



Korrosionskontrolle

Neue Standards setzen

Die ASTM veröffentlicht eine neue Methode zur Bestimmung der Säurezahl in Rohöl und dessen Destillationsfraktionen

Viele Raffineriebetreiber verwenden billigere, schwer zu verarbeitende Rohöle, um ihre Gewinnspannen zu verbessern. Die Anzahl solcher billiger Rohöle auf dem Markt nimmt zu, doch sie bergen Risiken für den Käufer, verursacht zum Beispiel durch einen hohen Gehalt an Naphthensäure und Schwefel. Schwefelverbindungen und Naphthensäuren gehören zu den zahlreichen Stoffen, die zum korrosiven Charakter von Rohölen und seinen raffinierten Fraktionen beitragen. Aus diesem Grund ist das Korrosionsrisiko bei der Verarbeitung von Rohölen mit hohen Naphthensäure- und Schwefelanteilen

erhöht. Raffineriebetreiber müssen bei der Verarbeitung dieser Rohöle den Kostenvorteil gegen das Risiko und die Kosten der Korrosionskontrolle abwägen. Eine zuverlässige Bestimmung der Säurezahl ist entscheidend für die Korrosionskontrolle. Unsere Gastautoren – Larry Tucker und Lori Carey von Metrohm USA sowie Bert Thakkar und Bryce und Colette McGarvey von Imperial Oil – waren an der Entwicklung der neuen ASTM-Methode D8045 zur Bestimmung der Säurezahl beteiligt. An dieser Stelle berichten sie über die Methode und darüber, wie sie entstanden ist.

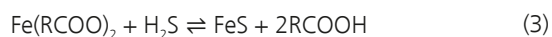
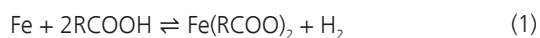


Vorkommen von Naphthensäuren

Naphthensäuren sind in vielen Rohölsorten zu finden und können in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen. Sie kommen unter anderem in Rohölen aus Kalifornien, Venezuela, China, Indien, Mexiko, Brasilien, Westafrika, der Nordsee und dem westlichen Kanada vor. Da die Verfügbarkeit und das Volumen der naphthensäurehaltigen Rohöle steigen, steigt auch das Risiko, von Hochtemperaturkorrosion in Raffinerieanlagen im Raffineriebetrieb. Besonders die atmosphärischen und Vakuumdestillationskolonnen, Seitenabstreifer, Öfen, Rohrleitungen und Overhead-Systeme sind gefährdet.

Korrosion durch Naphthensäure und Schwefel

Die Verbindung zwischen Naphthensäuren und Raffineriekorrosion wurde durch W.A. Derungs¹ aufgedeckt, wobei er anmerkte, dass eine Differenzierung zwischen sulfid- und naphthensäurebedingter Korrosion überaus schwierig ist. Beide Komponenten verursachen bei erhöhten Temperaturen hohe Korrosionsraten. Folgende chemische Reaktionen beschreiben den Korrosionsmechanismus eines kombinierten Naphthensäure- und Schwefelangriffs.^{2, 3, 4}



In einer ersten Reaktion verbinden sich Naphthensäuren mit Stahl zu Eisennaphthenaten. Da Letztere öllöslich sind, gelangen sie in den Flüssigkeitsstrom. Gleichzeitig reagieren Schwefelwasserstoff oder andere schwefelhaltige Stoffe mit dem Stahl und bilden eine Eisensulfidschicht an dessen Oberfläche (Reaktion 2). Schwefelwasserstoff reagiert ausserdem mit den Eisennaphthenaten zu Eisensulfid und setzt dabei erneut Naphthensäuren frei (Reaktion 3).

Diese drei Reaktionen beschreiben das bekannte Verhalten von Naphthensäuren in schwefelhaltigen Rohölen, doch Naphthensäurekorrosion ist viel komplexer und wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst, zu denen sowohl Temperatur und Fließgeschwindigkeit als auch Säure- und Schwefelgehalt gehören.⁵ Bei Prozesstemperaturen von mehr als 200 °C ist das Risiko von Naphthensäurekorrosion deutlich erhöht. Übersteigen die Betriebstemperaturen 420 °C, zerfallen die Naphthensäuren in kürzerkettige organische Säuren. Diese können in die Destillationsfraktionen gelangen und infolge ihrer Korrosivität Schaden anrichten.⁶ Mit dem Anstieg der Betriebstemperatur ist eine Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit aufgrund dieser kurzkettigen organischen Säuren möglich.

Physikalische Parameter, die die Korrosion beeinflussen

Unabhängig von der Temperatur kann die strömungsbedingte Wandschubspannung die durch Naphthensäuren und Schwefelverbindungen verursachte Korrosion beeinflussen. Raffinerieanlagen mit Prozessstromgeschwindigkeiten von mehr als 2,7 m/s und Bereichen mit hoher Turbulenz sind anfälliger gegenüber Korrosion durch Naphthensäuren. Ein dünner Eisen-sulfidfilm, der entsteht, wenn im Rohöl enthaltener Schwefelwasserstoff mit dem Stahl der Raffinerieanlagen reagiert, schützt den Stahl vor Naphthensäureangriffen. Hochgeschwindigkeitsströme und Turbulenzen können den Sulfidfilm aber auflösen, wodurch das Metall Naphthensäureangriffen direkt ausgesetzt ist.

Naphthensäuren verursachen Probleme im Entsalzer

Im Rohölentsalzer können Naphthensäuren durch die Bildung von Emulsionen Probleme verursachen: Da der pH-Wert des Wassers im Entsalzer steigt, können aus den Naphthensäuren stabile Natriumnaphthenatemulsionen entstehen. Diese müssen aufgebrochen werden, um die Leistungsfähigkeit des Entsalzers wiederherzustellen und Verunreinigungen zu reduzieren.

Die aktuelle Testmethode wurde für die Analyse von Schmiermitteln entwickelt und stellt den Chemiker bei der Anwendung auf Rohöl und Fraktionen vor mehrere analytische Herausforderungen.

Korrosionskontrolle: Überwachung der Säurezahl

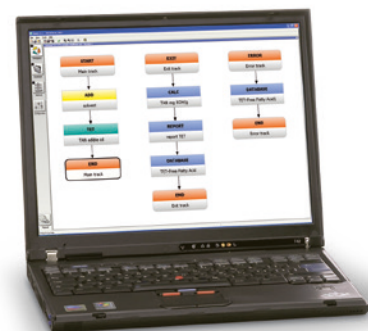
Zur Korrosionskontrolle werden bei der Verarbeitung von Rohöl die Säurezahl und der Schwefelgehalt des Rohöls oder der Destillationsfraktion bestimmt. Die Säurezahl (TAN von *Total Acid Number*) ist als Gesamtsäuregehalt definiert, d. h. die Menge Kaliumhydroxid in Milligramm, die für die Neutralisierung von einem Gramm Probe notwendig ist. Es ist nicht ungewöhnlich, Rohöl oder gehandelte Fraktionen wie Vakuumgasöl (VGO) mit Säurezahlen von mehr als 4 mg KOH/g anzutreffen. Meistens ist die Säurezahl jedoch kleiner als 1 mg KOH/g. Die Erfahrung aus Raffinerien und Studien zur Korrosion zeigen ein erhöhtes Korrosionsrisiko, wenn der Anteil an Naphthensäuren in Rohöl 0,5 mg KOH/g und in Fraktionen 1,0 mg KOH/g übersteigt. Säurezahlen, die für Rohöl oder Fraktionen über diesen Werten liegen, gelten als erhöht.

Die Säurezahl von Rohöl und Fraktionen wird durch die Titration des Gesamtsäuregehalts nach ASTM D664 bestimmt. Diese Testmethode wurde ursprünglich für die Analyse neuer und gebrauchter Schmiermittel entwickelt und stellt den Chemiker bei ihrer Anwendung auf Rohöl und Fraktionen vor mehrere analytische Herausforderungen. Zum Beispiel stellt die unzureichende Auflösung von Rohölen und Fraktionen im Titrationslösungsmittel ein Problem dar: Stoffe wie Asphalt, Paraffin (Wachs) und Bitumen werden im Titrierlösungsmittel, das die Methode D664 vorschreibt, nicht ohne Weiteres aufgelöst. Das Titriermittel kann dann nicht mit der gesamten in der Probe enthaltenen Säure reagieren. Ausserdem lagert sich die ungelöste Probe in der Titrierzelle auf der Glasmembran der Elektrode ab und verringert somit deren Fähigkeit, Potentialänderungen während der Titration akkurat zu messen. Daraus resultieren geringe Präzision und Genauigkeit.

Zur Messung einiger klarer Destillationsfraktionen wurde bislang ein kolorimetrisches Titrationsverfahren, beschrieben in ASTM D974, eingesetzt. Rohöle und Front-End-Raffineriefractionen können aufgrund der intensiven dunklen Farbe, die sie aufweisen, wenn sie im Titrierlösungsmittel gelöst sind, mit dieser Testmethode nicht analysiert werden.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Säurezahl

Die Industrie benötigt ein leistungsfähigeres Verfahren zur Bestimmung des Säuregehalts von Rohölen und Raffineriefractionen. Zusammen mit Industriepartnern hat Metrohm USA darum eine verbesserte, zuverlässige Methode für diese anspruchsvollen Matrices entwickelt und damit die Herausforderungen überwunden, die Proben und Methode stellen. Die neue Titrationsmethode basiert auf der Bestimmung des thermometrischen Endpunkts und verwendet dazu den 859 Titratherm.



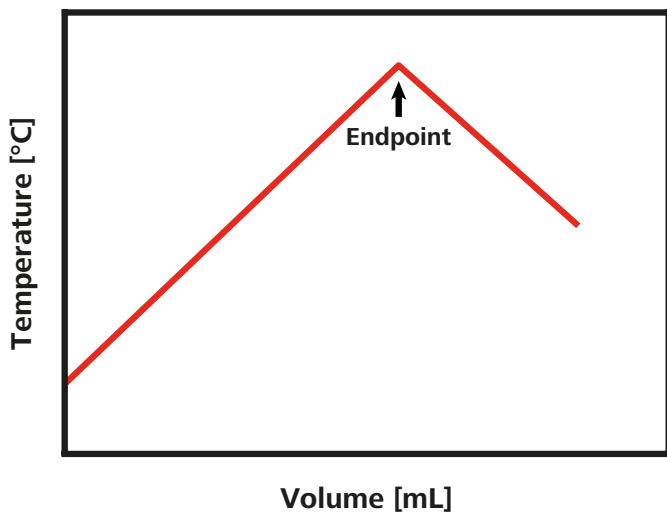


Abbildung 1. Während der Titration, ist eine exotherme Reaktion zu beobachten, d. h. die Temperatur im Titriergefäß steigt an. Nach Erreichen des Endpunkts reagiert das überschüssige Titriermittel endotherm mit dem im Lösungsmittel vorhandenen thermometrischen Indikator, wodurch die Temperatur abrupt fällt.

Thermometrische Titration: Das Messprinzip

Die Säurezahlbestimmung von Rohölen und Fraktionen nach ASTM D664 erfolgt potentiometrisch: Eine pH-Elektrode detektiert die Reaktion zwischen Titriermittel und Naphthensäure. Während der Titration wird der Sensor häufig mit schweren Fraktionen überzogen, die im vorgeschriebenen Lösungsmittel schwierig zu lösen sind. Hierunter leidet die Messpräzision. Die neue Titrotherm-Methode verwendet einen thermometrischen Sensor, der das Problem auf zwei Arten löst: einerseits durch das Fehlen einer Glasmembran, an der sich Ablagerungen bilden könnten, andererseits kann der Chemiker die Zusammensetzung des Lösungsmittels variieren, um die Auflösung schwerer Rohöle wie Bitumen zu unterstützen.

Für die nichtwässrige Titration von Säure in Rohöl hat Metrohm einen neuen thermometrischen Sensor entwickelt. Er verfügt über einen Thermistor zur Messung der Temperatur im Titriergefäß. Da die Neutralisierung der Naphthensäure exothermisch verläuft, steigt die Temperatur im Laufe der Reaktion an. Um einen deutlichen Wendepunkt der Temperaturkurve am Endpunkt zu erhalten, wird die Probenlösung mit einem thermometrischen Indikator versetzt, der nach dem Erreichen des Endpunkts endotherm mit überschüssigem Hydroxid reagiert. Die resultierende Titrationskurve hat die Form eines umgedrehten V (Abbildung 1). Die Auswertung des Titrationsendpunkts erfolgt mithilfe der Software *tiamo*.

Die Ansprechzeit des Thermistors liegt unter 0,003 Sekunden und ist somit viel kürzer als die einer pH-Glasmembran. Die thermometrische Titration kann daher viel schneller durchgeführt werden als nach ASTM-Methode D664, die auf pH-Indikation basiert – ohne Präzision oder Genauigkeit zu beeinträchtigen. Mit dem neuen Sensor können ausserdem unpolare Lösungsmittel wie Xylol verwendet werden, wodurch sich die Löslichkeit vieler Öle, auch die von Rohöl, verbessert. Für die thermometrische Titration ist keine isolierte Reaktionskammer erforderlich, denn zur Indikation des Reaktionsendpunkts wird ein relativer Temperaturunterschied gemessen.

« **Das Lösungsmittel Xylol-2-Propanol ist so effizient, dass lediglich 20 bis 40 mL davon benötigt werden, im Vergleich zu 120 mL für die ASTM-Methode D664.** »

Probenvorbereitung

Die heterogene Beschaffenheit des Rohöls kann Analysen beeinträchtigen, insbesondere bei der Messung relativ kleiner Probeneinmasse von drei bis fünf Gramm. Um präzisere Ergebnisse zu erzielen, ist die Homogenisierung des Rohöls vor der Analyse mithilfe eines Labormischers erforderlich. Studien der Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass dadurch die Präzision der neuen Testmethode gesteigert wird.



Der 859 Titrotherm mit Magnetrührer, zwei Dosinos und der *tiamo*-Software: Dieser einfache Aufbau ermöglicht Ihnen die Bestimmung der Säurezahl von Rohölen und Raffineriefractionen.

Ein neues Lösungsmittelsystem

Um das Problem der schlechten Löslichkeit von Rohölen und Fraktionen zu lösen, wurde eine Lösungsmittelstudie durchgeführt. Diese ergab, dass sich ein Gemisch aus Xylol und 2-Propanol (auch Isopropylalkohol, kurz IPA) im Volumenverhältnis 75:25 am besten eignet, um die verschiedenen Rohöle und Raffineriefractionen zu lösen. Das Titrationslösungsmittel Xylol-2-Propanol ist so effizient, dass lediglich 30 bis 40 mL davon benötigt werden, im Vergleich zu 120 mL Lösungsmittel für die ASTM-Methode D664. Die geringere Lösungsmittelmenge sowie die daraus resultierende Reduktion der Abfälle sind verantwortlich für erhebliche Kostenersparnisse.

Rohöle und Raffineriefractionen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, werden direkt in ein Becherglas eingewogen. Die Probe wird in 30 mL des Lösungsmittels, das zuvor mit thermometrischem Indikator versetzt wurde, gelöst. Titriert wird mit 0,1 M Kaliumhydroxid in 2-Propanol. Proben, die bei Raumtemperatur nicht flüssig sind, wie z. B. Asphalt und Fraktionen mit hohem Paraffingehalt, verlangen Probenvorbereitung.

Hoher Paraffingehalt: besonders anspruchsvolle Proben

Ab und zu müssen Rohöle mit hohem Paraffingehalt, die in der Industrie als wachshaltige Rohöle bezeichnet werden, untersucht werden. Diese Proben können problematisch sein, da Paraffine bei Raumtemperatur oftmals in festem Zustand vorliegen. Proben mit hohem Paraffingehalt durch Erhitzen auf 80 °C verflüssigt und homogenisiert werden, um ein repräsentatives Aliquot zu erhalten und zu analysieren. Die warme Probe wird in den Titrierbecher eingewogen, dann werden 10 mL des Lösungsmittels hinzugefügt (Toluol oder Xylol). Anschliessend werden etwa 30 mL des Xylol-2-Propanol-Titrationslösungsmittels hinzugefügt und das Probenaliquot wird erneut auf 65 °C erhitzt, um sicherzustellen, dass der Paraffinanteil vollständig gelöst ist. Die Probe wird dann analysiert, während sie noch warm ist. Bei der Mehrheit der analysierten Rohöle, einschliesslich der Bitumenproben, war kein Erhitzen nötig, um die Probe zu lösen.

Empfohlene Einwaage

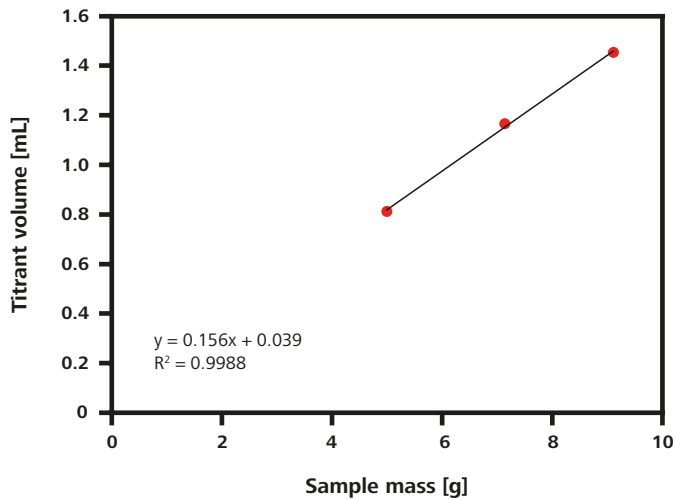
Bei Rohölen und Destillationsfraktionen, deren erwartete Säurezahl kleiner 1 ist, sollte die Probeneinwaage 10 bis 20 g betragen. Ist die Säurezahl grösser 1, sind nur 5 g Probe nötig. Wenn die Probe sich nicht vollständig löst, kann die Menge angepasst werden. Bei unbekanntem Substanzen empfiehlt es sich, mit 5 g zu beginnen und das Probeneinmass für nachfolgende Messungen bei Bedarf anzupassen. Das Volumen des verwendeten Titriermittels muss mindestens 0,15 mL betragen. Ist es kleiner als 0,15 mL, ist eine größere Probemenge erforderlich. Ein Titriermittelvolumen von mehr als 5,0 mL deutet hingegen darauf, dass die Probeneinwaage zu gross ist. Tabelle 1 fasst die empfohlenen Probeneinwaagen in Abhängigkeit der zu erwartenden Säurezahl zusammen.

Tabelle 1. Empfohlene Einwaage

Erwartete Säurezahl [mg KOH/g]	Empfohlene Probenmasse [g] ± 10 %
0,05–0,99	10–20
1,00–4,99	5
5,00–15,00	1

Blindwertbestimmung

Regelmässige Blindwertbestimmungen sind ein Muss. Die Blindwertbestimmung sollte weniger als 0,1 mL Titriermittel verbrauchen, insbesondere bei Proben, deren Säurezahl kleiner 1,0 ist. Um das zu gewährleisten, sollten nur Lösungsmittel von ACS-Reagenzqualität eingesetzt werden. Zur Bestimmung des Blindwerts wird eine stabile Probe von bekannter TAN mindestens dreimal gemessen, wobei die Probenmasse bei jeder Messung variiert wird. Das Titriermittelvolumen, das für das grösste Probeneinmass gebraucht wird, darf das Bürettenvolumen nicht übersteigen. Im Folgenden ist eine Blindwertberechnung für eine Rohölprobe mit einer TAN von ca. 0,9 mg KOH/g gezeigt. Wird das Volumen des bis zum Endpunkt verbrauchten Titriermittels gegen die Probenmasse aufgetragen, entspricht das Volumen am extrapolierten y-Achsen Schnittpunkt dem Blindwert (Abbildung 2). In diesem Beispiel beträgt er 0,039 mL. Die Software kann den Datenfit durchführen und die Steigung automatisch berechnen.



Das neue thermometrische Verfahren liefert äquivalente Ergebnisse zur ASTM-Methode D664.

Korrelation der thermometrischen und der potentiometrischen Methode

Eine Vielzahl von Rohölsorten und Destillationsfraktionen wurde mit der neuen thermometrischen Titrationsmethode analysiert. Eine vergleichende Studie zur potentiometrischen ASTM-Methode D664 zeigt eine gute Übereinstimmung (Tabelle 2).

In einer Studie, an der sich drei Labore beteiligten, wurden 89 Proben anhand des potentiometrischen und des thermometrischen Verfahrens analysiert, um die Ergebnisse zu vergleichen. Die Resultate ergaben, dass das neue thermometrische Verfahren äquivalente Werte zur ASTM-Methode D664 liefert, was in Abbildung 3 zu sehen ist.

Abbildung 2. Zur Bestimmung des Blindwerts wird eine Probe mindestens dreimal gemessen, jedes Mal mit einer anderen Einwaage. Das benötigte Titriermittelvolumen wird gegen die Einwaage aufgetragen. Nachdem ein linearer Fit angewendet wurde, wird der Blindwert extrapoliert. Er entspricht dem Titriermittelvolumen bei Probenmasse 0.

Tabelle 2. Korrelation der Ergebnisse des thermometrischen Titrationsverfahrens mit ASTM-Methode D664

Probe	Mittelwert thermometrische TAN [mg KOH/g]	Relative Standardabweichung	Potentiometrische TAN [mg KOH/g]	Differenz
Entsalztes Rohöl	0,76	2,1 %	0,73	4,0 %
Rohöl	0,73	1,1 %	0,67	8,6 %
Leichtes Vakuumgasöl	1,23	0 %	1,20	2,5 %
Schweres Vakuumgasöl	1,25	0,8 %	1,23	1,6 %
Schweres atmosphärisches Gasöl	1,15	1,2 %	1,10	4,4 %
Gasöl (Endpunkt 650 °F)	0,73	1,1 %	0,69	5,6 %

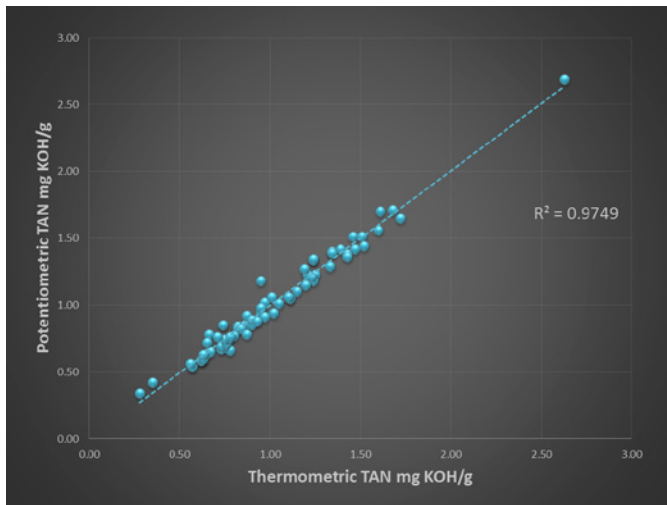


Abbildung 3. Korrelation der Ergebnisse der thermometrischen und der potentiometrischen TAN-Bestimmung

Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit der thermometrischen Säurezahlbestimmung wurde an Proben mit niedriger TAN in einem einzelnen Labor untersucht. Analysiert wurden ein Rohöl, ein Mineralöl und eine Destillationsfraktion. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 auf der folgenden Seite dargestellt. Sie bestätigen die hervorragende Methodenpräzision bei niedrigen Säurezahlen.

Präzision

Die Intralaborpräzision wie auch die Präzision über verschiedene Labore hinweg wurden im Rahmen der Entwicklung des thermometrischen TAN-Testverfahrens für die ASTM untersucht. Zehn Labore massen hierfür zwölf Rohölarten und Destillationsfraktionen. Sowohl die Präzision innerhalb eines Labors (Wiederholbarkeit) als auch die Präzision über mehrere Labore hinweg (Reproduzierbarkeit) der thermometrischen Methode erwiesen sich beim Messen von Rohöl und Fraktionen als wesentlich besser als die der ASTM-Methode D664. Das liegt hauptsächlich an der verbesserten Löslichkeit der Probe im Xylol-2-Propanol-Lösungsmittel, dank der die gesamte Probe zugänglich ist für die Reaktion mit dem Titriermittel.

Tabelle 3. Reproduzierbarkeit der Säurezahlbestimmung bei unterschiedlichen Proben durch thermometrische Titration*

Probe	Durchlauf	Probeneinwaage [g]	Endpunkt [mL]	TAN [mg KOH/g]
Rohöl	1	5,1924	0,1367	0,15
Rohöl	2	5,1623	0,1333	0,14
Rohöl	3	5,0474	0,1400	0,16
Rohöl	4	5,0192	0,1400	0,16
Rohöl	5	5,0100	0,1333	0,15
Rohöl	6	5,0643	0,1333	0,15
Rohöl	7	5,0858	0,1400	0,15
Rohöl	8	5,0956	0,1333	0,15
Rohöl	9	5,0278	0,1467	0,16
Rohöl	10	5,1419	0,1367	0,15
			Mittelwert	0,1520
			SD**	0,0063
Destillationsgemisch	1	20,152	0,1733	0,05
Destillationsgemisch	2	19,9484	0,1633	0,05
Destillationsgemisch	3	20,0509	0,1600	0,04
Destillationsgemisch	4	20,2944	0,1533	0,04
Destillationsgemisch	5	19,3136	0,1467	0,04
Destillationsgemisch	6	20,1019	0,1567	0,04
Destillationsgemisch	7	20,1044	0,1467	0,04
Destillationsgemisch	8	20,2357	0,1533	0,04
Destillationsgemisch	9	20,1517	0,1533	0,04
Destillationsgemisch	10	20,3568	0,1567	0,04
			Mittelwert	0,0420
			SD	0,0042
Mineralöl	1	10,2058	0,1267	0,07
Mineralöl	2	10,1955	0,1300	0,07
Mineralöl	3	10,3425	0,1267	0,07
Mineralöl	4	10,1028	0,1167	0,06
Mineralöl	5	10,307	0,1167	0,06
Mineralöl	6	10,0383	0,1200	0,07
Mineralöl	7	10,0328	0,1200	0,07
Mineralöl	8	10,0974	0,1200	0,07
Mineralöl	9	10,0852	0,1167	0,06
Mineralöl	10	10,1142	0,1333	0,07
			Mittelwert	0,0670
			SD	0,0048

*Alle Proben wurden in 30 mL Lösungsmittel aufgelöst, bevor sie bei 2 mL/min titriert wurden.

** Absolute Standardabweichung



Mithilfe verbesserter Messungen können Raffinerien den Betrieb ihrer Anlagen so anpassen, dass das Korrosionsrisiko kontrolliert und verringert wird.

Fazit

Das neue thermometrische Titrationsverfahren erzielt bei der Analyse des Gesamtsäuregehalts von Rohölen und Destillationsfraktionen eine hohe Genauigkeit. Dank eines verbesserten Lösungsmittelsystems löst die neue Methode die Probleme mit der Probenlöslichkeit, die bei der alten Standardmethode ASTM D664 auftraten. Die Lösung dieser Probleme führt wiederum zu einer höheren Präzision. Mit 75 % weniger Lösungsmittel und einer verkürzten Analysenzeit senkt die neue Methode ausserdem die Testkosten beträchtlich. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die wichtigsten Vorteile der neuen Methode gegenüber der ASTM D664.

Ob Rohöl oder Destillationsfraktionen, die Säurezahlbestimmung mittels thermometrischer Titration ist einfach und präzise. Mithilfe verbesserter Messungen können Raffinerien den Betrieb ihrer Anlagen so anpassen, dass das Korrosionsrisiko kontrolliert und verringert wird.

Weitere Informationen zur thermometrischen Titration mit dem 859 Titrotherm finden Sie unter bit.ly/titrotherm.

Referenzen

- [1] Derungs, W.A.; Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy of the Petroleum Industry. *Corr.* 1956, 12, S. 617–622.
- [2] Turnbull, A.; Slavcheva, E.; Shone, B.; Factors Controlling Naphtenic Acid Corrosion. *Corr.*, 1998, 54 (11), S. 922–930.
- [3] Slavcheva, E.; Shone, B.; Turnbull, A.; Review of naphtenic acid corrosion in oil refining. *Br. Corr.J.* 1999, 34 (2), S. 125–131.
- [4] Babaian-Kibala, E.; Craig H.L.; Rusk, G.L.; Quinter R.C.; Summers M.A.; Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Settings. *Mater. Perform.* 1993, S. 50–55.
- [5] Bota, Gheorghe M., Qu, Dingrong, Nestic, Sridan, and Wolf, H. Alan, Naphthenic Acid Corrosion of Mild Steel in the Presence of Sulfide Scales Formed in Crude Oil Fractions at High Temperature, NACE 2010 Paper # 1035377
- [6] Gutzeit, J., «Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries», *Materials Performance*, Vol. 16, No. 10, October 1977, S. 24–35
- [7] Murray, D. TAN Thermometric Method Evaluation, Canadian Crude Quality Technical Association Technical Report, April 2014

Tabelle 4. Methodenparameter der thermometrischen Titration und ASTM D664

Parameter	ASTM D664	Thermometrisch
Lösungsmittelsystem	Toluol/IPA/H ₂ O (120 mL)	Xylol/IPA (30 mL)
Reagenzkosten pro Titration	4,09 USD	1,07 USD
Titrationzeit	~220 s	~60 s
Probeneinmass für erwartete TAN zwischen 0,05-1,0 mg KOH/g	20 g ± 2,0 g	~10 g
Ablauf für Sensorwartung	1. Lösungsmittelspülung 2. Zweiminütige Rehydratation 3. IPA-Tauchbad Mit Elektrolytlösung füllen. Während der Lagerung darf der Messfühler nicht austrocknen.	1. Lösungsmittelspülung Keine Rehydratation. Keine Fülllösung. Trocken lagern.