

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
2349 - 93**

**HIDROCARBUROS LÍQUIDOS.
DETERMINACIÓN DE
SULFURO DE HIDRÓGENO
Y AZUFRE TIPO MERCAPTANO
POR TITULACIÓN
PONTECIOMETRICA.
(1^{era.} REVISIÓN)**



PDVSA



PROLOGO

La presente norma sustituye totalmente a la Norma Venezolana COVENIN 2349-86.

HIDROCARBUROS LIQUIDOS. DETERMINACION DE SULFURO DE
HIDROGENO Y AZUFRE TIPO MERCAPTANO POR TITULACION
POTENCIOMETRICA

TRAMITE

COMITE TECNICO CT4:

PRESIDENTE:

SECRETARIA:

SUBCOMITE TECNICO CT4/SC5:

COORDINADORA:

PETROLEO, GAS Y SUS DERIVADOS.

JESUS GONZALEZ ESCOBAR

MARGARITA LAFRATTA

METODOS DE ENSAYO

MARGARITA LAFRATTA

PARTICIPANTES

ENTIDAD

CORPOVEN, S.A.

INTEVEP, S.A.

LAGOVEN, S.A.

MARAVEN, S.A.

MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS

PETROLEOS DE VENEZUELA, S.A.

REPRESENTANTES

FRANCISCO PAEZ

ROMULO PEREZ

JIMY DELGADO

GUILLERMO RODRIGUEZ

YASMINA MUJICA

ALEJANDRO GUERRA

MARIA MERCEDES MARIÑAN

ISIDORO RODRIGUEZ

JESUS GONZALEZ ESCOBAR

HERNANI MEINHARD

FECHA A DISCUSION PUBLICA:

FECHA DE ENVIO: 06.02.92

DURACION: 45 días

FECHA DE APROBACION POR EL COMITE: 11.05.93

FECHA DE APROBACION POR LA COVENIN: 09.06.93

NORMA VENEZOLANA
HIDROCARBUROS LIQUIDOS
DETERMINACION DE SULFURO DE
HIDROGENO Y AZUFRE TIPO MERCAPTANO
POR TITULACION POTENCIOMETRICA

COVENIN
2349-93

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

COVENIN 1143-88 Crudo y sus derivados. Determinación de densidad, densidad relativa (peso específico) y gravedad API. Método del hidrómetro.

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION

Esta Norma Venezolana establece el método para la determinación de sulfuro de hidrógeno y azufre de tipo mercaptano en hidrocarburos líquidos como la gasolina, nafta, aceites de reciclo liviano y destilados similares. El límite de detección más bajo es 0,1 ppm de azufre tipo mercaptano y 1,0 ppm de sulfuro de hidrógeno. Si hay azufre libre, se calcula como H_2S o azufre tipo mercaptano.

3 RESUMEN DEL METODO

La muestra de hidrocarburo líquido se titula potenciométricamente en alcohol isopropílico amoniacal, utilizando una solución alcohólica de nitrato de plata como titulante, un electrodo de vidrio como referencia y un electrodo de plata-sulfuro de plata como indicador. Las concentraciones de sulfuro de hidrógeno y azufre tipo mercaptano se calculan como ppm-masa. El azufre libre complica la curva potenciométrica y se dan instrucciones para interpretar la curva cuando hay azufre libre. La presencia de azufre libre se debe indicar con los resultados.

4 EQUIPOS E INSTRUMENTOS

4.1 BALANZA.

4.2 DESECADOR. En forma tubular, largo.

4.3 VOLTIMETRO. Electrónico de lectura continua. También son apropiados los tituladores manuales o de registro automático.

4.4 HORNO. Capaz de mantener la temperatura a 110°C.

4.5 REGULADOR DE NITROGENO.

4.6 ELECTRODO DE VIDRIO.

4.7 ELECTRODO DE PLATA-SULFURO DE PLATA. Tipo alambre de plata (véase preparación del electrodo, 6.1).

5 REACTIVOS Y MATERIALES

5.1 HIDROXIDO DE AMONIO (NH_4OH), concentrado.

5.2 SULFATO DE CALCIO (CaSO_4), anhidro.

5.3 ALCOHOL ISOPROPILICO. Mínimo 99,8% de pureza. Se debe purgar con nitrógeno por 30 min antes de usar.

5.4 NITROGENO, extra seco, mínimo 99% de pureza.

5.5 PAPEL DE ACETATO DE PLOMO.

5.6 CLORURO DE POTASIO (KCl), estándar primario. Se debe secar en un horno antes de usar, a 105°C por 2,5 h, y enfriar en un desecador.

5.7 NITRATO DE PLATA (AgNO_3). Solución 0,1 M.

5.8 NITRATO DE PLATA. Solución alcohólica 0,01M. Preparada por dilución de la solución 0,1M. Se añaden 100 mL de la solución de nitrato de plata en un balón de 1 L y se diluye hasta el aforo con alcohol isopropílico previamente purgado con nitrógeno.

5.9 NITRATO DE PLATA. Solución alcohólica 0,001M. Se añaden 100 mL de la solución 0,01M en un balón de 1 L y se diluye hasta el aforo con alcohol isopropílico previamente purgado con nitrógeno.

5.10 SULFURO DE SODIO ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Mínimo 98% de pureza.

5.11 SOLUCION DE SULFURO DE SODIO. Solución acuosa al 1%.

5.12 TOLUENO. Mínimo 99,9% de pureza, libre de oxígeno. Se debe purgar con nitrógeno por 30 min antes de usar.

5.13 VASOS DE PRECIPITADOS. De 250 mL y 400 mL de capacidad.

5.14 BOTELLA. De 480 mL, boca ancha, tapa de vidrio.

5.15 CILINDROS GRADUADOS. De 50 mL y 100 mL.

5.16 MATRAZ VOLUMETRICO. 100 mL y 1000 mL.

5.17 PIPETAS. Con capacidad de (2, 5, 10, 20, 25, 50 y 100) mL.

5.18 AGITADOR. Magnético con barra agitadora recubierta de teflón.

5.19 PAPEL DE LIJA, No. 00.

6 PROCEDIMIENTO

6.1 PREPARACION DEL ELECTRODO.

Para obtener resultados reproducibles, curvas de titulación libres de ruido con buenos puntos finales, es esencial una apropiada preparación de los electrodos. El electrodo de plata-sulfuro de plata se prepara limpiando la superficie con el papel de lija No. 00. Se sumerge el electrodo en una solución de 90 mL de alcohol isopropílico, 2 mL de hidróxido de amonio y 8 mL de solución al 1% de sulfuro de hidrógeno. Lentamente se añaden aproximadamente 10 mL de solución de nitrato de plata 0,1M, se gotea con una pipeta por un período de 10 min mientras se agita. Se depositará una capa de sulfuro de plata sobre el electrodo de plata. Se limpia el exceso de sulfuro de plata del electrodo con un papel suave. Este se debe limpiar después de cada titulación, enjuagandolo con agua destilada.

6.2 ESTANDARIZACION DEL NITRATO DE PLATA.

La solución de nitrato de plata 0,1 M se estandariza pesando, con una exactitud de 0,1 mg, entre 0,09 g a 0,10 g de cloruro de potasio seco en un vaso de precipitados de 250 mL. Se añaden 100 mL de agua y una barra para agitación magnética. Se acidifica con unas gotas de ácido sulfúrico diluido, se usa papel rojo congo para verificar el pH. Mientras se agita, se titula con la solución de nitrato de plata 0,1 M.

6.3 TECNICA DE ENSAYO.

6.3.1 Ensayo de sulfuro de hidrógeno. Antes de titular la muestra, se determina cualitativamente la presencia de sulfuro de hidrógeno, usando papel de acetato de plomo. Se humedece un pedazo de papel con agua y rápidamente se coloca el papel en la parte superior de un envase con 100 mL de muestra. No se debe poner en contacto el papel con la muestra. Se deja estar por 1 min. Si el papel se oscurece, hay sulfuro de hidrógeno y el ensayo es positivo. Esta prueba es sensible a 1 ppm de sulfuro de hidrógeno aproximadamente. Algunos mercaptanos pueden oscurecer el papel de acetato de plomo dando una coloración amarilla. Esta no debe ser considerada positiva para sulfuro de hidrógeno.

6.3.2 Debido a que algunos mercaptanos se oxidan fácilmente, es importante que la muestra se maneje rápidamente para minimizar su exposición al aire. Se titulan las muestras inmediatamente después que sean medidas con la pipeta mientras se cubre el vaso de precipitados con nitrógeno.

6.3.3 Se determina la densidad relativa de la muestra de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 1143. Se añade el volumen de alcohol isopropílico recomendado en un vaso de precipitados apropiado (véase tabla 1) y se añade aproximadamente 1 mL de hidróxido de amonio concentrado. Luego se mide con una pipeta la muestra mientras se mantiene la misma bajo atmósfera de nitrógeno. La cantidad de muestra apropiada se determina de acuerdo a la tabla 1. Cuando el material a ser analizado contenga más de 500 ppm de azufre, se utiliza un volumen de muestra tal que consuma de 5 mL a 10 mL de titulante. En caso de que la muestra no se disuelva se añade tolueno (purgado previamente con nitrógeno) al vaso de precipitados que contiene el alcohol isopropílico. Se añade una barra para agitación magnética y se coloca en el titulador. Se insertan los electrodos y se agita, se cubre la solución con nitrógeno para prevenir la oxidación de los mercaptanos.

6.3.3.1 Si se va a utilizar para la titulación un instrumento de registro automático, se debe operar de acuerdo a las instrucciones del fabricante en un intervalo de fem de -0,5V a +0,5V con la molaridad apropiada de solución alcohólica de nitrato de plata (véase tabla 1). Se colocan los parámetros operacionales del instrumento para reducir la cantidad de titulante cerca del punto final. Se observan las inflexiones respectivas para los iones sulfuro y mercaptano y se registran los volúmenes de titulante correspondientes.

6.3.3.2 Si la titulación se realiza manualmente, se añade la solución de nitrato de plata en incrementos de 1 mL, se registra el volumen y la fem después de cada adición. Cerca del punto final se añade la solución de nitrato de plata en incrementos de 0,1 mL. Antes de registrar el volumen de nitrato de plata y la fem, se debe dejar suficiente tiempo para que la celda alcance el equilibrio. El punto final se alcanza cuando la relación de cambio de

potencial con respecto al volumen de titulante añadido presenta un máximo. Si tanto los iones sulfuro como mercaptanos están presentes se observarán dos puntos de inflexión.

6.3.3.3 Se lleva a un gráfico los datos de titulación como de fem y el volumen de solución de nitrato de plata. Se calcula el punto medio de cada inflexión verificando la curva de titulación. Alternativamente se pueden determinar los puntos finales examinando los datos de titulación de máxima inflexión de fem/mL, obviando así la tarea de llevar al gráfico los datos. Este procedimiento puede ser seguido por un operador experimentado.

6.4 INTERPRETACION DE LAS CURVAS DE TITULACION.

6.4.1 En la fig. 1 se muestran las curvas de titulación que se pueden obtener para gasolinas que tienen diferentes relaciones de sulfuro de hidrógeno, mercaptano y azufre libre. La curva A es un ejemplo de una titulación donde sólo está presente el mercaptano. La curva C es un ejemplo de una titulación donde están presentes sulfuro de hidrógeno y mercaptano.

6.4.2 Cuando está presente azufre libre en la muestra, ésta reacciona con algunos mercaptanos, formando polisulfuros, los cuales complican la interpretación de las curvas de titulación. La curva D es un ejemplo de una titulación donde el azufre ha reaccionado con una parte del mercaptano para formar polisulfuros y por lo tanto se observan tres inflexiones (sulfuro de hidrógeno, polisulfuros y el mercaptano remanente). La curva E es un ejemplo de una titulación donde el azufre libre reacciona con una parte del mercaptano para formar polisulfuro, no está presente sulfuro de hidrógeno y se observan sólo dos inflexiones, la primera debido al polisulfuro y la segunda al mercaptano.

6.4.3 Una inflexión. Cuando la prueba del acetato de plomo es positiva para el sulfuro de hidrógeno y sólo se observa una inflexión, la única especie presente es el sulfuro de hidrógeno. El contenido de sulfuro de hidrógeno se mide por el volumen total de la titulación, desde volumen cero hasta el punto de inflexión. Cuando la prueba del acetato de plomo es negativa, la única especie libre es mercaptano. El contenido de mercaptano se mide por el volumen total de la titulación, desde volumen cero hasta el punto de inflexión del mercaptano.

6.4.4 Dos inflexiones. Cuando hay dos inflexiones y la prueba del acetato de plomo es positiva, la primera inflexión corresponde a sulfuro de hidrógeno y la segunda inflexión es mercaptano. El contenido de sulfuro de hidrógeno se mide por el volumen de titulante desde volumen cero hasta el primer punto de inflexión. El contenido de mercaptano se mide por el volumen de titulante usado desde el primer punto de inflexión hasta el segundo.

Cuando la prueba de acetato de plomo es negativa, se debe descartar la primera inflexión (véase notas 1 y 2) y el contenido de mercaptano se mide por el volumen total de la titulación, desde volumen cero hasta la segunda inflexión.

NOTA 1. El azufre reacciona con el mercaptano para formar un polisulfuro que se titula con el nitrato de plata.

NOTA 2. El ácido cianhídrico al titularlo presenta dos puntos de inflexión y puede causar confusión en la interpretación de las curvas de titulación. Generalmente la inflexión de mercaptano se observa entre las dos inflexiones del cianuro.

6.4.5 Tres inflexiones. Cuando hay tres inflexiones y la prueba de acetato de plomo es positiva, la primera inflexión es sulfuro de hidrógeno. Se descarta la segunda inflexión (véase notas 1 y 2) y se mide el contenido de mercaptano como el volumen de titulante desde el punto de inflexión para el sulfuro de hidrógeno hasta el tercer punto de inflexión.

7 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

7.1 Los contenidos de sulfuro de hidrógeno y mercaptano, expresados en ppm peso, se calculan de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Sulfuro de hidrógeno como S, ppm-peso} = \frac{10^3 \times 16 \times A \times M}{S \times V}$$

$$\text{Mercaptano, como S, ppm-peso} = \frac{10^3 \times 32 \times (B - A) \times M}{S \times V}$$

donde:

- A = Volumen de solución de nitrato de plata usado para alcanzar el punto final del ión sulfuro, mL.
- B = Volumen de solución de nitrato de plata usado para alcanzar el punto final del mercaptano, mL.
- M = Concentración molar de la solución alcohólica de nitrato de plata.
- S = Densidad relativa de la muestra a la temperatura de ensayo.

V = Volumen de muestra, mL.

16 = Peso molecular del azufre dividido por 2, (número de sitios de hidrógeno activos).

32 = Peso molecular del azufre dividido por 1, (número de sitios activos de hidrógeno en el mercaptano).

10^3 = Factor de conversión de L a mL.

7.2 La molaridad del nitrato de plata se calcula, según:

$$\text{Nitrato de plata, } M = \frac{A}{0,07455 B}$$

donde:

A = peso de cloruro de potasio, g

B = volumen de nitrato de plata usado en la titulación, mL

0,07455: peso molecular del cloruro de potasio multiplicado por 0,001 (factor de conversión de mL a L).

8 INFORME

El informe deberá contener como mínimo lo siguiente:

8.1 Fecha de realización del ensayo.

8.2 Nombre del analista.

8.3 Realizado de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 2349.

8.4 Identificación de la muestra.

8.5 Resultados parciales y/o finales.

9 PRECISION

9.1 REPETIBILIDAD. Basada en dos pruebas realizadas por cada uno de dos analistas, cada dos días (8 pruebas) en un laboratorio, la desviación estándar estimada (dee) dentro del laboratorio se calculó para ter-octil mercaptano en 2,2,4-trimetilpentano a dos concentraciones y se encuentra en la tabla 2. Dos pruebas realizadas en un laboratorio por diferentes analistas en diferentes días no deben diferir por mas de los valores de diferencia permitida, mostrados en la tabla 2 a las concentraciones señaladas (95% de probabilidad).

9.2 REPRODUCIBILIDAD. No hay datos suficientes para calcular la reproducibilidad de las pruebas.

10 TIEMPO DE ANALISIS

10.1 El tiempo requerido para la realización de un ensayo es 0,25 h

10.2 Las horas-hombre requeridas para la realización de un ensayo son 0,25.

BIBLIOGRAFIA

UOP 163-89 Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons by Potentiometric Titration. Laboratory Test Method for Petroleum and its Products. Universal Oil Products Company. U.S.A.

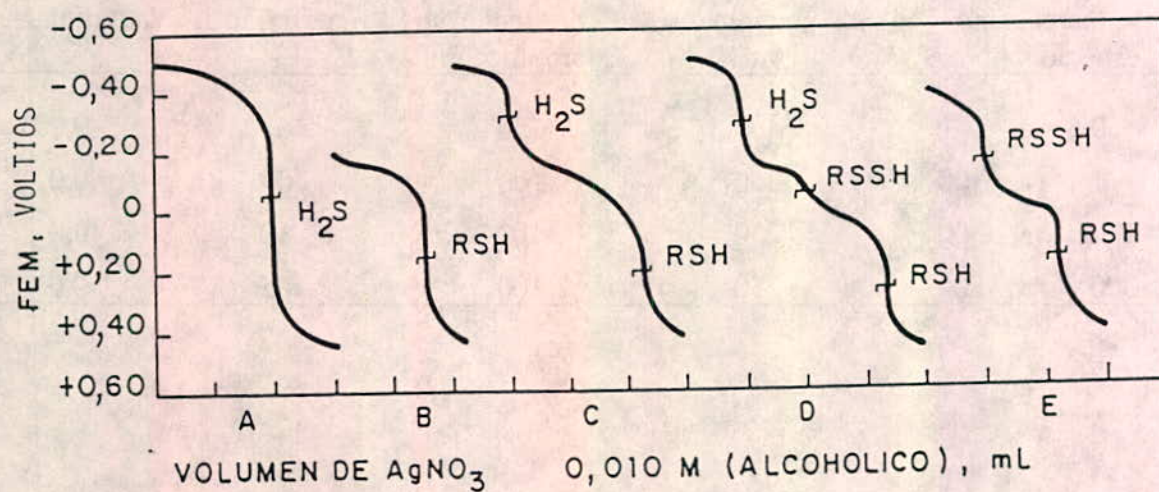
TABLA 1

Concentración de mercaptano esperado, ppm S			Tamaño del vaso de precipitados, mL	Volumen de alcohol isopropílico, mL	Volumen de muestra, mL	Concentración del titulante, M
0,5	a	1	400	150	100	0,001
1	a	100	250	100	50	0,01
100	a	300	250	100	10	0,01
300	a	500	250	100	5	0,01

TABLA 2

Concentración de Ter-octilmercaptano, ppm-peso	dee(*) dentro del laboratorio, ppm-peso	Diferencia permitida, ppm-peso
5	0,25	0,9
303	- 1,7	5,0

(*) Desviación estandar estimada.



- A = GASOLINA CON SULFURO DE HIDROGENO. (H_2S)
- B = GASOLINA CON MERCAPTANO. (RSH)
- C = GASOLINA CON SULFURO DE HIDROGENO Y MERCAPTANO
- D = GASOLINA CON SULFURO DE HIDROGENO, MERCAPTANO Y AZUFRE LIBRE
- E = GASOLINA CON MERCAPTANO Y AZUFRE LIBRE

RSH = Azufre tipo mercaptano
 H_2S = Sulfuro de hidrógeno
 RSSH = Azufre libre

FIG. 1. TITULACION POTENCIOMETRICA DE RSH Y H_2S EN GASOLINA

COVENIN
2349 - 93

CATEGORÍA
C

COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común piso 11 y 12
Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS

publicación de:



ISBN: 980-06-1115-0

CDU: 661.715:543.257

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Hidrocarburo líquido, sulfuro de hidrógeno, azufre, método potencimétrico.