

HIDROCARBONETO GASOSO - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE GÁS SULFÍDRICO, ENXOFRE MERCAPTÍDICO E SULFETO DE CARBONILA

Método de Ensaio

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20

Técnicas Analíticas
de Laboratório

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos itens da mesma.

Requisito Mandatório: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não segui-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada (não-mandatária): Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o aprimoramento da mesma, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho – GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras – SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 (cinco) anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N-1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

	HIDROCARBONETO GASOSO - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE GÁS SULFÍDRICO, ENXOFRE MERCAPTÍDICO E SULFETO DE CARBONILA Método de Ensaio	N-1382a AGO/1990
---	---	---------------------

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de gás sulfídrico, enxofre mercaptídico e sulfeto de carbonila em hidrocarbonetos gasosos e em gases liquefeitos de petróleo (GLP) de propriedades comuns. Também cobre a determinação de mercaptans em GLP de propriedades incomuns, os quais podem conter uma ampla faixa de tipos de hidrocarbonetos, do etano até alguns da faixa da gasolina, como pentano e hexano.

1.2 As concentrações de gás sulfídrico, que podem ser determinadas, variam de 7×10 até vários milhares de mg/l (0,3 até vários milhares de mg/kg). O método é também aplicável à amostra de GLP, contendo, no mínimo, 1,0 mg/kg de enxofre mercaptídico.

2 RESUMO

A amostra tomada, tanto de um cilindro de amostragem como diretamente de um fluxo da refinaria, é absorvida primeiro em uma solução de hidróxido de potássio (Nota 1) e, a seguir, em uma solução de monoetanolamina. É feita uma titulação potenciométrica do gás sulfídrico e enxofre mercaptídico absorvidos, usando-se solução aquosa ou alcoólica de nitrato de prata. A solução de monoetanolamina, que contém absorvido o sulfeto de carbonila, é diluída com solvente ácido e titulada potenciometricamente com nitrato de prata alcoólico. O sistema de eletrodos para as titulações consiste em vidro, prata-sulfeto de prata. A concentração de cada componente analisado é estimada a partir de uma curva de titulação. Pode ser usado em registrador automático ou um titulador manual.

Origem: CONTEC - Subcomissão nº 20 - Técnicas Analíticas de Laboratório.
Substitui e cancela a N-1382.
Esta Norma foi elaborada com base no seguinte documento:
Uop-212/77-Hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and carbonyl sulfide in hydrocarbon gases by potentiometric titration.

Linha vertical na margem da página assinala trecho desta Norma alterado da anterior para a presente revisão. A alteração pode ser: modificação, inserção ou supressão do trecho.

Toda Norma é dinâmica, estando sujeita a revisões. Comentário se sugestões, para seu aprimoramento, devem ser encaminhados à Comissão de Normas Técnicas da PETROBRAS - CONTEC.

Palavras-chave: potenciometria - gás sulfídrico - enxofre mercaptídico - sulfeto de carbonila - hidrocarboneto gasoso.

Nota 1: A solução de hidróxido de potássio contém uma mistura de Versene que inibe a oxidação de compostos sulfurados por quelação dos metais pesados.

3 NORMAS E/OU DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

N-1380	- Determinação Potenciométrica de Gás Sulfídrico e Enxofre Mercaptídico, em Hidrocarbonetos Líquidos;
ASTM D 1070	- Test Methods for Relative Density (specific gravity) of Gaseous Fuels;
ASTM D 1193	- Specification for Reagent Water;
UOP-113	- American Chemical Society Specification - Committee on Analytical Reagents.
ACS	- American Chemical Society Specification - Committee on Analytical Reagents.

4 PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA

4.1 Antes de iniciar qualquer manuseio com reagentes, materiais e equipamentos consultar e aplicar os procedimentos apropriados de segurança e de operação dos equipamentos.

4.2 O ANEXO A contém algumas informações de segurança referentes aos reagentes a serem utilizados pelo método.

5 APARELHAGEM E MATERIAIS

5.1 Balança capaz de medir a massa de 4 a 5 kg, com aproximação de 0,5 g.

5.2 Béqueres eletrolíticos, de 250 e 400 ml.

5.3 Recipiente de aço inoxidável, 4000 ml

Equipado com um orifício rosqueado no fundo e rolha de borracha nº 4 provida de orifício.

5.4 Balões volumétricos, de 100 e 250 ml.

5.5 Frasco lavador de gás, 250 ml

Provido de rolha de neoprene com 2 orifícios.

5.6 Frascos lavadores de gás, de 250 ml

Utilizar o modelo equipado com uma placa distribuidora de gás, de vidro sinterizado, de porosidade grossa, que pode ser obtido comercialmente. A vazão máxima de gás para esse modelo é de, aproximadamente, 500 ml/min (1 ft³/hora). Alternativamente, o tipo equipado com um disco perfurado pode ser usado (ver Figura 3 do ANEXO B). A vazão de gás para este tipo pode ser de até 1500 ml/min (3 ft³/hora), desde que o frasco lavador caústico. De outra forma, a vazão de absorção não pode exceder a 500 ml/min (1 ft³/hora).

5.7 Frascos lavadores de gás, 125 ml

Utilizar o modelo equipado com um disco de vidro sinterizado de porosidade grossa que pode ser obtido comercialmente. O frasco deve ser coberto inteiramente com fita preta, pois é o fator que mais afeta a recuperação do sulfeto de carbonila.

5.8 Eletrodo referência de vidro

Limpar o eletrodo freqüentemente, agitando-o, por poucos segundos, em uma solução sulfocrômica fria (10 segundos, no máximo). Quando o eletrodo não estiver em uso, manter sua metade inferior imersa em água.

5.9 Proveta graduada de 50 ml

5.10 Válvula de expansão, para uso em laboratório

Modelo Whitney ou equivalente, de aço inoxidável 316, com conexões. Cobrir a válvula com uma fita de aquecimento elétrico e usar um transformador variável para controlar a temperatura da fita (ver Figura 1 do ANEXO B para a montagem da aparelhagem da válvula de expansão de laboratório).

5.11 Cilindro de nitrogênio

Equipado com válvula redutora de pressão.

5.12 Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10, 25 e 100 ml.

5.13 Válvula de expansão, para uso nas unidades

Tipo Whitney ou equivalente, de aço inoxidável 316, com conexões. Por não ser permitido o uso de válvula de expansão eletricamente aquecida, usar um sistema de água quente para vaporização da amostra do fluxo (ver Figura 2 do ANEXO B para essa montagem).

5.14 Cilindro de amostragem

Em aço inoxidável não magnetizado, capacidade de 1 litro, com 2 válvulas e conexões de aço inoxidável.

5.15 Frascos de amostragem de 250 ml

Equipados com rolhas de borracha, isentas de enxofre. Rolhas de borracha comum, fervidas em soluções de hidróxido de sódio a 20%, são satisfatórias.

5.16 Eletrodo indicador de prata-sulfeto de prata

Esse tipo de eletrodo pode ser preparado a partir de um pedaço de fio de prata. Limpar o eletrodo de prata com lixa fina de pano nº 00. Imergir o eletrodo em uma solução constituída de 1 ml de hidróxido de amônio concentrado, 96 ml de álcool isopropílico e 8 ml de solução de sulfeto de sódio aquoso a 1%. Adicionar lentamente, com auxílio de uma bureta, durante cerca de 10 minutos e com agitação, aproximadamente 10 ml de solução de nitrato de prata alcoólico 0,1N. Um filme de sulfeto de prata deve ser depositado sobre a prata. Limpar o excesso de sulfeto de prata com um papel-toalha macio. Preparar esse eletrodo diariamente ou quando necessário.

5.17 Termômetro de mercúrio

Capaz de fornecer leituras de temperaturas entre 37°C e 44°C.

5.18 Transformador variável.

5.19 Voltímetro, tipo eletrônico, de leitura contínua

É adequado um titulador manual ou automático tendo uma sensibilidade de + 2mV sobre uma faixa mínima de + 1V.

5.20 Medidor de gás úmido ou dispositivo, calibrado, receptor de gás.

6 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes aqui mencionados devem ser de grau p.a., equivalente a especificação ACS. Qualquer referência à água deve ser entendida com água reagente tipo II, conforme norma ASTM D 1193, isenta de oxigênio. Quando o meio não for especificado, fica subentendido que é aquoso.

6.1 Ácido acético glacial.

6.2 Solvente ácido de titulação

Dissolver 2,7 g de acetato de sódio trihidratado em 20 ml de água e 975 ml de álcool etílico anidro. Adicionar 4,6 ml de ácido acético glacial à solução. Purgar a solução com algum oxigênio eventualmente dissolvido no preparo da solução.

6.3 Hidróxido de amônio, aproximadamente 1N.

6.4 hidróxido de amônio concentrado (d = 0,9 e teor de 28%).

6.5 Solução de cloreto de cádmio

Dissolver 100 g de cloreto de cádmio em 500 ml de água. Adicionar 10 ml de ácido clorídrico concentrado e completar o volume a 1 litro, com água. Purgar com nitrogênio antes de usar.

6.6 Álcool Etílico.

6.7 Cloreto férrico.

6.8 Ácido clorídrico inibido

Dissolver cloreto férrico em solução aquosa de ácido clorídrico a 50% em volume, de forma a obter uma solução do sal a 1% em peso.

6.9 Álcool isopropílico.

6.10 Papel de acetato de chumbo.

6.11 Monoetanolamina

Fazer solução a 5% em álcool etílico. Purgar com nitrogênio antes de usar.

6.12 Nitrogênio.

6.13 Hidróxido de potássio, solução a 40% em peso

Purgar com nitrogênio antes de usar. Usar somente para amostras com alto teor de gás sulfídrico.

6.14 Hidróxido de potássio, solução a 10% em peso

Purgar com nitrogênio antes de usar.

6.15 Nitrato de prata, solução alcoólica 0,01N.

6.16 Nitrato de prata, soluções 0,10N e 0,01N.

6.17 Acetato de sódio.

6.18 Carbonato de sódio, solução a 5% em peso

Purgar com nitrogênio antes de usar.

6.19 Sulfeto de sódio.

6.20 Mistura de Versene

Preparar, usando partes iguais em peso de:

- Na5DTPA, Dietil-notriamino penta-acetato de sódio.
- Na3HODTA, N-hidroxietilenodiamina triacetato de sódio.
- Sais sódicos da N,N, bis (2 hidroxietil) glicina e do ácido etilenodiaminotetracético (Na4EDTA).

7 CONDIÇÕES DE AMOSTRAGEM (NOTAS 2 e 3)

7.1 Cilindro de amostragem

Proceder da seguinte forma:

7.1.1 Lavar o cilindro com água quente.

7.1.2 Encher o cilindro, até metade do seu volume, com ácido clorídrico inibido.

7.1.3 Imergir o cilindro, com ácido clorídrico inibido, em banho de água quente, por 30 minutos. Invertê-lo várias vezes.

7.1.4 Drenar o ácido clorídrico inibido do cilindro e lavar com água quente até que as águas de lavagem sejam neutras.

7.1.5 Efetuar a lavagem final com água e a seguir com acetona.

7.1.6 Secar o cilindro com ar e purgar com nitrogênio.

7.1.7 Rotular o cilindro: "Limpo, Seco e Purgado com Nitrogênio".

7.2 Amostragem na unidade produtora

7.2.1 Drenar a linha de amostragem com a própria amostra, para remover poeira, água e ar.

7.2.2 Conectar o cilindro de amostragem, seco e pesado, em posição vertical à linha de amostragem. Usar tubos de aço ou outros adequados. Não usar tubos de cobre ou conexões de latão.

7.2.3 Abrir a válvula do topo do cilindro, completamente.

7.2.4 Abrir a válvula da linha de amostragem.

7.2.5 Abrir lentamente a válvula do fundo do cilindro. Deixar o vapor fluir livremente para purgar toda a linha e o cilindro. Deve ser purgado todo o ar do sistema.

7.2.6 Fechar a válvula do topo do cilindro e, então, abrir completamente a válvula do fundo.

7.2.7 Abrir, ligeiramente, a válvula do topo do cilindro e deixar o líquido escoar lentamente por 5 minutos. Cuidado: Essa drenagem deve ser realizada em área segura.

7.2.8 Fechar a válvula do topo do cilindro.

7.2.9 Fechar a válvula do fundo do cilindro.

7.2.10 Fechar a válvula da linha de amostragem e desconectar o cilindro.

7.2.11 Drenar, imediata e cuidadosamente, para um béquer, 100 ml do líquido pela válvula do fundo, mantendo o cilindro em posição vertical, para evitar aumento da pressão hidrostática, devido ao aumento de temperatura. Uma quantidade de amostra entre 400-450 g é segura e adequada para um cilindro de 1 litro. Cuidado: A drenagem do líquido deve ser realizada em área segura, garantido-se a ligação do cilindro a um fio terra.

7.2.12 Fechar as válvulas do cilindro e examinar vazamentos, usando água e sabão ou por imersão do cilindro em água a temperatura ambiente. Não usar água quente.

7.2.13 Evitar transferir a amostra de um cilindro para outro.

Nota 2: As linhas de amostragem devem ser tão curtas quanto possível. Purgá-las com a amostra antes de conectá-las ao frasco lavador.

Nota 3: Usar tubos de borracha para conectar o frasco lavador ao ponto de amostragem e ao medidor de gás úmido por causa de sua flexibilidade. Usar tubos, os mais curtos possíveis.

7.3 Lavagem da amostra (Notas 4, 5 e 6)