

Перевод с английского

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА, МЕРКАПТАНОВОЙ СЕРЫ И КАРБОНИЛСУЛЬФИДА В ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Метод фирмы "ЮОПи" 212-77

Авторское право фирмы "ЮОПи"

1959, 1968, 1972, 1977 г.г.

Сохраняются все права

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данный метод предназначен для определения содержания сероводорода, серы меркаптана и карбонилсульфида в газообразных углеводородах, а также в сжиженном нефтяном газе с обычными свойствами. Метод может также применяться для определения меркаптана в необычном сжиженном нефтяном газе, который содержит углеводороды различных типов, от этана - до таких углеводородов с температурными интервалами кипения бензиновой фракции, как пентан и гексан. Метод способен определять концентрации сульфида водорода в диапазоне от 0,03 до нескольких тысяч гран (64,8 мг) в 100 куб. футах (от 0,3 до нескольких тысяч частей на миллион). Кроме того, метод применим и для образцов сжиженного нефтяного газа, содержащих серу, в виде меркаптана в таких малых концентрациях, как 1,0 часть на миллион.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ МЕТОДА

Проба, взятая либо из цилиндра для забора проб, либо непосредственно из технологического потока, сначала проходит через раствор гидроокиси калия, а затем через раствор моноэтаноламина. (Раствор гидроокиси калия содержит Юнитест 212 (Unitest 212), угнетающий окисление соединений серы с помощью хелатообразующих соединений тяжелых металлов). После этого абсорбированный сероводород и меркаптановая сера титруются потенциометрически либо водным, либо спиртовым раствором нитрата серебра. Раствор моноэтаноламина, содержащий абсорбированный карбонилсульфид, титруется потенциометрически спиртовым раствором нитрата серебра в кислом титровальном растворителе. Для обоих вариантов титрования применяют систему электродов: стекло - серебро - сульфид серебра. Каждая изучаемая концентрация определяется с помощью кривой титрования. Могут применяться как самопишущий, так и ручной титраторы.

МЕТОД ФИРМЫ "ЮОПи" 212

Рис. 1. Лабораторный расширительный клапан и прибор для промывания:

1 - Цилиндр для забора проб; 2 - Соединительная трубка; 3 - Термометр 100 - 110 °F (35 - 45 °C); 4 - Нагревающая термоэлектрическая лента, обернутая только вокруг расширительного клапана; 5 - Трансформатор с управляемой величиной напряжения; 6 - Неопреновая пробка; 7 - (H₂S, RSH) Каустические скрубберы; 8 - (COS) Скруббер с моноэтаноламином; 9 - 250 мл; 10 - смотрите Рис. 3; 11 - 125-мл; 12 - Мокрый газовый счетчик

АППАРАТУРА

Весы Бутчера (Butcher) или равноценные, предназначенные для взвешивания масс 4-5 кг, с точностью до 0,5 г. Лабораторные стаканы, электролитные, 250 и 400 мл. Стакан, нержавеющая сталь, 4000 мл, с отверстием в дне, снабженный резиновой пробкой N. 4, с одним отверстием. Колбы, мерные, 100 и 250 мл. Сосуд для промывания газа, 250 мл, снабженный неопреновыми пробками с 2 отверстиями.

Сосуды для промывания газа, 250 мл. Удобны сосуды, имеющие сетку из (битого) стекла с большими порами для распределения газа, которые имеются в продаже. Максимальная скорость протекания газа в таких сосудах должна составлять около 500 мл/мин (1 куб. фут/час). Также можно применять сосуды с дисковым перфорированным распределителем газа (см. рис. 3). В последнем случае скорость потока газа может составлять до 3 куб. фут/час, однако, только при условии, что COS-скруббер не связан ниже с каустическим скруббером. Если последнее условие не может быть выполнено, скорость газа не должна превышать 1 куб. фут/час.

Сосуды для промывания газа, 125 мл. Удобны сосуды, имеющие сетку из (битого) стекла с большими порами для распределения газа, которые можно купить. В связи с тем, что свет является одним из наиболее важных факторов, влияющих на восстановление карбонилсульфида, сосуд для промывки газа должен быть полностью закрыт черной лентой.

Стеклянный электрод сравнения. Очистить интенсивным встряхиванием в холодном растворе хромовой кислоты в течение нескольких секунд (10 секунд максимум). Когда электрод не используется - хранить его нижнюю половину погруженной в воде.

Градуированный цилиндр, 50-мл.

Лабораторный расширительный клапан, клапан из нержавеющей стали, Whitey тип 316, с принадлежностями. Клапан обертывают лентой, нагреваемой электричеством, которую подключают через регулируемый трансформатор, позволяющий управлять температурой ленты. (Смотрите рис. 1, на котором представлена схема устройства лабораторного расширительного клапана).

Цилиндр для азота, оборудованный выпускным клапаном.

Пипетки, 1-, 2-, 5-, 10-, 25- и 100-мл.

Производственный расширительный клапан, клапан из нержавеющей стали, Whitey тип 316, с принадлежностями. В связи с тем, что на производстве не разрешается применение устройств нагреваемых электричеством, с целью испарения пробы, следует применять систему нагрева горячей водой. (Смотри рис. 2, на котором представлена схема устройства производственного расширительного клапана).

Цилиндры для отбора проб, 1-л, 2-х клапанные, из нержавеющей стали, с приспособлениями и клапанами также из нержавеющей стали. Следует использовать нержавеющую сталь с немагнитными свойствами.

Сосуды для образцов, 8-унцевые (1 унция - 28,35 г), снабженные резиновыми пробками, не содержащими серу. Допустимо применение обычных резиновых пробок, которые были выварены в 20% растворе гидроокиси натрия.

МЕТОД ФИРМЫ "ЮОПи" 212

Рис. 2. Производственный расширительный клапан и прибор для промывания:

1 - Выпускное отверстие холодной воды; 2 - Термометр; 3 - Уровень теплой воды; 4 - Стакан из нержавеющей стали; 5 - Неопреновая пробка; 6 - Трубка к производственному потоку очищаемого продукта - отрегулируйте расстояние от стакана из нержавеющей стали таким образом, чтобы температура воды в стакане держалась в пределах 100 - 110 ° F; 7 - Трубка из производственной

емкости; 8 - Конденсатор холодной воды - должен находиться непосредственно над поверхностью теплой воды; 9 - Впускное отверстие производственной холодной воды; 10 - Соединительная трубка; 11 - Расширительный клапан должен располагаться прямо под поверхностью воды; 12 - Резиновая пробка; 13 - (H_2S , RSH) Каустические скрубберы; 14 - (COS) Скруббер с моноэтаноламином; 15 - Мокрый газовый счетчик; 16 - 125 мл; 17 - Смотрите Рис. 3; 18 - 250 мл

Серебро-серебро сульфидный показывающий (измерительный) электрод. Этот электрод можно приготовить из отрезка серебряной проволоки. Очищать электрод с помощью тонкой наждачной шкурки N. 00. Держать электрод погруженным в раствор, состоящий из 1 мл концентрированной гидроокиси аммония, 96 мл изопропилового спирта и 8 мл 1% водного раствора сульфида натрия. Добавлять медленно из бюретки, в течение примерно 10 минут, при помешивании, около 10 мл 0,1 N спиртового раствора нитрата серебра. На серебре будет сохраняться пленка сульфида серебра. Излишки сульфида серебра на электроде снимают мягким бумажным полотенцем. Электрод следует готовить свежим ежедневно, или по мере надобности.

МЕТОД ФИРМЫ "ЮОПи" 212

Рис. 3 Сосуд для промывания газа с перфорированным дисковым распределителем газа:

1 - Стандартная 250-мл бутылка для промывания газа; 2 - Детали распределителя; 3 - От 12 до 15 отверстий, каждое диаметром до 1 мм; 4 - 10 мм; 5 - Расположены по дну; 6 - Диаметр 22 мм

Термометр, стандартный заполненный ртутью термометр, обеспечивающий измерение температуры нагрева расширительного клапана в диапазоне 100 - 110 °F.

Трансформатор, регулируемый.

Вольтметр, электронный с непрерывной регистрацией. Ручной или записывающий титратор с чувствительностью = 2 мВ в диапазоне минимум = 1 В.

Мокрый газовый счетчик или калиброванный газовый счетчик.

РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Если не оговорено особо, все реактивы должны соответствовать спецификациям, установленным Комитетом по Аналитическим Реактивам Американского Химического Общества, если такие спецификации существуют. Ссылки на воду означают деионизированную или дистиллированную воду. Ссылки на растворы без определения означают водные растворы.

Уксусная кислота, ледяная.

Кислотный титрационный растворитель. Растворите 2,7 г ацетата натрия тригидрата в 20 мл обескислороженной воды и 975 мл абсолютного этилового спирта. Добавьте в раствор 4,6 мл ледяной уксусной кислоты. Для того, чтобы удалить из раствора растворенный кислород, за 10 - 15 мин до его использования насытите раствор азотом.

Гидрооксид аммония, приблизительно 1N раствор.

Гидрооксид аммония, концентрированный раствор.

Раствор хлорида кадмия. Растворить 100 г хлорида кадмия в 500 мл воды. Добавить 10 мл концентрированной соляной кислоты и довести водой общий объем до 1 л. Перед применением насытить азотом.

Этиловый спирт (этанол).

Хлорид железа.

Соляная кислота, ингибированная. Растворить 1% по весу хлорида железа в смеси равных объемов воды и концентрированной соляной кислоты.

Изопропиловый спирт (изопропанол).

Тестовая бумага, пропитанная ацетатом свинца.

Моноэтаноламин, с "белой этикеткой" Истман Кодак (East- mann Kodak) или равноценный, 5%-ный раствор в этаноле. Перед применением насытить азотом.

Азот.

Гидроксид калия, 40%-ный по весу раствор. Перед применением насытить азотом. Применять только для проб с высоким содержанием сероводорода.

Гидроксид калия, 10%-ый по весу раствор. Перед применением насытить азотом.

Нитрат серебра, 0,01N раствор в этаноле.

Нитрат серебра, 0,1N и 0,01N растворы.

Ацетат натрия.

Карбонат натрия, 5% по весу раствор. Перед применением насытить азотом.

Сульфид натрия.

Юнитест 212 (Unitest 212), раствор хелатообразующих соединений, с доказанной эффективностью в отношении к ухудшающим свойствам сульфидов и меркаптидов в каустических растворах. Рекомендуется применять 2 мл на 100 мл каустического раствора.

Этот реактив может быть получен через UOP Process Division, Refining Chemicals Marketing Dept., 20 UOP Plaza, Des Plaines, IL 60016.

Раствор хелатообразующих соединений может быть приготовлен из соответствующих реактивов. Эти реактивы могут быть получены через фирмы, занимающиеся снабжением химическими реактивами, или из Ciba-Geigy, Aldrich или Eastman-Kodak.

(1) Диэтилентриамин пентауксусная кислота, (Na5, DTPA)

(2) N-(2-гидроксиэтил)этилендиаминтриуксусная кислота, NA3 HODTA

(3) 1 : 1 по весу -

(а) N, N1- бис(2-гидроксиэтил)глицин.

(б) Этилендиаминтетрауксусная кислота, NA4 EDTA

Приготовить из (1), (2) и (3) отдельные 20% по весу растворы. Для получения необходимой смеси смешать равные объемы каждого раствора.

ЗАБОР ПРОБ

Забор проб в цилиндр

Тщательно очистите цилиндр с помощью следующей очищающей процедуры:

а. Ополосните цилиндр горячей водой.

- b. Наполнить цилиндр наполовину его объема ингибированной соляной кислотой.
- c. Погрузите цилиндр, наполненный ингибированной соляной кислотой, в большой сосуд с горячей водой на 30 минут. Несколько раз переверните цилиндр.
- d. Вылейте полностью соляную кислоту из цилиндра и ополосните горячей водой до тех пор, пока ополаскивающая жидкость не станет прозрачной как вода.
- e. Окончательно ополосните цилиндр дистиллированной водой или дважды деионизированной водой, после чего ополосните ацетоном.
- f. Высушите воздухом цилиндр и наполните его азотом.
- g. Прикрепите бирку "Чистый, сухой и наполненный азотом".

Необходимо иметь в распоряжении несколько запасных цилиндров для производственных газов с высоким и низким содержаниями сульфидов и меркаптанов.

Забор проб на производстве выполняется в следующем порядке:

- a. Промойте всю линию забора пробы - материалом пробы, чтобы удалить загрязнения, воду и воздух.
- b. Соедините чистый, взвешенный 1-л цилиндр из нержавеющей стали для отбора проб, находящийся в вертикальном положении - с линией отбора проб на производстве. Следует использовать только стальные трубки, нельзя применять медные или латунные трубки.
- c. Полностью откройте клапан на вершухе цилиндра.
- d. Откройте клапан на линии отбора пробы.
- e. Медленно откройте клапан на дне цилиндра. Выдержите интервал, достаточный для того, чтобы пары прошли вверх по цилиндру и вытеснили из линии забора проб и цилиндра весь воздух. Из цилиндра должен быть вытеснен весь воздух.
- f. Полностью закройте клапан на вершухе цилиндра, после чего полностью откройте клапан вниз цилиндра.
- g. Слегка приоткройте клапан на вершухе цилиндра и дайте жидкости медленно стечь, в течение 5 минут. Выпускайте жидкость только в безопасное место.
- h. Закройте клапан на вершухе цилиндра.
- i. Закройте клапан на дне цилиндра.

j. Закройте клапан линии отбора проб и разъедините линию с цилиндром.

k. Немедленно и осторожно дайте вытечь примерно 100 мл жидкости из нижнего клапана, пока цилиндр находится в вертикальном положении (чтобы предупредить возникновение гидростатического давления, которое развивается вследствие увеличения температуры. Безопасное количество пробы для 1-л цилиндра составляет 400-450 г. Удобным приемником может служить флакон или стакан с меткой уровня на 100 мл. Выпуск жидкости должен производиться в безопасном месте, при этом необходимо убедиться, что цилиндр связан с электрической землей.

l. Ввинтите пробки в каждый клапан цилиндра и проверьте утечку с помощью мыльной воды или путем погружения цилиндра в воду, имеющую комнатную температуру; нельзя погружать цилиндр в горячую воду.

m. Нельзя перемещать пробу из одного цилиндра в другой.

ПРОМЫВКА ГАЗОВ

При всех операциях по промыванию должен применяться Юнитест 212, по 2 мл на каждые 100 мл гидроокиси калия.

Промывка в лабораторных условиях

Промывка в лабораторных условиях выполняется путем помещения цилиндра для забора проб и адаптера вертикально сверху и присоединения к скрубберу, как показано на рис. 1.

Первый скруббер должен быть снабжен неопреновой пробкой с 2 отверстиями для трубок. Одно - предназначено для адаптера на цилиндре забора проб, а второе - для соединения со следующим скруббером в цепи.

Налейте соответствующие растворы в бутылки для промывки газа в цепи скрубберов. Соедините последний скруббер с мокрым газовым счетчиком, чтобы можно было измерять объем и скорость промывки. Сливать содержимое мокрого счетчика только в безопасном месте.

Взвесьте цилиндр для забора проб и адаптер с точностью до 0,5 г.

Поместите цилиндр для забора проб и адаптер прямо над скруббером. Пропустите адаптер через свободное отверстие в неопреновой пробке на такую глубину, чтобы он не доставал до дна скруббера на 1 см. Включите питание нагревающей ленты и настройте трансформатор так, чтобы температура газового расширительного клапана составляла 100 - 110 ° F. Полностью откройте нижний клапан цилиндра с пробой. Медленно откройте газовый расширительный клапан и начните перемещение пробы через скруббер и мокрый газовый счетчик. Отрегулируйте поток газа так, чтобы его скорость не превышала 1 куб. фута в час.

После того, как необходимый объем пробы будет промыт, выключите нагрев и закройте нижний клапан цилиндра с пробой. Отсоедините адаптер от пробного цилиндра после того, как пузырьки прекратят выходить из адаптера. Поднимите

адаптер на высоту, достаточную для того, чтобы его конец вышел из раствора в скруббере и промойте внутреннюю часть адаптера примерно 5 мл изопропилового спирта, насыщенного азотом. Удалите адаптер из скруббера и отсоедините сливную трубку от следующего скруббера. Закройте первый скруббер неопреновой пробкой. Отсоедините остальные скрубберы и быстро соедините входы и выходы каждого скруббера короткими отрезками резиновых трубок, исключая таким образом попадание воздуха. Запишите объем измеренного газа. Повторно взвесьте пробный цилиндр и адаптер с точностью до 0,5 г, чтобы определить вес промытой пробы (Смотрите раздел "МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ").

Промывка в производственных условиях

Когда промывка газа или СНГ производится в производственных условиях, применение электрически нагреваемого газового расширительного клапана невозможно из-за опасности взрыва. Следовательно, в этом случае используют нагрев газового расширительного клапана горячей водой. На рис. 2 показано испарительное устройство, используемое для промывки поточного продукта на производстве. "Рубашка" с холодной водой, расположенная выше расширительного клапана – необходима для того, чтобы при использовании теплой воды для нагревания расширительного клапана, предотвратить кондуктивное проведение тепла по вышележащей от клапана системе. Тепло, необходимое для нагрева воды, поступает из производственного паропровода. Холодная вода для охлаждающей рубашки – поступает из производственного водопровода. Вес пробы определяется из объема, измеренного мокрым газовым счетчиком. Сливать содержимое мокрого газового счётчика - только в безопасном месте.

Пробы, содержащие относительно высокие концентрации сероводорода и карбонилсульфида

Для проб газов, полученных при каталитическом крекинге, которые содержат более 100 гран на 100 куб. Футов сульфида водорода и столько же карбонилсульфида, в каждый из 2 скрубберов помещают 50 мл 40% раствора гидроксида калия и 1 мл раствора Юнитеста 212. В третий скруббер, который полностью закрыт черной лентой, помещают 20 мл 5% спиртового раствора моноэтаноламина. Промывают примерно 2 куб.фута газа. Сульфид и меркапид в скрубберах с гидроксидом калия должны быть оттитрованы в тот же день. Моноэтаноламин должен быть оттитрован в тот же день, однако, предпочтительнее это сделать в течение часа после промывки.

Пробы, содержащие относительно низкие концентрации сероводорода и карбонилсульфида

Пробы, содержащие менее 10 гран сероводорода на 100 куб. футов, должны быть промыты ингибированным гидроксидом калия, чтобы предотвратить потерю сульфида. В каждый из 2 скрубберов помещают по 2 мл Юнитест 212 и 100 мл 10% раствора гидроксида калия, тщательно перемешивают. Соедините выход второго скруббера к третьему скрубберу, содержащему 50 мл 5% раствора моноэтаноламина. Промывают примерно 10 куб. Футов газа. Скрубберы отсоединяют немедленно после забора проб и тут же соединяют их выходы с их же входами, для предотвращения контакта с воздухом. Титрование скруббера с

моноэтаноламином проводят как можно быстрее после промывки пробы (Смотри раздел "ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ".)

Пробы, содержащие карбонилсульфид и относительно высокие концентрации сероводорода и низкие концентрации серы меркаптана

В ряде случаев полученные пробы имеют большое содержание сероводорода по отношению к сере меркаптана. В этих случаях точность определения серы меркаптана может быть уменьшена, если не будут поставлены 2 дополнительных скруббера в их цепочку перед скруббером с гидроксидом калия. Первый из этих 2 скрубберов, считая вниз по току от расширительного клапана, заряжается 5%-ным раствором карбоната натрия. Вторым скруббером наполняют раствором хлорида кадмия. После этих дополнительных 2 скрубберов ставят один пустой скруббер, который служит ловушкой для выбросов, после которого идут 2 газовых скруббера, каждый из которых содержит 50 мл 40%-ного раствора гидроксида калия и 1 мл раствора Юнитеста 212. Промывают примерно 10 куб. футов газа.

В пробах такого рода проводят отдельные определения соответствующих концентраций сероводорода и карбонилсульфида. Техника забора проб при этом идентична описанной ранее для газов, содержащих относительно высокие концентрации сероводорода.

Пробы, содержащие только меркаптановую серу и значительные концентрации пентана и вышекипящих фракций

Для проб, содержащих только меркаптановую серу вместе со значительными концентрациями пентана и вышекипящих фракций, в каждый из скрубберов помещают по 100 мл 10%-ного раствора гидроксида калия и 2 мл Юнитеста 212. Промывают примерно 2 куб. фута газа.

Если в скруббере, после забора пробы образуется слой углеводородов, этот слой удаляется с помощью азот-насыщенной разделительной воронки. Водная часть возвращается в скруббер. Анализ углеводородов на содержание серы меркаптана проводят методом 163 фирмы "ЮОПи". В соответствии с методом 163 фирмы "ЮОПи" при расчетах содержания меркаптановой серы - в качестве веса пробы используют полный вес промытой пробы.

ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

Сероводород и меркаптаны

Приготовьте титратор для анализа с соответствующим электродом и 0,01N раствором нитрата серебра - в качестве титранта. Для определения содержания сульфида и меркаптида проводят титрование в пределах электродвижущей силы (эдс) от -0,5 до +0,5 В. Выбор объема пробы - определяется содержанием сульфида в газе. Для титрования сульфида и меркаптида может также использоваться спиртовой раствор нитрата серебра, который позволяет избежать изменения титранта для титрования карбонилсульфида.

Проведите качественную проверку содержимого каустического скруббера с помощью тестовой бумаги, пропитанной ацетатом свинца. Если заметное окрашивание бумаги отсутствует - перенесите все содержимое скруббера в 400-мл электролитический стакан. Промойте скруббер водой и добавьте ополоски в тот же самый стакан. Добавьте 5 мл 1N раствора гидроксида аммония и оттитруйте.

Если тестовая бумага, пропитанная ацетатом свинца, окрасится, оттитруйте и перенесите содержимое каустических скрубберов в 250-мл мерный сосуд. Промойте скрубберы водой, добавляя смывные воды в мерный сосуд и затем доведите водой до объема. Повторно проверьте разведенный раствор тестовой "свинцовой" бумагой, используя данные представленной ниже таблицы в качестве критериев выбора соответствующих объемов титровального раствора.

Интенсивность окраски тестовой бумаги, пропитанной ацетатом свинца, после проверки разведенного, раствора в скруббере

Необходимый объем титровального раствора, мл

темно-коричневый
коричневый
светло-коричневый

от 1 до 5
от 5 до 15
от 25 до 50

Пипеткой перенесите раствор в электролитический стакан. Добавьте 1N раствора гидроксида аммония - из расчета, чтобы в итоге получить раствор с концентрацией 0,5N гидроксида аммония. Разведите в 50 мл воды. Титровать 0,01N раствором нитрата серебра вручную или автоматически, в зависимости от имеющегося в наличии оборудования.

МЕТОД 212 фирмы "ЮОПи"

Рис. 4. Потенциометрическое титрование меркаптанов и сульфидов:

1 - Ось ординат - эдс, вольты; 2 - Ось абсцисс - Объем 0,0100N раствора AgNO_3 , миллилитры; 3 - Электроды: $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$; 4 - Среда титрования: примерно 1N раствор KOH и 0,05N раствор NH_4OH ; 5 - Кривая А - RSH ; 6 - Кривая В - H_2S ; 7

Кривая С - H_2S и RSH ; 8 - Абсорбционные растворы, содержащие: (А) Меркаптиды; (В) Сульфид; (С) Сульфид и меркаптид

На рисунке 4 представлены 3 характерные кривые титрования проб, содержащих меркаптан, сероводород и 2 типа соединений серы, присутствующих в одной и той же пробе. Пробы, содержащие только сероводород, обнаруживают перегиб своей кривой титрования на участке от $-0,4$ до $+0,2$ В (кривая В). Пробы, содержащие только меркаптан, обнаруживают перегиб своей кривой титрования на участке от $0,0$ до $+0,3$ В (кривая А). В том случае, когда в пробе присутствуют и меркаптан и сульфид, обнаруживаются 2 перегиба кривой титрования (кривая С): первый на участке от $-0,4$ до $-0,2$ В, который указывает на сероводород, и второй на участке от $0,0$ до $+0,3$ В, указывающий на меркаптан.

Только меркаптаны

Проведите подготовку титратора точно также, как это производилось для титрования сульфидов и меркаптана. Растворы из каждого каустического скруббера перенесите в отдельные 250-мл электролитические стаканы. Промойте каждый скруббер 50 мл воды, добавляя смывные воды в соответствующий стакан. Добавить 5 мл 1N раствора гидроксида аммония в каждый из стаканов, так, чтобы концентрация окончательного раствора составляла около 0,05N гидроксида аммония. Титровать вручную или автоматически, в зависимости от имеющегося в наличии оборудования, используя в качестве титрующего раствора 0,01N спиртовой раствор нитрата серебра.

В случае применения ручного титрования раствор нитрата серебра следует добавлять по 0,2 мл, регистрируя и записывая значения эдс после каждого добавления, вплоть до достижения точки эквивалентности. После этого – выполните операции, описанные в Руководстве по Титрованию.

На рисунке 4 представлена типичная кривая титрования для проб, содержащих только серу меркаптана (кривая А).

Карбонилсульфид

Приготовьте титратор аналогично тому, как это делалось для титрования сульфидов и меркаптида.

Перенесите раствор моноэтаноламина из скруббера в электролитический стакан. Промойте скруббер двумя порциями по 50 мл кислотного спиртового растворителя, добавляя смывные воды в электролитический стакан. Титрование производите вручную или автоматически, в зависимости от имеющегося в наличии оборудования, используя в качестве титрующего раствора 0,01N спиртовой раствор нитрата серебра, вместо водного раствора нитрата серебра.

МЕТОД 212 фирмы "ЮОПи"

Рис. 5. Потенциометрическое титрование карбонилсульфида:

1 - эдс, Вольты; 2 - объем 0,0100N спиртового раствора AgNO_3 , миллилитры; 3 - Электроды: Стекло и $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$; 4 - Титровальная среда: кислотный спиртовой растворитель

На рисунке 5 приведена типичная кривая титрования проб, содержащих карбонилсульфид. Точка перегиба на кривой титрования для карбонилсульфида расположена на участке от -0,1 до +0,1 В.

Ручное титрование

При ручном титровании добавляйте раствор нитрата серебра по 0,2 мл, регистрируя и записывая значения эдс после каждого добавления, вплоть до достижения точки эквивалентности, после чего уменьшите добавляемый объем до 0,1 мл. Точка эквивалентности находится по максимальной величине дельта эдс/дельта мл, то есть когда изменение эдс на единицу добавленного титровального раствора является наибольшим. В том случае, если присутствуют как сульфид, так и меркаптид, будут наблюдаться 2 точки перегиба. Нарисуйте график титрования эдс в зависимости от объема нитрата серебра.

Рис. 6. Коррекция значений объемов, регистрируемых мокрым газовым счетчиком, на объемы сухого газа при 60 F и 760 мм рт. ст. (диапазон высоких значений):

1 - множитель; 2 - абсолютная величина давления в измерителе, мм рт. ст.; 3 - температура в счетчике, град. F

Оценить расположение середины перегибов можно визуально, простым осмотром кривой, или с помощью графика дельта эдс/дельта мл, на котором максимум - будет соответствовать точке эквивалентности. Запишите объемы нитрата серебра, пошедшего на титрование сульфида и меркаптида, соответственно.

(Смотри рис. 4 с типичными кривыми титрования.)

Аналогичная процедура применяется когда карбонилсульфид титруется вручную. (Смотрите рис. 4 с типичной кривой титрования.)

РАСЧЕТЫ

Сероводород

Сероводород, как сера, весовых частей на миллион =

Проба, измеренная по объему по объему 565 A NY VCDZ	или	Проба, измеренная по различию весов цилиндров 16000 A NY GZ
--	-----	--

Сероводород, как S, в гранах на 100 куб. футов при стандартных температуре и давлении (60 F и 760 мм рт. ст.) =

$$\frac{24,69 \text{ ANY}}{0,000418 \text{ ANY} + \text{VCZ}}$$

Для газов, содержащих менее 200 гран на 100 куб. футов сероводорода, коэффициент 0,000418 ANY в знаменателе, который введен в формулу для расчет на 1 куб. фут, является очень малой величиной и может не приниматься во внимание. В этом случае, упрощенная формула имеет следующий вид:

Сероводород, как и сера, в гранах на 100 куб. футов, при стандартных температуре и давлении =

$$\frac{24,69 \text{ ANY}}{\text{VCZ}}$$

где: A - объем стандартного раствора нитрата серебра, использованного для титрования сульфида, мл;

C - коэффициент, приводящий измеренный объем газа к 60 градусам по Фаренгейту и 760 мм рт. ст. Он может быть легко определен с помощью прилагаемого раздела

"Коррекция газовых объемов". Или этот коэффициент можно рассчитать по формуле:

$$\text{Корректирующий коэффициент} = \frac{520(P-P_v)}{760(460+t)},$$

где: P - давление в измерителе, мм рт. ст.;

P_v - давление паров воды при температуре t, мм рт. ст.;

t - температура в счетчике, F.

Независимо от метода оценки, предполагается, что в процессе измерения газ в счетчике насыщен водяными парами. Для повышения точности, рекомендуется поставить водяной сатуратор между скруббером и счетчиком.

D - плотность газа, приведенная к 60 ° F и 760 мм рт. ст., г/л, (полученная ASTM D 1070 или Методом 113 фирмы "ЮОПи");

G - вес пробы, определенный по различию весов цилиндра, г;

N - нормальность использованного стандартного раствора нитрата серебра;

V - объем газа, измеренный до приведения к 60 ° F и 760 мм рт. ст.;

Y - общий объем до которого был разведен раствор гидроксида калия из скруббера, до того как были взяты аликвоты, мл. (В случае, если титровали все содержимое скруббера, величины Y и Z удаляются из уравнения, так как они становятся равными).

Z - объем взятый для титрования, мл;

Рис. 7. Коррекция значений объемов, регистрируемых мокрым газовым счетчиком, на объемы сухого газа при 60 оF и 760 мм рт. ст. (диапазон низких значений);

1 - множитель; 2 - абсолютная величина давления в измерителе, мм рт. ст.; 3 - температура в счетчике, град. F

Меркаптановая сера как сера, весовых частей на миллион =

$$\frac{\text{Проба, измеренная по объему}}{1131 \text{ B NY}} \quad \text{или} \quad \frac{\text{Проба, измеренная по различию весов цилиндров}}{32000 \text{ B NY}}$$

$$\frac{\text{VCDZ}}{\text{VCZ}} \quad \text{или} \quad \frac{\text{GZ}}{\text{VCZ}}$$

Меркаптановая сера, как и сера, в гранах на 100 куб. футов, при стандартных температуре и давлении (0 оC, 760 мм рт.ст.) =

$$\frac{49,38 \text{ B ANY}}{\text{VCZ}}$$

где: В - объем использованного для титрования меркаптида стандартного раствора нитрата серебра, мл;

C, D, G, N и V - те же величины, что были определены выше.

Карбонилсульфид

Карбонилсульфид, как сера, весовых частей на миллион =

Проба, измеренная по объему	или	Проба, измеренная по различию масс цилиндров
565 EN		16000 E N
VCD		G

где: E = объем использованного для титрования сульфида стандартного спиртового раствора нитрата серебра, мл; C, D, G, N и V - те же величины, что были определены выше.

ПРИМЕЧАНИЯ И МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ

Соединительные трубки системы по отбору проб должны иметь минимальную длину, насколько это возможно.

Следует применять резиновые трубки для соединения скруббера с местом отбора пробы и мокрым газовым счетчиком вследствие их гибкости. Длина соединительных трубок должна быть минимальной, насколько это доступно на практике.

Абсорбированные растворы следует анализировать быстро, как только возможно, а также защищать их от доступа воздуха, с тем, чтобы свести окисление сульфида и меркаптида к минимуму.

Всегда следует пропустить газообразный углеводород через скруббер, до того, как пропускать его через счетчик, что предупредит загрязнение измерителя сероводородом.

Защищать раствор карбонилсульфида в скруббере от воздействия света.

В расчетах предполагается, что практически объем измеренного газа - равен объему проанализированного газа. Различия, обусловленные объемом сероводорода в пробе, обычно предполагаются несущественно малыми. Для необычных проб, содержащих сероводород на уровне процентов, аналитик может уточнить расчеты, приняв названное обстоятельство во внимание.

ТОЧНОСТЬ

Пробы, содержащие сероводород, меркапантовую серу и карбонилсульфид

В связи с тем, что настоящее время нет достаточных данных, позволяющих рассчитать стандартное отклонение, хотя бы для 4 степеней свободы, эти данные не приводятся.

Пробы, содержащие только меркапантовую серу и значительные концентрации пентана и вышекипящих фракций

Ниже представлены расчетные величины стандартных отклонений (PCO), основанные на указанных повторных определениях. Результаты повторных определений, выполненные одним и тем же оператором не должны считаться подозрительными, если они различаются не более, чем на величины, приведенные в столбце "Допустимые различия" (95% вероятность).

Тип пробы	Кол-во Пар	Содержание меркаптана, весовых частей S на млн	PCO весовых частей S на млн	Допустимые различия, весовых частей S на млн
Сжиженный нефтяной газ, содержащий значительные концентрации пентана и вышекипящие фракции	5	6.0	0.28	1.1

ВРЕМЯ, НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ АНАЛИЗА

Пробы, содержащие сульфид водорода, меркаптановую серу и карбонилсульфида

На проведение одного анализа необходимо два человеко-часа, продолжительность определения составляет 4 часа.

Пробы, содержащие только меркаптановую серу и значительные концентрации пентана и высококипящие фракции

На проведение одного анализа необходим один человеко-час и продолжительность определения составляет 3 часа.

ЛИТЕРАТУРА

- Tamele, M.W., Ryland, L.B., and Irvine, V.C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 618 (1941).
 Lykken, L., and Tuemmler, F.D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 67, (1942).
 Bruss, D.B., Wyld, G.E.A., and Peters, E.D., Anal. Chem. 29, 807 (1957).

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ПОСТАВЩИКИ

"Олдрич Кемикал Компани", Милуоки, штат Висконсин (Aldrich Chemical Company, 940 West Saint Paul Avenue, Milwaukee, WI 53223).

"Сибя-Гейджи Корпорейшн", Ардсли, штат Нью-Йорк (Ciba-Geigy Corp., Plastics and Adhesives Div., Saw Mill River Rd., Ardsley, NY 10502).

"Истман Кодак Компани", Рочестер, штат Нью-Йорк (Eastman Kodak Company, Eastman Organic Chemicals, Rochester, NY 14650).