



Исследовательская группа

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

Обзор рынка дисульфидного масла в России

Демонстрационная версия

**Москва
август, 2012**

Содержание

Аннотация	6
Введение	7
1. Технология производства дисульфидного масла	9
и используемое сырьё.....	9
1.1. Способы производства дисульфидного масла	9
1.1.1. Окисление меркаптанов	10
1.1.2. Щелочная демеркаптанализация с регенерацией щелочи.....	12
1.1.3. Совмещенные процессы щелочной демеркаптанализации и окисления меркаптанов	13
1.2. Сырье для получения дисульфидного масла.....	20
2. Производство дисульфидного масла.....	22
2.1. Показатели качества дисульфидного масла	22
2.2. Текущее состояние потенциальных производителей дисульфидного масла	25
2.2.1. ООО "Газпром добыча Оренбург" (Оренбург)	25
3. Импорт дисульфидного масла и его субститутов.....	30
3.1. Объемы импорта дисульфидного масла и его субститутов в 2005-2011 гг. в РФ	30
3.2. Основные направления импортных поставок дисульфидного масла и его субститутов в 2005-2011 гг. в РФ.....	32
4. Цены на дисульфидное масло и его субституты.....	37
4.1. Динамика импортных цен на субституты дисульфидного масла в РФ в 2005-2011 гг.	37
5. Потребление дисульфидного масла в России.....	39
5.1. Анализ потенциальных областей потребления дисульфидного масла в России	39
5.3.1. Пиролиз.....	40
5.3.2. Сульфидирующий агент катализаторов нефтепереработки	43
5.3.3. Синтез тиофена	48
5.3.4. Прочее применение дисульфидного масла.....	50
6. Прогноз развития российского рынка дисульфидного масла до 2020 г.	52
Приложение 1: Установки демеркаптанализации на предприятиях России	54
Приложение 2: Адресная книга потенциальных потребителей дисульфидного масла в России	55
Приложение 3: Список использованных источников.....	56

Список таблиц

Таблица 1. Физико-химические свойства некоторых диалкилдисульфидов	7
Таблица 2. Физико-химические свойства низших меркаптанов.....	20
Таблица 3. Содержание общей и меркаптановой серы в нефтях и газоконденсатах ряда месторождений	21
Таблица 4. Состав дисульфидного масла с установки демеркаптанизации газового конденсата Оренбургского ГПЗ.....	22
Таблица 5. Состав дисульфидного масла с установки демеркаптанизации пропан-бутановой фракции Оренбургского ГПЗ	22
Таблица 6. Состав дисульфидного масла, получаемого на установке У-335 Оренбургского ГПЗ, до и после модернизации	29
Таблица 7. Импорт диалкилдисульфидов в РФ в 2005-2011 гг., т.....	31
Таблица 8. Страны-поставщики диметилдисульфида в Россию в 2005-2011 гг., т	32
Таблица 9. Основные компании-поставщики диметилдисульфида в Россию в 2005-2011 гг., т	32
Таблица 10. Основные российские покупатели импортного диметилдисульфида в 2005-2011 гг., т.....	35
Таблица 11. Основные компании-поставщики диметилдисульфида в Россию в 2005-2011 гг. и цены на ввозимую продукцию, \$/т.....	38
Таблица 12. Мощности по производству этилена в СНГ	41

Список рисунков

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема процесса ДМД-2 "Одорант"	13
Рисунок 2. Принципиальная технологическая схема процесса ДМД-3.....	15
Рисунок 3. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС-3.....	17
Рисунок 4. Принципиальная технологическая схема процесса демеркаптанализации бензиновых фракций – "Демерус"	19
Рисунок 5. Динамика импортных поставок ДМДС в РФ в 2005-2011 гг., т.....	30
Рисунок 6. Доля компаний-поставщиков ДМДС на российском рынке в 2005-2011 гг., %	33
Рисунок 7. Объемы импорта диметилдисульфида (т) и динамика импортных цен на него (\$/т) в 2005-2011 гг.	37
Рисунок 8. Динамика производства этилена в РФ в 1999-2011 гг., тыс. т.....	42
Рисунок 9. Принципиальная технологическая схема каталитического синтеза тиофена из дисульфидного масла и н-бутана	48

Аннотация

Данное исследование посвящено анализу рынка дисульфидного масла в России. Отчет состоит из 6 частей, содержит 56 страниц, в том числе 9 рисунков, 12 таблиц и 3 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 дисульфидного масла, потенциальные источники сырья.

Во второй главе даны показатели качества продукта и описан потенциальный производитель дисульфидного масла.

В третьей главе отчета приводятся данные о внешнеторговых операциях с диметилдисульфидом и другими субститутами дисульфидного масла в России в 2005-2011 гг.

В четвертой главе проанализированы данные об импортных ценах на диметилдисульфид.

В пятой главе отчета рассматриваются потенциальные области потребления дисульфидного масла.

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

В приложении приведены данные об установках демеркаптанзации углеводородного сырья в России, адреса и контактная информация предприятий, потенциальных потребителей дисульфидного масла и список использованных источников.

Введение

Современным промышленным методом очистки углеводородного сырья от меркаптанов является их окисление в щелочной среде молекулярным кислородом в присутствии катализаторов. Побочным продуктом процесса является смесь диалкилдисульфидов (C_1-C_3) – "дисульфидное масло".

Органические дисульфиды содержат в молекуле два связанных друг с другом атома серы. Длина связи S—S примерно 0,2 нм, барьер вращения вокруг этой связи до 67 кДж/моль. Энергия диссоциации дисульфидной связи – около 293 кДж/моль.

Диалкилдисульфиды (дитиаалканы) – высококипящие дурнопахнущие маслянистые жидкости, сильно преломляющие свет. Алифатические дисульфиды не растворяются в воде, хорошо растворяются в органических растворителях (таблица 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства некоторых диалкилдисульфидов

Показатель	ДМДС	МЭДС	ДЭДС
Химическая формула	CH_3SSCH_3	$CH_3SSC_2H_5$	$C_2H_5SSC_2H_5$
Внешний вид	прозрачная, светло-жёлтая жидкость	маслянистая жидкость	маслянистая жидкость
Молекулярная масса	94,2	108,23	122,25
Плотность, г/см ³	1,057	1,022	0,993
Температура кипения, °С	109,7	131,6	154,1
Показатель преломления	1,5259	1,5146	1,5060
Содержание серы, % масс.	68,09	59,26	52,46
Растворимость			
вода	не растворим	не растворим	трудно растворим
диэтиловый эфир	растворим	растворим	смешивается
этанол	растворим	растворим	смешивается

ДМДС – диметилдисульфид

МЭДС – метилэтилдисульфид

ДЭДС – диэтилдисульфид

Источник: данные научно-технической литературы

Химические свойства дисульфидов определяются низкой прочностью дисульфидной связи. Многие восстановители, например $NaHSO_3$, гидриды металлов, атомарный водород, легко восстанавливают дисульфиды до тиолов. Восстановительное расщепление связи S—S вызывают также горячая вода под давлением, OH^- (особенно легко в присутствии солей тяжелых металлов) и CN^- , моноиофосфорная кислота, третичные фосфины, некоторые тиолы, тио- и дитиогликоли.

В кислых средах дисульфиды восстанавливаются на ртутном катоде при потенциале до 2 В.

Дисульфиды окисляются пероксидами или пероксокислотами до сульфокислот RSO_3H , сульффиновых кислот RSO_2H , тиосульфидов $\text{RS(O)SR}'$, тиосульфатов $\text{RSO}_2\text{SR}'$, α -дисульфидов $\text{RSO}_2\text{SO}_2\text{R}'$.

При УФ облучении дисульфиды образуют тиольные радикалы RS^* . Дисульфиды легко взаимодействуют с Cl_2 , Br_2 и сульфургалогенидами.

Основным компонентом дисульфидного масла является диметилдисульфид.

Диметилдисульфид (ДМДС)  (2,3-дитиабутан) – бесцветная жидкость с неприятным запахом. По сравнению с другими гомологами он проявляет повышенную реакционную способность при хлорировании по связям С—Н, селективность его реакций с солями органических кислот, фосфинов и др. и с непредельными соединениями выше.

Диалкилдисульфиды токсичны.

Гигиенические нормативы диметилдисульфида:

- ПДК в воздухе (при однократном воздействии) $0,7 \text{ мг/м}^3$, 4 класс опасности;

- ПДК в воде $0,04 \text{ мг/л}$, 3 класс опасности;

- ПДК в рыбном хозяйстве $0,00001 \text{ мг/л}$, токсичен, 1 класс опасности.

Гигиеническая характеристика диэтилдисульфида – умеренно опасное при однократном внутрижелудочном и малоопасное при однократном ингаляционном поступлении в организм, 3 и 4 класс опасности соответственно. Обладает умеренной способностью к кумуляции. Раздражает кожу и слизистые оболочки глаз. Проникает через неповрежденные кожные покровы. Не обладает сенсibiliзирующим действием.

1. Технология производства дисульфидного масла и используемое сырьё

1.1. Способы производства дисульфидного масла

Дисульфидное масло является побочным продуктом процесса очистки углеводородного сырья от меркаптанов окислением в присутствии катализаторов.

Меркаптаны или тиолы, а также сероводород представляют собой соединения серы, присутствующие во всех типах углеводородного сырья, начиная от нефти и заканчивая сжиженными и природным газами. Эти соединения характеризуются высокой токсичностью и летучестью, обладают резким, неприятным запахом и высокой коррозионной активностью.

Наличие меркаптанов в сырой нефти или мазуте приводит к проблемам, связанным с коррозионной активностью сырья, преждевременным износом стального оборудования, а также охраной окружающей среды, что сказывается, прежде всего, при перевалке – на терминалах в портах и железнодорожных станциях.

В 2008 г. был утвержден технический регламент "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту", который регламентирует отсутствие сероводорода и легких меркаптанов в нефтепродуктах.

С учетом того, что в последние годы устойчиво растет добыча и переработка высокосернистых, меркаптансодержащих нефтей, газового конденсата и природного газа, разработка и внедрение эффективных, малоотходных процессов очистки нефтей, газоконденсатов от меркаптанов является весьма актуальной проблемой.

Большие объемы меркаптансодержащих нефтей и газоконденсатов добываются на месторождениях Прикаспийской низменности (Оренбургский, Астраханский, Карачаганакский конденсаты, Жанажольская нефть). В 90-е годы добыча Тенгизской нефти в Казахстане. Кроме того, в регионе между Волгой и Уралом (Татарстан, Башкортостан, Самарская, Ульяновская, Оренбургская и Пермская области) быстрыми темпами растёт добыча тяжёлых карбоновых нефтей, которые содержат токсичные метил- и этил-меркаптаны.

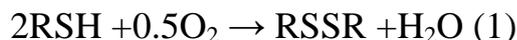
В последнее время очень активно разрабатываются новые и совершенствуются уже имеющиеся методы очистки углеводородов от меркаптанов. В данном отчете будут рассмотрены те способы, в результате которых получается смесь диакилдисульфидов – дисульфидное масло.

Демеркаптанизация – процесс обессеривания сжиженных углеводородных газов и дезодорации высококипящих углеводородных бензиновых, керосиновых, дизельных фракций и нефтей.

1.1.1. Окисление меркаптанов

Суть дезодорации (демеркаптанизации) легкого углеводородного сырья (высококипящих углеводородных бензиновых, керосиновых, дизельных фракций и нефтей) заключается в окислении меркаптанов до дисульфидов либо путем их непосредственного окисления различными перекисными соединениями, высшими окислами металлов переменной валентности, гипохлоритом натрия и т.п., либо каталитическим окислением кислородом воздуха.

Другими словами происходит перевод коррозионно-агрессивной меркаптановой серы в инертные дисульфиды. В этом случае снижение общей серы в углеводородном сырье не происходит.



К числу внедренных на российских предприятиях технологии окисления меркаптанов относится серия процессов ДМД, разработанная **ОАО "Всероссийский НИИ углеводородного сырья"** (ВНИИУС, Казань) для демеркаптанизации легких углеводородов и нефтяных дистиллятов [1].

Так, **процесс ДМД-1** предназначен для демеркаптанизации керосиновых и дизельных дистиллятов, позволяет уменьшить содержание меркаптановой серы в керосине после очистки до 20 ppm и менее.

Суть процесса заключается в окислении меркаптанов кислородом воздуха до дисульфидов в присутствии **гомогенного катализатора ИВКАЗ**, нанесенного на активированные угли.

Сырье (керосин или дизельное топливо) нагревается в теплообменнике Н-1 до температуры 50-80°C и поступает в реактор R-1. Перед входом в реактор в сырье через эффективный распределитель подается расчетное количество воздуха. В реакторе при 60-80°C и давлении 0,5-1,5 МПа в присутствии катализатора УВКО происходит окисление меркаптанов по реакции 1.

Демеркаптанизованное сырье вместе с отработанным воздухом выводится из куба реактора и поступает через воздушный холодильник С-1 в отстойник V-1, где отстаивается от реакционной воды, и далее направляется на соляной фильтр V-2 для удаления влаги и в адсорбер А-1 для удаления следов смолистых веществ. Растворенный воздух (5-10% O₂ и 90-95% N₂) выделяется при снижении давления в резервуарах хранения готового продукта.

Процесс ДМД-1 для очистки авиакеросина внедрен на Куйбышевском НПЗ (производительность установки – 310 тыс. т/год) и Ухтинском НПЗ (производительность установки – 50 тыс. т/год).

НПП "НефтеСинтез", Москва [2] представляет технологию очистки нефтепродуктов, газа, газового конденсата и нефти от сероводорода и меркаптанов на основе использования катализатора THIONOL.

Снижение содержания меркаптановой серы осуществляется методом прямого окисления меркаптанов в дисульфиды непосредственно в среде углеводорода (реакция 1).

Катализатор THIONOL предназначен для селективного окисления меркаптанов практически во всех видах углеводородного сырья:

- сырая нефть;
- газовый конденсат;
- природный и сжиженные газы;
- остаточные топлива (мазут, печное топливо);
- бензиновые фракции;
- керосиновые фракции;
- дизельная фракция;
- продукты вторичной переработки.

При демеркаптанации светлых нефтепродуктов (например, авиакеросина), удобно применять катализатор THIONOL в форме, нанесенной на активированный уголь. В этом случае нейтрализация меркаптанов и сероводорода происходит в реакторе с неподвижным слоем (фильтр).

Для демеркаптанации нефти, остаточных топлив типа мазута и сырьевых нефтепродуктов катализатор удобнее применять в форме жидкой нефтерастворимой добавки – реагента.

При обессеривании легких фракций и газа дисульфидное масло, образующееся в результате демеркаптанации, отделяется от сырья. Оно может быть использовано в коммерческих целях, в частности, для производства тиофена.