

近红外光谱法快速检测重整工艺原料石脑油 PONA 与芳潜

仇士磊 沈玉柱

济南弗莱德科学仪器有限公司, 济南 250001

摘要: 采用自行研制的油品综合快速分析仪采集重整工艺原料石脑油的光谱, 使用气相色谱仪采用标准方法测定样品的 PONA 与芳潜作为基础数据, 利用自行开发的化学计量学软件建立 PONA 与芳潜的数学模型, 即可快速、准确的测定重整工艺原料石脑油的 PONA 与芳潜含量, 实验结果表明, 自行研制开发的油品快速分析仪与标准方法测定的 PONA 与芳潜含量具有良好的一致性, 可以较好满足重整工艺原料石脑油的 PONA 与芳潜含量的测量需求。

关键词: 近红外光谱法; 油品综合快速分析仪; 重整工艺原料; 石脑油; PONA; 芳潜

原料石脑油进厂检测是重整工艺的重要环节, 正常生产状态下一次来料数十上百槽车, 很难对每灌(车)原料车做到全部检测, 常规方法是抽检或混检, 但此方法很难保证每车原料的产品质量, 进厂原料存在不合格的风险。且传统方法耗时较长, 易造成大量的槽车在厂区滞留, 影响企业的正常运行。近红外光谱作为一种快速高效的分析技术已经在石油化工领域广泛的应用^[1], 给工业生产带来了巨大的经济效益^[2]。油品综合快速分析仪采用专利的动态准直电磁式干涉仪和高精度波长定标系统, 保证了波长的准确性和长时间运行的稳定性与重现性, 1 min.内即时间可完成 PONA(nP 一正构烷烃、iP 一异构烷烃、O 一烯烃、N 一环烷烃、A 一芳烃)与芳潜等几十个项目的测定, 具有高效、准确、成本低、降低原料检测的劳动强度的特点, 大大加快原料进厂速度, 可对进厂原料做到 100%全检, 从而保障了重整原料质量稳定性。

1 试验部分

1.1 仪器

FISA-2000 油品综合快速分析仪(济南弗莱德科学仪器有限公司研制, 该仪器采用美国 Thermo Fisher 公司生产的光谱仪器平台), 光谱测量范围 $4000-10000\text{ cm}^{-1}$, InGaAs 检测器。Agilent-7890B GC(美国 Agilent 公司生产)

1.2 样品来源与基础数据测定

石脑油样品来自中石油、中石化及山东地炼多家石化企业, PONA 与芳潜数据由 Agilent-7890B GC 依据 SH/T 0714-2002 标准(石脑油中单体烃组成测定法 毛细管气相色谱法)^[3]测定。分析软件依据 GB/T 29859-2013^[4]建立数学分析模型。

1.3 光谱采集

设置仪器分辨率为 8 cm^{-1} , 扫描次数 32 次取平均得到平均光谱, 自动背景扣除, 样品加入 5 mm 光程试管, 放入弹出式进样器, 完成光谱采集。

1.4 校正模型建立

以 GB/T 29859-2013 为基础, 使用自行研制的化学计量学软件, 将 PONA 与芳潜数据与光谱进行偏最小二乘回归, 采用交互校验法预测残差平方和(PRESS)确定最佳主因子, 建立校正模型。

2 结果与讨论

2.1 波长范围的选择

样品的基团信息在近红外光谱的多个波段内都有响应, 为最大限度提取有效光谱光谱信

息、提高分析模型质量，优化了建模的光谱范围，优选最佳的波段范围为 4440-8800 cm⁻¹。

2.2 方法准确性实验

选取未参与建模的 5 个未知样品，以校正模型进行盲测预测，与色谱法得到的测定值进行偏差计算，模型效果及盲测偏差结果见表 1。说明 NIR 方法较国标方法具有更好的再现性。

表 1 NIR 分析仪测定结果与气相色谱测定结果对比

族组成	相关系数	主因子数	标准偏差	最大偏差	族组成	相关系数	主因子数	标准偏差	最大偏差
芳潜	0.9895	9	0.16	0.45	C8 芳烃	0.9723	15	0.25	0.32
C3 正烷烃	0.9035	15	0.18	0.28	C8 环烷烃	0.9805	15	0.44	0.75
C4 异构烷烃	0.9757	5	0.12	0.17	C8 异构烷烃	0.9865	13	0.44	0.56
C4 正烷烃	0.9108	8	0.24	0.39	C8 正烷烃	0.9704	9	0.40	0.67
C4 总	0.9997	11	0.31	0.42	C8 总	0.9490	15	0.48	0.69
C5 环烷烃	0.8743	15	0.13	0.17	C9 芳烃	0.9730	15	0.52	0.55
C5 异构烷烃	0.9483	12	0.14	0.24	C9 环烷烃	0.9854	12	0.40	0.47
C5 正烷烃	0.9757	12	0.42	0.83	C9 异构烷烃	0.8498	9	0.11	0.18
C5 总	0.9592	12	0.27	0.48	C9 正烷烃	0.9692	12	0.68	1.35
C6 芳烃	0.9780	12	0.04	0.05	C9 总	0.9987	9	0.69	0.95
C6 环烷烃	0.9864	12	0.06	0.10	C10 芳烃	0.9865	15	0.07	0.20
C6 异构烷烃	0.9581	15	0.10	0.22	C10 环烷烃	0.9962	7	0.16	0.20
C6 正烷烃	0.9754	15	0.19	0.37	C10 异构烷烃	0.9477	15	0.69	0.81
C6 总	0.9701	12	0.29	0.39	C10 正烷烃	0.8870	10	0.26	0.37
C7 芳烃	0.9904	12	0.12	0.34	C10 总	0.9993	10	1.19	1.59
C7 环烷烃	0.9854	10	0.73	0.88	芳烃总	0.9717	9	0.30	0.62
C7 异构烷烃	0.9693	6	0.39	0.73	环烷烃总	0.9878	8	0.26	0.50
C7 正烷烃	0.9717	7	0.17	0.52	异构烷烃总	0.9987	9	0.99	1.29
C7 总	0.9945	7	0.25	0.38	正烷烃总	0.9902	8	1.09	1.23

2.3 方法重复性实验

使用建立的校正模型对石脑油样品重复测量 7 次获取 PONA 与芳潜含量并计算标准偏差，结果表明近红外方法较国标方法具有更好的重复性。

3 结论

使用自主研发的油品综合快速分析仪及配套化学计量学软件建立了快速检测重整工艺原料石脑油中 PONA 与芳潜指标的方法。此方法具有较好的准确性与重复性，可满足重整工艺原料石脑油进厂的测量需求。与传统方法相比，该方法快速、高效、准确、环保、安全，是石化行业产品分析方法的有力补充。

[参考文献]

[1]袁洪福, 陆婉珍.近红外光谱分析技术正在快速进入石油化工领域[J]石油炼制与化工 1998.29(9):47~50
[2]徐广通,袁洪福,陆婉珍. 现代近红外光谱技术及应用进展[J]光谱学与光谱分析 2000, 20 (2) ,131
[3]SH/T 0714-2002 石脑油中单体烃组成测定法(毛细管气相色谱法)
[4]GB/T 29859-2013 分子光谱多元校正定量分析通则