



исследовательская группа

Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов,
металлургии и химической промышленности

Обзор рынка тиофена в России

Демонстрационная версия

**Москва
октябрь, 2012**

Содержание

Аннотация	6
Введение	7
1. Технология производства тиофена и используемое сырьё	10
1.1. Способы производства тиофена	10
1.1.1. <i>Комплексная переработка высокосернистых сланцев</i>	10
1.1.2. <i>Производство тиофена из углеводородов</i>	14
1.1.3. <i>Производство тиофена из дисульфидного масла</i>	14
1.1.4. <i>Промышленные способы получения тиофена за рубежом</i>	17
1.2. Сырьё для получения тиофена	18
2. Производство тиофена	21
2.1. Показатели качества тиофена	21
2.2. Проекты по производству тиофена	22
2.3. Текущее состояние потенциальных производителей тиофена	23
2.3.1. ООО "Газпром добыча Оренбург" (Оренбург)	23
3. Импорт тиофена в РФ	28
3.1. Объемы импорта тиофена в 1999-2011 гг.	28
3.2. Основные направления импортных поставок тиофена в РФ	29
4. Цены на тиофен	34
5. Потребление тиофена в России	35
5.1. Анализ потенциальных областей потребления тиофена в России	35
5.3.1. <i>Фармакология</i>	36
5.3.2. <i>Органический синтез</i>	38
5.3.3. <i>Другие области применения</i>	39
6. Прогноз развития российского рынка тиофена до 2020 г.	41
Приложение 1: Адресная книга зарубежных производителей тиофена	42
Приложение 2: Список использованных источников	43

Список таблиц

Таблица 1. Физико-химические свойства тиофена	7
Таблица 2. Содержание ценных продуктов, полученных при ректификации сланцевого бензина, кг/т сухого сланца	13
Таблица 3. Сравнительный анализ производства продуктов (т/год) на энерготехнологическом комбинате при переработке 1 млн т сланца в год на основе установки с твердым теплоносителем.....	13
Таблица 4. Состав дисульфидного масла с установки демеркаптанзации газового конденсата Оренбургского ГПЗ.....	18
Таблица 5. Состав дисульфидного масла с установки демеркаптанзации пропан-бутановой фракции Оренбургского ГПЗ	19
Таблица 6. Показатели качества тиофена.....	21
Таблица 7. Состав дисульфидного масла, получаемого на установке У-335 Оренбургского ГПЗ, до и после модернизации	27
Таблица 8. Страны-поставщики тиофена в Россию в 1999-2008 гг., кг.....	29
Таблица 9. Основные компании-поставщики тиофена в Россию в 1999-2008 гг., кг	29
Таблица 10. Российские покупатели импортного тиофена в 1999-2008 гг., кг.	33
Таблица 11. Цена на тиофен от компании Sigma-Aldrich по состоянию на 25.09.2012.....	34
Таблица 12. Цена на тиофен от компании Acros Organics по состоянию на 25.09.2012.....	34
Таблица 13. Цена на тиофен от компании Alfa Aesar по состоянию на 25.09.2012.....	34

Список рисунков

Рисунок 1. Структурная технологическая схема малоотходной переработки сернистого горючего сланца	12
Рисунок 2. Принципиальная технологическая схема каталитического синтеза тиофена из дисульфидного масла и н-бутана	15
Рисунок 3. Динамика импортных поставок тиофена в РФ в 1999-2011 гг., кг .	28
Рисунок 4. Проводящие свойства полимера на основе тиофена	39

Аннотация

Данное исследование посвящено анализу рынка тиофена в России. Отчет состоит из 6 частей, содержит 43 страницы, в том числе 4 рисунка, 13 таблиц и 2 приложения.

Методологически работа выполнялась в виде "кабинетных" исследований. Были проанализированы многочисленные источники информации, прежде всего данные государственных органов – Федеральной службы государственной статистики РФ, ОАО "РЖД" (статистика железнодорожных перевозок), Федеральной таможенной службы РФ (данные по внешнеторговым операциям). Также были привлечены данные предприятий, материалы СМИ Интернета и научно-техническая литература.

В первой главе подробно рассмотрена технология производства тиофена, потенциальные источники сырья.

Во второй главе даны показатели качества продукта, проекты по производству этого реагента и описан потенциальный производитель тиофена.

В третьей главе отчета приводятся данные об импортных поставках тиофена в Россию в 1999-2011 гг.

В четвертой главе проанализированы данные о ценах на тиофен.

В пятой главе отчета рассматриваются потенциальные области потребления тиофена.

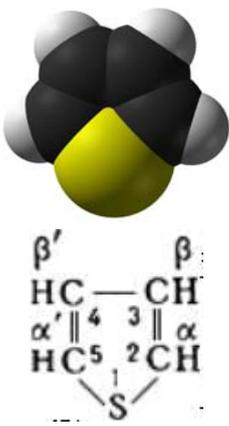
В шестой главе приводится прогноз развития российского рынка тиофена на период до 2020 г.

В приложении приведены адреса и контактная информация зарубежных компаний-производителей тиофена и список использованных источников.

Введение

Тиофен (Thiophene) – гетероциклическое соединение, бесцветная жидкость с запахом бензола. Его основные свойства представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства тиофена

Показатель	Значение
Химическая формула: C_4H_4S	
Внешний вид	бесцветная жидкость
Молекулярная масса, г/моль	84,14
Плотность, d_4^{20}	1,0649
Температура кипения, °С	84,1
Температура плавления, °С	-38,3
Показатель преломления при 20°С	1,5289
Растворимость	
вода	не растворим
органические растворители	хорошо растворим (полностью смешивается с бензолом, толуолом, гексаном, диэтиловым эфиром, этанолом, четыреххлористым углеродом и другими органическими растворителями)
Критическая температура, °С	307,2
Критическое давление, МПа	5,69
$\Delta H_{обр.}$, кДж/моль	-82,13
$\Delta H_{исп.}$, кДж/моль	33,483
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	277
Теплоемкость Ср, Дж/(моль·К)	63,8

Источник: данные научно-технической литературы [1]

С момента открытия в 1882 г. В. Мейером тиофен рассматривался как гетероциклический аналог бензола, что несколько ограничило развитие его химии, поскольку изучались, главным образом, такие реакции, которые были известны в ряду бензола. Это сдерживало использование тиофена как сырьевого компонента для синтеза ценных химических продуктов. В настоящее время значение тиофена и его производных возрастает и это, несомненно, связано с многообразием его превращений и возможностей применения.

Тиафен обладает выраженными ароматическими свойствами: легко галогенируется, сульфидируется, алкилируется.

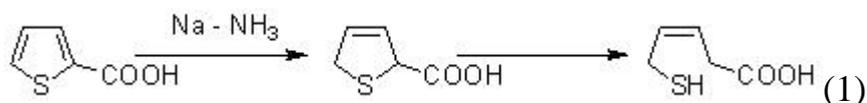
Тиафен и его производные менее стабильны, чем их бензольные аналоги, поэтому многие реакции в ряду тиафена сопровождаются поликонденсацией (смолообразованием) и деструкцией.

Тиафен достаточно гладко алкилируется лишь в мягких условиях при использовании более активных третичных и вторичных алкилгалогенидов.

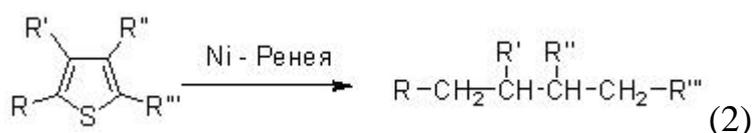
Свойства непредельных соединений выражены в тиафене слабо. Так, в диеновый синтез вступают только конденсированные тиафены.

Гидрирование в ряду тиафена идет обычно с трудом, что связано с его отравляющим действием на многие катализаторы. Тем не менее, тиафен в присутствии Pd/C, MoS, и др. превращается в тетрагидротиафен (тиофан).

Гомологи тиафена и многие замещенные легко превращаются в соответствующие производные тиафана (тиофан – C₄H₈S) в условиях ионного гидрирования, например при действии трифторуксусной кислоты и триэтилсилана. Дигидротиафен образуется при восстановлении тиафена Na в жидком аммиаке. При аналогичном восстановлении гомологов тиафена и его производных процесс обычно не останавливается на стадии образования дигидропроизводных, а происходит расщепление цикла с образованием соответствующих соединений алифатического ряда, например:



При действии скелетного Ni (Ni-Ренея) с участием адсорбированного водорода, идет восстановительная десульфуризация замещенных тиафена с образованием алифатических соединений:

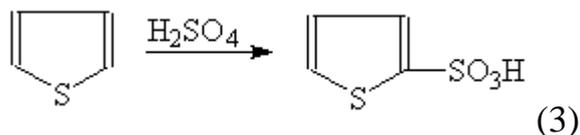


Эта реакция (2) – один из путей получения из производных тиафена соединений различных классов, например карбоновых кислот, высших спиртов, простых эфиров, аминоспиртов и аминокислот, а также лактамов макроциклических кетонов, кетокислот и кетолактонов.

Тиафен и его замещенные сравнительно устойчивы к действию окислителей. Однако при действии перекиси водорода или надкислот происходит окисление до сульфоксида (в свободном состоянии не выделен) или до сульфона. Оба эти соединения представляют собой типичную диеновую систему, способную, например, к диеновому синтезу, в котором они могут выполнять роль как диена, так и диенофила.

Тиафен и его гомологи содержатся в продуктах коксования каменного угля (откуда их и выделяют вместе с каменноугольным бензолом) и продуктах термического разложения сланцев (в некоторых фракциях до 70% по массе). В сыром бензоле содержание тиафена составляет 1,3-1,4%.

Тиафен легко на холоде сульфировается концентрированной серной кислотой с образованием тиафен-2-сульфоукислоты:



Поскольку бензол в аналогичных условиях не сульфировается, эта реакция используется для очистки бензола от тиафена.

Синтетические способы получения тиафена будут рассмотрены в следующей главе.

Применение.

Тиафен применяется как исходное вещество для синтеза различных серосодержащих производных:

- лекарственных средств, в том числе противогельминтных препаратов, антибиотиков и т.д.;
- оптических отбеливателей;
- мономеров для электропроводящих полимеров;

Кроме того, тиафен используется для оценки активности катализаторов гидроочистки, содержащих металлы переходного периода.

1. Технология производства тиофена и используемое сырьё

1.1. Способы производства тиофена

Всесторонний интерес, проявляемый в последнее время к тиофену и его гомологам, обусловлен возможностью синтеза на его основе ряда ценных лечебных препаратов, используемых в медицине и ветеринарии, а также выпуска химикатов для сельского хозяйства (гербициды, пестициды), производства проводящих и светоизлучающих полимеров, присадок к смазочным маслам, антидетонаторов.

Очевидными недостатками применяемых в современной практике способов синтеза тиофена является их низкая экономическая эффективность, что связано, прежде всего, с использованием дорогостоящих синтетических сырьевых компонентов, а также недостаточная селективность процессов, что приводит к высокой себестоимости целевого продукта – тиофена.

В настоящее время существуют несколько способов получения тиофена, запатентованных в России, но реальное производство отсутствует.

1.1.1. Комплексная переработка высокосернистых сланцев

В конце XX века на кафедре промышленной теплотехники Саратовского государственного технического университета (СГТУ) проводились крупные работы по энергохимическому направлению переработки сернистых горючих сланцев Поволжья, добытых карьерным или шахтным способом. В основе энергохимической схемы лежит процесс полукоксования сланца с последующей термокаталитической переработкой парогазовой смеси с получением тепла, электроэнергии и целого ряда сераорганических соединений (тиофена, метилтиофена, ихтиола) и ароматических продуктов.

В середине прошлого века в промышленном масштабе горючие сланцы Поволжья использовали для производства электрической энергии на Саратовской ТЭЦ-1, которая проработала на сланцевом топливе около 20 лет. Однако из-за низких эксплуатационных характеристик работа была прекращена, и в 1956 г. ТЭЦ перевели на более качественные энергоносители – мазут и газ. С 1932 г. в Сызрани с вводом в эксплуатацию сланцеперерабатывающего завода на местной ТЭЦ начали в промышленном масштабе использовать высокосернистые сланцы Кашпирского месторождения. В 1991 г. Сызранскую ТЭЦ полностью перевели на природный газ по причине нерентабельности использования высокосернистых сланцев, а также их негативного влияния на окружающую среду.

Трудность в использовании кашпирского сланца усугублялась прежде всего его свойствами: зольность доходила до 60%, наличие карбонатов – до 8%, влажность – до 18%. Кроме того, отрицательное воздействие на режим

сжигания сланца оказывает низкая температура плавления золы – 950-1000°C, в то время как топливо сгорает при 1400°C.

Учитывая особенности сжигания поволжских сланцев, использование их на электростанциях проблематично. Сооружение же сероулавливающих установок приведет к увеличению себестоимости электроэнергии. Таким образом, добыча и термическая переработка высокосернистых сланцев Поволжья с целью использования их в качестве энергетического топлива малорентабельна, поэтому необходимо получать дополнительно ценные химические продукты.

Переработка сернистых сланцев Поволжья на энерготехнологических комбинатах (ЭТК) позволит получать такие ценные химические продукты, как тиофен, метилтиофен, бензол, толуол, ксилолы, битум, сера, а также осуществить значительную выработку минерального сырья для промышленности стройматериалов, дорожного строительства и чистых энергоносителей.

Одним из главных продуктов переработки сернистого сланца являются тиофен и его гомологи. Особенно много тиофеновых соединений в легких фракциях сланцевой смолы (до 180°C), они могут быть выделены из них методами ректификации.

Высококипящие фракции смолы содержат сернистые соединения (в том числе тиофеновые) сложного строения. Если такие смолы (или их фракции) подвергнуть повторному воздействию высоких температур, то можно получить дополнительные количества тиофена и его гомологов за счет реакций дезалкилирования сложных производных тиофена и реакций высокотемпературной циклизации серосодержащих компонентов ациклического строения.

В диссертации Прелатова В.Г. (2002 г.) "Термические процессы переработки горючих сланцев для получения энергоносителей и ценных сераорганических соединений" [2] предложено новое направление использования сернистых горючих сланцев перспективных месторождений Поволжского региона – комплексная энергохимическая схема, позволяющая совмещать установки по термокаталитической переработке с газотурбинными установками для выработки тепло- электроэнергии и ценных химических продуктов для промышленности органического синтеза.

В работе были определены благоприятные условия для синтеза тиофена при взаимодействии сероводорода с углеводородами C₂-C₅, содержащимися в парогазовой смеси полукоксования.

Показано, что пиролиз сернистой сланцевой смолы следует рассматривать как один из перспективных методов конверсии ее в экологически чистые энергоносители с теплотой сгорания 25,7-35,2 МДж/м³ и жидкие продукты для органических синтезов.

В работе [2] выполнен технико-экономический анализ трех альтернативных вариантов схем ЭТК по комплексной переработке сернистых сланцев: