(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 94 308 T5** 2006.08.17

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/042385**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **103 94 308.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR03/03222**
(86) PCT-Anmeldetag: **29.10.2003**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **21.05.2004**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **17.08.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***G01N 33/28*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
02/13577 **30.10.2002** **FR**

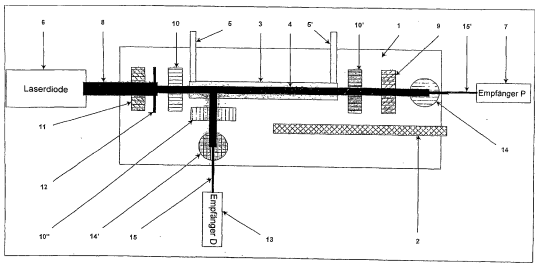
(71) Anmelder:
I.S.L. Zl. Verson, Verson, FR

(74) Vertreter:
Patentanwälte Otte & Jakelski, 71229 Leonberg

(72) Erfinder:
Cleris, Hervé, 14220 Curey sur Orne, FR; Lara, Olivier, Jaunay-Clan, FR

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Bestimmung des Punkts des Verschwindens der Kristalle in Erölerzeugnissen und Vorrichtung zum Einsatz dieses Verfahrens**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Bestimmung des Punkts des Verschwindens der Kristalle in Erdölerzeugnissen, insbesondere in für die Luftfahrt bestimmten Kerosinen in einem Temperaturbereich von etwa –5 bis –120°C, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
– Ein Lasersender (6) sowie ein zugeordneter longitudinaler optischer Empfänger (7) werden zu beiden Seiten einer im Wesentlichen horizontalen, röhrenförmigen Messzelle (4) montiert, die in einer kryostatischen Kammer (1) angeordnet ist, die mit einem Temperaturfühler (2) versehen ist, der mit Kühl- und Temperaturregelungsorganen verbunden ist, so dass das vom Lasersender (6) ausgesendete optische Bündel (8) auf die Längsachse der Messzelle (4) und auf den longitudinalen optischen Empfänger (7) ausgerichtet ist,
– der Temperaturfühler (2), die Kühl- und Temperaturregelungsorgane sowie der longitudinale optische Empfänger (7) werden mit programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden,
– eine Blende (12) wird direkt stromabwärts vom Lasersender (6) montiert, so dass das von diesem ausgesendete optische Bündel (8) ausreichend dünn ist, um jede...



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Punkts des Verschwindens der Kristalle in Erdölerzeugnissen, insbesondere in für die Luftfahrt bestimmten Kerosinen in einem Temperaturbereich von etwa –5 bis –120°C.

[0002] Der Punkt des Verschwindens der Kristalle ist als die Temperatur definiert, bei der die letzten Kristalle in einer vorher kristallisierten Probe im Lauf eines schrittweisen Temperaturanstiegs verschwinden.

[0003] Es existieren verschiedene Normen, welche die Bedingungen für den Erhalt des Punkts des Verschwindens der Kristalle definieren; dieser ist für Spezialisten im Bereich der Luftfahrt von ganz besonderem Interesse, da er es ermöglicht, die Zeit zu bestimmen, während der ein Flugzeug in einer gegebenen großen Höhe bleiben kann, ohne dass die Gefahr eines Verschlusses der Treibstoffübertragungsleitungen und der Filter besteht.

[0004] Darüber hinaus ermöglicht es der Wert des Punkts des Verschwindens der Kristalle zu wissen, ob ein Kerosin rein oder durch Dieselöl verunreinigt ist.

Stand der Technik

[0005] Es gibt derzeit auf dem Markt verschiedene Apparate, die es ermöglichen, den Punkt des Verschwindens der Kristalle in Proben von Erdölerzeugnissen zu bestimmen.

[0006] Unter diesen Apparaten sind beispielsweise die von der Gesellschaft ISL unter den Bezeichnungen FZP 5 Gs und FZP 5 G vertriebenen Apparate zu nennen, die vollkommen automatisierte Apparate sind, die in Anwendung der Normen ASTM D 2386, IP 468 und ISO 3013 funktionieren.

[0007] Das Prinzip solcher Apparate besteht auf schematische Weise darin, ein von einer Diode ausgesendetes Lichtbündel durch eine Messzelle zu schicken, welche die zu analysierende Probe enthält und in einer kryostatischen Kammer angeordnet ist, die mit einem Temperaturfühler ausgestattet ist, der mit Kühl- und Temperaturregelungsorganen verbunden ist, und die Lichtstärke zu ermitteln, die von einem auf den Infrarotsender ausgerichteten optischen Empfänger über die Messzelle, welche die zu analysierenden Proben enthält, empfangen wird.

[0008] Zur Durchführung dieses Tests wird die Temperatur der kryostatischen Kammer schrittweise gesenkt, bis der optische Detektor kein Licht mehr empfängt, was bedeutet, dass die Probe vollständig kristallisiert ist, anschließend wird die Temperatur wieder schrittweise erhöht, wobei gleichzeitig die Kurve aufgezeichnet wird, welche die Veränderungen der vom optischen Empfänger empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt.

[0009] Wenn die letzten Kristalle in der Probe verschwunden sind, ist in dieser Kurve ein Einbruch zu beobachten, der dem Punkt des Verschwindens der Kristalle entspricht, gefolgt von einer Stufe.

[0010] Ein solcher Apparat weist den Vorteil auf, kompakt und automatisch zu sein, d.h. perfekt reproduzierbare Ergebnisse liefern zu können, ohne von der Geschicklichkeit eines Bedieners abhängig zu sein.

[0011] Er besitzt jedoch den Nachteil, eine Empfindlichkeit aufzuweisen, die sich in bestimmten Fällen als ungenügend erweisen kann, insbesondere wenn versucht wird, den Punkt des Verschwindens der Kristalle in einem Kerosin zu bestimmen, das durch einen geringen Anteil an Dieselöl verschmutzt ist.

[0012] In Gegenwart von Dieselöl erhöht sich nämlich der Punkt des Verschwindens der Kristalle in einer Kerosinprobe beträchtlich: Im Fall einer Probe, die einige % Dieselöl enthält, weist die Kurve, welche die Veränderungen der von dem optischen Detektor empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, einen ausreichend deutlichen Einbruch auf, um den Punkt des Verschwindens der Kristalle zu bestimmen und um in der Folge durch einen Vergleich mit dem Punkt des Verschwindens der Kristalle in reinem Kerosin den Anteil an Dieselöl zu bestimmen.

[0013] Im Fall einer Verunreinigung geringeren Ausmaßes hingegen rundet sich die Kurve und weist keinen deutlichen Einbruch mehr auf, so dass es nicht mehr möglich ist, den Punkt des Verschwindens der Kristalle zu bestimmen.

[0014] Ein anderer Apparat, der für die Bestimmung des Punkt des Verschwindens der Kristalle geeignet ist, ist im Patent US-5 088 833 beschrieben.

[0015] Das Prinzip dieses Apparats, der gemäß der Norm ASTM D 5972 funktioniert, besteht auf schematische Weise darin, eine Mikroprobe des zu analysierenden Erzeugnisses in eine Schale einzubringen, deren Boden durch einen Spiegel gebildet wird, der durch Peltier-Elemente gekühlt wird, und diese Probe schrittweise bis zu ihrer Kristallisation abzukühlen, bevor sie wieder schrittweise erwärmt wird.

[0016] Während dieses Versuchs wird die zu analysierende Probe durch ein Lichtbündel beleuchtet, dessen Einfall so gewählt wird, dass das am Spiegel reflektierte Bündel einen über diesem Letztgenannten angeordneten optischen Detektor nicht erreicht.

[0017] Wenn Kristalle in der Probe vorhanden sind, streuen sie das ausgesendete Licht auf zufällige Weise, wobei in der Folge ein Teil dieses Lichts von dem optischen Detektor empfangen wird.

[0018] Folglich können das Auftreten und das Verschwinden der Kristalle durch die Analyse des durch den optischen Empfänger empfangenen Signals festgestellt werden, das in Abwesenheit von Kristallen null ist und mit dem Auftreten von Kristallen in der Probe zunimmt.

[0019] Dieser Apparat besitzt den Vorteil, eine ausreichende Empfindlichkeit aufzuweisen, um den Nachweis einer sehr geringen Menge an Dieselöl in einem Kerosin zu ermöglichen. Seine Anwendung ist jedoch wenig praktisch, und die erzielten Ergebnisse hängen in einem großen Ausmaß von der Geschicklichkeit des Bedieners ab.

Aufgabenstellung

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Bestimmung des Punktes des Verschwindens der Kristalle in Erdölerzeugnissen, insbesondere in für die Luftfahrt bestimmten Kerosinen zu schaffen, das in der Lage ist, diesen Mängeln abzuhelfen.

[0021] Gemäß der Erfindung ist dieses Verfahren durch die folgenden Schritte gekennzeichnet:

– Ein Lasersender sowie ein zugeordneter longitudinaler optischer Empfänger werden zu beiden Seiten einer im Wesentlichen horizontalen, röhrenförmigen Messzelle montiert, die in einer kryostatischen Kammer angeordnet ist, die mit einem Temperaturfühler versehen ist, der mit Kühl- und Temperaturregelungsorganen verbunden ist, so dass das von dem Lasersender ausgesendete optische Bündel auf die Längsachse der Messzelle und auf den longitudinalen optischen Empfänger ausgerichtet ist,

– der Temperaturfühler, die Kühl- und Temperaturregelungsorgane sowie der longitudinale optische Empfänger werden mit programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden,

– eine Blende wird direkt stromabwärts vom Lasersender montiert, so dass das von diesem ausgesendete optische Bündel ausreichend dünn ist, um jede Reflexion an den Wänden der Messzelle auszuschließen,

– stromaufwärts vom longitudinalen optischen Empfänger wird ein Polarisator montiert, der so eingestellt ist, dass das direkt vom Lasersender ausgesendete optische Bündel nicht übertragen werden kann,

– die zu analysierende Probe wird in die Messzelle eingeführt,

– der Lasersender und der zugeordnete longitudinale optische Empfänger werden so angeschlossen, dass ein optisches Bündel durch die zu analysierende Probe geschickt werden kann, und die vom longitudinalen optischen Empfänger empfangene Lichtstärke wird aufgezeichnet,

– die Temperatur der kryostatischen Kammer wird schrittweise bis zur Temperatur des Endes der Kristallisation der zu analysierenden Probe oder zum Opazitätspunkt gesenkt, anschließend wird die Temperatur dieser Kammer neuerlich schrittweise erhöht, wobei gleichzeitig die Kurve, welche die Veränderungen der vom optischen Empfänger empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, oder Detektionskurve aufgezeichnet wird, und

– es wird der Punkt des Verschwindens der Kristalle ausgehend von dieser Kurve bestimmt.

[0022] Dieses Verfahren zeichnet sich daher im Wesentlichen durch die Verwendung eines Bündels polarisierten Lichts aus, so dass der longitudinale optische Empfänger in Abwesenheit von Kristallen keinerlei Licht empfängt, wohingegen eine bestimmte Lichtmenge zu diesem Empfänger übertragen wird, sobald Kristalle in der zu analysierenden Probe auftreten; tatsächlich ist den Fachleuten gut bekannt, dass die Kristalle die Polarisationsrichtung des Lichts verändern.

[0023] Ein solches Verfahren kann selbstverständlich nur in Abwesenheit jeglicher Reflexion an den Wänden der Messzelle funktionieren; folglich ist der Zustand der Oberfläche dieser Zelle gleichgültig, es ist jedoch unbedingt notwendig, dass der Querschnitt des Bündels, das diese durchquert, durch die Blende ausreichend verkleinert wird.

[0024] Gemäß der Erfindung konnte nachgewiesen werden, dass der Durchmesser der Blende vorzugsweise die Größenordnung von 1 bis 1,5 mm aufweisen muss, da diesseits von 1 mm die Gefahr einer Beugung in diesem Bereich bestehen kann.

[0025] Um eine optimale Empfindlichkeit des Empfängers zu erhalten, kann darüber hinaus die Wellenlänge des Laserstrahls vorteilhafterweise in der Größenordnung von 650 Nanometern liegen.

[0026] Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung wird in der Nähe der Messzelle im stromaufwärtigen Teil dieser auch ein seitlicher optischer Empfänger montiert, der mit dem vom Lasersender ausgesendeten optischen Bündel sowie mit den programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden ist.

[0027] Der seitliche optische Empfänger empfängt in Abwesenheit von Kristallen keinerlei Licht, da die zu analysierende Probe in diesem Fall vollkommen transparent ist, sobald Kristalle in dieser auftreten, empfängt er jedoch gestreutes Licht.

[0028] Während der Dauer eines Tests wird auf diese Weise auch die Kurve, welche die Veränderungen der vom seitlichen optischen Empfänger empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, oder Opazitätskurve aufgezeichnet, und unter Verwendung dieser Kurve wird die Temperatur des Endes der Kristallisation der zu analysierenden Probe oder der Opazitätspunkt bestimmt, d.h. die Temperatur, ab der die Richtung der Temperaturveränderung umgekehrt werden muss.

[0029] In der Folge besteht die Funktion des seitlichen optischen Empfängers darin, das Verfahren zu steuern.

[0030] Genauer gesagt empfangen die beiden Detektoren zu Beginn des Tests keinerlei Licht.

[0031] Im Lauf der Abkühlung erscheinen erste Kristalle, welche die Polarisation des vom Lasersender ausgesendeten Lichts verändern, und auf diese Weise kann eine bestimmte Lichtmenge den Polarisator durchqueren und den longitudinalen optischen Empfänger erreichen.

[0032] Wenn die Menge der Kristalle in der zu analysierenden Probe erheblich wird, trübt sich diese und ruft so eine Streuung des Lichts hervor, von dem ein Teil den transversalen optischen Empfänger erreicht.

[0033] Wenn die Trübung sehr stark wird, kann das vom Lasersender ausgesendete Bündel nicht mehr zum Polarisator gelangen, wodurch die vom longitudinalen optischen Detektor empfangene Lichtstärke sinkt.

[0034] Der Opazitätspunkt ist erreicht, wenn die vom seitlichen optischen Empfänger empfangene Lichtstärke steigt, während die vom longitudinalen optischen Empfänger empfangene Lichtstärke sinkt.

[0035] Wenn der Opazitätspunkt erreicht ist, wird die Temperatur der kryostatischen Kammer schrittweise erhöht, um den Wert des Punkts des Verschwindens der Kristalle in der Probe in der Ermittlungskurve zu bestimmen.

[0036] Im Lauf dieser Erhöhung steigt die vom longitudinalen optischen Empfänger empfangene Lichtstärke ab dem Zeitpunkt, in dem die Probe ausreichend transparent wird, damit das vom Lasersender ausgesendete Bündel den Polarisator erreichen kann, anschließend sinkt sie wieder, wenn die ersten Kristalle verschwinden.

[0037] Der Punkt, ab dem der longitudinale optische Empfänger keinerlei Licht mehr empfängt, entspricht dem gesuchten Punkt des Verschwindens der Kristalle.

[0038] Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung, die den Einsatz des oben erwähnten Verfahrens ermöglicht.

[0039] Gemäß der Erfindung ist diese Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass sie umfasst:

– eine kryostatische Kammer, die mit einem Temperaturfühler versehen ist, der mit Kühl- und Temperaturregelungsorganen verbunden ist,
– ein im Wesentlichen U-förmiges Messrohr, das im inneren Teil der kryostatischen Kammer montiert ist und dessen im Wesentlichen horizontaler mittlerer Ast die Messzelle bildet, während die seitlichen Äste die Einführung der zu analysierenden Probe in diese Zelle sowie ihre Entfernung ermöglichen,
– einen Lasersender und einen zugeordneten longitudinalen optischen Empfänger, die zu beiden Seiten der Messzelle entlang deren Längsachse ausgerichtet sind,
– eine direkt stromabwärts vom Lasersender montierte Blende,
– einen stromaufwärts vom longitudinalen optischen Empfänger montierten Polarisator und
– programmierbare Rechen- und Anzeigemittel, die mit dem Temperaturfühler, mit den Kühl- und Temperaturregelungsorganen sowie mit dem longitudinalen optischen Empfänger verbunden sind.

[0040] In Anbetracht dieser Konfiguration bestehen die einzigen manuellen Vorgänge, die für die Durchführung eines Tests ausgeführt werden müssen, darin, die zu analysierende Probe mittels einer Spritze in die Messzelle einzuführen und den Lasersender, den zugeordneten longitudinalen optischen Empfänger sowie die Kühl- und Temperaturregelungsorgane anzuschließen.

[0041] Der Test wird anschließend automatisch unter der Kontrolle der vorher in Abhängigkeit von der einzuhaltenden Norm programmierten Rechen- und Anzeigemittel ausgeführt, welche in Abhängigkeit von den Informationen, die ihnen vom Temperaturfühler übermittelt werden, die Kühl- und Temperaturregelungsorgane steuern und gleichzeitig in Abhängigkeit von den Informationen, die ihnen vom longitudinalen optischen Empfänger übermittelt werden, die Ermittlungskurve erstellen.

[0042] Gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung umfasst die Vorrichtung einen seitlichen optischen Empfänger, der in der Nähe der Messzelle in deren stromaufwärtigem Teil montiert ist und mit den programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden ist.

[0043] Gemäß diesem Merkmal erstellen die programmierbaren Rechen- und Anzeigemittel ausgehend von den Informationen, die ihnen vom seitlichen optischen Empfänger übermittelt werden, die Opazi-

tätskurve, und sie verwenden diese Kurve, um die Kühl- und Temperaturregelungsorgane und in der Folge die Temperaturveränderungen in der kryostatischen Kammer automatisch zu steuern.

[0044] Gemäß der Erfindung wird die Lichtstärke zu den optischen Empfängern durch Lichtleiter übertragen, die vorzugsweise mit Linsen zusammenarbeiten, die in der Lage sind, das optische Bündel zu konzentrieren.

[0045] Diese Linsen können vorteilhafterweise durch Glaskugeln mit einem Durchmesser von 5 bis 8 mm gebildet werden, die in der optischen Achse angeordnet sind.

[0046] Die Lichtleiter werden ihrerseits durch Fasern gebildet, die in der Brennpunktsebene der Linse angeordnet sind.

[0047] Gemäß einem anderen Merkmal der Erfindung wird das Messrohr durch ein metallisches Element gebildet, das insbesondere aus Aluminium hergestellt ist und mit Fenstern versehen ist, die den Durchgang des zu ermittelnden optischen Bündels ermöglichen.

[0048] Es ist wesentlich, dass diese Fenster, die in der Regel aus Glas sind, perfekt parallele Flächen aufweisen.

[0049] Gemäß der Erfindung können die Kühl- und Temperaturregelungsorgane durch eine Kühleinheit, insbesondere mit Stirling-Kreislauf, gebildet werden, deren Kühlfinger an seinem freien Ende mit Wärmeübertragungsorganen mit trockenem Kontakt versehen ist, die mit der kryostatischen Kammer zusammenarbeiten, um zu ermöglichen, diese auf die gewünschte Temperatur abzukühlen.

[0050] Eine Analysevorrichtung für Proben von Erdölerzeugnissen, die eine Kühleinheit mit Stirling-Kreislauf enthält, ist zum Beispiel im Dokument FR-2 801 381 beschrieben.

[0051] Der Einsatz einer solchen Kühleinheit entspricht einem besonders vorteilhaften Merkmal der Erfindung, dank dessen die Vorrichtung durch einen kompakten, tragbaren Apparat gebildet werden kann.

Ausführungsbeispiel

[0052] Die Merkmale des Verfahrens und der Vorrichtung gemäß der Erfindung sollen nun genauer unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben werden, in denen:

[0053] Fig. 1 ein Schema ist, das die Vorrichtung darstellt;

[0054] Fig. 2, Fig. 3 und Fig. 4 Beispiele für Kurven sind, die von den programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln im Fall einer Probe reinen Kerosins, einer Probe schwach verunreinigten Kerosins bzw. einer Probe stark verunreinigten Kerosins erstellt wurden.

[0055] Gemäß Fig. 1 entspricht die Vorrichtung einem kompakten Apparat, der eine kryostatische Kammer **1** enthält, die mit einem Temperaturfühler **2** sowie mit einer in der Figur nicht dargestellten Einheit zur Kühlung und Temperaturregelung dieser Kammer **1** mit Stirling-Kreislauf versehen ist.

[0056] Gemäß Fig. 1 ist die kryostatische Kammer **1** in ihrem inneren Teil mit einem U-förmigen Messrohr **3** aus Metall versehen, dessen mittlerer horizontaler Ast **4** eine Messzelle bildet, welche die zu analysierende Probe aufnimmt.

[0057] Die seitlichen Äste **5** und **5'** des Messrohrs **3** erlauben die Einführung dieser Probe sowie ihre Entfernung.

[0058] Der Apparat enthält auch eine Laserdiode **6**, die einem longitudinalen optischen Empfänger **7** zugeordnet ist, so dass der ausgesendete Laserstrahl **8** auf die Längsachse der Messzelle **4** ausgerichtet ist und die in diese Zelle eingeführte, zu analysierende Probe durchquert, bevor er zum Empfänger **7** gelangt.

[0059] Ein Polarisator **9** ist stromaufwärts vom longitudinalen Empfänger **7** in der Ausbreitungsrichtung des von der Diode **6** ausgesendeten Laserstrahls montiert.

[0060] Der Polarisator **9** ist so eingestellt, dass der longitudinale Empfänger **7** keinerlei Licht empfängt, wenn die in der Messzelle **4** eingeschlossene Probe transparent ist und keine Kristalle enthält.

[0061] Fenster **10**, **10'** aus Glas mit perfekt parallelen Seiten ermöglichen es dem Laserstrahl **8**, die Messzelle **4** zu durchqueren und zum longitudinalen Empfänger **7** zu gelangen, wobei sie gleichzeitig die Dichtigkeit dieser Zelle gewährleisten.

[0062] Ein zusätzlicher Polarisator **11**, der mit dem Polarisator **9** gekreuzt ist und direkt stromabwärts von der Laserdiode **6** montiert ist, dient als Dämpfer der Amplitude des von dieser Diode ausgesendeten Strahls.

[0063] Dieser zusätzliche Polarisator **11** arbeitet mit einer Blende **12** zusammen, die direkt stromabwärts von diesem montiert ist, um zu garantieren, dass der Laserstrahl, der die Messzelle **4** durchquert, ausreichend dünn ist, um jede Reflexion an den Wänden dieser Zelle auszuschließen.

[0064] Gemäß Fig. 1 umfasst der Apparat auch einen seitlichen optischen Empfänger, der in der Nähe der Messzelle **4** in deren stromaufwärtigem Teil montiert ist.

[0065] Ein Glasfenster **10"**, das den Fenstern **10** und **10'** ähnlich ist, ermöglicht es dem im stromaufwärtigen Teil der Messzelle **4** gestreuten Licht, den seitlichen Empfänger **13** zu erreichen.

[0066] Das aus dem Polarisator **9** austretende polarisierte Licht und das aus dem Fenster **10"** austretende gestreute Licht werden durch Linsen **14**, **14'** jeweils auf Lichtleiter **15**, **15'** konzentriert, bevor sie zu den Empfängern **7**, **13** gelangen.

[0067] Die Kühleinheit, der Temperaturfühler **2** sowie der longitudinale Empfänger **7** und der seitliche Empfänger **13** sind mit nicht dargestellten programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden, die den Test in Einklang mit der einzuhaltenden Norm steuern.

[0068] Zu diesem Zweck steuern die programmierbaren Rechen- und Anzeigemittel die Kühleinheit der kryostatischen Kammer **1** in Abhängigkeit von den Informationen, die ihnen durch den Temperaturfühler **2** und die Empfänger **7**, **13** übermittelt werden, und sie erstellen parallel die Ermittlungskurve, welche die Änderungen der vom longitudinalen Empfänger **7** empfangenen Lichtstärke darstellt, und die Opazitätskurve, welche die Veränderungen der vom seitlichen Empfänger **13** empfangenen Lichtstärke darstellt.

[0069] Fig. 3, Fig. 4 und 5 stellen drei Beispiele solcher Kurven dar, die drei verschiedenen Kerosinproben entsprechen.

[0070] Genauer gesagt ist bei diesen drei Kurven die Zeit, ausgedrückt in Minuten, auf der Abszisse aufgetragen, während die von den Empfängern empfangene Lichtstärke, ausgedrückt gemäß einer relativen Abstufung von 0 bis 100, und die Temperatur der Probe, ausgedrückt in Grad C, auf der Ordinate auf der linken bzw. auf der rechten Skala aufgetragen sind.

[0071] Die punktierten Kurven stellen die Veränderungen der Temperatur der Probe in Abhängigkeit von der Zeit dar (rechte Skala).

[0072] Die gestrichelten Kurven entsprechen den Opazitätskurven und stellen die Veränderungen der vom seitlichen Empfänger empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Zeit dar (linke Skala).

[0073] Die Kurven in Vollstrichen entsprechen den Ermittlungskurven und stellen die Veränderungen der vom longitudinalen Empfänger empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Zeit dar (linke Skala).

[0074] Die Analyse dieser drei Kurven ermöglicht es, den Opazitätspunkt zu bestimmen, d.h. die Temperatur, ab der die Richtung der Temperaturänderung in der kryostatischen Kammer umgekehrt werden muss.

[0075] Die Kurven in Vollstrichen ermöglichen es, den gesuchten Punkt des Verschwindens der Kristalle zu bestimmen.

[0076] Gemäß Fig. 2 wurde im Fall von reinem, nicht verunreinigtem Kerosin das Auftreten der ersten Kristalle bei 7 Minuten 30 Sekunden, d.h. bei einer Temperatur von –59°C, festgestellt.

[0077] Der Opazitätspunkt wurde bei einer sehr nahen Temperatur von –60°C festgestellt.

[0078] Der Punkt des Verschwindens der Kristalle wurde bei 11 Minuten, d.h. bei einer Temperatur von –54°C festgestellt.

[0079] Gemäß Fig. 3 wurde im Fall eines schwach verunreinigten Kerosins das Auftreten der ersten Kristalle bei 6 Minuten 30 Sekunden, d.h. bei einer Temperatur von –45°C, und der Opazitätspunkt bei 7 Minuten 45 Sekunden, d.h. bei einer Temperatur von -60°C festgestellt.

[0080] Das Verschwinden der Trübung in der Probe wurde bei 11 Minuten 30 Sekunden, d.h. bei einer Temperatur von –55°C, und der Punkt des Verschwindens der Kristalle bei 13 Minuten 30 Sekunden, d.h. bei einer Temperatur von –38,7°C festgestellt.

[0081] Das in der Detektionskurve bei 12 Minuten festgestellte „Hochspringen" scheint nicht auf das verwendeten Gerät, sondern vielmehr auf physikalische Phänomene in der Probe zurückzuführen zu sein.

[0082] Gemäß Fig. 4 wurde im Fall eines stark verunreinigten Kerosins der Punkt des Verschwindens der Kristalle bei 14 Minuten 30 Sekunden, d.h. bei einer Temperatur von –27,5°C festgestellt.

Zusammenfassung

[0083] Ein Verfahren zur Bestimmung des Punkts des Verschwindens der Kristalle in Erdölerzeugnissen, insbesondere in für die Luftfahrt bestimmten Kerosinen in einem Temperaturbereich von etwa –5 bis –120°C, ist gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

– Ein Lasersender (**6**) sowie ein zugeordneter longitudinaler optischer Empfänger (**7**) werden zu beiden Seiten einer im Wesentlichen horizonta-

len, röhrenförmigen Messzelle (**4**) montiert, die in einer kryostatischen Kammer (**1**) angeordnet ist, die mit einem Temperaturfühler (**2**) versehen ist, der mit Kühl- und Temperaturregelungsorganen verbunden ist, so dass das vom Lasersender (**6**) ausgesendete optische Bündel (**8**) auf die Längsachse der Messzelle (**4**) und auf den longitudinalen optischen Empfänger (**7**) ausgerichtet ist,
– der Temperaturfühler (**2**), die Kühl- und Temperaturregelungsorgane sowie der longitudinale optische Empfänger (**7**) werden mit programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden,
– eine Blende (**12**) wird direkt stromabwärts vom Lasersender (**6**) montiert, so dass das von diesem ausgesendete optische Bündel (**8**) ausreichend dünn ist, um jede Reflexion an den Wänden der Messzelle (**4**) auszuschließen,
– stromaufwärts vom longitudinalen optischen Empfänger (**7**) wird ein Polarisator (**9**) montiert, der so eingestellt ist, dass das direkt vom Lasersender (**6**) ausgesendete optische Bündel nicht übertragen werden kann,
– in der Nähe der Messzelle (**4**) wird in deren stromaufwärtigem Teil ein seitlicher optischer Empfänger (**13**) montiert, der mit dem vom Lasersender (**6**) ausgesendeten optischen Bündel (**8**) und mit den programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden ist,
– die zu analysierende Probe wird in die Messzelle (**4**) eingeführt,
– der Lasersender (**6**), der longitudinale optische Empfänger (**7**) und der seitliche optische Empfänger (**13**) werden so angeschlossen, dass ein optisches Bündel durch die zu analysierende Probe geschickt werden kann,
– die Temperatur der kryostatischen Kammer (**1**) wird schrittweise gesenkt, wobei gleichzeitig aufgezeichnet werden: die Kurve, welche die Veränderungen der vom longitudinalen optischen Empfänger (**7**) empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, oder Detektionskurve, und die Kurve, welche die Veränderungen der von diesem seitlichen optischen Empfänger (**13**) empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, oder Opazitätskurve, und es wird unter Verwendung der letztgenannten Kurve die Temperatur des Endes der Kristallisation der zu analysierenden Probe oder der Opazitätspunkt ermittelt, von der ausgehend die Temperatur dieser Kammer (**1**) neuerlich erhöht wird, und wobei die Aufzeichnung der Detektionskurve und der Opazitätskurve fortgesetzt wird,
– es wird der Punkt des Verschwindens der Kristalle ausgehend von der Detektionskurve bestimmt.

(Fig. 1)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Punkts des Verschwindens der Kristalle in Erdölerzeugnissen, insbesondere in für die Luftfahrt bestimmten Kerosinen in einem Temperaturbereich von etwa –5 bis –120°C, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
– Ein Lasersender (**6**) sowie ein zugeordneter longitudinaler optischer Empfänger (**7**) werden zu beiden Seiten einer im Wesentlichen horizontalen, röhrenförmigen Messzelle (**4**) montiert, die in einer kryostatischen Kammer (**1**) angeordnet ist, die mit einem Temperaturfühler (**2**) versehen ist, der mit Kühl- und Temperaturregelungsorganen verbunden ist, so dass das vom Lasersender (**6**) ausgesendete optische Bündel (**8**) auf die Längsachse der Messzelle (**4**) und auf den longitudinalen optischen Empfänger (**7**) ausgerichtet ist,
– der Temperaturfühler (**2**), die Kühl- und Temperaturregelungsorgane sowie der longitudinale optische Empfänger (**7**) werden mit programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden,
– eine Blende (**12**) wird direkt stromabwärts vom Lasersender (**6**) montiert, so dass das von diesem ausgesendete optische Bündel (**8**) ausreichend dünn ist, um jede Reflexion an den Wänden der Messzelle (**4**) auszuschließen,
– stromaufwärts vom longitudinalen optischen Empfänger (**7**) wird ein Polarisator (**9**) montiert, der so eingestellt ist, dass das direkt vom Lasersender (**6**) ausgesendete optische Bündel nicht übertragen werden kann,
– in der Nähe der Messzelle (**4**) wird in deren stromaufwärtigem Teil ein seitlicher optischer Empfänger (**13**) montiert, der mit dem vom Lasersender (**6**) ausgesendeten optischen Bündel (**8**) und mit den programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden ist,
– die zu analysierende Probe wird in die Messzelle (**4**) eingeführt,
– der Lasersender (**6**), der longitudinale optische Empfänger (**7**) und der seitliche optische Empfänger (**13**) werden so angeschlossen, dass ein optisches Bündel durch die zu analysierende Probe geschickt werden kann,
– die Temperatur der kryostatischen Kammer (**1**) wird schrittweise gesenkt, wobei gleichzeitig aufgezeichnet werden: die Kurve, welche die Veränderungen der vom longitudinalen optischen Empfänger (**7**) empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, oder Detektionskurve, und die Kurve, welche die Veränderungen der von diesem seitlichen optischen Empfänger (**13**) empfangenen Lichtstärke in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, oder Opazitätskurve, und es wird unter Verwendung der letztgenannten Kurve die Temperatur des Endes der Kristallisation der zu analysierenden Probe oder der Opazitätspunkt ermittelt, von der ausgehend die Temperatur dieser Kammer (**1**) neuerlich er-

höht wird, und wobei die Aufzeichnung der Detektionskurve und der Opazitätskurve fortgesetzt wird,
– es wird der Punkt des Verschwindens der Kristalle ausgehend von der Detektionskurve bestimmt.

2. Vorrichtung zum Einsatz des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie umfasst:
– eine kryostatische Kammer (**1**), die mit einem Temperaturfühler (**2**) versehen ist, der mit Kühl- und Temperaturregelungsorganen verbunden ist,
– ein im Wesentlichen U-förmiges Messrohr (**3**), das im inneren Teil der kryostatischen Kammer (**1**) montiert ist und dessen im Wesentlichen horizontaler mittlerer Ast die Messzelle (**4**) bildet, während die seitlichen Äste (**5**, **5'**) die Einführung der zu analysierenden Probe in diese Zelle sowie ihre Entfernung ermöglichen,
– einen Lasersender (**6**) und einen zugeordneten longitudinalen optischen Empfänger (**7**), die zu beiden Seiten der Messzelle (**4**) entlang deren Längsachse ausgerichtet sind,
– eine direkt stromabwärts vom Lasersender (**6**) montierte Blende (**12**),
– einen stromaufwärts vom longitudinalen optischen Empfänger (**7**) montierten Polarisator (**9**),
– programmierbare Rechen- und Anzeigemittel, die mit dem Temperaturfühler (**2**), mit den Kühl- und Temperaturregelungsorganen sowie mit dem longitudinalen optischen Empfänger (**7**) verbunden sind, und
– einen seitlichen optischen Empfänger (**13**), der in der Nähe der Messzelle (**4**) in deren stromaufwärtigem Teil montiert ist und mit den programmierbaren Rechen- und Anzeigemitteln verbunden ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtstärke zu dem (den) optischen Empfänger(n) (**7**, **13**) durch Lichtleiter (**15**, **15'**) übertragen wird.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtleiter (**15**, **15'**) mit Linsen (**14**, **14'**) zusammenarbeiten, die in der Lage sind, das optische Bündel (**8**) zu konzentrieren.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Messrohr (**3**) durch ein metallisches Element gebildet wird, das insbesondere aus Aluminium hergestellt ist und mit Fenstern (**10**, **10'**, **10''**) versehen ist, die den Durchgang des zu ermittelnden optischen Bündels (**8**) ermöglichen.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühl- und Temperaturregelungsorgane durch eine Kühleinheit, insbesondere mit Stirling-Kreislauf, gebildet werden, deren Kühlfinger an seinem freien Ende mit Wärmeübertragungsorganen mit trockenem Kontakt versehen ist, die mit der kryostatischen Kammer (**1**) zusammenarbeiten, um zu ermöglichen, diese auf die gewünschte Temperatur abzukühlen.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch einen kompakten, tragbaren Apparat gebildet wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

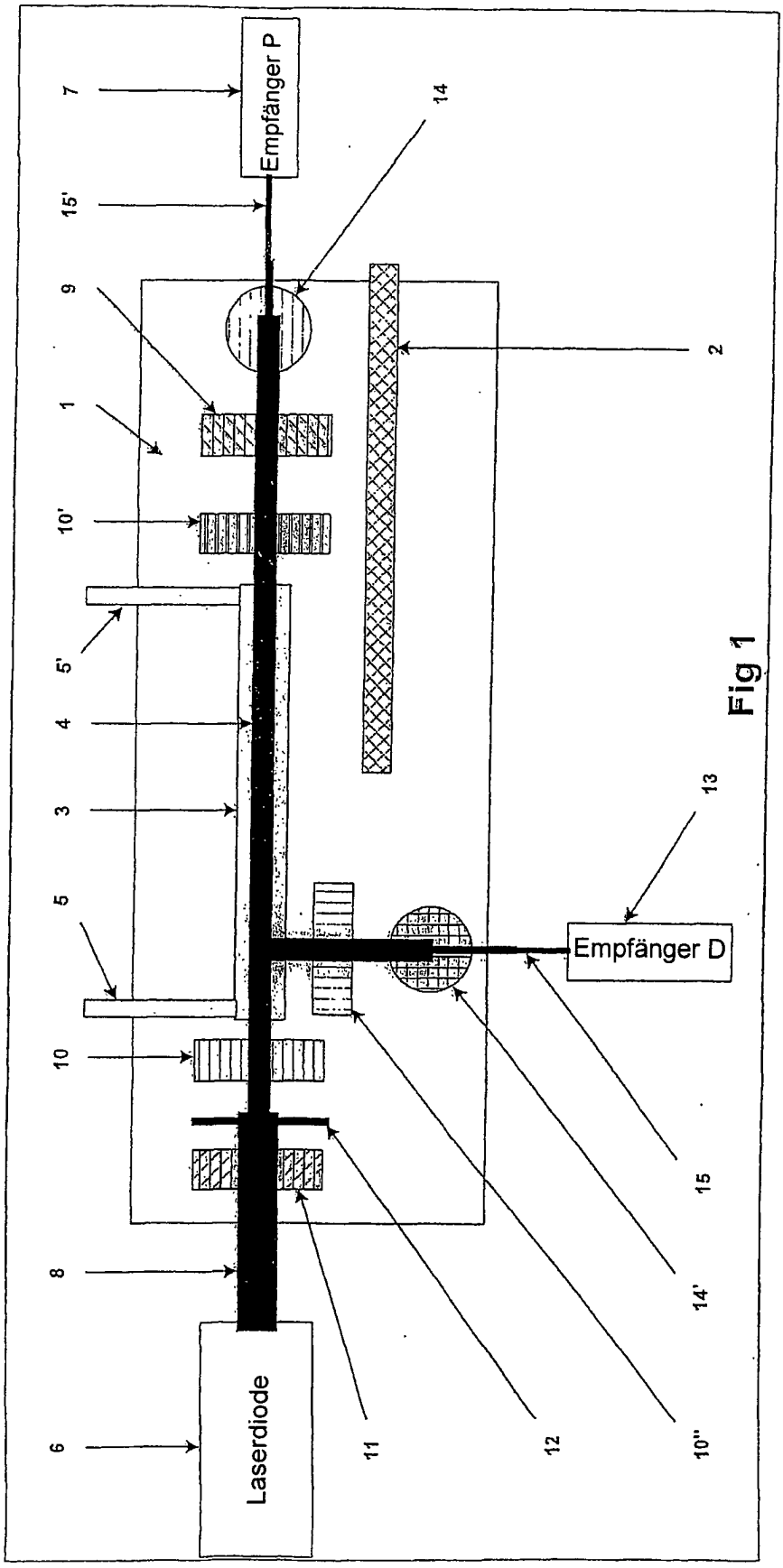


Fig 1

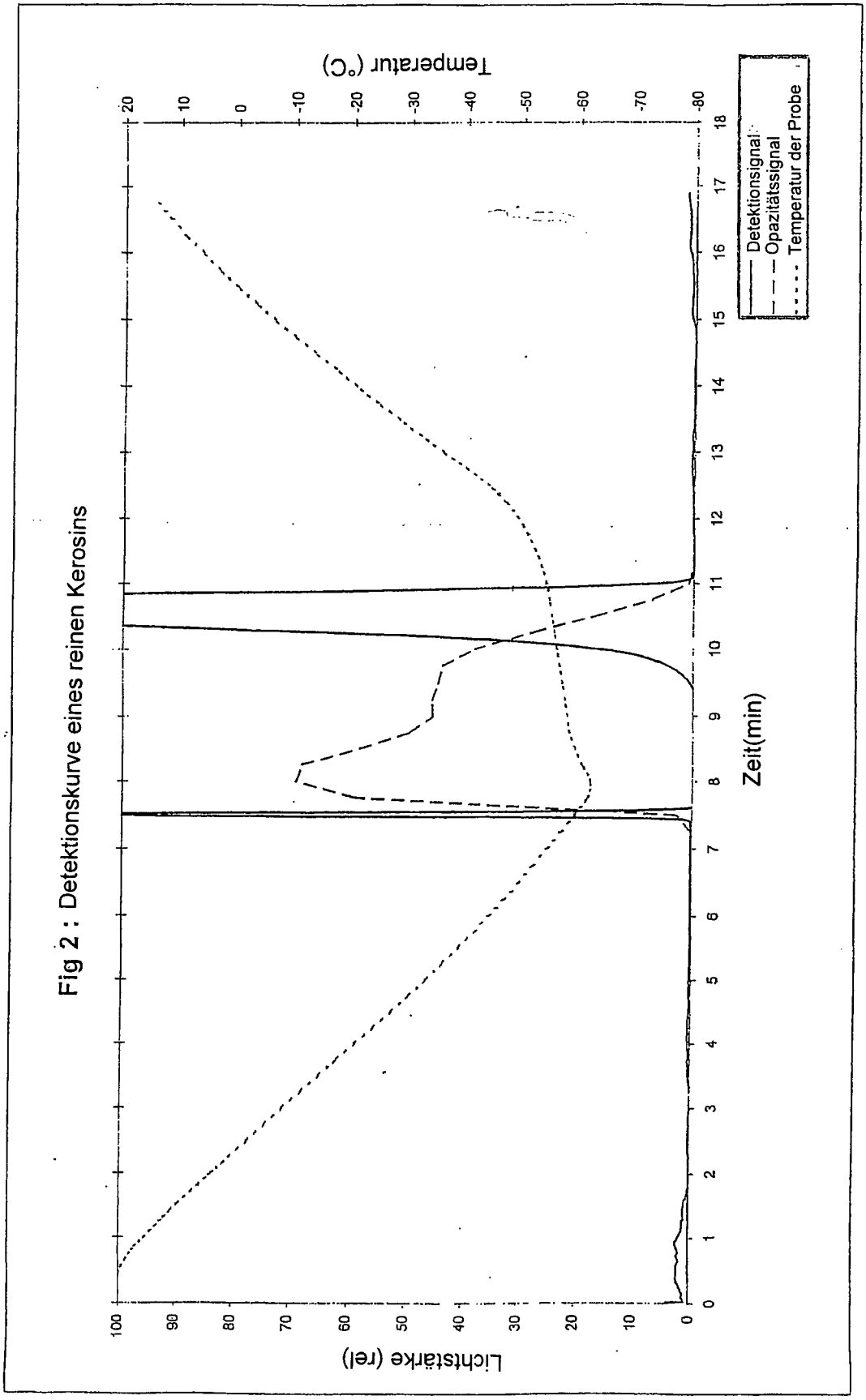


Fig 2 : Detektionskurve eines reinen Kerosins

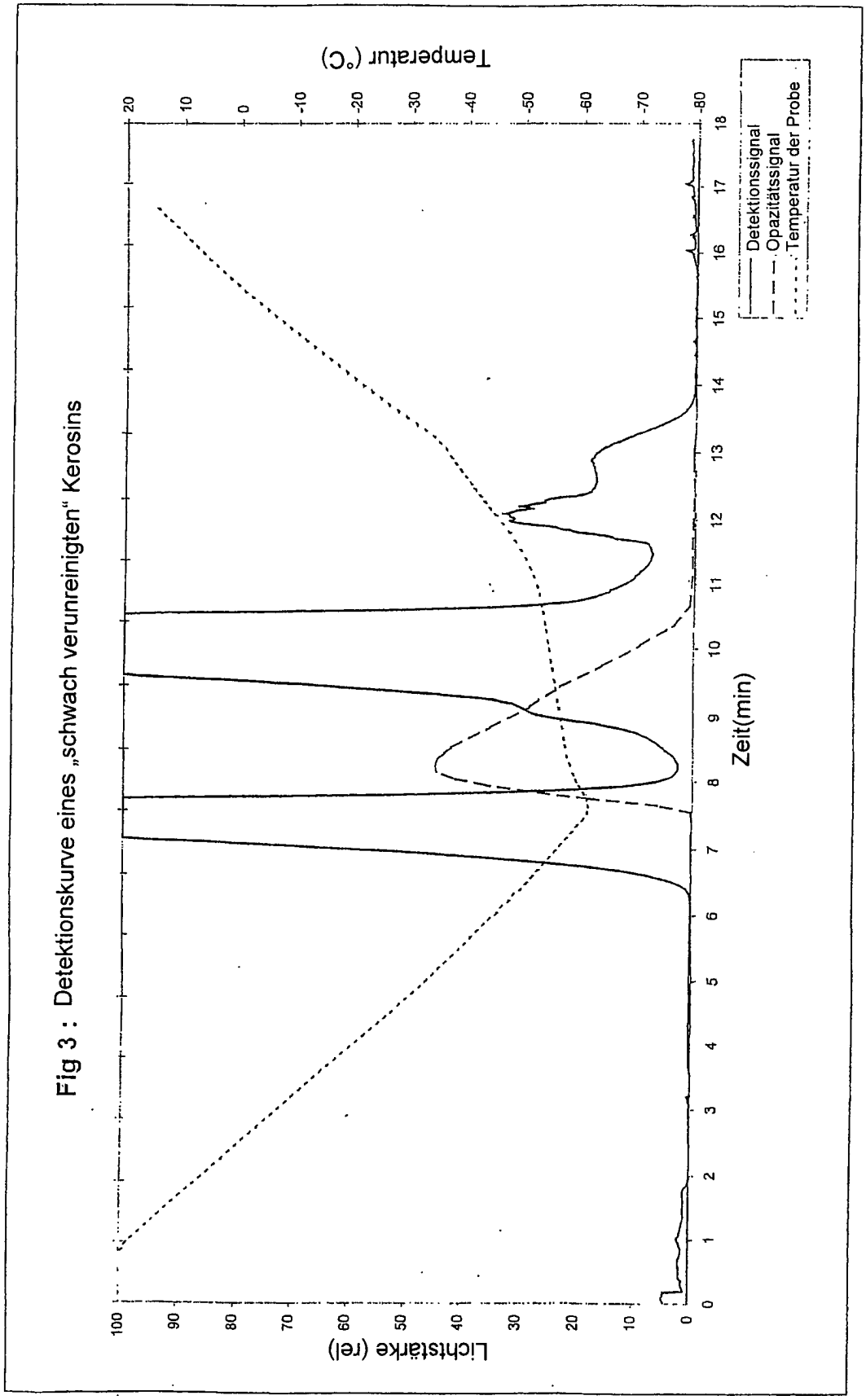


Fig 3 : Detektionskurve eines „schwach verunreinigten" Kerosins

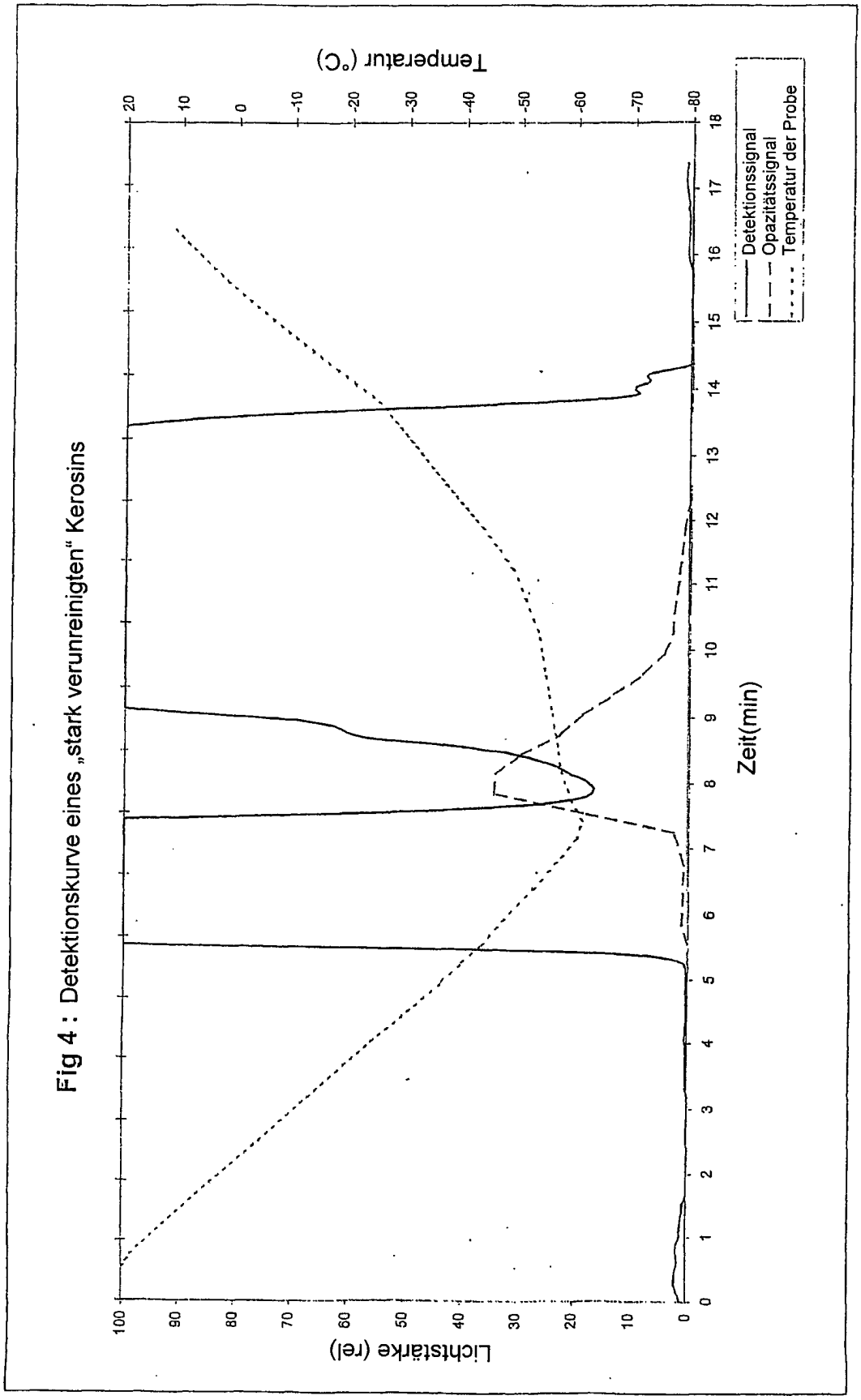


Fig 4 : Detektionskurve eines „stark verunreinigten" Kerosins