

Détermination rapide et automatique de la teneur en soufre des produits pétroliers lourds

par C. DUBOIS

Centre de Recherches de la Compagnie Française de Raffinage

La méthode la plus couramment utilisée pour le dosage du soufre total dans les produits pétroliers lourds est certainement la méthode dite à haute température. C'est une méthode de combustion rapide qui permet d'effectuer un dosage par quart d'heure environ. Elle est normalisée par l'ASTM (D 1552) et l'AFNOR (NF M 07-025). Sa fidélité est comparable à celle des méthodes plus classiques que sont les méthodes à la bombe et au tube de quartz.

Partant de l'appareillage décrit par la norme française, l'auteur a apporté une modification au système de combustion et a adapté un ensemble de titration automatique, ajusté à partir de l'étude des courbes intensité/potentiel.

Ces modifications ont permis d'accroître le rendement de l'appareil et d'améliorer la répétabilité (7) de la mesure.

Fast and automatic determination of sulphur in heavy oil products.

The most usual method for determining the total sulphur content in heavy oil products is certainly the so-called high temperature method.

This is a fast combustion method where a determination may be carried out approximately every 15 minutes. It is standardized by ASTM (D 1552) and AFNOR (NF M 07-025). Its accuracy is comparable with that of the more conventional methods which are bomb and quartz tube methods.

Based on the equipment described by French standards, the author modified the combustion system and arranged an automatic titration set adapted to the intensity/potential curves. These modifications led to an increase in the performance of the apparatus and to an improvement in the repeatability (7) of the measurements.

AVANT-PROPOS

LES méthodes de dosage du soufre total sur les produits pétroliers lourds sont nombreuses et variées, Elles se répartissent en 2 groupes :

les méthodes par voie physique,
et les méthodes par voie chimique.

— Les méthodes par voie physique sont de deux types :

. Les méthodes par fluorescence X (précises, sensibles mais coûteuses) (1).

. Les méthodes par absorption X (moins coûteuses mais beaucoup moins précises et sensibles) (2).

— Les méthodes par voie chimique qui comprennent :

. Les méthodes dont le mode de minéralisation conduit à l'ion sulfate comme la méthode à la bombe (3), au tube de Grote (4), les méthodes BP (5) et Wickbold (6). L'ion sulfate formé est dosé par gravimétrie, par acidimétrie ou par une solution de perchlorate de baryum.

. Les méthodes dont le mode de combustion conduit à la formation d'un mélange $\text{SO}_2 - \text{SO}_3$.

Il s'agit principalement de la méthode dite à haute

température qui utilise un four à résistance ou un four à induction (norme AFNOR M 07-025). Dans ces deux méthodes, seul le SO₂ est dosé et un coefficient adéquat permet de passer du SO₂ à la teneur en soufre total.

A cause de ses propriétés réductrices, le dosage de SO₂ est plus rapide et plus facile que celui de l'ion SO₄⁼. La recherche d'une méthode automatique devait donc être orientée de préférence vers ce dernier type de dosage.

I. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE AU FOUR A INDUCTION

I-1 Principe de la combustion

Le four à induction, tel qu'il est décrit dans la norme française (AFNOR M 07-025), permet la combustion rapide (5 minutes), sous courant d'oxygène, de 50 mg d'un produit pétrolier dont le point d'ébullition initial est supérieur à 175° C. Le schéma de l'appareillage est donné figure 1. L'échantillon est pesé dans un creuset

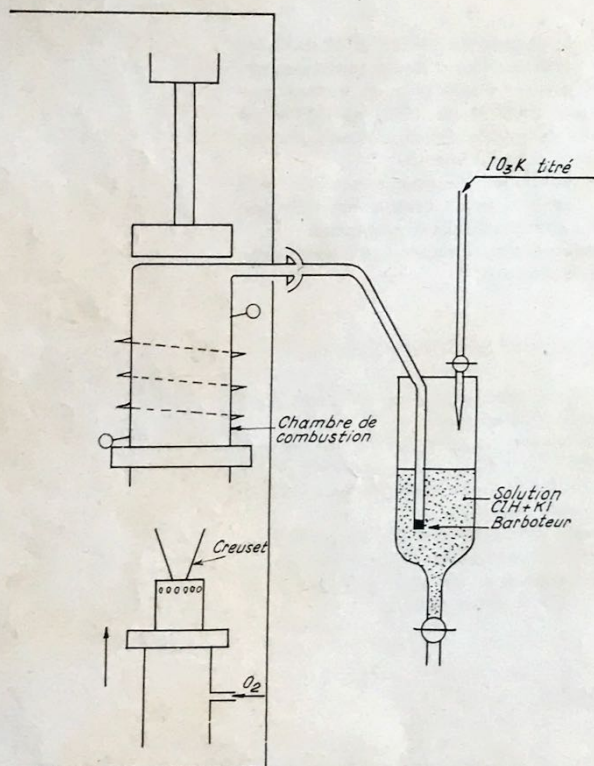


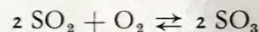
Fig. 1. — Schéma de principe de la méthode au four à induction.

réfractaire qu'on coiffe d'une pastille conductrice en carbure de silicium. Cette pastille est soumise aux variations de flux d'un champ électro-magnétique alternatif de haute fréquence. Par effet Joule, cette pastille est portée, en 20 secondes, à la température de 1 400° C. Le produit chauffé par rayonnement au fond

du creuset distille et les vapeurs d'hydrocarbures passant autour de la pastille sont brûlées dans l'atmosphère oxygénée. Le soufre contenu dans l'échantillon est transformé en SO₂ et SO₃.

I-2 Principe de la titration

Les gaz de combustion barbotent dans une solution acide d'iodure de potassium contenant un peu d'iodate en excès. Le milieu acide est donc en excès d'iode de sorte que l'empois d'amidon qu'on y ajoute se colore en bleu. Le SO₂, à mesure qu'il se dégage, réduit cet iode et la solution se décolore. L'opérateur verse alors de l'iodate titré dans la solution acide de manière à maintenir la teinte initiale. La quantité d'iodate coulée à la fin de la combustion donne la quantité de SO₂ dégagé. Seul, le SO₂ formé se trouve donc dosé; or le rapport $k = \frac{SO_3}{SO_2}$ dépend de l'équilibre de la réaction



et donc, entre autres, de la température de combustion. Il est nécessaire de le déterminer empiriquement dans les conditions thermiques d'utilisation. Dans ce but on effectue une détermination sur un produit de teneur connue en soufre total et on calcule un coefficient f qu'on utilise ensuite pour transformer le soufre trouvé en soufre total

$$f = \frac{S_{SO_2} + S_{SO_3}}{S_{SO_2}} = 1 + k.$$

Ce facteur est en général voisin de 1,1.

Il est à remarquer que, dans ces conditions opératoires :

— Le chimiste doit être continuellement présent pendant toute la durée de l'essai; c'est là une perte de temps.

— L'appréciation de la teinte bleue et le retour à cette teinte dépendent d'un facteur personnel; ceci affecte la reproductibilité (7).

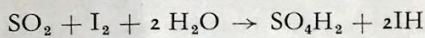
— Une même teinte initiale peut être obtenue d'une infinité de manières car elle dépend essentiellement de trois facteurs : la quantité d'empois ajoutée, sa qualité et l'excès d'iodate initial ; ceci affecte la répétabilité (7).

II. — AMÉLIORATION DE LA TITRATION

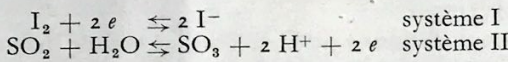
Nous avons cherché à remédier à ces inconvénients en rendant cette titration entièrement automatique.

II-1 Équation du dosage

L'équation du dosage de l'anhydride sulfureux par l'iode est la suivante :



Les systèmes oxydo-réducteurs mis en jeu sont les suivants :



Pendant la combustion, le SO₂ est recueilli dans une solution contenant un grand excès d'acide chlorhydrique, donc dans un grand excès d'électrolyte indifférent. Si on plonge dans cette solution acide d'iode-iodure, un couple d'électrodes, les réactions électrochimiques dont elles vont être le siège seront uniquement régies par les phénomènes de diffusion des ions et des molécules électroactifs présents, à savoir I⁻, I₂, SO₂ et SO₃.

II-2 Tracé des courbes I = f(E) caractéristiques du dosage oxydo-réducteur

On dispose d'un montage constitué de deux électrodes (T : électrode polarisable et R : électrode de référence) plongeant dans un milieu oxydant ou réducteur, d'un galvanomètre et d'une source de potentiel.

Si on porte l'électrode T à un certain potentiel E par rapport à l'électrode R, un courant d'intensité I passe à travers le circuit. En faisant varier E, on trace une courbe I = f(E) qui est caractéristique du système oxydo-réducteur.

A partir d'une solution acide contenant n molécules d'iode, on constitue, par addition de n' molécules de SO₂ introduites sous forme de sulfite de soude, des solutions caractérisées par le rapport $x = \frac{n'}{n}$. Les courbes I = f(E) obtenues pour différentes valeurs de x sont indiquées sur la figure 2 :

- pour x = 0 (quantité d'iode initiale) on obtient la courbe I;
- pour 0 < x < 1 (c'est-à-dire pour des quantités d'iode de plus en plus faibles) on obtient par exemple les courbes II, III et IV;
- pour x = 1 (n' = n, point final de la titration de I₂ par SO₂) on obtient la courbe V caractérisée par un palier à intensité nulle;
- pour x > 1 on a la courbe VI.

Ainsi, à mesure que l'excès d'iode diminue ou que la titration de I₂ par le sulfite approche du point d'équivalence, l'état du système change et ce changement est

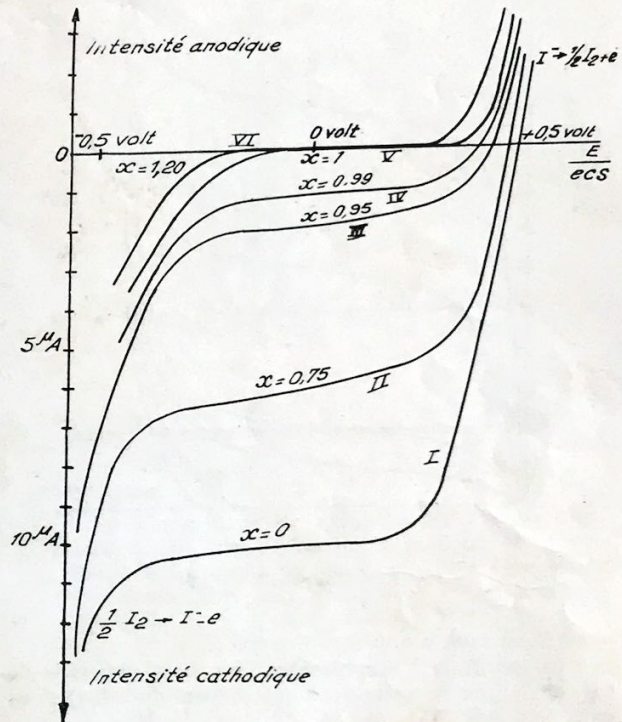


Fig. 2. — Courbes I = f(E).

représenté dans le plan I — E par les variations continues de la courbe I à la courbe VI (fig. 2).

II-3 Tracé des courbes I = f(ΔE)

Si les mêmes expériences sont refaites entre 2 électrodes indicatrices en platine et sans électrode de référence, on ne connaît plus, dès lors, le potentiel de chaque électrode comme précédemment, mais seulement la différence de potentiel imposée entre elles. Les courbes obtenues I = f(ΔE) sont représentées sur la figure 3 en fonction de x également. Il est à remarquer que ce faisceau de courbes peut se déduire entièrement du précédent, en notant que, pour un système donné et une différence de potentiel imposée ΔE, ce système se stabilise de manière à ce que l'intensité anodique soit égale et de signe contraire à l'intensité cathodique.

II-4 Application du faisceau des courbes $I = f(\Delta E)$

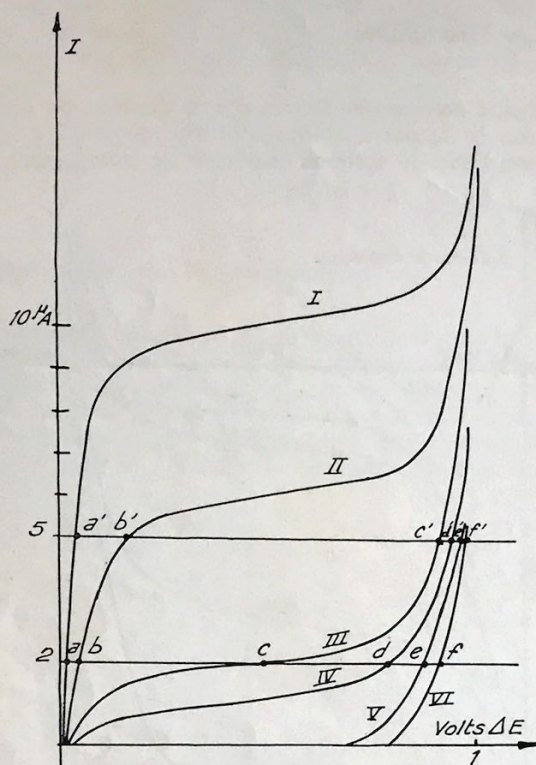


Fig. 3. — Courbes $I = f(\Delta E)$.

Les points A et C représentant les états respectifs de l'anode et de la cathode à un instant donné (fig. 4) sont tels que $AH_1 = CH_2$ et $H_1H_2 = \Delta E$.

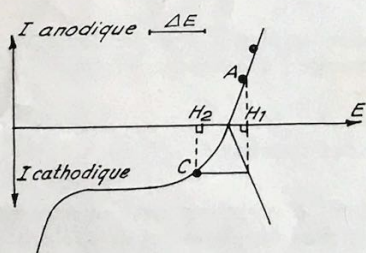


Fig. 4. — Tracé de $I = f(\Delta E)$ à partir de $I = f(E)$.

On obtient ainsi une correspondance entre la courbe $I = f(E)$ et la courbe $I = f(\Delta E)$, correspondance seulement univoque d'ailleurs, puisque la connaissance de la courbe $I = f(\Delta E)$ ne permet pas de connaître la courbe $I = f(E)$.

Si, inversement, on impose entre les 2 électrodes indicatrices une intensité constante de l'ordre de 2 à $10 \mu A$, il apparaît entre les 2 électrodes une différence de potentiel ΔE . Ainsi qu'on le voit sur la figure 3, cette différence de potentiel est fonction de $x = \frac{n'}{n}$. Elle varie donc en cours d'une addition de SO_2 dans une solution de I_2 .

Le faisceau de courbes $I = f(\Delta E)$ permet d'obtenir la courbe $\Delta E = f(x)$ pour une intensité donnée. Ce type de courbe $\Delta E = f(x)$ présente un point d'inflexion très net avant le point d'équivalence $x = 1$. Le saut de différence de potentiel se produit donc avant la disparition de l'iode. La quantité d'iode restant en solution au point d'inflexion est fonction de l'intensité imposée dans le circuit.

Si nous mettons à profit ce brusque saut de différence de potentiel entre les 2 électrodes de platine, alors que de l'iode est toujours en excès dans la solution, pour déclencher l'ouverture par vanne électromagnétique de la burette d'iodate titré et si la vanne se referme quand la différence de potentiel est ramenée à sa valeur initiale, nous obtenons un système de titration automatique bien adapté au cas qui nous intéresse. Finalement le système oxydo-réducteur se maintient dans le

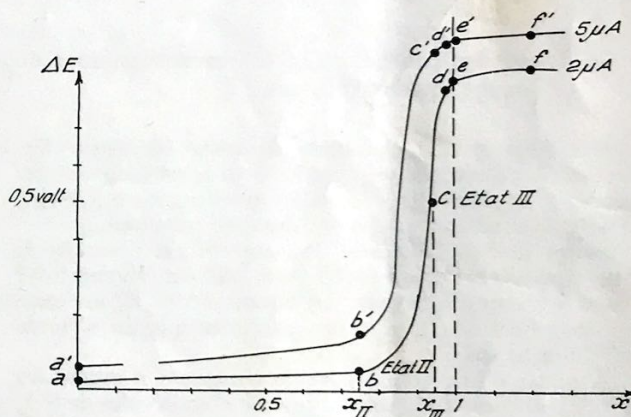


Fig. 5. — Courbes $\Delta E = f(x)$.

vase, continuellement, pendant le dégagement du SO_2 , entre 2 états (II et III) si on impose par exemple $2 \mu A$ entre les électrodes (fig. 5). Ces 2 états sont plus ou moins éloignés du point d'équivalence selon l'intensité imposée. L'état II représente l'état initial du système et l'écart de son abscisse (x_{II}) à l'abscisse du point d'équivalence ($x = 1$) représente l'excès d'iode introduit au début de l'essai. L'état III représente l'état du système à partir duquel de l'iodate est additionné dans la solution.

Nous avons représenté les variations de ΔE au cours du temps durant la combustion. En tenant compte de l'arrivée décroissante du SO_2 et du débit linéaire de la burette on obtient les courbes *a*, *b* et *c* de la figure 6.

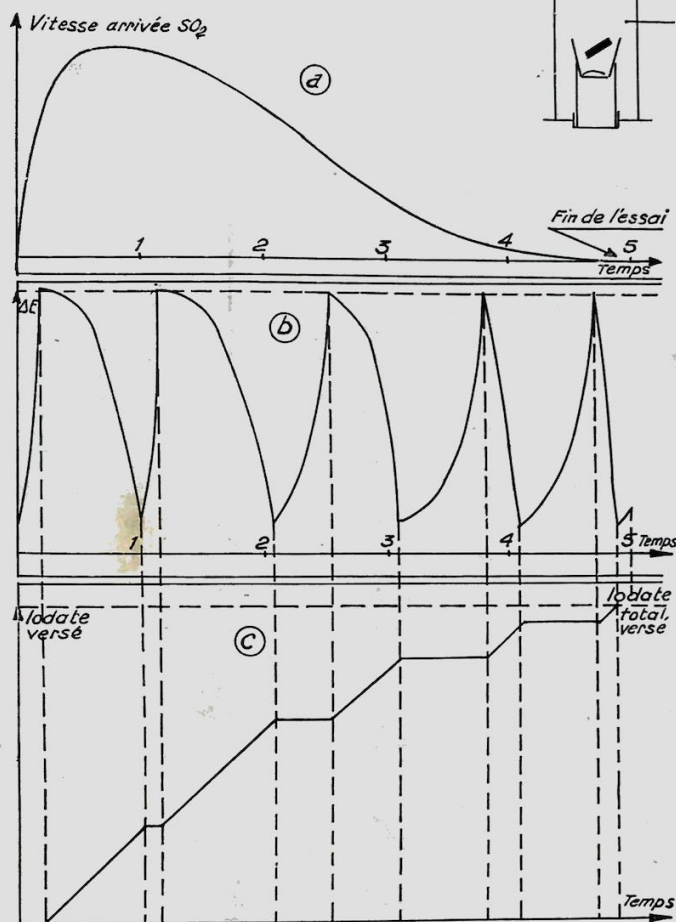


Fig. 6. — Phénomènes simultanés au cours de la titration.

II-5 Appareillage et mise en œuvre

II-5-1 Appareillage

L'appareil dont le schéma est donné figure 7 comprend :

— Un four à induction (F) à la sortie duquel se trouve un barboteur (B) plongeant dans un vase de titration T.

— Dans le vase T se trouve une pointe de burette (P) au bout de laquelle sont fixées 3 électrodes de platine (1, 2 et 1 bis) pouvant former 2 couples de mesure grâce à un commutateur (1-2 et 2-1 bis).

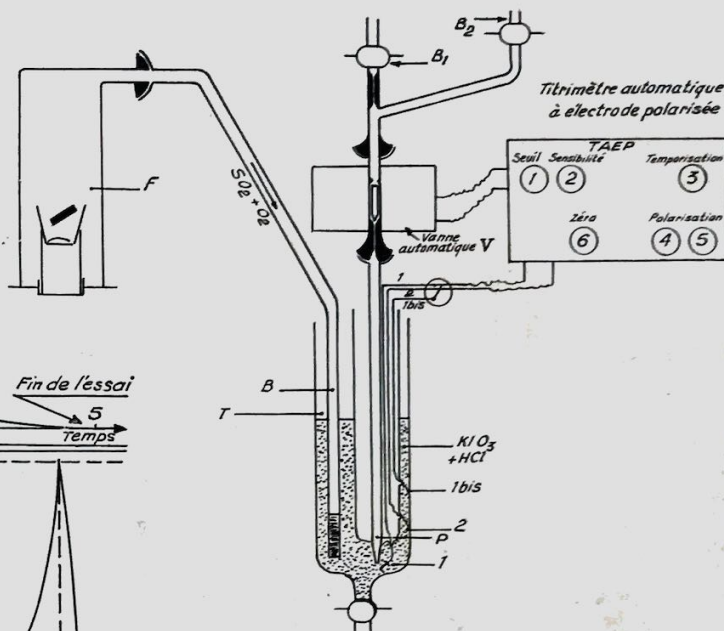


Fig. 7. — Ensemble de l'appareil automatique.

— Un système de 2 burettes B_1 et B_2 montées en parallèle de capacités respectives 5 cm^3 (au $1/50$) et 20 cm^3 (au $1/20$) dont l'ouverture est commandée par une vanne électromagnétique (V).

— Un titrimètre automatique à électrodes polarisées relié aux électrodes et commandant la vanne V.

II-5-2 Réglage

On introduit dans le vase de titration contenant de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium un excès d'iodate titré N/160 compris entre $0,25$ et $0,40 \text{ cm}^3$. On définit ainsi l'état initial oxydo-réducteur du système et on le place dans l'état II en choisissant l'intensité sur le titrimètre. On définit l'état III par ajustement du circuit du titrimètre. Signalons que l'état III est différent selon qu'on prend le couple 1-2 ou 1 bis-2. On utilise le couple 1-2 et la burette B_1 pour des teneurs en soufre inférieures à $0,5 \%$ et le couple 1 bis-2 et la burette B_2 pour des teneurs supérieures. En effet, dans ce cas, l'excès d'iode à l'état II est supérieur à celui utilisé dans le cas précédent (peu de soufre).

II-5-3 Manipulation

Ce réglage préliminaire étant effectué, un essai complet comporte pour l'opérateur :

- la pesée du produit,
- la mise en marche de l'appareillage,
- la lecture finale du volume de réactif coulé,
- la remise au zéro de la burette.

Pendant le temps que dure la combustion (5 minutes) l'opérateur peut donc :

- peser l'essai suivant dans une autre capsule,

DOSAGE RAPIDE AUTOMATIQUE DU SOUFRE

- calculer les résultats de l'essai précédent.

Comme, de plus, l'arrêt de la combustion est automatique, un opérateur entraîné peut faire jusqu'à 40 combustions en une demi-journée. A cause du caractère fastidieux des opérations, ce rythme ne peut, sauf cas exceptionnel, être soutenu durant toute une journée.

III. — AMÉLIORATION DE LA QUALITÉ DE LA COMBUSTION

III-1 Observations

Depuis longtemps déjà, nous avons observé que les combustions au four à induction, conduites dans les conditions habituelles, donnaient, après plusieurs dizaines d'essais, des dépôts charbonneux et des gouttes sur les parois du tube froid en verre menant au vase d'absorption et de titration. Nous avons remarqué également que ces dépôts étaient plus importants lorsqu'il s'agissait de produits dont les points d'ébullition étaient à la limite inférieure d'utilisation de l'appareil (175° C). Nous avons pensé que ces produits distillaient avant que la pastille ne soit suffisamment chaude.

III-2 Remèdes

C'est pourquoi nous avons augmenté la zone de haute température dans la chambre de quartz en introduisant au-dessus de la première pastille une seconde pastille conductrice dans le flux inducteur. Cette seconde pastille, comme le montrent les figures 8 a et b, a été suspendue au sommet de la chambre. Cette installation a été réalisée avec l'aide du constructeur du four (*). Les modifications sur le champ électrique qui en résultent sont minimes et l'appareil supporte très bien cette amélioration.

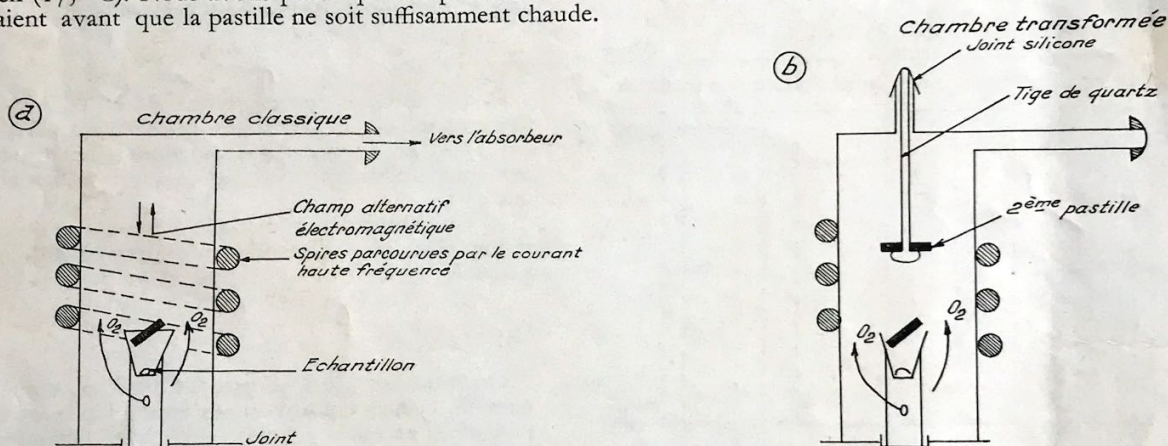


Fig. 8. — Amélioration de la combustion.

IV. — RÉSULTATS OBTENUS

Nous présentons les résultats de 3 séries d'essais :

- une série sur un gas-oil à 0,1 % de soufre environ,
- une seconde série sur un gas-oil à 0,5 % de soufre environ,
- une troisième série sur un bright stock à 1 % de soufre environ.

Les 2 premières séries ont été effectuées en prenant

le couple 1-2 d'électrodes (couple à réponse très rapide) et la dernière série en utilisant le couple 1 bis-2 d'électrodes (couple à réponse moins rapide, mais permettant un plus grand dégagement instantané de SO₂).

Les résultats apparaissent sur le *tableau I* et les répétabilité obtenues sont indiquées au *tableau II*.

(*) Herrmann-Moritz constructeur.

TABLEAU I
Teneur en soufre.
% poids

Série 1	Série 2	Série 3
0,092 0,089 0,115 0,103 0,083	0,471 0,461 0,462 0,466 0,465	1,129 1,139 1,137 1,147 1,154
0,101 0,107 0,117 0,105 0,105	0,471 0,474 0,476 0,481 0,473	1,142 1,144 1,146 1,154 1,147
0,109 0,102 0,091 0,100 0,107	0,462 0,436 0,445 0,456 0,470	1,1065 1,112 1,125 1,137 1,100
0,110 0,112 0,108 0,103 0,100	0,449 0,467 0,408 0,429 0,473	1,122 1,115 1,135 1,130 1,135
0,103 0,109 0,098 0,100 0,101	0,455 0,460 0,484 0,470 0,449	1,095 1,095 1,152 1,132 1,127
0,100 0,104 0,100 0,101 0,105	0,473 0,464 0,462 0,468 0,464	1,143 1,125 1,115 1,135 1,155

TABLEAU II

Niveau de la teneur en soufre	Répétabilité ASTM D 1552	Répétabilité sur appareil modifié
0,1 %	0,05 %	0,022 %
0,5 %	0,07 %	0,05 %
1 %	0,10 %	0,06 %

CONCLUSION

Les modifications d'appareillage et de techniques de titration que nous venons de décrire ont permis :

- d'une part d'augmenter la précision en améliorant la qualité de la combustion et en éliminant les facteurs personnels,
- d'autre part d'augmenter considérablement le nombre d'analyses réalisables par un opérateur en un temps donné.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la direction de la Compagnie Française de Raffinage d'avoir autorisé cette publication.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. R. DOUGHMAN, A. P. SULLIVAN et R. C. HIRT, X ray determination of sulphur in oils. *Anal. Chem.*, 1958, 30, 1924.
- (2) B. H. ECCLESTON et M. L. WHISMAN, Total sulphur in hydrocarbons by monochromatic X ray absorption. *Anal. Chem.*, 1956, 28, 545.
- (3) Méthode ASTM D 129.
- (4) Méthode ASTM D 1551-58 T et AFNOR T 60-108.
- (5) M. BARAT et M. LAINE, *Chimie Analytique*, 1964, 46, 2, 83-89.
- (6) ASTM Standards on petroleum products. Vol. 1, appendice II, 1962, p. 1209-1217.
- (7) Méthodes d'essai des produits pétroliers. Bureau de normalisation du Pétrole, 1964, p. 14.

