

USPOREDBA SVOJSTAVA KOMERCIJALNIH KEMIJSKIH SPOJEVA ZA ODORIZACIJU PLINA – TETRAHIDROTIOFENA I ETILMERKAPTANA

Narcisa Podolšak,dipl.ing.
Milan Fistončić,dipl.ing.

PTMG d.o.o.
Gornjostupnička 18
10255 Stupnik

Sažetak:

Plin se mora odorirati iz sigurnosnih razloga. Ispravna odorizacija omogućuje krajnjem korisniku sigurnu uporabu plina osiguravajući odgovarajuću razinu upozorenja u slučaju propuštanja plina prije nego se dostigne granica eksplozivnosti. Prihvatljivi odoranti moraju imati određene fizikalne i kemijske karakteristike. To uključuje prepoznatljiv miris, nizak prag osjeta mirisa, otpornost na oksidaciju u cjevovodu i dobru prodornost kroz tlo.

Odoranti su kapljevine izrazitog mirisa, hlapljive i zapaljive. Mogu se koristiti samostalno ili u smjesi. Danas se u tu svrhu uglavnom koriste sumporni spojevi.

Veliki problem pri odoriranju predstavlja slabljenje mirisa usljed fizikalnih i kemijskih procesa. Pravilnom primjenom odoranta obzirom na tip plina i uvjete rada rizik od slabljenja mirisa može se svesti na minimum.

Tetrahidrotiofen i etilmerkaptan imaju različite karakteristike, što ih čini pogodnima za različite tipove odorizacije.

Ključne riječi:

odorant, tetrahidrotiofen, etilmerkaptan, stabilnost, oksidacija, slabljenje mirisa, fenomen zasićenja, otrovnost, prijevoz

Summary:

Gas must be odorized for safety reasons. Proper odorization allows customers to use safely gas by providing an adequate warning level in case of gas leak before an explosive level has been reached. Acceptable odorants must possess certain physical and chemical characteristics. These include recognizable odor, low odor threshold, resistance to pipeline oxidation and good soil penetrability.

Odorants are extremely odorous, volatile and flammable liquids. They could be used as single components or as blends. Compounds used for that purpose are usually sulphuric compounds.

Odor fade due to physical and chemical processes presents a major problem in gas odorization. Proper application of odorant considering gas type and working conditions could minimize risk of odor fade.

Tetrahydrothiophene and ethylmercaptan have different characteristics that makes them suitable for different types of odorization.

Key words:

odorant, tetrahydrothiophene, ethylmercaptan, stability, oxidation, odor fade, fatigue phenomenon, toxicity, transport

USPOREDBA SVOJSTAVA KOMERCIJALNIH KEMIJSKIH SPOJEVA ZA ODORIZACIJU PLINA -TETRAHIDROTIOFENA I ETILMERKAPTANA

1.Opće pravilo sigurnosti pri odorizaciji plina

Miris odoranta mora se osjetiti već pri koncentraciji od 20% vrijednosti donje granice eksplozivnosti.

To znači da bi udio odoranta u slučaju odorizacije prirodnog plina od 0,8 % (ako uzmemo u obzir da je donja granica eksplozivnosti za smjesu odoranta i prirodnog plina 4 vol% odoranta) morao biti mirisno uočljiv i prepoznatljiv svim osobama s "normalnim" osjetom mirisa.

2.Preporučena svojstva odoranta za prirodni plin

Da bi bio pogodan odorant za odoriranje prirodnog plina kemijski spoj treba osigurati slijedeća svojstva:

a)Odorizacijska svojstva

Mora imati jak miris i pri vrlo niskim koncentracijama. Miris treba biti neugodan, lako prepoznatljiv, različit od mirisa s kojima se često susrećemo, tako da se nedvojbeno može povezati s propuštanjem plina.

b)Fizikalno-kemijska svojstva

Odorant mora imati odgovarajuću stabilnost pri skladištenju i miješanju s prirodnim plinom. Mora imati što potpunije izgaranje i dobru isparljivost, po mogućnosti bez ostataka. Hlapljivost mora biti dobra da ne kondenzira usljed uvjeta u cjevovodu (tlak i temperatura). Neka od svojstava vidljiva su u Tablici 1.

Sumporni spojevi	Formula	Molarna masa (g/mol)	Vrelište (°C)	Ledište (°C)	Gustoća pri 20°C (g/cm ³)
Sulfidi (tioeteri):					
Dimetilsulfid (DMS)	CH ₃ SCH ₃	62,13	37,3	-98,3	0,8483
Metiletilsulfid (MES)	CH ₃ SC ₂ H ₅	76,17	66,6	-106	0,8422
Dietilsulfid (DES)	(C ₂ H ₅) ₂ S	90,19	92,1	-103,8	0,8483
Tetrahidrotiofen (THT)	C ₄ H ₈ S	88,18	121,1	-96,2	0,9987
Merkaptani (tioli):					
n-propilmerkaptan (NPM)	C ₃ H ₇ SH	76,17	67-68	-113,3	0,8411
Izopropilmerkaptan (IPM)	(CH ₃) ₂ CHSH	76,17	52,56	-130,5	0,8143
n-butilmerkaptan (NBM)	C ₄ H ₉ SH	90,19	98,48	-115,7	0,8337
sec.butilmerkaptan (SBM)	CH ₃ CH(SH)C ₂ H ₅	90,19	85	-140	0,8299
izobutilmerkaptan (IBM)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	90,19	88,7	-79	0,8339
terc.butilmerkaptan (TBM)	(CH ₃) ₃ CSH	90,19	64,22	1,1	0,8002

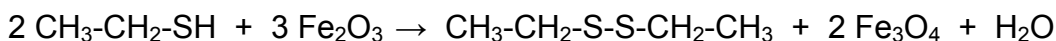
Tablica 1: Fizikalno-kemijska svojstva sumpornih spojeva koji se koriste kao odoranti (Handbook of Chemistry and Physics, 80th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida USA)

c)Otrovnost

Dodavanje odoranta u prirodni plin ne smije ga učiniti štetnim za zdravlje.

3.Uzroci slabljenja mirisa odoranta

Iskustveno je dokazano da određeni uvjeti u plinovodu mogu ugroziti ili smanjiti učinkovitost odoranta kao upozoravajućeg agensa. Tako u potpuno novim cijevima od ugljičnog čelika ili u starim hrđavim cijevima dolazi do oksidacije većine odoranta u disulfidni oblik koji ima znatno slabiji miris:



Slijedeći uzrok slabljenja mirisa može biti ireverzibilna adsorpcija odoranta na stijenke plinovoda pri niskom protoku.

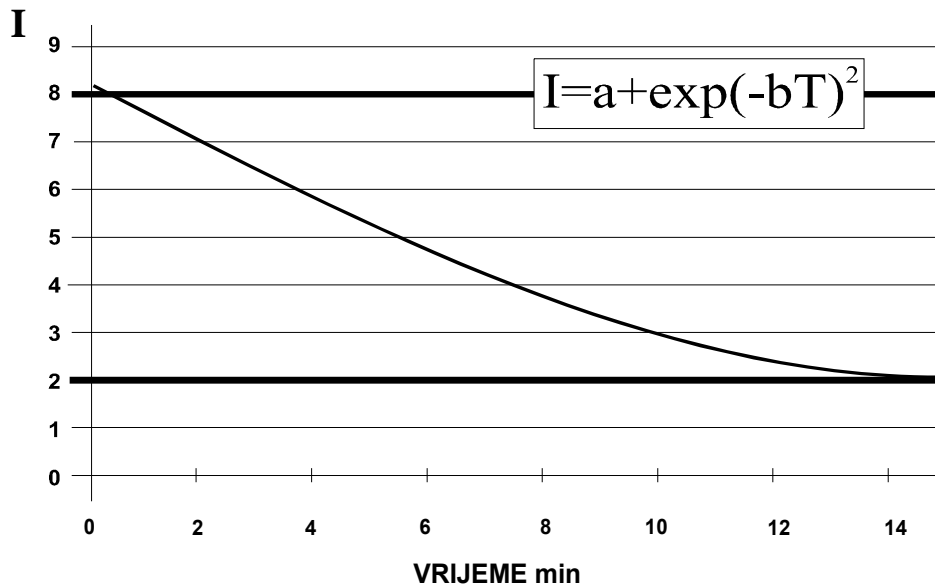
Reakcija merkaptanskih odoranta sa, u plinu prirodno prisutnim, metil- i etilmerkaptanom također rezultira nastankom disulfida znatno slabijeg mirisa. Osim toga slabljenje intenzivnosti mirisa odoranta može biti uzrokovano otapanjem odoranta u kondenzatima ugljikovodika i vode, te adsorpcijom u kapljicama ulja.

Propusnost i sastav tla također može biti uzrok slabljenja ili potpunog gubitka mirisa. U slučaju propuštanja podzemnog dijela plinovoda, prolaskom kroz slojeve tla upozoravajuće mirisne karakteristike odoranta mogu se djelomično ili potpuno izgubiti zbog fizikalno-kemijskih međudjelovanja odoranta i kemijskih spojeva u sastavu tla.

Slabljenje mirisa odoranta, bilo da je uzrokovano fizikalnim procesima ili kemijskim reakcijama, važan je kriterij pri odabiru prikladnog odoranta.

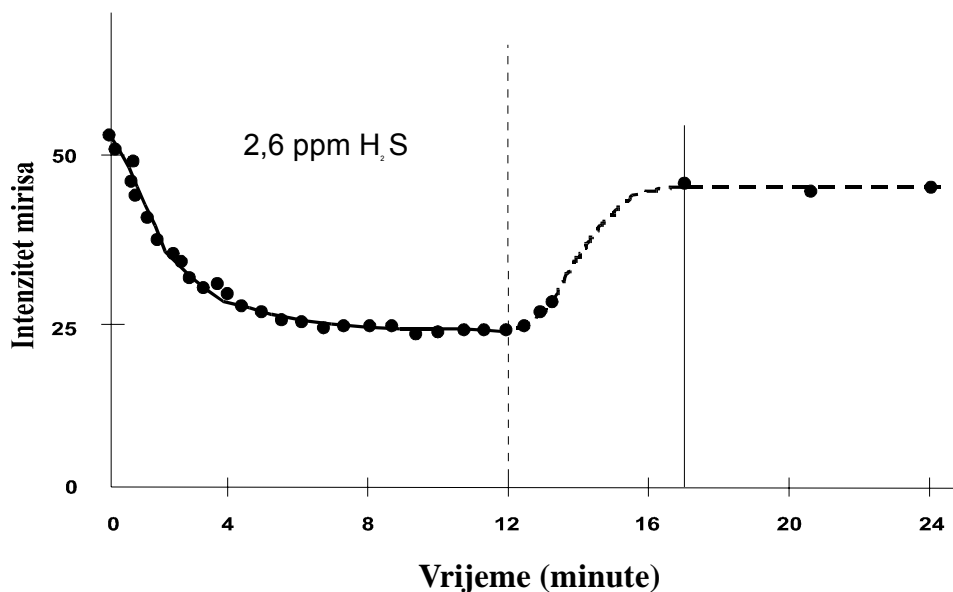
4.Svojstva etilmerkaptana

Etilmerkaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) ima vrlo intenzivan i neugodan miris na češnjak i luk. Neugodan miris je karakterističan za skupinu kemijskih spojeva kojoj pripada, a intenzitet mu opada s porastom molekulske mase, pa tek merkaptani s više od 9 ugljikovih atoma ugodno mirišu. Nizak prag osjetljivosti mirisa činio bi ga gotovo idealnim odorantom, no nema karakterističan upozoravajući miris potreban plinu, već miris s kojim se često susrećemo (luk i češnjak) i olfaktorna osjetila se lako privikavaju na njegov miris, to jest pokazuje fenomen zasićenja (slika 1).



Slika 1: Grafički prikaz fenomena zasićenja mirisom (Dr.Patrick Charles,Lacq Research Center)

Vrijeme oporavka olfaktornih osjetila je 20 minuta, što je vrlo dugo i utječe na pouzdanost etilmerkaptana pri odorizaciji. U grafičkom prikazu (slika 2) vidljiv je pad intenziteta osjeta mirisa usljed zasićenja olfaktornih osjetila mirisom merkaptana, te oporavak osjetila i registriranje stvarnog intenziteta mirisa.



Slika 2: Vrijeme oporavka nakon olfaktornog zasićenja(Dr.Patrick Charles,Lacq Research Center)

Osim navedenih problema vezanih uz odorizacijska svojstva etilmerkaptana, veliki problem predstavlja njegova nestabilnost koja je također karakteristična za skupinu kemijskih spojeva kojoj pripada. Lako reagira s oksidima i bazama dajući disulfide slabih mirisnih svojstava. Reagira s merkaptanima i sumporovodikom prirodno prisutnima u plinu. Zapravo se može reći da etilmerkaptan može reagirati sa gotovo svakim tipom onečišćenja u plinu i tako gubiti odorizacijska svojstva.

Kemijske reaktivnost nije jedino što ograničava i potiskuje uporabu etilmerkaptana kao odorizacijskog sredstva. Fizikalni procesi također utječu na odorizacijska svojstva etilmerkaptana. Ireverzibilna adsorpcija merkaptana na stijenke novih cijevi od plastike ili ugljičnog čelika utječe na početnu povećanu potrošnju odoranta. Pored toga problem predstavlja i njegovo nisko plamište, što posebno dolazi do izražaja kod pakiranja i skladištenja.

Velik problem predstavlja njegova izrazita otrovnost. Nosi oznaku N kao tvar opasna za okoliš, a prema njemačkoj klasifikaciji zagađivača vodotoka nosi oznaku najviše klase zagađivača WGK3. Osim očitog ekološkog problema, te karakteristike bitno povećavaju troškove skladištenja i transporta.

5.Svojstva tetrahidrotiofena

Tetrahidrotiofen (C_4H_8S) ima prepoznatljiv intenzivan plinski miris koji se teško prikrija eventualnim mirisnim onečišćenjima u plinu. Pokazuje vrlo male varijacije u intenzivnosti mirisa i teško se predozira.

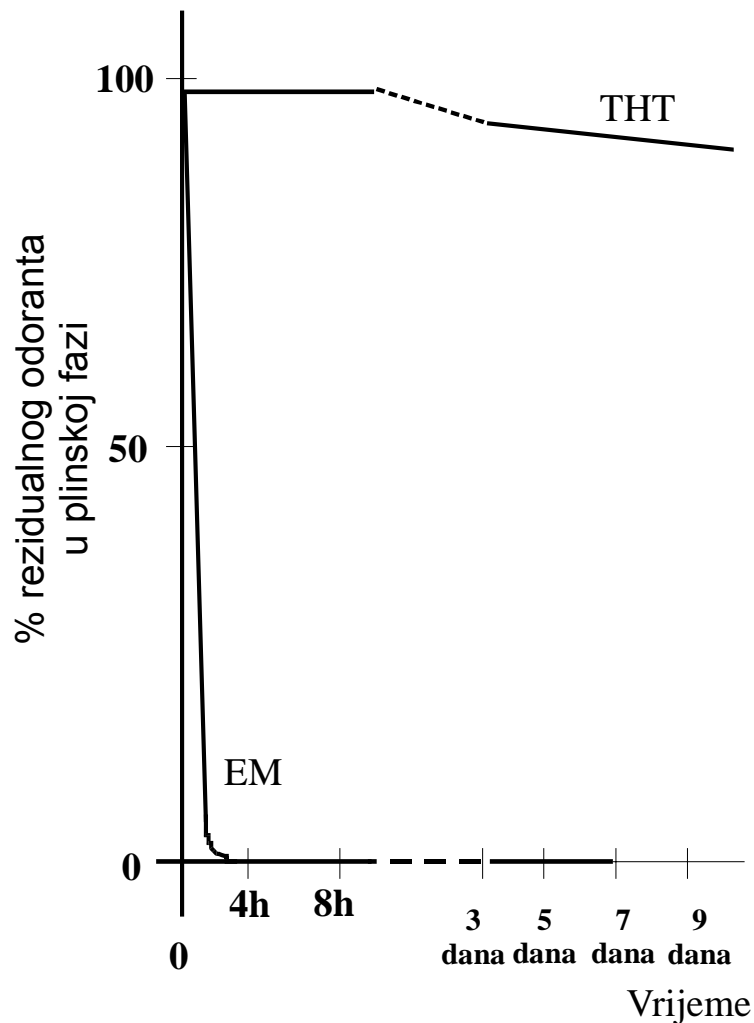
Najstabilniji je od svih plinskih odoranta. Visoka stabilnost je posljedica heterocikličke strukture spoja, koja je neuobičajena kod odoranta. Tetrahidrotiofen zbog toga ne reagira sa željeznim oksidima i bazama i potpuno je neosjetljiv na većinu uzročnika slabljenja i gubitka mirisa. Njegova adsorpcija na stijenke novih cijevi gotovo je potpuno reverzibilna i adsorbirana količina predstavlja rezervu odoranta. U slučaju ometenog doziranja dinamička ravnoteža adsorpcije i desorpcije se narušava i tetrahidrotiofen se polako desorbira s površine cijevi u struju plina.

Tetrahidrotiofen spada u srednju klasu zagađivača prema njemačkoj klasifikaciji zagađivača vodotoka (WGK2) i ne nosi oznaku opasnosti za okoliš. To ga čini lakšim za rukovanje i skladištenje, a njegov transport jeftinijim i s manje ograničenja.

6.Usporedba stabilnosti, otrovnosti i prijevoznih uvjeta etilmerkaptana i tetrahidrotiofena

6.1 Stabilnost

Razlika u stabilnosti između etilmerkaptana i tetrahidrotiofena u prisutnosti hrđe u plinovodu prikazana je u grafičkom prikazu vremenske ovisnosti pada koncentracije odoranta u plinskoj fazi (slika 3).



Slika 3: Grafički prikaz vremenske ovisnosti udjela odoranta u plinskoj fazi u prisustvu hrđe (Dr. Patrick Charles, Lacq Research Center)

Iz navedenog je grafičkog prikaza vidljivo da udio tetrahidrotiofena u plinskoj fazi počinje značajnije opadati tek nakon trećeg dana mjerenja, dok udio etilmerkaptana dosegne vrijednost 0 za oko 2 sata, što znači da se potpuno utroši u kemijskoj reakciji oksidacije u vrlo kratkom vremenu.

6.2 Otrovnost pri udisanju

Akutna otrovnost se ispituje na pokusnim životinjama i izražava kao letalna doza za 50% istraživane populacije pokusnih životinja. Značajna razlika u njihovoj otrovnosti vidljiva je u tablici 2.

	etilmerkaptan	tetrahidrotiofen
LC50 (štakor) ppm/ 4 h	4420	6270
mg/ l	11,2	22,6

Tablica 2: Usporedba otrovnosti između etilmerkaptana i tetrahidrotiofena

6.3 Prijevozni propisi

Zbog različitih fizikalno-kemijskih svojstava , stabilnosti i utjecaja na okoliš, tetrahidrotiofen i etilmerkaptan podliježu različitim propisima skladištenja, pakiranja i prijevoza.

	cestovni prijevoz	brodski prijevoz	zračni prijevoz
etilmerkaptan	RID/ADR: 3 – 2° a	IMDG: 3.1 / I	IATA: 3/I (teretni)
tetrahidrotiofen	RID/ADR: 3 – 3° b	IMDG: 3.2 / II	IATA: 3 / II

Tablica 3: Usporedba prijevoznih propisa za etilmerkaptan i tetrahidrotiofen

Osim očitih razlika u grupama pakiranja, što izravno utječe na uvjete i cijenu prijevoza, pri zračnom prijevozu etilmerkaptan ima dodatno ograničenje i smije se prevoziti samo teretnim zrakoplovima.

7. Prednosti tetrahidrotiofena u odnosu na etilmerkaptan

Iz svega ranije navedenog uočljive su slijedeće prednosti tetrahidrotiofena u odnosu na etilmerkaptan:

- veća stabilnost
- male varijacije u intenzivnosti mirisa
- teško se predozira
- otpornost na oksidaciju
- reverzibilna adsorpcija (rezerva odoranta)
- otpornost na većinu uzroka slabljenja i gubitka mirisa
- manja otrovnost
- jednostavnije i sigurnije rukovanje
- niži troškovi skladištenja
- niži troškovi transporta

8.Zaključak

Etilmerkaptan je trenutno na svjetskom tržištu dominantan kemijski spoj za odoriranje ukapljenog plina zbog svojih dobrih odorizacijskih i termodinamičkih svojstava. Zbog svoje izrazite nestabilnosti, lakog gubitka mirisa i toksičnosti potpuno je neprikladan za odoriranje prirodnog plina, pa se vrlo rijetko koristi i u smjesama odoranta. Prema ISO normi 13734: "ORGANSKI SPOJEVI SA SUMPOROM KOJI SE KORISTE KAO ODORANTI - ZAHTJEVI I METODE ISPITIVANJA" etilmerkaptan je opisan kao spoj koji se ne koristi za odorizaciju prirodnog plina, ali se u prirodi može pojaviti u sastavu prirodnog plina. U slučaju prisutnosti hrđe u bocama i spremnicima za ukapljeni plin ili onečišćenosti plina bazama i oksidima, ne preporučuje se uporaba etilmerkaptana niti za odoriranje ukapljenog plina.

Tetrahidrotiofen je vrlo rasprostranjen samostalni odorant prirodnog plina odličnih odorizacijskih svojstava. Najstabilniji je od svih komercijalnih odoranta, jednostavan za rukovanje i nije korozivan. Dobre odorizacijske rezultate daje i u smjesama s drugim odorantima. Troškovi skladištenja i transporta su znatno niži, a rad s njim sigurniji. Kao i svi odoranti spada u razred zapaljivih tvari, što je nemoguće izbjeći, jer je jedan od osnovnih zahtjeva za odorante dobro i potpuno izgaranje.

9.Literatura

1. Charles P. *Gas odorants*, Lacq Research Center, France,2003.
2. Noller C.R. *Chemistry of Organic Compounds*, W.B.Saunders Company
3. Usher M.J. *Odor fade – Possible Causes and Remedies*, CGA Gas Measurement School London, June 1999
4. Bull D. *Odorization: A Matter of Protection*, Transportation Safety Institute USA
5. *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida USA
6. *Safety Information Bulletin*, Williams Midstream Natural Gas Liquids