

УДК 520.665

ИЗМЕРЕНИЕ СЕРЫ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ



MEASUREMENT OF SULFUR BY ULTRAVIOLET CHEMILUMINESCENCE IN AUTOMOTIVE FUELS

Казимов Фарид Самир оглы

докторант кафедры приборостроение,
Азербайджанский государственный
университет нефти и промышленности
farid.kazimov.61@gmail.com

Аннотация. Охрана окружающей среды и экологические нормы требуют ответственного отношения к содержанию серы в автомобильных топливах и инновационной аналитической методики, обеспечивающей наивысшую степень чувствительности и аналитической сложности. Для таких исследований существуют приборы – анализаторы серы. В процессе переработки нефти сера и ее соединения переходят в нефтепродукты в различных концентрациях. Основными серосодержащими соединениями в нефтепродуктах: сероводород (H_2S), образующийся при термическом разложении; – элементарная сера, меркаптаны ($R-SH$); – сульфиды; – кислые эфиры серной кислоты ($C_2H_5OSO_2OH$) и сульфокислоты, образующиеся в процессе очистки нефтяных дистиллятов.

Ключевые слова: неопределенность измерения, автомобильное топливо, сера, анализатор, интенсивность излучения, энергия, экология.

Kazimov Farid Samir oglu

Doctoral Student of the Department
of Instrument Engineering,
Azerbaijan State Oil
and Industry University
farid.kazimov.61@gmail.com

Annotation. Measurement of sulfur by ultraviolet chemiluminescence in automotive fuels. Protecting the environment requires a responsible attitude to the sulfur content of fuels and an innovative analytical methodology that provides the highest degree of sensitivity and analytical sophistication. For such studies, there are instruments – sulfur analyzers. Under thermal influence in the process of oil refining, sulfur and its compounds pass into oil products with various concentrations. The main sulfur-containing compounds in petroleum products: hydrogen sulphide H_2S , formed during thermal decomposition; – elemental sulfur, mercaptans $R-SH$; – sulfides; – acidic esters of sulfuric acid ($C_2H_5OSO_2OH$) and sulfonic acids formed in the process of refining petroleum distillates.

Keywords: measurement uncertainty, automotive fuel, sulfur, analyzer, radiation intensity, energy, ecology.

Автомобильное топливо, выпускается на нефтеперерабатывающих заводах в соответствии с заявленными спецификациями (AZS, ГОСТ, EN, и т.д.), которые определяют, как сами показатели качества, так и их нормы.

Одним из важных показателей автомобильного топлива является содержание серы. В мировом производстве автомобильных топлив, таких как бензин, дизель и т.д. наблюдается постоянная тенденция к ужесточению не только эксплуатационных, но и экологических характеристик.

Для обеспечения экологических требований евростандартов необходимо снижение в автомобильных бензинах содержания сернистых соединений [1].

Повышение точности измерения методом неопределенности. Различные виды топлива полученные в процессе переработки нефти, содержат различную концентрацию серы. Это зависит от содержания серы в сырой нефти. Тем самым, нефть можно разделить на 3 группы: малосернистые; сернистые; высокосернистые.

В настоящее время используются различные методы по уменьшению содержания серы в топливах. Одним из них является процесс глубокой гидроочистки. Процесс глубокой гидроочистки происходит с использованием водорода (H_2), катализаторов (гранулы в виде цилиндров) в составе которых находятся кобальт и молибден. В качестве носителей (матрицы) обычно используют оксиды алюминия в чистом виде.

В Европе содержание серы в автомобильном бензине нормируется в соответствии с EN 228. В таблице 1, представлены марки автомобильного бензина Евро (2–5), с установленными нормами на серу и другими показателями качества.

Таблица 1 – Нормы по EN 228

Табл. 1. Требования к автомобильному бензину по EN 228				
Показатели	Евро-2	Евро-3	Евро-4	Евро-5
Максимальное содержание, %:				
бензола	5,0	1,0	1,0	1,0
серы (ppm*)	0,050 (500)	0,015 (150)	0,005 (50)	0,001 (10)
ароматических углеводородов	-	42	35	35
олефиновых (непредельных) углеводородов	-	18	14	14
Кислорода	-	2,3	2,7	2,7
Фракционный состав:				
до 100 °С перегоняется, %, не менее	-	46	46	46
до 150 °С перегоняется, %, не менее	-	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не более	-	60	60	60
Наличие моющих присадок	-	Обязат.	Обязат.	Обязат.

*1% =10 000 ppm

Контроль концентрации содержания серы возможно с помощью различных методов измерения, а также анализаторов [2, 3].

К таким анализаторам можно отнести:

- Анализатор серы в нефтяном топливе (спектрометр рентгеновских лучей монохроматической длины волны);
- Анализатор сероводорода;
- Рентгено-флуоресцентные анализаторы серы;
- Анализаторы серы в нефтепродуктах (для определения микроколичеств серы в углеводородах);
- Анализатор серы и азота (принцип хемилюминесценции);
- Рентгено-флуоресцентные анализаторы серы;
- Потенциометрические анализаторы (R-SH).

Указанные анализаторы различаются: методиками, принципами, калибровкой. В данной работе будет рассматриваться анализатор серы и азота, основанный на принципе хемилюминесценции [4].

Цель измерения содержания серы объясняется следующим, присутствие соединений серы в жидком топливе вызывает беспокойство как во время процессов очистки (из-за активности катализатора и коррозии), так и во время конечного использования топлива, поскольку при сгорании топлива возникают выбросы оксидов. Основная экологическая проблема, связанная с выбросами SO_2 , связана с респираторными заболеваниями. Оксиды серы (с водой) также производят серную кислоту, которая является основной причиной кислотных дождей и коррозии. Кроме того, когда выбросы находятся в форме частиц сульфата, сера также способствует образованию твердых частиц. Стоит отметить, что сера и ее соединения также отрицательно влияют на топливную систему [5].

Анализатор серы

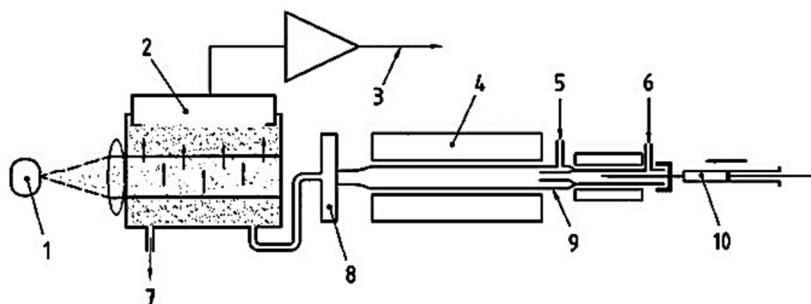


Рисунок 1 – Упрощенная схема ультрафиолетовой хемилюминесценции:
 1 – источник УФ излучения; 2 – фотоумножитель; 3 – выходной сигнал;
 4 – пиролизная печь; 5 – ввод O_2 ; 6 – ввод Ar (инертного газа); 7 – выход газов;
 8 – осушитель; 9 – пиролизная трубка; 10 – шприц

Принцип работы данного анализатора заключается в окислении анализируемого вещества (топлива) при высокой температуре (примерно 1000 °C), с дальнейшим образованием оксидов, в нашем случае SO₂:



Газ, образовавшийся после сгорания пробы, переходит в ультрафиолетовый детектор. В детекторе газовый поток облучается ультрафиолетовым излучением. Молекулы SO₂ поглощают энергию ультрафиолетового света и переходят в высоко возбужденное состояние SO₂^{*} (2). Следует отметить, что перед этим газ обезвоживается с помощью мембранного осушителя:



Возбужденные молекулы SO₂^{*} (3) при обратном переходе в стабильное состояние испускают кванты света с длиной волны, отличной от длины волны возбуждающего света:



Ниже представлен рисунок, описывающий процесс измерения серы (рис. 2).

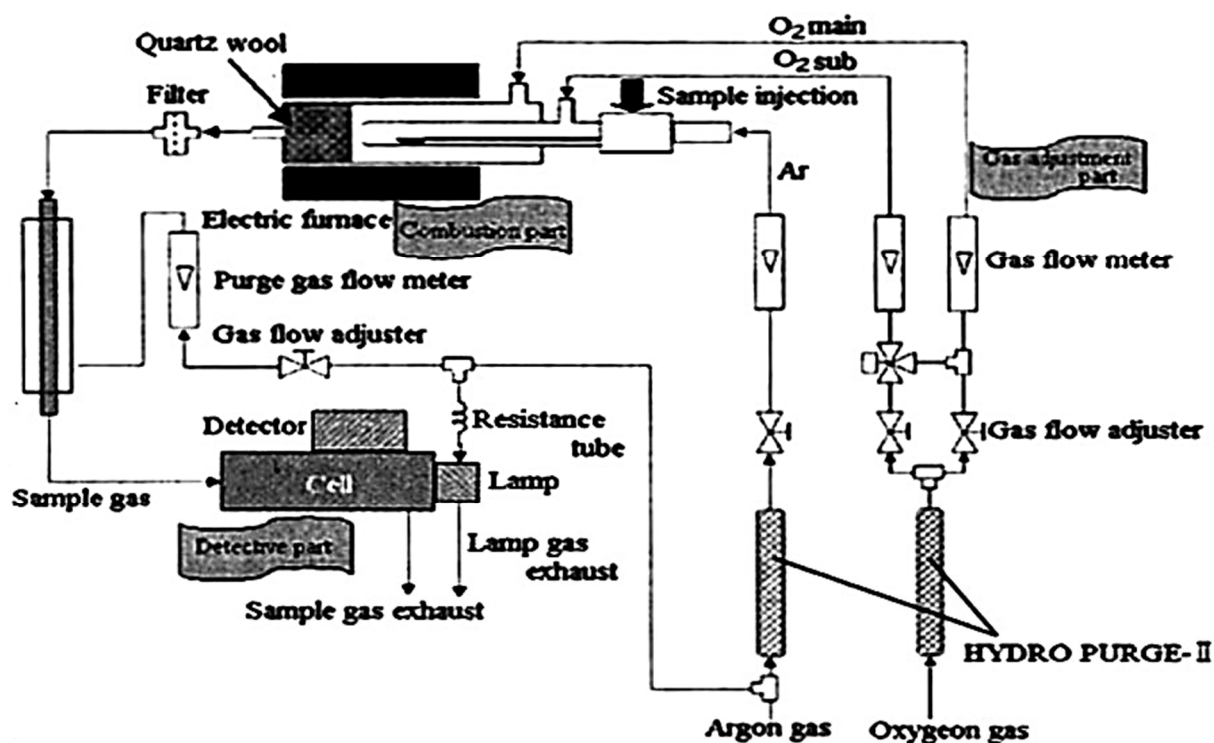
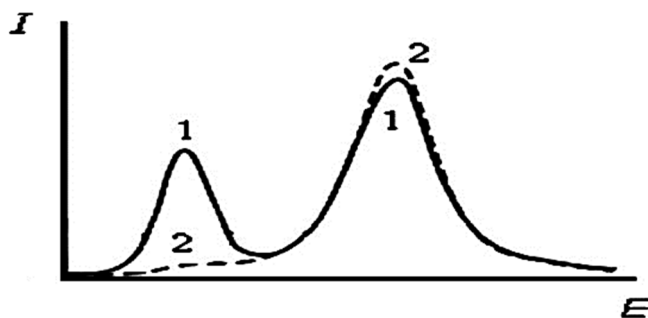
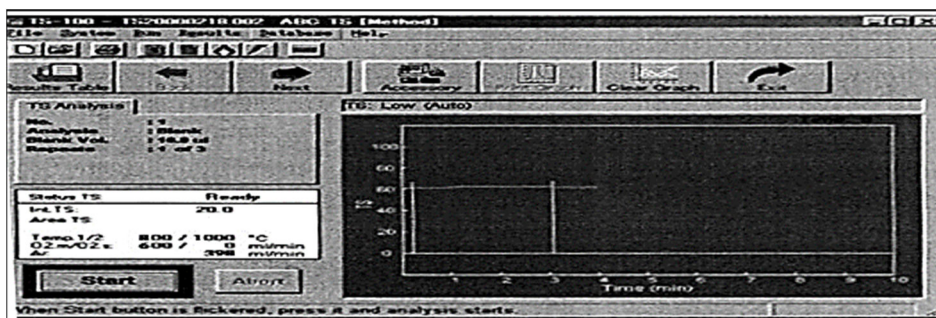


Рисунок 2 – Схема анализатора УФ излучения

Результат содержания серы в данном анализаторе выражается зависимостью интенсивности излучения от его энергии [6, 7]. Энергия регистрируется фотоумножителем и переходит в электрический сигнал, после строится график зависимости (рис. 3), на основе некоторых данных. Под некоторыми данными подразумевается: плотность раствора образца, г/мл; средний скачок интегрированного детектора раствора образца, гравиметрический коэффициент разбавления, масса испытуемого образца / масса образца и растворителя, г/г; коэффициент объемного разбавления, масса испытуемого образца / объем пробы и растворителя, г/мл; масса впрыснутого раствора образца для испытаний, наклон стандартной кривой, импульсы/мкг, объем впрыскиваемого раствора образца для испытаний, мкл и пересечение стандартной кривой, отсчетов, 1000 = коэффициент преобразования мкл/мл.



а)



б)

Рисунок 3 – а) график зависимости интенсивности излучения от его энергии:
 1 – кривая, показывающая содержания серы в анализируемой пробе;
 2 – кривая, показывающая отсутствие серы в анализируемой пробе;
 I – интенсивность излучения, а E – это его энергия;
 б) рабочий стол, который операторам позволяет управлять процессом:
 находится график, показатели потока газов (аргон, кислород),
 температура, таблица результатов анализа и т.д.

Весь процесс измерения можно представить в виде алгоритма представленный ниже (рис. 4).

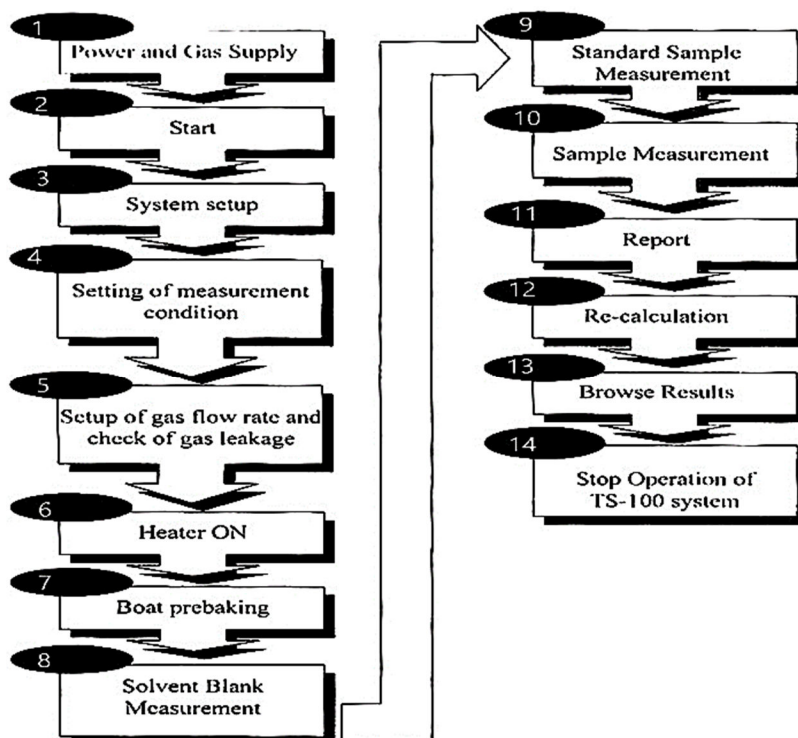


Рисунок 4 – Алгоритм процесса измерения

Таблица 2 – Результаты измерений, проведенные в один день, и в различные дни

Результаты на тот же день		Результаты на различные дни	
Образец		Образец	
Дата	Результаты, мг/кг	Дата	Результаты, мг/кг
6/3/2022	15,59	6/3/2022	15.59
6/3/2022	15.23	6/4/2022	15.68
6/3/2022	15.66	6/5/2022	15.00
6/3/2022	15.00	6/6/2022	15.55
6/3/2022	15.00	6/7/2022	15.00
6/3/2022	15.37	6/8/2022	15.70
6/3/2022	15.98	6/9/2022	15.98
6/3/2022	15.66	6/10/2022	15.00
6/3/2022	15.00	6/11/2022	15.18
6/3/2022	15.21	6/12/2022	15.00

Таблица 3 – Результаты неопределенности Типа А, для измерений

Средний результат	В тот же день	15.3710	В различные дни	15.3680
STD		0.33949145		0.371417704
Метод неопределенности А (U _A)		0.107357		0.117453

Выводы.

1. Исходя из данных, полученных при работе на данном анализаторе, следует отметить влияние различных показателей на результат измерений.

Во-первых, большое влияние на результат оказывает подача пробы в прибор. Существует автоматическая и ручная подача пробы (топлива). Ручная менее предпочтительна, т.к. существует человеческий фактор, подача осуществляется шприцом (мкл), возможно попадание пузырьков воздуха, что в конечном итоге приведет к отклонению концентрации серы от его действительного значения, в автоматическом пробоотборе данная проблема будет исключена.

Во-вторых, следует уделять особое внимание интенсивности излучений, так как результат на прямую зависит от последнего, регулирование температуры, подачи кислорода, инертного газа. Все эти параметры должны быть нормированы в соответствии с используемым стандартом. Следует также отметить вред УФ излучения здоровью человека. Оператор должен работать в соответствии с требованиями нормативных документов.

2. В анализаторе существуют различные диапазоны измерения серы, в зависимости от ожидаемой концентрации серы. Эти диапазоны нормируются в соответствии с калибровкой. Было установлено, что чем больше диапазон измерения, тем больше погрешность. Поэтому, целесообразно калибровать прибор на группы диапазонов. Оператор до начала анализа должен установить режим, при котором будет проходить испытание. При неверном установлении данного режима, испытание проводится заново.

3. В качестве итога следует отметить, что разработка новых, более жестких и прогрессивных стандартов по улучшению качества топлив, по определению и исключению вредных компонентов, таких как сера – это не просто желательный, а строго обязательный шаг при дальнейшем развитии автомобильной и нефтеперерабатывающей отраслей, т.к. она имеет исключительно положительные последствия, как для природы, так и для самих потребителей.

4. Внедрение неопределенности помогло обеспечить полную информацию о результате измерения, а также составить полный отчет измерения.

Литература

1. ГОСТ Р EN ISO 20846:2004. Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции.
2. Егорова А.Ю. Лабораторные работы по химии неуглеводородных соединений нефти : учеб. пособие / А.Ю. Егорова, Ю.А. Фомина. – Саратов : Изд-во «Научная книга», 2013.
3. Nadkarni K. Guide for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants / K. Nadkarni // MNL 44. ASTM, West Conshohocken, PA. – 2000.
4. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Руководство по выражению неопределенности измерения.
5. Клим О.В. Промышленные анализаторные комплексы : учеб. пособие. – СПб. : НИУ ИТМО, 2015. – 65 с.
6. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories / T. Naykki, H. Hovind, M Krysell. B Magnusson. – Finland : NORDTEST Tekniikantie 12 FIN-02150 ESPOO, 2003.
7. Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025, ILAC-G17.

References

1. GOST R EN ISO 20846:2004. Petroleum products. Determination of sulfur content by ultraviolet fluorescence.
2. Egorova A.Yu. Laboratory work on the chemistry of non-hydrocarbon oil compounds : textbook / A.Yu. Egorova, Yu.A. Fomina. – Saratov : Publishing house «Scientific Book», 2013.
3. Nadkarni K. Guide for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants / K. Nadkarni // MNL 44. ASTM, West Conshohocken, PA. – 2000.
4. GOST 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Measurement uncertainty. A guide to the expression of measurement uncertainty.
5. Klim O.V. Industrial analyzer complexes. Study guide. St. Petersburg: NIU ITMO, 2015. – 65 p.
6. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories / T. Naykki, H. Hovind, M Krysell. B Magnusson. – Finland : NORDTEST Tekniikantie 12 FIN-02150 ESPOO, 2003.
7. Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025, ILAC-G17.