

История развития нефтехимической промышленности. Сырьевая база нефтехимической промышленности.

Лекция 1

Лектор: доцент. каф. НХТ, к.т.н.
Ольга Владимировна Ишалина

1. Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Субочева М.Ю., Воякина Н.В. **Химическая технология органических веществ. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2007. – Ч.1. – 172 с.**
1. Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Брянкин К.В., Субочева М.Ю. **Химическая технология органических веществ. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2008. – Ч.2. – 100 с.**
1. Субочева М.Ю., Ликсутина А.П., Колмакова М.А., Дегтярев А.А. **Химическая технология органических веществ. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2009. – Ч.3. – 80 с.**
1. Лебедев Н.Н. **Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988, 592 с.**
1. Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. **Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002.**
1. Костин А. А. **Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов — М. : Ломоносовъ, 2013. — 176 с**

1. Новый справочник химика и технолога. *Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ (часть I, II)*. <http://chemanalytica.com/spravochniki/>
1. Новый справочник химика и технолога. Общие сведения о веществах. <http://chemanalytica.com/spravochniki/>
1. Единое окно доступа к образовательным ресурсам. <http://window.edu.ru/>
1. Библиотека диссертаций и авторефератов России. <http://www.dslib.net/>
1. Сайт Роспатента <http://www1.fips.ru/>

Производство органических веществ появилось в очень давние времена, на первых этапах оно заключалось или в простом выделении (разделении) соединений, содержащихся в природных веществах (животные и растительные жиры и масла, сахар и т.д.) или в расщеплении самих природных веществ (спирты – из углеводов, мыло и глицерин из жиров, разделение продуктов сухой перегонки древесины – деготь и т.д.).

Органический синтез – получение более сложных веществ из менее сложных – возник в середине 19 в. и за свою сравнительно короткую историю достиг колоссального развития. Этому способствовали общие успехи химической науки – открытие новых реакций, установления их механизмов и закономерностей протекания, получение многочисленных соединений обладающих ценными свойствами, развитие всей химической промышленности(машины, приборы и т.д.).

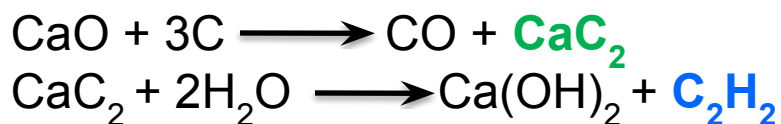
В свою очередь новым поискам давали толчок растущие потребности промышленности. При этом от синтеза встречающихся в природе соединений постепенно переходили к разработке некоторых их заменителей, а затем и широкого круга синтетических продуктов, зачастую превосходящих по своим качествам природные вещества или вообще не имеющих аналогов с ними.

В результате органический синтез стал одной из крупнейших и быстро прогрессирующих отраслей народного хозяйства и занял важное место в экономике всех стран с развитой химической промышленностью.

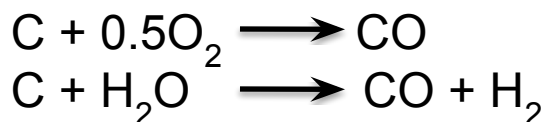
Первое время промышленность органической химии базировалась только на продуктах переработки растительного и животного сырья (древесина, зерно, картофель, жиры). Они используются и в настоящее время, но с использованием современных технологий.

Важным этапом в развитии промышленного органического синтеза явилось использование побочных продуктов коксования каменного угля. Главное назначение процесса – производство кокса для металлургии, но при этом получается целый ряд органических соединений – бензол, толуол, нафталин, фенолы, пиридин и др. на основе которых и возник органический синтез. В первую очередь началось производство ароматических углеводородов, а затем производство красителей, лекарственных веществ и т.д.

В конце 19в. на основе каменного угля и кокса были разработаны доступные методы получения **ацетилен**а через **карбид кальция**:



и газов, содержащих окись углерода:





В начале **20 в.** вследствие развития автомобильного и авиационного транспорта потребовалось все возрастающее количество моторного топлива, получаемого переработкой нефти (крекинга и пиролиз нефтепродуктов). При этом образуются газы, содержащие низшие олефины (этилен, пропилен, бутилен). Их использование заняло весомое место в органическом синтезе.

В **30-50 годы 20 в.** химическая промышленность перешла в основном с каменного угля на нефть и газ. Это было связано с ограниченным масштабом и возможностью переработки каменного угля, а также с открытием крупных месторождений нефти и газа и большей экономичностью их добычи, транспортировки и переработки.

Из нефти начали получать не только олефины и парафины, но так же **окись углерода** (конверсией природного газа), **ацетилен** (пиролизом природного газа) и **ароматические углеводороды** (риформинг нефтяных фракций):



В промышленности органического синтеза потребляется также значительное количество неорганического сырья – **свободные галогены (Cl_2)** и их соединения, **кислоты и их ангидриды, окислы, щелочи, NH_3 , SH_2 , O_2 , H_2 , H_2O , воздух.**

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

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

- Мономеры и исходные вещества для полимерных материалов;
- Пластификаторы и другие вспомогательные вещества для полимерных материалов;
- Синтетические ПАВ и моющие средства;
- Синтетическое топливо, смазочные масла и добавки к ним;
- Пестициды и химические средства защиты растений;
- Полимерные материалы.

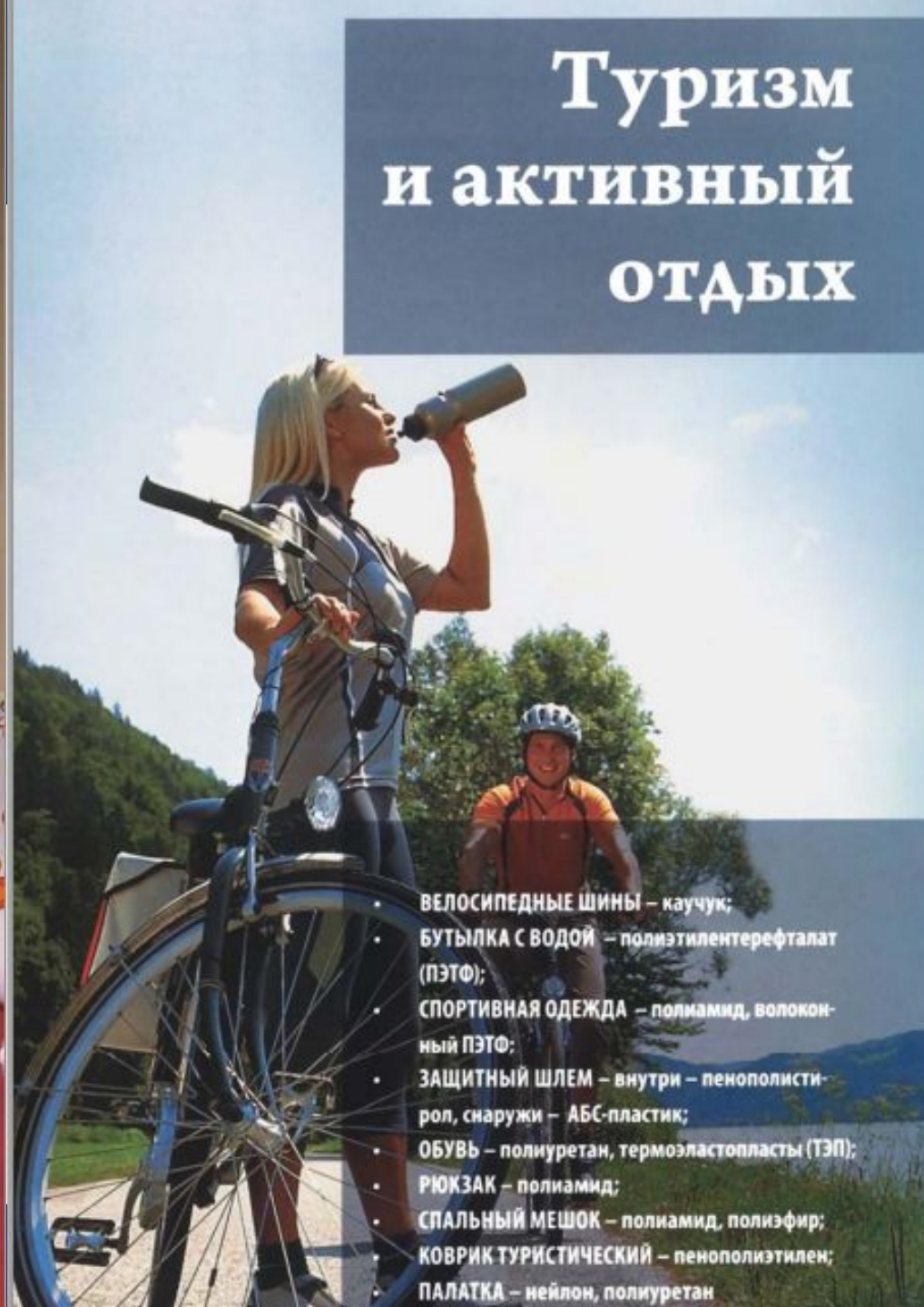
САМОСТОЯТЕЛЬНО! (назначение, классификация, реакции получения (2 примера), продукты (хим. формулы 2 примера))

Домашний уют



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

Туризм и активный отдых



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

Движение и комфорт



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

Работа и общение



- ОТДЕЛКА САЛОНА САМОЛЕТА – нейлон, АБС-пластик, поливинилхлорид (ПВХ);
- БОРТОВОЕ ПИТАНИЕ (УПАКОВКА) – полистирол, ПЭФ, БОПП-пленки;
- ПРОТИВООБЛЕДЕНИТЕЛЬНАЯ ЖИДКОСТЬ – этиленгликоль;
- ИЛЛЮМИНАТОРЫ – акриловый пластик;
- КОРПУС КОМПЬЮТЕРА И ТЕЛЕФОНА – полистирол, АБС-пластик

Сначала ископаемые углеводороды (**нефть, попутный нефтяной газ и природный газ**) добываются нефтегазовыми компаниями из недр земли. Эти виды сырья являются смесью различных веществ.

Для нефтехимии важно выделить из этих смесей важные и ценные компоненты. Для этого нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ). Там ее разделяют на несколько составных частей, отличающихся по своим свойствам. Для нефтехимии целевой является группа, которая называется **прямогонный бензин** (или **нафта**). Это легко испаряющиеся жидкие компоненты нефти, (они же являются основой при создании автомобильных бензинов) с температурой кипения от точки начала кипения до примерно 180 °С, состоящие из углеводородов, число атомов углерода в которых колеблется от 5 до 9. Более тяжелые фракции (керосин, дизельное топливо) содержат более длинные цепочки и имеют более высокую температуру кипения. Важной особенностью углеводородов прямогонного бензина является то, что они имеют линейное строение, без ответвлений.

Именно **прямогонный бензин** в настоящее время составляет около 50 % сырья для нефтехимического производства в России.

Полезные для дальнейшей химической переработки вещества и смеси получаются и в результате таких «вторичных» процессов нефтепереработки, как **каталитический крекинг** и **каталитический риформинг**.

При каталитическом крекинге образуется достаточно большое (до 20 % от массы сырья) количество **газов**, часть из которых является ценным нефтехимическим сырьем. Так, при крекинге, например, гидроочищенного вакуумного газойля выход фракции C4 составляет 7,6 % от массы сырья. Эта фракция носит название **бутан-бутиленовой (ББФ)**. Также образуется фракция C3, ее выход составляет 3,6 %, из которых большая часть—пропилен. Эта фракция называется **пропан-пропиленовой (ППФ)**.

Наряду с каталитическим крекингом, обеспечивающим нефтехимию сырьевыми газовыми смесями, важным является процесс каталитического риформинга. Этот процесс является важным источником так называемых **ароматических углеводородов**, 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.

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

Попутный нефтяной газ — это легкие, газообразные при нормальных условиях углеводороды (метан, этан, пропан, бутан, изобутан и некоторые другие), которые в геологических (как говорят, пластовых) условиях находятся под давлением и растворены в нефти. Главным компонентом попутного газа является **метан**.

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.

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 углеводородов. Природный газ не так богат фракциями C_{2+} , как попутный газ нефтяных месторождений, но объемы добычи природного газа выше, а это означает его высокую важность для нефтехимии. Например, содержание этана в природном газе колеблется от 4 до 8 %, пропана — до 3 %, бутана — до 2,5 %. Пока единственной причиной, по которой в России фракции C_{2+} выделяют из природного газа, являются технические требования к содержанию этих компонентов для приема на транспортировку по газотранспортной системе.

Природный газ отличается от попутного нефтяного газа тем, что залегает в недрах самостоятельно, в то время как попутный — растворен в нефти. Составы этих газов различаются, но не качественно, а только количественно. Поэтому переработка природного газа во многом похожа на переработку ПНГ. Наиболее легкие газы — метан и этан — выделяются и отправляются в магистральные трубопроводы для доставки потребителям. Если содержание **этана** в природном газе велико, то иногда при переработке его отделяют, поскольку **этан** — ценное нефтехимическое сырье. Остальные компоненты природного газа тоже носят название **ШФЛУ**, они собираются и поставляются в нефтехимию.

Немного особняком стоит переработка сырья **газоконденсатных месторождений (ГКМ)**. **Газовый конденсат**—это, по сути, бензин-керосиновые жидкие углеводороды с растворенными в них легкими газами: метаном, этаном, пропаном и бутанами.

Газоконденсатные месторождения выделяют в особый вид, поскольку газовый конденсат в пластовых условиях, то есть под высоким давлением и температурой, находится в газообразном состоянии и перемешан с природным газом. Но, выходя на поверхность, газовый конденсат начинает конденсироваться в жидкость (отсюда и название). Обычно конденсат (называемый «нестабильным») отделяют от собственно природного газа прямо на промыслах и отправляют на переработку.

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

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, 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.

Как же это происходит?

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

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

Вывод: Сырьевой базой нефтехимической промышленности являются ископаемые углеводороды: нефть, растворенный в ней газ (ПНГ), природный газ и газовый конденсат. Ископаемые углеводороды представляют собой смеси большого количества различных веществ, которые могут быть вовлечены в сложные химические превращения. И если задача нефтепереработки по большому счету — разделение нефтяного сырья на компоненты для их более эффективного сжигания, то задача нефтехимии — создание из этих компонентов синтетических материалов с заданными свойствами.

Наша **задача**: подробно изучить весь каскад нефтехимических превращений углеводородов от их добычи до получения пластиков, синтетических каучуков и других продуктов. Кроме того, узнать больше об этих материалах, их структуре, истории возникновения, особенностях их производства и применения.

Задание: составить схему сырьевых потоков