер**.

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

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

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

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

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

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

Газгольдер — название резервуара для хранения газообразных веществ.

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

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

Газоконденсатное месторождение — месторождение ископаемых углеводородов, в недрах которого наряду с природным газом содержится газовый конденсат, в пластовых условиях находящийся в газообразном состоянии и перемешанный с природным газом.

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

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

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

Гомополимер — полимер, состоящий из мономеров одного типа.

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

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

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

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

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

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

Изомерия — явление существования химических соединений (**изомеров**), имеющих одну и ту же молекулярную массу и состав, но различающихся по строению или положению атомов в пространстве или относительно друг друга, а потому различающихся по свойствам.

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

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

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

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

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

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

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

Каталитический риформинг — вторичный процесс переработки нефти, суть которого заключается в превращении углеводородных цепочек в ароматические соединения — компоненты топлив и нефтехимическое сырье.

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

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

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

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

Линейные альфа-олефины — в промышленном контексте обычно олефины C_4-C_8 , в которых двойная связь находится при первом атоме углерода (то есть первая по порядку связь в молекуле — двойная). Чаще всего подразумеваются бутен-1, гексен-1 и октен-1 — сополимеры при производстве линейного полиэтилена.

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

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

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

Нафтенy — то же, что и **Циклоалканы**.

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

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

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

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

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

Низкотемпературная сепарация — технология подготовки газа, в которой газ под давлением охлаждается (чаще всего путем дросселирования, т.е. медленного протекания через трубку малого сечения), за счет чего конденсируются содержащиеся в нем тяжелые компоненты (как правило, газовый конденсат), которые отделяются на механических сепараторах. Технология позволяет эффективно отделять от газа конденсат (углеводороды C_{5+}), однако плохо подходит для глубокого извлечения легкого нефтехимического сырья (C_2-C_4).

Нормальные углеводороды — углеводороды неразветвленного, линейного строения цепи.

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

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

Олефины — см. **Алкены**.

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

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

Парниковые газы — газы, содержащиеся в атмосфере Земли и отличающиеся высокой прозрачностью для излучения (света) в видимой части электромагнитного спектра и высоким поглощением излучения в дальнем инфракрасном диапазоне (тепловое излучение). Считается, что избыточное содержание таких газов в атмосфере приводит к парниковому эффекту. К парниковым газам обычно относят углекислый газ, метан, водяной пар, озон, оксиды азота (NOx) и фреоны (фторорганические газы).

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

Пирогаз — непосредственный продукт процесса пиролиза до разделения на компоненты.

Пироконденсат — группа продуктов процесса пиролиза, состоящая из углеводородов C₅–C₉ различного строения (предельных, наftenов, ароматических и т.п.).

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

Пластификаторы — низкомолекулярные компоненты (аддитивы), которые вводятся в полимер с целью улучшения его перерабатываемости и корректировки его механических свойств. Чаще всего пластификаторы используются при переработке поливинилхлорида (ПВХ) с целью придания ему большей или меньшей пластичности и гибкости, поскольку чистый ПВХ — очень жесткий и хрупкий полимер.

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

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

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

Полулетальная доза (ЛД₅₀) — статистически средняя доза вещества, воздействие которой ведет к гибели половины испытываемой популяции.

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 и бутанов и т.д.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) — норматив, устанавливаемый из представления о том, что каждому химическому веществу свойственен некий порог концентрации (содержание в той или иной исследуемой среде: воздухе, воде и т.п.), ниже которого потенциально вредное воздействие его на организм человека (или вообще — живых систем) не проявляется. Различают ПДК в воздухе рабочей зоны и ПДК для воздуха населенных мест. Также различают максимально-разовую концентрацию (то есть такую, воздействие которой приведет к немедленной реакции организма) и среднесуточную (это такой порог, ниже которого присутствие загрязнителя не проявляется даже при неопределенно долгой экспозиции). Для воздуха рабочей зоны выделяют максимально-разовую ПДК в рабочей зоне и среднесменную в рабочей зоне. Помимо атмосферного воздуха также устанавливаются аналогичные пороги для тех же загрязнителей в водной среде, для почвы и т.д.

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

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

Псевдооживленный (кипящий) слой — состояние твердой сыпучей массы, при котором под действием интенсивного восходящего потока газа частицы массы начинают парить в этом потоке. В стабилизированном псевдооживленном слое за счет уравнивания скоростей всплывания и оседания частиц обеспечивается интенсивное перемешивание твердой фазы, что обуславливает поведение такой системы, характерное скорее для жидкой фазы. Отсюда следует название

Рандом-сополимер — см. **Сополимер**.

Реактопласты — класс полимерных материалов, которые после нагревания не переходят в вязкотекучее состояние (как термопласты), а необратимо разрушаются. При этом полимеризация реактопластов требует чаще всего введения низкомолекулярного вещества (отвердителя), который реагирует с молекулами мономера и соединяет их вместе в жесткую пространственную структуру. Примеры реактопластов — синтетические смолы (фенол-формальдегидные, эпоксидные, аминоформальдегидные и т.д.).

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

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

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

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

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

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

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

Сополимер — полимер, состоящий из мономеров разного типа. Рандом-сополимер (статистический сополимер) — мономеры разных видов чередуются друг с другом в цепочке полимера случайным образом. Блок-сополимер — мономеры разных видов образуют в цепочке полимера своего рода чередующиеся островки или зоны (блоки), внутри которых встречаются мономеры только одного вида. Чередующийся сополимер — мономеры разных видов встроены в общую полимерную цепочку, строго чередуясь друг с другом. Привитой сополимер — короткие цепочки из мономеров одного типа «прикреплены» к основной длинной цепочке из мономеров основного типа и ориентированы в сторону от оси главной цепочки.

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.

Стабильный газовый конденсат — углеводородная смесь, состоящая в основном из бензиново-керосиновых фракций состава C_5-C_{15} .

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

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

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

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

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

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

Турбодетандер — динамическая машина, с помощью которой внутренняя энергия газа превращается в механическую энергию вращающейся турбины путем прохождения газа под давлением через ее лопатки. Эта энергия используется для привода других динамических устройств (компрессоры, роторы электродвигателей и т.п.), а газ после прохождения через турбодетандер сильно охлаждается, что и является целью данного процесса.

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

Фильера — отверстие той или иной формы, через которое продавливается расплав полимера при **экструзии**.

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

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

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

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

Циклоалканы — ненасыщенные (содержащие только одинарные связи) углеводороды циклического строения. Общая формула ряда C_nH_{2n} .

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

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

Экзотермическая реакция — химическая реакция, протекающая с выделением тепла.

Экономика замкнутого цикла — концепция нового типа глобального производства и потребления материальных благ, в которой целью является минимизация (в пределе — до нуля) вовлечения в жизненный цикл производства и потребления свежей (первичной) энергии из невозобновляемых источников и первичного невозобновляемого сырья. Концепция строится как на изменении поведенческих моделей потребителей (отказ от избыточного потребления, распределенное

СОКРАЩЕНИЯ

потребление — шеринг и т.п.), так и на технических и организационных мероприятиях (рециклинг, рекуперация сырья и энергии, отказ от захоронения потенциально ценных отходов и т.п.).

Экструдер — аппарат для осуществления экструзии.

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

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

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

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

Эндотермическая реакция — химическая реакция, протекающая с поглощением тепла.

СТО	—	coal-to-olefins, «уголь в олефины».
ECHA	—	European Chemicals Agency, Европейское химическое агентство, https://echa.europa.eu/home .
EPA	—	U.S. Environmental Protection Agency, Агентство США по охране окружающей среды.
GHS	—	Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химических веществ (СГС).
MTO	—	methanol-to-olefins, «метанол в олефины».
PLA	—	полимолочная кислота.
REACH	—	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, регламент Европейского союза № 1907/2006.
TSCA	—	Toxic Substances Control Act, закон США о контроле за токсическими веществами.
XPS	—	extruded polystyrene, экструдированный полистирол.
АБС	—	акрилонитрил-бутадиен-стирольные сополимеры (АБС-пластики).
БББФ	—	бутан-бутилен-бутадиеновая фракция.
ББФ	—	1) бутан-бутиленовая фракция (чаще); 2) бутилен-бутадиеновая фракция (реже).
БГС	—	бензин газовый стабильный.
БДФ	—	бутилен-дивинильная фракция (то же, что ББФ-2).
БК	—	бутилкаучук.
БНКС	—	бутадиен-нитрильный каучук синтетический.
БОПП	—	биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка.
БСК	—	бутадиен-стирольный каучук (эмульсионная полимеризация).
ВГВД	—	возвратный газ высокого давления.
ВГНД	—	возвратный газ низкого давления.
ВХМ	—	винилхлорид-мономер.
ГКМ	—	газоконденсатное месторождение.
ГПЗ	—	газоперерабатывающий завод.
ГПК	—	газоперерабатывающий комплекс.
ГПП	—	газоперерабатывающее предприятие.
ГФУ	—	газофракционирующая установка.
ДВП	—	древесно-волоконистая плита.
ДОФ	—	диоктилфталат.
ДСП	—	древесно-стружечная плита.
ДССК	—	бутадиен-стирольный каучук (растворная полимеризация).

ДХЭ	— дихлорэтан.
ЗИА	— закалочно-испарительный аппарат.
ИИФ	— изобутан-изобутиленовая фракция.
ЛАО	— линейные альфа-олефины.
ЛД ₅₀	— полулетальная доза.
МАУ	— маслоабсорбционная установка.
МДФ	— древесно-волоконистая плита средней плотности, калька от Medium Density Fibreboard, MDF.
МТБЭ	— метил-трет-бутиловый эфир.
МЭГ	— моноэтиленгликоль.
НПЗ	— нефтеперерабатывающий завод.
НТА	— низкотемпературная абсорбция.
НТК	— низкотемпературная конденсация.
НТКР	— низкотемпературная конденсация и ректификация.
НТР	— низкотемпературная ректификация.
НТС	— низкотемпературная сепарация.
ОЧ	— октановое число.
ОЧИ (ИОЧ)	— октановое число по исследовательскому методу.
ОЧМ (МОЧ)	— октановое число по моторному методу.
ПБА	— пропан-бутан автомобильный.
ПБВ	— полимерно-битумные вяжущие.
ПВА	— поливинилацетат.
ПВХ	— поливинилхлорид.
ПВХ-Э	— поливинилхлорид эмульсионной полимеризации.
ПВХ-С	— поливинилхлорид суспензионной полимеризации.
ПДК	— предельно допустимая концентрация.
ПММА	— полиметилметакрилат.
ПНГ	— попутный нефтяной газ.
ППУ	— пенополиуретаны.
ППФ	— пропан-пропиленовая фракция.
ПС	— полистирол.
ПСВ	— полистирол вспенивающийся.
ПСОН	— полистирол общего назначения.
ПЭВД (ПВД)	— полиэтилен высокого давления.
ПЭВП (ПВП)	— полиэтилен высокой плотности.
ПЭНД (ПНД)	— полиэтилен низкого давления.
ПЭНП (ПНП)	— полиэтилен низкой плотности.
ПЭТ	— полиэтилентерефталат.
САН	— стирол-акрилонитрил сополимер.
СК	— синтетический каучук.
СКД	— синтетический каучук дивинильный (полибутадиеновый каучук).
СКИ	— синтетический каучук изопреновый.
СКН	— синтетический каучук нитрильный (то же БНКС).
СКЭП/СКЭПТ	— синтетический каучук этилен-пропиленовый.

СОГ	— сухой отбензиненный газ.
СП	— совместное предприятие.
СПБТ	— смесь пропана и бутана технических.
СУГ	— сжиженные углеводородные газы.
ТСП (СПТ)	— тяжелая смола пиролиза.
ТЭП	— термоэластопласты.
УППС (ПСУП)	— ударопрочный полистирол.
ЦГФУ	— центральная газофракционирующая установка.
ШФЛУ	— широкая фракция легких углеводородов.

Научное издание

Костин Андрей Алексеевич

ПОПУЛЯРНАЯ НЕФТЕГАЗОХИМИЯ
Увлекательный мир химических процессов

Редактор В. Каплуновский
Дизайн, верстка, корректура – АО ФИД «Деловой экспресс»

Подписано в печать 12.07.2021. Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 12,75.
Тираж: 2000 экз.

АО ФИД «Деловой экспресс»,
125167, г. Москва, ул. Восьмого Марта 4-я, д. 6А.
Тел. (495) 787-52-26, order@dex.ru
www.dex.ru

Отпечатано в ООО «ТДДС-СТОЛИЦА-8»,
111024, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д.11А, корп. 1

УВЛЕКАТЕЛЬНЫЙ МИР ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



Нефтегазохимическая промышленность, или, проще говоря, нефтегазохимия, — одна из важнейших отраслей обрабатывающей индустрии. Продуктами, которые она производит, мы пользуемся практически каждую минуту. Считается, что из любых пяти предметов, окружающих нас в любой момент времени, четыре созданы благодаря нефтегазохимии. Эта отрасль производит синтетические материалы, которые прочно вошли в жизнь современного человека. Бытовая техника, автомобильные шины, пластиковые окна, непромокаемая обувь, подвесные потолки, медицинское оборудование, упаковка — список можно продолжать бесконечно. Благодаря нефтегазохимии предметы, используемые человеком с давних пор, изменились до неузнаваемости, возникли новые отрасли промышленности, а некоторые — исчезли.