



Caractéristiques Principales

- Détermination du soufre total par le procédé MWD XRF
- Etendue de mesure dynamique de 0.6ppm à 3000ppm
- Temps de mesure de : 30s à 30mn programmable par l'utilisateur
- Pas de consommable, gaz ou haute température de fonctionnement
- Maintenance très réduite
- Conception modulaire
- Existe en version pour laboratoire

Utilisation

- Raffinerie : hydrotraitement, hydrofiner et mélangeuses
- Terminal de pipeline : détection d'interfaces, prévention de contamination de bacs de stockage
- Produits : diesel, essence, naphta, kérosène

Rappel des technologies utilisées // Nouvelles technologies.

(Synthèse par J.Ph GOURRAUD d'une conférence des Dr B.BEUMER et Dr I.RADLEY)

Plusieurs technologies sont couramment utilisées pour la détermination en ligne du soufre dans les carburants moteurs. Ces méthodes comprennent la fluorescence UV (UVF), la chromatographie gazeuse (GC), à détection photométrique de flamme et la fluorescence X en énergie dispersive (EDXRF). Elles ont toutes des inconvénients pour les applications en ligne, particulièrement pour les pipes lines où le temps de réponse est critique.

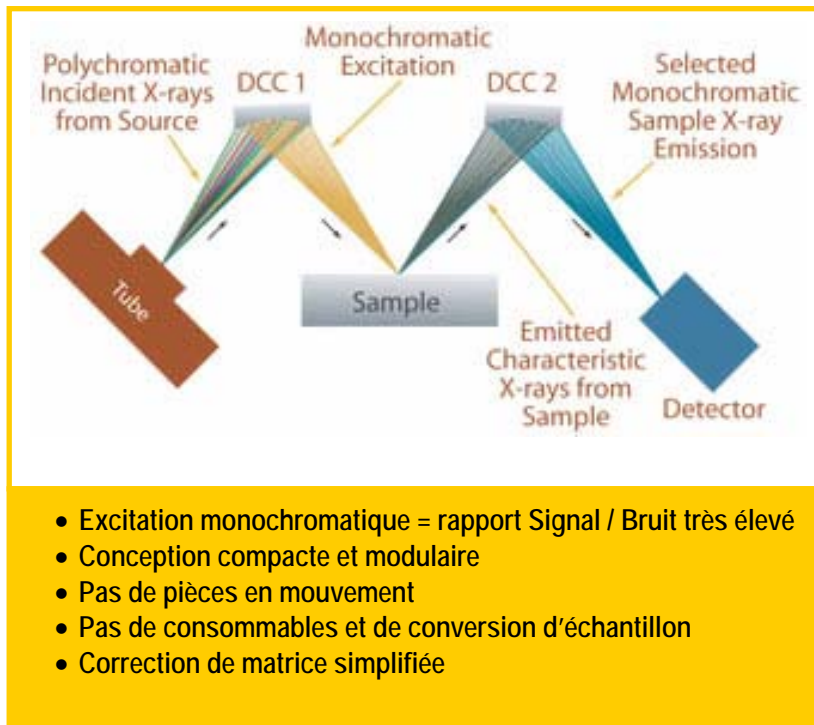
Historiquement, la technologie XRF a fait ses preuves et est un outil fiable pour la mesure du soufre total en laboratoire. Cependant, la EDXRF est limitée de manière significative lors de mesures en basse teneur du fait de son rapport Signal/Bruit de fond défavorable (S/B). La spectrométrie en longueur d'onde dispersive (WD XRF) peut améliorer la sensibilité et la précision, cependant le WD XRF conventionnel n'est pas envisageable pour les applications en ligne du fait de la complexité du système. Les mesures utilisables avec le WD XRF requièrent des tubes X-ray de plus de 1000 W et doivent collecter la fluorescence sur de larges surfaces d'échantillon pour obtenir des données en un temps raisonnable. Les hautes pressions de carburants dans les cellules confinent cette technique aux applications de laboratoire.

De récents développements ont conduit à une nouvelle approche de l'utilisation de l'X-ray en analyse : la longueur d'onde monochromatique dispersive en fluorescence X-ray (MWD XRF). Ceci permet d'obtenir des analyseurs robustes, à faible maintenance, en ligne avec des limites de détection très basses et des temps de réponse très rapides. Les optiques basées sur la diffraction permettent des rayons X-ray monochromatiques très intenses utilisant des tubes à faible puissance refroidis par air. Ces optiques taillées en trois dimensions réfléchissent sélectivement une bande très étroite de longueur d'onde de rayons X pour l'excitation de l'échantillon en application de la loi de Bragg sur la diffraction. Le principe MWD XRF élimine le pic de bruit de fond diffus causé par le tube X-ray et améliore le rapport S/B d'un facteur 10 comparé au WD XRF conventionnel.

Un analyseur compact en longueur d'onde monochromatique dispersive utilise deux systèmes optiques de ce type (MWD XRF) (fig. 1).

L'analyseur comprend un tube X-ray basse puissance, une optique (DCC1) focalisant sur un point pour l'excitation, une cellule, une deuxième (DCC2) optique focale pour la collecte et un détecteur de rayons X. Dans ce système, le premier système optique capture une bande étroite des rayons X de la source et concentre (focal) ce rayon monochromatique intense sur un petit point dans la cellule. Le rayon monochromatique primaire excite l'échantillon et une caractéristique de fluorescence secondaire en résulte. La deuxième optique collecte uniquement les rayons X caractéristiques du soufre qui sont ensuite focalisés sur le détecteur.

FIGURE 1
l'analyseur



Cet analyseur MWD XRF propose plusieurs avantages : cette technique autorise non seulement des mesures en-dessous du ppm mais elle permet une technique X-ray en ligne beaucoup plus simple et robuste. La géométrie de la focale de l'analyseur illumine seulement une petite surface du stream de l'échantillon ce qui permet des débits à haute pression (7 bar) dans la cellule même avec des fenêtres minces. Le cœur de l'analyseur ne comporte aucune pièce mobile et ne nécessite ni gaz auxiliaire, ni haute température.

Le S/B est amélioré par l'utilisation de l'excitation monochromatique de la ligne caractéristique de la source X-ray. De plus, la performance focale du cristal collecteur permet aussi d'utiliser un détecteur/compteur X-ray de petite surface ce qui conduit à un faible bruit de fond de détecteur et augmente la fiabilité.

L'excitation monochromatique procure un autre avantage par rapport à l'excitation polychromatique : la simplification de la quantification et des corrections de matrice. En utilisant une simple longueur d'onde pour le rayon primaire, l'intensité de la fluorescence d'un élément dans un échantillon peut être mis en relation avec sa concentration par de simples équations reposant sur les paramètres matières fondamentaux à seulement deux longueurs d'onde. Cela élimine les méthodes de correction sophistiquées et augmente la précision et la qualité des résultats de mesure.

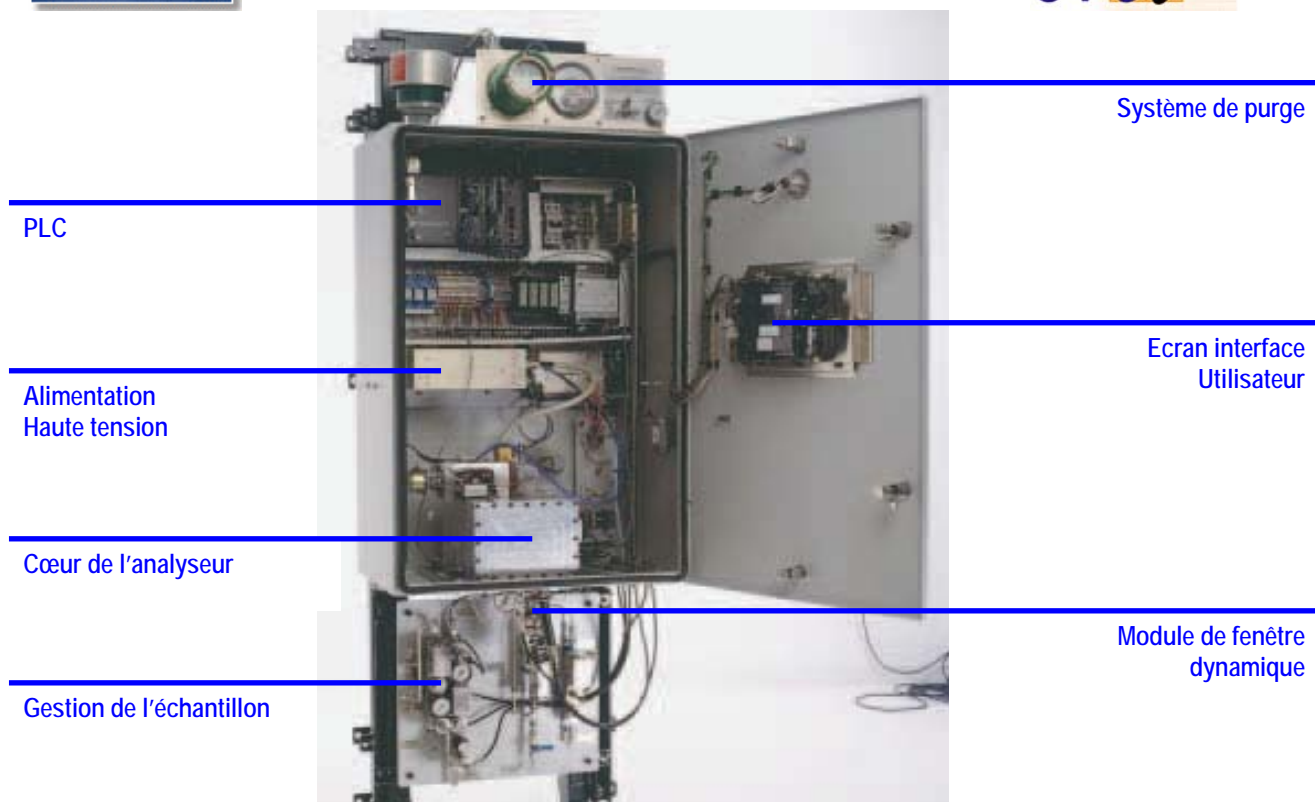
CONCEPTION DU SYSTEME

La figure 2 montre le schéma de principe d'un analyseur en ligne. La chambre d'analyse appelée le cœur consiste en un tube X-ray basse puissance, deux optiques cristal double courbe et d'un détecteur / compteur X-ray proportionnel. L'air contenu dans la cellule et qui pourrait absorber les rayons X soufre est évacué par une petite pompe à vide. Le port échantillon est conçu pour permettre l'analyse à la pression opératoire. Une cellule contient l'échantillon à la pression du stream, elle est équipée de fenêtres X-ray spécifiques. La pression max. est de 7 bars. Une entrée étalonnage est prévue pour l'introduction d'un fluide de teneur connue en soufre pour la calibration et la validation du système.

En fonctionnement les rayons X soufre du stream sont collectés par le compteur proportionnel. La réponse du compteur est convertie en un train d'impulsions TTL par les nucleonics. Un compteur du PLC enregistre les impulsions TTL qui correspondent au nombre de photons X-ray soufre obtenus. La relation obtenue entre la concentration de soufre dans le carburant et le nombre total de photons X-ray soufre, pour un temps donné de mesure, est linéaire pour des concentrations en-dessous de 3000 ppm. La pente et l'interception de la relation linéaire sont déterminées par une courbe d'étalonnage qui est obtenue en utilisant jusqu'à 5 étalons ayant des concentrations de soufre dans les teneurs recherchées. Typiquement celles-ci couvriraient une étendue entre 0 et 500 ppm. La concentration soufre dans le débit échantillon est déterminée à partir du nombre de photons comptés en utilisant la pente et l'interception. La valeur de la concentration est convertie en un signal 4-20 mA sur la sortie de l'analyseur.

Techniques de détection de soufre dans les carburants pétroliers :

	MWD XRF	UVF	GC	EDXRF
Limite basse détectable	<1 ppm/pds	<1 ppm/v	<1 ppm/v	<5 ppm/pds
Répétabilité	<1% FS	<1% FS	<2% FS	5% FS
Temps de réponse en sec	10-300	120-300	300	60-300
Utilités	Air (Purge)	Gaz inerte, O2, air (purge)	Gaz inerte, H2, zéro air	Air (Purge)
Type de mesure	Direct, sans conversion mg/kg	Pyrolyse, mesure du volume SO2	Pyrolyse, coupe à coeur, mesure SO2 volumétrique	Direct, sans conversion mg/kg
Maintenance préventive en mois	6	1-2	1-2	1



Spécifications de l'analyseur

Electrique	Tension d'alimentation : 115 VAC, +/-10%, 300V maxi crête à crête en transitoire Fréquence : 57 à 63 Hz Nécessite une protection dédiée de 15 Ampères
Purge	Air instrument ou Azote 0.17 m ³ /min à 4 bar min en fonctionnement normal 0.34 m ³ /min pendant la phase initiale de purge (5 minutes à 5.2 bar) Raccords : (1) tube 3/8" SST
Conditions produit	Entrée : 6.8 à 680 l/h sous 0.7 à 6.2 bar Sortie : 6.8 à 680 l/h sous 0.7 à 4.8 bar Conventionnel ou en format NeSSI
Température ambiante	0 à 40 °C
Dimensions et poids	61 cm x 43.2 cm x 165.1 cm (l x p x h) 82 Kg
Communication	Interface RS 485 Câble Ethernet pour interface modem Sortie 4-20mA proportionnelle à la concentration de soufre Ecran utilisateur anti-explosion Possibilité de diagnostic à distance
Système de conditionnement d'échantillon	<i>En option :</i> Régulateur de pression et débit pour produit. Filtre à particules et coalesceur
Classification	Class 1, Division 1, Groupes C et D, Purge X Class 1, Division 2, Groupes C et D, Purge Y

FIGURE 2
Calibration linéaire
0 à 500 ppm

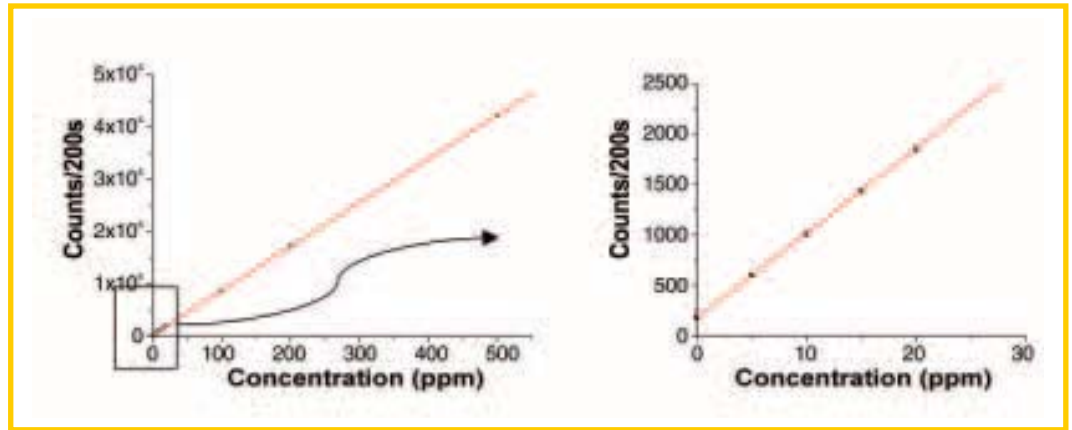
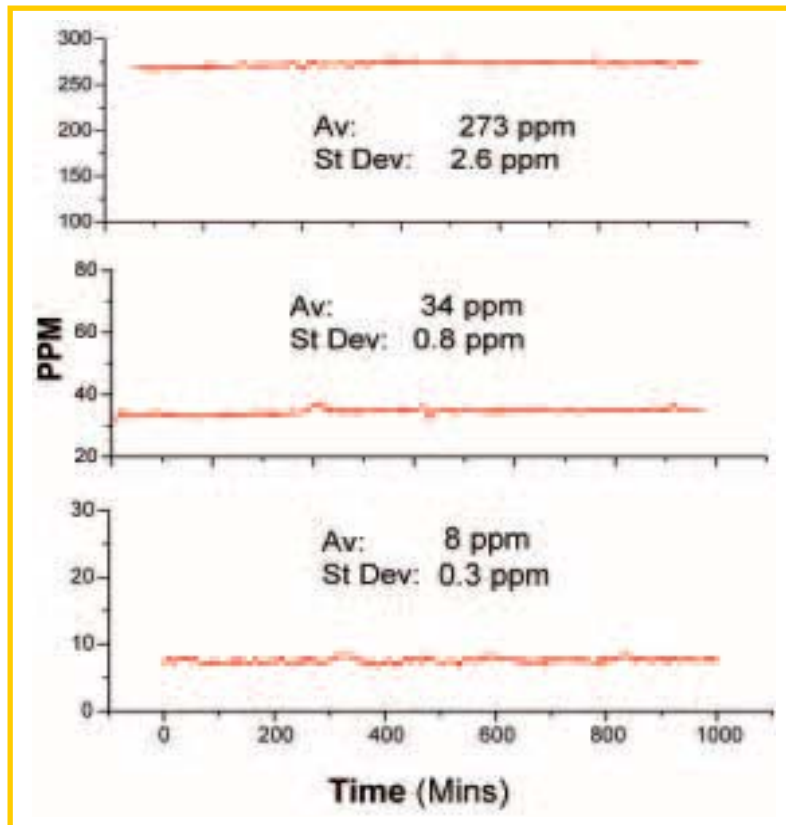


FIGURE 3 Exemple
Surveillance en ligne de carburant diesel à diverses teneurs en soufre



Répétabilité

Concentration	Déviation
1 ppm	0.1 ppm
10 ppm	0.4 ppm
100 ppm	1.3 ppm
500 ppm	3.0 ppm

Pour plus de renseignements, contactez-nous:

<p>XOS 15 Tech Valley Drive - East Greenbush New York 12061, USA Phone : 518-880-1500 Fax : 518-880-1510 Website : www.xos.com</p>	<p>S.T.A Société des Technologies d'Analyses 12, chemin du Tillon 44160 Besné – France Tel : + 33 2 40 90 16 40 Fax : + 33 2 40 90 16 43 Site Web : www.sta-france.com</p>