

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Состав для локализации разлива одоранта**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки \_\_\_\_\_ 4 \_\_\_\_\_ курса \_\_\_\_\_ 431 \_\_\_\_\_ группы

направления \_\_\_\_\_ 18.03.01 «Химическая технология» \_\_\_\_\_

код и наименование направления, специальности

Института химии

Мамедова Зарифа Гюльмалиевна

Научный руководитель

\_\_\_\_\_ доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_ подпись, дата

\_\_\_\_\_ О. В. Бурухина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_ подпись, дата

\_\_\_\_\_ Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2025

## ВВЕДЕНИЕ

Природный газ не имеет ни цвета, ни запаха, поэтому обнаружить его утечку довольно трудно. Чтобы обезопасить транспортировку и использование газа, его одорируют, то есть придают голубому топливу специфический запах с помощью специальных компонентов. В качестве одорантов, как правило, применяются соединения с выраженными органолептическими свойствами, преимущественно серосодержащие органические вещества, включая различные производные меркаптанов. Несмотря на то, что тиолы целенаправленно добавляются в газ для обеспечения его запаха и своевременного обнаружения утечек, в случае выброса или разлива они представляют серьезную угрозу для экологической безопасности. Их высокая летучесть и способность проникать в почву и воду делают ликвидацию таких загрязнений особенно актуальной задачей.

Целью бакалаврской работы является разработка химического состава для локализации разлива одоранта на твердой поверхности и почве.

Бакалаврская работа изложена на 52 странице, состоит из введения, шести глав и заключения. Список используемых источников включает 29 наименования. Текст сопровождается 6 таблицами и 14 рисунками.

Бакалаврская работа состоит из шести глав: «Меркаптаны», «Физические свойства меркаптанов», «Химические свойства меркаптанов», «Демеркаптанализация», «Оборудование, методы и методики исследования», «Экспериментальная часть».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**1 Меркаптаны.** В мире существует множество химических соединений, которые играют важную роль в нашей повседневной жизни. Одним из таких соединений являются меркаптаны – органические соединения, содержащие в своей молекуле сульфгидрильную группу (-SH), и, имеющие общую формулу RSH, где R является углеводородным заместителем. Если R в общей формуле – алкильная или циклоалкильная группа, то тиолы называют тиоспиртами, если R – арильная группа, то тиофенолами. Их специфический и неприятный запах делает их незаменимыми в некоторых промышленных процессах.

Особенно важную роль меркаптаны играют в обеспечении безопасности при использовании природного газа. Благодаря своему резкому запаху, они добавляются в природный газ в качестве одорантов – веществ, которые придают газу характерный аромат. Это позволяет своевременно обнаруживать утечки газа, что имеет огромное значение для предотвращения аварий и сохранения жизней.

**2 Физические свойства меркаптанов.** Меркаптаны обладают рядом особенностей, отличающих их от других органических соединений. Одним из более заметных отличий является достаточно низкая температура кипения, в отличие от их соответствующих спиртов. Это обусловлено отсутствием водородных связей и электроотрицательностью серы, ведь в спиртах –ОН группа может образовывать водородные связи с соседними молекулами, что значительно повышает температуру кипения этих соединений. В свою очередь, в тиолах, где гидроксильная группа замещена сульфгидрильной, водородные связи не образуются так эффективно. Так как атом серы имеет более низкую электроотрицательность по сравнению с атомом кислорода, это снижает силу водородных связей и, как следствие, уменьшает температуру кипения меркаптанов. Такая разница в температурах кипения имеет значение для промышленного использования меркаптанов, например, при разделении в

процессе переработки углеводородов, а так же при их роли как индикатора утечек газа, где летучесть тиолов играет ключевую роль.

Следующий важной характеристикой является механизм расщепления связи между атомами серы и водорода по свободно-радикальному механизму, и ключевым параметром является энергия диссоциации между атомами, которая характеризует количество энергии, необходимое для разрыва этой связи. В меркаптанах атом серы соединен с атомом водорода с помощью относительно слабой связи, что обусловлено особенностями атомной орбитали серы. В различных условиях, например при нагревании, связь между атомом серы и водорода может легко разрываться, что приведет к образованию свободного радикала. Это, в свою очередь, запускает целый ряд химических реакций, а так же может влиять на их стабильность и взаимодействие с другими веществами. И это становится важным при рассмотрении меркаптанов как примесей, что существенно может изменить характеристики конечных продуктов.

**3 Химические свойства меркаптанов.** Химические свойства тиоспиртов обусловлены наличием в их молекуле сульфгидрильной группы, которая делает их активными участниками различных химических реакций. Благодаря высокой нуклеофильности атома серы, тиолы могут вступать в реакции с широким спектром химических соединений.

Одним из наиболее изученных химических свойств меркаптанов является их способность вступать в реакции с непредельными углеводородами, такими как алкены и алкины. Эти реакции могут протекать по различным механизмам, включая нуклеофильное и радикальное присоединение. Присоединение к ненасыщенным углеводородам часто происходит в условиях присутствия катализаторов и под воздействием температуры. Нуклеофильное присоединение происходит благодаря легкости разрыва S-H связи, что делает меркаптаны хорошими нуклеофилами. В таких реакциях, как правило, участвуют атомы углерода, которые имеют электронодефицитные заместители (например, двойная связь или электроноакцепторные группы). Продуктами таких реакций являются винилсульфиды, которые могут существовать в

различных изомерах, включая цис- и транс-формы. Это свойство широко используется для синтеза различных органических соединений. Радиальное присоединение тиолов к ненасыщенным углеводородам происходит под воздействием радикальных инициаторов, таких как пероксиды. Эта реакция характеризуется образованием радикала на атоме углерода и дальнейшим присоединением сульфгидрильной группы к активированному углеродному центру.

Меркаптаны легко окисляются, образуя дисульфиды – соединения, содержащие две сульфгидрильные группы, соединенные атомом серы. Окисление может происходить в присутствии кислорода или других окислителей, таких как пероксиды, а также в ходе каталитических процессов. Окисление часто используется в процессах демеркаптанизации для удаления меркаптанов из углеводородных фракций, например, в нефтехимической и газовой промышленности. При окислении тиоспирты превращаются в дисульфиды, которые обладают более низкой летучестью и меньшим запахом, что делает их менее опасными в промышленных процессах. Эта реакция может происходить как в присутствии кислорода воздуха, так и в специфических условиях, таких как наличие катализаторов или при определенной температуре.

Тиолы активно взаимодействуют с карбонильными соединениями, такими как альдегиды и кетоны, в присутствии кислых катализаторов. В результате таких реакций образуются тиокетали и тиоацетали – органические соединения, в которых атом серы замещает кислород в карбонильной группе. Эти реакции могут проходить как в газовой, так и в жидкой фазах, и находят применение в органическом синтезе для создания новых классов соединений. Помимо этого меркаптаны могут вступать в реакции с галогенами, образуя сераорганические галогениды. В этих реакциях атом серы взаимодействует с атомом галогена, что приводит к образованию новых органических сернистых соединений. Эти реакции могут происходить как в условиях сухого, так и в водном растворе, а также в присутствии катализаторов.

Тиоспирты, как слабые кислоты, могут вступать в реакции с различными кислотами, образуя соли. Например, при взаимодействии меркаптана с сильной кислотой, такой как серная или хлороводородная, может образовываться соль, которая может быть использована в качестве промежуточного продукта в органическом синтезе.

Также они обладают высокой склонностью к образованию комплексов с металлами, что делает их полезными в качестве реагентов для извлечения металлов или в аналитических методах. Природа таких реакций зависит от типа металла и условий реакции. Например, меркаптаны могут образовывать металлоорганические комплексы с переходными металлами, что используется в катализе или в процессе разделения металлов.

Помимо того, тиолы могут подвергаться дегидратации, особенно при высоких температурах, с образованием органических сульфидов. Эти реакции могут быть использованы для синтеза высокомолекулярных сераорганических соединений или для создания новых материалов с улучшенными свойствами.

**4 Демеркаптанализация.** Исходя из физико-химических свойств меркаптанов, таких как высокая летучесть, растворимость в органических растворителях и высокая реакционная способность, становится очевидным, что для эффективного контроля их содержания в газах необходимо использование специализированных методов очистки. Эти методы должны учитывать как особенности взаимодействия меркаптанов с окружающей средой, так и склонность к образованию нежелательных продуктов реакции, что требует применения технологически развитых подходов. Они обеспечат не только удаление меркаптанов, но и минимизацию их воздействия на эксплуатационные характеристики оборудования и экологические риски, а также улучшат характеристики углеводородных фракций, снижая негативное влияние на окружающую среду.

В настоящее время одним из эффективных способов очистки от меркаптанов является щелочные технологии, или метод щелочной очистки. Процесс основывается на смешении сырья с раствором щелочи под действием

катализатора. Результатом такой реакции являются растворимые в воде соли – тиолаты, которые могут быть легко удалены из исходной смеси, превращая их в менее токсичные и легко удаляемые вещества.

Основными преимуществами щелочной очистки являются высокая эффективность удаления тиолов, простота и дешевизна процесса, а также безопасность, так как продукты реакции не обладают резким запахом, характерным для исходных меркаптанов. Однако процесс имеет некоторые ограничения. Во-первых, после реакции необходимо нейтрализовать оставшиеся щелочные компоненты, что может потребовать дополнительных затрат. Также образующиеся тиолаты, хотя и растворимы в воде, могут загрязнять сточные воды, что потребует последующей очистки и строительства очистных сооружений, которые обладают достаточно низкой эффективностью. Кроме того, метод может быть менее эффективен при низких концентрациях тиолов или в случаях присутствия других веществ, которые могут ингибировать реакцию. Несмотря на эти ограничения, метод щелочной очистки активно применяется в промышленности, особенно для очистки природного газа, нефти и нефтепродуктов от серных загрязнителей.

Процесс, основанный на каталитическом окислении низкомолекулярных меркаптанов воздухом до дисульфидов, является одним из наиболее перспективных методов селективной демеркаптанализации газовых конденсатов. Этот процесс позволяет эффективно удалять серные загрязнители, такие как меркаптаны, из газовых смесей, с минимальными остаточными концентрациями (менее 5 ppm), что является высокоэффективным для промышленного использования.

Также существует технология очистки от меркаптанов, основанная на подаче суспендированного сырья с воздухом на катализатор MARC, температура протекания процесса находится в диапазоне от 40 до 50 °C. Довольно серьезным недостатком в данном процессе является продолжительное время контакта сырья с катализатором (около 2 часов), что значительно снижает производительность процесса.

Процесс демеркаптанализации, направленный на удаление серных соединений, таких как меркаптаны, из углеводородных смесей, часто начинается с сырья, представляющего собой смесь сернистых соединений, растворённых в углеводородах. На скорость и эффективность этого процесса значительное влияние оказывают различные физические воздействия, среди которых использование энергии ультразвуковых колебаний представляет собой перспективный метод. Применение ультразвука в демеркаптанализации основывается на его способности создавать колебания в молекулах и атомах. При частоте ультразвуковых волн, близкой к резонансным частотам атомов серы, происходит резкое усиление колебательных движений молекул. Когда энергия ультразвука превышает энергию химических связей в сернистых соединениях, например, в молекулах меркаптанов, это способствует их разрыву, что приводит к более эффективному отделению серных соединений от углеводородов.

Такой подход позволяет значительно повысить скорость реакции и улучшить очистку углеводородных фракций от серных примесей. Ультразвуковая энергия способствует увеличению скорости диффузии и улучшению контакта реагентов, что ускоряет процесс и повышает её эффективность. Применение ультразвука также может минимизировать необходимость в высоких температурах или использовании сильных химических реагентов, что делает процесс более экономичным и экологически безопасным.

После рассмотрения процессов окисления меркаптанов, важно также учитывать другие аспекты очистки и удаления сернистых соединений, такие как поглощение или связывания одоранта. Этот процесс играет ключевую роль в промышленности, где необходимо снизить концентрацию сернистых веществ в газовых и жидких потоках. Были рассмотрены различные патенты и из проведенных анализов следует, что основными направлениями исследований являются: использование различных способов очистки от метилмеркаптанов и этилмеркаптанов из жидких нефтяных фракций и газоконденсатов; повышение

производительности и эффективности установок очистки, а также снижение расходов реагентов и замена дорогостоящих активирующих добавок на дешевые, при этом не снижая степень очистки; снижение энергозатрат и повышение промышленной безопасности.

Один из наиболее перспективных подходов к решению проблемы поглощения легких меркаптанов представлен в патентах, которые касаются методов и составов для демеркаптанизации углеводородных смесей. Предлагается метод удаления меркаптанов из углеводородов с использованием реакции окисления. Этот процесс включает контакт углеводорода или смеси углеводородов, содержащих один или несколько меркаптанов, с системой, в состав которой входят трехвалентное железо, гетерополикислота с окислительно-восстановительными свойствами и вода. Гетерополикислота выбирается из соединений, которые соответствуют общей формуле  $H_nXV_yM(12-y)O_{40}$ , где «n» — целое число от 4 до 6, «X» — элемент, выбранный из группы, включающей фосфор (P) и мышьяк (As), «y» — целое число от 1 до 3, а M — молибден (Mo) или вольфрам (W). Окисление меркаптанов до соответствующих (ди)сульфидов происходит в процессе, основанном на окислительном воздействии трехвалентного железа. При этом трехвалентное железо восстанавливается до двухвалентного состояния, после чего происходит его повторное окисление до трехвалентного состояния в газовом потоке, содержащем кислород. Одновременно отделяется водная фаза от органической, что способствует разделению продуктов реакции. Конверсия трет-бутилмеркаптана в ходе процесса достигала 87%, при этом селективность получения ди-трет-бутилдисульфида составила 47%, а ди-трет-бутилсульфида — 53%.

Другим перспективным методом нейтрализации сероводорода и легких меркаптанов в углеводородных средах является использование аминок-альдегидных составов, а также их вариантов, содержащих гидроксид или карбонат щелочного металла и алифатический спирт. Эти составы находят применение в нефтяной, газовой, нефтегазоперерабатывающей и

нефтехимической промышленности, где они эффективно нейтрализуют сероводород и меркаптаны

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведенный анализ научной литературы в ходе бакалаврской работы показал, что меркаптаны играют важную роль в одоризации газа, но в случае чрезвычайных ситуаций необходимо локализовать разлитый одорант. Для этого в ходе работы рассмотрены различные исследования, посвящённые методам, реагентам и реакциям для поглощения меркаптанов.

Особое внимание уделено возможностям мгновенного обезвреживания меркаптанов. Это открывает возможности в минимизации последствий инцидентов, снижая риски для окружающей среды, производства и населения. Эффективная и оперативная система улавливания меркаптанов позволяет сделать технологию одоризации более безопасной, предсказуемой и контролируемой.