Herausforderung

Quantitativer und schneller Aufschluss von Biokraftstoffproben und deren Ausgangsstoffen ohne Rußbildung.

Lösung

Zeit- und matrixoptimierte Verbrennung mittels Flammensensor-Technologie und Optimierung der Prozessparameter.

Elementaranalyse zur N/S/Cl-Bestimmung in Biokraftstoffen und ihren Ausgangsstoffen

Einleitung

Neue Methoden zur Herstellung von alternativen Kraftstoffen sind ein wachsendes Interessengebiet. Technologien, die auf der Fermentation von Stärke und Zucker oder der Umesterung oder dem Hydrocracken von pflanzlichen und tierischen Ölen basieren und so genannte Biokraftstoffe der ersten Generation liefern, sind bereits gut etabliert, aber aus ethischen und ökologischen Gründen an begrenzte Ressourcen gebunden. Ein weiterer vielversprechender Ansatz sind Verfahren, die auf der Umwandlung von zellulosereicher Biomasse und Abfällen basieren (Biokraftstoffe der zweiten Generation). Bei der Verwendung von biogenen Stoffen zur Kraftstoffherstellung ist der dabei entstehende hohe Anteil an schädlichen stickstoff-, schwefel- und chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen zu beachten. Dies nicht nur wegen der Einhaltung gesetzlicher Grenzwerte (Tier I bis IV), sondern auch um negative Auswirkungen auf den Produktionsprozess und die Umwelt zu vermeiden. Deshalb ist eine strenge Überwachung der Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Endprodukte von entscheidender Bedeutung. Die Herkunft solcher Matrices ist ebenso unterschiedlich wie ihr Verbrennungsverhalten. Ein quantitativer Aufschluss aller Probenbestandteile ist die Voraussetzung für die korrekte Elementbestimmung. In der Vergangenheit war dies eine zeitraubende Herausforderung, die Erfahrung in der Entwicklung spezifischer Methoden für jede Probenmatrix erforderte. Hinzu kamen häufige Gerätewartung und Wiederholungsmessungen aufgrund von Rußbildung und Verschmutzung des Analysators. Kleinste Änderungen im Prozess, eine andere Probenzusammensetzung oder -menge beeinträchtigten die Qualität der Ergebnisse.

analytikjena
An Endress+Hauser Company

Um das zu umgehen, wurde die Flammensensortechnologie entwickelt, die den Verbrennungsprozess automatisch auf die spezifischen Bedürfnisse jeder Matrixart, -menge und -zusammensetzung optimiert. Durch die effektive Rußvermeidung wird der Wartungsaufwand auf ein Minimum reduziert.

Material und Methoden

Die verschiedenen Biokraftstoffe und ihre Vorstufen wurden mit dem Multielementanalysator multi EA 5100 auf ihren Stickstoff-, Schwefel- und Chlorgehalt untersucht. Ausgestattet mit HiPerSens-Detektionssystemen deckt dieser einen breiten Arbeitsbereich von wenigen ppb bis hin zu Massenprozent ab.

Proben und Reagenzien

Sechs Proben (Ausgangsstoffe, Intermediate und Endprodukte) wurden analysiert, ebenso wie Standardmaterialien, um die Leistungsfähigkeit des Analysators zu überprüfen.

Die analysierten Probenmatrices sind ein repräsentatives Spektrum aus dem Bereich der Biokraftstoffindustrie. Bei den Proben 1, 2, 4 handelt es sich um Ausgangsstoffe und Zwischenstufen mit hoher Viskosität und hohen Elementgehalten. Die Endprodukte (Proben 3, 5, 6) sind verschiedene Biokraftstoffe. Sie sind leicht flüchtig, haben eine niedrige Viskosität und enthalten die gesuchten Elemente nur im Spurenbereich, als unerwünschte Verunreinigungen.

Probenvorbereitung

Die Verwendung des multi EA 5100 im horizontalen Betriebsmodus in Kombination mit der Flammensensor-Technologie ermöglicht eine direkte Analyse der Proben ohne Probenvorbereitung. Der Flammensensor schafft ideale Aufschlussbedingungen für jede organische Probenmatrix. Nur eine einzige Methode für Feststoffe bzw. Flüssigkeiten reicht aus, um das gesamte Spektrum an Matrices zu analysieren, unabhängig von deren Viskosität, Flüchtigkeit und Brennbarkeit.

Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Analysensystems wurden flüssige Kalibrierstandards auf Basis von 2,4,6-Trichlorphenol (Cl), Dibenzothiophen (S) und Pyridin (N) in Isooktan verwendet.

Analysentechnik

Ein multi EA 5100, ausgestattet mit HiPerSens CLD, UVFD und coulometrischer Detektion für die Bestimmung von Stickstoff, Schwefel und Chlor, wurde im horizontalen Betrieb eingesetzt. Für die automatische Probengabe und Überführung in das Verbrennungssystem wurde der Analysator mit einem automatischen Schiffchenvorschub mit Flammensensor und dem Multi Matrix Sampler MMS ausgestattet. Der Flammensensor sorgt für die störungsfreie und matrixoptimierte Verbrennung der verschiedenen Materialien.

Für die Bestimmung von Chlor wurden Probenvolumina von 100 µl verwendet, für die silmultane Bestimmung von Stickstoff und Schwefel 40 µl. Der Probenaufschluss erfolgte durch eine effiziente, katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung. Dieser Prozess wird durch die Flammensensortechik geregelt und so vollautomatisch an die speziellen Bedürfnisse jeder Matrixkomponente angepasst. Dies gewährleistet probenunabhängig, optimale Ergebnisse in kürzester Zeit. Der Prozess ist in zwei Phasen unterteilt. In der ersten Prozessphase erfolgt die Verdampfung der flüchtigen Probenbestandteile im Inertgasstrom, gefolgt von der Verbrennung entstandener gasförmiger Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Phase werden die schwereren, nichtflüchtigen Probenbestandteile und gebildeten Pyrolyseprodukte in reinem Sauerstoff quantitativ oxidiert. Dabei sorgt der Flammensensor für eine gleichmäßige Verdampfung genau der Menge an Probe, die durch die verfügbare Sauerstoffmenge vollständig oxidiert werden kann. Zu diesem Zweck wird die entstehende Verbrennungsflamme in Echtzeit optisch überwacht. Anhand der registrierten Flammenwerte wird für jede Matrix das optimale Aufschlussprogramm berechnet, das eine ausreichende Anzahl von Wartepunkten und minimierte Wartezeiten beinhaltet. Dies ermöglicht eine vollautomatische Anpassung des Prozesses an die spezifischen Anforderungen der einzelnen Komponenten und optimiert so die Qualität der Analyse und deren Dauer. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden getrocknet und in die entsprechenden Detektionssysteme überführt. Für die Bestimmung von Schwefel wurde UV-Fluoreszenz, für Stickstoff die Chemolumineszenz und für Chlor die mikrocoulometrische Titration eingesetzt.

Das integrierte Auto-Protection-System garantiert höchste Betriebssicherheit (Partikel- und Aerosolfalle) und einen vollständigen Transfer (kein Kondensationsverlust). Dies ist besonders bei der Chlor-Bestimmung wichtig und ermöglicht niedrigste Nachweisgrenzen, wie 50 µg/l Cl.

Methodenparameter

Es wurden Standardmethoden aus der Methodenbibliothek der multiWin-Software des Analysators verwendet. Die folgenden Tabellen fassen die Parametereinstellungen für den Verbrennungsprozess, die Probenaufgabe und die Datenauswertung zusammen.

Tabelle 1: Prozessparameter - Verbrennung

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1050 °C
Nachverbrennung	60 s
Ar Fluss (Verdampfungsphase)	200 ml/min
O_2 Fluss (Verbrennung)	200 ml/min
O_2 Fluss (Nachverbrennung)	200 ml/min
Probenahme	2 µl/s
Injektion	3 µl/s

Tabelle 2: Detektionsparameter

Parameter N/S	Einstellung	Parameter Cl	Einstellung
Max. Integrationszeit	800 s	Max. Integrationszeit	1200 s
Start (N)	1,9 ppb	Threshold Wert	300 cts
Threshold (N)	2,0 ppb	Max. Drift	100 cts/s
Start (S)	1,0 ppb	Threshold (Cl)	25 cts
Threshold (S)	1,1 ppb	Zelltemperatur	23 °C
Stabilität	7	Titrationsverzögerung	30 s

Ergebnisse und Diskussion

Die untersuchten Proben stellen ein repräsentatives Spektrum aus dem Bereich der Biokraftstoffherstellung dar, von Ausgangsstoffen über Zwischenprodukte bis hin zu hochreinen Kraftstoffen als Endprodukte. Die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils drei Wiederholmessungen.

Tabelle 3: Ergebnisse der N-, S-, und Cl-Bestimmung

Probe	TS ± RSD	TN ± RSD	TCl ± RSD
BCO* (aus Nutzpflanzen)	0,40 m-% ± 0,42 %	0,41 m-% ± 0,62 %	23,4 ppm ± 3,32 %
Maisöl	20,3 ppm ± 1,92 %	54,2 ppm ± 0,18 %	8,82 ppm ± 1,10 %
Biodiesel (aus Maisöl)	0,87 ppm ± 2,83 %	2,00 ppm ± 2,30 %	<< 0,10 ppm (< LOD)
Roh-Kiefernöl	0,36 m-% ± 0,61 %	99,9 ppm ± 2,89 %	8,36 ppm ± 3,32 %
B-t-L** (aus Kiefernöl)	5,33 ppm ± 1,57 %	0,38 ppm ± 2,57 %	<< 0,10 ppm (< LOD)
Bioethanol (aus Cellulose)	0,73 ppm ± 1,83 %	0,06 ppm ± 11,2 %	0,56 ppm ± 11,2 %
Standard 1,44 ppm N, S, Cl	1,42 ppm ± 1,28 %	1,39 ppm ± 2,21 %	1,47 ppm ± 1,83 %

* BCO = Bio-Rohöl, ** B-t-L = Biomasse zu Flüssigkeit

Durch die matrixoptimierte Verbrennung reicht eine Dreifach-Bestimmung aus, um Ergebnisse mit weniger als 3 % RSD zu erzielen. Dies wirkt sich positiv auf den Probendurchsatz aus. Die erhaltenen Analysenergebnisse und deren Reproduzierbarkeit zeigen die hohe Qualität des Aufschlussverfahrens. Die einwandfreie Funktion des Messsystems wurde durch die Analyse von Standardmaterialien bestätigt (siehe Tabelle 3).
Die Messkurven für das Roh-Kiefernöl sind in Abbildung 1 a-c dargestellt.

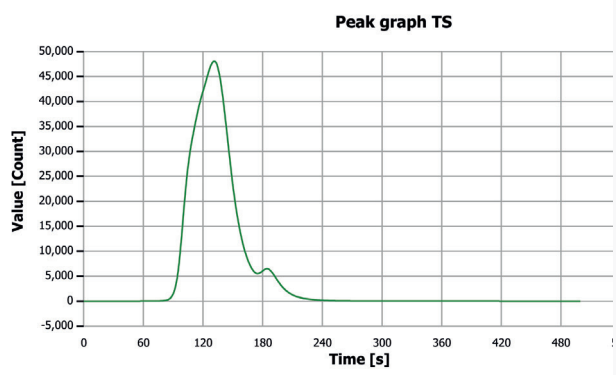

Abb. 1a: TS-Messkurve

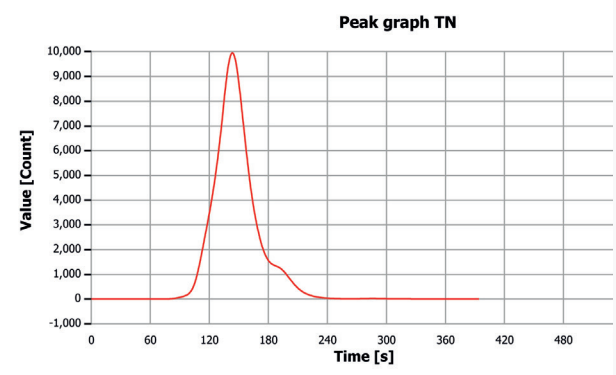

Abb. 1b: TN-Messkurve

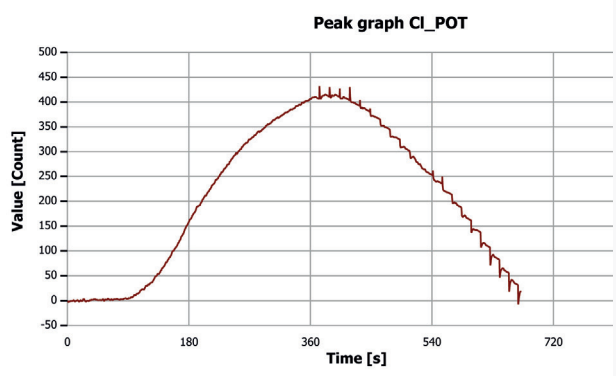

Abb. 1c: TCl-Messkurve

Schlussfolgerung

Der multi EA 5100 mit Flammensensor-Technologie ermöglicht einen zeit- und matrixoptimierten Aufschluss, wie er für die schnelle und zuverlässige Analyse anspruchsvoller Proben wie Biokraftstoffe und deren Vorstufen entscheidend ist. Ohne die Notwendigkeit, für jede Probe ein spezifisches Schiffchenprogramm entwickeln zu müssen, ist eine maximale Effizienz bei minimalem Aufwand gewährleistet.
Eine zusätzliche Messzeit-Optimierung für hochkonzentrierte Proben kann durch Verringerung der Probenmenge erfolgen. Dabei können die gleichen Prozess- und Detektionsparameter verwendet werden.

Die eingesetzten HiPerSens-Detektionssysteme für Stickstoff, Schwefel und Chlor ermöglichen die Analyse von Proben in einem weiten Konzentrationsbereich, ohne aufwändige Vorbehandlung. Dadurch wird die Bearbeitungszeit merklich reduziert.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshautpsitz
Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Strasse 1
07745 Jena · Deutschland

Telefon +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.1 | Autor: AnGr
de · 11/2024
© Analytik Jena GmbH+Co.KG | Bilder ©: Pixabay/Couleur