



Application Note AN-PAN-1037

Online-Überwachung der Säurezahl (AN) in Ölen mittels thermometrischer Titration (ASTM D8045)

Metrohm hat in enger Zusammenarbeit mit führenden Unternehmen der Branche einen innovativen Standard für die Bestimmung der Säurezahl (AN) in Rohöl und Erdölprodukten entwickelt. Dieser neue Ansatz, festgehalten in der Norm ASTM D8045, überwindet die Schwächen der bisherigen Methode ASTM D664 und setzt neue Maßstäbe in der Analyse. Die standardisierte

thermometrische katalytische Titration liefert Ergebnisse, die hervorragend mit denen nach ASTM D664 übereinstimmen. Gleichzeitig überzeugt sie durch eine deutlich höhere Reproduzierbarkeit sowie eine hohe Analysengeschwindigkeit: Die vollständige Bestimmung der Säurezahl erfolgt in weniger als einer Minute.

Diese alternative Standardmethode verringert auch

die Menge des verwendeten Lösungsmittels und senkt damit die Kosten für die Abfallentsorgung. Vergleichsstudien zeigen eine sehr enge Datenkorrelation zwischen ASTM D8045 und traditionellen potentiometrischen AN-Titrationsmethoden, sodass diese Methode nahtlos in einer Raffinerie implementiert werden kann.

EINFÜHRUNG

Der Erfolg einer Erdölraffinerie basiert maßgeblich auf einer präzisen Prozesssteuerung und einem störungsfreien Anlagenbetrieb. Korrosionserscheinungen in Raffinerieprozessen stellen dabei eine allgegenwärtige Herausforderung dar, die bei unzureichender Kontrolle rasch erhebliche Kosten verursachen kann. Schwefelverbindungen und Naphthensäuren (ausführlicher beschrieben in [AN-PAN-1026](#)) sind die Hauptursachen für effizienzbeeinträchtigende Korrosion bei der Rohölraffination. Diese Probleme lassen sich durch die Online-Überwachung der **Säurezahl** (AN oder Säurewert, AV) und eine geeignete Behandlung des Rohöls kontrollieren. Die Genauigkeit der Säurezahl-Ergebnisse hat einen großen Einfluss auf den kommerziellen Wert von Rohöl und die Rentabilität einer Raffinerie.

Die Prüfung von Rohöl und raffinierten Ölprodukten ist anspruchsvoll und erfordert präzise und zuverlässige Analysen, um die gesetzlichen Anforderungen zu erfüllen. Die potentiometrische Titration ist seit langem die bevorzugte Methode zur Analyse des Säuregehalts in Erdöl- und Chemieprodukten. Die Säurezahl wird in mg KOH pro g Probe angegeben und stellt die Summe der vorhandenen Säureverbindungen dar. Die Endpunktdetektion erfolgt entweder manuell anhand

Diese Application Note stellt eine Methode zur regelmäßigen Online-Überwachung der AN in Rohöl gemäß ASTM D8045 vor. Die Online-Überwachung hilft Betreibern, Korrosionsprobleme in Raffinerieprozessen zu vermeiden.

der Farbänderung eines Indikators (z. B. **ASTM D974**) oder instrumentell mit einer pH-Elektrode (z. B. **ASTM D664**).

Methoden, die pH-Elektroden mit Glasmembran verwenden, haben jedoch den Nachteil, dass sie nur in einer wasserfreien Umgebung eingesetzt werden können, was zum Austrocknen und einer Verringerung der Genauigkeit der Elektrodenreaktion führen kann. Eine schlechte elektrische Leitfähigkeit des Titrationsmediums kann zu ungenauen Endpunkten führen, insbesondere bei niedrigen Säurezahl-Werten. Um diese Probleme zu lösen, hat Metrohm eine Alternative zu ASTM D664 für die Messung der Säurezahl in Rohöl und Erdölprodukten entwickelt. Die daraus resultierende Methode, **ASTM D8045**, beschreibt die Verwendung der thermometrischen Titration für diese Analyse.

Die **thermometrische Titration von Metrohm** setzt auf einen wartungsfreien Temperatursensor, der weder kalibriert noch rehydriert werden muss und unempfindlich gegenüber Verschmutzungen sowie Matrixeinflüssen ist. Dank minimaler Probenvorbereitung und einem deutlich geringeren Lösungsmittelbedarf als bei herkömmlichen Verfahren sinken zudem die Kosten für Verbrauchsmaterialien und Abfallentsorgung.

Die Ergebnisse stimmen weitgehend mit denen des

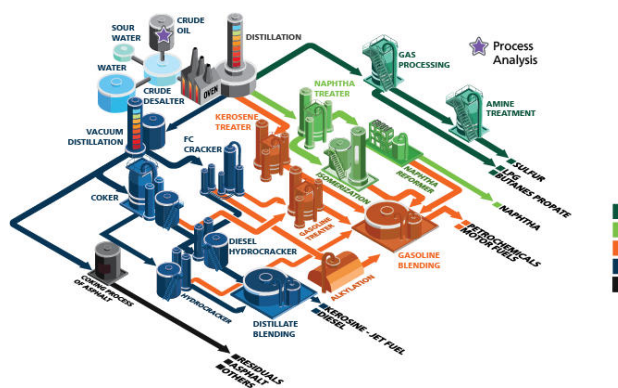


Abbildung 1. Schematische Darstellung einer petrochemischen Raffinerie. Ein violetter Stern markiert die ideale Positionierung eines Prozessanalysators für diese Anwendung.

Der **2060 TI Ex Proof Process Analyzer** (**Abbildung 2**) kann den Säuregehalt von Rohöl gemäß den Prüfverfahren nach ASTM D8045 kontrollieren. Durch die Überwachung des Säuregehalts von Rohöl und verwandten Produkten werden jährlich Milliarden von Dollar eingespart, da unerwartete Stillstände vermieden und teure Behandlungskemikalien eingespart werden.



Abbildung 2. 2060 TI Ex Proof Process Analyzer, geeignet für ASTM D8045.

ASTM D8045 beschreibt die nichtwässrige thermometrische katalytische Titration von schwach sauren Spezies in Rohöl. Eine definierte Probenmenge wird über die Probenschleife zugeführt und in 30–35 ml einer 3:1-Mischung aus Xylol und Isopropanol gelöst. Paraformaldehyd wird als katalytischer Indikator zugegeben, bevor die

Titration mit 0,1 mol/l KOH in Isopropanol durchgeführt wird. Der Endpunkt, der durch eine Temperaturänderung mit der robusten Thermoprobe angezeigt wird, wird durch die zweite Ableitung identifiziert (**Abbildung 3**). Bei diesem Verfahren wird Benzoesäure als Standard verwendet.

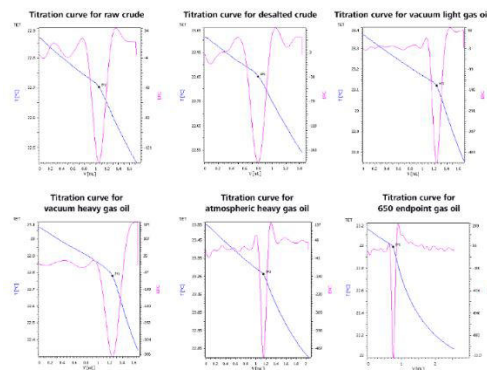


Abbildung 3. Säuregehalt in Rohölen und Erdölprodukten bestimmt mittels thermometrischer Titration nach ASTM D8045 von Metrohm.

Tabelle 1. Typischer Messbereich für die Säurezahl in Erdöl.

Parameter	Bereich [mg KOH/g]
Säurezahl	0.1–16

HINWEISE

Wenn die Probe nicht in flüssiger Form vorliegt, ist eine Vorkonditionierung bei 65 °C zulässig, um die Viskosität der Probe zu verringern. Bei der thermometrischen Titration wird die Enthalpieänderung und nicht das Reaktionspotenzial überwacht. Katalytisch verstärkte Titrations unter Verwendung von Paraformaldehyd als Katalysator

basieren auf der endothermen Hydrolyse von Paraformaldehyd in Gegenwart eines Überschusses an Hydroxidionen. Es wird empfohlen, das in der angegebenen ASTM-Methode spezifizierte Paraformaldehyd zu verwenden, da nicht jeder Typ für die Katalyse dieser Reaktion geeignet ist.

FAZIT

Der **2060 TI Ex Proof Process Analyzer** kann die Säurezahl in Rohöl und Erdölprodukten gemäß ASTM D8045 zuverlässig messen. Darüber hinaus

bietet er automatisierte Analyseergebnisse für verschiedene Teile eines Raffinerieprozesses und trägt zur Sicherung des Anlagenbetriebs bei.

VERWANDTE APPLICATION NOTES

[AN-PAN-1014](#) Automatisierte Online-Bestimmung des Salzgehalts in Rohöl gemäß ASTM D3230

[AN-PAN-1026](#) Analyse von Schwefelwasserstoff

[und Mercaptanen aus Rohöl – Online-Bestimmung gemäß ASTM D3227 und UOP163](#)

VORTEILE FÜR DIE ONLINE-ANALYSE IM PROZESS

- **Reduzierte Kosten pro Messung** - für insgesamt deutlich wirtschaftlichere Ergebnisse
- **Erhöhter Produktdurchsatz**, Reproduzierbarkeit, Produktionsraten und Rentabilität.
- **Garantierte Einhaltung** staatlicher Standards.
- **Schutz der Unternehmenswerte** durch integrierte Alarme bei festgelegten Warngrenzen zur Verhinderung von Korrosion.



CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



2060 TI Ex Proof Process Analyzer

Der **2060 TI Ex Proof Process Analyzer** ist ein eigensicherer nasschemischer Prozessanalysator für die Prozessüberwachung in gas- oder staubhaltigen explosionsgefährdeten Umgebungen der Zonen 0, 1 und 2 oder 20, 21 und 22. Er entspricht der EU-Richtlinie 94/9/EG (ATEX95) und ist für Zone 1 und Zone 2 zugelassen. Seine Konstruktion kombiniert ein Spülluft- und Überdrucksystem mit eigensicheren elektronischen Geräten. Die Luftspülphase und der permanente Überdruck verhindern, dass explosionsfähige Atmosphären in das Gehäuse des Analysengeräts eindringen können.

Die Konstruktion des Analysengeräts macht das Spülen grosser Analysengerät-Schutzvorrichtungen unnötig und ermöglicht die direkte Installation an Produktionslinien in explosionsgefährdeten Bereichen. Es unterstützt verschiedene Techniken wie Titration, Karl-Fischer-Titration, Photometrie, ionenselektive Elektrodenmessungen und Direktmessungen.