
Octrooiraad



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7713414**

Nederland

[19] NL

[54] **Werkwijze en inrichting voor het nucleair analyseren van een vloeistof.**

[51] Int.Cl.²: G01N23/221.

[71] Aanvrager: Texaco Development Corporation te New York.

[74] Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
Eindhoven.

[21] Aanvraag Nr. 7713414.

[22] Ingediend 5 december 1977.

[32] Voorrang vanaf 6 december 1976.

[33] Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

[31] Nummer van de voorrangsaanvraag: 748072.

[23] --

[61] --

[62] --

[43] Ter inzage gelegd 8 juni 1978.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Aanvrager: Texaco Development Corporation, New York, New York, Verenigde Staten van Amerika

Korte aanduiding: Werkwijze en inrichting voor het nucleair analyseren van een vloeistof.

5

10

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het nucleair analyseren van een vloeistof die door een leiding stroomt. Verder heeft de uitvinding betrekking op een inrichting voor het uitvoeren van een dergelijke analyse. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het nucleair analyseren van onzuiverheden zoals zoutwater en zwavel in vloeistofstromen die verkregen worden bij het zuiveren en produceren van olie.

15

Aardolieprodukten bevatten vaak kleine hoeveelheden ongewenste onzuiverheden zoals chloor, zwavel en andere elementen. Zelfs een relatief kleine hoeveelheid aan bijvoorbeeld zoutwater in de ruwe olie kan vaak grote problemen veroorzaken tijdens de zuiveringsbewerkingen. De hoeveelheid zwavel in aardolie of brandstofolie moet nauwkeurig worden bepaald vanwege de verdere verwerking van de olie en vanwege de eisen die gesteld worden in verband met luchtverontreiniging.

20

Een artikel in Analytical Chemistry, volume 48, no. 9, augustus 1974 pagina 1223 en volgende geeft aan dat de bepaling van de hoeveelheid zwavel in olie kan gebeuren onder toepassing van neutroneninvang-gammastralspectroscopie. Door de gedane onderzoeken in het kader van de uitvinding is echter gebleken dat voor ruwe aardolie met een variërend gehalte aan chloor, welk gehalte niet bekend is, de zwavel bepalingen variëren in afhankelijkheid van het variabel chloorgehalte. De isotoop ³²S geeft na het invangen van thermische neutronen een relatief lage intensiteit van 8,64-7,78-7,42-7,19-6,64 en 5,97 MeV gammastralen naast de relatief intense 5,42 MeV-straling. De isotoop ³⁵Cl geeft na het invangen van thermische neutronen een gammastraling bij 7,79-7,42-6,64 en 6,11 MeV. De tweede en eerste ontsnappingspieken van 6,64 en 6,11 MeV chloor-invang-gammastraling vallen samen bij de energie van resp. 5,62 en 5,60 MeV. Deze ontsnappingspieken overlappen nagenoeg de primaire zwavelontsnappingspiek bij 5,43 MeV. Door deze overlappende energiepieken zullen de aflezingen voor zwavel die verkregen zijn volgens deze bekende techniek niet nauwkeurig zijn, tenzij het chloorgehalte in het monster bekend is en constant. Het zoutwater en daarom het chloorgehalte van ruwe olie varieert echter van bron tot

25

30

35

7713414

bron en varieert eveneens tijdens de produktie van de bron voor een aantal redenen. De enige mogelijkheid, althans zover bekend, om tot nu toe het chloorgehalte in de ruwe olie te bepalen was door het uitvoeren van een chemische analyse.

5 Kort samengevat heeft de uitvinding betrekking op een nieuwe en verbeterde werkwijze en inrichting voor het bepalen van de hoeveelheid chloor in een vloeistofstroom. De vloeistof kan bestaan uit ruwe olie uit een bron, uit een tank of een andere plaats of het kan een gezuiverd produkt zijn, een bepaalde voorraad of afvalwater dat afgevoerd moet worden uit de raffinaderij.

10 De werkwijze volgens de uitvinding wordt hierdoor gekenmerkt dat de vloeistof gebombardeerd wordt met neutronen die vertraagd zijn en daarna betrokken zijn bij thermische neutronvangreacties met stoffen in de vloeistof, een gammastralen-energiespectrum verkregen wordt als gevolg van de thermische neutronvangreacties en zodoende een maat verkregen wordt voor de chloorconcentratie in de vloeistof als gevolg van het gammastralen-energiespectrum en die
15 maat van de chloorconcentratie gebruikt wordt als maat voor de concentratie van zoutwater in de vloeistof. Indien het zoutgehalte van het zoutwater bekend is kan de concentratie van het zoutwater in de vloeistof zodoende worden bepaald. Omdat anderzijds nagenoeg al het chloor in de vloeistof aanwezig is in de vorm
20 van natriumchloride is de maat voor de relatieve aanwezigheid van chloor zelf een maat voor de aanwezigheid van zoutwater.

Verder is het volgens de werkwijze van de uitvinding mogelijk om gelijktijdig de concentratie aan zwavel te bepalen wanneer het chloorgehalte bepaald wordt. Ook al bevat de vloeistof een gas dat homogeen gemengd is het percentage
25 gas of de gasolieverhouding (gor) kan worden bepaald volgens de werkwijze van de uitvinding.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende beschrijving, waarbij verwezen is naar de tekening, waarbij

30 Fig. 1 en 3 schematische blokdiagrammen zijn van de inrichting die toegepast kan worden bij de werkwijze volgens de uitvinding,

Fig. 2 een grafische weergave is van een typisch, thermisch neutronvang-gammastraalspectrum voor ruwe olie,

35 Fig. 4 en 5 grafische voorstellingen zijn van de verhouding van de telling van de chloorneutroninvang-gammastraling tot de telling van de waterstofneutroninvang-gammastraling in een vloeistof volgens de uitvinding,

7713414

Fig. 6 een verdere grafische voorstelling is van de netto telling van de chloorneutroninvanggammastraling als een functie van het percentage chloor in een vloeistof bepaald volgens de werkwijze van de uitvinding,

5 Fig. 7 een grafische voorstelling is van de procentuele standaard deviatie van de resultaten van de werkwijze volgens de uitvinding als functie van het percentage chloor in een vloeistof, en

10 Fig. 8 een grafische voorstelling is waarbij het chloor en zwavelgehalte van een vloeistof gelijktijdig worden bepaald voor een vloeistof als functie van resp. de verhouding van de chloorneutroninvanggammastraaltelling en zwavelneutroninvanggammastraaltelling, uit de vloeistof tot de waterstofneutroninvanggammastraaltelling van de vloeistof.

15 Relatief kleine concentraties aan zoutwater in de ruwe olie kunnen vaak belangrijke problemen veroorzaken in de werkwijze voor het zuiveren van de ruwe olie. De werkwijze volgens de uitvinding heeft betrekking op het bepalen van de chloorconcentraties zelfs bij een laag niveau van enkele ppm's (delen per
20 miljoen) in een stromende ruwe olie of andere aardoliestroom met een statistische nauwkeurigheid van ongeveer 15% of beter. De uitvinding is gebaseerd op een werkwijze waarbij een stroom ruwe olie gebombardeerd of bestraald wordt met neutronen en de gammastraling die afgegeven wordt door het element chloor na het invangen van de thermische neutronen wordt bepaald. Voor een bepaalde thermische neutronenflux is de hoeveelheid ingevangen chloorbestraling evenredig met de chloorconcentratie in de stroom ruwe olie. Wanneer het bekend is of aangenomen kan worden dat alle chloorionen aanwezig zijn in de vorm van NaCl en wanneer het zoutgehalte in het water bekend is, dan is de intensiteit
25 van de ingevangen chloorbestraling een directe indicatie voor de concentratie aan zoutwater.

30 De gammastraling die verkregen wordt door de thermische invangreacties (n, γ) is "prompt" met dien verstande dat de emissie binnen enkele microseconden plaats heeft na de invangings. Dit is in tegenstelling met de "vertraagde" gammastraling die verkregen wordt uit de activeringstype reacties, welke bestraling bewerkstelligd wordt na enkele milliseconden tot jaren nadat de reactie plaats heeft. Omdat de thermische neutroneninvangingsstraling nagenoeg ogenblikkelijk plaats heeft zal de snelheid en het volume van de stroom van de ruwe oliestroom de meting niet beïnvloeden. Een ander voordeel van de
35 werkwijze volgens de uitvinding is dat omdat thermische neutronen vereist zijn

7713414

een chemische bron kan worden gebruikt in plaats van een vacuum getrokken ver-
snellingstype neutronengenerator die als bron kan worden gebruikt. Chemische
bronnen zijn relatief goedkoop en natuurlijk zijn hierbij niet de anders nood-
zakelijke elektronische apparaten noodzakelijk.

5 Ten aanzien van de theorie en de gevoeligheidsberekeningen kan het
volgende meegedeeld worden.

De telling C die geregistreerd wordt door een gammastraaldetector tij-
dens een tijd van T (seconden) wordt gegeven door vergelijking 1:

$$C = E B N \sigma \phi T, \text{ waarbij} \tag{1}$$

- 10 E de effectiviteit van de detector,
- B de vertakkingsverhouding van de getelde gammastralen,
- N de nucleaire dichtheid van de bepaalde isotoop,
- σ de invang-dwarsdoorsnede voor de van belang zijnde reactie (cm²) en
- ϕ de thermische neutronenflux (neutronen/cm² - seconden).

15 De detector-effectiviteit wordt aangegeven als E en kan worden uitgedrukt
door vergelijking 2:

$$E = K b \epsilon f, \text{ waarbij} \tag{2}$$

- 20 K een constante is afhankelijk van de geometrie van de bron-detector,
- ϵ is totale effectiviteit van de detector ten aanzien van de getelde
gammastraling,
- b de fractie-correctie voor de absorptie van gammastraling binnen het
monster ,
- f is de verhouding van de piek tot het totaal voor de gammagestraling
die van belang is.

25 Voor de Cl³⁵ (n,γ) reactie, geldt dat $\sigma_{Cl} = 33,6$ barns. De nucleaire
dichtheid N_{Cl} wordt gegeven door vergelijking 3

$$N_{Cl} = (P_{Cl} I_{Cl-35} Q) / (A_{Cl} \cdot 100) = P_{Cl} Q 2,15 \cdot 10^{-4} \tag{3}$$

- 30 waarbij P_{Cl} = het gewichtspercentage elementaire chloor in de vloeistof,
- I_{Cl-35} = de isotoopfractie van Cl³⁵=0,755,
- Q = het Avogadro-getal en
- A_{Cl} = het atoomgewicht van Cl³⁵=35.

De gammastraling die van belang is voor chloor wordt ingesloten binnen
gebied 1 (fig. 2) en het MeV-niveau samen met de corresponderende vertakkings-
35 verhoudingen B zijn :

7713414

	(MeV)	
	<u>Gamma-straalenergie</u>	<u>B</u>
	7,79	0,078
	7,42	0,140
5	6,64	0,144
	6,11	<u>0,214</u>
		$\Sigma = 0,576$

Alle boven vermelde gammastralingen in gebied 1 zullen worden opgeteld zodat de som van de vertakkingsverhoudingen weergegeven wordt door $B_{Cl} = 0,576$ (4)

welke waarde gebruikt zal worden in vergelijking 1 om C_{Cl} te berekenen.

Voor een cilindrisch kristal met een diameter van 5 inch x 5 inch NaJ (Tl) is $\epsilon \approx 1,4$ voor de getelde gammastraling in het gebied van 5,75-8,0 MeV en omdat dit gebied niet alleen foto maar ontsnappingspieken bevat is de waarde van f ongeveer 0,8 zodat

$$(\epsilon f)_{Cl} = 1,12 \quad (5)$$

Substitutie van vergelijking (2) via (5) in vergelijking 1 en het aangeven van C ter bepaling van $Cl^{35}(n, \gamma)$ is het resultaat van de reactie

$$C_{Cl} = (1,12 K_{Cl} b_{Cl}) \cdot 0,576 \cdot (2,15 \cdot 10^{-4} P_{Cl} Q) \cdot 33,6 \cdot \phi_{Cl} \cdot T_{Cl} \\ = 0,466 P_{Cl} Q \phi_{Cl} T_{Cl} K_{Cl} b_{Cl} \cdot 10^{-2} \quad (6)$$

In het boven vermelde artikel is een meting vermeld van het zwavelgehalte in ruwe olie onder gebruikmaking van de $S^{32}(n, \gamma)$ reactie. Voor $S^{32}(n, \gamma)$ geldt $\sigma_S = 0,51$ barns. De nucleaire dichtheid N_S wordt gegeven door vergelijking

$$N_S = (P_S J_{S-32} Q) / (A_S \cdot 100) = P_S Q 2,95 \cdot 10^{-4} \quad (7)$$

waarbij

P_S het gewichtspercentage elementaire zwavel in de olie is,

I_{S-32} is isotoopfractie van $S^{32} = 0,95$,

$Q =$ Avogadro-getal,

$A_S =$ atoomgewicht van $S^{32} = 32$.

De overheersende gammabestraling die van belang is voor de $S^{32}(n, \gamma)$ reactie is 5,42 MeV met

$$B_S = 0,42 \quad (8)$$

Voor de techniek die toegepast wordt bij genoemd artikel onder gebruikmaking van een 3 inch x 3 inch NaJ(Tl)-detector geldt

$$(\epsilon f)_S = 0,04 \quad (9)$$

7713414

De substitutie van de vergelijkingen 2, 7, 8 en 9 in vergelijking 1 en het invullen van C ter bepaling van $S^{32}(n,\gamma)$ reactie levert de volgende vergelijking:

$$C_S = 0,04 K_S b_S) \cdot 0,42 \cdot (2,95 \cdot 10^{-4} P_S Q) \cdot 0,51 \cdot \phi_S \cdot T$$

$$= 2,52 \cdot 10^{-6} P_S Q \phi_S T_S K_S b_S \quad (10)$$

Uit de vergelijkingen 6 en 10 volgt

$$C_{Cl} = 1,844 \cdot 10^3 C_S \frac{P_{Cl} \phi_{Cl} T_{Cl} K_{Cl} b_{Cl}}{P_S \phi_S T_S K_S b_S} \quad (11)$$

Wanneer een inrichting wordt gebruikt van een geometrie zoals aangegeven in fig. 1, genoemd in het boven vermeldde artikel, voor het meten van het chloorgehalte in ruwe olie zijn de geometriefactoren

$$K_{Cl} \cdot b_{Cl} = K_S \cdot b_S \quad (12)$$

met verwijzing naar de resultaten uit het genoemde artikel voor een bepaald monster bleek dat voor

$P_S = 1\%$ en $T_S = 2000$ seconden (33,3 minuten), $C_S = 763$ tellingen onder gebruikmaking van een Cf^{252} bron die $5 \cdot 10^5$ neutronen per seconde afgeeft. Wanneer bij de chloormeting gebruik wordt gemaakt van een bron die $5 \cdot 10^7$ neutronen per seconde afgeeft geldt

$$\phi_{Cl} / \phi_S = 10^2 \quad (13)$$

Substitutie van de boven vermelde waarden uit genoemd artikel in de vergelijkingen 12 en 13 en in vergelijking 11 geeft

$$C_{Cl} = 7,03 \times 10^4 P_{Cl} \cdot T_{Cl} \quad (14)$$

die een verband aangeeft tussen de tellingen die waargenomen zijn in het gebied van 5,75-8,0 MeV resulterende uit de $Cl^{35}(n,\gamma)$ reactie ten aanzien van het gewichtspercentage elementaire chloor in de ruwe olie voor een teltijd T_{Cl} . In het bekende artikel werd aangenomen dat de C_B -waarde, hetgeen de achtergrondwaarde is die waargenomen wordt in het energiegebied van 5,75 tot 8,0 MeV ongeveer 37 tellingen per seconde bedraagt.

In fig. 1 is een inrichting A weergegeven volgens de uitvinding met een neutronenbron S en een detector D die aangebracht is binnen de openingen 10 en 12 van een telkamer C die aangebracht is in de leiding 14 van een stroom ruwe olie. De detector D is een cilindrisch kristal van ongeveer 5 inch x 5 inch NaJ(Tl) gekoppeld aan een fotomultiplier buis T. De bron S die aangegeven is is een Cf^{252} neutronenbron die 5×10^7 neutronen per seconde afgeeft hoewel

7713414

het duidelijk zal zijn dat er een afwijkende bron kan worden gebruikt wanneer dit gewenst is zoals actinium-beryllium of americum-beryllium.

De kamer C moet bij voorkeur vervaardigd zijn uit een materiaal dat geen elementen bevat dat een merkbare gammastraling boven 5,0 MeV invangt. Aluminium of bepaalde glasvezel-epoxymaterialen kunnen geschikt zijn, waarbij ijzer, dat 9,30 en 7,64 MeV gammastraling veroorzaakt door de (n, γ)reacties, moet worden vermeden. Hierbij moet worden opgemerkt dat de kamer C zodanig is ontworpen dat de detector D en de bron S fysisch afgescheiden zijn in de openingen 10 en 12 van de ruwe olie. Dit elimineert de mogelijkheid van verontreiniging van de ruwe olie wanneer bron S zou lekken en het geeft ook de mogelijkheid om detector D en bron S te verwijderen zonder dat de stroom ruwe olie moet worden onderbroken.

De vorm van kamer C is niet kritisch zolang bron S en detector D worden omgevend door ten minste enkele inches vloeistof. In bepaalde gevallen kan het gewenst zijn om de binnenzijde van kamer C te bedekken met een materiaal dat een hoge thermische neutronendwarsinvanging zoals borium. Dit zou de thermische neutroninteracties met de wanden van de kamer verminderen en ook voorkomen dat de kamer thermische neutronen doorlaat die dan zouden kunnen reageren met elementen buiten de kamer waardoor een additionele achtergrond-bestraling zou worden veroorzaakt. Borium (boriumcarbide gemengd met epoxyhars) zou een ideaal materiaal zijn voor deze toepassing omdat het een grote thermische neutronenvanging in dwarsdoorsnede ($\sigma = 775$ barns) heeft en een invangreactie die geen straling bewerkstelligt boven 5,0 MeV.

De detector D produceert flitsen of bepaalde lichtstralen wanneer gammastralen hierdoor komen, terwijl de fotomultiplierbuis T als respons op elke flits een spanningspuls produceert die evenredig is met de intensiteit van de flits. Een conventionele voorversterker zoals circuit 16 versterkt de pulsen uit de fotomultiplierbuis T en geeft de versterkte pulsen aan een verdere versterker 18. Een B^+ krachtbron 22 is aangebracht voor de voorversterker 16 en een krachtbron 20 met een hoge spanning is aangebracht voor de fotomultiplierbuis T.

De afgegeven pulsen uit de versterker 18 worden overgebracht naar een stabiliserend circuit 24 dat van een maatverdeling is voorzien in overeenstemming met het energieniveau van een bepaalde referentiepiek in het gammastraal-energiespectrum zoals de 2,23 MeV energiepiek van waterstof in gebied 2 (fig.2).

7713414

Het zal echter duidelijk zijn dat de andere gammastraal-energiepieken gebruikt kunnen worden voor het stabiliseren van de versterking wanneer dit gewenst is. De schakeling 24 voor het stabiliseren van de versterking is een automatische controleschakeling voor de versterking die ingesteld is op het energieniveau van de pulsen bij de gecalibreerde piekniveaus en de versterking regelt van alle energieniveaupulsen die verkregen worden uit de fotomultiplieerbuis T ter compensering voor de versterkingsverschuiving of variaties in buis T en andere onregelmatigheden van de apparatuur volgens de uitvinding door fluctuaties bij de spanning van de stroombron en/of temperatuursinvloeden.

De output-pulsen van de versterkingsstabilisatorschakeling 24 worden doorgegeven aan een pulshoogte of multikanaalanalyse-inrichting 26. De pulshoogte-analyse-inrichting 26 kan van een bekend ontwerp zijn met bijvoorbeeld vier of meer kanalen of energie-opsplitsingen die overeenkomen met de kwantisering of energieniveaus van de pulshoogte van de toegevoerde pulsen wanneer dit gewenst is. De pulshoogte-analyse-inrichting 26 werkt zodanig dat een lopend totaal van binnenkomende pulsen wordt gesorteerd en verzameld in een aantal opslaglokaties of kanalen gebaseerd op de hoogte van de binnenkomende pulsen, die direct samenhangen met de energie van de gammastralen, hetgeen de puls bewerkstelligt. De output van de pulshoogte-analyse-inrichting 26 bij de uitvinding bestaat uit pulsen die geteld zijn en die voorkomen in elk van de drie energiegebieden zoals vermeld is bij fig. 2. Het zal duidelijk zijn dat de drie op een geschikte voorspanning werkende enkelvoudige kanaalanalysatoren kunnen worden gebruikt in plaats van het multikanaal 26 wanneer dit gewenst is .

De output van de pulshoogte-analyse-inrichting 26 kan worden opgeslagen in een geschikt geheugen voor het daarop volgend bewerken of anderzijds direct toegevoerd worden via een aantal hiertoe geschikte lijnen naar een computer 28 die uit het aantal chloortellingen en de duur van een dergelijke telling een maat krijgt voor de concentratie van chloor of zoutwater in de vloeistof in leiding 14 op een manier zoals hieronder nader zal worden aangegeven. Verder kan computer 28 gelijktijdig ook uit het gegeven van de analyse-inrichting 26 een maat bepalen voor de zwavelconcentratie in de vloeistof in leiding 14 en het gaspercentage in een dergelijke vloeistof. De resultaten van dergelijke berekeningen kunnen worden opgeslagen of afgegeven zoals dit gewenst is via een recorder 30 of een andere geschikte weergeefinrichting.

7713414

Fig. 2 geeft een typisch invang-gammastraalspectrum 32 weer dat opgenomen is onder toepassing van de inrichting die weergegeven is in fig. 1 voor een stroom ruwe olie die kleine hoeveelheden chloor en zwavel bevat. De intensieve piek van 2,23 MeV resulteert uit het invangen van thermische neutronen door waterstof in de ruwe olie en wordt gebruikt zoals boven is aangegeven als energiereferentiepiek bij versterkings-stabiliseringscircuit van fig. 1. Fig. 2 geeft ook de energiebepalingen van de multikanaalanalyse-inrichting 26 weer. De eerste bepaling die aangegeven is als "gebied 1" strekt zich uit van 5,75 tot 8,0 MeV en houdt de foto-elektrische en ontsnappende pieken in van 7,79-7,42-6,64 en 6,11 MeV straling uit $Cl^{35}(n,\gamma)Cl^{36}$ reactie evenals de 7,78-7,42-7,19-6,64 en 5,97 MeV pieken afkomstig van zwavel. De tweede bepaling die aangegeven is als gebied 2 is gelegen tussen 2,00 en 2,50 MeV en houdt de 2,23 MeV waterstofinvangpiek in. De derde bepaling, aangegeven als gebied 3 strekt zich uit van 5,00 tot 5,75 MeV en houdt de 5,42 MeV zwavelinvangpiek in.

De bepaling van het chloorgehalte.

A) Geen vrij gas in de ruwe olie.

Wanneer aangenomen wordt dat er geen vrij gas aanwezig is in de ruwe oliestroom wordt de telling in gebied 1, C_1 voor een bepaalde teltijd T aangegeven door de vergelijking

$$C_1 = C_{Cl} + C_1^B \tag{17}$$

waarbij C_{Cl} = aantal tellingen veroorzaakt door $Cl^{35}(n,\gamma)Cl^{36}$ reactie

C_1^B = de achtergrondtelling in gebied 1 door alle gammabestraling die afwijkend is van die van de chloorinvangreactie

$$C_{Cl} \text{ kan worden uitgedrukt als } C_{Cl} = P_{Cl} K'_{Cl} T \tag{18}$$

waarbij P_{Cl} = gewichtspercentages elementaire chloor aanwezig in de ruwe olie

K'_{Cl} = een calibreringsconstante afhankelijk van de bronsterkte, brondetectorruimte, detectoreffectiviteit en geometrie van de telkamer

T = teltijd in seconden.

Door vergelijking 18 te substitueren in vergelijking 17 en op te lossen voor de P_{Cl} opbrengst geldt

$$P_{Cl} = \left(\frac{C_1}{T} - \frac{C_1^B}{T} \right) / K_{Cl} \tag{19}$$

7713414

De theoretische Cl bepalingsgevoeligheid van inrichting A is aangegeven in fig. 6, waarbij een grafiek is aangegeven van C_{Cl} tegen P_{Cl} uit vergelijking 14 bij een teltijd die gelijk is aan 2000 seconden en $K'_{Cl} = 7,03 \times 10^4$. Het rooster in de bovenkant van de grafiek kan gebruikt worden om de waarde van C_{Cl} te bepalen als functie van het percentage water in het zoutgehalte van het water uitgedrukt in ppm NaCl. De toepassing van fig. 6 kan het best worden geïllustreerd aan de hand van het volgende voorbeeld:

percentage water in oliestroom = 0,01%
 zoutgehalte van water = 50.000 ppm NaCl.

Deze concentratie van het water en het zoutgehalte correspondeert met een concentratie van 0,000303 gew. % elementaire chloor en hiermee worden $C_{Cl} = 4,8 \times 10^4$ netto tellingen voor een bepaalde teltijd verkregen waarbij de teltijd 2000 seconden bedraagt. (33,3 minuten).

Het is nu van belang om de statistische nauwkeurigheid te bepalen waarmee de chloorconcentratie gemeten kan worden. De procentuele standaard deviatie SD van de gemeten telling C_{Cl} wordt weergegeven door de vergelijking:

$$SD = [(C_{Cl} + [2 \cdot C_B \cdot T_{Cl}])^{1/2} / C_{Cl}] \times 100 \quad (20)$$

waarbij C_B de achtergrondtelling is in het gebied van 5,75 tot 8,0 MeV in tellingen per seconde. Hierbij werd eerder opgemerkt dat C_B bepaald was als zijnde 37 tellingen per seconde voor een 3 inch x 3 inch NaJ (Tl) detector en een Cf^{252} bron die 5×10^5 neutronen per seconde gaf. Voor een 5 inch x 5 inch NaJ(Tl)detector, een $5 \cdot 10^7$ neutron/seconde bron en $T_{Cl} = 2000$ seconden waardoor de hoeveelheid is

$$\begin{aligned} 2 \cdot C_B \cdot T_{Cl} &= 2 \cdot 37 \cdot 2000 (\epsilon_{5x5} / \epsilon_{3x3}) \cdot 10^2 \\ &= 2 \cdot 37 \cdot 2000 (1,4/0,4) \cdot 10^2 \\ &= 5,19 \cdot 10^7 \end{aligned}$$

en vergelijking 20 vereenvoudigd wordt tot

$$SD = [(C_{Cl} + 5,19 \cdot 10^7)^{1/2} / C_{Cl}] \times 100 \quad (21)$$

Fig. 7 geeft grafisch de vergelijking 21 voor SD weer onder gebruikmaking van vergelijking 14 waarbij het verband gelegd wordt tussen C_{Cl} en P_{Cl}^{-1} met het percentage water tegen de zoutgraad, hetgeen weer is aangegeven in de bovenkant van de grafiek. Door opnieuw het voorbeeld aan te halen waarbij een waterverontreiniging aanwezig is van 0,01% en een zoutgehalte van 50.000 ppm NaCl kan afgelezen worden uit fig. 7 dat de chloorconcentratie gemeten kan worden tot een standaard deviatie van $\pm 15\%$.

7713414

B) In de stroom ruwe olie is vrij gas aanwezig.

Wanneer een homogeen gasmengsel aanwezig is in de stroom ruwe olie wordt C_1 weergegeven door vergelijking

$$C_1 = (C_{C1} + C_1^B) \cdot G(P_G) \quad (22)$$

$$= (K_{C1} P_{C1} T + C_1^B) \cdot G(P_G) \quad (22a)$$

waarbij $G(P_G)$ een term is die afhankelijk is van het waterstofgehalte van het ruwe olie-gasmengsel dat op zijn beurt afhankelijk is van P_G , het percentage gas in de ruwe olie. Op dezelfde wijze wordt het totaal aantal tellingen dat waargenomen wordt in gebied 2, C_2 , weergegeven door vergelijking

$$C_2 = (C_H + C_2^B) \cdot G(P_G) \quad (23)$$

waarbij C_H = de telling in gebied 2 door $H(\eta, \gamma)^2$ H-activiteit

C_2^B = de achtergrondtellingen in gebied 2 door de gammastraling anders dan die afkomstig van de neutroninvangings door waterstof.

Het oplossen van de vergelijkingen 22a en 23 voor P_{C1} geeft

$$P_{C1} = \frac{1}{K_{C1}} \frac{C_1}{C_2} \frac{(C_H + C_2^B)}{T} - \frac{C_1^B}{T} \quad (24)$$

waarbij C_1/C_2 de verhouding is van het totaal aantal tellingen waargenomen in gebied 1 ten opzichte van gebied 2 gedurende een teltijd T . De overige termen aan de rechterzijde van vergelijking 24 worden bepaald wanneer het systeem gecalibreerd is. Met name geldt

C_1^B/T wordt bepaald door het vullen van ruimte C met een ruwe olie die geen vrij gas bevat en geen chloor en waarbij het totaal aantal tellingen wordt waargenomen in gebied 1 (geschat wordt dat dit 37 tellingen per seconde is, zoals boven is aangegeven)

$(C_H + C_2^B)/T$ is het totaal aantal tellingen waargenomen in gebied 2 waarbij de telkamer gevuld is met ruwe olie die geen vrij gas en geen chloor bevat

K_{C1} wordt bepaald door

a) het vullen van de telkamer met ruwe olie die geen vrij gas bevat en een bekende concentratie P_{C1} chloor,

b) het waarnemen van C_1 gedurende tijd T en $(C)_B$ uit vergelijking 19 oplossen voor K_{C1} onder toepassing van C_1^B als hierboven bepaald.

Hierbij moet worden opgemerkt dat vergelijking 24 niet de gasterm $G(P_G)$ bevat en daardoor onafhankelijk is van de hoeveelheid vrij gas in de vloeistof.

77 1 34 1 4

Door vergelijking 22 af te trekken van vergelijking 23 en op te lossen voor $G(P_G)$ verkrijgt men vergelijking 25:

$$G(P_G) = [C_2 - C_1] [(C_H + C_2^B) - (K_{Cl} P_{Cl} T + C_1^B)] \quad (25)$$

5 waarbij $(C_2 - C_1)$ het verschil is in de totale telling die waargenomen is in gebied 2 en resp. gebied 1 gedurende tijd T, $(C_H + C_2^B)$ is voorbepaald bij de calibreringsbewerking die boven is vermeld,

10 K_{Cl} en C_1^B zijn eveneens bepaald in de boven vermelde calibreringsbewerking,

P_{Cl} wordt bepaald uit vergelijking 24.

Zoals eerder is aangegeven is $G(P_G)$ een indicatie voor het percentage gas van de stroom ruw gas wanneer het vrije gas homogeen gemengd is in de vloeistofstroom.

15 Het gelijktijdig meten van chloor en zwavelgehalte.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding is ook gebleken dat het mogelijk is om de invloed te bepalen van de variatie in de vloeistof van het zwavelgehalte op de meting van de chloorconcentratie en de nauwkeurigheid waarmee de zwavelconcentratie in de vloeistof gemeten kan worden. Een serie gammastraalspectra werden gemeten nadat bekende extra hoeveelheden chloor in de vorm van NaCl en zwavel in de vorm van H_2SO_4 waren toegevoegd aan leidingwater in de telkamer C onder gebruikmaking van een ruimte van 8 inch voor de brondetector. De hierbij verkregen resultaten zijn samengevat in fig. 8. R_{Cl} , hetgeen de telverhouding is in gebied 1 ten opzichte van de tellingen in gebied 2 is uitgezet langs de abcis. R_S , de verhouding van de telling in gebied 3 tussen 5,000 tot 5,75 MeV, hetgeen ook inhoudt de 5,42 MeV-straling van de thermische neutroneninvanging in zwavel, ten opzichte van de telling in gebied 2, is uitgezet langs de coördinaat. De punten zijn aangegeven door (i,j) waarbij i en j resp. de hoeveelheden uitgedrukt in gram zijn aan chloor en zwavel toegevoegd aan de vloeistof. Bij elk bepaald punt is de hoeveelheid (M_{Cl} , M_S) aangegeven waarbij M_{Cl} en M_S resp. de massa in gram is van chloor en zwavel toegevoegd aan de vloeistof. Het rooster is opgebouwd met de kleinste kwadraten die passen in de rechte lijnen met behulp van de gegevens en zijn aangegeven als grams en ppm of percentage van het toegevoegd element. De concentraties aan chloor en zwavel zijn eveneens aangegeven in ppm en resp. percentages. De typisch waar-

7713414

genomen standaard deviaties zijn aangegeven voor R_{Cl} en R_S voor een telling van 20 minuten. Voor deze teltijd kan de zwavelconcentratie worden bepaald op $\pm 0,08\%$. Vergelijkbare resultaten met die, aangegeven in fig. 8, kunnen worden verwacht wanneer een olie als basisvloeistof wordt gebruikt omdat olie en water vergelijkbare neutronafreimeigenschappen hebben. Wanneer eenmaal de grafiek van de R_S -waarde tegen de R_{Cl} -waarde in de vorm van een rooster is geconstrueerd voor een bepaalde telkamer kan het chloor- en zwavelgehalte worden verkregen uit een onbekende vloeistof door het meten van R_S en R_{Cl} .

Het zal duidelijk zijn dat R_{Cl} in enige mate beïnvloed wordt door het zwavelgehalte van de vloeistof. Dit is het resultaat van een lage intensiteit, hoge energie-Invangstraling van zwavel waarvan de primaire en ontsnappingspieken vallen binnen het "chloorgebied" 1 (fig. 2). Op dezelfde wijze kan worden gezien dat ook R_S beïnvloed wordt door het chloorgehalte van de vloeistof. Dit is af te leiden uit de ontsnappingspieken van de 6,64 en 6,11 MeV chloorinvangstraling die valt binnen het "zwavelgebied" 3. Het is echter duidelijk dat de zwavel- en chloorconcentraties afzonderlijk kunnen worden bepaald door het waarnemen van gelijktijdig R_S en R_{Cl} en door gebruik te maken van het rooster dat vermeld is in fig. 8.

Zodoende is het volgens de werkwijze van de uitvinding mogelijk om gelijktijdig metingen te krijgen van chloor en zwavel in een stroom ruwe olie of afvalwater, mits 3 energiegebieden worden verkregen die van belang zijn in de gemeten gammastraalspectra. Zoals boven vermeld is zijn deze gebieden:

gebied 1 5,75 MeV tot 8,00 MeV

gebied 2 2,00 MeV tot 2,50 MeV

gebied 3 5,00 MeV tot 5,75 MeV

Zoals boven aangegeven zal de verhouding van de tellingen in gebied 1 ten opzichte van de tellingen in gebied 2, R_{Cl} , lineair toenemen voor een bepaalde zwavelconcentratie en (voor concentraties van onderhavige element minder dan enkele %) met het chloorgehalte van de vloeistof en is afhankelijk van de waterstofindex of dichtheid van de vloeistof. De verhouding van de tellingen die geregistreerd zijn in gebied 3 ten opzichte van gebied 2, R_S , neemt ook lineair toe (opnieuw voor een bepaald chloorgehalte voor concentraties van het onderhavige element minder dan enkele %) met het zwavelgehalte van de vloeistof. Het is daarom mogelijk om R_{Cl} en R_S gelijktijdig te meten en de concentraties van de elementen te verkrijgen van zowel chloor als zwavel uit de

7713413

grafiek R_S tegen R_{Cl} .

Het zal duidelijk zijn dat de bewerkingen die boven zijn vermeld niet noodzakelijkerwijs beperkt zijn tot een bepaalde telkamer-geometrie. Wanneer de bepaalde meting moet worden uitgevoerd in een stroomlijn zonder de pijp door midden te snijden of zonder een deel van de stroom af te leiden naar een telkamer zoals boven is beschreven, zou het mogelijk zijn om een schatting te maken van het chloorgehalte (hoewel niet exact) door het aanbrengen van bron S en detector D tegen leiding 14 op tegenovergestelde kanten.

De neutronbron S en detector D worden aangebracht aan de buitenkant van de bestaande leiding 14 met behulp van een geschikt klemorgaan C of andere geschikte pijporganen zoals aangegeven in fig. 3. De rest van de inrichting van fig. 3 correspondeert met die van fig. 1 en is daarom niet aangegeven. Deze apparatuur is echter verbonden aan de voorversterker 16 en fotomultiplieerbuis T op een manier zoals aangegeven is voor fig. 1. De metingen zijn gedaan, hetgeen aangeeft dat de ppm-concentraties aan chloor en 0,1 % concentratie aan zwavel bepaald kunnen worden onder gebruikmaking van deze "through-pipe"-techniek zoals aangegeven is in fig. 3. Voor een bepaalde teltijd is de precisie waarmee de "through-pipe" metingen kunnen worden uitgevoerd echter niet zo goed als verkregen is onder toepassing van de telkamer.

Uit het voorgaande blijkt dat de uitvinding voorziet in de gelijktijdige meting van chloor en zwavel en ook gebruikt kan worden bij verschillende bewerkingen zoals

1) het aangeven van het chloor en zwavelgehalte bij een bron. De chloormeting kan worden gebruikt om het meegevoerde water van de geproduceerde vloeistof aan te geven wanneer het zoutgehalte van het geproduceerde water bekend is.

2) het registreren van chloor en zwavel bij een laadhaven.

3) het registreren van het chloor en zwavelgehalte van water voordat dit wordt afgevoerd.

Bij zuiveringsbewerkingen kan de voorgestelde techniek worden gebruikt voor

1) het registreren van zwavel en chloor in een uitgangsmengsel.

2) het registreren van zwavel en/of chloor bij de gezuiverde produkten.

Als voornaamste voordelen van de uitvinding kunnen worden aangegeven:

1) Een chloorconcentratie van zelfs 0,0001 gew.% kan worden bepaald in een stromende vloeistof van een ruw produkt.

7713414

2) De meting van de chloorconcentratie is onafhankelijk van de lineaire stroomsnelheid of de volumestroomsnelheid van de ruwe olie.

3) De techniek is vooral geschikt voor het op afstand continu registreren zodat het systeem een minimale bewaking vereist en een relatief eenvoudige elektronische uitrusting.

4) Door het stabiliseren van de ontvangst van de gammastraaldetector automatisch op een geschikte piek met de ontvangst-stabilisator 24 zal het systeem een minimale instelling vereisen en kan bediend worden door ongeschoold personeel.

5) Het systeem kan ook een kwantitatieve indicatie geven van het gehalte aan vrij gas in de ruwe olie, a) als het vrije gas/vloeistofmengsel homogeen is en b) wanneer de lineaire stroomsnelheden van de vloeistof en gasfasen gelijk zijn.

De boven vermelde beschrijving en berekeningen volgens de uitvinding zijn slechts ter illustratie bedoeld en er zullen een aantal veranderingen mogelijk zijn die dan vallen binnèn het kader van de uitvinding.

-CONCLUSIES-

7713494

-CONCLUSIES-

1. Werkwijze voor het nucleair analyseren van een vloeistof die door een leiding stroomt, met het kenmerk, dat de vloeistof gebombardeerd wordt met neutronen die vertraagd zijn en daarna betrokken zijn bij thermische neutronen-
5 vangreacties met stoffen in de vloeistof, een gammastralen-energiespectrum verkregen wordt als gevolg van de thermische neutronen-vangreacties en zodoende een maat verkregen wordt voor de chloorconcentratie in de vloeistof als gevolg van het gammastralenenergiespectrum en die maat van de chloorconcentratie
10 gebruikt wordt als maat voor de concentratie van zoutwater in de vloeistof.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als vloeistof een uitgangsstof gebruikt wordt in een aardolieraffineerstroom.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vloeistof het gezuiverde produkt is van een aardolieraffineerstroom.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vloeistof de ruwe olie is uit een bron in een leiding bij een oliebron.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vloeistof de ruwe olie is bij een laadhaven.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de vloeistof afvalwater is voordat deze wordt afgevoerd.

7. Werkwijze volgens conclusie 1-6, met het kenmerk, dat door het verkrijgen van een maat voor de concentratie aan zwavel in de vloeistof uit het gammastraal-energiespectrum gelijktijdig een maat verkregen wordt voor de concentratie aan chloor.

8. Werkwijze volgens conclusie 1-7, met het kenmerk, dat nagenoeg al de chloor in de vloeistof aanwezig is als natriumchloride en de maat van de concentratie aan zoutwater verkregen wordt uit de meting van de chloorconcentratie.

9. Werkwijze volgens conclusie 1-8, met het kenmerk, dat gas aanwezig is in de vloeistof in de leiding en de meting van de chloorconcentratie gebruikt wordt ter verkrijging van een maat voor het gehalte aan gas in de vloeistof.

10. Werkwijze volgens conclusie 1-9, met het kenmerk, dat de stap voor het verkrijgen van een gammastraal-energiespectrum inhoudt dat een gammastraaltelling gemaakt wordt bij een energietraject van 5,0 MeV tot 8,0 MeV.

11. Werkwijze volgens conclusie 1-10, met het kenmerk, dat een gamma-

7713414

straaltelling gemaakt wordt bij het energietraject tussen 2,0 MeV tot 2,50 MeV welk gebied 2,23 MeV invangreactie voor waterstof inhoudt en deze laatste genoemde telling gebruikt wordt als referentie voor de versterkingsstabilisering.

12. Werkwijze volgens conclusie 1-11, met het kenmerk, dat het bombarderen wordt uitgevoerd met behulp van neutronen die verkregen zijn uit een neutronenbron die bij de leiding is aangebracht.

13. Werkwijze volgens conclusie 1-11, met het kenmerk, dat het bombarderen wordt uitgevoerd met behulp van neutronen die afgegeven worden door een neutronenbron die aangebracht is aan de buitenkant van de leiding in een opening van de leidingwand.

14. Inrichting voor het nucleair analyseren van een vloeistof die door een leiding stroomt, met het kenmerk, dat de inrichting organen (S) omvat voor het bombarderen van de vloeistof met neutronen, die vertraagd kunnen worden en vervolgens in thermische reactie kunnen komen met stoffen in de vloeistof, verder organen(D) voor het verkrijgen van een gammastralen-energiespectrum van de gammastralen die ontstaan als gevolg van de thermische neutroninvangreacties bovendien organen (26) ter verkrijging van een meting van de chloorconcentratie in de vloeistof uit het gammastraal-energiespectrum, en organen (28) voor het toepassen van de maat van de chloorconcentratie ter verkrijging van een maat van de concentratie aan zoutwater in de vloeistof.

15. Inrichting volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het bombardeerorgaan (S) aangebracht is nabij een leiding waarmee aardolie wordt toegevoerd aan een raffinaderij.

16. Inrichting volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het bombardeerorgaan (S) aangebracht is nabij een leiding voor het gezuiverde produkt in een aardolieraffinaderij.

17. Inrichting volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het bombardeerorgaan (S) aangebracht is nabij een leiding waarbij ruwe olie uit een bron wordt geleid bij een oliebron.

18. Inrichting volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het bombardeerorgaan (S) aangebracht is nabij een leiding voor ruwe olie bij een laadhaven.

19. Inrichting volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat het bombardeerorgaan (S) aangebracht is nabij een leiding voor het afvoeren van afvalwater.

20. Inrichting volgens conclusie 14-19, met het kenmerk, dat orgaan (26) is aangebracht voor het verkrijgen van een maat van de zwavelconcentratie in

77 3416

de vloeistof uit het gammastraal-energiespectrum hetgeen gelijktijdig gebeurt met het verkrijgen van een maat voor de chloorconcentratie.

21. Inrichting volgens conclusie 14-20, met het kenmerk, dat nagenoeg al het chloor in de vloeistof aanwezig is als natriumchloride en waarbij de maat
5 voor de concentratie van zoutwater verkregen is uit de maat van de chloorconcentratie.

22. Inrichting volgens conclusie 14-21, met het kenmerk, dat gas aanwezig is in de vloeistof in de leiding en organen (26,28) aanwezig zijn voor het
10 verwerken van de maat van de chloorconcentratie ter verkrijging van een maat van het percentage gas dat aanwezig is in de vloeistof.

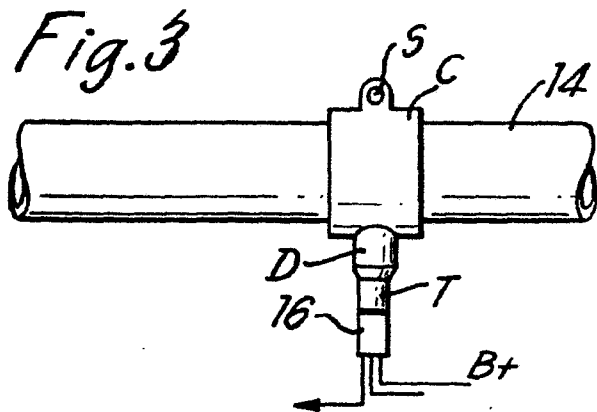
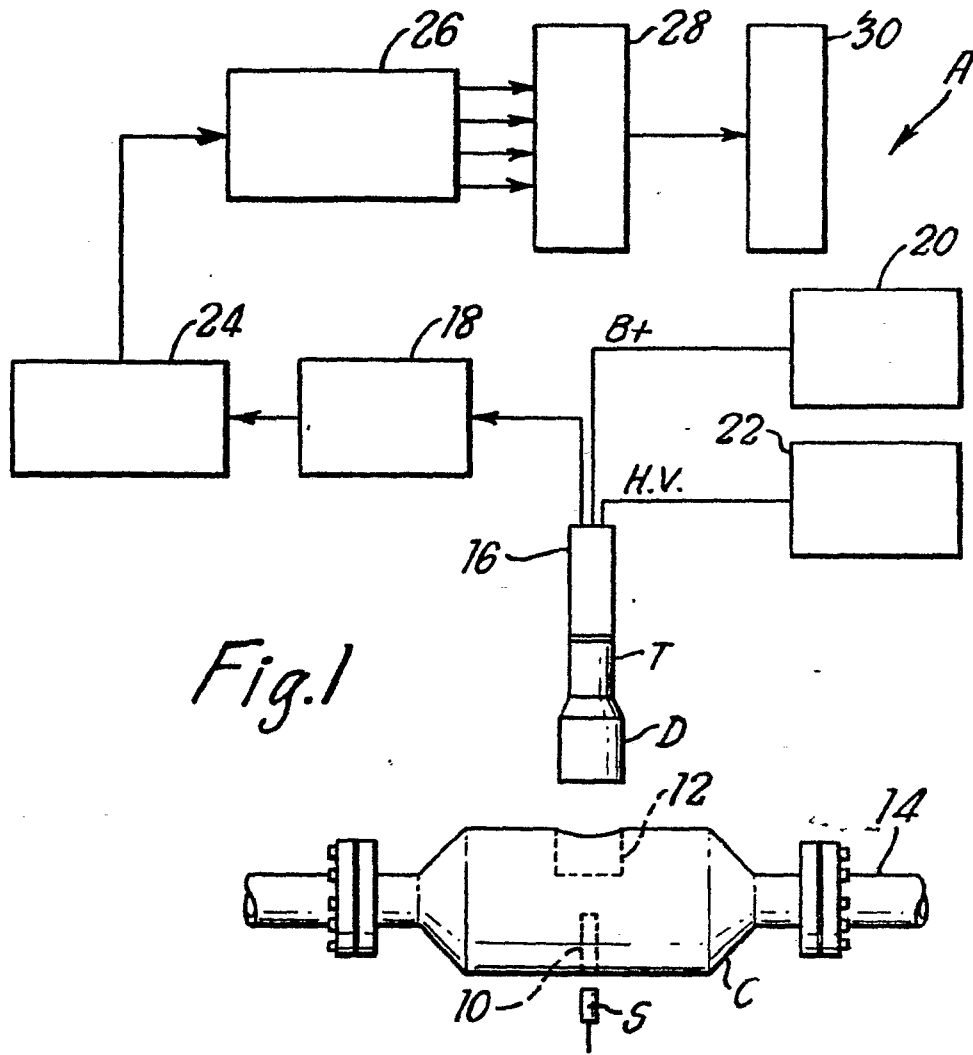
23. Inrichting volgens conclusie 14-22, met het kenmerk, dat een orgaan (D) aanwezig is ter verkrijging van een gammastraalenergiespectrum dat een
gammastraaltelling mogelijk maakt bij een energiegebied tussen 5,0 MeV tot 8,0 MeV.

15 24. Inrichting volgens conclusie 14-23, met het kenmerk, dat een orgaan (D) aanwezig is voor het uitvoeren van een gammastraaltelling in het energiegebied tussen 2,0 MeV tot 2,50 MeV met inbegrip van de 2,23 MeV invangreactie voor waterstof, en een orgaan (24) om de laatst genoemde telling te gebruiken als referentie voor de versterkingsstabilisering.

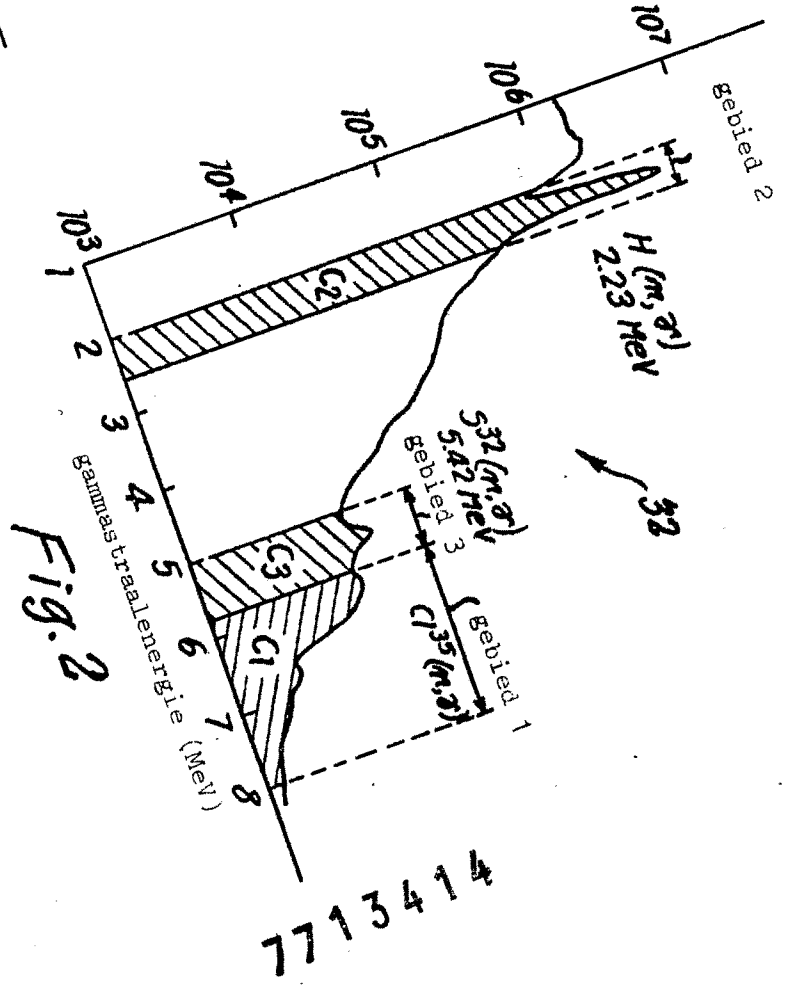
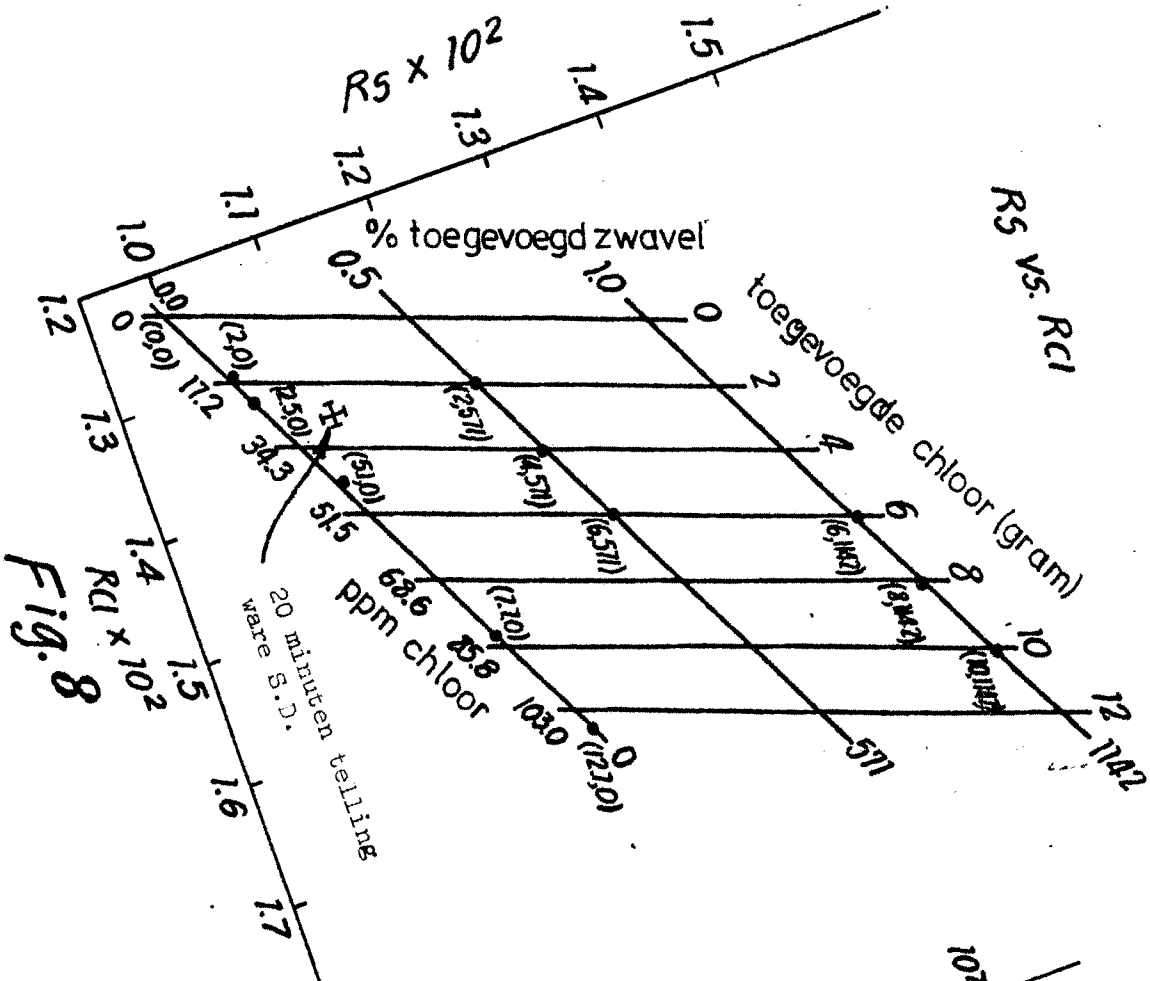
20 25. Inrichting volgens conclusie 14-24, met het kenmerk, dat het orgaan (S) voor het bombarderen is aangebracht aan de buitenkant van de leiding.

26. Inrichting volgens conclusie 14-24, met het kenmerk, dat het orgaan (S) voor het bombarderen is aangebracht in een opening (10) in de wand van de leiding aan de buitenkant van leiding (14) .

7713414



7713414



typisch (n, γ) spectrum van
ruwe olie met chloor

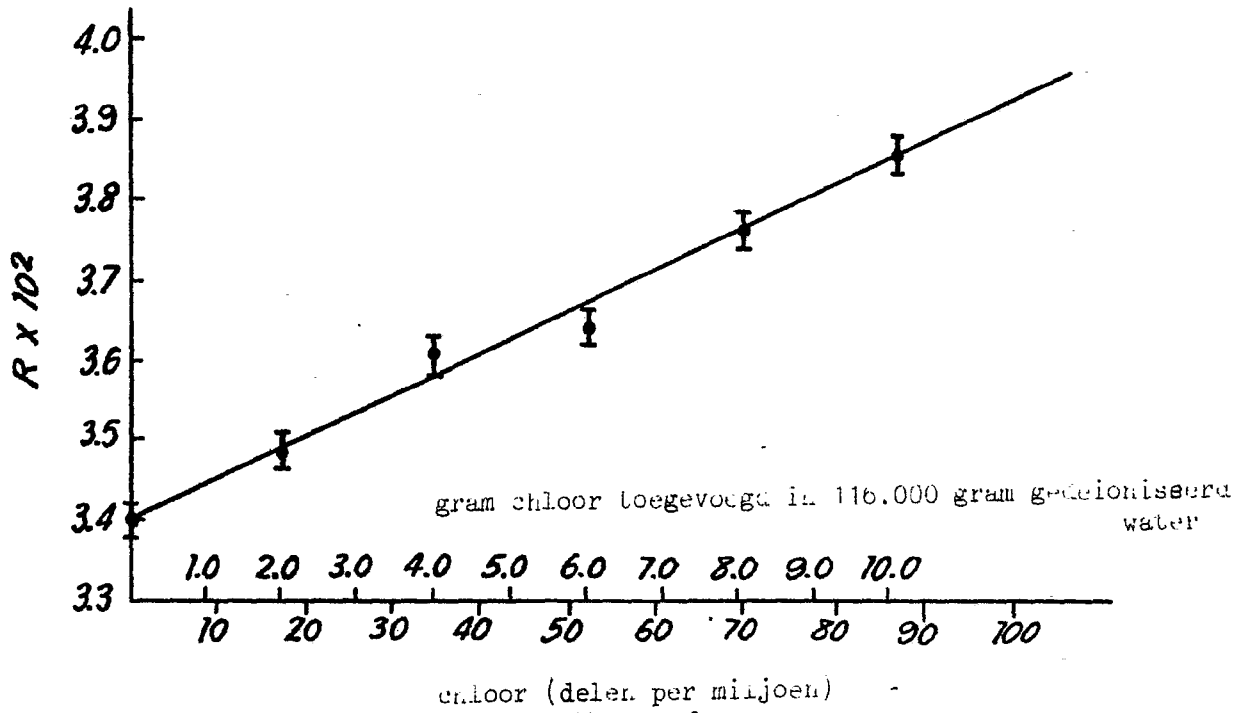


Fig. 4

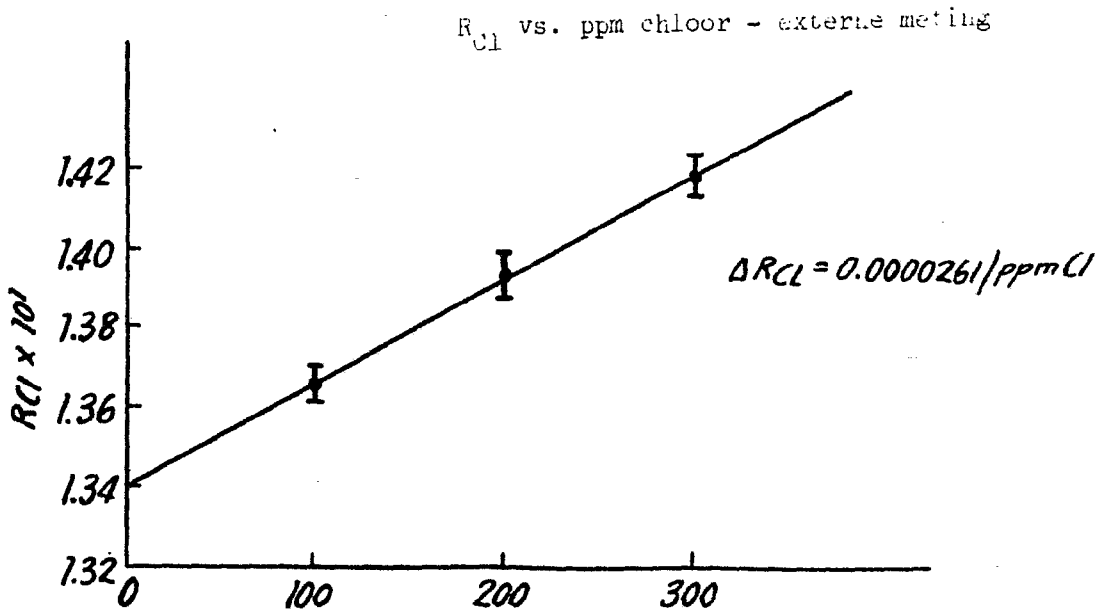
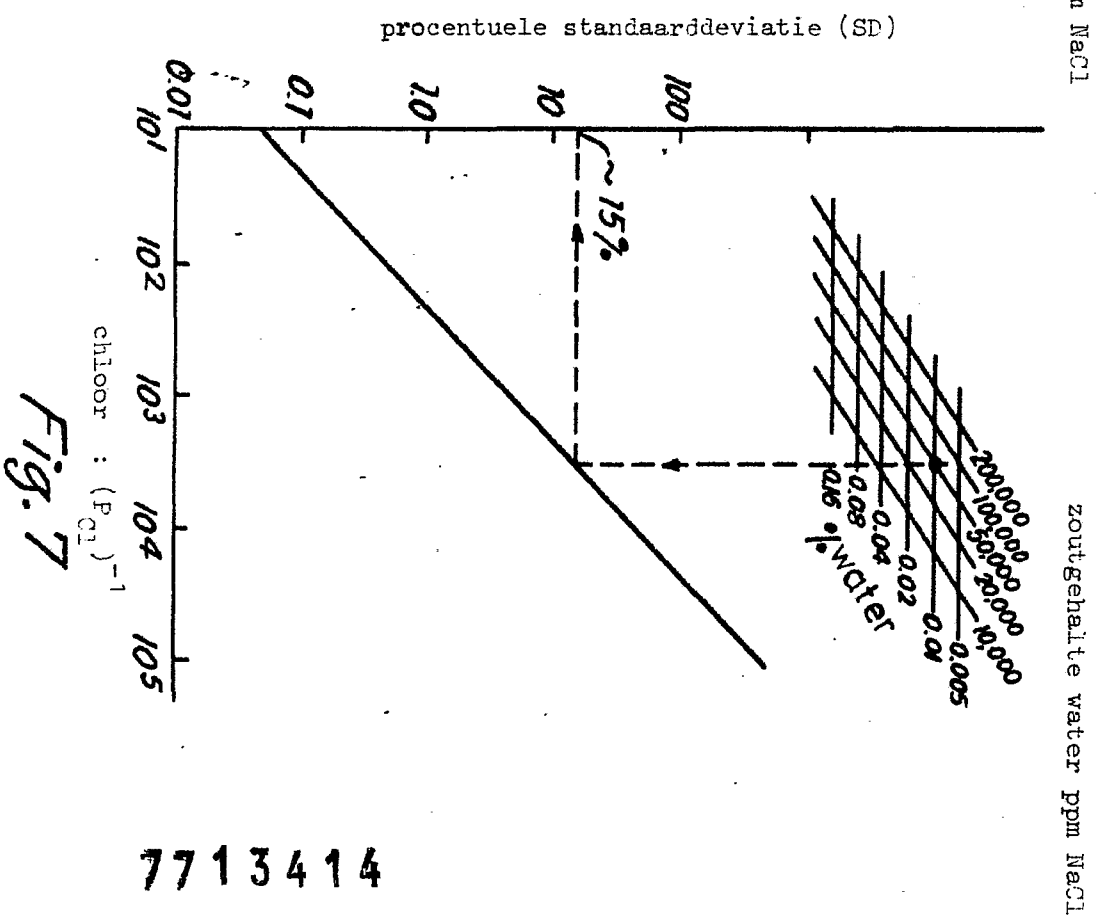
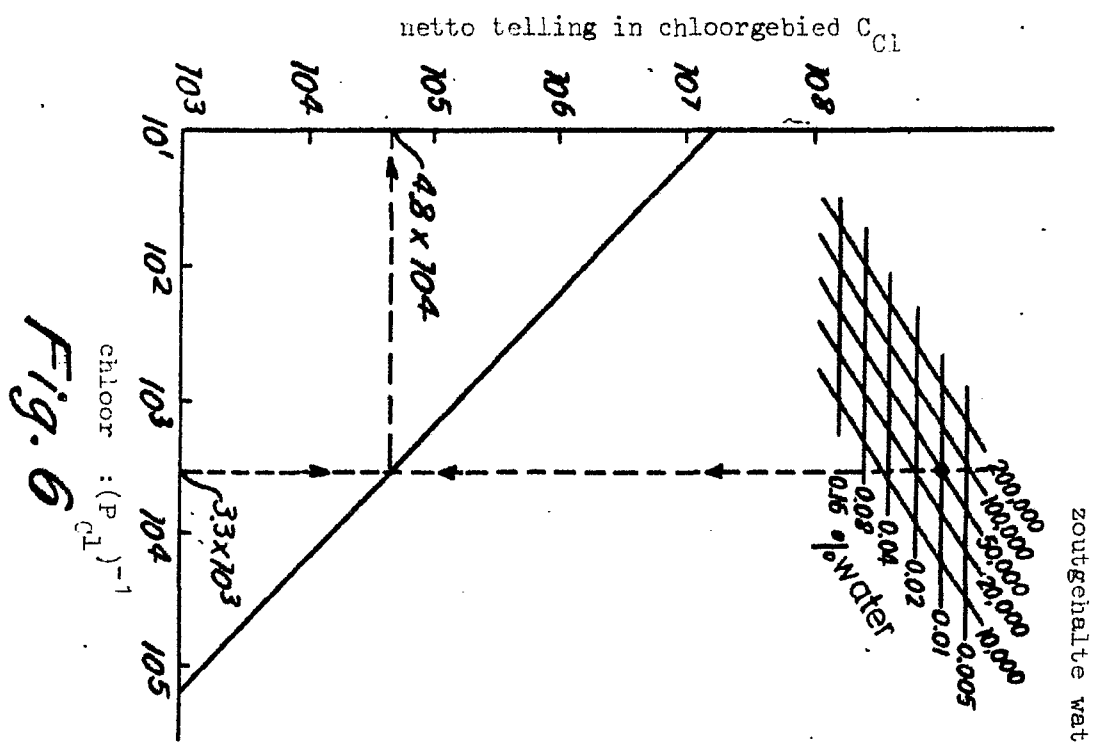


Fig. 5

7713414



7713414