(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. August 2012 (30.08.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/113519 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 33/28 (2006.01) *B01D 11/04* (2006.01)
C10G 21/14 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000651

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2012 (14.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 012 445.4
25. Februar 2011 (25.02.2011) DE
10 2011 113 943.9
20. September 2011 (20.09.2011) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **FEUSTEL, Michael** [DE/DE]; Auf der Nonnenwiese 34, 55278 Köngernheim (DE). **BRAUCHLE, Michael** [DE/DE]; Manteuffelstrasse 1, 55543 Bad Kreuznach (DE). **ANDRIN, Dominko** [DE/DE]; Pommernstrasse 75, 65824 Schwalbach am Taunus (DE). **KRULL, Matthias** [DE/DE]; Am Rheinhessenblick 37, 55296 Harxheim (DE).

(74) Anwälte: **MIKULECKY, Klaus** et al.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Patent Management, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING THE CONTENT OF HYDROGEN DISULFIDE IN CRUDE AND RESIDUAL OILS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES GEHALTS AN SCHWEFELWASSERSTOFF IN ROH- UND RÜCKSTANDSÖLEN

(57) Abstract: The subject of the invention is a method for determining the H_2S content arising during the warm storage of sulfur-containing crude and residual oils and mineral distillates containing sulfur-containing crude and/or residual oils, in which a sample of the sulfur-containing mineral oil is dissolved in a solvent or solvent mixture that boils at more than 200° C and a carrier gas is caused to flow through the solution of the sulfur-containing mineral oil at temperatures above 80° C, and the quantity of hydrogen disulfide carried out with the carrier gas is analyzed quantitatively.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bestimmung des sich bei Warmlagerung von schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen sowie schwefelhaltige Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten einstellenden H_2S-Gehalts, in dem eine Probe des schwefelhaltigen Mineralöls in einem oberhalb 200 °C siedenden Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst wird und die Lösung des schwefelhaltigen Mineralöls bei Temperaturen oberhalb 80 °C mit einem Trägergas durchströmt wird und die mit dem Trägergas ausgetragene Menge an Schwefelwasserstoff quantitativ analysiert wird.

WO 2012/113519 A1

Beschreibung

Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Schwefelwasserstoff in Roh- und Rückstandsölen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Schwefelwasserstoff von Roh- und Rückstandsölen sowie von Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten.

Rohöle und die daraus in Raffinerien hergestellten Produkte enthalten üblicherweise größere Mengen an Schwefelwasserstoff (H_2S) und Mercaptanen, die sich beispielsweise bei der Lagerung dieser schwefelhaltigen Mineralöle im Gasraum über dem Öl anreichern können. Zum Beispiel bei Verladevorgängen kann dieses Gas freigesetzt werden und zu Geruchsbelästigung in der Umgebung sowie aufgrund seiner Toxizität auch zur Gefährdung von Mitarbeitern führen. Daher werden von der Legislative die in Mineralölprodukten zulässigen Gehalte an Schwefelwasserstoff immer weiter reguliert. So werden zukünftig gemäß ISO/FDIS 8217:2010(E) nur noch 2 ppm H_2S in Bunkerölen zulässig sein und auch für Rückstände der Mineralöldestillation wie beispielsweise Bitumen werden derartige Maßnahmen diskutiert. Weiterhin besitzt Schwefelwasserstoff insbesondere im Zusammenwirken mit Wasser stark korrosive Eigenschaften, was die Funktionalität und Sicherheit von Lager-, Transport- und Verarbeitungsanlagen beeinträchtigen kann. Folglich werden große Anstrengungen unternommen, den Gehalt von Roh- und Rückstandsölen wie auch von Mineralöldestillaten an Schwefelwasserstoff zu vermindern, um einerseits die Umweltbelastungen einzugrenzen und andererseits eine sichere Handhabung dieser Öle zu gewährleisten. Zur Bestimmung des H_2S-Gehalts in der Gasphase über schwefelhaltigen Mineralölen gibt es verschiedene etablierte Analyseverfahren. Dagegen bereitet die Bestimmung des in Roh- und Rückstandsölen sowie in Roh- und/oder Rückstandsölen enthaltenden Mineralöldestillaten gelösten bzw. gebundenen Schwefelwasserstoff- und Mercaptangehalts, der bei längerer Lagerung des Öls zusätzlich in die Gasphase übergehen kann, oftmals

Schwierigkeiten, da eine direkte Analytik in diesen hoch viskosen und undurchsichtigen Ölen nicht möglich ist.

Ein Standard zur Bestimmung des Sulfidgehalts von flüssigen Mineralölprodukten einschließlich Destillationsrückstände enthaltenden Schiffstreibstoffen und Raffinerierohstoffen ist die IP 570. Dabei wird eine kleine Probemenge des zu untersuchenden Öls in einem Lösemittel verdünnt und unter definierten Bedingungen auf 60 °C erwärmt, um das darin gelöste H_2S freizusetzen. Mit einem durch die Probe geleiteten Luftstrom wird das H_2S zu einem Analysator geleitet, der die Konzentration über einen elektrochemischen Sensor misst. Weitere normierte Messverfahren sind beispielsweise UOP Methode 163-67 zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Mercaptan-Schwefel in flüssigen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von potentiometrischer Titration und IP 399 zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Rückstandölen mit Hilfe einer spektrophotometrischen Bestimmung. Auch diese Testmethoden werden üblicherweise bei 60 °C durchgeführt.

Insbesondere schwere und viskose Rohöle, Rückstandsöle und Roh- bzw. Rückstandsöle enthaltende Mineralöldestillate wie beispielsweise Mazut, schwere Heizöle und Bunkeröle werden oftmals bei erhöhten Temperaturen von 70 °C und mehr wie beispielsweise von 90 °C und mehr gelagert, um ihre Handhabbarkeit zu erleichtern. Bitumen wird oftmals sogar bei Temperaturen oberhalb 150 °C und teilweise oberhalb 180 °C gelagert. Dabei wird oftmals beobachtet, dass der nach bekannten Methoden in diesen Ölen bestimmte Gehalt an Schwefelwasserstoff schon nach kurzzeitiger Lagerung der Öle bei diesen erhöhten Temperaturen ansteigt. Ursache dafür dürften mit steigender Temperatur beschleunigte Reaktionen der im Öl enthaltenen Schwefelverbindungen wie beispielsweise zyklischen bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen mit gebundenem Schwefel, Mercaptanen und auch elementarem Schwefel zu H_2S sein. Dieses aus Ölbestandteilen beim Erwärmen nachgebildete H_2S wird im Rahmen dieser Erfindung als inhärentes H_2S bezeichnet. Somit kann man über die Bestimmung des H_2S-Gehalts gemäß bekannten Analysenverfahren wie beispielsweise der IP 570 nicht sicherstellen, dass der einmal gemessene und unterhalb der

Grenzwerte liegende Gehalt an H_2S auch eine sichere Handhabung der Öle bei ihrer Erwärmung sowie bei ihrer weiteren Handhabung und Verarbeitung bei einer gegenüber den Messbedingungen der IP 570 erhöhten Temperatur gewährleistet. Oftmals ist der Gehalt an inhärentem H_2S zudem temperaturabhängig, so dass ein Öl bei unterschiedlichen Lagertemperaturen verschiedene Gehalte an H_2S enthalten kann. Hierbei ist auch zu berücksichtigen, dass Oberflächentemperaturen von Wärmetauschern und anderen Beheizvorrichtungen üblicherweise deutlich über den Temperaturen des eigentlichen Lagertanks liegen. Auch die Dauer der Warmlagerung der Öle oberhalb der Messtemperatur der IP 570 kann dieses Problem verschärfen.

Eine gebräuchliche Methode zur Absenkung des H_2S-Gehalts von Mineralölen ist deren Behandlung mit H_2S bindenden, als H_2S-Scavenger bezeichneten Zusätzen. Gebräuchliche H_2S-Scavenger sind beispielsweise Formaldehyd, dessen Umsetzungsprodukte mit Aminen wie beispielsweise Triazine, Glyoxal, Metalloxide, Metallsulfonate und andere Metallorganische Verbindungen. Üblicherweise ist dabei ein definiertes stöchiometrisches Vielfaches an H_2S-Scavenger pro Anteil an H_2S erforderlich. Bei der Behandlung von Roh- und Rückstandsölen sowie diese enthaltenden Mineralöldestillaten mit H_2S bindenden Zusätzen ist vor der Warmlagerung aus oben genannten Gründen eine zuverlässige Dosierung dieser Zusätze ohne prophylaktische, kostspielige Überadditivierung bisher nicht möglich, da keine Methode zur Bestimmung des Gehalts an inhärentem H_2S und somit keine Information über die Menge des sich bei der Lagerung dieser Öle bei erhöhten Temperaturen einstellenden H_2S zur Verfügung steht. Dabei wäre ein Messverfahren wünschenswert, das einerseits die Bestimmung niedriger H_2S-Konzentrationen von weniger als 10 ppm und insbesondere weniger als 2 ppm beispielsweise für den Nachweis eingehaltener Spezifikationen ermöglicht und andererseits auch die Bestimmung höherer H_2S-Gehalte von mehr 10 ppm und insbesondere mehr als 25 ppm erlaubt, um eine gezielte Dosierung von Scavengern vornehmen zu können.

Es bestand folglich die Aufgabe, ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts von schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen sowie schwefelhaltige Roh- und/oder

Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten (im Rahmen dieser Anmeldung auch gemeinsam als schwefelhaltige Mineralöle bezeichnet) an gelöstem und inhärentem H_2S bereitzustellen. Insbesondere soll eine Bestimmung des sich im Laufe der Lagerung des schwefelhaltigen Mineralöls bei erhöhten Temperaturen einstellenden inhärenten H_2S-Gehalts ermöglicht werden. Dies würde wiederum eine zuverlässige Bestimmung der für eine dauerhafte Absenkung des H_2S-Gehalts erforderlichen Dosierrate an H_2S-Scavenger erlauben. Weiterhin soll das Verfahren wenig Zeitbedarf erfordern.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Bestimmung des sich während der Lagerung schwefelhaltiger Roh- und Rückstandsöle sowie schwefelhaltige Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltender Mineralöldestillate bei Temperaturen oberhalb 80 °C wie beispielsweise bei Temperaturen zwischen 100 bis 280 °C einstellenden H_2S-Gehalts dadurch möglich ist, dass das zu analysierende schwefelhaltige Mineralöl in einem hochsiedenden Lösemittel gelöst wird und diese Lösung bei Temperaturen oberhalb 80 °C und insbesondere bei der relevanten Lagertemperatur mit einem Trägergas durchspült und die mit dem Trägergas aus dem schwefelhaltigen Mineralöl ausgetragene Menge H_2S quantifiziert wird.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Bestimmung des sich bei Warmlagerung von schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen sowie schwefelhaltige Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten einstellenden H_2S-Gehalts, in dem eine Probe des schwefelhaltigen Mineralöls in einem oberhalb 200 °C siedenden Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst wird und die Lösung des schwefelhaltigen Mineralöls bei Temperaturen oberhalb 80 °C mit einem Trägergas durchströmt wird und die mit dem Trägergas ausgetragene Menge an Schwefelwasserstoff quantitativ analysiert wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von gelöstem Schwefelwasserstoff und inhärentem Schwefelwasserstoff in schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen sowie schwefelhaltige Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten, in

dem eine Probe des schwefelhaltigen Mineralöls in einem oberhalb 200 °C siedenden Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst wird und die Lösung des schwefelhaltigen Mineralöls zuerst zur Bestimmung des Gehalts an gelöstem Schwefelwasserstoff bei einer Temperatur unterhalb 100 °C mit einem Trägergas durchströmt wird und die mit dem Trägergas ausgetragene Menge an Schwefelwasserstoff quantitativ analysiert wird und anschließend die derart behandelte Probe zur Bestimmung des inhärenten Schwefelwasserstoffs unter weiterem Spülen mit Trägergas auf Temperaturen oberhalb 80 °C erhitzt und das mit dem Trägergas ausgetragene H_2S quantitativ analysiert wird, wobei die Temperatur bei der Bestimmung des inhärenten H_2S höher liegt als die Temperatur bei der Bestimmung des gelösten H_2S.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bestimmung der zum Binden von H_2S bei Lagerung von schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen sowie schwefelhaltige Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten erforderlichen Konzentration an H_2S-Scavengern, indem eine Probe des schwefelhaltigen Mineralöls in einem oberhalb 200 °C siedenden Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst wird und die Lösung des schwefelhaltigen Mineralöls bei Temperaturen oberhalb 80 °C mit einem Trägergas durchströmt wird und die mit dem Trägergas ausgetragene Menge an gelöstem und inhärentem Schwefelwasserstoff quantitativ analysiert und daraus die für dauerhafte Absenkung des H_2S-Gehalts erforderliche Menge an H_2S-Scavenger berechnet wird.

Das Verfahren eignet sich für die Bestimmung eines weiten Konzentrationsbereichs an H_2S. Bevorzugt eignet es sich für die Bestimmung von H_2S im Bereich von 0,01 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1.000 ppm und speziell im Bereich von 0,2 bis 100 ppm wie beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 50 ppm H_2S, jeweils bezogen auf die Menge an gelöstem beziehungsweise inhärentem Schwefelwasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich die Konzentrationen an gelöstem und inhärentem H_2S nebeneinander

bestimmen. Dazu wird im ersten Schritt der Gehalt des schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsöls bzw. des schwefelhaltiges Roh- und/oder Rückstandsöl enthaltenden Mineralöldestillats an gelöstem H_2S durch Spülen mit Trägergas bei einer relativ niedrigen Temperatur von unterhalb 100 °C, bevorzugt zwischen 60 °C und 90 °C wie beispielsweise bei 80, 75, 70, 65 oder 60 °C ausgetragen und quantitativ analysiert. Anschließend wird diese Probe zur Bestimmung des inhärenten H_2S unter weiterem Spülen mit Trägergas auf Temperaturen oberhalb 80 °C, bevorzugt oberhalb 90 °C, besonders bevorzugt oberhalb 100 °C und insbesondere oberhalb 120 °C erhitzt und das mit dem Trägergas ausgetragene H_2S quantitativ analysiert. Die Temperatur zur Bestimmung des inhärenten H_2S liegt dabei bevorzugt mindestens 10 °C und insbesondere mindestens 20 °C höher als die Temperatur zur Bestimmung des gelösten H_2S.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt sich der Gesamtgehalt von schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen bzw. schwefelhaltigen Roh- und/oder Rückstandsöl enthaltenden Mineralöldestillaten an gelöstem und inhärentem H_2S bestimmen. Dazu wird das in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöste schwefelhaltige Mineralöl bei Temperaturen oberhalb 100 °C, bevorzugt zwischen 120 und 300 °C wie beispielsweise zwischen 130 und 250 °C mit einem Trägergas durchströmt und die mit dem Trägergas ausgetragene Menge an gelöstem und inhärentem Schwefelwasserstoff quantitativ analysiert.

Bevorzugt wird die Bestimmung des Gehalts an inhärentem H_2S bei einer Temperatur vorgenommen, die mindestens der Temperatur entspricht, der das schwefelhaltige Roh- oder Rückstandsöl bzw. der das schwefelhaltige Roh- und/oder Rückstandsöl enthaltende Mineralöldestillat beispielsweise bei Transport oder Lagerung ausgesetzt wird. Besonders bevorzugt wird sie bei einer Temperatur vorgenommen, die mindestens 5 °C, insbesondere mindestens 10 °C und speziell mindestens 20 °C oberhalb der zu prüfenden Temperatur liegt. Bei der Betrachtung des „worst case“ haben sich auch Temperaturen von 30 oder 50 °C oberhalb der im regulären Betrieb zu erwartenden Temperaturen bewährt. An schwefelhaltigen Roh- und/oder Rückstandsöl enthaltenden

Mineralöldestillaten wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt unterhalb des Siedebeginns des Mineralöldestillats wie beispielsweise mindestens 10 °C und bevorzugt mindestens 20 °C unterhalb des Siedebeginns des Mineralöldestillats durchgeführt.

Als Trägergas bevorzugt sind unter den verfahrensgemäßen Temperaturbedingungen gegenüber dem zu analysierenden Öl chemisch inerte Gase und Sauerstoff. Als chemisch inerte Gase sind Stickstoff, Kohlendioxid, Edelgase wie beispielsweise Helium, Argon und deren Mischungen bevorzugt. Besonders bevorzugtes inertes Gas ist Stickstoff. Üblicherweise werden als Trägergase technische Qualitäten mit einer Reinheit von mindestens 99 Vol.-% und insbesondere mit mindestens 99,9 Vol.-% eingesetzt. Für den Fall, dass der zur quantitativen Bestimmung des ausgetragenen H_2S eingesetzte Analysator eine Mindestmenge an Sauerstoff im Trägergas benötigt, kann dem Trägergas vor oder nach dem Durchströmen der zu analysierenden Öllösung eine entsprechende Sauerstoffmenge zugesetzt werden. Bevorzugt wird er dem Trägergas nach dem Durchströmen der zu analysierenden Lösung des Öls zugesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird Luft mit ihrem natürlichen Gehalt an Sauerstoff als Trägergas eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird mit Sauerstoff angereicherte Luft eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird reiner Sauerstoff mit einer Reinheit von ≥ 99,5 Vol.-% (O_2 technisch) eingesetzt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Atmosphärendruck durchgeführt. In speziellen Fällen wie beispielsweise bei der Bestimmung des Gehalts an inhärentem H_2S von Ölen mit niedriger siedenden Bestandteilen kann es auch unter Überdruck wie beispielsweise bei 1,01 bis 50 bar (absolut) durchgeführt werden.

Das Trägergas kann mittels eines Rohres in die Lösung des zu untersuchenden Öls eingeleitet werden. Bevorzugt erfolgt das Einleiten über eine Fritte, wodurch das Trägergas besser verteilt wird und die Durchführung des Verfahrens deutlich beschleunigt wird. Bevorzugt befindet sich die Fritte möglichst dicht über dem

Boden des Reaktionsgefäßes und speziell taucht sie vollständig in die Lösung des zu analysierenden Öls ein. Bevorzugte Fritten sind aus Edelstahl, Keramik oder Glas. Bevorzugt beträgt die Nennweite ihrer Poren zwischen 10 und 500 µm und besonders bevorzugt zwischen 50 und 300 µm. So haben sich beispielsweise Glas-, Keramik- und Metallfritten der Kennzeichnungen POR-00 / G 00, POR-0 / G 0 und POR-1 / G 1 besonders bewährt.

Das Durchströmen der Öllösung mit Trägergas ist so lange fortzusetzen, bis die Konzentration des vom Analysator detektierten H_2S auf den Basiswert zurückgegangen ist. Die Dauer ist somit abhängig von der H_2S-Konzentration in der zu analysierenden Probe, der Messtemperatur und der chemischen Natur der in der Probe enthaltenen, zu H_2S zerfallenden Schwefelverbindungen.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Lösemittel und Lösemittelgemische haben einen Siedepunkt bei Temperaturen oberhalb 250 °C und insbesondere oberhalb 300 °C. bzw. Im Falle von Lösemittelgemischen stehen die Temperaturangaben zum Siedepunkt für den Siedebeginn des Lösemittelgemischs. Weiterhin liegt ihre Zersetzungstemperatur bevorzugt oberhalb 260 °C und insbesondere oberhalb 280 °C wie beispielsweise oberhalb 320 °C. Bevorzugte Lösemittel können aromatisch oder aliphatisch sein. Bevorzugt sind sie aliphatisch oder zumindest überwiegend aliphatisch, das heißt sie enthalten bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 92 Gew.-% aliphatischer Verbindungen und bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 8 Gew.-% an aromatischen Verbindungen. Bevorzugte aliphatische Lösemittel sind paraffinischer oder naphthenischer Natur oder Mischungen aus paraffinischen und naphthenischen Ölen im Verhältnis 1:50 bis 50:1. Besonders bevorzugte Lösemittel sind weitestgehend gesättigt. Weitestgehend gesättigt bedeutet, dass ihre nach Kaufmann bestimmte Jodzahl bevorzugt unter 20 g I_2/100 g und insbesondere unter 10 g I_2/100 g wie beispielsweise unterhalb 5 g I_2/100 g beträgt. Bevorzugte Lösemittel sind im Wesentlichen schwefelfrei, das heißt ihr Schwefelgehalt liegt bevorzugt unter 1.000 ppm (w/w), besonders bevorzugt unter 500 ppm (w/w) und

insbesondere unter 100 ppm wie beispielsweise unter 10 ppm (w/w). Beispiele für geeignete Lösemittel sind Grundöle der Gruppen I, II und III sowie Poly(α-olefine).

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt bevorzugt in einer Vorrichtung, die ein beheizbares Reaktionsgefäß mit Rührer, Thermometer, Probeneinlass, Gaseinleitung für das Trägergas und eine zu einem Analysator führende Gasableitung enthält. Das zu analysierende schwefelhaltige Roh- oder Rückstandsöl bzw. das schwefelhaltige Roh- oder Rückstandsöl enthaltende Mineralöldestillat wird in dem beheizbaren Reaktionsgefäß im hochsiedenden Lösemittel gelöst. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Lösung des zu untersuchenden Öls im Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß gefüllt und dann unter Durchleiten von Trägergas erhitzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das im Reaktionsgefäß vorgelegte Lösemittel auf Analysentemperatur erhitzt und das zu analysierende schwefelhaltige Mineralöl über einen bevorzugt gasdicht ausgelegten Probeneinlass zudosiert. Besonders bewährt haben sich dabei Volumina zwischen 10 und 500 ml und speziell 50 bis 200 ml Lösemittel. Die einzusetzende Menge des zu analysierenden schwefelhaltigen Mineralöls hängt stark von dessen Gehalt an H_2S und/oder der Art des verwendeten Analysators ab. Sie liegt üblicherweise zwischen 0,001 g und 10 g und bevorzugt zwischen 0,01 g und 1 g. Die Konzentration des zu analysierenden Öls im Lösemittel liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 1 Gew.-%.

Das Reaktionsgefäß ist bevorzugt aus chemisch inertem Material wie Glas, Keramik oder Edelstahl gefertigt. Es ist mit einem Rühraggregat, einem Thermometer zur Kontrolle der Temperatur, einer Gaseinleitung unter die Flüssigkeitsoberfläche sowie einer Gasableitung aus dem Gasraum ausgestattet. Die Gaseinleitung ist bevorzugt mit Ventil und Durchflussmesser zur Regulierung und Messung des Trägergasstroms versehen. Bevorzugt werden Volumenströme an Trägergas von 5 bis 200 Liter pro Stunde, besonders bevorzugt von 10 bis 100 Liter pro Stunde wie beispielsweise 20 bis 70 Liter pro Stunde verwendet. Über die Gasableitung wird das Trägergas zu einem Analysator geleitet. Oftmals hat es sich dabei bewährt, das Trägergas vor dem Eintritt in den Analysator einer

Reinigung zu unterziehen, um beispielsweise mitgerissene Lösemitteldämpfe oder leichter siedende Bestandteile des zu analysierenden Öls, die gegebenenfalls zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen können, aus dem Trägergasstrom abzutrennen. Dies kann beispielsweise mittels einer Kühlfalle erfolgen.

Zur Detektion des Schwefelwasserstoffs im Luftstrom sind prinzipiell alle bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung von H_2S geeignet. Beispielsweise kann sie mit Gasdetektor-Röhrchen bestimmt werden, bei denen das Trägergas über eine körnige Reaktionsschicht geleitet wird und beispielsweise die Länge der angefärbten Indikatorzone oder ein Farbintensitätsvergleich Auskunft über die Gaskonzentration gibt. Geeignete Absorptionsröhrchen sind beispielsweise unter der Bezeichnung Dräger-Röhrchen® der Firma Drägerwerk AG & Co. KGaA verfügbar. Bevorzugt erfolgt die Detektion mit elektrochemischen Sensoren. Diese ermitteln und registrieren die H_2S-Konzentration im Luftstrom zu jedem Zeitpunkt des Verfahrens. Beispielsweise geeignete Analysatoren sind Gasmessgeräte vom Typ S4000T der Firma General Monitors, der Typen PT 205, PT295 oder PT395 der Firma PemTech Inc., des Typs TGS 825 der Firma Figaro Engineering Inc. (Japan) sowie Typ Dräger X-am® 5000 der Firma Drägerwerk AG & Co. KGaA. H_2S-spezifische Sensoren sind beispielsweise Dräger Sensor XXS H2S LC – 68 11 525, Dräger Sensor XXS H2S – 68 10 883 und Dräger Sensor XXS H2S HC – 68 10 883. Nach vollständigem Austragen des Schwefelwasserstoffs aus dem Reaktionskolben, was durch Absinken des H_2S-Gehalts auf die Basislinie des Sensors erkennbar ist, wird der H_2S-Gehalt durch Integration über die Zeit ermittelt.

Bei der Verwendung von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen als Trägergas wird oftmals eine zumindest partielle Oxidation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefeldioxid (SO_2) beobachtet. Um eine dadurch verursachte Verfälschung der Messwerte zu vermeiden hat es sich oftmals bewährt, auch den Gehalt von SO_2 im Trägergas quantitativ zu bestimmen und ihn nach Umrechnung auf H_2S letzterem hinzuzurechnen. Die Bestimmung von SO_2 kann nach bekannten Methoden wie beispielsweise mit spezifischen Gasdetektor-Röhrchen oder elektrochemischen Sensoren erfolgen. Bei dieser Ausführungsform ist

sicherzustellen, dass das zu untersuchende schwefelhaltige Mineralöl selbst kein SO_2 enthält bzw. dass eventuell im schwefelhaltigen Mineralöl enthaltenes SO_2 bei der Berechnung des H_2S-Gehalts berücksichtigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist allgemein für die Bestimmung des in schwefelhaltigen Mineralölen enthaltenen sowie des sich bei erhöhten Temperaturen einstellenden Gehalts an H_2S in Rohölen, Rückstandsölen und diese Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten geeignet. Unter Rückstandsölen werden Rückstände der Mineralöldestillation verstanden, die als nicht mehr verdampfbarer Teil eines erdölverarbeitenden (meist destillativen) Prozesses entstanden sind. Sie können beispielsweise bei der Mineralöldestillation bei Normaldruck oder im Vakuum wie auch als Rückstände in Konversionsanlagen wie beispielsweise als Rückstände in Visbreakern oder Crackern angefallen sein. Besonders geeignet ist das Verfahren für die Bestimmung des Gehalts an H_2S in Bitumen und Asphalt wie beispielsweise in Destillationsbitumen, Fluxbitumen, Hartbitumen, Hochvakuumbitumen und Oxidationsbitumen. Auch für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in polymermodifiziertem Bitumen ist das Verfahren geeignet.

Oftmals werden Rückstände der Mineralöldestillation durch Blenden mit anderen Raffinerieprodukten zu Endprodukten verarbeitet. Bevorzugte zum Blenden oder Lösen bzw. Verdünnen der Roh- bzw. Rückstandsöle eingesetzte Mineralöldestillate sind hochsiedende Fraktionen der Mineralöldestillation und insbesondere Destillate aus der Vakuumdestillation sowie aus Crack- und anderen Konversionsanlagen. Bevorzugte Mineralöldestillate haben Siedepunkte oberhalb 250 °C und insbesondere oberhalb 300 °C. Oftmals haben diese Mineralöldestillate einen vergleichsweise hohen Schwefelgehalt von mehr als 100 ppm, wie beispielsweise zwischen 200 und 10.0000 ppm. Bevorzugt eingesetzte Mineralöldestillate sind Vakuumgasöl (VGO, HVGO), Light Cycle Oil (LCO), Heavy Cycle Oil (HCO), Visbreaker Gasöl bzw. Visbreaker-Vakuumdestillat (Flashed Cracked Distillate) oder Slurry aus der FCC-Anlage. Das Mischungsverhältnis zwischen Roh- bzw. Rückstandsöl und Mineralöldestillat wird üblicherweise so eingestellt, dass die Viskosität der Mischung der angestrebten

Viskosität entspricht. Bevorzugt liegt das Mischungsverhältnis zwischen 20:1 und 1:20, bevorzugt 10:1 und 1:10 (Masse/Masse). Beispiele für derartige Rückstandsöle enthaltende Mineralöldestillate sind Bunkeröle und Heizöle wie insbesondere schwere Heizöle.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Bestimmung des sich bei erhöhten Temperaturen einstellenden Gehalts an H_2S in Bunkerölen, schweres Heizöl (Schweröl), Bitumen und Asphalt geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht neben der Bestimmung von gelöstem Schwefelwasserstoff auch die Bestimmung von Schwefelwasserstoff, der während einer Lagerung des Öls bei erhöhten Temperaturen aus Schwefel enthaltenden Verbindungen gebildet wird (inhärentes H_2S). Darüber hinaus lässt sich die Konzentration an inhärentem H_2S in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln. Damit ist auch eine Aussage über die sichere Handhabbarkeit derartiger Öle nach längerer Lagerung auch bei verschiedenen erhöhten Temperaturen möglich. Die Verwendung eines hoch siedenden Lösemittels erlaubt eine lange Verwendbarkeit herkömmlicher, auf Lösemitteldämpfe empfindlich reagierender elektrochemischer Sensoren.

Dabei ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren einerseits die Bestimmung niedriger H_2S-Konzentrationen von weniger als 10 ppm und insbesondere weniger als 2 ppm wie es beispielsweise für den Nachweis einzuhaltender Spezifikationen erforderlich ist. Andererseits erlaubt es auch die Bestimmung höherer H_2S-Gehalte von mehr 10 ppm und insbesondere mehr als 25 ppm wie beispielsweise mehr als 50 ppm, um eine gezielte Dosierung von H_2S-Scavengern vornehmen zu können. Dabei eignet es sich sowohl zur Simulierung des bei Produktions- und/oder Lagerbedingungen des schwefelhaltigen Roh- oder Rückstandsöls zu erwartenden H_2S-Gehalts wie auch zur Bestimmung des bei längerer Lagerung des Öls unter gegebenen Bedingungen zu erwartenden H_2S-Gehalts. Weiterhin kann es zur Evaluierung geeigneter Additive zur Absenkung des H_2S-Gehalts (H_2S-Scavenger) wie auch zur Bestimmung der zur Einstellung eines gewünschten H_2S-Gehalts erforderlichen Dosierrate des Additivs eingesetzt werden. Damit ist die

Bestimmung einer auch für längere Lagerung bei erhöhten Temperaturen ausreichende Dosierrate an Scavenger möglich, ohne dass es zu prophylaktischer Überadditivierung und damit unnötigen Kosten kommt.

Beispiele

Bestimmung des H_2S-Gehalts an schweren Rückstandsölen und Bitumen

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehalts von Roh- und Rückstandsölen wurden in einem 100 ml-Gefäß mit Magnetrührer, Innenthermometer und Gasableitung 50 ml Lösemittel vorgelegt und mit 0,1 bis 1 g des zu analysierenden Roh- oder Rückstandsöls versetzt. Das verwendete Lösemittel bestand vorwiegend aus Aliphaten (>90 %) und hatte einen Siedebeginn oberhalb 250 °C. Unter Durchleiten eines Luft- bzw. Stickstoffstroms (Trägergasstrom; 20 l/h), der über eine G2-Fritte aus Edelstahl unter die Oberfläche des Lösemittels appliziert wurde, wurde das Öl auf die angegebene Temperatur T_1 und nachdem der H_2S-Gehalt im Trägergasstrom auf den Ausgangswert (~0 ppm) gefallen war, weiter auf T_2 erhitzt.

Der Luft- bzw. Stickstoffstrom (Trägergasstrom) wurde über die Gasableitung zu einem elektrochemischen, spezifisch auf H_2S reagierenden Gassensor geleitet und der H_2S-Gehalt zeitabhängig registriert. Nach insgesamt etwa 15 bis 30 Minuten war der H_2S-Gehalt im Luft- bzw. Stickstoffstrom wieder auf den Ausgangswert abgesunken, woraufhin die Messung beendet und der H_2S-Gehalt des Öls durch Integration über die Zeit berechnet wurde. Durch Integration des Signals bei T_1 wurde der Gehalt an gelöstem H_2S und durch Integration es Signals bei T_2 der Gehalt an inhärentem H_2S bestimmt. Die Summe aus gelöstem und inhärentem H_2S entspricht dem Gesamtgehalt an H_2S. Bei den angegebenen Messwerten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus drei Messungen.

Beispiel 1

Bei verschiedenen Temperaturen wurde in einem Heavy Fuel Oil (mit VGO geblendeter Rückstand der Vakuumdestillation; HFO I) bzw. in einem Bitumen (Rückstand aus Visbreaker bei Verarbeitung von Rohöl aus der Provenienz Mittlerer Osten; Bitumen I) der Gehalt an Schwefelwasserstoff bestimmt. Durch Messung bei 60 °C (T_1) wurde dabei der Gehalt an gelöstem H_2S und bei höherer Temperatur (T_2) der sich bei dieser Temperatur einstellende Gesamtgehalt an H_2S bestimmt. Als Trägergas wurde Luft verwendet. Bei den Messungen 3, 7 und 9 wurden die Proben nach der Messung bei 60 °C auf die in Tabelle 1 angegebene Temperatur T_2 erhitzt und die sich bei dieser erhöhten Temperatur einstellende Konzentration an inhärentem H_2S bestimmt. Die Gesamtmenge an gelöstem und inhärentem H_2S entspricht bei diesen Messungen der in einem Schritt bestimmten Gesamtkonzentration.

Tabelle 1: Bestimmung des H_2S-Gehalts in Abhängigkeit von der Temperatur

Messung	Öl	T_1 [°C]	H_2S (T_1) [ppm]	T_2 [°C]	H_2S (T_2) [ppm]
1	HFO I	—	—	120	29
2	HFO I	—	—	150	37
3	HFO I	60	25	150	13
4	Bitumen I	—	—	140	38
5	Bitumen I	—	—	160	41
6	Bitumen I	—	—	180	54
7	Bitumen I	60	35	180	18
8	Bitumen I	—	—	200	68
9	Bitumen I	60	36	200	35

Beispiel 2

Zur Absenkung des Gehalts an Schwefelwasserstoff wurden ein Heavy Fuel Oil (mit LCO und FCC-slurry geblendeter Rückstand aus Visbreaker; HFO II) sowie ein Bitumen (Rückstand aus Visbreaker bei Verarbeitung von Rohöl südamerikanischer Provenienz; Bitumen II) mit H_2S-Scavenger versetzt. Bei den eingesetzten H_2S-Scavengern handelte es sich um kommerziell verfügbare Produkte auf Basis eines Reaktionsprodukts aus Aldehyd und Amin (Scavenger A) bzw. auf Basis einer metallorganischen Verbindung (Scavenger B). Für beide Produkte wird eine Dosierung von 5 Gewichtsteilen Scavenger pro Gewichtsteil H_2S empfohlen. Die Dosierung erfolgte zum einen bezogen auf den Gehalt an gelöstem H_2S (Messungen 11 und 14) und zum anderen bezogen auf die Gesamtkonzentration an gelöstem und inhärentem H_2S (Messungen 12 und 15). Zur Bestimmung von gelöstem und inhärentem H_2S wurden die Öle wiederum stufenweise auf die angegebenen Temperaturen T_1 und T_2 erhitzt. Die angegebenen Dosierraten beziehen sich jeweils auf die Menge an eingesetztem Wirkstoff (Gew./Gew.). Als Trägergas wurde Luft verwendet.

Tabelle 2: Bestimmung des Gehalts an freiem und gelöstem H_2S in Heavy Fuel Oil (HFO II) vor und nach Zugabe von Scavenger

Messung	Scavenger A [ppm]	T_1 [°C]	H_2S (T_1) [ppm]	T_2 [°C]	H_2S (T_2) [ppm]	H_2S gesamt [ppm]
10	—	60	82	150	20	102
11	410	60	1,5	150	18	19,5
12	500	60	0,5	150	1,2	1,7

Tabelle 3: Bestimmung des Gehalts an freiem und gelöstem H_2S in Bitumen II vor und nach Zugabe von Scavenger

Messung	Scavenger B [ppm]	T_1 [°C]	H_2S (T_1) [ppm]	T_2 [°C]	H_2S (T_2) [ppm]	H_2S gesamt [ppm]
13	—	60	30	180	13	43
14	150	60	4,4	180	12	16,4
15	215	60	1,8	180	2,3	4,1

Beispiel 3

In Analogie zu Beispiel 2 wurde ein Bitumen (Rückstand aus der Vakuumdestillation von Arab Heavy-Rohöl; Bitumen III) mit H_2S-Scavenger A gemäß Beispiel 2 versetzt. Die Dosierung erfolgte wiederum mit 5 Gewichtsteilen Scavenger pro Gewichtsteil H_2S zum einen bezogen auf den Gehalt an gelöstem H_2S (Messung 17) und zum anderen bezogen auf die Gesamtkonzentration an gelöstem und inhärentem H_2S (Messung 18). Die angegebenen Dosierraten beziehen sich jeweils auf die Menge an eingesetztem Wirkstoff (Gew./Gew.). Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet.

Tabelle 4: Bestimmung des Gehalts an freiem und gelöstem H_2S in Bitumen III vor und nach Zugabe von Scavenger

Messung	Scavenger A [ppm]	T_1 [°C]	H_2S (T_1) [ppm]	T_2 [°C]	H_2S (T_2) [ppm]	H_2S gesamt [ppm]
16	—	60	18	170	8	26
17	72	60	1,9	170	6	7,9
18	104	60	0,9	170	0,7	1,6

Beispiel 4

In Analogie zu Beispiel 2 wurde unter Durchleiten eines Luftstroms (10 l/h) ein Bitumen (Rückstand aus der Vakuumdestillation von Kuwait-Rohöl; Bitumen IV) vor und nach Zugabe von H_2S-Scavenger A stufenweise auf die angegebenen Temperaturen T_1 und T_2 erhitzt. Abweichend vom Verfahren des Beispiels 2 wurden in der Gasableitung sowohl der H_2S- wie auch der SO_2-Gehalt mit spezifischen Sensoren zeitabhängig registriert. Nach etwa 20 Minuten waren der H_2S- und der SO_2-Gehalt im Trägergas wieder auf den Ausgangswert abgesunken, woraufhin die Messung beendet und H_2S- wie auch SO_2-Gehalt des Öls durch Integration über die Zeit berechnet wurden (Messung 19). Durch Umrechnung des in SO_2 enthaltenen Schwefels in H_2S wurde die ursprünglich im Bitumen enthaltene Menge an gelöstem H_2S (T_1, gesamt) und inhärentem H_2S (T_2, gesamt) bestimmt. Durch Addition von gelöstem und inhärentem H_2S berechnet sich der Gesamtgehalt an H_2S.

Die Dosierung des H_2S-Scavengers A erfolgte zum einen bezogen auf den Gesamtgehalt an gelöstem H_2S (T_1, gesamt; Messung 20) und zum anderen bezogen auf die Gesamtkonzentration an gelöstem und inhärentem H_2S (Messung 21). Die angegebenen Dosierraten beziehen sich jeweils auf die Menge an eingesetztem Wirkstoff (Gew./Gew.).

Tabelle 5: Bestimmung des Gehalts an freiem und gelöstem H_2S in Bitumen IV vor und nach Zugabe von Scavenger

Messung	Scavenger A [ppm]	T_1 [°C]	H_2S (T_1) [ppm]	SO_2 (T_1) [ppm]	H_2S (T_1, gesamt) [ppm]	T_2 [°C]	H_2S (T_2) [ppm]	SO_2 (T_2) [ppm]	H_2S (T_2, gesamt) [ppm]	H_2S gesamt [ppm]
19	—	60	45	10	50	190	13	4	15	65
20	250	60	6,3	1,8	7,3	190	10	4	12	19,3
21	325	60	0,5	0,3	0,6	190	0,6	0,4	0,8	1,4

Die Versuche zeigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren eine Bestimmung des gelösten wie auch des sich bei verschiedenen Temperaturen einstellenden inhärenten Schwefelwasserstoffs ermöglicht. Damit erlaubt es auch die Abschätzung des sich bei der Lagerung bei erhöhter Temperatur einstellenden Gehalts an inhärentem H_2S. Durch sequentielle Messung der H_2S-Gehalte bei Temperaturen um 60 °C und höheren Temperaturen können sowohl der Gehalt an gelöstem und somit spontan freisetzbarem sowie der Gehalt an inhärentem, erst während einer Wärmebehandlung freisetzbare Gehalt an H_2S bestimmt werden. Darauf basierend lässt sich die für Einhaltung von Grenzwerten erforderliche Menge an H_2S-Scavenger unter verschiedenen Lagerbedingungen abschätzen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bestimmung des sich bei Warmlagerung von schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen sowie schwefelhaltige Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten einstellenden H_2S-Gehalts, in dem eine Probe des schwefelhaltigen Mineralöls in einem oberhalb 200 °C siedenden Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst wird und die Lösung des schwefelhaltigen Mineralöls bei Temperaturen oberhalb 80 °C mit einem Trägergas durchströmt wird und die mit dem Trägergas ausgetragene Menge an Schwefelwasserstoff quantitativ analysiert wird.

2. Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von gelöstem Schwefelwasserstoff und inhärentem Schwefelwasserstoff in schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen sowie schwefelhaltige Roh- und/oder Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten, in dem eine Probe des schwefelhaltigen Mineralöls in einem oberhalb 200 °C siedenden Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst wird und die Lösung des schwefelhaltigen Mineralöls zuerst zur Bestimmung des gelösten H_2S bei einer Temperatur unterhalb 100 °C mit einem Trägergas durchströmt und die mit dem Trägergas ausgetragene Menge an Schwefelwasserstoff quantitativ analysiert wird und anschließend die derart behandelte Probe zur Bestimmung des inhärenten H_2S unter weiterem Spülen mit Trägergas auf Temperaturen oberhalb 80 °C erhitzt und das mit dem Trägergas ausgetragene H_2S quantitativ analysiert wird, wobei die Temperatur bei der Bestimmung des inhärenten H_2S höher liegt als die Temperatur bei der Bestimmung des gelösten H_2S.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Temperatur zur Bestimmung des inhärenten H_2S mindestens 10 °C höher ist als die Temperatur zur Bestimmung des gelösten H_2S.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Bestimmung des inhärenten H_2S bei Temperaturen oberhalb 120 °C erfolgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, bei dem als Trägergas ein chemisch inertes Gas eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei dem als Trägergas Stickstoff eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, bei dem als Trägergas Sauerstoff oder eine Mischung aus Sauerstoff und einem oder mehreren chemisch inerten Gasen eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem als Trägergas Luft eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem das im Trägergas ausgetragene SO_2 quantitativ bestimmt und nach Umrechnung auf H_2S diesem hinzugerechnet wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Trägergas über eine Fritte in die Lösung des schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsöls bzw. des diese enthaltenden Mineralöldestillats eingeleitet wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, bei dem das Lösemittel oder Lösemittelgemisch vorwiegend aliphatisch ist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, bei dem das Lösemittel oder Lösemittelgemisch eine Jodzahl von weniger als 20 g J_2/100g aufweist.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, bei dem das schwefelreiche Rückstandsöl Bitumen, Schweröl oder Bunkeröl ist.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, bei dem das Mineralöldestillat eine hochsiedende Fraktion der Mineralöldestillation aus der Vakuumdestillation oder aus Crack- oder anderen Konversionsanlagen ist.

15. Verfahren zur Bestimmung der zum Binden von H_2S bei Lagerung von schwefelhaltigen Roh- und Rückstandsölen sowie schwefelhaltige Roh- und Rückstandsöle enthaltenden Mineralöldestillaten erforderlichen Konzentration an H_2S-Scavengern, in dem der Gehalt des schwefelhaltigen Mineralöls an gelöstem und inhärentem Schwefelwasserstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 quantitativ analysiert und daraus die für dauerhafte Absenkung des H_2S-Gehalts erforderliche Menge an H_2S-Scavenger berechnet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N33/28 C10G21/14 B01D11/04 B01D53/14
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N C10G B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 660 035 A (MARSH ROBIN S) 2 May 1972 (1972-05-02) column 2, line 35 - line 39; claim 1	1-15
A	US 4 699 886 A (LELONG BERNARD [FR]) 13 October 1987 (1987-10-13) abstract	1-15
A	US 2008/165361 A1 (KAUFFMAN ROBERT E [US]) 10 July 2008 (2008-07-10) abstract	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 March 2012	10/04/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Steinmetz, Johannes

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/000651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3660035 A	02-05-1972	FR 2035907 A1	24-12-1970
		GB 1271203 A	19-04-1972
		US 3660035 A	02-05-1972
US 4699886 A	13-10-1987	CA 1264569 A1	23-01-1990
		FR 2581759 A1	14-11-1986
		GB 2177506 A	21-01-1987
		NL 8601170 A	01-12-1986
		NO 861811 A	10-11-1986
		US 4699886 A	13-10-1987
US 2008165361 A1	10-07-2008	EP 2108124 A2	14-10-2009
		US 2008165361 A1	10-07-2008
		WO 2008086259 A2	17-07-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/000651

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. G01N33/28 C10G21/14 B01D11/04 B01D53/14
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G01N C10G B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 660 035 A (MARSH ROBIN S) 2. Mai 1972 (1972-05-02) Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 39; Anspruch 1	1-15
A	US 4 699 886 A (LELONG BERNARD [FR]) 13. Oktober 1987 (1987-10-13) Zusammenfassung	1-15
A	US 2008/165361 A1 (KAUFFMAN ROBERT E [US]) 10. Juli 2008 (2008-07-10) Zusammenfassung	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. März 2012	10/04/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Steinmetz, Johannes

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/000651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3660035 A	02-05-1972	FR 2035907 A1	24-12-1970
		GB 1271203 A	19-04-1972
		US 3660035 A	02-05-1972
US 4699886 A	13-10-1987	CA 1264569 A1	23-01-1990
		FR 2581759 A1	14-11-1986
		GB 2177506 A	21-01-1987
		NL 8601170 A	01-12-1986
		NO 861811 A	10-11-1986
		US 4699886 A	13-10-1987
US 2008165361 A1	10-07-2008	EP 2108124 A2	14-10-2009
		US 2008165361 A1	10-07-2008
		WO 2008086259 A2	17-07-2008