

近红外光谱法快速检测汽油中控产品辛烷值

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汽油中控样品的光谱, 使用辛烷值机采用标准方法测定样品的辛烷值作为基础数据, 利用自行开发的化学计量学软件建立汽油辛烷值数学模型, 通过测定未知中控样品的近红外光谱, 即可快速、准确的测定该汽油样品的辛烷值。实验结果表明, 自行研制开发的油品综合快速分析仪与标准方法测定的辛烷值具有良好的一致性, 可以较好满足中控环节汽油组分辛烷值的测量需求。

关键词: 近红外光谱, 油品综合快速分析仪, 汽油, 生产中控, 辛烷值

辛烷值是评估汽油产品质量的重要指标, 当原料波动或生产装置运行不平稳时对中控分析的频次提出更高的要求以确保最终产品质量的稳定。而传统的分析方法耗时长、分析成本高, 分析数据滞后于装置的控制需求, 很难满足工业化生产调优的需要。近红外作为一种快速高效的技术已经在石油化工领域广泛的应用, 给工业生产带来了巨大的经济效益^[1-2]。本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 内即可完成中控样品的辛烷值测定。此方法高效、准确、成本低, 可随时为工艺控制提供数据支持, 为生产过程提供了有效指导。

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 cm^{-1} , InGaAs 检测器。辛烷值机(美国 Waukesha 公司, 上海神开石油化工装备股份有限公司)

1.2 样品来源与数据基础

汽油中控样品来自中石油、中石化及山东地方炼油多家石化企业, 辛烷值基础数据采用马达试验机依据 GB/T 5487-2015^[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, 样品放入弹出式进样器, 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, 将辛烷值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和(PRESS)确定最佳主因子, 并建立校正模型。

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, 为最大限度提取与辛烷值相关的光谱信息、提高分析模型质量, 优化了建模的光谱范围, 见表 1 确定最佳的波段范围。

表 1 不同波段建模效果对比

波段 (cm^{-1})	主因子数	PRESS	R^2	SEP
4000-10000	13	5.98	0.8863	0.41
4440-7500	9	5.25	0.9215	0.38

5500-7500	8	5.32	0.9054	0.37
5500-8800	10	4.52	0.9284	0.33
4440-8800	6	3.67	0.9382	0.24

2.2 方法准确性检验

选取未参与建模的未知样品，以校正模型进行盲测预测，并与标准方法检测得到的辛烷值结果进行比较，结果见表 2，近红外法预测结果与辛烷值机测定结果基本一致。

表 2 分析仪测定结果与辛烷值机测定结果对比

编号	分析仪	辛烷值机	偏差
样品 31	88.3	88.2	0.1
样品 32	86.9	86.6	0.3
样品 33	87.2	87.1	0.1
样品 34	87.1	87.3	-0.2
样品 35	86.5	86.4	0.1
样品 36	87.0	87.3	-0.3
样品 37	87.2	87.0	0.2

2.3 方法重复性检验

对汽油中控样品重复测定 7 次，使用校正模型测定辛烷值，结果见表 3。由表 3 可以看出，多次测量得到的辛烷值数值平均值为 87.3，标准偏差 0.08，相对标准偏差 0.09%。台架实验要求重复性为 0.3，因此，近红外法较台架实验具有更好的重复性。

表 3 重复性测试

次数	测量值
1	87.3
2	87.2
3	87.3
4	87.4
5	87.3
6	87.4
7	87.4

3 结论

使用自主研发的油品综合快速分析仪及配套的化学计量学软件建立了快速检测汽油中控样品辛烷值指标的方法。此方法具有较好的准确性与重复性，可满足中控环节汽油组分辛烷值的测量需求。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]GB/T 5487-2015 汽油中辛烷值的测定(研究法)
- [4]GB/T 29859-2013 分子光谱多元校正定量分析通则