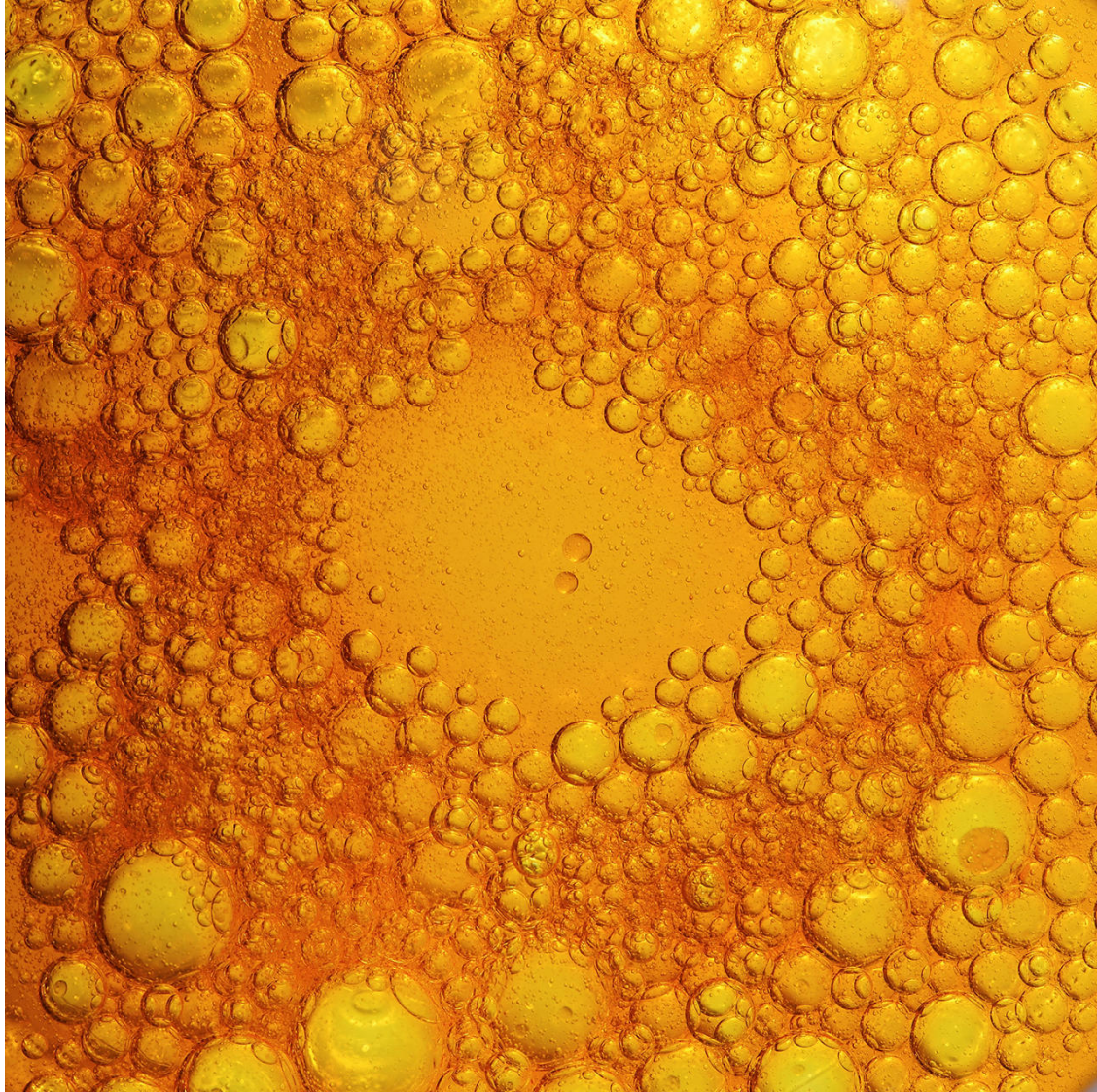




Application Note AN-PAN-1037

Misura in linea del numero di acidità (AN) negli oli con titolazione termometrica

Metrohm ha collaborato con i leader del settore per sviluppare uno standard alternativo per la misurazione del numero di acidità (AN) nel petrolio greggio e nei prodotti petroliferi per superare le carenze del metodo attuale (ASTM D664). Questo nuovo metodo standard (ASTM D8045) descrive l'uso della titolazione catalitica termometrica per questa analisi. I risultati concordano strettamente con quelli dell'ASTM D664, ma il metodo di titolazione catalitica termometrica è di gran lunga superiore in termini di riproducibilità e velocità di analisi, con determinazioni che vengono completate in un minuto.

L'utilizzo del solvente è molto inferiore rispetto ai metodi precedenti, risparmiando sui costi di smaltimento dei rifiuti. Studi di confronto mostrano una correlazione dei dati molto stretta tra ASTM D8045 e i tradizionali metodi di titolazione potenziometrica AN, rendendo pratica l'implementazione in una raffineria con dati storici.

Questa Application Note di processo presenta un metodo per monitorare regolarmente l'AN online nel petrolio greggio per evitare problemi di corrosione nei processi di raffinazione.

INTRODUZIONE

Il successo all'interno di una raffineria di petrolio dipende in larga misura da un controllo efficiente del processo e da operazioni affidabili dell'impianto. La corrosione nei processi di raffinazione è un fattore di disturbo universale che presto può comportare costi di produzione astronomici. Specie di zolfo e acidi naftenici (discussi più dettagliatamente in [AN-PAN-1026](#)) hanno dimostrato di essere i principali contributori alla corrosione che diminuisce l'efficienza nella raffinazione del greggio. Questi problemi possono essere controllati monitorando il **numero di acido** (AN, o valore acido, AV) online e trattando il petrolio greggio in modo appropriato. L'accuratezza dei risultati AN ha un'influenza significativa sul valore commerciale del petrolio greggio e sulla redditività di una raffineria. La titolazione non acquosa è stata a lungo il metodo preferito per l'analisi dell'acidità nel petrolio e nei prodotti chimici. AN è espresso in mg KOH per g campione e rappresenta la somma della miriade di composti acidi presenti. Nei metodi standard, il rilevamento dell'endpoint viene eseguito manualmente utilizzando il cambio di colore di un indicatore (ad es. **ASTM D974**) o strumentalmente utilizzando un elettrodo pH (es. **ASTM D664**). Tuttavia, i metodi strumentali che utilizzano un elettrodo pH a membrana di vetro soffrono della difficoltà di lavorare in un ambiente privo di acqua, con conseguente

disidratazione e una risposta in declino dell'elettrodo. Una scarsa conducibilità elettrica del mezzo di titolazione può portare a punti finali imprecisi, in particolare con bassi valori di AN.

Metrohm ha collaborato con i leader del settore per sviluppare un'alternativa all'ASTM D664 per la misurazione dell'AN nel petrolio greggio e nei prodotti petroliferi per superare le carenze sopra menzionate. Il metodo risultante, **ASTM D8045**, descrive l'uso della titolazione catalitica termometrica per questa analisi.

La **titolazione termometrica Metrohm** utilizza un sensore di temperatura esente da manutenzione che non richiede calibrazione o reidratazione ed è privo di incrostazioni ed effetti matrice. La procedura richiede una preparazione minima del campione e meno solvente rispetto ai metodi tradizionali, risparmiando sui costi di smaltimento dei rifiuti. I risultati concordano strettamente con quelli della procedura titrimetrica potenziometrica secondo ASTM D664, ma il metodo di titolazione catalitica termometrica è di gran lunga superiore in termini di riproducibilità e velocità di analisi, con determinazioni complete in **un minuto**. Il metodo di titolazione dell'endpoint termometrico (TET) utilizza lo stesso titolante (0,1 mol/L KOH in isopropanolo) dell'ASTM D664. Gli analizzatori di processo online di Metrohm Process

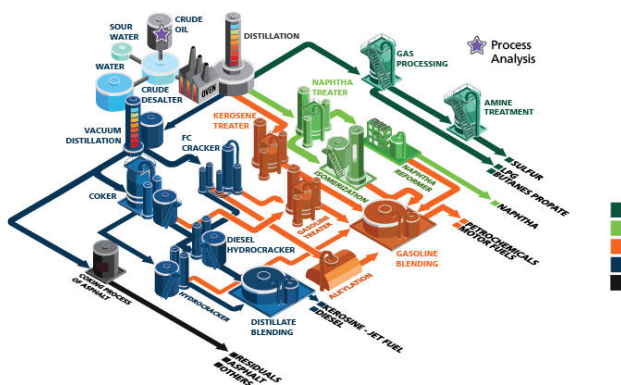


Figure 1. Illustrazione schematica di una raffineria petrolchimica.

Il 2060 TI Ex Proof Process Analyzer (Figura 2) è in grado di monitorare l'acidità del petrolio greggio secondo le procedure di prova ASTM D8045. Monitorando l'acidità del petrolio greggio e dei prodotti associati, si risparmiano miliardi di dollari ogni anno, evitando arresti imprevisti e preservando i costosi prodotti chimici di trattamento.



Figure 2. 2060 TI Ex Proof Process Analyzer, adatto per ASTM D8045.

APPLICAZIONE

ASTM D8045 descrive la titolazione catalitica termometrica non acquosa di specie debolmente acide nel petrolio greggio. Una quantità definita di campione viene introdotta tramite il circuito del campione e disciolta in una miscela di 30–35 mL 3:1 di xilene/isopropanolo. La paraformaldeide viene

aggiunta come indicatore catalitico prima di eseguire la titolazione con 0,1 mol/L di KOH in isopropanolo. Il punto finale, indicato da una variazione di temperatura con il robusto Metrohm Thermoprobe, è identificato dalla seconda derivata (Figura 3). L'acido benzoico è usato come standard in questo metodo.

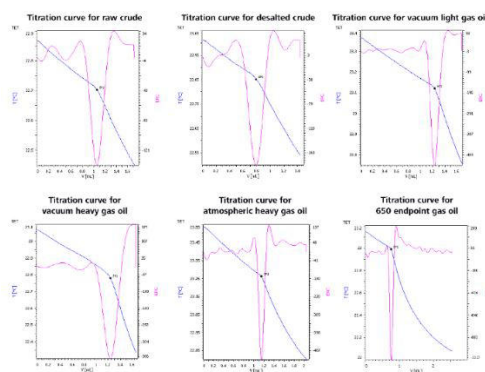


Figure 3. Acidità in greggi e prodotti petroliferi mediante titolazione catalitica termometrica Metrohm secondo ASTM D8045.

Tabella 1. Intervallo tipico per AN nel petrolio.

Parametri	Allineare [mg KOH/g]
AN	0,1–16

NOTE

Se il campione non è in forma liquida, è consentito il preconditionamento a 65 °C per ridurre la viscosità del campione. Nella titolazione termometrica, la variazione di entalpia della reazione è monitorata anziché potenziale. Le titolazioni cataliticamente potenziate che utilizzano la paraformaldeide come

catalizzatore si basano sull'idrolisi endotermica della paraformaldeide in presenza di un eccesso di ioni idrossido. Si raccomanda di utilizzare la paraformaldeide specificata nel metodo ASTM dato, poiché non tutti i tipi sono adatti per la catalisi di questa reazione.

CONCLUSIONE

Il 2060 TI Ex proof Analyzer di Metrohm Process Analytics può misurare in modo affidabile il numero di acidità nel petrolio greggio e nei prodotti petroliferi secondo ASTM D8045. Inoltre, offre risultati di analisi

automatizzati per diverse parti di un processo di raffinazione e aiuta a salvaguardare le operazioni dell'impianto.

APPLICATION NOTES CORRELATE

[AN-PAN-1014](#) Determinazione in linea del sale nel petrolio greggio mediante analisi di processo automatizzata

[AN-PAN-1026](#) Mercaptani e acido solfidrico nel petrolio grezzo secondo ASTM D3227 e UOP163

VANTAGGI PER L'ANALISI ONLINE NEL PROCESSO

- Più risparmi per misurazione, rendendo i risultati più convenienti
- Aumento della produttività del prodotto, riproducibilità, tassi di produzione e redditività
- Garantisce la conformità con gli standard del governo
- Tutela del patrimonio aziendale con allarmi integrati ai limiti di avviso specificati per prevenire la corrosione



CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



2060 TI Ex Proof Process Analyzer

Il 2060 TI Ex Proof Process Analyzer è uno strumento di analisi di processo intrinsecamente sicuro di sostanze chimiche per via umida per il monitoraggio di processi in ambienti pericolosi con presenza di gas o polveri classificati come zona 0, 1 e 2, oppure 20, 21 e 22. Soddisfa le direttive UE 94/9/CE (ATEX95) ed è certificato per le aree Zona 1 e Zona 2. Il suo design combina un sistema di spurgo e pressurizzazione con strumenti elettronici a sicurezza intrinseca. La fase di spurgo dell'aria e la sovrappressione permanente impediscono a qualsiasi atmosfera potenzialmente esplosiva di entrare nell'involucro dello strumento di analisi.

Il design intelligente dell'analizzatore evita la necessità di spurgare grandi protezioni e può essere collocato sulla linea di produzione nelle zone pericolose. Supporta vari tipi di tecniche, tra cui titolazione, titolazione Karl Fischer, fotometria, misure con elettrodi iono-selettivi e misure dirette.