

# Petrochemische Analytik



Qualitätskontrolle von Mineralölprodukten



## Metrohm ...

- ist der Weltmarktführer im Bereich Titration
- bietet neben sämtlichen Methoden der Ionenanalytik – Titration, Voltammetrie und Ionenchromatographie – ein komplettes Portfolio für die NIR- und Raman-Analytik
- ist ein Schweizer Unternehmen und produziert ausschliesslich in der Schweiz
- gewährt 3 Jahre Garantie auf Geräte und 10 Jahre auf chemische Suppressoren für die Anionenchromatographie
- unterstützt Sie bei Fragen mit einzigartigem Applikations-Know-how
- stellt Ihnen kostenlos über 1800 Applikationen zur Verfügung
- unterstützt Sie weltweit mit zuverlässigem Vor-Ort-Service
- ist nicht an der Börse notiert, sondern im Besitz einer gemeinnützigen Stiftung
- gibt einer nachhaltigen, den Interessen von Kunden und Mitarbeitern verpflichteten Unternehmensführung Vorrang vor einer Maximierung der Rendite

# Metrohm – massgeschneiderte Analytik für die petrochemische Industrie

## **Eine Branche mit hohen Anforderungen**

Rohöl ist ein hochkomplexes Gemisch aus Kohlenwasserstoffen und anderen Komponenten, aus dem durch Entsalzung, Destillation und Konversion höherwertige Petroprodukte gewonnen werden. Diese Veredelung ist anspruchsvoll und erfordert eine präzise und zuverlässige Analytik.

Als führender Hersteller von Geräten für die chemische Analytik wissen wir um diese Herausforderungen. Wir bieten Ihnen moderne Geräte und Systeme, mit denen Sie die Qualität von Mineralölprodukten mit der geforderten Genauigkeit überwachen und optimieren können – im Labor sowie im Prozess.

## **Auf unser Know-how können Sie zählen**

Metrohm bietet Ihnen nicht nur leistungsstarke Geräte, sondern komplette Lösungen für ganz konkrete Aufgaben. Ihre Ansprechpartner bei uns sind erfahrene Spezialisten, die massgeschneiderte Applikationen für Sie entwickeln und Sie mit erstklassigen Serviceleistungen unterstützen.

Entdecken Sie auf den folgenden Seiten, welche Lösungen Metrohm der petrochemischen Industrie zur Gewährleistung der Qualität und Sicherheit Ihrer Produkte bietet.



# Analyse von Mineralölprodukten

04

## Rohöl und seine Entstehung

Nach heutigem Wissen entstanden unsere Erdölreserven während der Jura- und Kreidezeit (vor 200 bis 65 Mio. Jahren) aus in Meeren lebenden tierischen und pflanzlichen Kleinstlebewesen. Während ein Teil der abgestorbenen organischen Reste direkt mineralisiert wurde, d. h. verweste, sank der andere Teil auf den Meeresgrund ab. Dort wurde das Material von weiteren Meeresablagerungen überdeckt und bildete mit feinstem Gesteinsmaterial einen Faulschlamm, der sich unter den gegebenen biogeochemischen Bedingungen – erhöhter Druck und Salzgehalt – langsam in Rohöl umwandelte. Aufgrund der geringeren Dichte migrierte das Rohöl durch feine Risse in den Gesteinsschichten nach oben, bis es sich unter undurchlässigen Deckgesteinen anreicherte und so die heutigen Lagerstätten bildete. Teilweise kam es auch zur Bildung von oberirdischen Ölvorkommen, die es bereits unseren Vorfahren ermöglichten, Rohöl als Heiz- und Beleuchtungsmittel, Baumaterial oder Schmiermittel zu nutzen.

## «Schmierstoff» der Weltkonjunktur

Heutzutage wird das aus mindestens 500 verschiedenen Komponenten bestehende Rohöl durch Destillation und anschließende Raffination zu Flüssiggas, Benzin, Diesel- und Heizöl, Schmierstoffen sowie einer Fülle weiterer Produkte verarbeitet. Als «Schmierstoff» der Weltkonjunktur ist Rohöl allgegenwärtig. Es deckt annähernd 40 % unseres Energiebedarfs und dient in der chemischen Industrie zur Herstellung von Kunststoffen, Textilien und Farbstoffen, Kosmetika, Dünge- und Waschmitteln, Baumaterialien sowie Pharmazeutika.

## Normen zur Qualitätssicherung

Die Bedeutung der Mineralölprodukte spiegelt sich in einer grossen Anzahl von Normen wider. Als bedeutender Hersteller von Analysengeräten für die Analytik bietet Metrohm ein langjähriges Applikations-Know-how im Bereich der Qualitätssicherung von Mineralölprodukten.

## Ausgewählte Normen aus der Mineralölanalytik

Parameter	Norm	Matrix	Methode	Seite	
Basenzahl	DIN ISO 3771	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration	6	
	ASTM D4739	Mineralölerzeugnisse Schmierstoffe			
	ASTM D2896	Mineralölerzeugnisse			
Stickstoffhaltige Basen Säure- und Basenzahl	UOP269	Mineralöldestillate	Potentiometrische Titration		
	ASTM D974	Mineralölerzeugnisse	Colorimetrische Titration		
	ASTM D664	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
Säurezahl	DIN EN 12634	Mineralölerzeugnisse Schmierstoffe	Potentiometrische Titration		
Säurezahl und Naphthensäuren	UOP565	Mineralölerzeugnisse Mineralöldestillate	Potentiometrische Titration		
Mercaptanschwefel	ISO 3012	Leichtflüchtige Destillate Mitteldestillate, Kerosin	Potentiometrische Titration		8
	ASTM D3227	Kraftstoff, Kerosin			
	ASTM D2420	Flüssiggas (LPG <sup>a</sup> )			
H <sub>2</sub> S	UOP163	Mineralölerzeugnisse			
H <sub>2</sub> S, Mercaptanschwefel	UOP209	Gebrauchte alkalische Erdölprodukte			
Alkalinität, H <sub>2</sub> S, Mercaptane	UOP212	Gasförmige Kohlenwasserstoffe Flüssiggas (LPG)			
H <sub>2</sub> S, Mercaptanschwefel, Carbonylsulfid	ASTM D94	Mineralölerzeugnisse	Potentiometrische Titration		
	DIN 51559	Mineralöl, Isolieröl	Colorimetrische Titration		
Verseifungszahl				10	

<sup>a</sup>Liquefied Petroleum Gas

Parameter	Norm	Matrix	Methode	Seite	
Bromzahl	ISO 3839	Mineralöledestillate, Olefine	Potentiometrische Titration	10	
	ASTM D1159	Mineralöledestillate Aliphatische Olefine			
	ASTM D5776	Aromatische Kohlenwasserstoffe			
Bromzahl und Bromindex	UOP304	Kohlenwasserstoffe	Potentiometrische Titration		
Bromindex	ASTM D1492	Aromatische Kohlenwasserstoffe	Coulometrische Titration		
	ASTM D2710	Mineralölkohlenwasserstoffe	Potentiometrische Titration		
Hydroxylzahl	ASTM E1899	Aliphatische und zyklische Kohlenwasserstoffe	Potentiometrische Titration	11	
	DIN 53240	Harze, Lackrohstoffe, primäre Alkohole, Glykole, Fette			
Organischer Chlorgehalt	ASTM D4929	Rohöl	Potentiometrische Titration	11	
Organischer, anorganischer und Gesamtchlorgehalt	UOP588	Kohlenwasserstoffe			
Salzgehalt	ASTM D6470	Rohöl	Potentiometrische Titration	11	
Wassergehalt	ISO 12937	Mineralölerzeugnisse	Coulometrische KFT <sup>a</sup>	12	
	ISO 10337	Rohöl	Coulometrische KFT		
	ISO 10336	Rohöl	Volumetrische KFT		
	ISO 6296	Mineralölerzeugnisse	Volumetrische KFT		
	DIN 51777-1/2	Mineralölkohlenwasserstoffe Lösungsmittel	Coulometrische KFT Volumetrische KFT		
	ASTM D4377	Rohöl	Volumetrische KFT		
	ASTM D4928	Rohöl	Coulometrische KFT		
	ASTM E1064	Rohöl, Schmieröl, Lösungsmittel	Coulometrische KFT		
	ASTM D1364	Leichtflüchtige Lösungsmittel	Volumetrische KFT		
	ASTM D890	Terpentin	Azeotrope Destillation, KFT		
	ASTM E203	Allgemein	Volumetrische KFT		
	ISO 10101	Erdgas	Coulometrische KFT		14
	DIN 51869	Gasförmige Brennstoffe, Gase			
Oxidationsstabilität	EN 14112	Fettsäuremethylester (B100)	Oxidationsstabilität	16	
	EN 15751	Fettsäuremethylester und Dieselkraftstoffmischungen			
	DIN EN 16568	Fettsäuremethylester und Dieselkraftstoffmischungen			
Anorganisches Chlorid und Sulfat	ASTM D7319 ASTM D7328 DIN EN 15492	Ethanol als Mischkomponente	Ionenchromatographie	18	
Freier und Gesamtglycerolgehalt <sup>b</sup>	ASTM D7591	Biodieselmischungen	Ionenchromatographie	18	
Halogene und Schwefel	ASTM D7359 UOP 991	Aromatische Kohlenwasserstoffe Halogene in flüssigen Organika	Combustion IC	22	
Schwefel und Schwermetalle	–	Benzin, Ethanol	Voltammetrie	24	
Diverse Parameter (RON, CEN etc.): Qualitative Analyse Quantitative Analyse	ASTM E1790 ASTM E1655	Roh- und Mineralöl sowie zahlreiche Mineralölerzeugnisse	Nahinfrarotspektroskopie	28	
Nasschemisch und spektroskopisch bestimmbare Parameter	Prozessabhängige Vorgaben	Mineralölerzeugnisse	Prozessanalytik	30	

<sup>a</sup>Karl-Fischer-Titration, <sup>b</sup>Details siehe Broschüre zur Biokraftstoffanalytik

### Thermometrische Titration, Korrosion und Service

In der obigen Tabelle sind einige Normen zur Bestimmung der Säure- und Basenzahl aufgelistet. Eine interessante Alternative ist die thermometrische Titration. Details dazu finden sich auf Seite 9 dieser Broschüre.

Die Seiten 26 und 27 widmen sich der Korrosionsforschung und den dort eingesetzten Potentiostaten und Galvanostaten von Metrohm Autolab. Die umfangreichen

Leistungen des Metrohm Services sind auf den Seiten 36 und 37 beschrieben.

### Separate Broschüre zur Biokraftstoffanalytik

Für die Analytik von Biodiesel und Bioethanol gibt es eine extra Broschüre, die als PDF-Dokument heruntergeladen werden kann unter:

[biofuels.metrohm.com](http://biofuels.metrohm.com)

# Bestimmung der Säure- und Basenzahl

06

## Potentiometrische Titration mit der Solvotrode easyClean

Mit der Basenzahl werden basisch reagierende Bestandteile in Mineralölprodukten als Summenparameter bestimmt. Es sind dies vor allem primäre organische und anorganische Aminoverbindungen. Daneben werden aber auch Salze schwacher Säuren, basische Salze von Polycarbonsäuren, einige Schwermetallsalze und Detergenzien erfasst. Die Basenzahl gibt an, wie viel basische Bestandteile, ausgedrückt als mg KOH, in 1 g Probe enthalten sind. Ihre Bestimmung dient dazu, Produktveränderungen während des Gebrauchs festzustellen.

Sauer reagierende Bestandteile in Mineralölprodukten werden ebenfalls als Summenparameter bestimmt und in Form der Säurezahl angegeben. Es sind Verbindungen (Säuren, Salze) mit  $pK_s$ -Werten  $< 9$ . Die Säurezahl gibt an, wie viel mg KOH zur Neutralisation von 1 g Probe notwendig sind. Sie zeigt Veränderungen während des Gebrauchs der Produkte. Die Bestimmung beider Kenngrößen erfolgt mittels potentiometrischer Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen. Die Titration kann auch komplett automatisiert erfolgen – von der Zugabe der Lösungsmittel bis hin zur reproduzierbaren Reinigung der Elektrode. Auf Wunsch kann die Ölprobe vor der Titration auch voll automatisch mit dem 864 Robotic Balance Sample Processor eingewogen werden. Dies garantiert eine vollständige Rückführbarkeit.

Die kombinierte pH-Glaselektrode Solvotrode easyClean wurde speziell für diese Applikationen entwickelt. Das lösbbare easy-Clean-Schliffdiaphragma lässt sich auch bei hartnäckiger Verschmutzung einfach reinigen. Die elektrostatische Abschirmung des Elektrolytraums sorgt zusätzlich für ein rauscharmes Messsignal.



Solvotrode easyClean

## Bestimmung der Säure- und Basenzahl nach ASTM D974 (photometrische Titration)

Die Säure- und Basenzahl kann alternativ mittels photometrischer Titration mit Farbindikation des Äquivalenzpunkts nach ASTM D974 bestimmt werden. Für diese Applikation bietet Metrohm die Optrode, einen neuen Sensor für die photometrische Titration. Dank Glasschaft ist dieser Sensor hundertprozentig lösungsmittelbeständig. Ein weiterer grosser Vorteil der Optrode liegt in der Möglichkeit der Automation.



Optrode

Vorschrift	Kenngrosse	Titrant	Lösungsmittel	Elektrode (Referenzelektrolyt)
ASTM D4739	Basenzahl	HCl in Isopropanol	Chloroform, Toluol, Isopropanol, Wasser	Solvotrode easyClean (LiCl in EtOH)
ASTM D2896	Basenzahlen > 300 mg KOH/g	Perchlorsäure in Eisessig	Eisessig, Xylol	Solvotrode special
ISO 3771	Basenzahl	Perchlorsäure in Eisessig	Toluol, Eisessig, Aceton	Solvotrode easyClean (LiCl in EtOH)
ASTM D664	Säurezahl	KOH in Isopropanol	Toluol, Isopropanol, Wasser (Schmierstoffe), Isopropanol (Biodiesel)	Solvotrode easyClean (LiCl in EtOH)
DIN EN 12634	Säurezahl	KOH oder TMAH <sup>a</sup>	Dimethylsulfoxid, Isopropanol, Toluol	Solvotrode easyClean (LiCl in EtOH)
UOP565	Säurezahl und Naphthensäuren	KOH in Isopropanol	Toluol, Isopropanol, Wasser	Solvotrode easyClean (LiCl in EtOH)
ASTM D974	Säurezahl	KOH in Isopropanol	Toluol, Isopropanol, Wasser	Optrode
ASTM D974	Basenzahl	HCl in Isopropanol	Toluol, Isopropanol, Wasser	Optrode

<sup>a</sup>Tetramethylammoniumhydroxid



864 Robotic Balance Sample Processor (mit 843 Pump Station (peristaltic)) für die TAN/TBN-Bestimmung

### Schwefel und Schwefelverbindungen durch potentiometrische Titration mit der Ag-Titrode

In Mineralölprodukten enthaltene Schwefelverbindungen riechen nicht nur unangenehm, sie sind auch umweltschädigend und fördern die Korrosion. Für die Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen in flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzin, Kerosin, Naphtha und ähnlichen Destillaten) wird die Probe mit Silbernitratlösung titriert, wobei Silbersulfid ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) und Silbermercaptide entstehen. Man erhält zwei ausgeprägte Potentialsprünge. Der erste Endpunkt entspricht dem Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), der zweite den Mercaptanen. Die Indikation der Titration erfolgt mit der Ag-Titrode, Version mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Überzug. Da sowohl  $\text{H}_2\text{S}$  als auch Mercaptane durch Luftsauerstoff oxidiert werden und die entstehenden Oxidationsprodukte nicht titrimetrisch bestimmt werden können, muss unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden.

Auch gasförmige Schwefelverbindungen lassen sich mit diesem Verfahren bestimmen. Hierzu werden diese in alkalischer Lösung absorbiert. Die ersten zwei Absorptionsgefäße enthalten KOH oder NaOH (für  $\text{H}_2\text{S}$  und Mercaptane), das dritte ethanolisches Monoethanolamin (für Carbonylsulfid).

Die Resultate werden in mg/kg (ppm) Schwefelwasserstoff und/oder Mercaptanschwefel angegeben.



Die Ag-Titrode ist eine spezielle, kombinierte Ag-Ringelektrode, die komplett wartungsfrei ist. Sie referenziert während der Titration auf den konstanten pH-Wert der Probe: Dadurch benötigt man kein Diaphragma mehr, wie bei anderen Sensoren.



Kompakte Abmessungen: der 859 Titrotherm (Mitte) mit 801 Stirrer

# Thermometrische Titration macht die Titration komplett

Die thermometrische Titration ist eine vielseitig anwendbare Bestimmungsmethode, welche die potentiometrische Titration ergänzt; insbesondere dann, wenn potentiometrische Elektroden für die jeweilige Applikation nicht geeignet sind. Als Sensor dient ein Thermometer. Einzige Voraussetzung für die thermometrische Titration ist eine ausreichend grosse Temperaturänderung in der Probenlösung.

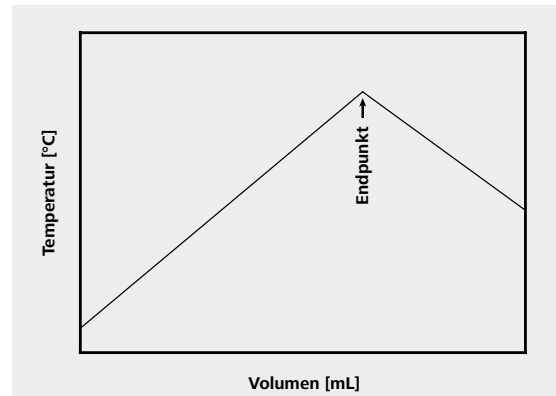
Die Vorteile der thermometrischen Titration liegen in der einfachen Handhabung und Steuerung durch die Software **tiamo** sowie in den äusserst kurzen Analysenzeiten. Eine Automation ist hier besonders lohnend, da sich sehr viel Zeit sparen lässt. Der Sensor ist kalibrier- und wartungsfrei und eignet sich in idealer Weise für aggressive Probenmatrices. Es gibt zwei Ausführungen, eine für HF-freie, die andere für HF-haltige wässrige/nichtwässrige Lösungen.

## Das Prinzip

Jede chemische Reaktion ist mit einer Änderung der Reaktionsenthalpie verbunden. Dies führt entweder zu einer

Erhöhung (exotherme Reaktion) oder zu einer Verringerung (endotherme Reaktion) der Temperatur in der Probenlösung.

Der zugegebene Titrant reagiert mit dem Analyten in der Probe, wodurch sich die Temperatur in der Probenlösung ändert. Ist der Analyt aufgebraucht, erscheint in der Temperaturkurve ein Knick, aus dessen Lage sich die Analytkonzentration berechnen lässt.



Temperaturverlauf einer exothermen Titration



Thermoprobe: ein einziger Sensor für eine Vielzahl von thermometrischen Titrations

## Die Gesamtsäurezahl (TAN) im Raffinerieprozess

Rohöl ist reich an Schwefelspezies und Naphthensäuren. Diese bilden im Raffinerieprozess aggressive Säuren, die die Destillationskolonnen stark durch Korrosion beanspruchen. Die Gesamtsäurezahl TAN (Total Acid Number) gibt als Summenparameter alle sauren Bestandteile im Rohöl an. Hohe TAN-Werte deuten auf einen hohen Naphthensäureanteil hin. Die Gesamtsäurezahl ist der ideale Parameter, wenn es um eine schnelle und präzise Abschätzung des Korrosionspotentials von Rohölen in der Raffinierung geht.

Zur Bestimmung eignet sich die thermometrische Titration: Sie ist schneller, kostengünstiger und reproduzierbarer als die potentiometrische Titration. Geringere Volumina an Probe und Lösungsmittel und eine deutlich kürzere Analysendauer sparen Zeit und Geld. Herzstück der thermometrischen Titration ist ein wartungsarmer Temperatursensor, der weder Referenzelektrolyt noch eine spezielle Reinigung oder Konditionierung zwischen den Messungen erfordert.

### Verseifungszahl

Mit der Verseifungszahl (VZ) wird in erster Linie der Anteil an Fettsäureestern in der Probe bestimmt. Durch Kochen mit KOH werden die Fettsäureester gespalten; es entstehen die Salze der Fettsäuren und der entsprechende Alkohol, z. B. Glycerin. Die Methode ist nicht spezifisch, da saure Probeninhaltsstoffe zusätzlich KOH verbrauchen und somit die Verseifungszahl erhöhen. Als Titrant wird  $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$  in Isopropanol verwendet. Die VZ gibt an, wie viel mg KOH von 1 g Probe unter den Versuchsbedingungen verbraucht werden.

### Bromzahl und Bromindex

Mit der Bromzahl (BZ) bzw. dem Bromindex (BI) wird der Anteil an ungesättigten Verbindungen (meist C-C-Doppelbindungen) in Mineralölprodukten bestimmt. Dabei wird die Doppelbindung durch Bromaddition aufgespalten. Die BZ gibt an, wie viel g Brom ( $\text{Br}_2$ ) von 100 g Probe gebunden werden.

Die Methode wird für die folgenden Produkte verwendet:

- Destillate mit einem Siedepunkt unter  $327 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $620 \text{ }^\circ\text{F}$ ) und einem Volumenanteil von mindestens 90 % an Verbindungen, die leichter als 2-Methylpropan sind (darunter fallen Kraftstoffe mit und ohne Bleizusätze, Kerosine und Gasöle).
- Kommerzielle Olefine (Mischungen aliphatischer Monoolefine) mit einer Bromzahl von 95–165.
- Propene (Trimere und Tetramere), Buten-trimere, Mischungen von Heptenen, Octenen und Nonenen.

Der BI gibt an, wie viel mg Brom ( $\text{Br}_2$ ) von 100 g Probe gebunden werden. Die Methode wird für «olefinfreie» Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt unter  $288 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $550 \text{ }^\circ\text{F}$ ) und einem Bromindex von 100–1000 verwendet. Für Produkte mit einem Bromindex von  $> 1000$  sollte die Bromzahl angegeben werden.

Methode	Proben	Titrant	Lösungsmittel	Elektrode
Bromzahl [g $\text{Br}_2$ /100 g]	Kraftstoffe, Kerosine, Gasöle, Propen, Butene, Heptene, Octene, Nonene	$c(\text{Bromid-}/\text{Bromatlösung}) = 0.08333 \text{ mol/L}$	Eisessig, Trichlorethan, Methanol	Doppel-Pt-Drahtelektrode
Bromindex [mg $\text{Br}_2$ /100 g]	Olefinfreie Kohlenwasserstoffe	$c(\text{Bromid-}/\text{Bromatlösung}) = 0.00333 \text{ mol/L}$	Eisessig, Trichlorethan, Methanol	Doppel-Pt-Drahtelektrode





### Hydroxylzahl

Die Hydroxylzahl (OHZ) gibt an, wie viel mg KOH den Hydroxylgruppen in 1 g Probe entsprechen. Die am häufigsten beschriebene Methode zur Bestimmung der Hydroxylzahl ist die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin mit nachfolgender Titration der freigesetzten Essigsäure. Als nachteilig erweisen sich das einstündige Kochen unter Rückfluss, die fehlende Automatisierbarkeit und vor allem die Verwendung des gesundheitsschädlichen Pyridins.

Eine Alternative bietet die wesentlich einfachere und automatisierbare Methode nach ASTM E1899. Primäre und sekundäre Hydroxylgruppen werden mit Toluol-4-sulfonyl-isocyanat (TSI) zu einem sauren Carbamat umgesetzt, das dann mit der starken Base Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) in nichtwässrigem Medium titriert wird. Die Methode ist vor allem für neutrale Raffinate geeignet. Säurehaltige Produkte können zu hohe Werte vortauschen. Ebenso können Produkte, die Basen enthalten, aufgrund der Neutralisation der gebildeten Carbamate zu niedrige Werte ergeben.

Im Vergleich zu der früher verwendeten Methode mit einstündigem Kochen unter Rückfluss spart die automatisierte Methode nicht nur Zeit, sondern ist auch bequemer und reproduzierbarer, weil gewährleistet ist, dass jede Probe stets exakt gleich bearbeitet wird.

### Chlorid und organisch gebundenes Chlor

In Mineralölprodukten vorhandenes, organisch gebundenes Chlor zersetzt sich bei hohen Temperaturen und bildet Salzsäure. Diese wirkt stark korrosiv und schädigt zum Beispiel die Destillationskolonnen.

Vor der Bestimmung wird die Probe gemäss ASTM D4929 durch Destillation und anschliessendes Waschen von Schwefelverbindungen und anorganischen Chloriden befreit. Das organisch gebundene Chlor wird mit metallischem Natrium in Toluol zu NaCl umgesetzt. Nach Extraktion in die wässrige Phase wird das NaCl mit Silbernitratlösung potentiometrisch mit der Ag-Titrode titriert.

## Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Wasser ist in praktisch allen Mineralölprodukten als Verunreinigung enthalten. Es reduziert das Schmiervermögen, begünstigt den mikrobiellen Ölabbau, führt zur Schlamm- bildung im Tank und fördert die Korrosion von Eisen- und Nichteisenmetallen. Während Wasser bei höheren Temperaturen verdampft und zur partiellen Entfettung beiträgt, führen Temperaturen unter dem Gefrierpunkt zur Bildung von Eiskristallen und zu einer raschen Abnahme der Schmierfähigkeit. Darüber hinaus werden die in der Hochspannungstechnik eingesetzten Isolier- und Transformatorenöle durch die Präsenz von Wasser elektrisch leitend und somit unbrauchbar.

Deshalb ist die Kenntnis des Wassergehaltes in Mineralölprodukten sehr wichtig. Die Karl-Fischer-Titration zählt dank ihrer sehr guten Reproduzierbarkeit und Genauigkeit sowie der einfachen Handhabung zu den wichtigsten Wasserbestimmungsverfahren und ist daher Bestandteil zahlreicher internationaler Normen. Die Bestimmung kann mittels volumetrischer oder coulometrischer Karl-Fischer-Titration erfolgen. Aufgrund des niedrigen Wassergehaltes in Mineralölprodukten kommt hauptsächlich die KF-Coulometrie zur Anwendung.

### Aliphatische und aromatische Mineralölbestandteile

Die Wasserbestimmung in diesen Produkten ist einfach. Sie enthalten zumeist wenig Wasser, so dass die coulometrische Karl-Fischer-Titration zum Einsatz kommt. Soll volumetrisch titriert werden, sind Reagenzien mit niedrigem Titer zu verwenden. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen empfiehlt sich zur Verbesserung der Löslichkeit der Zusatz eines Lösungsvermittlers (Propanol, Decanol oder Chloroform). Für den seltenen Fall, dass Störungen durch Doppelbindungen auftreten, empfiehlt sich die Verwendung von Einkomponentenreagenzien.

### Hydraulik-, Isolier-, Transformatoren- und Turbinenöle

In diesen Ölen wird der Wassergehalt praktisch immer coulometrisch mit Hilfe einer Diaphragma-Zelle bestimmt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Methanol muss mit Lösungsvermittlern (Chloroform oder Trichlorethylen) gearbeitet werden. Da diese Produkte sehr geringe Wassergehalte aufweisen, ist es sehr wichtig, dass ein tiefer und konstanter Driftwert erzielt wird.

### Motorenöle, Schmieröle und Schmierfette

Die in diesen Ölproben häufig vorhandenen Additive können mit KF-Reagenzien Nebenreaktionen eingehen und somit einen falschen Wassergehalt vortäuschen. In einem KF-Trockenofen überführt ein trockener Trägergasstrom das ausgetriebene Wasser in die Titrierzelle. Da die Probe selbst nicht mit dem KF-Reagenz in Kontakt kommt, können störende Nebenreaktionen und Matrixeffekte ausgeschlossen werden. Die richtige Ausheiztemperatur liegt unterhalb der Zersetzungstemperatur der Probe und wird in Vorversuchen bestimmt.

### Terpentin und seine Destillationsprodukte

Das in diesen Produkten enthaltene Wasser wird durch azeotrope Destillation mit Toluol oder Xylol mittels eines trockenen Trägergasstroms in die Titrierzelle überführt und anschließend titriert.



KF Evaporator



860 KF Thermoprep mit 851 Titrande



### Mineralöl (Rohöl, Schweröl)

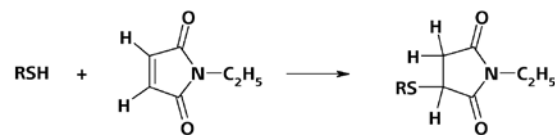
In diesen Produkten ist das Wasser nicht homogen verteilt, weshalb die Mineralölproben vor der Analyse zu homogenisieren sind, zum Beispiel mit dem Polytron PT 1300D. Des Weiteren enthalten Roh- und Schweröle Teere, welche Elektroden und Titrierzelle stark verschmutzen. Dem begegnet man mit regelmäßigem Reagenzaustausch und Reinigen der Titrierzelle. Um sicherzustellen, dass sich die Probe vollständig löst, werden dem Methanol Lösungsvermittler zugesetzt:

- Rohöl allgemein 10 mL Methanol +  
10 mL Chloroform + 10 mL Toluol
- Schweröl 10 mL Methanol +  
10 mL Chloroform + 20 mL Toluol

### Kraftstoffe

Kraftstoffe enthalten Mercaptane, welche durch Iod oxidiert werden und dadurch einen zu hohen Wassergehalt vortäuschen. Die Zugabe von N-Ethylmaleinimid unterdrückt diese Störung, indem sich die SH-Gruppen der Mercaptane an die Doppelbindung des N-Ethylmaleinimids anlagern.

Eine weitere Möglichkeit ist die separate Bestimmung des Mercaptan-Anteils durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat. Das um diesen Beitrag verminderte Ergebnis der Wasserbestimmung ergibt den tatsächlichen Wassergehalt der Probe (1 ppm Mercaptanschwefel entspricht ca. 0.5 ppm Wasser). In der Regel wird der Wassergehalt in Kraftstoffen mittels coulometrischer Titration bestimmt. Bei volumetrischen Titrationen müssen dem Methanol Lösungsvermittler zugesetzt werden.



Umsetzung eines Mercaptans mit N-Ethylmaleinimid

### Mobile Wasserbestimmung mit dem 899 Coulometer

Bei instabilen oder stark hygroskopischen Proben sollte der Wassergehalt rasch bestimmt werden. Oft ist das nächste Labor jedoch weit entfernt und häufig fehlt für die Messung vor Ort auch ein Stromanschluss. Für dieses Szenario wurde das neue 899 Coulometer gebaut. Es kann mit einer optionalen Power Box betrieben werden, die mit wiederaufladbaren Akkus bestückt ist und mobile Messungen an nahezu jedem erdenklichen Ort ermöglicht.



899 Coulometer mit optionaler Power Box für mobile Messungen fern jeder Stromversorgung

### Wasser als Verunreinigung in Flüssiggasen

In Kraftstoffen ist Wasser eine Verunreinigung, deren Konzentration so gering wie möglich sein sollte. Zum einen fördert Wasser die Korrosion, zum anderen führt es zu unerwünschten Reaktionen im Kraftstoff. Im Fall von Flüssig- oder Autogasen – auch als LPG, Liquified Petroleum Gas, bekannt – liegt die Herausforderung in der Probenabmessung und dem damit verbundenen Phasenübergang flüssig-gasförmig: Im Probenzylinder stellt sich ein Gleichgewicht zwischen flüssig- und Gasphase ein. Je nach Probe kann der Wassergehalt in der Gasphase um ein Vielfaches höher sein als in der flüssigen Phase. Daher ist für genaue und reproduzierbare Resultate eine definierte Probenahme sehr wichtig.

### 875 KF Gas Analyzer – einige technische Details

Erreichen lässt sich dies, wie im 875 KF Gas Analyzer umgesetzt, durch eine dem Probenahmemodul nachgeschaltete Verdampfereinheit, welche die Probe und das darin enthaltene gesamte Wasser schlagartig verdampft. Ein Eingangsfilter zur Abtrennung von Partikeln, ein Öl-

filter sowie ein Massendurchflussmesser (Mass Flow Controller, MFC) sind ebenfalls integriert: Sie garantieren eine präzise Messung des Gasstroms, sogar in mit Öl oder mit Stabilisatoren verunreinigten Proben. Die Kalibrierung des MFCs erfolgt für jedes Gas einmalig per Waage.

### Spurenbestimmung dank Coulometrie

Dank des bewährten Karl-Fischer-Coulometers ist die Wasserbestimmung in flüssig- und Permanentgasen äusserst präzise und genau – selbst für Proben mit einem sehr geringen Wassergehalt.

### Präzise, robust und vollautomatisch

Der 875 KF Gas Analyzer ist für die Routineanalytik im Labor konzipiert. Das System besteht aus einer Bedieneinheit und einem Analysenmodul, das mit einer Trägerplatte für die Gasführung und der Zelle für die Wasserbestimmung bestückt ist. Die Steuer- und Datenbanksoftware **tiamo** steuert die Magnetventile, die für den vollautomatischen Ablauf der Messungen sorgen.

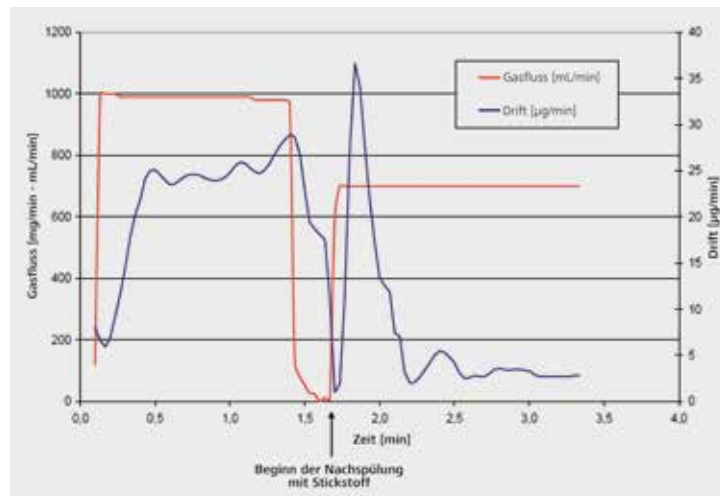


Der 875 KF Gas Analyzer mit Bedieneinheit und Analysenmodul. Ein integrierter Verdampfer, vier Magnetventile sowie die Steuer- und Datenbanksoftware **tiamo** ermöglichen eine vollautomatische und äusserst empfindliche coulometrische Wasserbestimmung in flüssig- und Permanentgasen.

### Wassergehalt in Erd- und Flüssiggas

Zu Transportzwecken wird Erdgas oft verflüssigt, was eine Volumenverringern und damit einen Transport ohne Pipelines ermöglicht. Frisch gefördertes Erdgas enthält als Verunreinigung Wasserdampf, der bei der Erdgasverdichtung gefrieren und die Ventile verstopfen würde. Zudem senkt Wasser den Heizwert. Daher wird Erdgas vor dem Transport gereinigt und getrocknet. Der Verlauf

der Erdgastrocknung lässt sich bequem mit dem 875 KF Gas Analyzer überwachen. Weitere Anwendungen sind die Bestimmung des Wassergehalts in Flüssiggas mit den Hauptbestandteilen Propan und Butan sowie in anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (z. B. gemäss ISO 10101, DIN 51869).



Typischer Verlauf der Gasfluss- und Driftkurve bei der Wassergehaltsbestimmung in Propan. Mit Aufgeben der Probe setzt der Gasfluss ein und durch den Wassergehalt steigt die Drift.



# Oxidationsstabilität

16

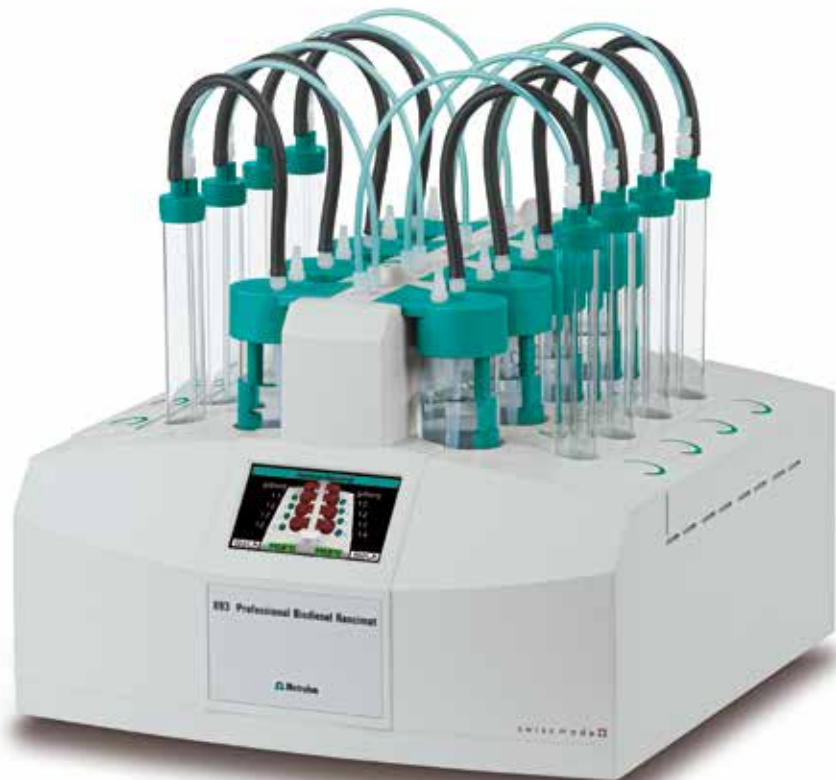
Bei der Lagerung unter Luftzutritt altern Mineralöle. Dabei laufen im Mineralöl Oxidationsreaktionen ab, deren Reaktionsprodukte zu Problemen im Verbrennungsmotor führen. Insbesondere polymere, schwerlösliche Verbindungen führen in den Einspritzsystemen zu Ablagerungen und Verstopfungen. Das Alterungsverhalten (Oxidationsstabilität) ist daher eine sehr wichtige Eigenschaft der Mineralölprodukte.

Zur Bestimmung der Oxidationsstabilität mit der Rancimatmethode wird die zu untersuchende Probe bei erhöhter Temperatur mit Luft durchströmt und so künstlich gealtert. Bei diesem Prozess werden länger-kettige organische Moleküle durch Sauerstoff oxidiert, wobei sich neben unlöslichen polymeren Verbindungen leichtflüchtige

organische Substanzen bilden. Letztere werden durch den Luftstrom ausgetrieben, in Wasser aufgefangen und dort mittels Leitfähigkeitsmessung detektiert. Die Zeit bis zur Bildung dieser Abbauprodukte wird als Induktionszeit oder Oil Stability Index (OSI) bezeichnet und charakterisiert die Widerstandsfähigkeit der Probe gegenüber oxidativen Alterungsprozessen, also die Oxidationsstabilität.

### 893 Professional Biodiesel Rancimat

Der 893 Professional Biodiesel Rancimat ermöglicht die einfache und zuverlässige Bestimmung der Oxidationsstabilität von Mineralölprodukten und Biodiesel in bis zu acht Proben. Das Gerät wird vom PC gesteuert; die PC-Software zeichnet die Messkurven auf, wertet sie automatisch aus und berechnet das Resultat.





### Wichtige Applikationen

#### Biodiesel und Biodieselgemische (Blends)

Biodiesel (FAME, Fettsäuremethylester) wird meist aus Ölsaaten durch Umesterung mit Methanol gewonnen und in zunehmendem Umfang mineralischem Diesel als Mischkomponente zugesetzt. Pflanzliche Öle und Methylester von Fettsäuren haben eine geringe Lagerstabilität, da sie vom Luftsauerstoff oxidiert werden. Dabei entstehen wie bei der Oxidation von Mineralölen polymere Verbindungen, die Schäden im Motor verursachen. Aus diesem Grund ist die Oxidationsstabilität ein wichtiges Qualitätskriterium für Biodiesel und Pflanzenöle und muss bei der Herstellung regelmässig gemäss EN 14112 kontrolliert werden. Die entsprechende Methode für Biodieselgemische ist in EN 15751 und EN 16568 beschrieben. Der Zusatz geeigneter Antioxidantien verlangsamt den Oxidationsprozess. Der 893 Professional Biodiesel Rancimat erlaubt auch die Bestimmung der Wirksamkeit von Antioxidantien.

#### Schwefelfreier Dieselkraftstoff

Aus Umweltschutzgründen und aufgrund technischer Anforderungen der Kraftfahrzeughersteller kommt heute zunehmend so genannter schwefelfreier Dieselkraftstoff

(Ultra-low-sulfur-Diesel) auf den Markt. Dieser mineralische Dieselkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von max. 10 ppm (EU) bzw. 15 ppm (USA) wird wesentlich leichter oxidiert als die früher verwendeten Dieselkraftstoffe mit höherem Schwefelgehalt. Damit ist auch die Oxidationsstabilität zu einem wichtigen Parameter bei der Kraftstoffherstellung geworden. Der 893 Professional Biodiesel Rancimat erlaubt die einfache Bestimmung der Oxidationsstabilität.

#### Biologisch leicht abbaubare Schmieröle

Aus natürlichen Fetten und Ölen können auch biologisch leicht abbaubare Schmierstoffe hergestellt werden. Wie die Ausgangsmaterialien sind auch diese Produkte oxidationsempfindlich.

#### Leichtes Heizöl

Neben anderen Methoden kommt die Rancimatmethode auch bei der Bestimmung der Oxidationsstabilität von leichtem Heizöl zum Einsatz. Zur Beschleunigung der Reaktion wird der Heizölprobe metallisches Kupfer als Katalysator zugesetzt.



## Ionenchromatographische Analysen

Die Qualitätssicherung von Mineralölprodukten umfasst zahlreiche ionenchromatographische Applikationen, in denen anorganische und niedermolekulare organische Ionen in Treibstoffen, Schmierölen, Gaswäschelösungen und dem in der Rohölförderung anfallenden, so genannten «Produced Water» bestimmt werden.

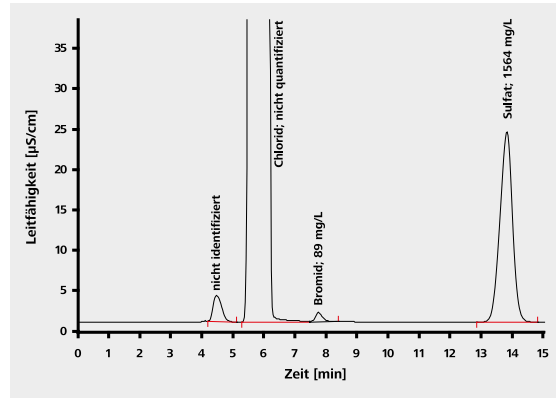
### **Anionen und Kationen in «Produced Water»**

«Produced Water» gelangt während der Öl- und Gasförderung in grossen Mengen an die Oberfläche. Neben Öltropfen und gelösten organischen Komponenten enthält «Produced Water» grössere Mengen an anorganischen Kationen wie Calcium, Magnesium, Barium und Strontium sowie Anionen wie Carbonat, Bromid und Sulfat. Die entsprechenden Salze können zu Ablagerungen (scaling) und schliesslich zum Verstopfen der Leitungen führen. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der anorganischen Komponenten äusserst wichtig, nicht zuletzt auch für die korrekte Dosierung von Ablagerungsinhibitoren.

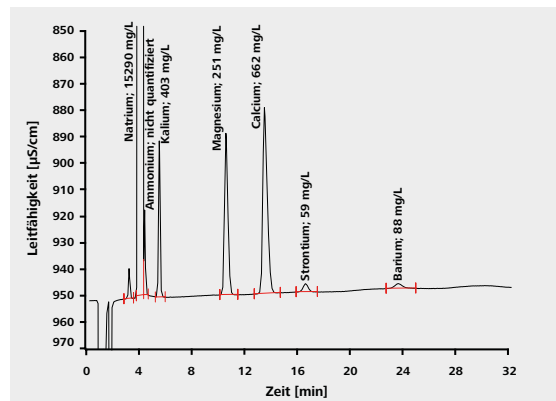


### Robuste Analysengeräte

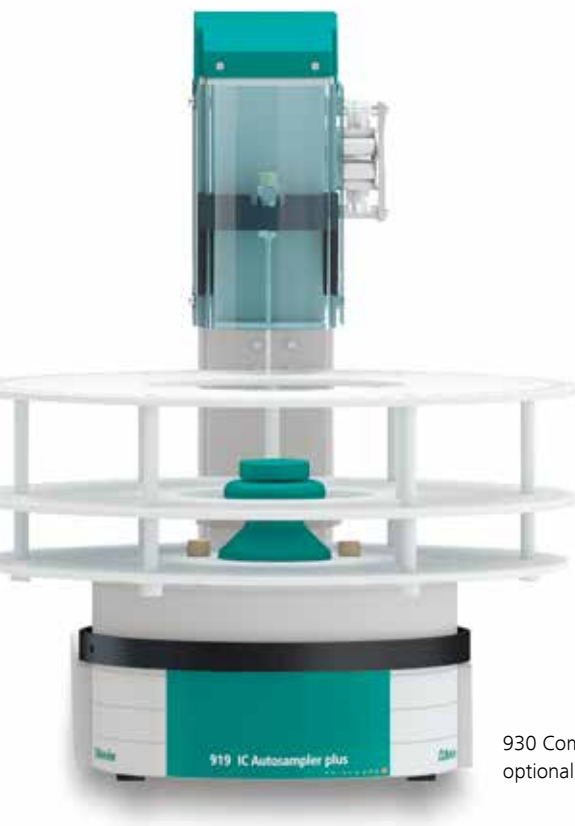
Da die Bestimmungen nicht nur an Land, sondern auch auf hoher See erfolgen, wie zum Beispiel auf Bohrseln, sind robuste Analysengeräte mit langen Serviceintervallen erforderlich. Dem trägt der 930 Compact IC Flex in Kombination mit dem 919 IC Autosampler plus Rechnung. Optional kann das System mit der von Metrohm patentierten Inline-Dialyse ausgestattet werden. Die intelligente Chromatographie-Software MagIC Net übernimmt dabei die Gerätesteuerung, das Datenmanagement und die Systemüberwachung und kann, wenn nötig, für fachfremdes Personal auch zur «One-Button-IC» konfiguriert werden.



Anionen in «Produced Water»; Säule: Metrosep A Supp 4 - 250/4.0; Eluent: 1.8 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1.7 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ , 1.0 mL/min; Probenvolumen: 20  $\mu\text{L}$ ; Probe 1:20 verdünnt



Kationen in «Produced Water»; Säule: Metrosep C 4 - 150/4.0; Eluent: 3.0 mmol/L Oxalsäure, 3 % Acetonitril, 0.9 mL/min; Probenvolumen: 10  $\mu\text{L}$ ; Probe 1:10 verdünnt



930 Compact IC Flex in Kombination mit 919 IC Autosampler plus, optional mit Inline-Dialyse ausstattbar



### Anionen in Benzin-Ethanol-Gemischen

Die Nutzung erneuerbarer Energien und die damit verbundene Reduktion der Treibhausgase ist eines der vorrangigsten Ziele unserer modernen Industriegesellschaft. Als Hoffnungsträger gilt das aus nachwachsenden Rohstoffen und Abfall hergestellte Ethanol, das herkömmlichem Ottokraftstoff in jedem beliebigen Verhältnis beigemischt werden kann. Verunreinigungen in Form von anorganischen Salzen beeinträchtigen jedoch die Motorenleistung, weshalb verschiedene internationale Normen insbesondere den Chlorid- und Sulfatgehalt in Benzin-Ethanol-Gemischen vorschreiben.

### Weitere IC-Applikationen für die Petrochemie

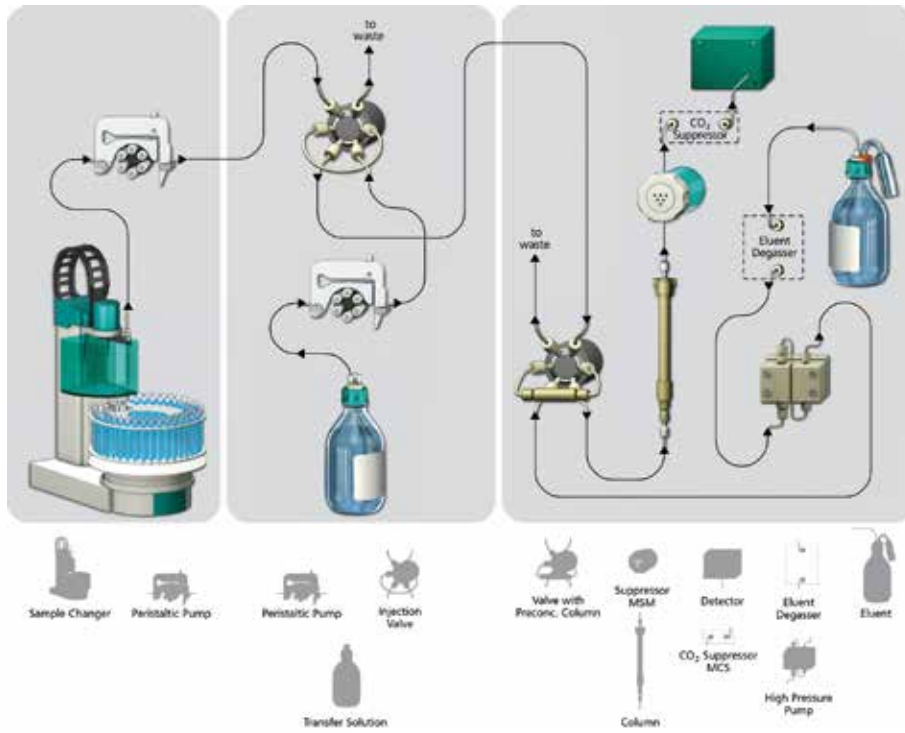
- Halogene und Schwefel in verflüssigtem Erdgas (LNG, Liquefied Natural Gas) und Flüssiggas (LPG, Liquefied Petroleum Gas)
- Halogene, Schwefel und organische Säuren in Rohöl, Benzin, Kerosin, Heizöl oder Kohle (ASTM D7359)
- Schwefelverbindungen in Aminabsorbentien (HSS, Heat Stable Salts)
- Amine in verschiedenen Matrices von Raffinerien und petrochemischen Betrieben
- Anionen, Kationen und Amine in Prozess- und Abwasserproben sowie in Absorptionslösungen
- Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetalle sowie Anionen in Kühlflüssigkeiten wie beispielsweise Monoethylenglycol «MEG» (ASTM E2469)
- Anionen in Bohreremulsionen
- Anionen und Kationen in Biokraftstoffen und Kraftstoffgemischen
- Anionen, Kationen und organische Säuren in Wasser, das beim Fracking-Verfahren eingesetzt wird



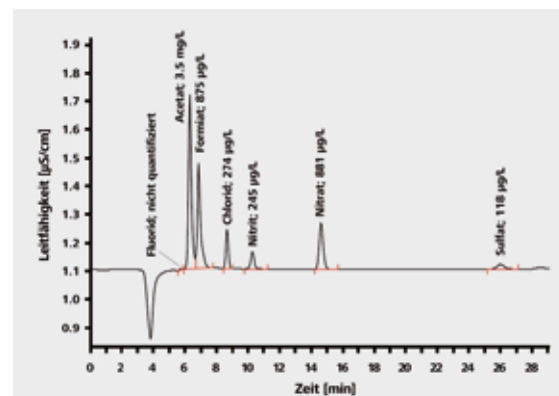
### Einfache Matrixeliminierung

Die zu bestimmenden Anionen werden mit Hilfe der Metrohm Inline-Matrixeliminierung von der störenden Kraftstoffmatrix befreit. Dazu wird der Kraftstoff direkt auf eine hochkapazitive Anreicherungssäule aufgegeben. Während die Anionen auf der Säule zurückgehalten wer-

den, wird die Kraftstoffmatrix mittels einer Spüllösung von der Anreicherungssäule entfernt. Anschliessend erfolgt die Elution der Anionen auf die analytische Säule. Diese Methode erlaubt die zusätzliche Bestimmung von Acetat und Formiat.



Schematische Darstellung der Metrohm Inline-Matrixeliminierung



Anionen in einem Benzin-Ethanol-Gemisch E85 (85 % Ethanol, 15 % Ottokraftstoff); Säule: Metrosep A Supp 7 - 250/4.0; Eluent: 3.6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 7.5 % Aceton, 0.8 mL/min; Säulentemperatur: 45 °C; Probenvolumen: 10 µL; Matrixeliminierung: Transferlösung 7.5 % Aceton, Probenanreicherung mit Metrosep A PCC 1 HC/4.0



Anionensystem mit Metrohm Inline-Matrixeliminierung

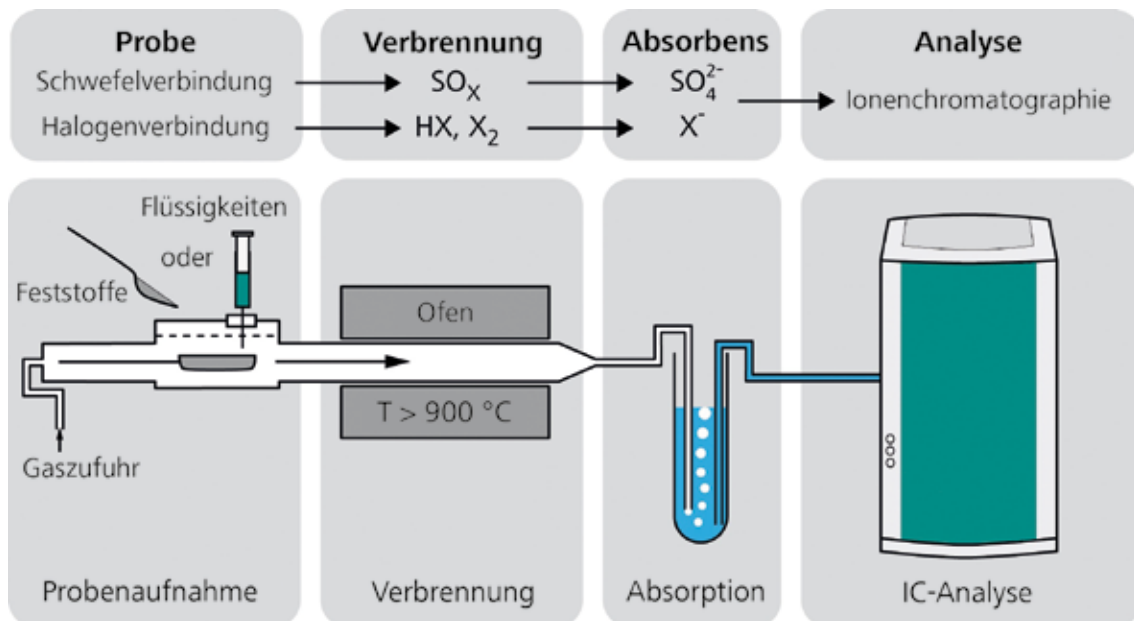
### Combustion Ion Chromatography

Die Verbrennung von schwefelhaltigen Kraftstoffen führt zur Emission von schädlichen Schwefeloxidemissionen in die Atmosphäre. Zudem beeinträchtigen hohe Schwefelkonzentrationen die Lagerstabilität und die Zündeigenschaften von Kraftstoffen. Schliesslich muss die Konzentration von Halogenen im Raffinerieprozess überwacht werden, um Korrosion vorzubeugen. All dies erfordert eine schnelle und zuverlässige Methode, um den Halogen- und Schwefelgehalt zu messen.

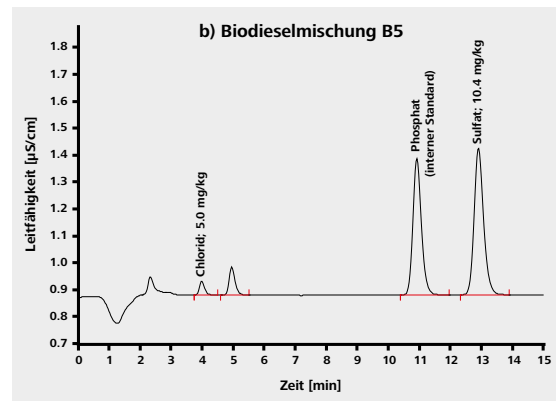
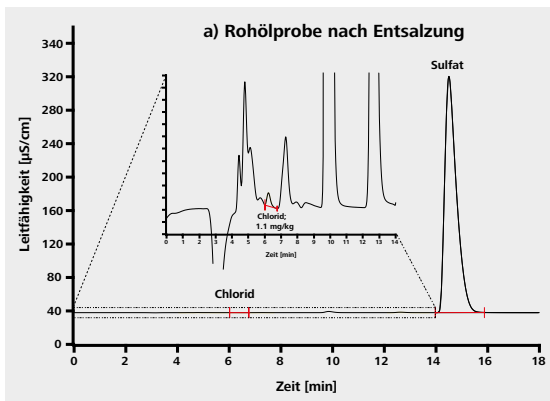
Die Combustion IC ermöglicht die Bestimmung von Schwefel- und Halogengehalten in brennbaren Feststoffen, flüssigen Medien sowie Gasen, indem die Methode Verbrennungsaufschluss (Pyrolyse) mit anschliessender Ionenchromatographie verbindet. Die Methode lässt sich vollständig automatisieren und zeichnet sich durch hohen Probendurchsatz, einen grossen Messbereich sowie hervorragende Präzision und Richtigkeit aus.



Das «Combustion Ion Chromatography»-System bestehend aus (v.l.n.r.): einem 930 Compact IC Flex, einem 920 Absorber Module, einem Combustion Module von Analytik Jena und dem Autosampler MMS 5000.



Schwefel- und Halogenverbindungen werden im Verbrennungsaufschluss (Pyrolyse) in Schwefeldioxid beziehungsweise in Halogenwasserstoff und elementare Halogene umgewandelt. Diese gasförmigen Verbrennungsprodukte werden in eine oxidierende Absorption geleitet und mittels der nachfolgenden Ionenchromatographie als Sulfat und Halogenid nachgewiesen.



Bestimmung des Schwefel- und Chlorgehalts mittels Combustion IC einer a) Rohölprobe nach Entsalzung und b) Biodieselmischung B5. Säule: Metrosep A Supp 5 - 150/4.0; Eluent: 3.2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1.0 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ , 0.7 mL/min; Säulentemperatur: 30 °C; Probenvolumen: 100  $\mu\text{L}$

# Voltammetrie

24

Die voltammetrische Spurenanalytik dient der Bestimmung von elektrochemisch aktiven Substanzen. Dies können anorganische oder organische Ionen, aber auch neutrale organische Verbindungen sein. Die Voltammetrie wird häufig zur Ergänzung und Validierung spektroskopischer Methoden eingesetzt und zeichnet sich durch geringen apparativen Aufwand, vergleichsweise geringe Investitions- und Betriebskosten, kurze Analysenzeiten sowie hohe Genauigkeit und Empfindlichkeit aus. Darüber hinaus kann die Voltammetrie – im Gegensatz zu den spektroskopischen Methoden – zwischen verschiedenen Oxidationsstufen von Metallionen oder zwischen freien und gebundenen Metallionen unterscheiden. Dies bezeichnet man als Speziationsanalytik.

### Breiter Anwendungsbereich

Voltammetrische Messungen können sowohl in wässrigen Lösungen als auch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Schwermetallbestimmungen erfolgen üblicherweise in wässrigen Lösungen nach Aufschluss der Probe.

Die Voltammetrie eignet sich insbesondere für Labors, in denen bei mittlerem Probendurchsatz nur einige wenige Parameter überwacht werden müssen. Sie wird häufig für spezielle Applikationen eingesetzt, die mit anderen Techniken nicht oder nur mit grossem Aufwand durchführbar sind.

### 884 Professional VA

Das 884 Professional VA ist ein flexibles Messgerät für genaue und empfindliche voltammetrische und polarographische Analysen. Durch Erweiterung des Geräts mit Dosinos und einem Probenwechsler lassen sich die Analysen einfach automatisieren. Die dazugehörige viva-Software erlaubt die individuelle Optimierung der Methoden.





### Einige Anwendungsbeispiele

#### Elementarer Schwefel in Benzin

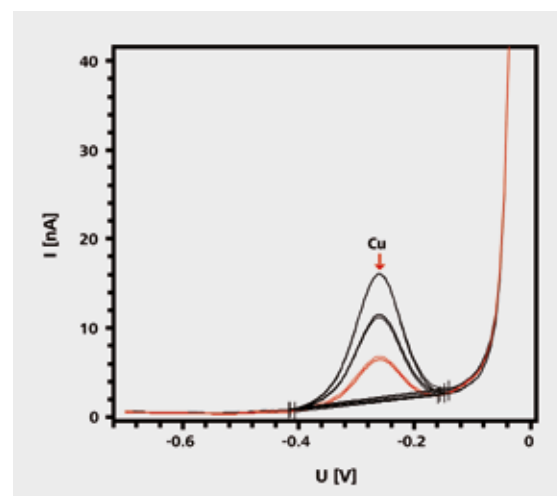
Der Gesamtschwefelgehalt in Mineralölprodukten ist in der Regel gesetzlich festgelegt und wird deshalb routinemässig überwacht. Daneben ist in manchen Fällen von Interesse, in welcher chemischen Form Schwefel vorliegt. Mit Hilfe der Voltammetrie kann der Anteil an elementarem Schwefel direkt und einfach bestimmt werden. Dies erlaubt Rückschlüsse auf den Einfluss des Benzins auf Korrosionsvorgänge zu ziehen, zum Beispiel betreffend Sensoren im Kraftstofftank.

#### Kupfer in Ethanol

Ethanol wird in zunehmendem Umfang als Mischkomponente für Benzin eingesetzt. Verunreinigungen können Probleme im Motor verursachen. Beispielsweise katalysieren Spuren von Kupfer die Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Als Folge können sich polymere Verbindungen bilden, die zu Ablagerungen und Verstopfungen im Kraftstoffsystem führen. Mit Hilfe der Voltammetrie kann Kupfer ohne Probenvorbereitung in reinem Ethanol oder Ethanol-Benzin-Mischungen (E85, 85 % Ethanol + 15 % Benzin) im Bereich von 2 µg/kg bis 500 µg/kg bestimmt werden.

#### Schwermetalle in petrochemischen Produkten

Die Bestimmung von Schwermetallen in petrochemischen Produkten mittels Voltammetrie erfolgt in der Regel nach Aufschluss. Typischerweise werden die Proben mit einem Mikrowellenaufschluss mineralisiert oder verbrannt. Alternativ können die Metallionen auch nach Extraktion mit einer Mineralsäure bestimmt werden.



Voltammetrische Bestimmung von Kupfer

## Korrosion – ein universelles Problem

Alle Industrien, die mit korrosionsanfälligen Materialien arbeiten, kämpfen mit dieser Form des elektrochemischen Zerfalls. Die Kontakt- und die Lochkorrosion sind dabei besonders problematisch: Ohne dass sie eine augenscheinliche Veränderung im betroffenen Material verursachen, beeinträchtigen sie die mechanischen Eigenschaften.

## Petrochemie – ein gefundenes Fressen für die Korrosion

Korrosion ist in der petrochemischen Industrie besonders in den Bereichen Produktion, Transport und Raffinerie verbreitet. Die chemische Zusammensetzung der Rohstoffe, hoher Druck und hohe Temperatur sowie der Einsatz von Salzwasser fördern die Korrosion.

## Elektrochemie in der Korrosionsforschung

Korrosion führt nicht nur zu erhöhten Produktionskosten, sondern ist auch stets eine Gefahr für Mensch und Maschine. Nur ein fundiertes Verständnis der Korrosionsprozesse hilft die Korrosion zu vermeiden. Da die Korrosion ein elektrochemischer Vorgang ist, wird sie am besten auch durch elektrochemische Methoden beschrie-

ben. Diese sind nicht nur in zahlreichen Fachpublikationen ausführlich dokumentiert, sondern auch in zahlreichen internationalen Normen beschrieben.

## Lineare Polarisations- und Impedanzspektroskopie

Sowohl für die angewandte als auch für die Grundlagenforschung bietet Metrohm Autolab eine vollständige Produktpalette an, mit denen die Korrosionseigenschaften von Materialien untersucht werden können. Allen Methoden gemeinsam ist, dass sie sich auf die Grenzfläche zwischen Material und korrosiver Umgebung beziehen und dass sie sich bequem an die jeweilige analytische Fragestellung anpassen lassen. Die Messgeräte von Metrohm Autolab nutzen verschiedene elektrochemische Methoden, allem voran die lineare Polarisations- und die Impedanzspektroskopie (EIS).

## Schnell, akkurat und normenkonform: PGSTAT204

Zusammen mit dem FRA32M Impedance Analyzer Module und der ASTM-konformen 1-L-Korrosionszelle ist der Autolab PGSTAT204 eine ausgezeichnete Wahl, um schnelle und akkurate Korrosionsmessungen durchzuführen.



Autolab PGSTAT204 und Korrosionszelle für die Korrosionsforschung



#### Kraftstoffe verändern das Korrosionsverhalten

Die Korrosionsbeständigkeit von Lagertanks, Prozessleitungen und Pipelines ist eine wichtige materialtechnische Voraussetzung für die Lagerung und den Transport von Kraftstoffen. Insbesondere an den kraftstoffführenden Materialien können erhebliche Schäden durch Spannungsrisskorrosion (stress corrosion cracking, SCC) und mikrobiell induzierte Korrosion (microbial-induced corrosion, MIC) auftreten. Zum Beispiel zeigt Biodiesel im Vergleich mit fossilen Kraftstoffen ein erhöhtes Korrosionspotential.

#### Die Material-Kraftstoff-Grenzfläche (Substratum)

Elektrochemische Methoden bieten die Möglichkeit, die Korrosionsresistenz von diversen Werkstoffen in Kraftstoffen auf einfache und komfortable Weise zu bestimmen. Der Autolab PGSTAT100N Potentiostat/Galvanostat in Verbindung mit dem FRA2 Impedance Analyzer Module ist ein leistungsstarkes Analysensystem mit vielen vorprogrammierten Methoden. So können die an der leitenden Material-Kraftstoff-Grenzfläche ablaufenden Korrosionsvorgänge mittels linearer Polarisation oder elektrochemischer Impedanzspektroskopie effektiv erfasst werden.



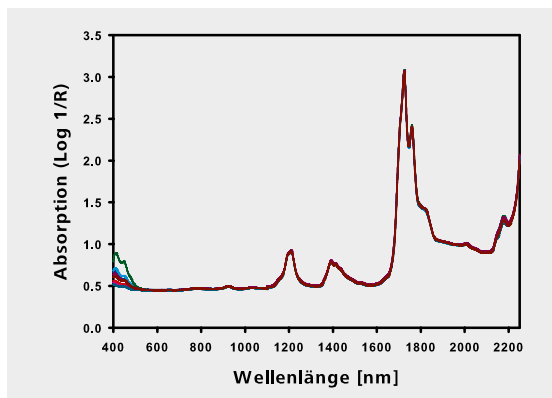
Der Autolab PGSTAT100N – ein Potentiostat/Galvanostat für elektrochemische Bestimmungen (max. 100 V Kompensationsspannung) in Matrices mit geringer Leitfähigkeit

# Nahinfrarotspektroskopie

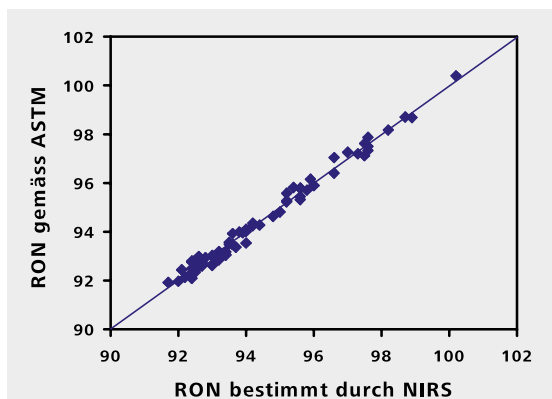
28

## NIRS – Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) basiert auf der Absorption von Strahlung durch Materie. Dabei werden Molekülschwingungen im Nahinfrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums (800–2500 nm) – also vom Ende des sichtbaren bis hin zum mittelinfraroten (MIR) Spektralbereich – angeregt. Die Hauptabsorptionsbanden der funktionalen Gruppen von chemischen Stoffen sind sehr ausgeprägt und liegen im MIR-Bereich. Dagegen befinden sich die Absorptionsbanden der Oberschwingungen und die Kombinationen der molekularen Grundschwingungen im NIR-Spektralbereich. Sie sind deutlich schwächer und erlauben eine direkte Messung ohne Probenvorbereitung. Dies ermöglicht tiefe Einblicke in die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Probe. Die stärksten Obertonabsorptionen im NIR-Bereich zeigen OH-, CH-, NH- und SH-Bindungen. Ein NIR-Spektrum ist das Ergebnis von zahlreichen sich überlagernden Absorptionsbanden; die Auswertung erfolgt daher über multivariate chemometrische Methoden.



NIR-Spektren einer Dieseldieselkraftstoffprobe



Kalibriermodell zur quantitativen Bestimmung der Research-Oktananzahl (RON). Aufgetragen ist die gemäss ASTM D2699 bestimmte RON gegenüber der mittels NIRS ermittelten RON.

## Vorteile der NIRS-Analytik in der Petrochemie

Seit Jahren wird die Nahinfrarotspektroskopie erfolgreich in Erdölraffinerien eingesetzt, wie das Beispiel der Überwachung von Mischprozessen (Blending) diverser Kraftstoffe zeigt. NIRS erfasst zahlreiche Parameter in einer einzigen Messung in weniger als einer Minute. Die Kostenersparnisse sind enorm. Weitere Vorteile liegen in:

- den kurzen Ansprechzeiten und der schnellen Qualitätskontrolle
- der verbesserten Produktqualität und Prozessoptimierung
- den geringeren Investitions-, Analysen- und Wartungskosten
- den genauen und präzisen Messergebnissen.

## Vom Labor in den Prozess

Konzentrierte sich der Einsatz der NIRS-Analytik anfänglich noch rein auf Offline-Bestimmungen im Labor, erkannte man mit zunehmender technischer Reife ihr Potenzial für den Einsatz im rauen Prozessumfeld – insbesondere für Online- und Inline-Überwachungen.



Der NIRS XDS Rapid Liquid Analyzer kann petrochemische Proben entweder offline im Labor oder atline analysieren. Die Messung erfolgt wahlweise in Küvetten oder Vials.

## Liveüberwachung mit NIRS-Prozessanalytoren

Im Prozess garantieren NIRS-Prozessanalytoren eine Echtzeitüberwachung des Probenstroms und ermöglichen so eine optimale Produktqualität.

## Robust und vielseitig

NIRS ist eine äusserst robuste und vielseitige Methode, die sich für alle Probentypen eignet, von klaren Lösungen über Suspensionen bis hin zu Feststoffen. Durch die Auswahl der geeigneten Glasfaserschnittstelle kann der Prozessanalyzer perfekt an die gewünschte Applikation angepasst werden. Zur Verfügung stehen Einzelbündel (SingleFiber), MicroBundle (Faserbündel) und DirectLight/NonContact.

**NIRS für die Optimierung von Raffinerieprozessen**

Um Rohöl und Erdgas zu den diversen petrochemischen Produkten zu veredeln, sind aufwändige Verfahren erforderlich, von der Rohöldestillation über das Cracken und Entschwefeln bis hin zum Reformieren. All diese Verfah-

ren sind auf die NIRS-Analytik angewiesen – sei es zur Kennzahlanalytik oder zur Aufklärung der Zusammensetzung von Petroprodukten.

Wo	Was																
<b>Rohöldestillation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• API-Grad<sup>1</sup></li> <li>• Dampfdruck nach Reid (RVP)</li> <li>• Dichte</li> <li>• PIANO<sup>2</sup></li> <li>• Destillation von Rohöl (TBP<sup>3</sup>)</li> </ul>																
<b>Cracken und Reformieren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• API-Grad</li> <li>• Dampfdruck nach Reid</li> <li>• PIANO</li> <li>• Siedeanalyse<sup>4</sup></li> </ul>																
<b>Schmieröl</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aromatengehalt</li> <li>• Dichte</li> <li>• Flammpunkt</li> <li>• Ölgehalt</li> <li>• PAK<sup>5</sup></li> <li>• Pourpoint</li> <li>• Siedeanalyse</li> <li>• Stickstoff</li> <li>• Viskosität</li> </ul>																
<b>Benzinmischungen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• API-Grad</li> <li>• Alkohole &amp; Ether (MTBE etc.)</li> <li>• Aromatengehalt</li> <li>• Benzolgehalt</li> <li>• Dampfdruck nach Reid</li> <li>• Dichte</li> <li>• Motor-Oktanzahl (MON)</li> <li>• Oktanindexzahl</li> <li>• Olefingehalt</li> <li>• Research-Oktanzahl (RON)</li> </ul>																
<b>Dieselmischungen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cetanzahl</li> <li>• Cloudpoint</li> <li>• Dichte</li> <li>• FAME<sup>6</sup>-Gehalt</li> <li>• Farbe</li> <li>• Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP)<sup>7</sup></li> <li>• Flammpunkt</li> <li>• Pourpoint</li> <li>• Siedepunkt</li> <li>• Spezifisches Gewicht</li> <li>• Viskosität</li> </ul>																
<b>Mobile Brennstoffanalytik «Vor-Ort-Prüfung»</b>	<table border="0"> <thead> <tr> <th colspan="2">Diesel</th> <th colspan="2">Benzin</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>• Cetanzahl</td> <td>• Flammpunkt</td> <td>• Alkohole &amp; Ether</td> <td>• Dichte</td> </tr> <tr> <td>• Dichte</td> <td>• Siedeanalyse</td> <td>• Aromaten</td> <td>• Olefine</td> </tr> <tr> <td>• FAME-Gehalt</td> <td>• Viskosität</td> <td>• BTX<sup>8</sup></td> <td>• Oktanzahl</td> </tr> </tbody> </table>	Diesel		Benzin		• Cetanzahl	• Flammpunkt	• Alkohole & Ether	• Dichte	• Dichte	• Siedeanalyse	• Aromaten	• Olefine	• FAME-Gehalt	• Viskosität	• BTX <sup>8</sup>	• Oktanzahl
Diesel		Benzin															
• Cetanzahl	• Flammpunkt	• Alkohole & Ether	• Dichte														
• Dichte	• Siedeanalyse	• Aromaten	• Olefine														
• FAME-Gehalt	• Viskosität	• BTX <sup>8</sup>	• Oktanzahl														

<sup>1</sup>Dichtegrad gemäss American Petroleum Institute (API)

<sup>2</sup>Paraffine, Isoparaffine, Aromaten, Naphtene oder Olefine

<sup>3</sup>True Boiling Point Destillation

<sup>4</sup>Sieverhalten nach ASTM D86: Verifizierung mittels NIRS

<sup>5</sup>Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

<sup>6</sup>Fettsäuremethylester (Fatty Acid Methyl Ester, FAME)

<sup>7</sup>Cold Filter Plugging Point

<sup>8</sup>Benzol, Toluol, Xylole

# Atline-, Online- und Inline-Analysensysteme von Metrohm Process Analytics

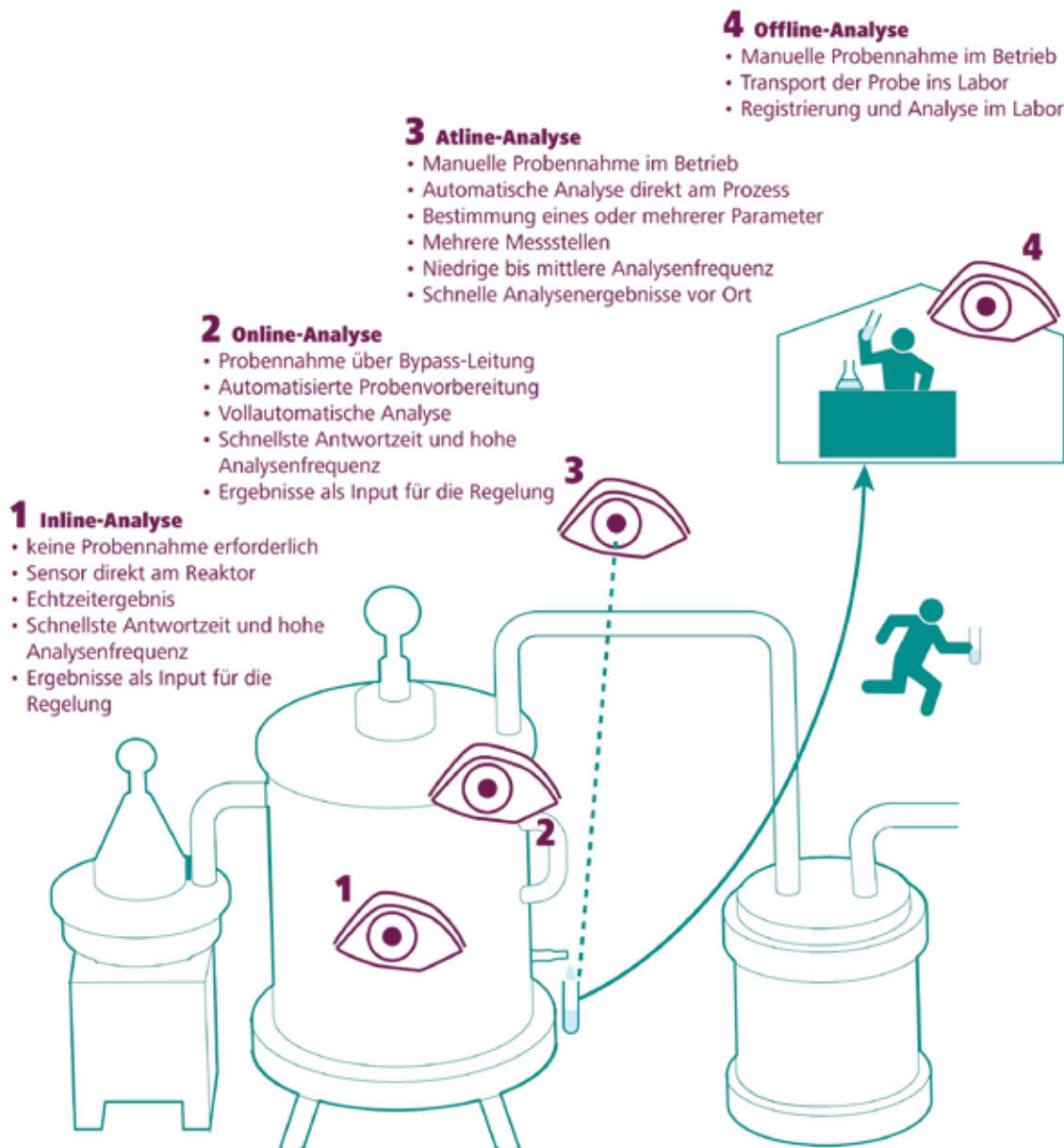
Atline-, Online- und Inline-Analysensysteme von Metrohm Process Analytics werden in den unterschiedlichsten Branchen für die Prozesskontrolle eingesetzt. Verlässliche Analyseergebnisse werden direkt im Prozess mit modernsten Methoden der Ionenanalytik und der Spektroskopie ermittelt: Messung von pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential und TOC sowie Titration, Karl-Fischer-Titration, Photometrie, Messung mit ionenselektiven Elektroden (dynamische Standardaddition), Ionenchromatographie, Voltammetrie und Nahinfrarotspektroskopie.

Metrohm Process Analytics ist Spezialist für die Inline-, Online- und Atline-Analytik und verfügt auf diesem

Gebiet über 40 Jahre Erfahrung. Wir bieten ein breites Programm von Prozessanalytoren und Probenvorbereitungssysteme für verschiedenste Applikationen in unterschiedlichsten Branchen.

## Metrohm Process Analytics – weltweit vertreten

Metrohm Process Analytics ist ein Unternehmen der Metrohm Gruppe und unterstützt Sie weltweit in 45 Ländern mit eigenen Niederlassungen. Unsere Spezialisten beraten Sie bei der Planung, projektieren Ihr massgeschneidertes Analysensystem, setzen es in Betrieb und unterstützen Sie im Routinebetrieb mit professionellen Wartungs- und Serviceleistungen (siehe Seiten 36–37).



# ADI 2045PL ProcessLab – Atline-Analytik direkt am Produktionsprozess

Der ADI 2045PL ProcessLab ist das Analysensystem für Routineanalytik im Betrieb direkt am Prozess. Die Probe wird vom Anlagenpersonal manuell genommen und dem ADI 2045PL zugeführt. Die Analyse – eines oder mehrerer Parameter – wird vom Anlagenfahrer oder einem PLS

gestartet und erfolgt vollautomatisch. So können verschiedene Proben von unterschiedlichen Prozessstufen oder -anlagen einfach, schnell und direkt im Betrieb analysiert werden. Die Bedienung am ProcessLab Manager ist übersichtlich und einfach gestaltet.

31



## Bestimmung der Säure- und Basenzahl

Der Bestimmung der Säure- und Basenzahl kommt im Rahmen der Qualitätskontrolle von Mineralölprodukten eine wesentliche Bedeutung zu. Die Säurezahl erfasst sauer reagierende Bestandteile als Summenparameter und ermöglicht Rückschlüsse auf die Korrosion von Anlagen- oder Motorenkomponenten. Mineralölprodukte mit hohen Basenzahlen bieten über einen längeren Zeitraum Schutz vor dem korrosiven Einfluss der entstehenden Säuren. Durch die Bestimmung der Summenparameter lassen sich auch Produktveränderungen während des Gebrauchs schnell und direkt erfassen.

Die Bestimmung der Säure- und Basenzahl erfolgt im ProcessLab automatisch mittels einer potentiometrischen Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Dank der Nähe zum Prozess liegen die entsprechenden Analysenwerte bereits innerhalb weniger Minuten vor.

## Herstellung von Standardgemischen mit definierter Oktanzahl

Die Oktanzahl ist ein Maß für die Klopfestigkeit von Benzin. Zur Bestimmung der Oktanzahl wird die Klopfestigkeit einer Benzinprobe im Vergleich zu Standardgemischen mit definierter Oktanzahl ermittelt. Die Standardgemische, bestehend aus n-Heptan, Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) und Toluol, müssen mit höchster Präzision und Richtigkeit hergestellt werden. Hierfür bietet sich ProcessLab mit seinen vielfältigen Möglichkeiten im Bereich des Liquid Handling an. Das automatische Herstellen von Verdünnungen und Verdünnungsreihen sowie das Zudosieren von weiteren Additiven ist ohne weiteres möglich. Die Herstellung der Testgemische ist exakt dokumentiert und der Report kann als Zertifikat dienen.

Gleichermassen lassen sich Standardgemische für die Bestimmung der Cetanzahl für Dieselkraftstoffe herstellen.

# Online- und Inline-Prozessanalytik: Nasschemie

32

## Online-Prozessanalytoren

In der (petro)chemischen Industrie ist eine fortlaufende Kontrolle des Produktionsprozesses, der Produktqualität und der Zusammensetzung der Abwasserströme von grösster Bedeutung. Mit den Online-Prozessanalytoren von Metrohm Process Analytics ist dies 24 Stunden am Tag und 7 Tage die Woche möglich. Die Analytoren werden direkt vor Ort, so nah wie möglich beim Prozess eingesetzt und arbeiten ohne jeglichen Bedieneingriff. Ihre Funktionsweise basiert auf nasschemischen Analysenverfahren wie Titration, Kolorimetrie oder Messungen mit ionenselektiven Elektroden. Analytoren von Metrohm Process Analytics stehen sowohl für die Bestimmungen von Einzelparametern im Probenstrom als auch für die Bestimmung von mehreren Parametern in komplexen Mehrfach-Probenströmen zur Verfügung.

## Wichtige Probennahme

In der Online-Analyse sind Probennahme und -vorbereitung mindestens ebenso wichtig wie der Analytator selbst. Metrohm Process Analytics verfügt in diesem Bereich über eine grosse Fachkompetenz und bietet auf die jeweilige Applikation zugeschnittene Probennahmesysteme an, zum Beispiel für die Entnahme von Proben aus Druckgefässen, das Filtrieren und Entgasen.

## Leistungsfähige Schnittstellen

Was nützt die beste Prozessanalyse ohne leistungsfähige Schnittstellen für den Datentransfer? Alle Analytoren sind mit digitalen sowie analogen Datenausgängen ausgestattet. Ergebnisse können beispielsweise via analoge 4–20-mA-Signale übertragen und Alarmer per digitale Ausgänge ausgelöst werden. Umgekehrt lassen sich digitale Eingänge für Remote-Start/Stop-Befehle nutzen.

## Explosionsschutz Systeme für die Petrochemie

Für die meisten Prozessumgebungen ist das IP66-NEMA4-Gehäuse der Analytoren ausreichend. In der petrochemischen Industrie erfordern einige Anwendungen jedoch den Einsatz explosionsgeschützter Systeme. Für diese Fälle ist der ADI 2045TI Ex proof Analyzer in einer explosionsgeschützten Version aus Edelstahl für die explosionsgefährdeten Zonen I und II nach den europäischen Explosionsschutzrichtlinien (ATEX) erhältlich.



ADI 2045TI Process Analyzer für die Online-Überwachung zahlreicher Parameter

Viele gängige petrochemische Laborverfahren lassen sich, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, leicht mit Hilfe der Online-Analysatoren realisieren:

### Wassergehalt

Ein sehr wichtiger Faktor in der Qualitätskontrolle der petrochemischen Industrie ist die Bestimmung des Wassergehalts der Produkte. Ein zu hoher Wassergehalt beeinträchtigt die Produktqualität. Wie im Labor ist die Karl-Fischer-Titration, speziell die Coulometrie, die Methode der Wahl zur Online-Bestimmung des Wassergehalts in Erdölprodukten.



Küvette für photometrische Bestimmungen

### Salz in Rohöl

Eine zu hohe Chloridkonzentration im Rohöl fördert die Korrosion in Raffinerieanlagen und vermindert die Wirksamkeit der eingesetzten Katalysatoren. Trotz des Einsatzes bewährter Entsalzungsanlagen ist eine Überwachung der Salzkonzentration zwecks Prozess- und Kostenkontrolle unumgänglich. Der speziell mit Hochleistungs-Probenaufgabeventilen ausgestattete ADI 2045TI Process Analyzer bestimmt den Salzgehalt mittels Leitfähigkeitsmessung oder Titration. Zwischen den einzelnen Messungen erfolgt jeweils eine Reinigung des Messgefäßes und eine Blindwertbestimmung. Die Analysatoren befinden sich dabei in explosionsgeschützten Gehäusen.



Probennahmesystem für die Wasserbestimmung in Kohlenwasserstoffen

### Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen

Schwefelwasserstoff und Mercaptane fördern die Korrosion und gefährden die Umwelt. Ihre Bestimmung in Ölprodukten erfolgt durch Titration mit Silbernitratlösung unter Verwendung einer Silberelektrode mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Überzug.

### 4-tert-Butylcatechol (TBC) in Styrol

Styrol polymerisiert schon bei Raumtemperatur und muss daher für Transport- und Lagerzwecke mit 10–15 mg/L 4-tert-Butylcatechol (TBC) stabilisiert werden. Die inhibierende Wirkung des TBCs stellt sich erst in Anwesenheit von Sauerstoff durch entstehende TBC-Oxidationsprodukte ein. Dies bedeutet, dass die TBC-Konzentration im Styrol stetig abnimmt. Der ADI 2045TI Process Analyzer stellt durch kontinuierliche TBC-Bestimmungen mittels Kolorimetrie sicher, dass die kritische TBC-Konzentration im Styrol nicht unterschritten wird.

# Online- und Inline-Prozessanalytik: NIRS

34

## NIRS – vom Labor in den Prozess

Mit fortschreitender technologischer Entwicklung hat sich NIRS immer mehr als Inprozess-Technologie etabliert. Noch vor einigen Jahrzehnten schreckte gerade die Fülle der in einem Spektrum vereinten Informationen viele Anwender ab: Die Spektren galten als unübersichtlich und waren mit klassischen Methoden schwer interpretierbar. Mit Aufkommen von leistungsfähigeren Rechnern änderte sich diese Einschätzung schlagartig und man erkannte das grosse Potenzial der NIR-Spektroskopie, insbesondere für Prozessanwendungen.

## Mehrere Parameter – mit nur einer Messung

NIRS ist heute eine robuste und extrem vielseitige Methode, die es ermöglicht, mit nur einer Messung in Echtzeit diverse Prozessparameter gleichzeitig zu überwachen. Dabei ermöglicht es die faseroptische Datenübertragung, Messgerät und Messstelle räumlich zu trennen – falls nötig sogar über Hunderte von Metern. Speziell in Umgebungen mit hohen Anforderungen an den Explosionsschutz, wie in der Petrochemie, ist dies von enormen Vorteil.

## Mehrere Messstellen – mit nur einem Gerät

Metrohm Prozessanalytoren sind wahre Multitasking-Talente: Mit nur einem Messgerät können 4 oder sogar 9 Messstellen gleichzeitig bedient werden (Multiplexing).

## NIRS: der Schlüssel zum Prozessverständnis

Um einen Prozess zu optimieren, muss man ihn verstehen. Dies setzt voraus, dass man so viel wie möglich über ihn erfährt, was hingegen nur möglich ist, wenn man sich mitten im Prozess befindet.

NIRS ist mittendrin. Über empfindliche Sensoren, die sich direkt am oder im Prozess befinden, ist alles in sekundenschnelle im Blick. Dies erspart aufwändige Endkontrollen. Zudem arbeitet NIRS zerstörungsfrei und kommt dazu ohne Probenvorbereitung aus.

## Liveübertragung aus dem Probenstrom

Aus der Prozesskontrolle in der Petrochemie ist NIRS nicht mehr wegzudenken. Zentrale Eigenschaften der Petroprodukte lassen sich direkt im Prozess verfolgen, ganz gleich ob Wassergehalt, Flammpunkt oder Filtrierbarkeitsgrenze. Gleiches gilt für die chemische Zusammensetzung des Petroprodukts während der Fraktionierung: vom Aromaten- über den Alkohol- und Ether- bis hin zum BTEX- oder FAME-Gehalt im Biodiesel, ist die Zusammensetzung in Sekunden bestimmbar.

Auch lassen sich wichtige Kennzahlen wie die Oktan-, Cetan- oder Hydroxylzahl bequem live verfolgen. Gleiches gilt für physikalische Parameter wie Dichte, Viskosität oder Dampfdruck.



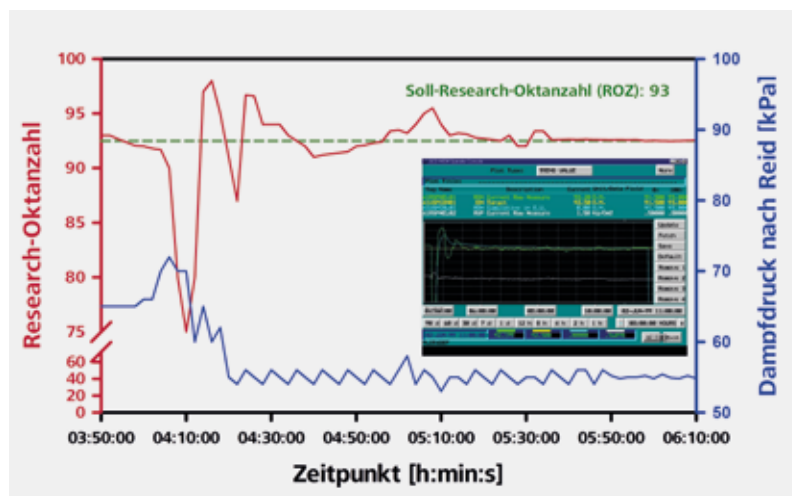
Der NIRS XDS Process Analyzer (links) und der NIRS Analyzer PRO erlauben sekundenschnelle Echtzeitanalysen aus Prozessströmen oder Batchreaktoren.



### Blending-Prozess: ein Kinderspiel mit NIRS

Im Blending-Prozess werden verschiedene Fraktionen der Rohöldestillation so miteinander gemischt, dass verkaufsfertige Diesel- oder Benzinsorten entstehen. Am wirtschaftlichsten erfolgt dies in Prozessanlagen, die online arbeiten und automatisiert werden können. Der Endpunkt des Blending-Prozesses zeigt sich am Erreichen der gewünschten Kraftstoffspezifikationen. Wichtige Kennzah-

len, die den Fortschritt des Blending-Prozesses anzeigen sind die Cetanzahl für Dieselmischungen und eine der Oktanzahlen für Ottokraftstoffgemische. Direkt im Prozess befindliche NIRS-Sensoren erlauben eine Steuerung des gesamten Prozesses und sorgen für eine hohe Qualität des Endproduktes. Parallel lassen sich je nach Anwendung weitere Parameter inline überwachen.



Prozessgrafik der mittels NIRS im Benzin-Blending-Prozess bestimmten Kontrollparameter Research-Oktanzahl (ROZ) und Dampfdruck nach Reid. Beide Parameter lassen sich gleichzeitig über die Liveansicht am Bedienpult – das ist der schwarz-grüne Ausschnitt in der Mitte der beiden Trendkurven – verfolgen.



## Metrohm Quality Service – Service, auf den Sie sich verlassen können

### Sichere Messergebnisse – ein Geräteleben lang

Die chemische Analytik begleitet die Petroindustrie von der Erdölförderung über die Aufbereitung in der Raffinerie bis zur Qualitätskontrolle der Endprodukte. Wer im chemischen Labor Verantwortung für die Korrektheit der Analysenergebnisse trägt, geht keine Kompromisse ein. Hier gilt: Fachmännisch installierte und in Betrieb genommene Systeme, die regelmässig gewartet werden, garantieren grösstmögliche Sicherheit.

Mit dem Leistungsangebot des Metrohm Quality Service sind Sie von Anfang an auf der sicheren Seite. Von der Installation über die Inbetriebnahme bis zur regelmässigen Wartung und – im Fall der Fälle – raschen Reparatur garantieren wir Ihnen präzise und richtige Messergebnisse.

### Metrohm Compliance Service

Vertrauen Sie dem Metrohm Compliance Service, wenn es um die professionelle Erstqualifizierung Ihrer Analysengeräte geht. Durch die Installation Qualification/Operational Qualification (IQ/OQ) oder einer Certified Installation (CI) sparen Sie Zeit und Kosten, indem wir das System gemäss Ihren Anforderungen konfigurieren und für eine schnelle und professionelle Inbetriebnahme sorgen.

Ferner werden im Rahmen von Anwendereinweisungen die Grundlagen für eine sichere und fehlerfreie Bedienung vermittelt. Der Metrohm Compliance Service beinhaltet zudem eine vollständige Dokumentation und garantiert die Konformität mit den gängigen Anforderungen im Qualitätsmanagement, wie beispielsweise GLP/GMP und ISO.



### Metrohm Quality Service

Der weltweite Metrohm Quality Service, insbesondere die planmässige und vorbeugende Wartung, verlängert die störungsfreie Lebens- und Betriebsdauer Ihrer Analysensysteme. Qualifizierte Servicetechniker mit Ausbildungsnachweis führen die Wartungsarbeiten durch. Sie

können zwischen verschiedenen Servicevertragstypen auswählen. Ein Vollservicevertrag beispielsweise bietet Ihnen optimale Sicherheit für ein sorgenfreies Arbeiten bei voller Kostenkontrolle und vollständig konformer Nachweisdokumentation.

Metrohm Quality Service	Kundennutzen
Metrohm Care Contracts	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geringe Ausfallzeiten durch vorbeugende Wartung</li> <li>• Budgetkontrolle und Einsparungen durch kostenlose oder kostenreduzierte Ersatz- und Verbrauchsmaterialien</li> <li>• Garantierte Reaktionszeiten und rasche Problembehebung vor Ort</li> <li>• Dokumentierte Gerätezertifizierung als ideale Vorbereitung auf Audits</li> </ul>
Metrohm Software Care	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Datensicherheit und maximale Systemperformance durch regelmässige und professionelle Softwarewartung</li> </ul>
Metrohm Compliance Service	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Massgeschneiderte Dienstleistungen und Dokumentation zur analytischen Instrumentenqualifizierung (AIQ)</li> <li>• Professionelle Inbetriebnahme (IQ/OQ oder Certified Installation) sowie Requalifizierung bzw. Rezertifizierung durch speziell geschulte Mitarbeiter</li> </ul>
Metrohm Remote Support	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schnelle Lösung von Software- und Applikationsfragen direkt am Arbeitsplatz</li> </ul>
Metrohm Dosing Test	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kalibrieren von Büretten (z. B. Dosier- und Wechseleinheiten) mit Zertifikat-erstellung</li> <li>• Genaue Messergebnisse</li> <li>• Nachweisdokumentation zur Einhaltung von Vorschriften und für problemlose Audits</li> </ul>
Metrohm Repair Service	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schnelle Wiederverfügbarkeit der Geräte dank dezentraler, weltweiter Reparaturwerkstätten und einer Zentralwerkstatt beim Hersteller</li> <li>• Nachhaltiger Reparaturerefolg durch hochqualifizierte Servicetechniker</li> <li>• Schnelle Problemlösung und Minimierung von Stillstandzeiten durch Notfalldienste und Expressreparaturen vor Ort</li> </ul>
Metrohm Spare Parts	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Weltweit verfügbare, von Metrohm in der Schweiz produzierte Originalersatzteile</li> <li>• Kurze Lieferzeiten durch Lagerhaltung in lokalen Vertretungen</li> <li>• Investitionssicherheit durch zehnjährige Ersatzteilgarantie nach Produktionsende</li> </ul>
Metrohm Application Support	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kostenloser Zugriff auf den Metrohm Application Finder (<a href="http://www.metrohm.com/applications/">www.metrohm.com/applications/</a>) mit mehr als 1800 Applikationen (Application Bulletins, Application Notes, Monographien, technische Poster und Fachartikel)</li> <li>• Schnelle und professionelle Lösung aller anfallenden Anwendungsfragen durch persönliche Beratung unserer Spezialisten per E-Mail, Telefon oder Remote Support</li> <li>• Unterstützung bei der Lösung komplexer Analysenprobleme sowie Methodenoptimierung vor Ort oder in unseren Applikationslabors</li> </ul>
Metrohm Training Programs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Basis- und Expertenschulungen, in den lokalen Vertretungen, in der Metrohm Academy oder aber direkt vor Ort</li> <li>• Effiziente und sichere Anwendung aller Analysenmethoden sowie Ergebnissicherheit durch kompetent geschulte Anwender</li> <li>• Schulungsnachweise und Zertifikate für problemlose Audits</li> </ul>

# Bestellinformationen

38

## Titration

2.848.3010	Oil Titrino plus
2.905.3010	Oil Titrande
2.916.3010	Oil Ti-Touch
2.859.1010	859 Titrotherm komplett mit <b>tiamo</b>
2.855.2010	Robotic TAN/TBN Analyzer
2.864.1130	Robotic Balance Sample Processor TAN/TBN
6.0229.010	Solvotrode easyClean, 1-m-Kabel
6.0229.020	Solvotrode easyClean, 2-m-Kabel
6.0430.100S	Ag-Titrode mit Ag <sub>2</sub> S Überzug
6.1115.000	Optrode
6.6040.00X	Applikationssammlung «Oil PAC»

## Wasserbestimmung nach Karl Fischer

### Coulometrische KF-Titration

2.831.0010	831 KF Coulometer inklusive Generatorelektrode mit Diaphragma und 728 Stirrer (Magnetrührer)
2.831.0110*	831 KF Coulometer inklusive Generatorelektrode ohne Diaphragma
2.756.0010	756 KF Coulometer mit eingebautem Drucker inklusive Generatorelektrode mit Diaphragma und 728 Stirrer (Magnetrührer)
2.756.0110*	756 KF Coulometer mit eingebautem Drucker inklusive Generatorelektrode ohne Diaphragma
2.851.0010	851 Titrande inklusive Generatorelektrode mit Diaphragma und 801 Stirrer
2.851.0110*	851 Titrande inklusive Generatorelektrode ohne Diaphragma
2.852.0050	852 Titrande inklusive Generatorelektrode mit Diaphragma und 801 Stirrer
2.852.0150*	852 Titrande inklusive Generatorelektrode ohne Diaphragma
2.899.0010	899 Coulometer mit eingebautem Rührer inklusive Generatorelektrode mit Diaphragma
2.899.0110	899 Coulometer mit eingebautem Rührer inklusive Generatorelektrode ohne Diaphragma
2.875.9020	875 KF Gas Analyzer mit TFT-Monitor (inkl. <b>tiamo</b> )
2.875.9050	875 KF Gas Analyzer ohne TFT-Monitor (inkl. <b>tiamo</b> ; Monitor und Tastatur werden benötigt)

\* Der Magnetrührer muss extra bestellt werden.

### Volumetrische KF-Titration

2.870.1010	870 Titrino plus komplett
2.890.0110	890 Titrande mit Touch Control
2.901.0010	901 Titrande inklusive Titrierzelle und Indikatorelektrode
2.915.0110	915 Ti-Touch mit eingebautem Rührer

### Probenvorbereitung

2.136.0100	Polytron PT 1300 D
2.860.0010	860 KF Thermoprep
2.874.0010	874 Oven Sample Processor
2.885.0010	885 Compact Oven Sample Changer
2.136.0200	KF Evaporator

## Oxidationsstabilität

2.893.0010	893 Professional Biodiesel Rancimat (230 V) inklusive Software und Zubehör
------------	--

## Ionenchromatographie

### Anionen und Kationen in «Produced Water»

2.930.2560	930 Compact IC Flex SeS/PP/Deg
2.930.2160	930 Compact IC Flex Deg
2.850.9010	IC Conductivity Detector (2 x)
2.919.0020	919 IC Autosampler plus

6.1006.430	Metrosep A Supp 4 - 250/4.0
6.1050.420	Metrosep C 4 - 150/4.0
6.2832.000	MSM Rotor A
6.2842.020	Adapter für Vario zu MSM und MSM-LC
6.6059.312	MagIC Net 3.1 Professional

#### **Anionen in Benzin-Ethanol-Mischungen**

2.940.1500	940 Professional IC Vario ONE/SeS/PP
2.850.9010	IC Conductivity Detector
2.858.0030	858 Professional Sample Processor – Pump – Injector
6.2041.390	Sample Rack 16 × 120 mL
6.2842.000	MSM-HC Rotor A
6.1006.630	Metrosep A Supp 7 - 250/4.0
6.1006.310	Metrosep A PCC 1 HC/4.0
6.6059.312	MagIC Net 3.1 Professional

#### **Optionen**

2.800.0010	800 Dosino
6.3032.210	Dosiereinheit 10 mL
6.5330.100	IC-Ausrüstung: Inline-Dialyse
6.5330.190	IC-Ausrüstung: Dosino Regeneration
6.5330.130	IC-Ausrüstung: Liquid Handling Station
6.2844.000	MSM-LC Rotor A
6.2842.200	MSM-HC Rotor C

#### **Combustion IC**

2.930.9010	Metrohm Combustion IC
6.1006.520	Metrosep A Supp 5 - 150/4.0

---

#### **Voltammetrie**

2.884.0110	884 Professional VA manual für die Multi-Mode-Elektrode
2.884.1110	884 Professional VA semiautomated für die Multi-Mode-Elektrode. Bestehend aus 884 Professional VA, Messkopf für MME und zwei 800 Dosinos.
MVA-22	Vollautomatisiertes Professional-VA-System. Bestehend aus 884 Professional VA, Messkopf für MME, 919 IC Autosampler plus für VA und zwei 800 Dosinos zur automatischen Zugabe von Hilfslösungen. Ermöglicht die automatische Bearbeitung von bis zu 28 Proben. Dieses System ist die optimale Lösung für die automatische Analyse kleiner Probenserien.
	Notwendiges Zubehör
6.5339.030	VA-Elektrodenkit mit Multi-Mode-Elektrode
6.6065.202	viva 2.0 Full

---

#### **Nahinfrarotspektroskopie – Labor, atline**

2.921.1410	NIRS XDS RapidLiquid Analyzer
2.921.0510	NIRS XDS Interactance Optiprobe Analyzer
2.921.1520	NIRS XDS Transmission Optiprobe Analyzer

#### **Nahinfrarotspektroskopie – Prozess**

2.928.0110	NIRS XDS Process Analyzer – Microbundle SinglePoint
2.928.1120	NIRS Analyzer PRO – FiberSystem

[petro.metrohm.com](http://petro.metrohm.com)

