



Herausforderung

Einfache, automatisierte Analyse von Schwefelspurengehalten in leichtflüchtigen hochreinen Alkoholen mit hoher Wiederholbarkeit der Analyseergebnisse

Lösung

Vollautomatische Probenzufuhr, automatische Anpassung des Verbrennungsprozesses an die spezifischen Bedürfnisse der Proben, um eine rußfreie Verbrennung zu gewährleisten

Zielpublikum

Industrielle Qualitätskontroll-Labore, Produzenten von Biokraftstoffen, Produktion von Oleo-Chemikalien, Ethanol- und Methanol-Produzenten

Automatisierte Bestimmung des Schwefelgehalts von Methanol und Ethanol mittels Elementaranalyse und UV-Fluoreszenz-Detektion nach DIN EN 15486 und ASTM D5453

Einleitung

Bioethanol ist die Bezeichnung für Ethanol, das als Kraftstoff oder Kraftstoffzusatz verwendet wird. Es wird hauptsächlich aus Zucker, Stärke oder Lignozellulose durch biochemische Prozesse gewonnen. Zucker kann direkt fermentiert werden, während Stärke und Zellulose, so genannte Oligo- oder Polysaccharide, zuvor durch eine enzymatische Hydrolyse in Monosaccharide aufgespalten werden müssen. Anfänglich wurden nur Zucker und Stärke aus Nahrungspflanzen (z.B. Zuckerrohr, Mais) als Ausgangsmaterial verwendet. Um zu verhindern, dass die Nutzung dieser Pflanzen für die Kraftstoffherstellung zu einer Wettbewerbssituation um diese Rohstoffe führt und es somit zu steigenden Lebensmittelpreisen und regionalen Engpässen kommt, waren neue Ausgangsstoffe und Verfahren zur Kraftstoffherzeugung gefragt. Diese basieren auf Non-Food-Rohstoffen wie Biomasserückständen aus der

Landwirtschaft, der Papier- und Holzindustrie (z.B. Stroh, Sägemehl, Rinde, Papierabfälle), beanspruchen aber immer noch landwirtschaftliche Flächen. Biokraftstoffe der 3. Generation helfen, dies zu überwinden. Sie basieren auf Non-Food-Materialien, die dort angebaut werden, wo Landwirtschaft nicht möglich ist (z.B. Algen in Mikroalgenreaktoren). Heute werden Algen kommerziell für die Herstellung von Bioethanol eingesetzt. Sie werden speziell für diesen Zweck entwickelt, um eine maximale Ausbeute an Stärke zu gewährleisten, um diesen Ansatz zur Ethanol-Produktion rentabel zu machen. So produziertes Bioethanol ist ein nachhaltiger „grüner“ Kraftstoff, der bereits heute zur Verringerung der CO₂-Emissionen im Transportsektor (z.B. Luftverkehr) beiträgt. Innerhalb der letzten 10 Jahre hat sich die Ethanol-Produktion aufgrund der steigenden Nachfrage dieses

Sektors mehr als verdoppelt. Denn der schnellste Weg zur Verringerung des CO₂-Fußabdrucks ist das Mischen fossiler mit nachhaltigen Kraftstoffvarianten. „Eine vom Argonne National Laboratory durchgeführte Studie ergab, dass, bei Betrachtung des gesamten Lebenszyklus, Mais und Ethanol die Treibhausgasemissionen im Vergleich zu herkömmlichen Kraftstoffen, um durchschnittlich 34% senkt. Je nach Ausgangsstoff liegt die Emissionsreduktion von Zellulose-basiertem Ethanol im Vergleich zu herkömmlichem Benzin zwischen 51% und 88%, wenn Emissionen durch Landnutzungsänderungen berücksichtigt werden.“^[1]

Zu diesem Zweck werden fossilen Kraftstoffen verschiedene Anteile von Bioethanol zugesetzt. Typische Kraftstoffmischungen sind E5, E10, E15, E85. Die Nummer im Namen gibt den Anteil des zugesetzten Alkohols in Vol-% an. Herkömmliche Autos können diese Mischungen bis zu E10 meist ohne Anpassungen am Motor oder Kraftstoffsystem verwenden, für alle anderen sind so genannte Flexible Fuel Vehicles (FFV) erforderlich. Bioethanol kann auch in reiner Form, als E100, verwendet werden.

Schwefel ist ein natürlicher Bestandteil von biobasierten Rohstoffen für die Herstellung von Ethanol, sofern er nicht während des Produktionsprozesses entfernt wird. Dies ist besonders wichtig, wenn es als Bestandteil von Kraftstoffmischungen (Oxygenat) oder in reiner Form verwendet wird, da die enthaltenen Schwefelverbindungen zur Luftverschmutzung durch SO₂ beitragen. Wie klassische Kraftstoffe unterliegen auch Biokraftstoffe einer strengen Kontrolle ihres Schwefelgehalts und müssen dieselben Grenzwerte einhalten, z.B. 10 ppm in der Europäischen Union. Analysestandards und Produktspezifikationen (ASTM D4806, D5798, DIN EN 15376, 15293) helfen dabei.

Bioethanol ist ein zumeist hochreiner Zusatzstoff. Zu erwartende Schwefelverunreinigungen liegen deshalb unter 1 ppm S. Dies und der hohe Sauerstoffanteil erfordern ein sehr empfindliches Analyseverfahren, das in der Lage ist, Schwefelmengen im sub-ng-Bereich nachzuweisen, unbeeinflusst von Matrixeffekten, die durch den hohen Sauerstoffgehalt der Probe verursacht werden. Unter allen Schwefelanalysetechniken ist die verbrennungsbasierte Elementaranalyse mit UV-Fluoreszenzdetektion die nachweisstärkste Bestimmungsmethode. Die am häufigsten angewandten Normen sind die ASTM D5453, DIN EN ISO 20846 oder DIN EN 15486.

Neben der Kraftstoffherstellung kann Ethanol auch direkt für viele andere Anwendungen wie beispielsweise als Geschmacksverstärker bei der Herstellung von Lebensmitteln und Getränken, als Inhaltsstoff in Arzneimitteln oder als Desinfektionsmittel für den Gesundheitsschutz eingesetzt werden. Auch bei der Herstellung von Farben und Harzen, oder in der Kosmetikindustrie ist Ethanol wichtig, als Lösungsmittel, für Cremes, Parfüms und Haushaltsprodukte wie Waschmittel, Frostschutzmittel und Reinigungsmittel. Darüber hinaus ist Ethanol ein wichtiger Ausgangsstoff für die chemische Industrie, zur Herstellung anderer Chemikalien wie 2-Ethoxy-2-methylpropan (ETBE), Essigsäure (Essig), Ethen, Ethylacrylat, Ethylenchlorid und Acetaldehyd. Im Folgenden wird eine Methode zur schnellen und zuverlässigen Bestimmung von Schwefel-Verunreinigungen im Ultraspurenbereich beschrieben. Diese Methode wurde für reine Alkohole wie Ethanol und Methanol entwickelt, ist aber auch 1:1 für Kraftstoffmischungen mit unterschiedlichen Alkohol-Anteilen und anderen Matrices mit hohem Sauerstoffgehalt anwendbar

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- Vier Alkoholproben unterschiedlicher Reinheit, zwei Ethanol und zwei Methanol
- Kit Kalibrierlösungen 0,1 – 10 mg/l S (Analytik Jena GmbH+Co. KG, 402-889.070)

Probenvorbereitung

Proben und Standardlösungen wurden direkt, ohne eine Probenvorbereitung, analysiert.

Kalibrierung

Vor den Messungen wurde der multi EA 5100 für die Schwefelbestimmung kalibriert. Dazu wurden flüssige Standardlösungen auf der Basis von Dibenzothiophen (S) in Isooktan im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 mg/l Schwefel verwendet. Die resultierende Kalibrierung wurde Blindwert-korrigiert. Zur Überprüfung der Kalibrierung wurde ein zertifiziertes Standardmaterial verwendet. Für die Kalibrier- und Kontrollmessungen wurden jeweils 40 µL dosiert. In Abbildung 1 ist beispielhaft eine Kalibrierkurve für den Ultraspurenbereich und in Tabelle 1 sind ihre Leistungsparameter dargestellt.

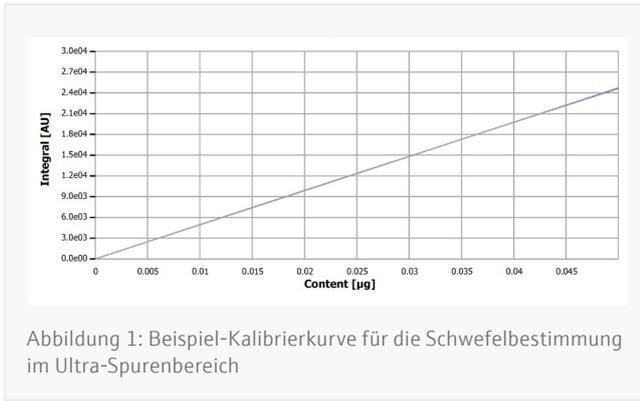


Tabelle 1: Leistungsparameter der Schwefel-Kalibrierung

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	40 µl
Bereich	0 – 0,05 µg S absolut
Nachweisgrenze	3,56 µg/l S
Linearität	linear
Korrelationskoeffizient	0,99999

Geräteparameter

Für die Schwefelbestimmung wurde ein multi EA 5100 Elementaranalysensystem mit HiPerSens UV-Fluoreszenzdetektor (UVFD) im vertikalen Betriebsmodus eingesetzt. Für die Probenaufgabe wurde ein Multi-Matrix-Probengeber vom Typ MMS im Flüssig-Modus verwendet. Die Injektion der Proben und Standards erfolgte vollautomatisch, mit Hilfe einer µl-Spritze. Hierfür wurden jeweils 40 µl der Flüssigkeiten verwendet. Bei Bedarf kann der MMS für die Dosierung sehr leicht flüchtiger Proben gekühlt werden, um stabilere Ergebnisse zu erzielen und ein frühzeitiges Verdampfen und damit verbundenen Probenverlust zu verhindern. Der Probenaufschluss wurde durch eine effiziente katalysatorfreie Hochtemperaturverbrennung in einem Quarzglas-Rohr durchgeführt. Dank des integrierten Pyrolyzers und der effizienten Prozesssteuerung werden Proben quantitativ aufgeschlossen. Der Prozess ist in zwei Phasen unterteilt. In der ersten Prozessphase erfolgt die Verdampfung der flüchtigen Probenbestandteile in einem Inertgas-Strom, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Phase werden die schwereren, nicht flüchtigen Probenbestandteile und möglicherweise gebildeten Pyrolyseprodukte in reinem Sauerstoff quantitativ oxidiert. Das implementierte Auto-Protection System und der Hochleistungstrockner garantieren höchste Betriebssicherheit (Partikel- und Aerosolfalle) und einen schnellen und vollständigen Transfer des gebildeten SO₂ zum UV-Fluoreszenzdetektor ohne Kondensationsverlust. Der multi EA 5100 ermöglicht eine Nachweisgrenze von 5 µg/l S.

Methodenparameter

Für die Analyse der Standards und Proben wurde eine Standardmethode aus der Methodenbibliothek der Gerätesoftware verwendet. Die Prozessparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es wurden jeweils 40 µl Probe bzw. Standard mit Hilfe des MMS Autosamplers dosiert.

Detektionsparameter

Die Auswerteparameter für die Schwefelbestimmung (TS) mittels UV-Fluoreszenz sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 2: Prozessparameter multi EA 5100 – vertikaler Modus

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1050 °C
Ofenmodus	vertikal
Nachverbrennung	60 s
Ar-Fluss (1. Phase)	150 ml/min
O ₂ Hauptfluss	200 ml/min
O ₂ -Fluss (2. Phase)	150 ml/min
Spritze: aufziehen	2,0 µl/s
Spritze: dosieren	0,5 µl/s

Tabelle 3: Detektionsparameter für die Schwefelbestimmung (UVFD)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	360 s
Start	0,2 ppb
Stop	0,5 ppb
Block	7

Ergebnisse und Diskussion

Die für Proben und Standardlösungen erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte, basierend auf drei Wiederholmessungen. Die hohe Wiederholbarkeit spiegelt sich auch in den niedrigen RSD-Werten wider. Der Schwefelgehalt der Proben wird wesentlich von den verwendeten Ausgangsstoffen und dem Produktionsprozess bestimmt. Ein gutes Beispiel dafür sind die zwei verschiedenen Ethanol-Proben.

Tabelle 4: Ergebnisse der Gesamtschwefelbestimmung für Proben und Standards

Probe	$c_s \pm SD$ [mg/l]	RSD [%]
Ethanol 1	$2,61 \pm 0,01$	0,26
Ethanol 2	$5,49 \pm 0,16$	2,01
Methanol 1	$0,90 \pm 0,02$	1,86
Methanol 2	$0,85 \pm 0,01$	1,74
Standard 1,10 mg/l S	$1,15 \pm 0,01$	1,05
Standard 5,00 mg/l S	$5,06 \pm 0,02$	0,45

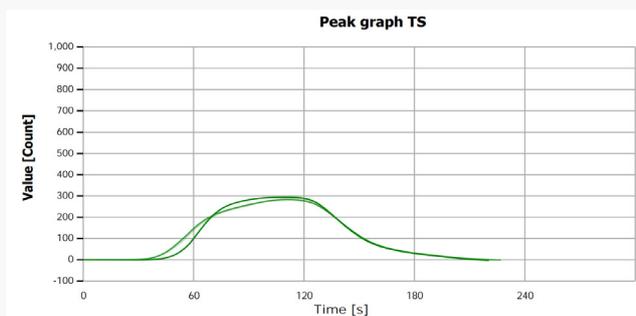


Abbildung 2: Schwefel-Messkurve für „Ethanol 1“

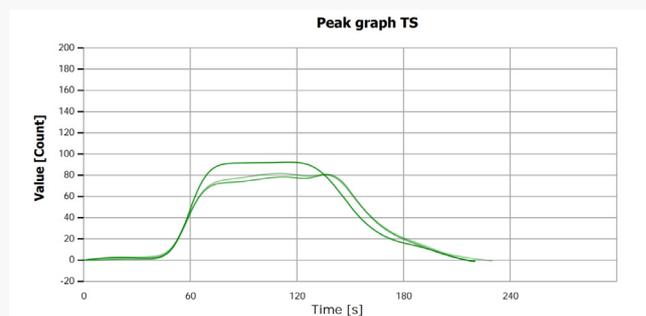


Abbildung 3: Schwefel-Messkurve für „Methanol 2“

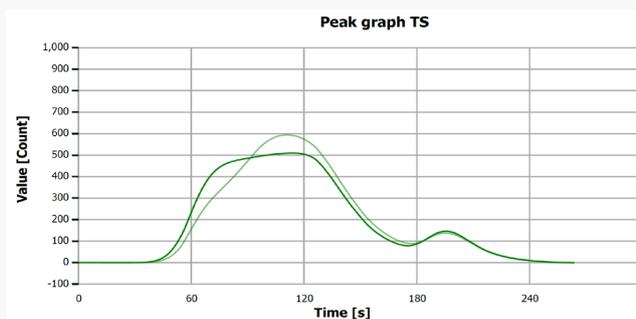


Abbildung 4: Schwefel-Messkurve für „Standard 5,00 mg/l S“

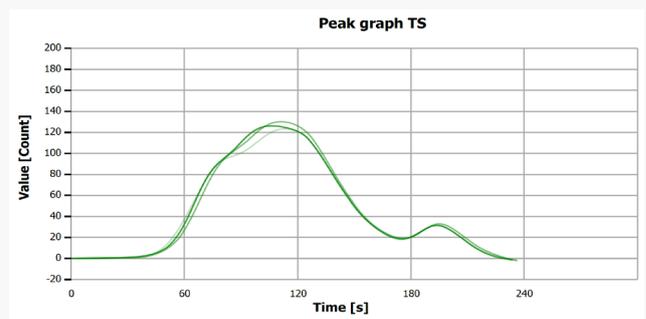


Abbildung 5: Schwefel-Messkurve für „Standard 1,10 mg/l S“

Zusammenfassung

Die Verwendung des multi EA 5100 mit dem MMS Autosampler im vertikalen Modus ermöglicht eine direkte, schnelle Analyse von Schwefelspuren in leicht flüchtigen hochreinen Alkoholen. Speziell für die Bestimmung von Elementgehalten nahe der Nachweisgrenze in sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie Methanol ist eine optionale Kühlung bei der Probenaufgabe ein wesentlicher Vorteil, um zuverlässige Ergebnisse unabhängig von der Flüchtigkeit der Matrix zu gewährleisten.

Die automatische Prozessoptimierung schafft ideale Bedingungen für jede organische Matrix und verhindert so die Bildung von Ruß und die Kontamination des Verbrennungssystems.

Dank der erprobten, normkonformen Analysemethoden der Methodenbibliothek des multi EA 5100 ist keine manuelle Anpassung erforderlich. Eine einzige Methode reicht aus, um das gesamte Spektrum der Proben zu analysieren, unabhängig von deren Konzentration. Eine matrixspezifische Methodenentwicklung ist somit nicht mehr notwendig und beste Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gewährleistet. Bei Bedarf kann der Einsatzbereich des Analysensystems durch geeignete Zubehörmodule schnell und einfach für die Bestimmung von Stickstoff, Chlor und Kohlenstoff oder die Analyse von Feststoffen und Gasen erweitert werden. Steht nur der Schwefel im Fokus der Analytik, kann alternativ auch ein kompakterer Elementaranalysator der compEAct Serie zum Einsatz kommen.



Abbildung 6: multi EA 5100 mit MMS Autosampler

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte und Zubehöre

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 5100	450-300.011	multi EA 5100 – verbrennungsbasierter Elementaranalysator
C/N/S High Performance Trockner-Kit	450-300.012	Hochleistungs-Messgas-Trocknung
S Modul basic	450-300.021	Erweiterung des multi EA 5100 für die Bestimmung von Schwefel mittels UV-Fluoreszenz
Multi-Matrix Probengeber	450-300.012	Für die automatische Probenzuführung
Flüssig-Kit für MMS 5100	450-300.021	Erweiterung des MMS für die automatische Probengabe von Flüssigkeiten
multiWin Software	450-300.030	Steuer- und Auswertungs-Software für multi EA 5100 inklusive Methodenbibliothek

Referenzen

[1] Ethanol Basics Fact Sheet - U.S. Department of Energy, S. 3

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.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

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

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

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

Version 1.0 · Autor: AnGr
 de · 04/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG |
 Bilder ©: iStock/BanksPhotos (S. 1)