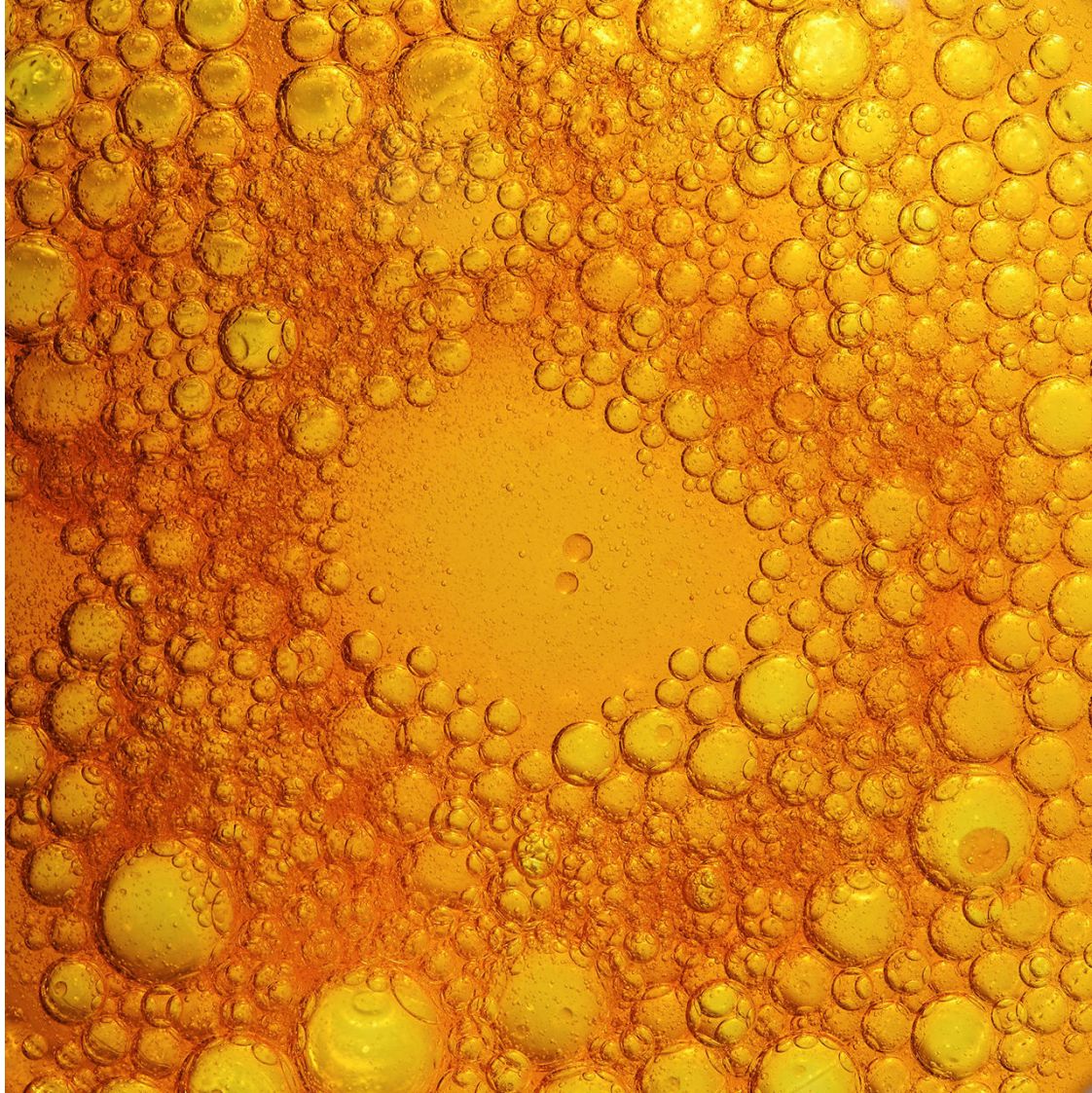




Application Note AN-PAN-1037

Mesure en ligne de l'indice d'acidité (AN) dans les huiles par titrage thermométrique (ASTM D8045)

Metrohm s'est associé à des leaders du secteur pour développer une norme alternative pour la mesure de l'indice d'acide (AN) dans le pétrole brut et les produits pétroliers afin de pallier les lacunes de la norme ASTM D664. Cette méthode standard (ASTM D8045) décrit l'utilisation du titrage catalytique thermométrique pour l'analyse. Les résultats concordent étroitement avec ceux de la norme ASTM D664, mais la méthode de titrage catalytique thermométrique est bien supérieure en termes de reproductibilité et de rapidité d'analyse, avec des

déterminations complètes en une minute.

Cette méthode standard alternative réduit également la quantité de solvant utilisée, ce qui diminue les coûts d'élimination des déchets. Des études comparatives montrent une corrélation très étroite entre les données de la norme ASTM D8045 et celles des méthodes traditionnelles de titrage potentiométrique de l'AN, ce qui permet de mettre en œuvre cette méthode de manière transparente dans une raffinerie qui s'appuie sur des données historiques.

Cette note d'application présente une méthode

permettant de surveiller régulièrement l'AN en ligne dans le pétrole brut conformément à la norme ASTM D8045. La surveillance en ligne aide les opérateurs à

éviter les problèmes de corrosion dans les process de raffinage.

INTRODUCTION

Le succès d'une raffinerie de pétrole repose en grande partie sur un contrôle efficace des processus et un fonctionnement fiable des installations. La corrosion dans les processus de raffinage est un facteur de perturbation universel qui peut rapidement entraîner des coûts de production astronomiques. Espèces soufrées et acides naphthéniques (abordé plus en détail dans [AN-PAN-1026](#)) sont les principaux facteurs contribuant à la corrosion qui réduit l'efficacité du raffinage du pétrole brut. Ces problèmes peuvent être contrôlés en surveillant en ligne l'indice d'acidité (AN, ou valeur d'acidité, AV) et en traitant le pétrole brut de manière appropriée. La précision des résultats de l'AN a une influence significative sur la valeur commerciale du pétrole brut et la rentabilité d'une raffinerie.

Les tests effectués sur les produits pétroliers bruts et raffinés sont exigeants et nécessitent des analyses précises et fiables afin de répondre aux exigences réglementaires. Le titrage non aqueux est depuis longtemps la méthode privilégiée pour analyser l'acidité des produits pétroliers et chimiques. L'AN est exprimé en mg KOH par g d'échantillon et représente la somme des innombrables composés acides présents. La détection du point final est effectuée soit manuellement à l'aide du changement de couleur d'un indicateur (par exemple, [ASTM D974](#)), soit à

l'aide d'un instrument utilisant une électrode de pH (par exemple, [ASTM D664](#)).

Cependant, les méthodes instrumentales qui utilisent des électrodes de pH à membrane en verre présentent la difficulté de fonctionner dans un environnement exempt d'eau, ce qui entraîne une déshydratation et une baisse de la précision de la réponse de l'électrode. La mauvaise conductivité électrique du milieu de titrage peut entraîner des points finaux imprécis, en particulier avec des valeurs AN faibles. Pour surmonter ces problèmes, Metrohm s'est associé à des leaders du secteur afin de développer une alternative à la norme ASTM D664 pour la mesure de l'AN dans le pétrole brut et les produits pétroliers. La méthode qui en résulte, [ASTM D8045](#), décrit l'utilisation du titrage catalytique thermométrique pour cette analyse.

La **titration thermométrique Metrohm** utilise un capteur de température sans entretien qui ne nécessite ni étalonnage ni réhydratation et qui résiste à l'encrassement et aux effets de matrice. La procédure nécessite une préparation minimale des échantillons et moins de solvant que les méthodes traditionnelles, ce qui permet de réduire les coûts d'élimination des déchets. Les résultats concordent étroitement avec ceux obtenus par la procédure titrimétrique potentiométrique selon la norme ASTM

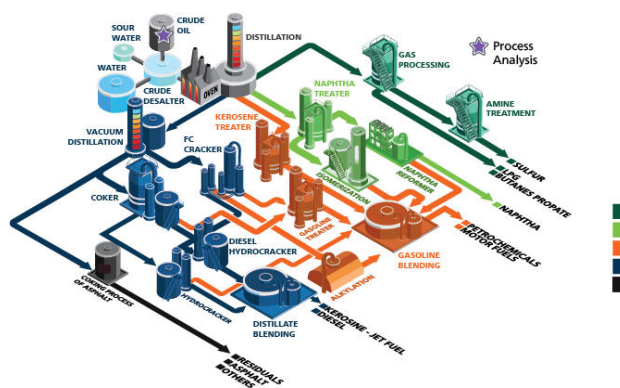


Figure 1. Illustration schématique d'une raffinerie pétrochimique. Une étoile violette indique l'emplacement idéal d'un analyseur process pour cette application.

Le 2060 TI Ex Proof Process Analyzer (Figure 2) peut surveiller l'acidité du pétrole brut conformément aux procédures d'essai ASTM D8045. La surveillance de l'acidité du pétrole brut et des produits associés permet d'économiser chaque année des milliards de dollars en évitant les arrêts imprévus et en préservant les produits chimiques de traitement coûteux.



Figure 2. 2060 TI Ex Proof Process Analyzer, conforme à la norme ASTM D8045.

APPLICATION

La norme ASTM D8045 décrit le titrage catalytique thermométrique non aqueux des espèces faiblement acides dans le pétrole brut. Une quantité définie d'échantillon est introduite via la boucle d'échantillonnage et dissoute dans 30 à 35 ml d'un mélange xylène/isopropanol 3:1. Du paraformaldéhyde est ajouté comme indicateur

catalytique avant que le titrage ne soit effectué avec 0,1 mol/L de KOH dans de l'isopropanol. Le point final, indiqué par un changement de température avec la sonde thermique robuste Metrohm Thermoprobe, est identifié par la dérivée seconde (figure 3). L'acide benzoïque est utilisé comme étalon dans cette méthode.

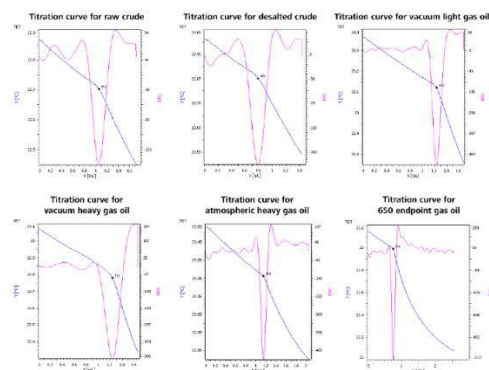


Figure 3. Acidité dans les huiles brutes et les produits pétroliers par titrage catalytique thermométrique Metrohm selon la norme ASTM D8045.

Tableau 1. Plage typique pour l'AN dans le pétrole.

Paramètres	Gamme [mg KOH/g]
AN	0.1–16

REMARQUES

Si l'échantillon n'est pas sous forme liquide, un préconditionnement à 65 °C est autorisé afin de réduire la viscosité de l'échantillon. Dans le titrage thermométrique, c'est le changement d'enthalpie plutôt que le potentiel de la réaction qui est surveillé. Les titrages catalysés utilisant du paraformaldéhyde

comme catalyseur sont basés sur l'hydrolyse endothermique du paraformaldéhyde en présence d'un excès d'ions hydroxyde. Il est recommandé d'utiliser le paraformaldéhyde spécifié dans la méthode ASTM donnée, car tous les types ne sont pas adaptés à la catalyse de cette réaction.

CONCLUSION

Le 2060 TI Ex Proof Process Analyzer de Metrohm Process Analytics peut mesurer de manière fiable l'indice d'acidité dans le pétrole brut et les produits pétroliers conformément à la norme ASTM D8045. De

plus, il fournit des résultats d'analyse automatisés pour différentes étapes du processus de raffinage et contribue à sécuriser les opérations de l'usine.

NOTES D'APPLICATION CONNEXES

[AN-PAN-1014](#) : Détermination automatisée en ligne de la teneur en sel du pétrole brut selon la norme ASTM D3230

[AN-PAN-1026](#) : Analyse du sulfure d'hydrogène et des mercaptans dérivés du pétrole brut – Détermination en ligne selon les normes ASTM D3227 et UOP163

AVANTAGES DE L'ANALYSE EN LIGNE

- Plus d'économies par mesure, ce qui rend les résultats plus rentables.
- Augmentation du débit, de la reproductibilité, des taux de production et de la rentabilité des produits.
- Garantie de conformité aux normes gouvernementales.
- Protection des actifs de l'entreprise grâce à des alarmes intégrées à des limites d'alerte spécifiées pour prévenir la corrosion.



CONTACT

Metrohm France
13, avenue du Québec - CS
90038
91978 VILLEBON
COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr