
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8802560**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Inrichting en werkwijze voor de bepaling van het totale zwavelgehalte.**
- ⑤1 Int.Cl⁴.: G01N 30/00, C01B 17/16.
- ⑦1 Aanvrager: Messer Griesheim GmbH te Frankfort a.d. Main, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8802560.
- ②2 Ingediend 18 oktober 1988.
- ③2 Voorrang vanaf 21 oktober 1987.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3735599 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 mei 1989.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Inrichting en werkwijze voor de bepaling van het totale zwavelgehalte.

5

De uitvinding heeft betrekking op een inrichting en werkwijze voor het bepalen van het totale zwavelgehalte van chemische verbindingen volgens de aanhef van conclusie 1.

10 Een hoofddoel van de milieubescherming is het minimaal maken van de uitstoot van schadelijke stoffen. Zwaveldioxyde (SO₂) vormt een aanzienlijke fraktie van de uitstoot van schadelijke stoffen, welke oxyde bij verbrandingsprocessen van minerale olieprodukten, zoals stookolie, benzine, diesel, stookgas, ontstaat. Om deze uitstoot te beperken moet men brandstoffen met een zo laag mogelijk zwavelgehalte
15 toepassen. Hiervoor is het noodzakelijk deze brandstoffen met een snelle en gevoelige analysemethode continu op hun totale zwavelgehalte te onderzoeken.

Daartoe wordt als standaard-analysemethode de verbranding volgens Wickbold toegepast. Deze analysemethode is beschreven in de norm DIN-
20 EX 41. Voor het uitvoeren hiervan is dure chemische apparatuur noodzakelijk. Daarbij is de tijdsduur van meerdere uren voor een afzonderlijke analyse zeer nadelig. Het controleren van de analyse is duur en technisch oninteressant, aangezien de werkwijzeparameters zich na de lange tijdsduur sinds de analyse-uitvoering veranderd
25 kunnen hebben. De bewaking en sturing van reactieprocessen in petrochemische installaties ter bepaling van het totale zwavelgehalte is aldus niet mogelijk.

Aan de uitvinding ligt de opgave ten grondslag te voorzien in een analysewerkwijze, waarbij het totale zwavelgehalte snel en nauwkeurig
30 kan worden vastgesteld.

Uitgaande van de in de aanhef van conclusie 1 in aanmerking genomen stand van de techniek wordt deze opgave volgens de uitvinding opgelost door de in het kenmerkende deel van conclusie 1 aangegeven kenmerken.

35 Voordelige uitvoeringsvormen van de uitvinding zijn in de onderconclusies aanwezig.

Door de analysewerkwijze volgens de uitvinding kan men een analyse in ongeveer twee minuten uitvoeren. Daardoor is een snelle analyse-

• 8802560

opeenvolging en aldus een hoge monstertrekking mogelijk.

Voor de uitvinding zijn slechts zeer kleine monsterhoeveelheden in de grootte-orde van 1 microliter bij vloeibare monsters noodzakelijk. De dosering kan met de hand of door middel van een automatisch
5 monstertoevoersysteem plaatsvinden, waardoor de reproduceerbaarheid verder wordt verbeterd.

De analysewerkwijze volgens de uitvinding is door de verdergaande automatisering daarvan goed voor routinegebruik geschikt en kan ook door opgeleid bedieningspersoneel worden uitgevoerd.

10 Een verder voordeel is de onderste aantoonbaarheidsgrens van 0,3 mg S/kg monster. Dit stelt een aanzienlijke verbetering ten opzichte van de DIN-EN 41 voor, die een onderste aantoonbaarheidsgrens van ten minste 1 mg S/kg monster voorschrijft.

De uitvinding werkt volgens het principe van de reaktiegaschroma-
15 tografie. De specifieke aantoonbaarheid vindt plaats door een zwavelgevoelige vlamfotometerdetektor. Door de combinatie van katalytische reactie en gaschromatografische scheiding wordt het onbelemmerde bewijs (geen dwarsgevoeligheid) met de vlamfotometerde-
tektor mogelijk.

20 Het monster wordt na de volledige verdamping in een buisreaktor geleid, waarin alle zwavel-bevattende verbindingen van het monster katalytisch tot H_2S worden gehydrogeneerd. De koolwaterstoffen van het monster worden daarbij eveneens onder vorming ^{van} laagmoleculaire
komponenten gehydrogeneerd. Daarna wordt de ontstane zwavelwaterstof
25 gaschromatografisch afgescheiden en vlamfotometrisch bepaald.

In de tekeningen is een uitvoeringsvoorbeeld voorgesteld dat nader wordt beschreven.

Figuur 1 toont de opbouw van de analyse-inrichting voor gassen,

30 figuur 2 dezelfde inrichting met een afgiftesysteem voor onder druk vloeibaar gemaakte gassen, en

figuur 3 de analyse-inrichting met een afgiftesysteem voor vloeistoffen,

figuur 4 toont de buisreaktor in doorsnede,

35 figuur 5 toont het koppelingsstuk tussen scheidingskolom en detektor.

De analyse-inrichting bestaat uit de drie hoofdgroepen: afgifte-systeem 1, gaschromatograaf 2 met buisreaktor 13 en vlamfotometerde-
tektor 3.

. 8802560

Aan de gasdoseerklep 5 wordt via een verhitte PTFE-leiding 6 het gasvormige monstermengsel toegevoerd. De toepasbare chemische verbindingen kunnen van het organische of anorganische type zijn, in de combinaties van zwavel met de elementen van de IVe, Ve, VIe en VIIe hoofdgroepen van het Periodiek Systeem van de elementen. De monsters kunnen in de vorm van zuivere stoffen of in oplosmiddelen opgelost in de analyse-inrichting worden toegevoerd. Bijzonder geschikt is de uitvinding voor mengsels op het gebied van minerale olie en minerale olieprodukten.

Als draaggas voor het monstermengsel wordt waterstof toegepast. De toevoer vindt plaats via de leiding 4. Het niet noodzakelijke monstermengsel wordt via de leiding 8 afgevoerd.

Met 7 wordt een gasdoseerlus aangeduid. De gasdoseerklep 5 wordt met de hand of bij voorkeur door middel van een stappenmotor geschakeld.

Monsters van onder druk vloeibaar gemaakte gassen worden onder voorkoeling in de afgifte-inrichting 10 toegevoerd. Door de voorkoeling wordt een voortijdige verdamping van stoffen, die onder normale omstandigheden bij de afgifte in het twee-fasegebied aanwezig zijn, voorkomen. Met 4 is wederom de toevoer voor het draaggas, met 9 de monstertoevoerleiding en met 8 de leiding voor het afvoeren van het niet noodzakelijke monstermengsel aangeduid (figuur 2).

De dosering van vloeistoffen vindt met een doseerspuit 27 met de hand of automatisch onmiddellijk in de injecteur 12 plaats. Hierin wordt het vloeibare monster volledig en flashachtig verdampt. Het overtollige monstergas wordt via de leiding 12 afgevoerd. Het draaggas wordt via de leiding 4 in de injecteur toegevoerd. Via de kortste weg wordt het gasvormige monster in buisreaktor 13 ingevoerd.

De toevoer van de gasvormige monsters naar de injecteur 11 vindt via een capillair 25 plaats. Het capillair bestaat uit in de handel verkrijgbaar bekleed kwartsmateriaal. Om een dood volume te voorkomen steekt de capillair 25 zowel in de injecteur 11 als in de gasdoseerklep 5 naar binnen. Aan de injecteur 11 sluit zich via een T-stuk 19 de buisreaktor 13 aan. Het T-stuk 19 bestaat uit keramiek, bij voorkeur uit siliciumdioxide, aluminiumoxyde en magnesiumoxyde. Een voorkeurssamenstelling is 46% SiO₂, 16% Al₂O₃ en 17% MgO.

De buisreaktor 13 (figuur 4) is in een verwarmingsinrichting 14 ingebracht, die de reactiezone met een afwijking van circa $\pm 2^{\circ}\text{C}$ op

. 8802560

een temperatuur tussen 500°C en 1400°C vasthoudt. De reaktietemperatuur die de voorkeur heeft ligt in het bovenste gebied, bij voorkeur bij 1150°C. De verwarmingsinrichting is in hoofdoven 15 van de gaschromatograaf aangebracht. Deze bestaat bij voorkeur uit chamot-
5 testenen en een platinadraadverhittingssysteem, die door een metaalmantel zijn omgeven.

De buisreaktor 13 bestaat uit twee concentrisch aangebrachte buizen 16 en 18, waarbij de binnenbuis 16 tot dicht aan het einde van de buis 18 reikt. Om een wat stroming betreft gunstige en gelijkmatige omkering zonder verandering van de drukverhoudingen te bereiken is
10 de buis 18 aan dit uiteinde voorzien van een half kegelvormige afsluiting 17. De beide buizen 16, 18 zijn in een T-stuk 19 bevestigd. De buizen 16, 18 bestaan volgens de uitvinding in een zuiverheid van 99.8% uit aluminiumoxyde van het korundum-type (α - Al_2O_3).

Bij een voorkeursuitvoeringsvoorbeeld van de reaktor 13 met
15 concentrische buizen 16, 18 bedraagt de afstand tussen de buitenwand van de buis 16 en de binnenwand van de buis 18 0,5 tot 4 mm, het beste 0,8 tot 1,5 mm.

Het gasvormige monster komt door de inlaat 20 in de buisreaktor 13
20 binnen, stroomt eerst door de binnenbuis 16 en wordt dan in de buitenbuis 18 omgekeerd. In deze buis 18 stroomt het monster opwaarts in het T-stuk 19 en verlaat dit door de scheidingskolomaansluiting 21 aan de reaktoruitgang. Op de weg door de buisreaktor 13 vindt de katalytische reactie plaats, waarbij in het bijzonder door de grote
25 reaktie-oppervlakte en het materiaal volgens de uitvinding alle zwavelhoudende verbindingen volledig in zwavelwaterstof worden omgezet.

De scheidingskolom 22 is aan de scheidingskolomaansluiting 21 aan de reaktoruitgang aangesloten. Het gaat hierbij om een gepakte kolom,
30 waarmee de produkten uit de katalytische hydrogenering kunnen worden gescheiden. De scheidingskolom 22 wordt op een temperatuur van 80°C gehouden.

Aan de uitgang van de scheidingskolom 22 is een koppelstuk 23 aangebracht, van waaruit een capillair 24 naar de vlamfotometerdetektor 3 voert. Het koppelingsstuk 23 is met voordeel uit hetzelfde
35 materiaal als het T-stuk 19 gemaakt.

De analyse-inrichting volgens de uitvinding wordt door gravimetrisch verkregen ijkmonsters gekalibreerd. In het uitvoeringsvoor-

. 8802560

beeld wordt dimethylsulfide in benzeen voor de kalibratie benut.

In de kalibratiekromme wordt het piekvlak van het zwavelwaterstof tegen de hoeveelheid zwavel uitgezet. . Bij bekende dikte van het monster kan men aldus het totale zwavelgehalte aangeven.

5 Monsters met tot 1.000 mg S/kg kunnen nog direkt worden gedoseerd. Bij hogere gehalten moet men gedefinieerd verdunnen.

10 Bij een voorkeurswerkwijze voor het in bedrijf stellen van de analyse-inrichting volgens de uitvinding bedraagt de stroming van het gas in de reaktor 13 bij een vóordruk van circa 1.8 bar 25-60 ml/min., bij voorkeur 40-50 ml/min. De effectieve gemiddelde verblijftijd in de reaktor is hierbij 1,5-3,5 sekonden. bij voorkeur 2 tot 3 sekonden. De temperatuur in de reaktorruimte is 500 tot 1400°C. bij voorkeur 1150°C. bij een temperatuurtolerantie van $\pm 2^\circ\text{C}$.

. 8802560

CONCLUSIES.

1. Inrichting voor het bepalen van het totale zwavelgehalte van monsters uit chemische verbindingen door middel van gaschromatografische
5 afscheiding van de zwavel en de vlamfotometrische detektie daarvan, waarbij het monster voor de scheiding in een buisreaktor aan een katalytische reactie wordt onderworpen, waarbij alle zwavelhoudende verbindingen volledig in zwavelwaterstof (H_2S) worden omgezet, met het kenmerk, dat de uit een afzonderlijke buis of uit concentrische buizen (16, 18) bestaande buisreaktor (13) uit aluminiumoxyde
10 met een zuiverheid van ten minste 99,8% van het type korundum ($\alpha-Al_2O_3$) bestaat.
2. Inrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het T-stuk (19) dat de inlaat en uitlaat van de buisreaktor vormt bestaat
15 uit een glaskeramiek op basis van siliciumdioxiede, aluminiumoxyde en magnesiumoxyde.
3. Inrichting volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het capillair (25) in het gasdoseerventiel (5) respectievelijk in de afgifte-inrichting (10) naar binnen steekt.
- 20 4. Inrichting volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat in de gasdoseerleiding een temperatuurmeetinrichting, in de gasdoseerleiding een drukmeetinrichting is aangebracht.
5. Inrichting volgens één van de conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de afstand tussen de concentrisch aangebrachte reaktorbuizen 0,5-
25 4 mm, bij voorkeur 0,8-1,5 mm bedraagt.
6. Werkwijze voor het in bedrijf stellen van de inrichting volgens één van de conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de gasstroom in de reaktor (13) bij een voordruk van circa 1,8 bar 25-60 ml/min., bij voorkeur 40-50 ml/min. bedraagt.
- 30 7. Werkwijze voor het in bedrijf stellen van de inrichting volgens één van de conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de gemiddelde verblijftijd van het gas in de reaktor (13) bij een voordruk van circa 1,8 bar 1,5-3,5 seconden, bij voorkeur 2 tot 3 seconden, bedraagt.
- 35 8. Inrichting volgens één van de conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de temperatuur in de reaktieruimte 500 tot 1400°C, bij voorkeur circa 1150°C bedraagt, bij een temperatuurtolerantie van $\pm 2^\circ C$.

. 8802560

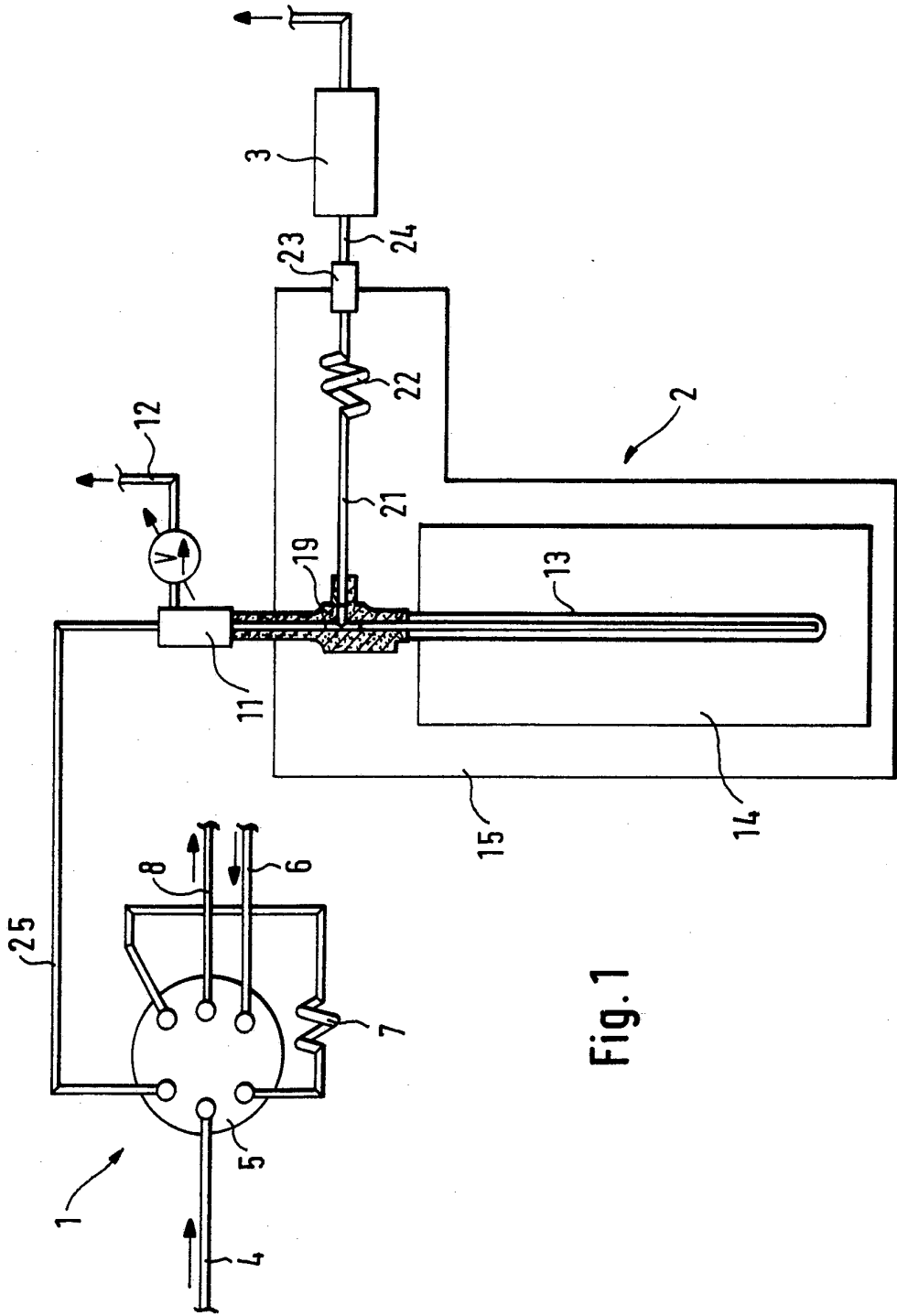


Fig. 1

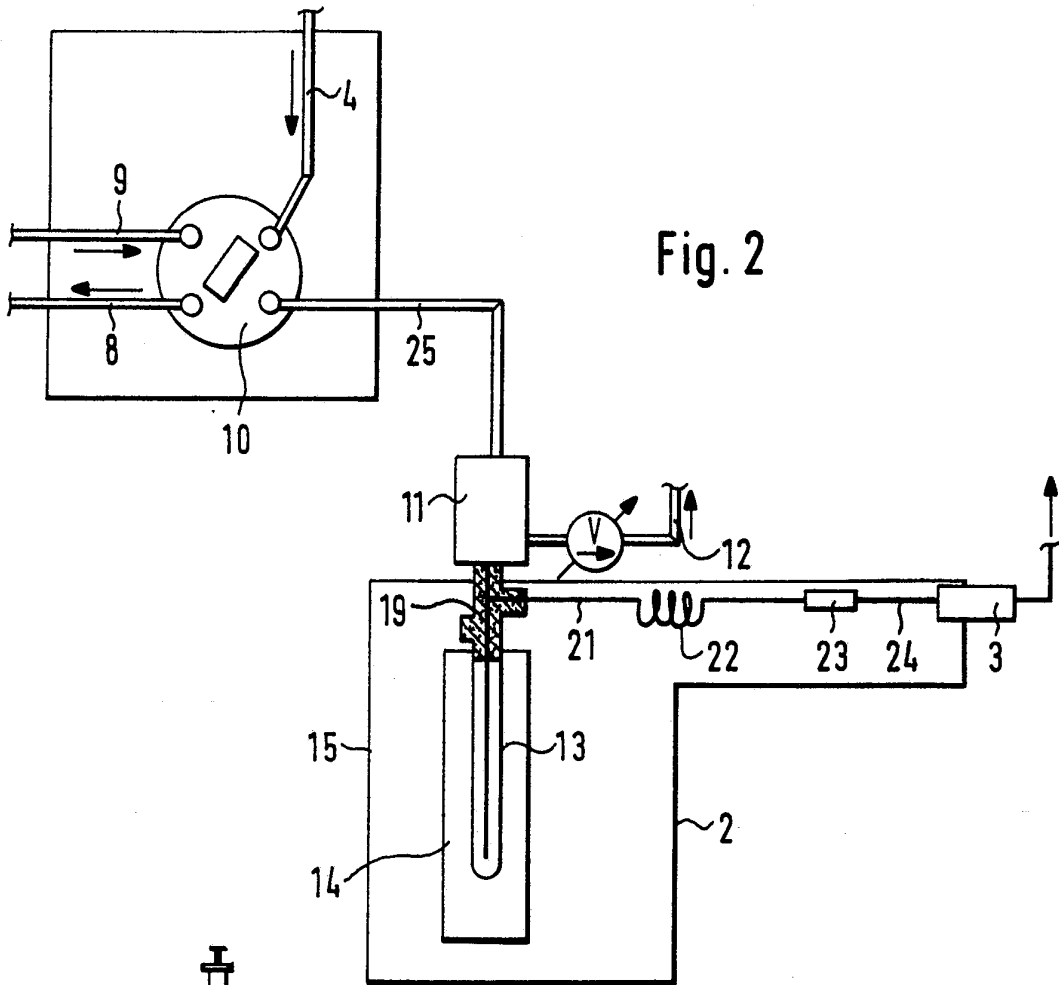


Fig. 2

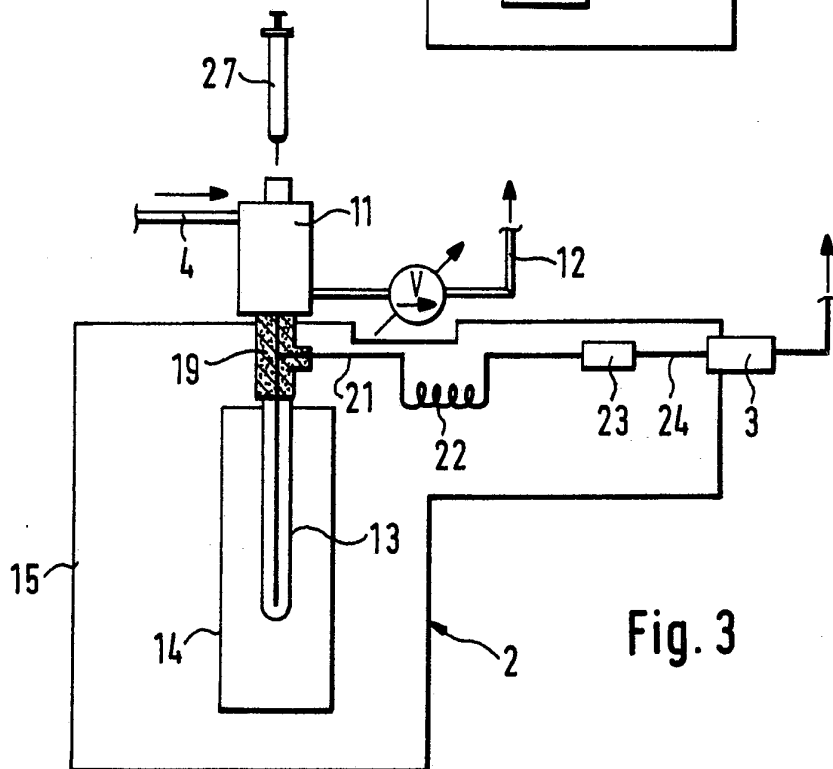


Fig. 3

8802560

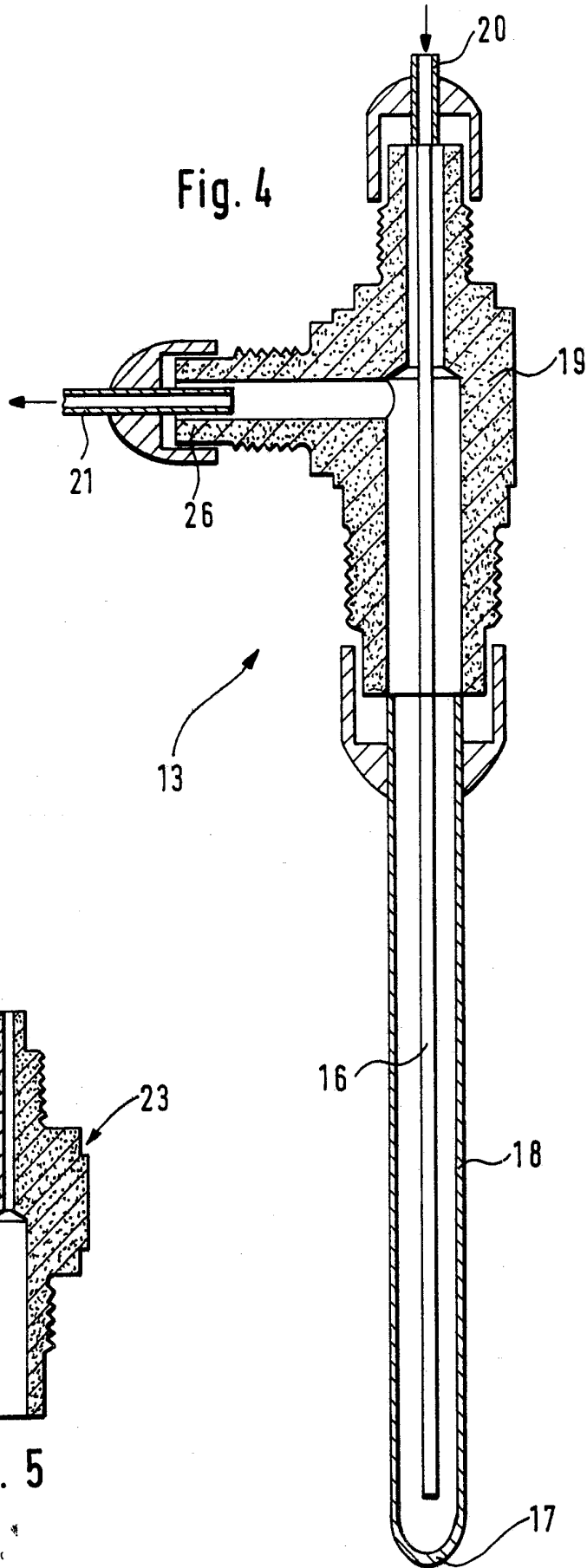


Fig. 5

Fig. 4

8802560