

**С.Е. Уханов, В.Г. Рябов, С.С. Галата**

Пермский государственный технический университет

**В.А. Няшин**

ООО «Пермнефтегазпереработка»

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОЦЕССА  
ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ ШФЛУ В СОСТАВЕ ОДОРАНТОВ  
ПРИРОДНОГО ГАЗА**

*Приведены результаты экспериментов по определению возможности использования сераорганических соединений, образующихся в качестве побочного продукта в процессе демеркаптанализации широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), для создания одорантов природного газа.*

Выбран наиболее приемлемый метод получения одоранта из отходов процесса демеркаптанализации ШФЛУ, разработаны предложения по созданию технологической схемы производства одоранта.

Природный газ (метан) и сжиженные газы (пропан-бутановая фракция), широко применяемые на промышленных объектах и в быту, в случае утечки могут вызывать у людей серьезные отравления и, кроме того, при определенных концентрациях создают взрывоопасную среду. В связи с этим возникает потребность оперативного выявления наличия газа в окружающем воздухе без применения специальных технических устройств.

Традиционно в России и за рубежом эту проблему решают путем добавления в газ веществ, имеющих резко выраженный запах, присутствие которого должно означать наличие утечек в системах газопровода или газового оборудования. Такие вещества, придающие газу специфический запах, называются одорантами, а процесс их ввода в поток газа – одоризацией газа.

В России для одоризации газа вот уже четверть века используется одорант СПМ (смесь природных меркаптанов), выпускаемый Оренбургским газоперерабатывающим заводом. Однако он далеко не в пол-

ной мере отвечает многочисленным и разнообразным требованиям, предъявляемым к одорантам бытового газа. Кроме того, сырье для его производства является ограниченным, а потому дефицитным, а само производство – весьма энергоемким. В силу этого цена одоранта СПМ весьма высока, а перспектива его дальнейшего многолетнего производства ставится под сомнение.

В то же время на предприятиях нефтегазового комплекса при переработке углеводородного сырья образуется достаточно большое количество органических соединений серы, обладающих сильным специфическим запахом. Эти соединения могли бы послужить основой для создания новых одорантов, однако в настоящее время считаются отходами производства и за редкими исключениями, как правило, уничтожаются.

В ООО «Пермнефтегазпереработка» на установке демеркаптанизации широкой фракции легких углеводородов (ДМК ШФЛУ) извлекаемые из углеводородного сырья меркаптаны последовательно превращаются в меркаптиды и дисульфиды. Смесь диалкилдисульфидов в виде раствора в гексан-гептановой фракции является побочным продуктом и не находит рационального практического применения.

Поскольку меркаптаны, меркаптиды и дисульфиды, являющиеся отходами демеркаптанизации ШФЛУ, обладают сильным устойчивым запахом, возникло предложение использовать их для приготовления собственного одоранта. В случае получения положительного результата следовало ожидать снижения затрат на приобретение одоранта на внешнем рынке путем его замещения на одорант собственного производства. Кроме того, решалась экологическая проблема утилизации токсичных отходов.

Исследования по определению возможности выделения одоранта из смеси сераорганических соединений и установлению его основных характеристик проводились в двух направлениях:

- 1) экспериментальная проработка возможности и целесообразности выделения смеси меркаптанов из щелочного раствора меркаптидов;
- 2) изучение возможности выделения концентрата дисульфидов из дисульфидного масла и оценка перспективы использования дисульфидного концентрата в составе многокомпонентного одоранта.

Для выделения смеси меркаптанов из меркаптидного щелочного раствора, образующегося на установке ДМК ООО «Пермнефтегазпереработка», была применена методика, используемая на Оренбургском

ГПЗ: десорбция меркаптанов при кипячении меркаптидного щелочного раствора с последующей конденсацией парогазовой смеси и отделением целевого продукта отстаиванием [1].

Перегонку щелочного раствора меркаптидов проводили в интервале температур 98–103 °С. Основная масса жидкости перегонялась при температуре 99–100 °С. Выше этой температуры начиналась кристаллизация щелочи и сильное вспенивание перегоняемой смеси. Наличие твердого осадка щелочи приводило к местным перегревам, сильным толчкам и резкому подъему температуры. Дальнейшая перегонка в таких условиях была сильно затруднена и небезопасна.

По результатам нескольких экспериментов, в среднем удавалось отогнать около 30–35 об.% взятого для перегонки меркаптидного раствора.

Отгон представлял собой мутную бесцветную эмульсию с сильным характерным запахом. После длительного отстаивания в делительной воронке эмульсия разделялась на нижний водный и верхний меркаптановый слой. Количество выделенных таким образом меркаптанов не превышало 0,3 мас.% от взятого для перегонки меркаптидного раствора.

Учитывая высокую растворимость низших меркаптанов в воде, можно было предположить, что некоторая их часть остается в водном слое и не извлекается при отстое эмульсии. Чтобы повысить выход меркаптанов, в ряде экспериментов в эмульсии перед отстаиванием растворяли хлористый натрий до насыщения. Однако высаливание не приводило к ожидаемому увеличению выхода целевого продукта.

Таким образом, можно констатировать, что для получения 1 кг меркаптанов необходимо переработать более 300 л щелочного раствора меркаптидов, испарив при этом около 100 л воды. Техническая реализация такого процесса не вызывает затруднений, однако его экономическая целесообразность ставится под сомнение.

В этой связи уместно заметить, что Оренбургский газовый конденсат по содержанию меркаптановой серы более чем в 12 раз превосходит сырье, поступающее на переработку в ООО «Пермнефтегазпереработка». При этом извлечение меркаптанов даже из такого богатого ими сырья является весьма дорогостоящим процессом.

В экспериментах по выделению концентрата дисульфидов из дисульфидного масла использовали раствор дисульфидов в гексангептановой фракции (ГГФ), образующийся на установке ДМК в качест-

ве побочного продукта. Первоначально стояла задача освободить дисульфиды от растворителя (ГГФ). Для этого дисульфидный раствор подвергали дробной перегонке, отбирая фракции с интервалами кипения 10–20 °С. Поскольку до недавнего времени все производители и потребители одоризационных смесей ориентировались на требования международного стандарта, рекомендующего в качестве одоранта применять летучие органические соединения серы с температурой кипения не выше 130 °С, именно эта температура была выбрана в качестве верхнего предела перегонки. Физико-химические характеристики выделенных фракций представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Физико-химические характеристики фракций раствора дисульфидов**

Номер фракции	Интервал температур кипения, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_D^{20}$	Выход, мас.%
1	60–70	0,689	1,3832	28,44
2	71–80	0,693	1,3890	23,85
3	81–90	0,707	1,3971	26,61
4	91–110	0,774	1,4112	11,93
5	111–130	0,816	1,4417	3,67
Остаток	>130	1,095	1,4852	3,67

В табл. 2 для сравнения приведены справочные данные углеводов и сераорганических соединений, которые, вероятнее всего, могли находиться в дисульфидном растворе и которые предполагалось выделить в процессе перегонки.

Сопоставляя экспериментальные (см. табл. 1) и справочные (см. табл. 2) данные, можно заключить, что полностью отделить смесь дисульфидов от растворителя (ГГФ) перегонкой не представляется возможным. Фракции 1–3, полученные в процессе перегонки, состояли в основном из углеводов, но содержали также и сернистые соединения, о чем говорит их завышенная плотность и показатель преломления. На присутствие в этих фракциях сераорганических соединений указывал и их характерный запах. Фракции 4 и 5, напротив, имели слишком низкие для дисульфидов значения плотности и показателя преломления, что говорит о том, что компоненты растворителя полностью не отгоняются от дисульфидов даже при 130 °С.

**Физико-химические характеристики углеводородов  
и дисульфидов**

Соединение	Температура кипения, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления $n_D^{20}$	Содержание серы, мас. %
Пентан	36,1	0,6262	1,3577	–
Гексан	68,7	0,6594	1,3754	–
Гептан	98,4	0,6838	1,3876	–
Диметилдисульфид	109,7	1,057	1,5259	68,09
Метилэтилдисульфид	131,6	1,022	1,5146	59,26
Диэтилдисульфид	154,1	0,993	1,5060	52,46
Этилпропилдисульфид	173,7	0,9746	1,5019	47,06
Этилизопропилдисульфид	165,5	0,9661	1,4988	47,06
Дипропилдисульфид	195,8	0,9598	1,4980	42,67

Поскольку не удалось полностью отогнать растворитель от смеси дисульфидов, а при перегонке до 130 °С вместе с растворителем мог отгоняться и диметилдисульфид (температура кипения 109,7 °С), было решено отгонку растворителя ограничить температурой не выше 105 °С, с тем, чтобы получить концентрат с минимальными потерями дисульфидов.

Результаты перегонки раствора дисульфидов в ГГФ и физико-химические показатели отгона и дисульфидного концентрата представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты перегонки дисульфидного раствора**

Показатели	Исходная проба	Отгон (фракция 65–105 °С)	Остаток (концентрат дисульфидов)
Содержание в пробе, об. %	100	84,0	16,0
Содержание в пробе, мас. %	100	80,2	19,8
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,736	0,705	0,902
Показатель преломления	1,4045	1,3916	1,4752
Содержание серы, мас. %	8,360	2,160	40,798
Содержание меркаптанов, мас. %	Нет	Нет	Нет

Как и в предыдущем случае, основная масса растворителя отгонялась от смеси дисульфидов при температуре до 105 °С. При этом некоторая относительно небольшая часть высококипящих компонентов

ГГФ оставалась в составе дисульфидного концентрата. Одновременно с этим определенная часть низкокипящих дисульфидов (в основном диметилдисульфид) отгонялась вместе с растворителем, на что прямо указывал характерный запах растворителя после перегонки и данные его анализа на серу.

Смесь меркаптанов, выделенная из щелочного раствора меркаптидов, и концентрат дисульфидов, полученный разгонкой раствора дисульфидов в ГГФ, были испытаны в качестве одорантов углеводородных газов на интенсивность и стойкость запаха. Испытания проводились по ГОСТ 22387.5–77 камерным методом.

Для своевременного принятия мер по предотвращению аварийных ситуаций в случае утечек природный газ должен обнаруживаться по запаху при его содержании в воздухе не более 20 % от нижнего предела взрываемости. Исходя из этого требования, процесс одоризации должен обеспечивать такое содержание одоранта в газе, чтобы человек с нормальным обонянием мог обнаружить запах при объемной доле газа в воздухе, равной 1 %. Количественное содержание одоранта в подаваемом потребителю газе нормируется в зависимости от химического состава используемой одоризационной смеси. В соответствии с Положением по технической эксплуатации газораспределительных станций магистральных газопроводов (ВРД 39-1.10-069–2002), для этилмеркаптана норма ввода составляет 16 г (19,1 см<sup>3</sup>) на 1000 м<sup>3</sup> газа, приведенного к нормальным условиям, или 16 мг в 1 м<sup>3</sup> газа. Норма ввода многокомпонентного одоранта СПМ в России такая же, как и для этилмеркаптана, – 16 мг на 1 м<sup>3</sup> газа, приведенного к нормальным условиям.

В патентной литературе [2–4] с целью получения более достоверных результатов об интенсивности и стойкости запаха испытания одорантов проводят при норме одоризации, большей и меньшей, чем принято для природного газа, а именно 10 и 20 мг/м<sup>3</sup>. Эти же нормы одоризации использовались при испытании одорантов на основе меркаптанов и дисульфидов, образующихся на установке ДМК ООО «Пермнефтегазпереработка».

Результаты испытаний одорантов представлены в табл. 4. В этой же таблице для сравнения приведены результаты определения интенсивности и стойкости запаха этилмеркаптана и Оренбургского одоранта СПМ.

## Результаты камерных испытаний одорантов

№ п/п	Состав одоранта	Норма одоризации, мг/м <sup>3</sup>	Интенсивность запаха, баллы		
			в начале испытаний	через 1 мин	через 2 мин
1	Смесь меркаптанов	10	3,6	2,8	2,2
		20	3,8	2,8	2,2
2	Концентрат дисульфидов	10	2,2	2,0	1,6
		20	3,0	2,2	2,2
3	Смесь меркаптанов 50 об.%; концентрат дисульфидов 50 об.%	10	3,2	3,0	2,2
		20	3,6	3,2	2,6
4	Одорант СПМ по ТУ 51-81-88	10	3,7	2,7	1,8
		20	4,3	3,3	2,2
5	Этилмеркаптан	10	2,8	1,8	1,3
		20	3,6	2,7	1,6

Как следует из приведенных данных, выделенная из меркаптидного раствора смесь меркаптанов показала высокую интенсивность, но низкую стойкость запаха. Концентрат дисульфидов, выделенный из раствора дисульфидов в ГГФ, напротив, продемонстрировал более низкую интенсивность, но достаточно высокую стойкость запаха. Согласно ГОСТ 22387.5–77, запах считается достаточным, если средняя оценка интенсивности в начале испытаний и через 1 мин будет не ниже 3 баллов. Ни смесь меркаптанов, ни концентрат дисульфидов при выбранной норме одоризации этому показателю не соответствуют. Однако одорант, составленный из равных объемных частей меркаптанов и дисульфидов, полностью соответствовал требованиям стандарта, по органолептическому воздействию не уступал одоранту СПМ и значительно превосходил этилмеркаптан.

В патентно-технической литературе [2, 3] описаны примеры синергизма меркаптанов и дисульфидов, т.е. явления, при котором соединения разных классов усиливают свойства друг друга. Отмечается, что даже небольшая добавка меркаптанов значительно повышает интенсивность запаха дисульфидов, сохраняя на достаточно высоком уровне присущую дисульфидам стойкость запаха.

Интересно отметить, что характер запаха одорантов, содержащих только смесь меркаптанов (№1 в табл. 4) или только дисульфидный концентрат (№ 2), испытатели оценивали по-разному. В числе оценок

были такие: «запах маринованной капусты», «запах новой автопокрышки», «запах растворителя», «запах аммиака». Только 10 % испытателей отметили, что запах похож на «запах газа на кухне».

При оценке запаха одоранта на основе смеси меркаптанов и концентрата дисульфидов при их совместном присутствии (№3) большинство испытателей определили его как «запах меркаптана» или «запах одорированного газа». Иными словами, запах одоранта на основе меркаптанов и дисульфидов четко ассоциировался у испытателей с утечкой бытового газа.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на основе отходов процесса демеркаптанализации легкого углеводородного сырья, образующихся на установке ДМК ООО «Пермнефтегазпереработка», возможно создание одоранта для природного и попутного газа, хотя и отличного от одоранта СПМ, но не уступающего по органолептическому воздействию одорантам, применяемым в России в настоящее время.

Тем не менее низкое содержание меркаптанов в поступающем на установку ДМК ООО «Пермнефтегазпереработка» газовом сырье делает их извлечение из меркаптидного раствора экономически нецелесообразным.

В связи с этим были проведены одоризационные испытания смесей, содержащих дисульфидный концентрат, полученный с установки ДМК, и одорант СПМ Оренбургского производства. Результаты испытаний таких одоризационных смесей приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Результаты камерных испытаний смесей одоранта СПМ  
и концентрата дисульфидов**

№ п/п	Состав одоранта	Норма одоризации, мг/м <sup>3</sup>	Интенсивность запаха, баллы		
			в начале испытаний	через 1 мин	через 2 мин
1	Одорант СПМ 50 %; концентрат дисульфидов 50 %	10	4,0	3,4	3,0
		20	4,0	3,5	3,0
2	Одорант СПМ 30 %; концентрат дисульфидов 70 %	10	3,5	2,4	1,6
		20	3,6	3,0	2,5
3	Одорант СПМ 10 %; концентрат дисульфидов 90 %	10	2,8	2,4	1,6
		20	3,2	2,9	2,4
4	Одорант СПМ 100 %	10	2,8	2,6	2,2
		20	3,8	2,8	2,2
5	Концентрат дисульфидов 100 %	10	2,2	2,0	1,8
		20	3,0	2,2	2,2



Полученные данные свидетельствуют, что добавка к концентрату дисульфидов лишь 10 % одоранта СПМ уже позволяет получить продукт, превосходящий Оренбургский одорант по стойкости запаха, хотя и несколько уступающий ему по интенсивности запаха. При смешении одоранта СПМ и концентрата дисульфидов в равных соотношениях образуется одорант, значительно превосходящий по обоим показателям как исходный одорант СПМ, так и требования ГОСТ 22387.5–77.

На основании результатов проведенных исследований были разработаны предложения по созданию технологической схемы производства одоранта.

Во-первых, для отделения дисульфидов от раствора щелочи следует использовать не гексан-гептановую фракцию, а более легкокипящий растворитель, например, пентан-изопентановую фракцию. В этом случае дисульфидный концентрат может быть отделен перегонкой от растворителя практически полностью, с меньшими затратами энергии и без потери низших дисульфидов.

Во-вторых, одорант СПМ следует использовать для одоризации газа не в чистом виде, а в смеси с дисульфидным концентратом. При этом содержание дисульфидов в смеси может достигать 50–70 %.

Реализация этих предложений не потребует радикального изменения технологии или реконструкции оборудования установки ДМК и позволит в результате частичной замены дорогостоящего одоранта на отходы собственного производства как минимум вдвое снизить затраты на одоризацию газа.

### **Список литературы**

1. Анисонян А.А., Салтыкова Н.М., Жарова Л.А. Возможность получения меркаптанов из конденсата Оренбургского месторождения // Газовая промышленность. – 1971. – № 11. – С. 40–42.
2. Пат. 2009178 РФ, МПК С10L/00. Одорант для сжиженного углеводородного газа / Фахриев А.М., Латыпова М.М., Настека В.И. [и др.]. – Оpubл. 15. 03. 1994.

3. Пат. 2041243 РФ, МПК C10J/28. Одорант для природного газа / Фахриев А.М., Исмагилов Ф.Р., Латыпова М.М. – Оpubл. 09.08.1995.

4. Пат. 2051168 РФ, МПК C10J/28. Одорант для сжиженных углеводородных газов и способ его получения / Исмагилов Ф.Р., Казанцев А.В., Ахунов Р.Р. [и др.]. – Оpubл. 27. 12. 1995.

Получено 6.12.2010