



ИнфоМайн 

исследовательская группа

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

Обзор рынка нафталина в СНГ

Демонстрационная версия

Москва
июль, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	9
ВВЕДЕНИЕ.....	10
I. Технология производства нафталина и используемое в промышленности сырье.....	13
I.1. Получение нафталиновой фракции при переработке каменноугольной смолы.....	13
I.2. Производство кристаллического нафталина.....	21
I.3. Основные поставщики сырья для производства нафталина в СНГ.....	25
I.4. Направления и объемы поставок сырья для производства нафталина в России.....	29
II. Производство нафталина в СНГ/России.....	30
II.1. Качество выпускаемой продукции.....	30
II.2. Объемы производства нафталина в странах СНГ.....	32
II.3. Предприятия-производители нафталина в СНГ.....	34
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей нафталина в СНГ.....	38
II.4.1. Фенольный завод ООО "Инкор и Ко", (Дзержинск, Донецкая обл., Украина).....	38
II.4.2. ОАО "Западно-Сибирский металлургический комбинат" (Новокузнецк, Кемеровская обл., РФ).....	42
II.4.3. ОАО "Авдеевский КХЗ" (Донецкая обл., Украина).....	48
II.4.4. ОАО "Северсталь" (Череповец, Вологодская обл., РФ).....	50
II.4.5. ОАО "Магнитогорский металлургический комбинат" (Челябинская обл., РФ).....	54
II.4.6. ОАО "Нижнетагильский металлургический комбинат" (Свердловская обл., РФ).....	57
II.4.7. ОАО "Новолипецкий металлургический комбинат" (Липецк, РФ).....	60
II.4.8. Прочие предприятия-производители нафталина в РФ.....	63
II.4.9. Прочие предприятия Украины, располагающие мощностями по переработке каменноугольной смолы.....	67
III. Экспорт и импорт нафталина в СНГ.....	68
III.1. Экспорт и импорт нафталина в России.....	68
III.1.1. Объемы экспорта-импорта нафталина РФ в 1999-2007 гг.....	68
III.1.2. Тенденции и особенности внешних поставок нафталина РФ.....	70
III.2. Экспорт и импорт нафталина на Украине.....	73
IV. Обзор цен на нафталин.....	77
IV.1. Российские цены на нафталин.....	77
IV.2. Украинские экспортно-импортные цены на нафталин.....	80
V. Потребление нафталина.....	82
V.1. Потребление нафталина в России.....	82

V.1.1. Баланс производства-потребления нафталина	82
V.1.2. Структура потребления нафталина	85
V.2. Баланс производства-потребления нафталина на Украине	87
V.3. Основные области применения нафталина в России	89
V.3.1. Производство химических добавок к бетону (суперпластификаторов)	89
V.3.2. Производство фталевого ангидрида	93
V.4. Основные российские предприятия-потребители нафталина	95
V.4.1. ОАО "Полипласт" (РФ)	96
V.4.2. Прочие производители химических добавок к строительным материалам	99
V.4.3. Прочие потребители нафталина	101
VI. Прогноз производства и потребления нафталина в России	102
VI.1. Прогноз производства	102
VI.2. Прогноз потребления	103
Приложение 1. Адресная книга основных предприятий-производителей нафталина в СНГ	105
Приложение 2. Адресная книга основных предприятий-потребителей нафталина в России	106

СПИСОК ТАБЛИЦ

- Таблица 1: Средние показатели выхода фракций при ректификации каменноугольной смолы
- Таблица 2: Состав нафталиновых фракций некоторых заводов СНГ
- Таблица 3: Мощности предприятий РФ по производству нафталина и каменноугольной смолы и выпуск смолы в 2006-2007 гг., тыс. т
- Таблица 4: Поставки коксующихся углей в 2007 г. на коксохимические предприятия РФ, выпускающие нафталин, тыс. т
- Таблица 5: Производство каменноугольной смолы предприятиями Украины, располагающими мощностями по ее переработке в 2005-2007 гг., тыс. т
- Таблица 6: Поставки каменноугольной смолы на предприятия-производители нафталина в России в 2005-2007 гг., тыс. т
- Таблица 7: Требования к качеству технического нафталина, выпускаемого предприятиями РФ согласно ГОСТ 16106-82
- Таблица 8: Требования к качеству нафталина, выпускаемого предприятиями РФ согласно ТУ 14-7-97-89
- Таблица 9: Марки коксохимического нафталина, выпускаемого некоторыми предприятиями СНГ
- Таблица 10: Производство нафталина странами СНГ в 2001-2007 гг., тыс. т
- Таблица 11: Производство нафталина предприятиями СНГ в 1999-2007 гг., тыс. т, %
- Таблица 12: Импортные поставки нафталиновой фракции в ООО "Инкор и К^о" в 2002-2007 гг., тыс. т
- Таблица 13: Производство и экспорт нафталина Фенольный завод ООО "Инкор и К^о" в 1999-2007 гг., тыс. т
- Таблица 14: Распределение экспорта нафталина Фенольный завод ООО "Инкор и К^о" по странам в 2003-2007 гг., т, %
- Таблица 15: Производство и поставки нафталина потребителям ОАО "ЗСМК" (т), доли экспорта и собственного потребления в производстве (%) в 1999-2007 гг.
- Таблица 16: Основные потребители нафталина производства ОАО "ЗСМК" в 2005-2007 гг., т, %
- Таблица 17: Производство и поставки нафталина потребителям ОАО "Северсталь" в 2003-2007 гг., т, %
- Таблица 18: Железнодорожные поставки нафталина производства ОАО "Северсталь" российским потребителям в 2003-2007 гг., т
- Таблица 19: Производство и поставки нафталина потребителям ОАО "ММК" в 2003-2007 гг., т, %
- Таблица 20: Железнодорожные поставки нафталина производства ОАО "ММК" российским потребителям в 2003-2007 гг., т, %
- Таблица 21: Железнодорожные поставки нафталина производства ОАО "НТМК" российским потребителям в 2003-2007 гг., т
- Таблица 22: Производство и поставки нафталина потребителям ОАО "НЛМК" в 1999-2007 гг., т

- Таблица 23: Производство нафталина ОАО "ЧМК" и ОАО "Губахинский кокс" в 1997-2007 гг., т
- Таблица 24: Производство и поставки нафталина потребителям ОАО "ЧМК" в 1999-2007 гг., т, %
- Таблица 25: Железнодорожные поставки нафталина производства ОАО "Губахинский кокс" российским потребителям в 2003-2007 гг., т
- Таблица 26: Экспорт нафталиновой фракции предприятиями Украины в 2000-2007 гг., т
- Таблица 27: Экспорт-импорт нафталина РФ в 1999-2007 гг., т
- Таблица 28: Распределение экспорта российского нафталина по направлениям поставок в 1999-2007 гг., т
- Таблица 29: Распределение экспорта нафталина РФ по поставщикам в 1999-2007 гг., т
- Таблица 30: Распределение импорта нафталина РФ по направлениям поставок в 1999-2007 гг., т
- Таблица 31: Основные российские потребители импортного нафталина в 2002-2007 гг., т
- Таблица 32: Внешняя торговля нафталином на Украине, доля экспорта в производстве в 1999-2007 гг., тыс. т, %
- Таблица 33: Распределение украинского экспорта нафталина по поставщикам в 1999-2007 гг. т
- Таблица 34: Распределение украинского экспорта нафталина по направлениям поставок в 2002-2007 гг., т
- Таблица 35: Средние экспортные цены на нафталин российских производителей в 2004-2007 гг., \$/т
- Таблица 36: Основные финансовые показатели экспорта-импорта нафталина РФ по позиции "нафталин" в 2004-2007 гг.
- Таблица 37: Украинские экспортные цены на нафталин в 1999-2007 гг., \$/т
- Таблица 38: Баланс производства-потребления нафталина в России в 1999-2007 гг., тыс. т, %
- Таблица 39: Объемы поставок нафталина на внутренний рынок российскими производителями в 2003-2007 гг., т
- Таблица 40: Крупнейшие российские потребители нафталина отечественного производства
- Таблица 41: Структура потребления нафталина в России в 2003-2007 гг., т, %
- Таблица 42: Основные показатели украинского рынка нафталина в 2000-2007 гг., тыс. т, %
- Таблица 43: Российские потребители нафталина в 2005-2007 гг., т, %
- Таблица 44: Поставки нафталина на заводы компании "Полипласт" в 2003-2007 гг., т
- Таблица 45: Поставки нафталина ЗАО "Владимирский ЖБК" в 2003-2007 гг., т
- Таблица 46: Поставки нафталина ЗАО "Технопромстрой" в 2003-2007 гг., т
- Таблица 47: Производство ЛКМ и поставки нафталина на ОАО "Пигмент" в 2004-2007 гг., т, %

СПИСОК РИСУНКОВ

- Рисунок 1: Схема ректификации каменноугольной смолы в трубчатом агрегате с одной колонной
- Рисунок 2: Упрощенная схема переработки смолы с получением различных фракций
- Рисунок 3: Доли стран-производителей нафталина в общем его производстве в СНГ в 2001-2007 гг., %
- Рисунок 4: Динамика выпуска нафталина основными российскими производителями в 1999-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 5: Динамика выпуска нафталина украинскими предприятиями в 1999-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 6: Динамика выпуска нафталина ООО "Инкор и К^о" в 1999-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 7: Динамика производства нафталина и фталевого ангидрида в ОАО "ЗСМК" в 1999-2007 гг., т
- Рисунок 8: Динамика поставок фталевого ангидрида ОАО "ЗСМК" российским потребителям в 2002-2007 гг., т
- Рисунок 9: Динамика производства нафталина и фталевого ангидрида в ОАО "Авдеевский КХЗ" в 1999-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 10: Динамика производства нафталина ОАО "Северсталь" в 1997-2007 гг., т
- Рисунок 11: Динамика производства нафталина ОАО "ММК" в 1999-2007 гг., т
- Рисунок 12: Динамика производства нафталина ОАО "НТМК" в 1997-2007 гг., т
- Рисунок 13: Динамика производства нафталина в ОАО "НЛМК" в 1999-2007 гг., т
- Рисунок 14: Динамика экспорта нафталиновых отходов производства ОАО "НЛМК" в 2001-2007 гг., т
- Рисунок 15: Динамика экспорта-импорта нафталина РФ в 1999-2007 гг., т
- Рисунок 16: Динамика производства и экспорта нафталина на Украине в 1999-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 17: Географическая структура экспорта Украины в 2005-2007 гг., %
- Рисунок 18: Динамика среднеимпортных и среднеэкспортных цен на нафталин в России* в 1999-2007 гг., \$/т
- Рисунок 19: Динамика украинских среднеэкспортных цен на нафталин в 1999-2007 гг., \$/т
- Рисунок 20: Динамика производства, "кажущегося" потребления, экспорта и импорта нафталина в России в 1999-2007 гг., тыс. т
- Рисунок 21: Структура потребления нафталина в РФ по областям применения в 2007 г., %
- Рисунок 22: Динамика структуры потребления нафталина в РФ по областям применения в 2003-2007 гг., %

Рисунок 23: Динамика производства, "кажущегося" потребления, экспорта нафталина на Украине в 1999-2007 гг., тыс. т

Рисунок 25: Динамика строительства новых квартир в России в 2000-2007 гг., тыс. штук

Рисунок 24: Динамика производства фталевого ангидрида в России в 1998-2007 гг., тыс. т

Рисунок 26: Прогноз производства и потребления нафталина в России на период до 2015 г., тыс. т

АННОТАЦИЯ

Настоящий отчет посвящен исследованию текущего состояния рынка нафталина в СНГ и прогнозу его развития. Отчет состоит из 6 частей, содержит 106 страниц, в том числе 26 рисунков, 47 таблиц и 2 приложения.

В первой главе отчета приведены сведения о методах получения нафталина и используемом в промышленности сырье, рассмотрены направления и объемы поставок сырья его производителям.

Вторая глава отчета посвящена анализу производства нафталина за период с 1999 по 2007 гг. в СНГ. В разделе приведены данные об объемах производства, прослежена динамика выпуска этой продукции по предприятиям Украины и России, рассмотрено текущее состояние производителей нафталина в СНГ. Приведены данные об имеющейся сырьевой базе, объемах производства, планах по развитию предприятий, а также данные об объемах и направлениях поставок продукции за последние годы.

В третьей главе рассмотрены внешнеторговые операции с нафталином в РФ и на Украине с анализом объемов и направлений экспортно-импортных поставок.

Четвертая глава посвящена рассмотрению динамики цен на нафталин на внутреннем и внешнем рынках.

Пятая часть описывает рынок потребления нафталина в РФ и на Украине. Здесь подробно анализируется структура потребления продукта, баланс "производство-потребление". Дан обзор основных отраслей, потребляющих нафталин.

В шестой главе отчета приводится прогноз развития рынка нафталина на период до 2015 г.

В приложениях приведены адреса и контактная информация основных предприятий-производителей и потребителей нафталина в СНГ.

Эта работа является "кабинетным" исследованием, для ее написания были проанализированы многочисленные источники информации, прежде всего данные государственных органов – Федеральной службы государственной статистики РФ, Госкомстата Украины, стран СНГ (показатели производства продукции), ОАО "РЖД" (статистика железнодорожных перевозок), Федеральной таможенной службы РФ и ГТК Украины (данные по внешнеторговым операциям). Также были привлечены данные предприятий, использована база данных "ИнфоМайн".

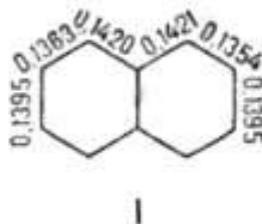
Все это позволило авторам выявить картину состояния рынка нафталина в СНГ/России и его перспективы.

ВВЕДЕНИЕ

Нафталин (от греч. *naphtha* – нефть) – ароматический углеводород ($C_{10}H_8$), бесцветные пластинчатые кристаллы с характерным резким запахом, мол. м. – 128,2, химическая формула:



Молекула нафталина плоская, длины связей С–С (нм) неодинаковы (формула I).



В воде практически не растворяется (0,0344 г/л при 25°С), хорошо растворяется в бензоле, эфире, перегоняется с водяным паром.

$t_{пл} - 80,3^{\circ}C$ (с возг.), $t_{кип} - 218^{\circ}C$; летуч, возгоняется при 50°С; плотность (при 15°С) – 1,1517 г/см³.

Области применения нафталина определяются его химическими свойствами. Нафталин по химическим свойствам сходен с бензолом, однако реакции протекают значительно легче, чем у бензола.

Действием Cr_2O_3 в CH_3COOH нафталин окисляется до 1,4-нафтохинона (выход 43%), $KMnO_4$ в воде при 100°С – до фталевой кислоты, воздухом при 350-500°С в присутствии Mo_2O_3 или V_2O_5 – до фталевого ангидрида. Фталевый ангидрид является промежуточным продуктом в производстве красителей и пластификаторов.

При восстановлении нафталина Na в C_2H_5OH в зависимости от условий проведения реакции образуются 1,4-, 1,2-дигидронафталины или 1,2,3,4-тетрагидронафталин (*тетралин*). При действии Na на нафталин в отсутствие влаги и воздуха образуется промежуточный анион-радикал зеленого цвета. При восстановлении Li в тех же условиях получается дианион красного цвета. Каталитическое гидрирование нафталина при 150°С (катализатор – Ni) приводит к образованию тетралина, при 200°С – декагидронафталина (*декалина*). Декалин образуется также при гидрировании нафталина при 120-180°С на платиновом катализаторе.

Нафталин легко вступает в реакции электрофильного замещения (галогенирования, нитрования, сульфирования, алкилирования, ацетилирования). При этом обычно получают смеси изомеров, состав которых зависит от характера реагента, катализатора, растворителя, температуры, времени реакции и других факторов.

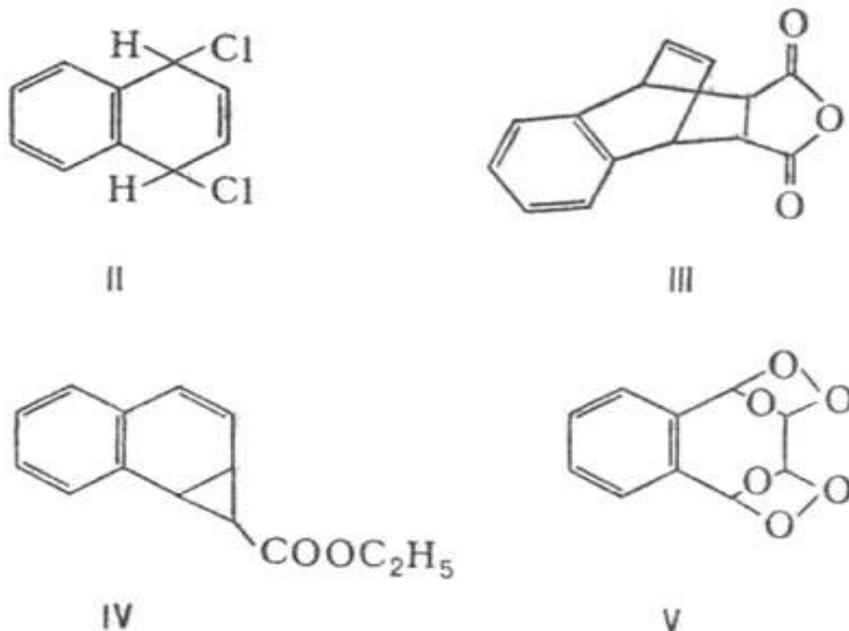
Так сульфирование нафталина концентрированной H_2SO_4 при температуре ниже $80^\circ C$ приводит к получению 1-нафталинсульфонокислоты, при температуре выше $150^\circ C$ – 2-нафталинсульфонокислоты; при действии 20%-ного олеума при $40^\circ C$ 1-нафталинсульфонокислота превращается в смесь 1,5- и 1,6-нафталиндисульфокислот, дальнейшее сульфирование которых 30%-ным олеумом при $90^\circ C$ приводит к смеси 1,3,5- и 1,3,6-нафталинтрисульфокислот.

Нафталинсульфонокислоты – исходные вещества в синтезе ПАВ (в том числе химических добавок для бетона – суперпластификаторов), промежуточных продуктов и красителей (нафтиламиносульфонокислот, нафтолсульфонокислот, нафтолов), а также текстильно-вспомогательных веществ.

Нитрование нафталина HNO_3 в растворе H_2SO_4 при $60^\circ C$ протекает с образованием 1-нитронафталина с примесью 2-нитронафталина (1,7-4,5%); дальнейшее нитрование 1-нитронафталина при $80^\circ C$ приводит к образованию смеси 1,5- и 1,8-динитронафталинов (1:2).

При нормальной или пониженной температуре в отсутствие катализатора нафталин присоединяет Cl_2 с образованием соединения II.

Хлорирование пропусканием Cl_2 в расплав нафталина при $110-120^\circ C$ в присутствии соединений Fe приводит к образованию 1-хлорнафталина (примесь около 5% 2-хлорнафталина); при температуре до $150^\circ C$ получается смесь полихлоридов нафталина (галоваксы), применяемая в качестве электроизоляционного материала.



С малеиновым ангидридом при $100^\circ C$ и давлении 10^3 МПа нафталин образует аддукт III с выходом 78%; причем в случае алкилнафталинов атака проходит по замещенному кольцу. Известны также аддукты нафталина с диазоуксусным эфиром (IV) и озоном (V).

Нафталин легко вступает в реакцию **Фриделя-Крафтса**. Так, при ацетилировании в среде дихлорэтана образуется 1-ацетилнафталин (выход 98%), в среде нитробензола – 2-ацетил-нафталин (выход 70%), применяемый

как душистое в-во и фиксатор запаха при составлении отдушек для мыла и парфюм. композиций.

Бензоилирование нафталина под действием бензоилхлорида в присутствии $AlCl_3$ в среде полихлорбензолов приводит к смеси 1,5- (80%) и 1,8- (20%) дибензоилнафталинов, исходные соединения в производстве важных кубовых красителей (т. наз. группы бензантрона).

Алкилирование нафталина идет обычно с низкими выходами. Например, при взаимодействии нафталина с CH_3Cl при $25^\circ C$ в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ получается 2-метил-нафталин (выход 11%). Нафталин алкилируется также в положение 2 при пропускании его смеси с алкилхлоридом над Al_2O_3 при $400^\circ C$. Алкилирование спиртами в присутствии $AlCl_3$ идет в b-положении с образованием смеси равных количеств моно- и 2,6-диалкилнафталинов (выход 60-90%), применяемые в качестве базовой основы и компонентов синтетических масел и рабочих жидкостей.

Нафталин ядовит. Смертельная доза для взрослых – 10 г, для детей – 2 г. Отравления возможны при вдыхании паров или пыли, при проникновении через кожу, попадании в желудок. ПДК в воздухе 20 г/м^3 . Пыль нафталина с воздухом взрывоопасна, КПВ 1,7-8,2%.

Основные объемы нафталина выделяют из каменноугольной смолы, где его содержание доходит до 10%. Также нафталин присутствует и в некоторых нефтях.

Нафталин – исходный продукт в производстве фталевого ангидрида, декалина, тетралина, нафтолов, нафтиламинов и других реагентов, промежуточный – в производстве пластификаторов, ПАВ, азокрасителей, разбавителей, фармацевтических препаратов. Кроме того, нафталин применяют в качестве инсектицида для борьбы с молью.

I. Технология производства нафталина и используемое в промышленности сырье

I.1. Получение нафталиновой фракции при переработке каменноугольной смолы

В промышленности нафталин получают в основном из *каменноугольной смолы* (в которой его содержится 8-10%), а также выделяют из продуктов пиролиза нефти. При этом продукт, полученный из нефти, значительно чище каменноугольного.

Каменноугольная смола образуется при переработке коксующихся углей для получения металлургического кокса. Мировой выпуск свыше 400 млн т кокса сопровождается производством около 16 млн т каменноугольной смолы. При этом некоторые коксовые цеха (США, Китай) действуют по технологии без дальнейшей переработки смолы, которая сжигается непосредственно в процессе производства кокса. По оценкам, лишь около 50% выпускаемой каменноугольной смолы в мире подвергается дальнейшей перегонке с получением товарной продукции.

Процесс коксования представляет собой нагрев измельченной шихты без доступа воздуха при температуре свыше 900°C в коксовых печах. При этом происходит выделение паров воды и газов, а потом – термическое разложение углей, и они переходят в пластическое состояние, а затем спекаются. Эти процессы сопровождаются сложным комплексом химических реакций.

Смола выделяется на протяжении всего периода коксования. На начальной стадии из угольной массы выделяется первичная смола, содержащая преимущественно алифатические соединения. С повышением температуры нагрева начинается образование ароматических углеводородов. С дальнейшим повышением температуры появляются многокольчатые соединения. Например, образование нафталина и антрацена достигает максимума при 1000°C.

Каменноугольная смола является продуктом разложения первичной смолы, т.е. образуется за счет изменения первичной смолы под влиянием высоких температур. Выделение каменноугольной смолы из коксового газа происходит в несколько стадий. Первая – при охлаждении коксового газа в газосборнике надсмольной водой с 750°C до 80°C. Вторая – при охлаждении коксового газа в первичных газовых холодильниках. Каменноугольная смола выпускается в цехах улавливания коксохимических предприятий. Выделенная смола смешивается и направляется на дальнейшую переработку. На коксохимических предприятиях СНГ выход каменноугольной смолы от массы металлургического кокса колеблется в пределах 4-4,9%.

Каменноугольная смола представляет собой сложную смесь органических соединений. Главными компонентами являются углеводороды ароматического ряда и гетероциклические, серо-, кислород- и

азотсодержащие соединения. По химическим свойствам все соединения смолы делятся на три группы: нейтральные, кислые и основные.

Нейтральные соединения в смоле представлены в основном производными одноядерных углеводородов, двухядерными и многоядерными углеводородами и их производными. Главными представителями являются *нафталин* $C_{10}H_8$, *антрацен* $C_{14}H_{10}$, *хризен* $C_{18}H_{12}$. Заметными спутниками ароматических углеводородов являются также многоядерные гетероциклические соединения – *индол*, *карбазол*, *бензокарбазол* и др. Из неопределенных соединений в смоле содержатся *стирол*, *инден*, *кумарол* и их производные.

Серосодержащие соединения в смоле представлены *тиофеном* C_4H_4S , *тионафтенем* C_8H_6S (и их метилированными производными), дифенилсульфидом, анбензтионафтенем и пр. Основная масса этих соединений сосредоточена в поглотительной, нафталиновой и антраценовой фракциях. Однако их выделение при фракционировании не представляется возможным из-за близости температур кипения углеводородов и серосодержащих соединений. Большинство из них является нежелательной примесью в продуктах переработки смолы, и поэтому выделяются из фракций или технических продуктов химической очисткой или другими методами. Наиболее трудноудаляемым соединением является тионафтен.

Общее содержание нейтральных соединений в смоле достигает 42-43%. Наиболее ценными веществами из них являются нафталин и антрацен, которые выделяются из смолы соответственно в виде нафталиновой и антраценовой фракций. Кристаллический нафталин отделяют от примесей центрифугированием, очищают промывкой H_2SO_4 (от тиофена) и разбавленной щелочью (от фенола), перегоняют.

Кислая часть смолы представлена соединениями, содержащими кислород в боковой цепи: *фенол* C_6H_5OH , *крезолы* $C_6H_4CH_3OH$, *ксиленолы* $C_6H_3(CH_3)_2OH$ и многоядерные фенолы, общее содержание которых достигает 1,2-2%. Наибольшую ценность представляют фенол и *о*-, *п*-, *м*-крезолы. Основная часть этих соединений выделяется из смолы в виде фенольной фракции, остальная часть распределяется по другим фракциям. Фенолы из фракций выделяются обработкой их раствором щелочи с получением фенолятов.

Основными свойствами обладают *азотсодержащие соединения* смолы – *пиридин* (C_5H_5N), *хинолин* (C_5H_7N) и их производные, а также высококипящие основания. Общее содержание оснований в смоле достигает 0,8-1,2%. При фракционировании смолы они распределяются по фракциям в зависимости от температуры кипения. Выделение оснований из фракций и масел осуществляется при обработке их серной кислотой.

Приблизительно 50% смолы составляет некипящая фракция – пек, представляющий собой смесь поликонденсированных полициклических ароматических углеводородов и продуктов их полимеризации.

Процесс переработки каменноугольной смолы осуществляется в смолоперерабатывающих цехах коксохимических предприятий (в СНГ имеется 16 действующих цехов) и включает следующие основные стадии:

- подготовка смолы к переработке;
- окончательное обезвоживание;
- ректификация (или дистилляция) с получением фракций;
- переработка фракций;
- химическая очистка фракций и масел от фенолов и пиридиновых оснований;
- обработка среднетемпературного пека;
- получение высокотемпературного пека и его коксование;
- получение очищенного нафталина, антрацена и др. продуктов.

Смола из цеха улавливания поступает на склад по трубопроводу в одно из наземных хранилищ. В смолоперерабатывающие цехи смола поступает с содержанием влаги до 4% и золы до 0,1%. Такая смола требует дополнительной обработки (очистки от воды, золы и растворенных в ней солей). Склады смолоперерабатывающих цехов, необходимые для приема и хранения смолы, обеспечивают постоянство ее состава и частичное ее обезвоживание, обессоливание и обеззоливание.

На складе устанавливают не менее четырех резервуаров, расположенных в каскадном порядке. При этом предусматриваются наземные и подземные хранилища, сборники воды и масел. Наземные хранилища представляют собой отдельные резервуары емкостью до 3000 м³, оборудованные нижними (выдвижными) подогревателями для подогрева смолы до 70-80°С. В верхней части каждого резервуара предусмотрен коллектор для периодического спуска самотеком отстоявшейся надсмольной воды.

Смолоперерабатывающие цеха на предприятиях СНГ работают практически по одной и той же схеме, предусматривающей фракционирование смолы при ее однократном испарении в трубчатом агрегате непрерывного действия, снабженном одной или двумя ректификационными колоннами. На большинстве крупных предприятий проектная мощность смолоперерабатывающего цеха составляет 200 тыс. т смолы в год.

Разделение смолы на фракции осуществляется методом ректификации в трубчатых установках непрерывного действия. В зависимости от совершенства применяемой ректификационной аппаратуры и установленного технологического режима получают определенный количественный выход фракций и различное их качество.

В отличие от ректификации сырого бензола, которое осуществляется по принципу последовательного испарения его отдельных компонентов, при ректификации каменноугольной смолы используется принцип однократного испарения и фракционной конденсации.

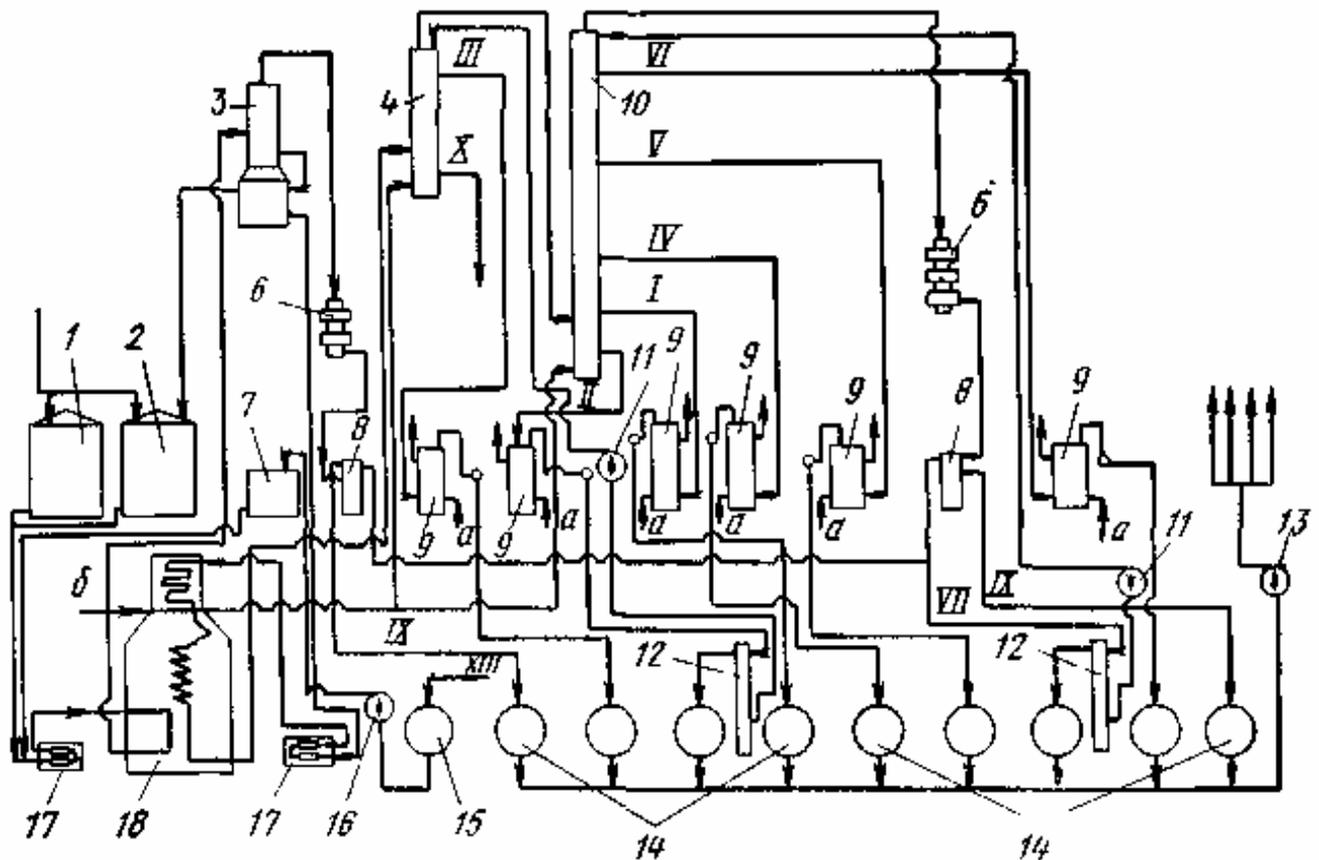
Однократное испарение заключается в том, что смолу быстро нагревают в змеевиках трубчатой печи до заданной температуры. При этом на протяжении всего времени подогрева смолы пары от жидкости не отделяются.

По окончании подогрева смола из змеевика поступает в испаритель, в котором в результате резкого снижения давления пары сразу отделяются от жидкости.

Пары образовавшегося дистиллята из испарителя поступают в ректификационную колонну, где конденсируются в зависимости от их температуры кипения с получением узких фракций. Таким образом, в ректификационной колонне протекает фракционная конденсация. Сначала, снизу колонны, конденсируются высококипящие фракции – антраценовая, затем поглотительная, нафталиновая (так называемое нафталиновое масло, $T_{\text{кип.}} - 210-220^{\circ}\text{C}$), феноловая, которые в жидком виде боковым отбором выводятся из колонны. В парообразном состоянии из верхней части колонны выводится легкая фракция.

В настоящее время большое распространение получила схема, в которой ректификация испаряемой части смолы осуществляется в одноколонном агрегате (рисунок 1).

Рисунок 1: Схема ректификации каменноугольной смолы в трубчатом агрегате с одной колонной



I, II, III – антраценовые фракции; IV – поглотительная фракция; V – нафталиновая фракция; VI – фенольная фракция; VII – легкое масло; VIII – раствор соды; IX – аммиачная вода; X – пек; а – вода на охлаждение; б – перегретый пар

1, 2 – расходные хранилища; 3 – испаритель первой ступени; 4 – испаритель второй ступени; 6 – конденсатор-холодильник; 7 – смеситель; 8 – сепаратор; 9 – холодильник; 10 – ректификационная колонна; 11, 13, 17 – насосы; 12 – рефлюксный бачок; 14, 15 – сборники; 18 – трубчатая печь

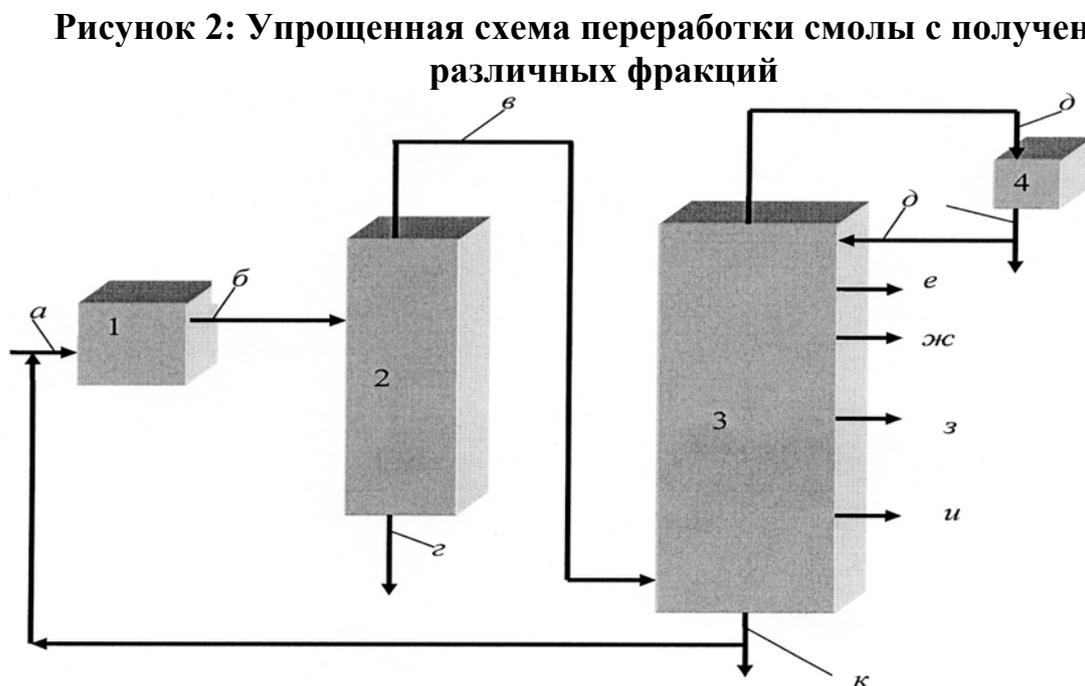
Источник: обзор научно-технической литературы

Установка снабжена трубчатой печью производительностью 200 тыс. т смолы в год с излучающими стенками из беспламенных панельных горелок системы "Гипронефтемаш" и экраном двухстороннего освещения. Ректификационная колонна имеет по сравнению с фракционной (в агрегатах с двумя колоннами) большее число тарелок для разделения паров дистиллята на пять жидких фракций и пары легкого масла. По такой схеме получают три антраценовые фракции. Переход к одноколонным агрегатам упростил аппаратное оформление установок, улучшил ректификацию испаряемой части смолы.

Установки с трубчатой печью характеризуются рядом важных преимуществ, к числу которых относится:

- высокая производительность и компактность;
- малая площадь установки;
- постоянство режима и сокращение периода термического воздействия на смолу, приводящее к повышению выхода фракций;
- возможность регулирования и управления процессом;
- меньшая пожароопасность, так как в зоне нагрева одновременно находится во много раз меньше смолы, чем при установках периодического действия (при той же производительности).

Упрощенная схема переработки смолы с получением различных фракций представлена на рисунке 2.



1- трубчатая печь; 2 – испаритель; 3 – фракционная колонна; 4 – конденсатор; а – обезвоженная смола; б – паросмоляная эмульсия; в- пары фракций смолы; г – каменноугольный пек; д – легкое масло; е- фенольная фракция; ж – нафталиновая фракция; з – поглотительная фракция; и – первая антраценовая фракция; к – вторая антраценовая фракция.

Источник: обзор научно-технической литературы

Общее число тарелок типового одноколонного ректификационного агрегата составляет 48-59. Пары из испарителя поступают в нижнюю часть колонны между 3-й и 4-й тарелками. Первую антраценовую фракцию отбирают с 9-11-й тарелок, поглотительную – с 15-23-й тарелок, нафталиновую – с 27-33-й тарелок, фенольную – с 47-51-й.

В таблице 1 приведены сведения о качестве и выходах фракций, получаемых на типовых установках. Как видно, наиболее многотоннажным продуктом переработки каменноугольной смолы является каменноугольный пек, его выход от массы смолы составляет до 60%.

Таблица 1: Средние показатели выхода фракций при ректификации каменноугольной смолы

Фракция	T _{отбора} , °C	Выход фракции, %	Содержание во фракциях, %		Степень извлечения, %	
			нафталин	фенолы	нафталин	фенолы
Легкая	До 170	0,6	2,0	0,5	0,12	0,17
Фенольная	170-210	1	18	38	4,51	52,28
Нафталиновая	210-230	10	82	6	82,19	33,01
Поглотительная	230-300	10,8	8	1,5	7,62	7,84
I Антраценовая	300-360	9,1	2,5	0,7	4,36	6,7
II Антраценовая	310-440	8,4	1,5	–	1,2	–
Пек	–	54,6-60	–	–	–	–

Источник: обзор научно-технической литературы

Полученные при ректификации смолы фракции подвергаются переработке для выделения содержащихся в них индивидуальных продуктов. Нафталин получают из нафталиновой и фенольной фракций.

На коксохимических предприятиях России и Украины в основном получают концентрированные **нафталиновые фракции** с содержанием нафталина 79-88%. В этой фракции присутствует значительная часть фенолов и хинолиновых оснований, поэтому из нафталиновой фракции выделяют все три группы продуктов. После извлечения фенолов и оснований содержание нафталина в оставшейся нейтральной части нафталиновой фракции увеличивается до 90-91%. Из других соединений в этой фракции присутствуют метилнафталины, дурол, изодурол, пренитол, тетралин, додекан, 4-метиленден, индол, ацетофенон, фенилэтилкетон, 5- и 6-метилкумароны, диметилкумароны, бензонитрил, тионафтен. Содержание последнего зависит от содержания серы в исходных углях, чем и определяются различия в составе нафталиновой фракции, выделенной из смолы при коксовании донецких и кузнецких углей (содержание серы, соответственно, 2,05-2,13 и 0,52-0,56%). В таблице 2 приведен состав нафталиновых фракций некоторых заводов СНГ.

Таблица 2: Состав нафталиновых фракций некоторых заводов СНГ

Завод	Источник сырья	Содержание компонентов во фракции, %			
		нафталин	тионафтен	основания	индол
"Авдеевский КХЗ", Украина	Смола из углей Донбасса	82-85	3,6-3,9	1,1-1,4	0,2-0,3
"Северсталь", РФ	Смола из углей Печерского бассейна	83-87	2,4-2,6	2,3-2,5	–
"Нижнетагильский металлургический комбинат", РФ	Смола из углей Кузбасса	85-87	1,2-1,3	2,4-2,7	0,6
КХП "Фенольный завод" НПО "Инкор и К ^о ", Украина	Масла после отделения нафталина кристаллизацией	79-81	5,5-5,9	1-1,3	0,02

Источник: обзор научно-технической литературы

В **фенольной фракции** содержится 25-35% фенолов, 15-30% нафталина, 14-19% индена, 11-12% бензольных углеводородов. Она используется как сырье для получения фенола, азотистых оснований и нафталина. Смесь фенолов используется для получения фенолформальдегидных смол, ядохимикатов, дезинфицирующих средств. Обесфеноленная фенольная фракция находит применение при изготовлении технических масел различного назначения.

Легкая фракция близка по составу тяжелому бензолу, поэтому обычно передается в цех ректификации бензола для совместной переработки.

Поглотительная фракция преимущественно используется для приготовления поглотительного масла, которое получают после отмывки фракции от фенолов. Поглотительное масло используют в качестве поглотителя бензольных углеводородов из коксового газа, а также для приготовления технических масел, получения высококипящих фенолов и тяжелых пиридиновых оснований – хинолина, изохинолина, их гомологов.

В настоящее время единственным продуктом переработки **антраценовой фракции** в промышленном масштабе в России является антрацен, попутно могут быть выделены некоторые количества карбазола и фенантрена. Кроме того, сырой антрацен без переработки применяют в дорожном строительстве и как компонент низкосортных топлив.

Следует отметить тенденцию расширения возможностей по углубленной переработке каменноугольной смолы и открытие новых областей применения получаемых при этом продуктов. Поэтому роль каменноугольной смолы как сырьевого источника будет возрастать.

Совершенствование существующих схем ректификации каменноугольной смолы предусматривает:

- использование тепла фракций и пека для предварительного подогрева смолы;

- осуществление подвода дополнительного тепла в колонны (подачей горячего орошения и рециркуляцией теплоносителя), что позволит сосредоточить в нафталиновой фракции до 90% нафталина и улучшить качество поглотительной и антраценовой фракций;
- применение усовершенствованных тарелок;
- снижение расхода острого пара;
- применение двухкратного испарения смолы (на первой и на второй ступенях нагрева смолы под атмосферным или повышенным давлением).

I.2. Производство кристаллического нафталина

Чистый нафталин является продуктом дальнейшей переработки технического прессованного нафталина или концентрированной нафталиновой фракции. На отечественных коксохимических заводах получение очищенного нафталина осуществляется методом ректификации и сублимации. Наличие в техническом нафталине и нафталиновой фракции различных примесей, способных образовывать с нафталином смешанные кристаллы, азеотропные смеси, комплексные соединения, не позволяют получить глубоко-очищенный нафталин только путем ректификации.

Поэтому технология очистки нафталина от примесей сочетает химические процессы и ректификацию. Цель такой очистки заключается в получении продукта, содержащего не менее 99% основного вещества – нафталина.

В качестве реагентов для химической очистки нафталина применяют серную кислоту, формалин, хлористый алюминий, металлический натрий, хлор, водород и др. Так как наиболее трудноудаляемой примесью является тионафтен, для его выделения выбирается реагент, отличающийся достаточной избирательностью к последнему.

В промышленности наибольшее применение получили сернокислотный и формальдегидный методы.

Очистка технического нафталина (или нафталиновой фракции) **сернокислотным методом** основана на различии в скорости сульфирования нафталина и тионафтена с помощью 93-94%-ной серной кислоты с образованием тионафтен- и нафталинсульфокислот. При очистке протекают следующие процессы:

- а) основной – сульфирование тионафтена;
- б) побочные – сульфирование нафталина, конденсация непредельных и других соединений с образованием сложных веществ; окисление органических соединений при восстановлении серной кислоты до SO_2 ; растворение продуктов реакции в углеводородном или в кислотном слое.

Из продуктов реакций в углеводородном слое (нафталине) растворяются сульфокислоты. Продукты конденсации растворяются в серной кислоте.

Процесс сернокислотной очистки технического нафталина (или фракции) включает такие операции:

- обработка нафталина концентрированной кислотой;
- промывка продукта водой и обработка 13-14%-ным раствором щелочи.

В процессе сернокислотной очистки из нафталина выделяются пиридиновые основания и фенолы.

Промывка мытого нафталина раствором щелочи (13-14%-ным) необходима для нейтрализации и удаления примесей, кипящих выше 245°C . При промывке нафталина водой и щелочным раствором растворяются сульфокислоты, оставшиеся в мытом нафталине. Содержание их в промытой воде может составлять 10-15%.

Очистка нафталинсодержащего сырья может осуществляться в установках периодического и непрерывного действия. В установках непрерывного действия обеспечивается достаточный массообмен, что снижает потери продуктов и улучшает его качество.

Очистка нафталина концентрированной серной кислотой представляет сложный процесс, протекание которого зависит от многих факторов и, в первую очередь, от количества и концентрации кислоты и времени контакта. Основными показателями процесса являются: глубина очистки, расход серной кислоты и потери нафталина. На новых заводах при сернокислотной очистке прессованного нафталина расход серной кислоты составляет 12-15% (по массе). Отходы производства – кислая смолка – подвергаются утилизации. Потери нафталина на стадии очистки достигают 7-10% (от ресурсов). Показателем степени очистки служит температура кристаллизации нафталина.

После сернокислотной очистки нафталин подвергают ректификации, при которой получают сорта чистого нафталина (первый, второй и третий) и кубовые остатки. Последние используют для получения сублимированного нафталина или возвращают в нафталиновую фракцию перед ее кристаллизацией и прессованием.

Более эффективным реагентом для очистки нафталина является формальдегид (CH_2O). **Формальдегидный метод** очистки нафталина в кислой среде был разработан сотрудниками Украинского государственного научно-исследовательского углехимического института (УХИНа) и фенольного завода и с некоторыми видоизменениями успешно применяется в производстве.

Применение формальдегида основано на различии в скоростях реакции конденсации формалина с нафталином и тионафтенем.

Процесс формальдегидной очистки ведется в присутствии 90-94%-ной серной кислоты, которая необходима для конденсации непредельных соединений, содержащихся в техническом нафталине. Образующиеся смолы хорошо растворяются в серной кислоте и поэтому легко удаляются с отработанной серной кислотой. В процессе очистки происходит частичное сульфирование нафталина и тионафтена. Но в связи с тем, что расход кислоты небольшой, эта реакция существенно не влияет на выход нафталина. Серная кислота каталитически воздействует на реакцию конденсации тионафтена.

Продукты реакции конденсации тионафтена растворяются в нафталине и выделяются при ректификации в виде кубовых остатков. Этим формальдегидный способ отличается от сернокислотного, при котором тионафтен выводится в виде сульфокислот с промывными водами. Такое действие реагентов обуславливает отдельный порядок ввода серной кислоты и формальдегида в расплавленный нафталин.

Как и при использовании сернокислотного метода очистки, очищенный нафталин подвергают ректификации для получения чистого нафталина (первого, второго или третьего сорта) и кубовых остатков.

Достоинства формальдегидного способа: более глубокая степень очистки нафталина; большой выход кристаллического нафталина;

возможность применения технических сортов нафталина с низкой температурой кристаллизации, что повышает степень извлечения нафталина из смолы; возможность использования технического нафталина с повышенным содержанием серы (0,6-0,8%); снижаются потери нафталина.

Применение формальдегида для очистки нафталина не исключило стадию сульфирования, хотя расход серной кислоты снижен до 5-6%; температура кристаллизации очищенного нафталина 80,2°C.

Таким образом, этим методам присущи общие недостатки: сложность аппаратурного оформления, трудоемкость, наличие токсичных отходов, загрязняющих окружающую среду, большие потери нафталина (до 7-11%), процесс трудно поддается автоматизации.

Перспективным методом, позволяющим получить глубокоочищенный нафталин, является *каталитическая гидроочистка*.

Сырьем для процесса является непосредственно нафталиновая фракция, прошедшая предварительное обесфеноливание и обеспиридинование. Технологический процесс протекает в две стадии: гидрокрекинг и ректификация, минуя производство технического нафталина. Гидроочистка обеспечивает переработку сырья с повышенным содержанием тионафтена и получение высоких выходов нафталина от ресурсов, исключает образование не утилизируемых отходов, уменьшает количество вредных выбросов в окружающую среду и создает основы для централизации производства. Глубокоочищенный нафталин можно получить методом противоточной жидкостной экстракции нафталиновой фракции, который позволяет получить нафталин, температура кристаллизации которого 80,2°C, с содержанием тионафтена (бензотиофена) до 0,3% из высокосернистого сырья с выходом продукта до 97,7% от ресурсов. Вторым продуктом процесса является концентрат бензотиофена с содержанием его 11%.

Для очистки технического нафталина с высоким содержанием сернистых соединений целесообразно использовать безводный $AlCl_3$. Небольшие количества этого реагента позволяют эффективно очистить технический нафталин от индола, хинолина и регулировать остаточное содержание в нем тионафтена до норм, предъявляемых при использовании нафталина в производстве фталевого ангидрида и для синтеза.

Помимо получения нафталина из каменноугольной смолы, его получают также *из нефти* при переработке масла, получаемого каталитическим риформингом бензина. Масло, содержащее нафталин и алкилнафталины, перегоняют, подвергают гидродеалкилированию при 700°C под давлением (1-5 МПа) или при 550-650°C в присутствии смеси оксидов Со и Мо. Сырой нафталин перегоняют.

Следует отметить, что еще совсем недавно коксохимический нафталин полностью покрывал все потребности в нем промышленности. Однако в настоящее время с повышением требований к чистоте выпускаемого промышленностью нафталина в мире растет производство нефтяного

нафталина, который легко выделяется в чистом виде, имеет технические и экономические преимущества по сравнению с нафталином коксохимическим.

Однако содержание нафталина в нефтях довольно низкое (до 6%). Поэтому в последнее время интенсивно разрабатываются технологические процессы получения нафталина из нефтяных фракций, содержащих его алкилзамещенные гомологи. Содержание их в нефтях в 1,5-5,3 раза больше содержания нафталина. Получение нафталина каталитическим dealкилированием его гомологов является весьма перспективным процессом. По-видимому, в качестве сырья для этого процесса, кроме узких фракций керосина, можно использовать и более высококипящие фракции нефтей и нефтепродуктов, богатые ди- и триалкилзамещенными нафталинами.