

Petrochemische Analytik



Qualitätssicherung von Mineralölprodukten

Analyse von Mineralölprodukten

02

Nach heutigem Wissen entstanden unsere Erdölreserven während der Jura- und Kreidezeit aus in Meeren lebenden tierischen und pflanzlichen Kleinstlebewesen. Während ein Teil der abgestorbenen organischen Reste direkt mineralisiert wurde, d.h. verweste, sank der andere Teil auf den Meeresgrund ab. Dort wurde das Material von weiteren Meeresablagerungen überdeckt und bildete mit feinstem Gesteinsmaterial einen Faulschlamm, der sich unter den gegebenen biogeochemischen Bedingungen – erhöhter Druck und Salzgehalt – langsam in Rohöl umwandelte. Auf Grund der geringeren Dichte migrierte das Rohöl durch feine Risse in den Gesteinsschichten nach oben, bis es sich unter undurchlässigen Deckgesteinen anreicherte und so die heutigen Lagerstätten bildete. Teilweise kam es auch zur Bildung von oberirdischen Ölvorkommen, die es bereits unseren Vorfahren ermöglichten, Rohöl als Heiz- und Beleuchtungsmittel, Baumaterial oder Schmiermittel zu nutzen. Heutzutage wird das aus mindestens 500 verschiedenen Komponenten bestehende Rohöl durch Destillation und anschließende Raffination zu Flüssiggas, Benzin, Diesel- und Heizöl, Schmierstoffen sowie einer Fülle weiterer Produkte verarbeitet. Als «Schmierstoff» der Weltkonjunktur ist Rohöl allgegenwärtig. Es deckt annähernd 40% unseres Energiebedarfs und dient in der chemischen Industrie zur Herstellung von Kunststoffen, Textilien und Farbstoffen, Kosmetika, Dünge- und Waschmitteln, Baumaterialien sowie Pharmazeutika.

Die Bedeutung der Mineralölprodukte und -derivate spiegelt sich in einer grossen Anzahl von Normen und Standards wider. Als bedeutendster Hersteller von Analysengeräten für die Ionanalytik bietet Metrohm ein langjähriges Applikations-Know-how im Bereich der Qualitätssicherung von Mineralölprodukten.



Ausgewählte Normen aus dem Bereich der Mineralölanalytik

Die folgenden ausgewählten Normen beschreiben zahlreiche internationale Prüf- und Anforderungsvorschriften für Mineralölprodukte. Metrohm-Geräte erfüllen sämtliche in den jeweiligen Normen festgelegten Mindestanforderungen und Grenzwerte.

Parameter	Norm	Matrix	Methode	Seite	
Basenzahl	ASTM D 4739	Mineralölerzeugnisse Schmierstoffe	Potentiometrische Titration	4	
	ASTM D 2896	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
Gesamtbasenzahl	DIN ISO 3771	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
	UOP269	Mineralöldestillate	Potentiometrische Titration		
Stickstoffhaltige Basen	ASTM D 974	Mineralölerzeugnisse	Coulometrische Titration		
	ASTM D 664	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
Säure- und Basenzahl	ASTM D 664	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
	DIN EN 12634	Mineralölerzeugnisse Schmierstoffe	Potentiometrische Titration		
Säurezahl	DIN EN 12634	Mineralölerzeugnisse Schmierstoffe	Potentiometrische Titration		
Säurezahl und Naphthensäuren	UOP565	Mineralölerzeugnisse Mineralöldestillate	Potentiometrische Titration		5
	ASTM D 3227	Kraftstoff, Kerosin	Potentiometrische Titration		
Mercaptanschwefel	ISO 3012	Leichtflüchtige Destillate Mitteldestillate, Kerosin	Potentiometrische Titration		
	ASTM D 2420	Verflüssigte Erdölgase	Potentiometrische Titration		
H ₂ S	UOP163	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
H ₂ S, Mercaptanschwefel	UOP163	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
Alkalinität, H ₂ S, Mercaptane	UOP209	Gebrauchte alkalische Erdölprodukte	Potentiometrische Titration		
H ₂ S, Mercaptanschwefel, Carbonylsulfid	UOP212	Gasförmige Kohlenwasserstoffe Flüssiggas (LPG)	Potentiometrische Titration		
	ASTM D 94	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
Verseifungszahl	DIN 51559	Mineralöl Isolieröl	Coulometrische Titration	6	
	ASTM D 1159	Mineralöldestillat Aliphatische Olefine	Potentiometrische Titration		
Bromzahl	ASTM D 5776	Aromatische Kohlenwasserstoffe	Potentiometrische Titration		
	UOP304	Kohlenwasserstoffe	Potentiometrische Titration		
Bromzahl und Bromindex	ASTM D 2710	Mineralölkohlenwasserstoffe	Potentiometrische Titration		
	ISO 3839	Mineralöldestillate Olefine	Potentiometrische Titration		
Bromindex	ISO 3839	Mineralöldestillate Olefine	Potentiometrische Titration		
	ASTM E 1899	Aliphatische und zyklische Kohlenwasserstoffe	Potentiometrische Titration		7
Hydroxylzahl	DIN 53240	Harze, Lackrohstoffe, primäre Alkohole, Glycole, Fette	Potentiometrische Titration		
Organischer, anorganischer und Gesamtchlorgehalt	UOP588	Kohlenwasserstoffe	Potentiometrische Titration		7
Organischer Chlorgehalt	ASTM D 4929	Rohöl	Potentiometrische Titration		
Salzgehalt	ASTM D 6470	Rohöl	Potentiometrische Titration	8	
	DIN 51777-1/2 ^a	Mineralölkohlenwasserstoffe Lösungsmittel	Coulometrische KFT ^b Volumetrische KFT		
	ASTM D 4377	Rohöl	Volumetrische KFT		
	ASTM D 4928	Rohöl	Coulometrische KFT		
	ASTM E 1064	Rohöl Organische Lösungsmittel	Coulometrische KFT		
	Wassergehalt	ASTM D 6304	Schmieröl Mineralölprodukte Additive		Coulometrische KFT
		ASTM D 1364	Leichtflüchtige Lösungsmittel		Volumetrische KFT
	ASTM E 203	Allgemein	Volumetrische KFT		
	ISO 10336	Rohöl	Volumetrische KFT		
	ISO 10337	Rohöl	Coulometrische KFT		
	ISO 12937	Mineralölerzeugnisse	Coulometrische KFT		
	ISO 6296	Mineralölerzeugnisse	Volumetrische KFT		
	Oxidationsstabilität	EN 14112	Fettsäuremethylester (B100)		Oxidationsstabilität
EN 15751		Fettsäuremethylester und Mischungen mit Dieselkraftstoff	Oxidationsstabilität		
Anorganisches Chlorid und Sulfat	DIN EN 15492	Ethanol als Mischkomponente in Ottokraftstoff	Ionenchromatographie	12	
pH-Wert, Leitfähigkeit und Parameter, die sich mit Titration und Voltammetrie bestimmen lassen	Prozessabhängige Vorgaben	Erdölerzeugnisse	Prozessanalytik	18	

^a in Überarbeitung, ^bKFT: Karl-Fischer-Titration

Titration

04

Bestimmung der Säure- und Basenzahl durch potentiometrische Titration mit der Solvotrode

Mit der Basenzahl werden basisch reagierende Bestandteile in Mineralölprodukten als Summenparameter bestimmt. Es sind dies vor allem primäre organische und anorganische Aminoverbindungen. Daneben werden aber auch Salze schwacher Säuren, basische Salze von Polycarbonsäuren, einige Schwermetallsalze und Detergenzien erfasst. Die Basenzahl gibt an, wie viel basische Bestandteile, ausgedrückt als mg KOH, in 1 g Probe enthalten sind. Ihre Bestimmung dient dazu, Produktveränderungen während des Gebrauchs sofort festzustellen.

Mit der Säurezahl werden sauer reagierende Bestandteile in Mineralölprodukten als Summenparameter bestimmt. Es sind dies Verbindungen (Säuren, Salze) mit pKs-Werten <9. Die Säurezahl gibt an, wie viel Milligramm KOH zur Neutralisation von 1 g Probe notwendig sind. Sie zeigt Veränderungen während des Gebrauchs der Produkte an.

Die Bestimmung beider Kenngrößen erfolgt mittels potentiometrischer Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen. Die kombinierte pH-Glaselektrode Solvotrode wurde speziell für diese Applikation entwickelt. Das lösbare Schliffdiaphragma lässt sich auch bei hartnäckiger Verschmutzung einfach reinigen. Die elektrostatische Abschirmung des Elektrolytraums sorgt zusätzlich für ein rauscharmes Messsignal.



855 Robotic Titrosampler (mit 772 Pump Unit) für die TAN/TBN-Bestimmung



Solvotrode

Vorschrift	Kenngroße	Titrant	Lösungsmittel	Elektrode (Referenzelektrolyt)
ASTM D 4739	Basenzahl	HCl in Isopropanol	Chloroform, Toluol, Isopropanol, Wasser	Solvotrode (LiCl in EtOH)
ASTM D 2896	Basenzahlen >300 mg KOH/g	Perchlorsäure in Eisessig	Eisessig, Xylol	Solvotrode (TEABr in Ethylenglycol)
DIN/ISO 3771	Gesamtbasenzahl	Perchlorsäure in Eisessig	Toluol, Eisessig, Aceton	Solvotrode (TEABr in Ethylenglycol)
ASTM D 664	Säurezahl	KOH in Isopropanol	Toluol, Isopropanol, Wasser (Schmierstoffe) Isopropanol (Biodiesel)	Solvotrode (LiCl in EtOH)
DIN EN 12634	Säurezahl	KOH in TMAH*	Dimethylsulfoxid, Isopropanol, Toluol	Solvotrode (LiCl in EtOH)
UOP565	Säurezahl und Naphthensäuren	KOH in Isopropanol	Toluol, Isopropanol, Wasser	Solvotrode (LiCl in EtOH)

*Tetramethylammoniumhydroxid

Schwefel und Schwefelverbindungen durch potentiometrische Titration mit der Ag Titrode

In Mineralölprodukten enthaltene Schwefelverbindungen riechen nicht nur unangenehm, sie sind auch umweltschädigend und fördern die Korrosion. Für die Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen in flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzin, Kerosin, Naphtha und ähnlichen Destillaten) wird die Probe mit Silbernitratlösung titriert, wobei Silbersulfid und Silbermercaptide entstehen. Man erhält zwei ausgeprägte Potentialsprünge. Der erste Endpunkt entspricht dem Schwefelwasserstoff, der zweite den Mercaptanen. Die Indikation der Titration erfolgt mit der Ag Titrode, Version mit Ag_2S -Überzug. Da sowohl H_2S als auch Mercaptane durch Luftsauerstoff oxidiert werden und die entstehenden Oxidationsprodukte nicht titrimetrisch bestimmt werden können, muss unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden.

Auch gasförmige Schwefelverbindungen lassen sich mit diesem Verfahren bestimmen. Hierzu werden diese in alkalischer Lösung absorbiert. Die ersten zwei Absorptionsgefäße enthalten KOH oder NaOH (für H_2S und Mercaptane), das dritte ethanolisches Monoethanolamin (für Carbonylsulfid).

Die Resultate werden in mg/kg (ppm) H_2S - und/oder Mercaptanschwefel angegeben.



Ag Titrode

Verseifungszahl

Mit der Verseifungszahl (VZ) wird in erster Linie der Anteil an Fettsäureestern in der Probe bestimmt. Durch Kochen mit KOH werden die Fettsäureester gespalten, es entstehen die Salze der Fettsäuren und der entsprechende Alkohol, z.B. Glycerin. Die Methode ist nicht spezifisch, da saure Probeninhaltsstoffe zusätzlich KOH verbrauchen und somit die Verseifungszahl (VZ) erhöhen. Als Titrant wird $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$ in Isopropanol verwendet. Die VZ gibt an, wie viel mg KOH von 1 g Probe unter den Versuchsbedingungen verbraucht werden.

Bromzahl und Bromindex

Mit der Bromzahl (BZ) bzw. dem Bromindex (BI) wird der Anteil an ungesättigten Verbindungen (meist C-C-Doppelbindungen) in Mineralölprodukten bestimmt. Dabei wird die Doppelbindung durch Bromaddition aufgespalten. Die BZ gibt an, wie viel g Brom (Br_2) von 100 g Probe gebunden werden. Die Methode wird für die folgenden Produkte verwendet:

- Destillate mit einem Siedepunkt unter 327 °C (620 °F) und einem Volumenanteil von mindestens 90% an Verbindungen, die leichter als 2-Methylpropan sind (darunter fallen Kraftstoffe mit und ohne Bleizusätze, Kerosine und Gasöle).
- Kommerzielle Olefine (Mischungen aliphatischer Monoolefine) mit einer Bromzahl von 95...165.
- Propene (Trimere und Tetramere), Butentrimere, Mischungen von Nonenen, Octenen und Heptenen.

Der BI gibt an, wie viel mg Brom (Br_2) von 100 g Probe gebunden werden. Die Methode wird für «olefinfreie» Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt unter 288 °C (550 °F) und einem Bromindex von 100...1000 verwendet. Für Produkte mit einem Bromindex von >1000 sollte die Bromzahl angegeben werden.

Methoden	Proben	Titration	Lösungsmittel	Elektrode
Bromzahl [g Br_2 /100 g]	Kraftstoffe, Kerosine, Gasöle, Nonene, Olefine, Propen, Buten, Octene, Heptene	$c(\text{Bromid-}/$ $\text{Bromatlösung})=$ 0.08333 mol/L	Eisessig, Trichlorethan, Methanol	Doppel- Pt-Elektrode
Bromindex [mg Br_2 /100 g]	Olefinfreie Kohlenwasserstoffe	$c(\text{Bromid-}/$ $\text{Bromatlösung})=$ 0.00333 mol/L	Eisessig, Trichlorethan, Methanol	Doppel- Pt-Elektrode





Hydroxylzahl

Die Hydroxylzahl (OHZ) gibt an, wie viel mg KOH den Hydroxylgruppen in 1 g Probe entsprechen. Die am häufigsten beschriebene Methode zur Bestimmung der Hydroxylzahl ist die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin mit nachfolgender Titration der freigesetzten Essigsäure. Als nachteilig erweisen sich das einstündige Kochen unter Rückfluss, die fehlende Automatisierbarkeit und vor allem die Verwendung des gesundheitsschädlichen Pyridins. Eine Alternative bietet die wesentlich einfachere und automatisierbare Methode nach ASTM E 1899. Primäre und sekundäre Hydroxylgruppen werden mit Toluol-4-sulfonyl-isocyanat (TSI) zu einem sauren Carbamat umgesetzt, das dann mit der starken Base Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) in nichtwässrigem Medium titriert wird. Die Methode ist vor allem für neutrale Raffinate geeignet. Säurehaltige Produkte können zu hohe Werte vortäuschen. Ebenso können Produkte, die Basen enthalten, aufgrund der Neutralisation der gebildeten Carbamate zu niedrige Werte ergeben.

Chlorid und organisch gebundenes Chlor

In Mineralölprodukten vorhandenes, organisch gebundenes Chlor zersetzt sich bei hohen Temperaturen und bildet Salzsäure. Diese wirkt stark korrosiv und schädigt zum Beispiel die Destillationskolonnen. Vor der Bestimmung wird die Probe gemäss ASTM D 4929 durch Destillation und anschliessendes Waschen von Schwefelverbindungen und anorganischen Chloriden befreit. Das organisch gebundene Chlor wird mit metallischem Natrium in Toluol zu NaCl umgesetzt. Nach Extraktion in die wässrige Phase wird das NaCl mit Silbernitratlösung potentiometrisch titriert.

Wasserbestimmung nach Karl Fischer

08

Wasser ist in praktisch allen Mineralölprodukten als Verunreinigung enthalten. Es reduziert das Schmiervermögen, begünstigt den mikrobiellen Ölabbau, führt zur Schlamm- und Sedimentbildung im Tank und fördert die Korrosion von Eisen- und Nichteisenmetallen. Während Wasser bei höheren Temperaturen verdunstet und zur partiellen Entfettung beiträgt, führen Temperaturen unter dem Gefrierpunkt zur Bildung von Eiskristallen und zu einer raschen Abnahme der Schmierfähigkeit. Darüber hinaus werden die in der Hochspannungstechnik eingesetzten Isolier- und Transformatorenöle durch die Präsenz von Wasser elektrisch leitend und somit unbrauchbar.

In Anbetracht dessen ist die Kenntnis des Wassergehaltes in Mineralölprodukten von größter Wichtigkeit. Die Karl-Fischer-Titration zählt dank ihrer sehr guten Reproduzierbarkeit und Genauigkeit sowie der einfachen Handhabung zu den wichtigsten Wasserbestimmungsverfahren und ist daher Bestandteil zahlreicher internationaler Normen. Die Bestimmung kann mittels volumetrischer oder coulometrischer Karl-Fischer-Titration erfolgen. Aufgrund des niedrigen Wassergehaltes in Mineralölprodukten kommt hauptsächlich die KF-Coulometrie zur Anwendung.



756 KF Coulometer

Aliphatische und aromatische Mineralölbestandteile

Die Wasserbestimmung in diesen Produkten ist einfach. Sie enthalten zumeist wenig Wasser, so dass die coulometrische Karl-Fischer-Titration zum Einsatz kommt. Soll volumetrisch titriert werden, sind Reagenzien mit niedrigem Titer zu verwenden. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen empfiehlt sich zur Verbesserung der Löslichkeit der Zusatz eines Lösungsvermittlers (Propanol, Decanol oder Chloroform). Für den seltenen Fall, dass Störungen durch Doppelbindungen auftreten, empfiehlt sich die Verwendung von Einkomponenten-Reagenzien.

Hydraulik-, Isolier-, Transformatoren- und Turbinenöle

In diesen Ölen wird der Wassergehalt praktisch immer coulometrisch mit Hilfe einer Diaphragma-Zelle bestimmt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Methanol muss mit Lösungsvermittlern (Chloroform oder Trichlorethylen) gearbeitet werden. Da diese Produkte sehr geringe Wassergehalte aufweisen, ist es sehr wichtig, dass ein tiefer und konstanter Driftwert erzielt wird.

Je nach Probe bilden sich im Anodenraum nach einigen Zugaben zwei Phasen. Wird der Rührer abgestellt, kann die obere, ölhaltige Phase abgetrennt werden, während sich das KF-Reagenz für weitere Messungen verwenden lässt.

Motorenöle, Schmieröle und Schmierfette

Die in diesen Ölproben häufig vorhandenen Additive können mit KF-Reagenzien Nebenreaktionen eingehen und somit einen falschen Wassergehalt vortäuschen. Kommt ein KF-Trockenofen zum Einsatz, überführt ein trockener Trägergasstrom das ausgetriebene Wasser in die Titrierzelle. Da die Probe selbst nicht mit dem KF-Reagenz in Kontakt kommt, können störende Nebenreaktionen und Matrixeffekte ausgeschlossen werden. Die richtige Ausheiztemperatur liegt unterhalb der Zersetzungstemperatur der Probe und wird in Vorversuchen bestimmt.



860 KF Thermoprep



841 Titrando

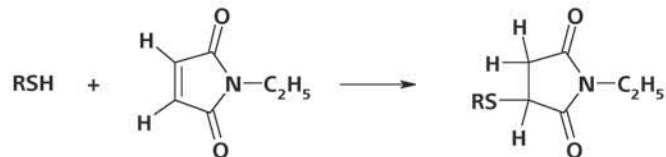
Mineralöl (Rohöl, Schweröl)

In diesen Produkten ist das Wasser nicht homogen verteilt, weshalb die Mineralölproben vor der Analyse zu homogenisieren sind, zum Beispiel mit dem Polytron PT 1300D. Des Weiteren enthalten Roh- und Schweröle Teere, welche Elektroden und Titrierzelle stark verschmutzen. Dem begegnet man mit regelmässigem Reagenzaustausch und Reinigen der Titrierzelle. Um sicherzustellen, dass sich die Probe vollständig löst, werden dem Methanol Lösungsvermittler zugesetzt:

- Rohöl allgemein 10 mL Methanol + 10 mL Chloroform + 10 mL Toluol
- Schweröl 10 mL Methanol + 10 mL Chloroform + 20 mL Toluol.

Kraftstoffe, Treibstoffe

Diese Gruppe enthält Mercaptane, welche durch Iod oxidiert werden und dadurch einen zu hohen Wassergehalt vortäuschen. Die Zugabe von N-Ethylmaleinimid wirkt dieser Störung entgegen, indem sich die SH-Gruppen der Mercaptane an die Doppelbindung des N-Ethylmaleinimids anlagern.



Eine weitere Möglichkeit ist die separate Bestimmung des Mercaptan-Anteils durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat. Das um diesen Beitrag verminderte Ergebnis der Wasserbestimmung ergibt den tatsächlichen Wassergehalt der Probe (1 ppm Mercaptan-Schwefel entspricht ca. 0.5 ppm Wasser). In der Regel wird der Wassergehalt in Kraft- und Treibstoffen mittels coulometrischer Titration bestimmt. Bei volumetrischen Titrationen müssen dem Methanol Lösungsvermittler zugesetzt werden.

Oxidationsstabilität

10

Bei der Lagerung unter Luftzutritt altern Mineralöle. Dabei laufen im Mineralöl Oxidationsreaktionen ab, deren Reaktionsprodukte zu Problemen im Verbrennungsmotor führen. Insbesondere polymere, schwerlösliche Verbindungen führen in den Einspritzsystemen zu Ablagerungen und Verstopfungen. Das Alterungsverhalten (Oxidationsstabilität) ist daher eine sehr wichtige Eigenschaft der Mineralölprodukte.

Zur Bestimmung der Oxidationsstabilität mit der Rancimatmethode wird die zu untersuchende Probe bei erhöhter Temperatur mit Luft durchströmt und so künstlich gealtert. Bei diesem Prozess werden länger-kettige organische Moleküle durch Sauerstoff oxidiert, wobei sich neben unlöslichen polymeren Verbindungen leichtflüchtige organische Substanzen bilden. Letztere werden durch den Luftstrom ausgetrieben, in Wasser aufgefangen und dort mittels Leitfähigkeitsmessung detektiert. Die Zeit bis zur Bildung dieser Abbauprodukte wird als Induktionszeit oder Oil Stability Index (OSI) bezeichnet und charakterisiert die Widerstandsfähigkeit der Probe gegenüber oxidativen Alterungsprozessen, also die Oxidationsstabilität.

873 Biodiesel Rancimat

Der 873 Biodiesel Rancimat ermöglicht die einfache und zuverlässige Bestimmung der Oxidationsstabilität von Mineralölprodukten und Biodiesel. Das Gerät wird vom PC gesteuert; die PC-Software zeichnet die Messkurven auf, wertet sie automatisch aus und berechnet das Resultat. Gleichzeitig können bis zu acht Proben vermessen werden.





Wichtige Applikationen

Biodiesel und Biodieselgemische (Blends)

Biodiesel (FAME, Fettsäuremethylester) wird meist aus Ölsaaten durch Umesterung mit Methanol gewonnen und in zunehmendem Umfang mineralischem Diesel als Mischkomponente zugesetzt. Pflanzliche Öle und Methylester von Fettsäuren haben eine relativ geringe Lagerstabilität, da sie langsam vom Luftsauerstoff oxidiert werden. Dabei entstehen wie bei der Oxidation von Mineralölen polymere Verbindungen, die Schäden im Motor verursachen. Aus diesem Grund ist die Oxidationsstabilität ein wichtiges Qualitätskriterium für Biodiesel und Pflanzenöle und muss bei der Herstellung regelmässig gemäss EN 14112 kontrolliert werden. Die entsprechende Methode für Biodieselgemische ist in EN 15751 beschrieben. Der Zusatz geeigneter Antioxidantien verlangsamt den Oxidationsprozess. Der 873 Biodiesel Rancimat erlaubt auch die Bestimmung der Wirksamkeit von Antioxidantien.

Schwefelfreier Dieselkraftstoff

Aus Umweltschutzgründen und aufgrund technischer Anforderungen der Kraftfahrzeughersteller kommt heute zunehmend so genannter schwefelfreier Dieselkraftstoff («Ultra low sulfur»-Diesel) auf den Markt. Dieser mineralische Dieselkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von max. 10 ppm (EU) bzw. 15 ppm (USA) wird wesentlich leichter oxidiert als die früher verwendeten Dieselkraftstoffe mit höherem Schwefelgehalt. Damit ist auch die Oxidationsstabilität zu einem wichtigen Parameter bei der Kraftstoffherstellung geworden. Der 873 Biodiesel Rancimat erlaubt die einfache Bestimmung der Oxidationsstabilität.

Biologisch leicht abbaubare Schmieröle

Aus natürlichen Fetten und Ölen können auch biologisch leicht abbaubare Schmierstoffe hergestellt werden. Wie die Ausgangsmaterialien sind auch diese Produkte oxidationsempfindlich.

Leichtes Heizöl

Neben anderen Methoden kommt die Rancimatmethode auch bei der Bestimmung der Oxidationsstabilität von leichtem Heizöl zum Einsatz. Zur Beschleunigung der Reaktion wird der Heizölprobe metallisches Kupfer als Katalysator zugesetzt.



Ionenchromatographische Analysen

Obwohl die Petrochemie nicht gerade der typische Applikationsbereich der Ionenchromatographie ist, existieren zahlreiche interessante Applikationen, in denen niedermolekulare anorganische und organische Ionen in Treibstoffen, Schmierölen, Gaswäschelösungen und dem in der Rohölförderung anfallenden, so genannten «Produced Water» bestimmt werden.

Anionen und Kationen in «Produced Water»

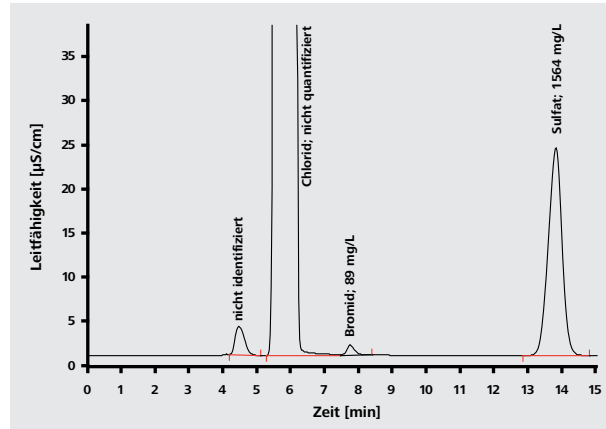
«Produced Water» ist Wasser, das im unterirdischen Speichergestein eingeschlossen ist und während der Ölförderung zusammen mit dem Rohöl und Gas an die Oberfläche gelangt. Neben Öltröpfen und gelösten organischen Komponenten enthält «Produced Water» grössere Mengen an anorganischen Kationen wie Calcium, Magnesium, Barium und Strontium sowie Anionen wie Carbonat, Bromid und Sulfat. Die entsprechenden Salze können zu Ablagerungen und schliesslich zum Verstopfen in den Leitungen führen. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der anorganischen Komponenten von essenzieller Bedeutung, nicht zuletzt auch für die korrekte Dosierung von Ablagerungsinhibitoren.



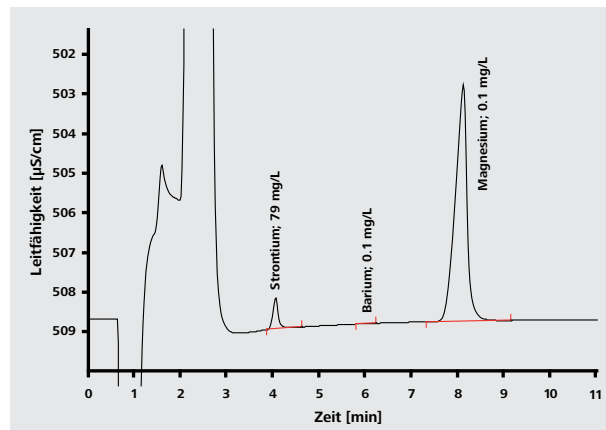
Da die Bestimmungen nicht nur an Land, sondern auch auf hoher See erfolgen, sind robuste Analysengeräte mit langen Serviceintervallen erforderlich. Dem trägt der 881 Compact IC pro in Kombination mit dem 858 Professional Sample Processor Rechnung. Optional kann das System mit der von Metrohm patentierten Inline-Dialyse ausgestattet werden. Die intelligente Chromatographie-Software MagIC Net™ übernimmt dabei die Gerätesteuerung, das Datenmanagement und die Systemüberwachung und kann, wenn nötig, auch zur «One-Button-IC» für fachfremdes Personal konfiguriert werden.



881 Compact IC pro in Kombination mit 858 Professional Sample Processor, optional mit Dialyse ausstattbar



Anionen in «Produced Water»; Säule: Metrosep A Supp 4 – 250 (6.1006.430); Eluent: 1.8 mmol/L Na_2CO_3 , 1.7 mmol/L NaHCO_3 , 1.0 mL/min; Probenvolumen: 20 μL ; Probe 1:20 verdünnt



Kationen in «Produced Water»; Säule: Nucleosil 5SA (6.1007.000); Eluent: 4.0 mmol/L Weinsäure, 3.0 mmol/L Ethylendiamin, 0.5 mmol/L Dicipolinsäure, 5% Aceton, 1.5 mL/min; Probenvolumen: 20 μL , Probe 1:10 verdünnt

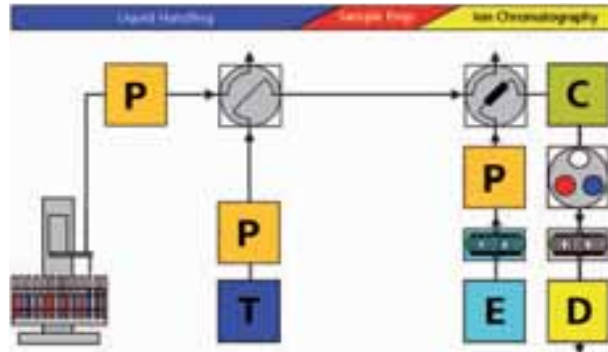


Anionen in Benzin-Ethanol-Gemischen

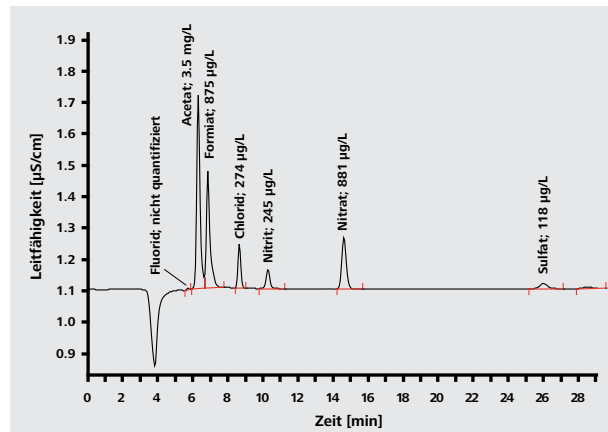
Die Nutzung erneuerbarer Energien und die damit verbundene Reduktion der Treibhausgase ist eines der vorrangigsten Ziele unserer modernen Industriegesellschaft. Als Hoffnungsträger gilt das aus nachwachsenden Rohstoffen und Abfall hergestellte Ethanol, das herkömmlichem Ottokraftstoff in jedem beliebigen Verhältnis beigemischt werden kann. Verunreinigungen in Form von anorganischen Salzen beeinträchtigen jedoch die Motorenleistung, weshalb verschiedene internationale Normen insbesondere den Chlorid- und Sulfatgehalt in Benzin-Ethanol-Gemischen reglementieren.



Die zu bestimmenden Anionen werden mit Hilfe der Metrohm-Inline-Matrixeliminierung von der störenden Kraftstoffmatrix befreit. Dazu wird der Kraftstoff direkt auf eine hochkapazitive Anreicherungsäule injiziert. Während die Anionen auf der Säule zurückgehalten werden, wird die Kraftstoffmatrix mittels einer Spüllösung von der Anreicherungsäule entfernt. Anschließend erfolgt die Elution der Anionen auf die analytische Säule. Diese Methode erlaubt die zusätzliche Bestimmung von Acetat und Formiat.



Schematische Darstellung der Metrohm-Inline-Matrixeliminierung



Anionen in einem Benzin-Ethanol-Gemisch E85 (85% Ethanol, 15% Ottokraftstoff); Säule: Metrosep A Supp 7 – 250 (6.1006.630); Eluent: 3.6 mmol/L Na_2CO_3 , 7.5% Aceton, 0.8 mL/min; Probenvolumen: 10 μL ; Matrixeliminierung: Transferlösung 7.5% Aceton, Probenanreicherung mit Metrosep A PCC 1 HC (6.1006.310)



ProfIC 8 Anion System

Voltammetrie

16

Die voltammetrische Spurenanalytik dient der Bestimmung von elektrochemisch aktiven Substanzen. Dies können anorganische oder organische Ionen, aber auch neutrale organische Verbindungen sein. Sie wird häufig zur Ergänzung und Validierung spektroskopischer Methoden eingesetzt und zeichnet sich durch geringen apparativen Aufwand, vergleichsweise geringe Investitions- und Betriebskosten, kurze Analysenzeiten sowie hohe Genauigkeit und Empfindlichkeit aus. Darüber hinaus kann die Voltammetrie – im Gegensatz zu den spektroskopischen Methoden – zwischen verschiedenen Oxidationsstufen von Metallionen oder zwischen freien und gebundenen Metallionen unterscheiden. Dies bezeichnet man als Speziationsanalytik.

Voltammetrische Messungen können sowohl in wässrigen Lösungen als auch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Schwermetallbestimmungen erfolgen üblicherweise in wässrigen Lösungen nach Aufschluss der Probe.

Die Voltammetrie eignet sich insbesondere für Labors, in denen bei mittlerem Probendurchsatz nur einige wenige Parameter überwacht werden müssen. Sie wird häufig für spezielle Applikationen eingesetzt, die mit anderen Techniken nicht oder nur mit grossem Aufwand durchführbar sind.

Der 797 VA Computrace ist ein moderner voltammetrischer Messstand, der voltammetrische und polarographische Bestimmungen ermöglicht. Durch Erweiterung des Geräts mit Dosinos und einem Probenwechsler kann die Analytik auch einfach automatisiert werden.



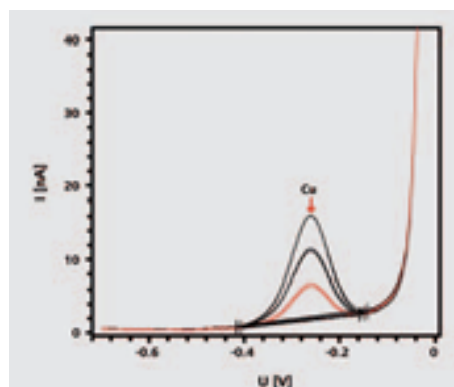
Interessante exemplarische Anwendungen

Elementarer Schwefel in Benzin

Der Gesamtschwefelgehalt in Mineralölprodukten ist in der Regel gesetzlich festgelegt und wird deshalb routinemäßig überwacht. Daneben ist in manchen Fällen von Interesse, in welcher chemischen Form Schwefel vorliegt. Mit Hilfe der Voltammetrie kann der Anteil an elementarem Schwefel direkt und einfach bestimmt werden. Hiermit lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluss des Benzins auf Korrosionsvorgänge ziehen, zum Beispiel betreffend Sensoren im Kraftstofftank.

Kupfer in Ethanol

Ethanol wird in zunehmendem Umfang als Mischkomponente für Benzin eingesetzt. Verunreinigungen können Probleme im Motor verursachen. Beispielsweise katalysieren Spuren von Kupfer die Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Als Folge davon können sich bei Anwesenheit von Kupfer polymere Verbindungen bilden, die zu Ablagerungen und Verstopfungen im Kraftstoffsystem führen. Mit Hilfe der Voltammetrie kann Kupfer ohne Probenvorbereitung in reinem Ethanol oder Ethanol-Benzin-Mischungen (E85, 85% Ethanol + 15% Benzin) im Bereich von 2 µg/kg bis 500 µg/kg bestimmt werden.



Schwermetalle in petrochemischen Produkten

Die Bestimmung von Übergangsmetallen in petrochemischen Produkten mittels Voltammetrie erfolgt in der Regel nach Aufschluss. Typischerweise werden die Proben mit einem Mikrowellenaufschluss mineralisiert oder verbrannt. Alternativ können die Metallionen auch nach Extraktion mittels einer Mineralsäure bestimmt werden.

Prozessanalytik

18

In Destillationskolonnen, Raffinerien und petrochemischen Anlagen wird Rohöl in teilweise komplexen Prozessen zu zahlreichen Zwischen- und Endprodukten veredelt. Dabei hängen Produktqualität und Wirtschaftlichkeit der Produktionsprozesse entscheidend von der prozessbegleitenden Analytik ab. Anfallende Proben müssen innerhalb kürzester Zeit analysiert werden, um sich ändernde Prozessbedingungen schnell zu erfassen. Jedoch ist qualifiziertes Laborpersonal nicht immer rund um die Uhr verfügbar und oft verhindern lange Transportwege zum Labor eine schnelle Probenanalyse.

Kann man in diesen Fällen die Probe direkt vor Ort beim Prozess analysieren, so ist das ein erheblicher Vorteil. Möglich ist das mit Metrohm ProcessLab, einem robusten und einfach zu bedienenden Analysensystem, das direkt beim Prozess aufgestellt wird. Die Probe wird zum ProcessLab gebracht und die Analyse mit einem einzigen Knopfdruck gestartet. ProcessLab basiert auf bewährten Metrohm-Komponenten der Titration und der Voltammetrie. ProcessLab ist konsequent modular konzipiert; es wird entsprechend den analytischen Anforderungen konfiguriert und lässt sich durch Ein- und Ausgänge (typisch 4...20 mA) ideal in die Prozesskommunikation integrieren. Bereits wenige Minuten nach der Probenahme stehen die relevanten Prozessinformationen einem LIMS oder der Leitwarte zur Verfügung. Die Prozessbedingungen lassen sich bei Bedarf schnell und effizient modifizieren. ProcessLab eignet sich somit ideal zur schnellen und unabhängigen Prozessüberwachung im betrieblichen Umfeld.

Ein ProcessLab-Analysensystem besteht aus einer TFT-Bedieneinheit und einem nach Bedarf konfigurierten Analysenmodul. Für eine noch einfachere und komfortablere Bedienung steht die Bedieneinheit auch mit Touch-Funktion zur Verfügung. Dank spritzwassergeschützten Gehäusen eignet sich ProcessLab bestens für den Einsatz im rauen Produktionsumfeld.



ProcessLab-Analysensystem mit Touch-Monitor und Analysenmodul



Bestimmung der Säure- und Basenzahl

Der Bestimmung der Säure- und Basenzahl kommt im Rahmen der Qualitätskontrolle von Mineralölprodukten eine wesentliche Bedeutung zu. Die Säurezahl erfasst sauer reagierende Bestandteile als Summenparameter und ermöglicht Rückschlüsse auf die Korrosion von Anlagen- oder Motorenkomponenten. Mineralölprodukte mit hohen Basenzahlen bieten über einen längeren Zeitraum Schutz vor dem korrosiven Einfluss der entstehenden Säuren. Durch die Bestimmung der Summenparameter lassen sich auch Produktveränderungen während des Gebrauchs schnell und direkt erfassen.

Die Bestimmung der Säure- und Basenzahl erfolgt im ProcessLab automatisch mittels einer potentiometrischen Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Dank der Nähe zum Prozess liegen die entsprechenden Analysenwerte bereits innerhalb weniger Minuten vor.

Herstellung von Standardgemischen mit definierter Oktanzahl

Die Oktanzahl ist ein Maß für die Klopfestigkeit von Benzin. Zur Bestimmung der Oktanzahl wird die Klopfestigkeit einer Benzinprobe im Vergleich zu Standardgemischen mit definierter Oktanzahl ermittelt. Die Standardgemische, bestehend aus n-Heptan, Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) und Toluol, müssen mit höchster Präzision und Richtigkeit hergestellt werden. Hierfür bietet sich ProcessLab mit seinen vielfältigen Möglichkeiten im Bereich des Liquid Handling an. Das automatische Herstellen von Verdünnungen und Verdünnungsreihen sowie das Zudosieren von weiteren Additiven ist ohne Weiteres möglich. Die Herstellung der Testgemische ist exakt dokumentiert und der Report kann als Zertifikat dienen.

Gleichermassen lassen sich Standardgemische für die Bestimmung der Cetanzahl für Dieselkraftstoffe herstellen.

Technische Daten und Bestellinformationen

20

Titration

2.848.3010	Oil Titrino plus
2.809.3010	Oil Titrande
2.855.2010	Robotic TAN/TBN Analyzer
6.0229.100	Solvotrode
6.0430.100	Ag Titrode
6.6040.00X	Applikationssammlung «Oil PAC»

Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Coulometrische KF-Titration

2.831.0010	831 KF Coulometer inklusive Titrierzelle mit Diaphragma und 728 Stirrer (Magnetrührer)
2.831.0110	831 KF Coulometer inklusive Titriergefäß und Generatorzelle ohne Diaphragma, Rührer muss zusätzlich bestellt werden
oder	
2.756.0010	756 KF Coulometer mit eingebautem Drucker inklusive Titrierzelle mit Diaphragma und 728 Stirrer (Magnetrührer)
2.756.0110	756 KF Coulometer mit eingebautem Drucker inklusive Titriergefäß und Generatorzelle ohne Diaphragma, Rührer muss zusätzlich bestellt werden
2.728.0010	728 Stirrer (Magnetrührer)

Volumetrische KF-Titration

2.870.0010	870 KF Titrino plus
2.890.0110	890 Titrande mit Touch Control
2.841.0010	Titrande inklusive Titrierzelle und Indikatorelektrode

KF Ofen

2.860.0010	860 KF Thermoprep
oder	
2.774.0010	Oven Sample Processor

Voltammetrie

2.797.0010	797 VA Computrace für die manuelle Bedienung
MVA-2	VA-Computrace-System mit automatischer Standardaddition. Bestehend aus 797 VA Computrace mit zwei 800 Dosinos.
MVA-3	Voll automatisiertes VA-Computrace-System. Bestehend aus 797 VA Computrace mit 863 Compact VA Autosampler und zwei 800 Dosinos zur automatischen Zugabe von Hilfslösungen. Ermöglicht die automatische Bearbeitung von bis zu 18 Proben. Dieses System ist die optimale Lösung für die automatische Analyse kleiner Probenreihen.

Oxidationsstabilität

2.873.0014	873 Biodiesel Rancimat (230 V) inklusive Software und Zubehör
2.873.0015	873 Biodiesel Rancimat (115 V) inklusive Software und Zubehör

Ionenchromatographie

Anionen und Kationen in «Produced Water»

2.881.0030	881 Compact IC pro – Anion – MCS
2.881.0010	881 Compact IC pro – Cation
2.858.0020	858 Professional Sample Processor – Pump
6.2041.440	Sample Rack 148 x 11 mL
6.1006.430	Metrosep A Supp 4 – 250
6.1011.030	Metrosep RP 2 Guard
6.1007.000	Nucleosil 5SA
6.1011.030	Metrosep RP 2 Guard
6.6059.112	MagIC Net™ 1.1 Professional

Optionen

6.5330.000	Ausrüstung für Dialyse
6.2057.130	Dialysezellenhalter
2.858.0030	858 Professional Sample Processor – Pump – Injector
2.800.0010	800 Dosino
6.3032.120	Dosiereinheit 2 mL
6.2743.050	Probengefäße 11 mL (2000 Stück)
6.2743.070	PP-Stopfen mit Perforierung zum Verschliessen der Probengefäße (2000 Stück)
6.2841.100	Waschstation zu IC Sample Processor

Anionen in Benzin-Ethanol-Mischungen

2.850.2150	850 Professional IC Anion – MCS – Prep 2
2.858.0010	858 Professional Sample Processor
6.2041.390	Sample Rack 16 x 120 mL
6.1006.630	Metrosep A Supp 7 – 250
6.1006.310	Metrosep A PCC 1 HC
6.1014.200	Metrosep I Trap Säule
6.6059.112	MagIC Net™ 1.1 Professional
empfohlene Gefäße	Nalgene® 125 mL «Low-Density»-Polyethylen-Flaschen

Optionen

2.800.0010	800 Dosino
6.3032.210	Dosiereinheit 10 mL
6.2841.100	Waschstation zu IC Sample Processor

Prozessanalytik

2.875.0010	875 ProcessLab-Basisgerät, Türanschlag links
2.875.0020	875 ProcessLab-Basisgerät, Türanschlag rechts
2.875.0510	875 ProcessLab-Basisgerät mit TFT-Bedieneinheit inkl. Touch-Funktion, Türanschlag links
2.875.0520	875 ProcessLab-Basisgerät mit TFT-Bedieneinheit inkl. Touch-Funktion, Türanschlag rechts



www.metrohm.com

