

硅的危害及检测的意义

最近，石油和生物燃料行业对汽油和乙醇中的硅所带来的危害展开了热烈的讨论。是什么使得这些讨论变得如此热烈？硅是一种污染物，根据供应链中污染源的位置不同，影响到的范围包括：从汽油终端用户的发动机问题，一直到炼油厂中的石脑油加氢催化剂中毒问题。这些问题已经引起了美国 ASTM（美国材料与试验协会）的注意，该标准制定机构已经在汽油和乙醇规范的工艺部分中增加了硅污染的警告。。



ASTM 警告、规范和测试方法

D4814 的 ASTM 工艺部分 6.3.1 指出：“汽油和含氧化物的调合汽油的制造商以及调合商应避免含硅材料对汽油调合料（例如，购买了二手甲苯溶剂）或变性燃料乙醇（例如，不当回收的乙醇）造成污染。被硅污染了的汽油和含氧化物的调合汽油会导致车辆部件出现结垢问题（例如，火花塞、排气氧传感器和催化转化器），导致零件需要更换和修理。”¹ 在乙醇规范中可以找到类似的警告。请参阅下列规范工艺部分中关于硅的警告部分：

- 针对作为车用火花点火发动机燃油的汽油调合组分的变性燃料乙醇的 ASTM D4806 标准规范中的第 6.2.1 节²
- 针对车用火花点火发动机燃料的 ASTM D4814 标准规范中的第 6.3.1 节
- 针对针对作为车用火花点火发动机的燃料乙醇 (Ed75-Ed85) 的 ASTM D5798 标准规范中的第 5.2.1 节³

除了这些警告之外，之前 ASTM 一直没有对汽油和乙醇中硅含量的检测方法做出规定。最近批准并公布的“ASTM D7757-12 使用单色波长色散 X 射线荧光光谱测定汽油及相关产品中硅含量的标准测试方法”为经 ASTM 认证和准确测量硅的方法铺平了道路。如下文所述，XOS 的 Signal 硅分析仪采用的就是该法来进行相关测量。

新测试方法属于针对石油产品和润滑剂的 ASTM D02 的管辖范围之内，隶属元素分析小组委员会 D02.3，由该委员会直接负责。⁴ Millennium 分析公司的 Kishore Nadkarni 博士是 D02.03 的主席，他指出，D7757 满足了行业的相关需求，成功地用在了汽油、汽油含氧化合物、变性剂、碳氢化合物调合组分和变性乙醇燃料的硅含量检测中。⁵

ASTM D02 是该测试方法的支持者，一直致力于将 D7757 作为一种参考方法加入到 ASTM 汽油和乙醇规范中去，现在使用这种方法测量这些燃料中的硅含量已经得到了 ASTM 的批准。

与硅相关的污染损害。

汽油中的硅污染会导致硅沉积在车辆部件上，如火花塞、催化转换器和氧传感器。⁶ 如果氧传感器出了问题，导致反馈信号错误或没有反馈信号，那么就会使得发动机的空气/燃料混合物的控制出现问题，这可能会导致以下问题：

- 发动机怠速不稳、失火和爆燃
- 燃油经济性差
- 排放量增加
- 失速或无法启动
- 催化转换器出现问题^{7,8,9}

石油炼油厂中的硅污染也可能会带来负面影响，比如导致石脑油加氢处理催化剂中毒。被硅污染的石脑油在进行加氢处理时，硅化合物吸附到催化剂表面上的过程是不可逆过程。随着时间的推移，这会导致脱硫活性和催化剂寿命的降低。最终，导致催化剂无法再生。¹⁰

硅从哪里来？

回收的甲苯。 在 2007 年的英国（UK）事件中，对生产过程中用于清洗硅片等电子元件的甲苯进行了回收，将其用在了汽油调合过程中，这一举动的目的是提高汽油的辛烷值。这一批被硅污染的汽油导致数以千计的泵以及汽车被损坏。¹¹

乙醇。 在 2009 年的美国（US）事件中，在将燃料乙醇添加到汽油的过程中，出现了硅污染。同样，导致了大面积的车辆故障。在此实例中，无法确定回收乙醇的具体来源，有可能是化妆品行业，该行业内使用的乙醇会和化妆品中常用的含硅消泡剂接触，也有可能是在乙醇的回收制造过程中使用了含硅消泡剂。¹²



新的氧气传感器（左）和结垢的氧气传感器（中间和右边）。二氧化硅形成的白色沉积物正如中间的传感器所示。

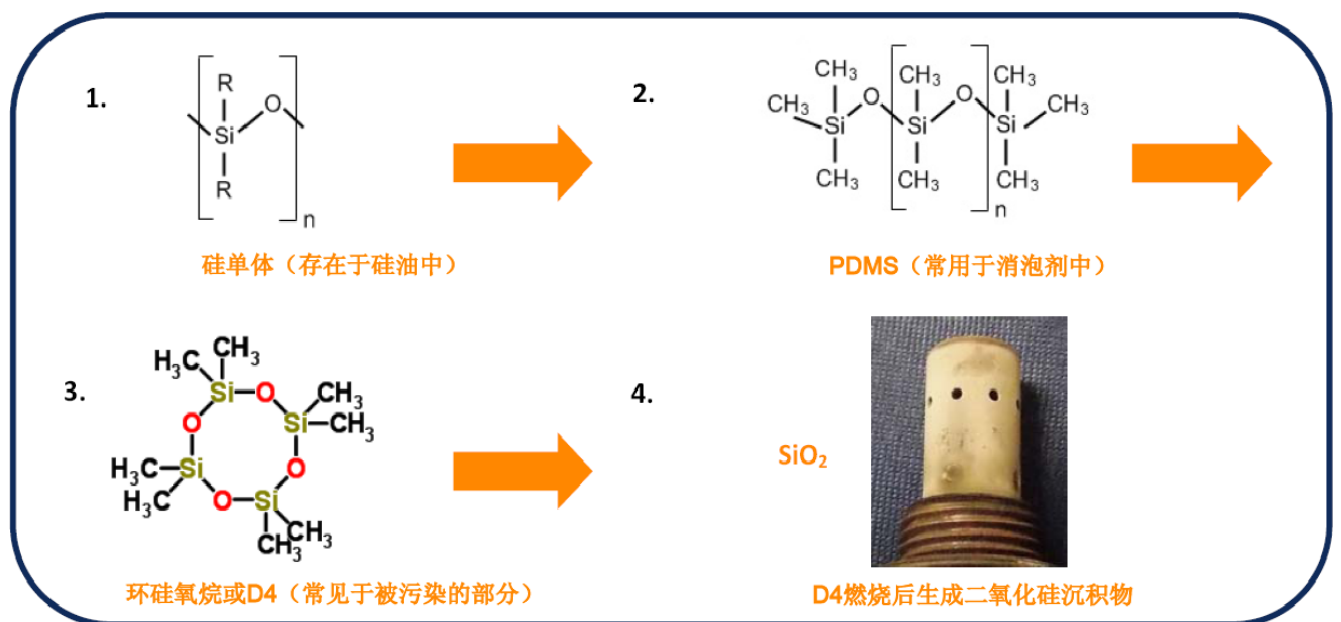
无论是英国的还是美国的事件，硅都是作为一种污染物偶然混到了汽油调合组分之中。如这些例子所示，供应链上存在多个易受硅污染的点。

消泡剂。消泡剂带来的硅污染不仅仅局限在乙醇行业中。消泡剂通常可以用来减少焦化设备中的起泡现象，并且也有可能用在原油开采中。裂化分解产物中的消泡剂有可能经原油蒸馏或焦化裂解后最终留在石脑油馏分中。¹³

硅油是一种极好的消泡剂。硅油的实际组分是聚硅氧烷，简单描述其结构的话，就是一条由硅氧原子交替连接所形成的主链，侧链是有机基团（R）。如下图所示的硅氧烷单体单元或“结构单元”形成了聚硅氧烷主链，其中 n 是聚硅氧烷内单体单元的数量。

消泡剂中常用的聚二甲基硅氧烷（PDMS）可以经裂化分解生成环状硅氧烷。该化合物常见于被污染的汽油和乙醇当中。八甲基环四硅氧烷（也称为 D4）在这些污染问题中也是一种较常见的环硅氧烷。^{14、15}在汽车发动机中，D4 燃烧后（见下图¹⁶）会形成二氧化硅(SiO₂)或氧化硅，是一种坚硬的白色沉积物，主要沉积在火花塞、氧气传感器和其他部件上。¹⁷

硅导致发动机故障的原理图



硅单体（第一种化合物）是 PDMS（第二种化合物）的结构单元。而 PDMS 是一种常用的硅油，多用在消泡剂中。PDMS 经裂化分解得到环状硅氧烷，如 D4（第三种化合物），这些化合物就是汽油和乙醇中的硅污染物。D4 在汽油发动机中燃烧，得到二氧化硅（第四种化合物）。

需要多少硅就能对燃料造成污染？

不幸的是，没有人确切地知道准确的数字。在 2009 年的美国事件之后，受污染的燃料乙醇内硅含量超过了 100ppm，这导致受影响的加油站售出的乙醇调和汽油中的硅含量超过了 10 ppm。¹⁸

现在，ASTM D7757 是经美国 ASTM 认证的测试方法可以用于测试汽油和乙醇中的硅含量。XOS Signal 硅分析仪符合 D7757 标准，使用的技术平台与成熟的 **Sindie[®] 7039** 硫分析仪相同，易于使用，可以提供快速、精确的测量。

测试硅含量^{19,20}

ASTM D7757 是唯一经 ASTM 认证的汽油和乙醇中硅含量的测试方法。该方法可以测试下列燃料中 3-100 mg/kg (ppm 重量) 的硅

石脑油	乙醇
汽油	乙醇调合燃料
新配方汽油	甲苯

D7757 是一种单色波长色散 X 射线荧光 (MWDXRF) 方法，和其他 MWDXRF 方法一样，样品制备过程非常简单，测量不会对样品造成破坏，一般每个样品的测量时间需要五至十分钟。

此方法的校正是基于五个校准点的加权线性回归。考虑到在汽油、乙醇和乙醇调和汽油中的基底之间存在差异，建议用户制定一条异辛烷校准曲线和/或乙醇校准曲线（如需要），使用校正因子弥补基质之间的差异。试验方法中提供了基底校正因子。

最近我们新完成了一项实验室研究，确定了使用 XOS 公司 Signal 硅分析仪的 ASTM D7757 测试方法的精确度。这项研究包括六个实验室，参与部门涵盖了石油炼油厂、研究实验室、第三方测试实验室、政府承包商和汽车制造商等一系列部门。每个参与者都负责 26 份样品，分析时一式两份，样品组成包含汽油、含有 10% 乙醇的汽油、石脑油、甲苯、E85 和 E100。表 1 是计算值。

表 1 所有样品类型的准确性

Si, mg/kg (ppm)	重复性r mg/kg (ppm) 公式1的结果	再现性R mg/kg (ppm) 公式2的结果
3.0	1.0	1.9
5.0	1.3	2.5
10.0	2.0	3.7
25.0	3.2	6.1
50.0	4.7	9.0
100.0	6.9	13.1

合并的定量限 (PLOQ) 估计为 3 mg/kg。

表 1 的计算值来自以下公式:

- 重复性 (r) = $0.5582 * X^{0.5471}$ (公式 1)
- 再现性 (R) = $1.0535 * X^{0.5471}$ (公式 2)

其中的 X 是 硅的浓度 (mg / kg)

如需有关方法标准或实验室研究的更多信息, 可从 ASTM 的网站 www.astm.org 处下载测试方法 D7757 和研究报告 RR:D02-1735。



XOS Signal 硅分析仪

XOS 生产的 Sindie® 7039 硫分析仪早已广为人知, 与此同时, 我们也为石油产品和相关生物燃料中的硅含量测试提供对应的 Signal 硅分析仪。

该 Signal 硅分析仪是唯一符合 ASTM D7757 标准的分析仪。

XOS 可以满足您的测试需求。如需更多信息, 请致电 518.880.1500 分机 407 咨询我们的硅问题专家, 也可以发电子邮件到 signal@xos.com。



石油和生物燃料中的硅含量分析

www.xos.com/signal

- ¹ ASTM Standard D4814, 2011b. Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012. DOI: 10.1520/D4814-11B <http://www.astm.org/Standards/D4814.htm> (19 Sept. 2012)
- ² ASTM Standard D4806, 2011a. Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012. DOI: 10.1520/D4806-11A <http://www.astm.org/Standards/D4806.htm> (19 Sept. 2012)
- ³ ASTM Standard D5798, 2011. Standard Specification for Ethanol Fuel Blends for Flexible-Fuel Automotive Spark- Ignition Engines. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012. DOI: 10.1520/D5798-11 <http://www.astm.org/Standards/D5798.htm> (19 Sept. 2012)
- ⁴ ASTM Standard D7757, 2012. Standard Test Method for Silicon in Gasoline and Related Products by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012. DOI: 10.1520/D7757-12. <http://www.astm.org/Standards/D7757.htm> (19 Sept. 2012)
- ⁵ Silicon in Gasoline. Standardization News. Sept./Oct. 2012, 41.
- ⁶ ASTM Standard D7757
- ⁷ David McGuffin. What Would a Car With a Bad Oxygen Sensor Do? eHow. <http://www.ehow.com/about/6372241-would-bad-oxygen-sensor-do.html> (19 Sept. 2012)
- ⁸ Paul Novak. Bad Oxygen Sensor Symptoms of a TBI Motor. eHow. <http://www.ehow.com/list/6805587-bad-sensor-symptoms-tbi-motor.html> (19 Sept. 2012)
- ⁹ Jason Medina. Common Symptoms of a Bad Oxygen Sensor. eHow. 19 Dec. 2011. <http://www.ehow.com/facts/4815064-common-symptoms-bad-oxygen-sensor.html> (19 Sept. 2012)
- ¹⁰ J.M. Britto, M.V. Reboucas, and I. Bessa. Troubleshoot Silicon Contamination on Catalysts. Hydrocarbon Processing. Oct. 2010, 65-69.
- ¹¹ Ronald Tharby. Avoid Silicon-Based Antifoams in Manufacturing Ethanol. Fuels & Lubes International. 2009 Quarter 4 , 12.
- ¹² Tharby 12
- ¹³ J.M. Britto, M.V. Reboucas, and I. Bessa 65-69
- ¹⁴ J.M. Britto, M.V. Reboucas, and I. Bessa 65-69
- ¹⁵ Tharby 12
- ¹⁶ Octamethylcyclotetrasiloxane. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10696.html?rid=d6ed70ff-fa8c-473d-9200-cca8a72af9a0> (19 Sept. 2012)
- ¹⁷ Richard Van Noorden. Desperately Seeking Silicon. Chemistry World Online. 5 Mar. 2007. <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2007/April/DesperatelySeekingSilicon.asp> (19 Sept. 2012)
- ¹⁸ Tharby 12
- ¹⁹ ASTM Test Method D7757
- ²⁰ ASTM Research Report RR:D02-1735, 2012. Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D7757, Standard Test Method for Silicon in Gasoline and Related Products by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2012. <http://www.astm.org> (19 Sept. 2012)

**better analysis counts**

中国联络处: 北京市朝阳区建国门外大街 22 号赛特大厦 2301, 邮编: 100004,
电话: 010-65150290, 传真: 010-65158400, 客服热线电话: 4000046026

中国技术服务中心: 深圳市福田区车公庙泰然工业园区天展大厦 F2-6 栋 3D 单元 311 室,
邮编: 518040, 电话: 0755-82502481/2/3