

研究简报

文章编号: 1001-8719(2001)02-0091-05

柴油近红外光谱与性质的相关性分析

徐广通, 陆婉珍

(石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 通过近红外光谱与柴油性质的相关性分析, 解释了柴油中各种 C—H基团的存在对柴油十六烷值、密度、折光、馏程等性质的影响。鉴于在测样技术上的特点和相关分析的便利性, 近红外光谱可以作为一种研究油品组成与性质关系的有效手段。

关键词: 近红外光谱; 柴油; 物理性质; 相关分析

中图分类号: O657.33; TE622.1 文献标识码: A

现代近红外光谱技术是光谱测量技术、化学计量学技术和基础测量技术的有机结合, 可以快速、高效地对样品进行定性和定量分析^[1~8]。随着计算机技术的快速发展和化学计量学研究的日趋深入, 近红外光谱已成为 90年代以来发展最快的分析测试技术之一。石油产品主要为烃类化合物, 这些化合物含有各种不同的 C—H基团, 油品中各种 C—H基团的变化会使烃类化合物的组成发生变化, 而油品烃族组成的变化直接影响油品的物化性质和使用性能。同时, 这些基团的变化会在油品的近红外光谱特征上有所体现。通过油品近红外光谱与其性质的关联, 可以反映其中各 C—H基团变化对其性质的影响。

1 实验部分

1.1 仪器

(1) NIR-2000型近红外光谱仪, 英贤仪器实业有限公司制造, 光谱测量范围为 700~ 1100 nm(SW-NIR)。

(2) MB-160型傅立叶变换近红外光谱仪, 加拿大 BOMEM公司生产, 光谱测量范围为 1000~ 2000 nm(LW-NIR)。

(3) 计算机设备及编程: HI 266 MMX计算机, “光谱分析化学计量学软件”由石油化工科学研究院研制, 部分计算程序采用 MATLAB语言编写。

1.2 实验样品

成品柴油取自齐鲁石化公司胜利炼油厂。

1.3 样品光谱的测量

(1) SW-NIR的光谱测量: 将待测样品倒入 10 cm 玻璃样品池, 放入样品池架 3 min后以空气为参比进行光谱扫描, 扫描 48次。

(2) LW-NIR光谱的测量: 将待测油品倒入 0.5 cm 石英样品池, 放入样品池架 1 min后以空气作参比进行光谱扫描, 扫描 10次。

1.4 基础数据的测定

- (1) 柴油十六烷值: 按 GB/T386方法测定。
- (2) 柴油密度: 采用 SY4 型温度计按 GB/T1884方法测定。
- (3) 折光指数: DUR自动折光指数测定仪, 瑞士 Schmidt+ Haensch 公司出品。
- (4) 馏程: 按 GB/T255方法测定。

2 结果与讨论

2.1 光谱图的预处理及柴油的光谱特征

在近红外短波区域, 由于样品颜色的影响加之所使用的样品池光程较长, 光谱图出现明显的平移或漂移^[8]。在近红外长波区域, 由于使用的样品池光程较短, 颜色的影响相对较小。为消除颜色对性质与光谱相关性分析的不良影响, 对光谱图进行了二阶微分处理, 处理后的短波和长波区域的近红外谱图见图 1

1 从图 1 可以看出, 通过这样的处理, 颜色所引起的光谱漂移基本得到消除

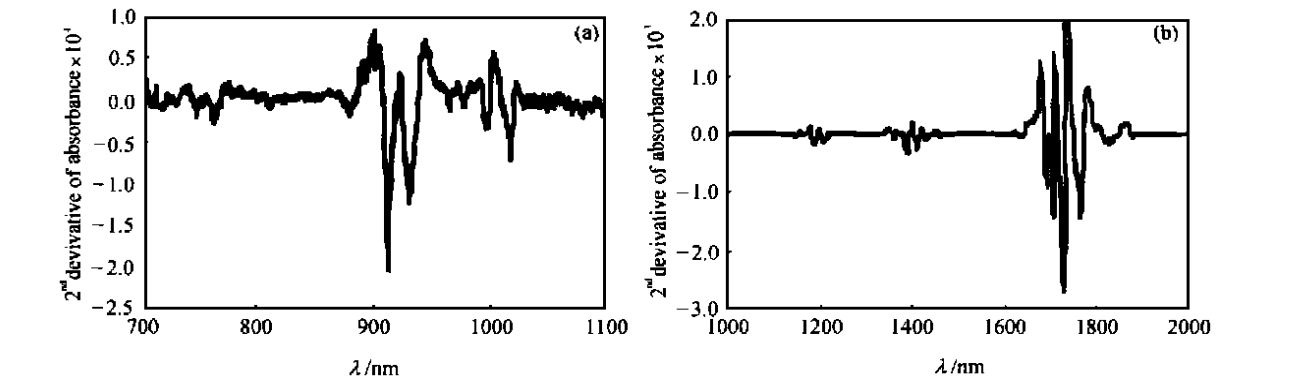


图 1 柴油在近红外短波和长波区域的二阶微分光谱图
Fig. 1 The 2nd derivative spectra of diesel fuels in SW-NIR and LW-NIR range
(a) SW-NIR (b) LW-NIR

通过测定的柴油光谱可以看出, 在近红外短波区域主要的吸收谱带是 850~ 960 nm C—H 伸缩振动的三级倍频, 在近红外长波区域主要有三组谱带, 即 1100~ 1260 nm 的二级倍频吸收, 1300~ 1500 nm 的合频吸收和 1650~ 1800 nm 的一级倍频吸收。对各级倍频或合频, 主要有 3 种基团的典型吸收, 即芳环中 C—H 甲基 C—H 和亚甲基 C—H 吸收, 吸收峰位见表 1

2.2 柴油近红外光谱特征与其性质的相关性分析

用标准方法或参照方法测定柴油的十六烷值、密度、折光指数和馏程等典型的性质数据, 然后将它们与测量的光谱或预处理后的光谱进行关联, 计算对应波长下的相关系数, 通过相关图来研究两者的相关关系。

2.2.1 与十六烷值的相关性分析

从谱峰位置对应的相关性来分析不同 C—H 基团对柴油十六烷值的贡献。在近红外短波区域 (见图 2a), 3 个最明显的吸收峰为 880 nm 左右芳环中的 C—H 吸收, 913 nm 的甲基 C—H 吸收和 934 nm 的亚

表 1 各种碳氢基团在近红外区内的吸收谱带¹⁾

Table 1 Absorption bands of different C—H radicles			
Band type	Aromatics	Methyl	Methylene
	C—H	C—H	C—H
1 st overtone	1680	1695, 1705	1725, 1765
combination	1420~ 1450	1360, 1435	1395, 1415
2 nd overtone	1145	1150, 1190	1210
3 rd overtone	875	913	934

1) Because of the difference of C—H radicle chemical environment, the position of absorption band may be little changed.

甲基 C—H 吸收 由于二阶微分光谱与原始光谱峰的方向相反, 相关关系也相反。故芳烃对十六烷值为负贡献, 亚甲基为正贡献, 甲基有一定的正贡献, 但明显不如亚甲基显著。由图 2b 可见, 1145 nm 处的芳烃吸收对十六烷值为负贡献, 1210 nm 处的亚甲基吸收为正贡献, 1190 nm 处的甲基吸收有较弱的正贡献。在合频区域, 由于基团间的吸收相互重叠, 有些光谱峰的归宿难以确定, 但在 1395 nm 和 1415 nm 两个最大的吸收均为亚甲基所致, 其对应十六烷值的相关性与前述规律一致。整体比较倍频与合频吸收特征与十六烷值的相关性, 可见后者提供的信息不如前者明确。从光谱反映的不同 C—H 基团吸收与十六烷值的相关性可以看出, 对柴油馏分, 随芳烃组分量的增加, 柴油十六烷值降低, 而随链烷烃的增加, 十六烷值增加。对同是饱和烃而言, 随支链化程度的增加, 十六烷值降低。

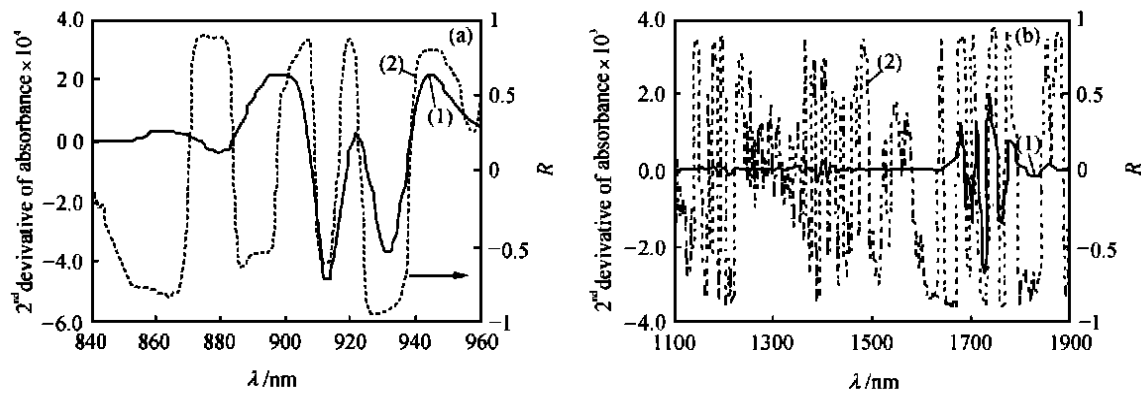


图 2 近红外范围二阶微分光谱与十六烷值的相关图
Fig. 2 Correlation diagram between 2nd derivative spectra and cetane number
(a) Within SW-NIR range; (b) Within LW-NIR range
(1) 2nd derivative of absorbance; (2) Correlation coefficient (R)

2.2.2 近红外光谱与密度和折光指数的相关性分析

图 3 4 分别为近红外短波区域内柴油的二阶微分光谱与密度和折光指数的相关图。由图 3 4 可以看出, 密度和折光指数与近红外光谱的相关性有相似的特征。880 nm 左右的芳烃 C—H 吸收与密度和折光指数有较强的正相关, 而 913 nm 左右的甲基和 934 nm 左右的亚甲基吸收与性质间存在明显的负相关。即油品随其中所含的芳烃组分量的增加, 密度和折光指数增加; 而随饱和烃组分比例的提高, 密度和折光指数降低。甲基和亚甲基吸收与性质间的相关性比较可以看出, 甲基与密度和折光指数的负相关稍大, 即随饱和烃中支链化程度的增加, 密度和折光指数较链状烷烃稍低。

2.2.3 馏程变化与油品的近红外光谱特征

为了解油品馏程与其光谱特征的关系, 比较了苏丹原油不同馏分在近红外长波区域的近红外光谱。为便于观察各基团吸收峰随馏分温度的变化, 对光谱进行二阶微分处理, 见图 5。由图 5 可以看出, 随馏程的变化其近红外光谱吸收特征也明显发生变化, 表现在随馏程的增高, 1192 nm 处的甲基吸收峰强度减弱, 1215 nm 处的亚甲基吸收增强。从分子构成上讲, 随馏分段温度的增加, 甲基比例减少, 而亚甲基比例增加。用每个馏分段沸程的中间温度采用偏最小二乘回归与其近红外光谱关联, 油品预测值与实际温度间的相关曲线见图 6。从图 6 可以看出, 光谱与馏程间具有良好的相关性。鉴于近红外光谱与馏程间良好的相关性, 通过对原油近红外光谱的测定可以对不同馏分油品的潜收率进行预测, 以改善原油加工过程的优化控制。

3 结 论

从上述柴油性质与其近红外光谱相关性研究可以看出, 由于油品近红外光谱的吸收特征取决于其各类烃基团的组成, 而各烃类基团的量及连接状态又决定油品的性质, 因此通过光谱与性质的直接关联可

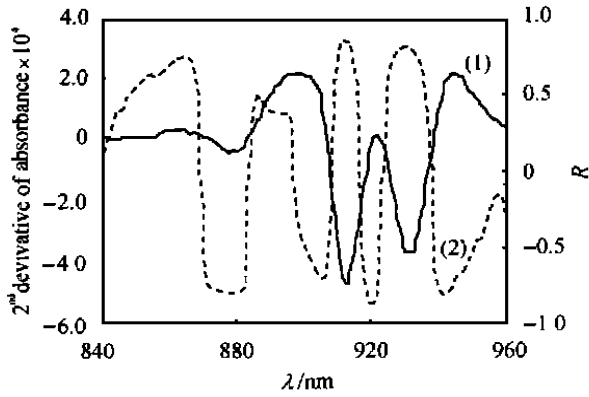


图 3 二阶微分近红外光谱与密度的相关图

Fig. 3 Correlation diagram between 2nd derivative spectra in SW-NIR range and diesel density

- (1) 2nd derivative of absorbance;
(2) Correlation coefficient (*R*)

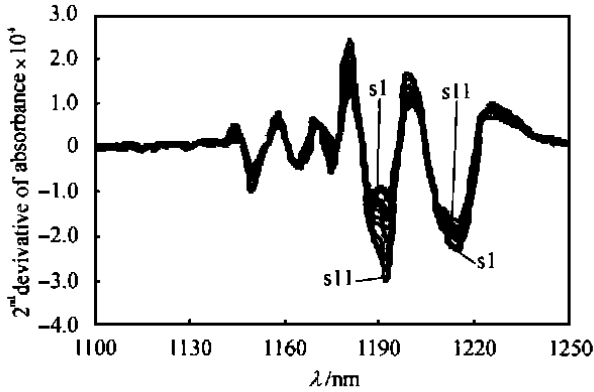


图 5 不同馏程苏丹原油实馏分的二阶微分近红外光谱

Fig. 5 2nd derivative spectra of different distillation ranges of Sudan crude oil

- s1- 140~ 165 °C; s2- 165~ 180 °C; s3- 180~ 200 °C;
s4- 200~ 220 °C; s5- 220~ 240 °C; s6- 240~ 260 °C;
s7- 260~ 280 °C; s8- 280~ 300 °C; s9- 300~ 320 °C;
s10- 320~ 350 °C; s11- 350~ 370 °C

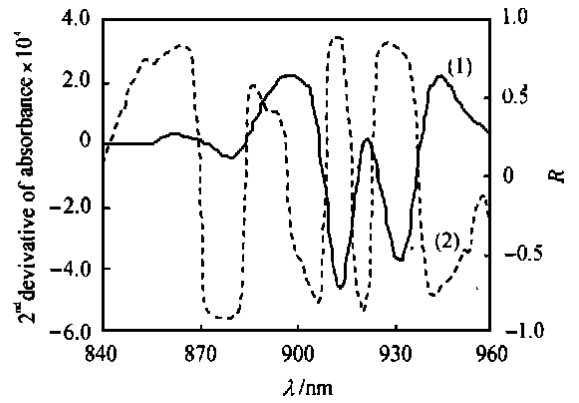


图 4 二阶微分近红外光谱与折光指数的相关图

Fig. 4 Correlation diagram between 2nd derivative spectra in SW-NIR range and refractive index

- (1) 2nd derivative of absorbance;
(2) Correlation coefficient (*R*)

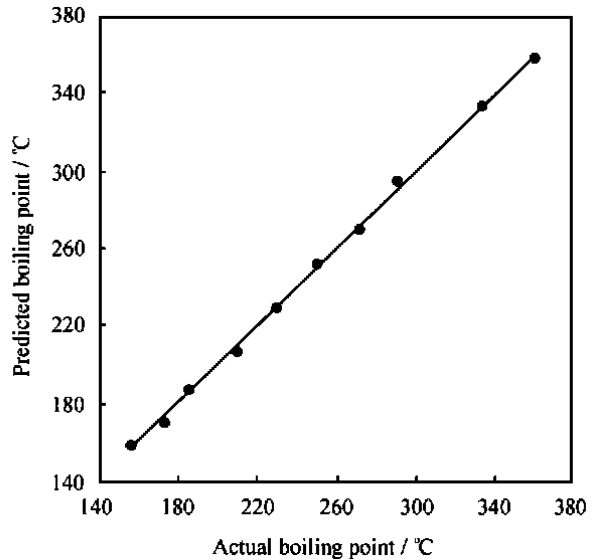


图 6 近红外光谱预测与实际中沸点温度的相关曲线

Fig. 6 Correlation curve between actual and predicted middle boiling point by NIR

$$R^2 = 0.9987$$

以研究油品组成与性质的关系。鉴于近红外光谱在测样技术上简便、快速的特点,该技术可以作为一种研究组成与性质关系的便利工具。但在光谱与性质关联时,应根据测定光谱的具体情况对测定的光谱图进行适当的预处理,以消除各种非组成因素对光谱的影响。

参考文献:

- [1] McClure W F. Near-infrared spectroscopy The giant is running strong[J]. Anal Chem, 1994, 66(1): 43A- 53A.
- [2] Soloman S. Real-time on-line analysis of organic and non-organic compounds for food, fertilizers and pharmaceutical product [P]. WQ 9740361 A1, 1997- 10- 30.
- [3] Lambert D, Descales B, Bages S, et al. Optimize steam cracking with online NIR analysis [J]. Hydrocarbon Processing, 1995, 74(12): 103- 108.
- [4] Zilberman I, Bigman J, Sela I, et al. Use telecommunications for real-time process control [J]. Hydrocarbon Processing, 1996, 75(5): 91- 97.
- [5] Alain E, Michel S, Sebastien O, et al. On-line NIR analysis and advanced control improve gasoline blending [J]. Oil& Gas J, 1994, 92(42): 49- 56.
- [6] Siesler H W. Near-infrared spectroscopy for polymer reaction and process control Synthesis, processing and recycling [J]. NIR News, 1995, 6(1): 3- 6.
- [7] 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍, 等. CCO 近红外光谱仪在柴油生产控制分析中的应用 [J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(9): 57- 61.
- [8] 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍, 等. 近红外光谱技术快速测定柴油物理性质 [J]. 石油学报 (石油加工), 1999, 15(5): 63- 68.

作者简介:

徐广通 (1964-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为有机分析、石油及相关产品分析和精细化工;

陆婉珍 (1924-), 女, 中科院院士, 博士, 研究方向为石油及相关产品的分析和石油化学。

CORRELATION ANALYSIS STUDY BETWEEN NEAR INFRARED SPECTRA AND PROPERTIES OF DIESEL FUEL

XU Guang-tong, LU Wan-zhen

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

Abstract The relationships between diesel fuel properties and structural compositions have been interpreted by correlation analysis on their NIR spectra. With respect to the advantages of near infrared spectroscopy technique and the convenience of correlation analysis, the near infrared spectroscopy can be used as a tool to study relationships between fuel oil products properties and hydrocarbon structural compositions.

Key words near infrared spectroscopy; diesel fuel; physical properties; correlation analysis