

分 析 检 测

近红外光谱法在汽油分析中的应用

何 宇 光

(锦州石化公司, 辽宁 锦州 121000)

摘 要: 总结了近红外光谱法在汽油分析中的应用。包括: 辛烷值、烯烃、芳烃含量、族组成、性质和组成、生产控制中的分析和测定以及汽油牌号的识别。

关 键 词: 近红外光谱法; 汽油; 分析; 应用

中图分类号: O 657. 33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0935 (2008) 10-0787-03

近红外光谱法作为一种快速分析方法, 已广泛应用于石油产品的性质及组成分析。其在石油炼制中最初也是最成功的应用实例是汽油性质和组成的测定。

近红外光谱法在汽油分析中的应用主要体现在以下几个方面: (1) 汽油辛烷值的测定; (2) 汽油中烯烃、芳烃含量的测定; (3) 汽油族组成的分析; (4) 汽油性质和组成的分析; (5) 在汽油生产控制中的分析; (6) 汽油牌号的识别。

1 辛烷值的测定

在汽油产品标准中, 辛烷值是重要的控制指标

武惠忠^[1]等人用近红外光谱预测了汽油的马达法辛烷值、研究法辛烷值和抗爆指数的方法。用多重线性回归和偏最小二乘法回归建立了辛烷值的预测模型。

康蕴天^[2]等人也测定了汽油的辛烷值。

微分法可以有效消除光谱背景和基线漂移, 同时会增加光谱噪音; 小波变换具有很好去噪功能。

田高友^[3]等人将微分法和小波变换结合用于近红外光谱分析重整汽油辛烷值。考察了微分噪音对辛烷值分析精度的影响以及小波去噪对微分光谱的噪音扣除以及对辛烷值分析精度改善情况。微分光谱经过小波去噪处理后信噪比增加, 辛烷值分析精度得到改善。

关于辛烷值仪的报导:

韩言正^[4]等人自主开发研制了汽油辛烷值近红外光谱在线分析仪。该分析仪已成功应用于某炼油厂重整反应器液相产物的辛烷值在线分析。

化学计量学在汽油辛烷值的测定上的应用文章也不少:

陈锴^[5]等人以近红外光谱法测定汽油辛烷值为例, 详细介绍了常用化学计量方法 (主成分回归, 偏最小二乘法和马氏距离分析) 的比较与在应用中的选择。

2001 年, 史月华^[6]等人根据汽油辛烷值预测体系本身的非线性特点, 提出主成分回归残差神经网络校正算法用于近红外测定汽油辛烷值的预测模型校正。该方法结合了主成分回归算法 (PC), 与经典的线性校正算法 PLS PCR, 以及非线性 PLS 等相比, 预测能力有明显的改善。

在 2004 年, 国外的会议论文上有篇报导^[7]: 最小面积算法用于近红外光谱预测汽油辛烷值。

2006 年, 高峻^[8]等人对 BP 人工神经网络 (ANN) 方法在汽油的辛烷值与其近红外光谱吸光度的关系之间进行关联预报方面进行了研究。

2007 年, Roman M^[9]等人比较了基于近红外光谱预测性质的线性和非线性模型。

收稿日期: 2008-05-19
作者简介: 何宇光 (1967 -), 女, 硕士, 工程师。

2 汽油中烯烃、芳烃含量的测定

汽油馏分的烃类组成数据是汽油产品的重要指标,也是石油炼制和石油加工过程不可缺少的基础数据。

高俊^[10]等人在用高分辨毛细管 GC 汽油单体分析法测定成品汽油中烯烃含量的基础上,应用偏小二乘 (PLS)校正方法,对汽油的 NR 测定结果与高分辨毛细管 GC 汽油单体分析法测定结果十分相近,因此采用近红外光谱技术测定汽油的烯烃含量是可行的。

颜刚^[11]等人介绍了近红外光谱 [NR]分析技术在线测定催化汽油样品烯烃含量的方法。结果表明:近红外光谱分析技术的分析结果能够完全满足生产中的精度要求。

高俊^[12]等人研究了采用近红外光谱测定汽油中芳烃含量的方法。通过汽油单体分析法,获得汽油中芳烃的基础数据。

3 汽油族组成的测定

刘莎^[13]等人用近红外光谱快速测定了汽油的族组成。

国外清洁汽油的组成要求较少的烯烃和芳烃。

在我国,主要原油的性质及以催化裂化为主的汽油生产工艺决定了汽油组成中芳烃含量低、烯烃含量高的特点。

他们以经典的测定汽油族组成方法的结果为基础,采用国内自行研制的 NR - 2000近红外光谱仪和化学计量学光谱分析软件建立了近红外光谱法 (NR)快速测定催化裂化馏出口汽油族组成(饱和烃、烯烃和芳烃)的分析模型。

褚小立^[14]等人快速测定了重整汽油详细族组成。

他们采用 NR - 2000近红外光谱仪建立了快速测定重整汽油详细族组成 ($C_3 \sim C_9^+$ 链烷烃及链烷烃总量、 $C_5 \sim C_8^+$ 环烷烃及环烷烃总量、 $C_5 \sim C_7$ 烯烃及烯烃总量、 $C_6 \sim C_9^+$ 芳烃及芳烃总量)以质量分数计的分析模型。

另外,该方法还可同时测定汽油的性质(如辛烷值、馏程等),可实现 3 min 完成数十项指标的测定。

史永刚^[15]等人提出一种基于最小二乘支持向量机 (LS - SVM)的汽油族组成近红外光谱分析方法。采用国家标准方法 (GB11132 - 1989 液体石油产品烃类测定法—荧光指示剂吸附法)测定了重庆地区销售的汽油的族组成,并采用主成分分析 - 最小二乘支持向量机建立汽油族组成的预测模型。

4 汽油性质和组成的分析

曹立群^[16]在标准方法测定数据的基础上,运用化学计量学方法,建立了非成品汽油的辛烷值、芳烃、烯烃含量的近红外校正模型,并用常规分析方法验证了模型的准确性和重复性。

邵波^[17]等人在标准方法测定数据的基础上,建立了厂内成品罐汽油的组成和性质的近红外校正模型,并用常规分析方法验证了模型的准确性。

徐广通^[18]等人针对清洁燃料生产和质量监控分析技术提出的要求,结合我国汽油生产工艺和商品汽油的状况及产品规格要求,以标准分析方法为基础,采用偏小二乘校正技术研究了近红外光谱这一快速、高效,低成本分析技术,测定汽油 RON、MON、烯烃、芳烃、苯及含氧化合物等指标的可行性。实验结果表明,近红外光谱的测定结果与标准方法的测定结果有很好的—致性。

5 在汽油生产控制中的分析

徐广通^[19]等人介绍了近红外光谱分析在清洁汽油生产控制中的应用。在标准方法的基础上,采用偏小二乘方法建立了适合催化裂化、催化重整、90号清洁汽油和 93号清洁汽油测定 RON、MON、烯烃含量、芳烃含量、苯含量和氧含量的分析模型。

近几年,国外新建大型汽油调和装置中几乎都安装了在线近红外光谱仪。

马忠惠^[20]等人发表文章介绍了用于汽油自动调和工艺中的在线近红外光谱分析仪的原理,系统组成和特点,以及在国内外的汽油调和优化控制中的实际应用情况。

6 汽油牌号识别

田高友^[21]等人研究了不同牌号汽油的近红外光谱识别技术,研究结果表明,90号和 93号汽

油烃族组成的差异在近红外光谱得到充分体现, 利用近红外光谱技术对二者进行识别是可行的; 但识别比较困难, 无法采用传统的马氏距离法进行准确识别。采用 WPT - BA YES (小波包变换 - 贝叶斯) 方法, 可以大幅度提高识别精度。其正确识别率高达 98% 以上, 满足使用要求。

张其可^[22]等人提出基于近红外光谱的汽油牌号快速识别算法, 主要包括预处理, 特征提取和分类建模几部分, 比较了各种分类方法的识别能力。

参 考 文 献

- [1] 武惠盅, 张弧弘, 韦占凯, 等. 近红外光谱预测汽油辛烷值和辛烷值仪的研制 [J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (5).
- [2] 康蕴天, 李敬清. 近红外光谱测定汽油辛烷值 [J]. 现代科学仪器, 2002, (1): 50, 2.
- [3] 田高友, 袁洪福, 褚小立, 等. 小波去噪 - 微分法用于近红外光谱分析汽油辛烷值 [J]. 第 13 届全国光谱仪器与分析检测学术研讨会.
- [4] 韩言正, 戴连奎. 基于近红外光谱的汽油辛烷值在线分析仪 [J]. 化工自动化及仪表, 2005, 132 (3): 68 - 70.
- [5] 陈锴, 张岩. 化学计量学方法在近红外光谱分析中的应用 - 近红外光谱法测定汽油辛烷值 [J]. 甘肃科技, 2004, 20 (4): 93, 5.
- [6] 史月华, 陆勇, 徐光明, 等. 主成分回归残差神经网络校正算法用于近红外光谱快速测定汽油辛烷值 [J]. 分析化学, 29 (1): 87 - 91.
- [7] Xiaogang Yao; Liankui Dai A least squares SUM algorithm for N R gasoline octane number prediction Intelligent Control and Automation 2004.
- [8] 高俊, 姚成, 张俊. 人工神经网络用于近红外光谱预测汽油辛烷值 [J]. 分析科学学报, 2006, 22 (1): 71, 3.
- [9] Roman M, Balabin; Ravilya z Safieva; Ekaterina I Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (N R) spectroscopy data for gasoline properties prediction Lomakina Chemometrics and intelligent Laboratory System, 2007, 88 (2).
- [10] 高俊, 徐永业, 姚成. 近红外光谱测定汽油中的烯烃含量 [J]. 应用化学, 2005, 22 (12).
- [11] 颜刚, 张庆忠, 徐林娟. 近红外光谱分析技术在线测定催化汽油的烯烃含量 [J]. 现代科学仪器, 2005, (4): 74, 6.
- [12] 高俊, 徐永业, 姚成. 近红外光谱法测定汽油中的芳烃含量 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 2005, (2793): 51, 3.
- [13] 刘莎, 朱虹, 褚小立, 等. 汽油族组成的近红外光谱快速测定 [J]. 分析测试学报, 2002, 21 (1): 40, 3.
- [14] 褚小立, 袁洪福, 纪长青, 等. 近红外光谱快速测定重整汽油详细族组成 [J]. 石油化工, 2001, 30 (11): 866, 70.
- [15] 史永刚, 刘绍璞, 宋世远, 等. 基于支持向量机的汽油族组成近红外光谱分析方法研究 [J]. 分析测试学报, 26 (3), 343, 6.
- [16] 曹立群. 近红外光谱法在快速测定汽油性质中的应用 [J]. 河南化工, 2004, (6), 40, 1.
- [17] 邵波, 黄小英, 王京华. 近红外光谱快速测定成品罐汽油的有关性质 [J]. 石油化工, 2002, 31 (100), 848, 51.
- [18] 徐广通, 杨玉蕊, 忘艳斌, 等. 适应清洁燃料生产及质量监控的快速分析技术 - 近红外光谱在汽油性质及组成分析中的应用. 中国石油学会第四次石油炼制学术年会.
- [19] 徐广通, 沈师孔, 陆婉珍, 等. 近红外光谱在清洁汽油生产控制分析中的应用 [J]. 石油炼制与化工, 2001, 5: 1 - 4.
- [20] 马惠忠, 孔造杰, 褚小立. 在线近红外光谱分析仪在汽油自动调合系统中的应用 [J]. 石油仪器, 2006, 2: 6 - 9.
- [21] 田高友, 熊春华, 刘慧颖. 近红外光谱识别车用汽油的应用研究 [J]. 现代科学仪器, 2006, (5).
- [22] 张其可, 戴连奎. 基于近红外光谱的汽油牌号快速识别 [J]. 化工自动化及仪表, 2005, 32 (4): 3 - 7.

Application of the Near Infrared Spectroscopy in Analysis of Gasoline

HE Yu-guang

(Jinzhou Petroleum and Chemical Company, Jinzhou 121000, China)

Abstract: Applications of N R (the near infrared spectroscopy) in analysis of gasoline were introduced in this paper. N R can be used in the analysis of the octane number, olefin and aromatic contents and PONA. It can also be applied in process control and gasoline brand recognition.

Key words: Near infrared spectroscopy; Gasoline; Analysis; Application