

OIL,
GAS &
CHEMICALS

**PRESENZA DEL
CLORO NEL GASOLIO:
ORIGINE,
PROBLEMI DI CAMPO E
METODI DI RIVELAZIONE ANALITICA**

Assemblea Plenaria Unichim

Milano, 21 Novembre 2018

WHEN YOU NEED TO BE SURE

SGS

- Il Cloro: chimica e utilizzo
- I casi di contaminazione del gasolio: segnalazioni, possibili origini e possibili danni
- I metodi analitici per la determinazione del cloro: applicabilità e descrizione
- Conclusioni



- Alogeno. Allo stato gassoso è costituito da una molecola biatomica Cl_2 , due volte e mezzo più denso dell'aria, ha un odore soffocante, sgradevole ed è molto velenoso
- Come elemento presenta diversi stati di ossidazione e ha una chimica (organica ed inorganica) molto complessa e variegata.
- È un potente agente ossidante, sbiancante e disinfettante
- Sotto forma di anione cloruro Cl^- combinato con il Sodio forma il comune sale da cucina.
- E' molto abbondante in natura e necessario a quasi tutte le forme di vita





Iscritto: 15 gen 2017

Messaggi: 14

Piaciuto: 1

Salve,

Vorrei avere un parere tecnico riguardo al consumo anomalo dell'olio motore della mia auto.

La concessionaria mi ha detto che il motore è stato danneggiato perchè ho utilizzato gasolio con alta concentrazione di CLORO e vuole addebitarmi il costo della sostituzione del motore, a me sembra una motivazione assurda, non ho trovato alcun riscontro nei forum su internet.

Sul libretto di uso e manutenzione indica solo di usare gasolio e non c'è traccia di questo problema.

Cosa ne pensate?

- **COSA?**

Richieste di chiarimenti tecnici, analisi, assistenza tecnica in casi di contenzioso

Abbastanza uniforme lo scenario: autoveicoli diesel interessati da fenomeni di corrosione più o meno importanti. I danni rilevati sulle vetture sono arrivati sino alla fusione del motore dovuta allo svuotamento dell' impianto di raffreddamento a causa della fuoriuscita del liquido refrigerante attraverso i fori venutisi a creare sul fascio tubiero EGR per via della corrosione.

Interesse comune era quello di verificare la contaminazione del gasolio autotrazione, da cloro, su indicazione delle case automobilistiche che appuravano il danno.

- **QUANDO?**

Periodo Ottobre 2017 - Giugno 2018.

- **CHI?**

Platea molto eterogenea:

- Cittadini privati
- Concessionari di autoveicoli
- Gestori di depositi, punti vendita carburante e retisti
- Periti

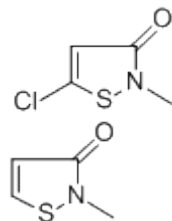
- **DOVE?**

In particolare la zona centro-sud Italia, prevalentemente basso Lazio e Campania; casi sporadici nel nord-est.

Le informazioni circa le origini di questa ipotetica presenza di cloro nel gasolio sono poche e molto confuse.

In estrema sintesi:

- Un quantitativo di gasolio, non meglio definito e adulterato fraudolentemente, che sia stato distribuito nella rete del Centro-Sud Italia, per la presenza di un solvente clorurato (es. DCM)
- Additivazione eccessiva di agenti biocidi contenenti cloro



5-Chloro-2-methyl-3(2H)-isothiazolone with 2-methyl-3(2H)-isothiazolone

Ma quali effetti potrebbe portare la presenza di cloro nel carburante?

Proviamo a fare alcune ipotesi:

- È un eteroatomo, potrebbe rappresentare un centro di nucleazione per lo sviluppo di depositi e contaminazione di diversa natura.
- In fase di combustione svilupperebbe acido cloridrico con conseguente induzione di fenomeni di corrosione a iniettori/motore.
- A valle della combustione, presenza nei gas di scarico provocando anomalie sul fascio tubiero del radiatore EGR e relativa valvola.

METODI ANALITICI PER LA DETERMINAZIONE DEL CLORO

- **ISO 15597 – 2001(R2018)**

Petroleum and related products - Determination of chlorine and bromine content - Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

- **UOP 779 - 2008**

Chloride in Petroleum Distillates by Microcoulometry

METODI ANALITICI PER LA DETERMINAZIONE DEL CLORO - ISO 15597

- **Descrizione:** determinazione del cloro e bromo sui prodotti petroliferi liquidi, fluidi e oli sintetici, additivi per i prodotti petroliferi, oli usati. Solo Pb interferisce se $>0,1500\%$ (m/m)
- **Tecnica:** Spettrometria di fluorescenza ai raggi X a dispersione di lunghezza d'onda
- **Campo di applicabilità:** per il cloro 5-1000 mg/Kg, per alte concentrazioni è ammessa diluizione

- **Precisione:**

Halogen content % (m/m) [mg/kg]	Repeatability % (m/m) [mg/kg]	Reproducibility % (m/m) [mg/kg]
Chlorine		
0,000 5 to 0,001 0 [5 to 10]	0,000 15 [1,5]	0,000 3 [3]
> 0,001 0 to 0,005 0[> 10 to 50]	0,000 3 [3]	0,000 6 [6]
> 0,005 0 to 0,010 0[> 50 to 100]	0,000 5 [5]	0,001 0 [10]
> 0,010 0 to 0,100 0[> 100 to 1 000]	3 % relative ^a	10 % relative ^a
Bromine		
0,001 0 to 0,005 0 [10 to 50]	0,000 2 [2]	0,000 5 [5]
> 0,005 0 to 0,010 0[> 50 to 100]	0,000 3 [3]	0,001 0 [10]
> 0,010 0 to 0,100 0[> 100 to 1 000]	3 % relative ^a	10 % relative ^a

^a Based on the mean value calculated from two results.

METODI ANALITICI PER LA DETERMINAZIONE DEL CLORO - UOP 779

- **Descrizione:** determinazione dei cloruri su idrocarburi liquidi. Il metodo determina i cloruri organici totali; alcuni cloruri inorganici non sono rilevati. Altri alogeni, se presenti, ad eccezione del fluoro, sono rilevati come cloruri. Altre interferenze per presenza di composti azotati e solforati >0,1%(m/m)
- **Tecnica:** Titolazione microcoulometrica post combustione
- **Campo di applicabilità:** 0,3-1000 mg/Kg, per alte concentrazioni è ammessa diluizione

- **Precisione:**

<u>Sample</u>	<u>Number of Analysts</u>	<u>Number of Days</u>	<u>Number of Replicates per Day</u>	<u>Mean Chloride Concentration</u>	<u>Repeatability</u>		<u>Intermediate Precision</u>	
					<u>Within-Day esd</u>	<u>Allowable Difference</u>	<u>Within-Lab esd</u>	<u>Allowable Difference</u>
A	1	2	9	0.3 ppm	0.08	0.3		
B	1	2	9	1.1 ppm	0.10	0.3		
C	2	2	2	168 ppm	3.16	9.5	3.34	13.1
D	2	2	2	62.4 %	0.37	1.1	0.43	1.7

METODI ANALITICI PER LA DETERMINAZIONE DEL CLORO - EN 15597 E UOP 779 A CONFRONTO

- Entrambi i metodi ISO 15597 e UOP 779 sono applicabili alla matrice gasolio
- ISO 15597
 1. Limite di rilevabilità del metodo 1 mg/Kg
 2. Scarsa suscettibilità da interferenze (solo Pb)
- UOP 779:
 1. Limite di rilevabilità del metodo 0,3 mg/Kg
 2. Maggiore suscettibilità da interferenze da Alogenuri, S, N.
 3. Mancanza di termini di precisione (riproducibilità)
 4. Possibile sottostima per scarso recupero (alla combustione) di cloruri inorganici

- In alcuni casi i campioni prelevati da vetture clienti con problemi accertati ed analizzati presso SGS, contenevano da 44 a circa 1500 mg/kg di cloro. (Relazione causa - effetto)
- In altri casi i campioni prelevati da vetture clienti con problemi accertati ed analizzati presso SGS non contenevano cloro in quantità apprezzabili. (Pandemia ingiustificata? effetto placebo?)
- Nessuna nuova richiesta. Inoltre sono tutt'ora in analisi una serie di campioni di rete, il cui contenuto di cloro è risultato essere nell'ordine di $<0,3 - 2$ mg/Kg. (problema circoscritto nel tempo?)



- Il parametro non è presente nella EN 590 e non esiste alcun altro riferimento normativo che regolamenti il valore del cloro nei combustibili medio-leggeri: ottenere un valore che sia 10, 100 o 1000 mg/Kg non ci consente di potere dirimere alcuna questione su quanto esso sia un valore basso o alto, tollerabile o intollerabile!

Grazie della vostra attenzione

it.ogc.sales@sgs.com

WHEN YOU NEED TO BE SURE

