



Application Note AN-PAN-1026

# Analisi dell'idrogeno solforato e dei mercaptani derivati dal petrolio greggio

Determinazione online secondo ASTM D3227 e UOP163

I composti di zolfo nei prodotti petroliferi non solo hanno un odore sgradevole, ma sono anche dannosi per l'ambiente e favoriscono la corrosione. La desolforazione può verificarsi in molti punti all'interno di una raffineria, dalla materia prima grezza ai flussi di distillato. Mentre le impurità più leggere (inclusi mercaptani e solfuri) possono essere rimosse tramite idrotrattamento, i composti solforati più pesanti possono essere rimossi con idrocracking dopo il processo di idrotrattamento.

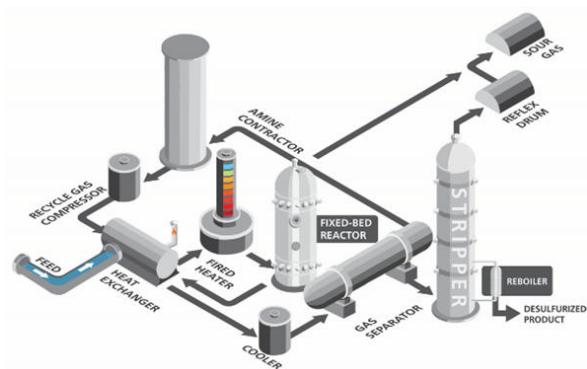
Questa Application Note del processo descrive in

dettaglio l'analisi in linea dell'idrogeno solforato e dei mercaptani mediante titolazione potenziometrica. Molte aree all'interno della raffineria possono trarre vantaggio dall'implementazione di **2045TI Ex proof Process Analyzer** di Metrohm Process Analytics con un sistema di precondizionamento dei campioni personalizzato per garantire che i catalizzatori nei reattori non siano esausti e per limitare la corrosione nell'unità di distillazione. L'analizzatore è conforme alle Direttive UE 94/9/CE (ATEX95) ed è certificato per le aree Zona 1 e Zona 2.

## INTRODUZIONE

I combustibili fossili sono noti per il loro contenuto di zolfo, che deriva dalla decomposizione di organismi morti nel corso dei millenni. Mercaptani (tioli) e acido solfidrico ( $H_2S$ ) sono due composti solforati presenti nel petrolio greggio che contribuiscono al suo caratteristico odore. Nel processo di raffinazione, questi possono portare a una maggiore corrosione nelle apparecchiature di distillazione alle alte temperature utilizzate. Inoltre, l'eccesso di anidride solforosa ( $SO_{2(g)}$ , un inquinante) possono essere emessi dopo la combustione se nei prodotti raffinati è presente zolfo. Pertanto, è meglio rimuovere quanto più zolfo possibile nelle prime fasi del processo di raffinazione.

I composti dello zolfo sono presenti nell'intero intervallo di ebollizione degli idrocarburi nel petrolio greggio. A seconda delle dimensioni e della forza di adesione di questi composti, sono disponibili diversi trattamenti di desolforazione. Le impurità più leggere (inclusi mercaptani e solfuri) possono essere rimosse tramite *idrotrattamento* in un reattore con un catalizzatore (generalmente cobalto molibdeno) e idrogeno ad alta temperatura e pressione. I composti di zolfo più pesanti possono essere rimossi con *idrocracking* dopo il processo di idrotrattamento. La *desolforazione* (Figura 1) può verificarsi in molti punti all'interno di una raffineria, dalla materia prima greggio ai flussi di distillato.



**Figure 1.** Diagramma schematico di una tipica unità di idrodesolforazione (HDS) in una raffineria di petrolio.

Tradizionalmente, l'analisi dell'olio e del prodotto petrolifero può essere monitorata mediante titolazione di laboratorio con nitrato d'argento utilizzando un elettrodo d'argento rivestito di solfuro che funge da elettrodo indicatore. Tuttavia, questa metodologia non fornisce risultati tempestivi e richiede l'intervento umano per implementare i

risultati dell'analisi di laboratorio nel processo. L'analisi del processo in linea consente il monitoraggio costante della qualità dell'olio senza lunghi tempi di attesa in laboratorio, fornendo risultati più accurati e rappresentativi direttamente alla sala di controllo per rapide regolazioni del processo.

Utilizzando analizzatori di processo online, gli operatori ottengono le informazioni più rappresentative e aggiornate di cui hanno bisogno per identificare con precisione le tendenze, ridurre i tempi di fermo e affrontare i problemi operativi prima che si verifichino problemi costosi. Inoltre, il tempo di risposta alla formazione di corrosione è rapido e vengono forniti avvisi immediati in caso di letture fuori specifica.

Il 2045TI Ex proof Process Analyzer (Figura 2) di

Metrohm Process Analytics con un sistema di precondizionamento dei campioni personalizzato potrebbe essere implementato in molte aree all'interno di una raffineria per garantire che i catalizzatori nei reattori non siano esausti e per limitare ulteriormente la corrosione nell'unità di distillazione. L'analizzatore è conforme alle Direttive UE 94/9/CE (ATEX95) ed è certificato per le aree Zona 1 e Zona 2.



**Figure 2.** L'analizzatore di processo antideflagrante 2045TI è certificato per le aree della Zona 1 e della Zona 2.

## APPLICAZIONE

Il contenuto di mercaptano e  $H_2S$  nel petrolio greggio è determinato mediante titolazione argentometrica a due punti finali basata su ASTM D3227 e UOP163.

L'endpoint 1 corrisponde a  $H_2S$  e l'endpoint 2 ai mercaptani.

## NOTE

Altre applicazioni online sono disponibili per l'industria petrolchimica come: sale nel petrolio greggio, ammoniaca, fenolo, indice di bromuro,

valore di saponificazione, alogen, acidità e molte altre in diverse aree di una raffineria (ad esempio, l'acqua nella dissalazione del greggio).

**Tabella 1.** Parametri di misurazione della raffineria di petrolio

Parametri	Greggio non trattato	Greggio trattato
Mercaptani	100–500 mg/l	0–50 mg/l
H <sub>2</sub> S	0–100 mg/l	0–1 mg/l

## CONCLUSIONE

Il petrolio greggio contiene diverse percentuali in peso di composti solforati. Non solo hanno un odore sgradevole, ma sono anche dannosi per l'ambiente e corrosivi, motivo per cui devono essere in gran parte rimossi durante la raffinazione. Il 2045TI Ex proof Analyzer con un sistema flessibile di pretrattamento dei campioni è la soluzione ideale per un'ampia

selezione di applicazioni di raffineria petrolchimica. Questo analizzatore di processo è conforme alla Direttiva UE 94/9/CE (ATEX95) ed è certificato per le Zone 1 e 2. Il 2045TI Ex proof Analyzer monitora il contenuto di mercaptano e H<sub>2</sub>S nel petrolio greggio secondo ASTM D3227 e UOP163.

## APPLICATION NOTES CORRELATE

[AN-PAN-1001 Analisi in linea di acido solfidrico e ammoniaca nello stripper di acqua acida](#)  
[AN-PAN-1014 Determinazione in linea del sale nel petrolio greggio mediante analisi di processo automatizzata](#)  
[AN-PAN-1037 Titolazione termometrica in linea del](#)

[numero di acidità \(AN\) negli oli \(ASTM D8045\)](#)  
[AN-PAN-1047 Monitoraggio in linea del contenuto d'acqua nelle frazioni di nafta mediante NIRS](#)  
[AN-PAN-1052 Monitoraggio del processo online del numero di ottano durante il reforming catalitico mediante NIRS secondo ASTM D2699 e ASTM D2700](#)

## VANTAGGI DELLA TITOLAZIONE NEL PROCESSO

- Tutela del patrimonio aziendale con allarmi integrati ai limiti di avviso specificati per prevenire la corrosione
- Ambiente di lavoro più sicuro per i dipendenti (es. nessuna esposizione dell'operatore ad ambienti pericolosi ed esplosivi)
- **Garantire la conformità** con gli standard ambientali



## CONTACT

Metrohm Italiana Srl  
Via G. Di Vittorio, 5  
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

## CONFIGURAZIONE



### ADI 2045TI Ex proof Analyzer

L'ADI 2045TI Ex proof Process Analyzer viene utilizzato in ambienti pericolosi dove la protezione antideflagrante è un requisito di sicurezza fondamentale. L'analizzatore soddisfa le direttive comunitarie 94/9/CE (ATEX 95) ed è certificato per le aree Zona 1 e Zona 2. Il design dell'analizzatore combina un sistema di spурго/pressurizzazione con dispositivi elettronici di sicurezza intrinseca. La fase di spурго dell'aria e la sovrapressione permanente impediscono a qualsiasi atmosfera potenzialmente esplosiva dell'aria ambientale di entrare nell'involucro dell'analizzatore. Il design intelligente dell'analizzatore evita la necessità di grandi protezioni e può essere collocato sulla linea di produzione nella zona pericolosa.

Titolazione, titolazione Karl Fischer, fotometria, misure con elettrodi ionoselettivi e misure dirette sono tutte possibili con questa versione Ex-p.