



(51) МПК

*G01N 31/22* (2006.01)*G01N 21/78* (2006.01)*B01D 53/48* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006129875/04, 18.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.08.2006

(45) Опубликовано: 20.01.2008 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ГОСТ 22387.2-97 Газы горючие и природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. - Минск: Изд. стандартов, 1998, 22 с. SU 945064 A1, 23.07.1982. SU 720355 A1, 05.03.1980. SU 659941 A1, 30.04.1979. SU 602833 A1, 28.03.1978. SU 1427256 A1, 30.09.1988. SU 1004871 A1, 15.03.1983. SU 1647397 A1, 07.05.1971. CA 969325 A, 17.06.1975. GB 1283125 A, 26.07.1972. GB 1211309 A, 04.11.1970.

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Университетская  
наб., 7/9, Университет, Департамент  
интеллектуальной собственности, патентов и  
трансфера технологий, Т.И. Матвеевой

(72) Автор(ы):

Москвин Леонид Николаевич (RU),  
Булатов Андрей Васильевич (RU),  
Леонова Светлана Александровна (RU),  
Гольдвирт Дмитрий Константинович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное учреждение  
высшего профессионального образования  
Санкт-Петербургский государственный  
университет (СПбГУ) (RU)

## (54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии и может быть использовано для проведения технологического контроля углеводородного газа, чтобы предотвратить коррозию трубопроводов. Способ включает отбор пробы, последовательную подачу ее в реакционную емкость с поглотительным раствором карбоната щелочного металла для выделения сероводорода и в реакционную емкость с поглотительным раствором щелочи в этиловом спирте для выделения меркаптанов, подачу в указанные емкости солянокислого раствора

фотометрического реагента *n*-фенилендиамина с последующей подачей вспомогательного солянокислого раствора ионов железа (III), перемешиванием потоком воздуха с получением в каждой емкости однородного окрашенного раствора, отдельную подачу полученных растворов при нагревании до 35-40°C в фотометрический детектор, измерение сигналов пробы в фотометрическом детекторе и сравнение каждого из них с фоновым сигналом. Достигается упрощение, а также повышение безопасности и информативности анализа. 3 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 315 297** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.

**G01N 31/22** (2006.01)

**G01N 21/78** (2006.01)

**B01D 53/48** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006129875/04, 18.08.2006**

(24) Effective date for property rights: **18.08.2006**

(45) Date of publication: **20.01.2008 Bull. 2**

Mail address:

**199034, Sankt-Peterburg, Universitetskaja  
nab., 7/9, Universitet, Departament  
intelektual'noj sobstvennosti, patentov i  
transfera tekhnologij, T.I. Matveevoj**

(72) Inventor(s):

**Moskvin Leonid Nikolaevich (RU),  
Bulatov Andrej Vasil'evich (RU),  
Leonova Svetlana Aleksandrovna (RU),  
Gol'dvirt Dmitrij Konstantinovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija Sankt-  
Peterburgskij gosudarstvennyj universitet  
(SPbGU) (RU)**

(54) **METHOD OF DETERMINING HYDROGEN SULFIDE AND MERCAPTANS IN HYDROCARBON GASES TO PERFORM PROCESS CONTROL**

(57) Abstract:

FIELD: analytical methods.

SUBSTANCE: method of determining hydrogen sulfide and mercaptans in hydrocarbon gases in order to prevent corrosion of pipelines comprises sampling, consecutively introducing sample into reaction vessel with absorption solution of alkali metal carbonate to remove hydrogen sulfide and then into reaction vessel with absorption solution of alkali in ethyl alcohol to remove mercaptans, while simultaneously adding hydrochloric acid solution of p-phenylenediamine

(photometric reagent) followed by adding auxiliary hydrochloric acid solution of ferric ions, stirring mixture with air flow to form uniform colored solution in each vessel, separately passing obtained solutions heated to 35-40°C to photometric detector, measuring signals from sample in photometric detector, and comparing measured signals with background signals.

EFFECT: simplified procedure and increased safety and information intensity of analysis.

4 cl, 3 tbl

RU 2 3 1 5 2 9 7 C 1

RU 2 3 1 5 2 9 7 C 1

Изобретение относится к химическим методам анализа и может быть применено в аналитической химии, в частности, для проведения технологического контроля качества углеводородных газов по показателям содержания сероводорода и меркаптанов.

Углеводородный, природный газы, газы газоконденсатных месторождений и попутные нефтяные газы включают серосодержащие соединения: сероводород ( $H_2S$ ), сероуглерод, меркаптаны ( $R-SH$ ), тиофены. Основной процент по массе приходится на  $H_2S$  и  $R-SH$ , которые являются кислыми газами и способны вызывать интенсивную коррозию трубопроводов, обуславливать появление токсичных окислов серы при сжигании газа, отравлять катализаторы химической переработки газа [1]. Отсюда видна необходимость контроля содержания сероводорода и меркаптанов в газе, которое является показателем его качества и не должно превышать нормативного значения  $20 \text{ мг/м}^3$  для сероводорода и  $36 \text{ мг/м}^3$  для меркаптановой серы [2]. Задачу контроля сероводорода и меркаптанов в углеводородном газе решают с помощью нескольких способов.

Известен способ газохроматографического определения сероводорода и меркаптанов, основанный на возможности разделения компонентов анализируемой пробы в хроматографической колонке и регистрации выходящих из нее  $H_2S$  и  $R-SH$  пламенно-фотометрическим детектором [3]. Недостатками данного способа являются его недостаточно низкий предел обнаружения, высокая стоимость оборудования и невозможность осуществления непрерывного контроля качества газа по данным показателям.

Известен способ фотометрического определения  $H_2S$  и  $R-SH$  в углеводородных газах [4], который является наиболее близким прототипом заявленного способа. Известный способ [4] основан на жидкостно-абсорбционном выделении аналитов из потока газа в водные растворы ионов халькофильных элементов по традиционной барботажной схеме с последующим образованием аналитической формы - метиленового синего и метиленового красного, соответственно, в результате взаимодействия определяемых веществ с *n*-фенилендиамином или с его производными в кислой среде в присутствии ионов  $Fe(III)$ . Для определения  $H_2S$  и  $R-SH$  по вышеописанному способу требуются большие затраты труда, времени для выполнения рутинных процедур ручного анализа и реактивов, что делает его малоэффективным при проведении массовых анализов с целью контроля качества углеводородного газа. Кроме того, для поглощения аналитов используются концентрированные водные растворы ионов халькофильных элементов (свинец, кадмий, ртуть, цинк), которые обладают токсичными свойствами.

При традиционной ориентации промышленных лабораторий на вышеупомянутую методику оптимальным решением является поиск инструментальных решений, которые позволили бы ее автоматизировать, сохранив доверие пользователей к получаемым с ее помощью результатам. Методическим решением, наиболее адекватным сформулированной задаче, является недавно предложенный новый метод анализа в потоке - циклический инжекционный анализ (ЦИА) [5]. В методе ЦИА, как и в последовательном инжекционном анализе (SIA) [6], используется одноканальный реверсивный насос и многоходовой кран-распределитель потоков. Отличие проявляется в том, что реакционная и удерживающая петли заменены на сообщающуюся с атмосферой реакционную емкость, что обеспечивает возможность механического смешения пробы и растворов реагентов газовым потоком и максимальную унификацию гидравлических схем. При проведении анализа в режиме остановки потоков циклический инжекционный анализ в отличие от SIA позволяет оптимизировать условия регистрации аналитического сигнала до полного воспроизведения автоматизируемой стационарной методики анализа по достигаемым с ее помощью нижним границам диапазона определяемых концентраций.

Технический результат заявленного изобретения состоит в понижении предела обнаружения, увеличении экспрессности, надежности и безопасности определения  $H_2S$  и  $R-SH$  в углеводородных газах для их непрерывного технического контроля, а также для дискретных лабораторных анализов.

В отличие от прототипа вместо ручного отбора пробы и поглощения аналитов в серии

барботеров в заявленном изобретении выделение происходит автоматически непосредственно в реакционной емкости анализатора с последующим добавлением необходимых растворов реагентов и образованием фотометрических форм. Кроме того, вместо солей тяжелых металлов для поглощения  $H_2S$  и  $R-SH$  предложено использовать

5 растворы щелочи в алифатическом спирте и карбоната щелочного металла в воде, соответственно, что делает способ более безопасным для проведения анализа. Варьированием величины изучаемого параметра и наблюдением за величиной аналитического сигнала было установлено, что оптимальными для определения аналитов с

10 помощью разработанного способа являются следующие условия: концентрация ионов  $Fe$  (III) - 0.2 г/л, концентрация *n*-фенилендиамина - 1.5 г/л и температура в диапазоне 35-40°C.

С учетом найденных условий выделения сероводорода и образования метиленового синего разработан способ циклического инъекционного определения  $H_2S$  в углеводородных газах, основные стадии которого представлены в таблице 1. На первой стадии при помощи реверсивного насоса через первое положение крана-распределителя в реакционную

15 емкость подается поглотительный раствор - водный раствор  $Na_2CO_3$  с массовой концентрацией 10 г/л. На второй стадии при помощи реверсивного насоса при переключении крана-распределителя во второе положение в реакционную емкость подается раствор фотометрического реагента - 1.5 г/л *n*-фенилендиамина в 4.5 М растворе  $HCl$ . На третьей стадии при помощи реверсивного насоса при переключении

20 крана-распределителя в третье положение в реакционную емкость подается вспомогательный раствор - 0.2 г/л раствора ионов  $Fe$  (III) в 4.5 М растворе  $HCl$ . На четвертой стадии при помощи реверсивного насоса при переключении крана-распределителя в четвертое положение в реакционную емкость подаются пузырьки воздуха, при этом происходит перемешивание раствора в реакционной емкости. На пятой

25 стадии при изменении реверса насоса и переключении крана-распределителя в пятое положение из реакционной емкости раствор поступает в детектор через термостатируемую спираль для нагревания раствора до необходимой температуры 35°C. На шестой стадии насос останавливается и происходит измерение фонового сигнала в фотометрическом детекторе, значение которого соответствует нулевой концентрации сероводорода в пробе.

30 На седьмой стадии при помощи реверсивного насоса через первое положение крана-распределителя в реакционную емкость подается поглотительный раствор - водный раствор  $Na_2CO_3$  с массовой концентрацией 10 г/л. На восьмой стадии насос останавливается, кран-переключатель принимает второе положение и в реакционную емкость с поглотительным раствором поступает проба газа, при этом происходит

35 поглощение сероводорода поглотительным раствором. На девятой стадии кран-переключатель возвращается в первое положение, кран-распределитель принимает второе положение и с помощью реверсного насоса в реакционную емкость подается раствор фотометрического реагента - 1.5 г/л *n*-фенилендиамина в 4.5 М растворе  $HCl$ . На десятой стадии при помощи реверсивного насоса при переключении крана-распределителя в

40 третье положение в реакционную емкость подается вспомогательный раствор - 0.2 г/л раствора ионов  $Fe$  (III) в 4.5 М растворе  $HCl$ . На одиннадцатой стадии при помощи реверсивного насоса при переключении крана-распределителя в четвертое положение в реакционную емкость подаются пузырьки воздуха, при этом происходит перемешивание раствора и образование окрашенного продукта в реакционной емкости. На двенадцатой

45 стадии при изменении реверса насоса и переключении крана-распределителя в пятое положение из реакционной емкости раствор поступает в детектор через термостатируемую спираль для нагревания раствора до необходимой температуры 35°C. На тринадцатой стадии насос останавливается и происходит измерение сигнала пробы в фотометрическом детекторе, значение которого соответствует определенной концентрации сероводорода в

50 пробе.

Была проведена проверка способа определения сероводорода на пробе бытового газа, результаты эксперимента представлены в таблице 2, а также отражены в первом примере.

Пример 1. Определение содержания сероводорода в бытовом газе химического

факультета

Определение содержания сероводорода в бытовом газе химического факультета производили по методу "введено-найдено". Для приготовления 0.01 М раствора  $S^{2-}$  растворяли 2.4 г  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (Реактив, Санкт-Петербург, Россия), предварительно  
5 высушенного между листами фильтровальной бумаги, в 1 л 0.01 Н раствора NaOH (Реактив, Санкт-Петербург, Россия), который предварительно продували азотом (скорость потока 0.1 л/мин в течение 5 минут). Полученный раствор  $S^{2-}$ -ионов стандартизировали йодометрическим титрованием и хранили при температуре 5°C. Для приготовления  
10 рабочих растворов  $S^{2-}$ -ионов разбавляли стандартный раствор  $S^{2-}$ -ионов дистиллированной водой.

Для генерирования  $H_2S$  в газовую фазу в стеклянный барботер (емкость 5 мл) помещали 0.5 мл рабочего раствора  $S^{2-}$ -ионов и 0.5 мл 0.2 М раствора  $H_2SO_4$ , пропускали азот высокой чистоты со скоростью 0.3 л/мин. Дозируемое в газовую фазу количество  $H_2S$  ( $m_i$ ) рассчитывали по уравнению:  $m_i = C_i \cdot V$ , где  $C_i$  - концентрация сульфид-ионов в рабочем  
15 растворе  $S^{2-}$ -ионов, г/л;  $V$  - объем помещенного в барботер раствора  $S^{2-}$ -ионов (0.5 мл). Так, при введении 18 мкг сероводорода найдено 17 мкг сероводорода, следовательно, содержание сероводорода ниже предела обнаружения методики.

С учетом найденных условий выделения R-SH и образования метиленового красного разработан способ циклического инъекционного определения R-SH в углеводородных  
20 газах, основные стадии которого представлены в таблице 1. На первой стадии при помощи реверсивного насоса через первое положение крана-распределителя в реакционную емкость подается поглотительный раствор - этанольный раствор KOH с массовой концентрацией 11 г/л. На второй стадии при помощи реверсивного насоса при  
25 переключении крана-распределителя во второе положение в реакционную емкость подается раствор фотометрического реагента - 1.5 г/л п-фенилендиамина в 4.5 М растворе HCl. На третьей стадии при помощи реверсивного насоса при переключении крана-распределителя в третье положение в реакционную емкость подается  
30 вспомогательный раствор - 0.2 г/л раствора ионов Fe (III) в 4.5 М растворе HCl. На четвертой стадии при помощи реверсивного насоса при переключении крана-распределителя в четвертое положение в реакционную емкость подаются пузырьки воздуха, при этом происходит перемешивание раствора в реакционной емкости. На пятой  
35 стадии при изменении реверса насоса и переключении крана-распределителя в пятое положение из реакционной емкости раствор поступает в детектор через термостатируемую спираль для нагревания раствора до необходимой температуры 35°C. На шестой стадии насос останавливается и происходит измерение фоновых сигнала в фотометрическом детекторе, значение которого соответствует нулевой концентрации меркаптанов в пробе. На седьмой стадии при помощи реверсивного насоса через первое положение крана-  
40 распределителя в реакционную емкость подается поглотительный раствор - этанольный раствор KOH с массовой концентрацией 11 г/л. На восьмой стадии насос останавливается, кран-переключатель принимает второе положение и в реакционную емкость с поглотительным раствором поступает проба газа через барботер с водным раствором  $Na_2CO_3$  с массовой концентрацией 10 г/л для устранения мешающего влияния сероводорода, при этом в реакционной емкости происходит поглощение меркаптанов  
45 поглотительным раствором. На девятой стадии кран-переключатель возвращается в первое положение, кран-распределитель принимает второе положение и с помощью реверсивного насоса в реакционную емкость подается раствор фотометрического реагента - 1.5 г/л п-фенилендиамина в 4.5 М растворе HCl. На десятой стадии при помощи реверсивного насоса при переключении крана-распределителя в третье положение в  
50 реакционную емкость подается вспомогательный раствор - 0.2 г/л раствора ионов Fe (III) в 4.5 М растворе HCl. На одиннадцатой стадии при помощи реверсивного насоса при переключении крана-распределителя в четвертое положение в реакционную емкость подаются пузырьки воздуха, при этом происходит перемешивание раствора и образование

окрашенного продукта в реакционной емкости. На двенадцатой стадии при изменении реверса насоса и переключении крана-распределителя в пятое положение из реакционной емкости раствор поступает в детектор через термостатируемую спираль для нагревания раствора до необходимой температуры 35°C. На тринадцатой стадии насос

5 останавливается и происходит измерение сигнала пробы в фотометрическом детекторе, значение которого соответствует определенной концентрации меркаптанов в пробе.

Была проведена проверка способа определения меркаптанов на пробе бытового газа, результаты эксперимента представлены в таблице 3, а также отражены во втором примере.

10 **Пример 2. Определение содержания R-SH в бытовом газе химического факультета**  
 Определение содержания R-SH в бытовом газе химического факультета производили по методу "введено-найденно". В реакционную емкость вводили этанольный раствор меркаптоэтанола в 0.2 М КОН. Так, при введении 100 мкг R-SH в реакционную емкость найдено 100 мкг R-SH, следовательно, содержание R-SH ниже предела обнаружения

15 методики.  
 Предложенный способ определения сероводорода и меркаптанов в углеводородных газах для проведения технологического контроля по сравнению с прототипом показывает более низкий предел обнаружения (в два раза), более высокую надежность, безопасность проведения анализа, а также возможность автоматизации процесса, что существенно

20 сокращает сроки проведения анализа в четыре раза. Все это позволяет успешно использовать предложенный способ в аналитической химии, в частности, для проведения технологического контроля качества углеводородных газов по показателям содержания сероводорода и меркаптанов.

25 Таблица 1.  
 Основные стадии способа определения сероводорода и меркаптанов в углеводородных газах для проведения технологического контроля

Стадия	Положение крана-распределителя	Положение крана-переключателя	Направление вращения насоса (-1; 0; 1) <sup>*</sup>	Измерение (0; 1) <sup>**</sup>	Комментарий
1	1	1	+1	0	Подача поглотительного раствора в реакционную емкость
2	2	1	+1	0	Подача раствора фотометрического реагента в реакционную емкость
3	2	1	+1	0	Подача вспомогательных растворов в реакционную емкость
4	4	1	+1	0	Подача воздуха в реакционную емкость для перемешивания раствора
5	5	1	-1	0	Подача раствора из реакционной емкости в детектор через термостатируемую спираль
6	5	1	0	1	Измерение фонового сигнала
7	1	1	+1	0	Подача поглотительного раствора в реакционную емкость
8	1	2	0	0	Подача пробы газа в реакционную емкость
9	2	1	+1	0	Подача раствора фотометрического реагента в реакционную емкость
10	2	1	+1	0	Подача вспомогательных растворов в реакционную емкость
11	4	1	+1	0	Подача воздуха в реакционную емкость для перемешивания раствора
12	5	1	-1	0	Подача раствора из реакционной емкости в детектор через термостатируемую спираль
13	5	1	0	1	Измерение сигнала пробы

45 \* -1 - вращение насоса по часовой стрелки  
 0 - остановка насоса  
 +1 - вращение насоса против часовой стрелки  
 \*\* 0 - измерения не производятся  
 1 - регистрация сигнала с детектора

50 Таблица 2.  
 Результаты определения сероводорода в углеводородном газе

Введено H <sub>2</sub> S, микрограмм	Найдено H <sub>2</sub> S, микрограмм
0	C < предела обнаружения
18	17
28	26

Таблица 3. Результаты определения меркаптанов в углеводородном газе	
Введено меркаптаэтанола, микрограмм	Найдено меркаптоэтанола, микрограмм
0	C < предела обнаружения
50	49
100	100
150	148

5

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

10

1. Химия нефти и газа. С.-Пб.: Изд. Химия, 1995, 448 с.

2. ГОСТ 5542-87. Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. М.: Изд. Стандартов, 1987, 12 с.

3. А.И.Бусев, Л.Н.Симонова./ Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975, 262 с.

15

4. ГОСТ 22387.2-97. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. Минск: Изд. стандартов, 1998, 22 с.

5. Патент №48413, Россия, 2006.

6. J.Ruzicka, G.D.Marshall // Anal. Chim. Acta. 1990. V.329. P.237.

## Формула изобретения

20

1. Способ определения сероводорода и меркаптанов в углеводородных газах для технологического контроля, включающий отбор пробы, последовательную подачу ее в реакционную емкость с поглотительным раствором карбоната щелочного металла для выделения сероводорода и в реакционную емкость с поглотительным раствором щелочи в этиловом спирте для выделения меркаптанов, подачу в указанные емкости солянокислого раствора фотометрического реагента п-фенилендиамина с последующей подачей вспомогательного солянокислого раствора ионов железа (III), перемешиванием потоком воздуха с получением в каждой емкости однородного окрашенного раствора, отдельную подачу полученных растворов при нагревании до 35-40°C в фотометрический детектор, измерение сигналов пробы в фотометрическом детекторе и сравнение каждого из них с фоновым сигналом

25

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при определении сероводорода в качестве раствора карбоната щелочного металла используется водный раствор карбоната натрия с массовой концентрацией последнего не менее 10 г/л.

35

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что при определении меркаптанов в качестве раствора щелочи в этиловом спирте используется раствор КОН с массовой концентрацией щелочи не менее 11 г/л.

40

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что отбор пробы, выделение из пробы газа анализата в раствор абсорбента, добавление фотометрического реагента и вспомогательных реагентов к концентрату, перемешивание, образование и термостатирование получившегося раствора происходит автоматически.

45

50