

近红外光谱分析技术在线测定催化汽油的烯烃含量

颜 刚 张庆忠 徐林娟

(巴陵石化有限责任公司烯烃事业部 岳 阳 414014)

E-mail: yhzqz329@163.net

摘 要 介绍了近红外光谱(NIR)分析技术在线测定催化汽油样品烯烃含量的方法。结果证明: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,再现性和重现性也远远优于GB的要求。另外,该方法除具有测量速度快的优点之外,还具有分析成本低、无污染、操作简单方便等特点,能对样品进行准确、经济的分析。

关键词 近红外光谱;在线;催化汽油;烯烃含量

中图分类号 O657.3

On-line Determination of Olefin Content of Cracking Gasoline by Near Infrared Spectroscopy

Yan Gang, Zhang Qingzhong, Xu Linjuan

(Baling PetroChemical Co.,Ltd, Yueyang, Hunan 414014, China)

Abstract In this paper, a method for the determination of olefin of cracking gasoline by NIR is presented. The result of NIR can meet the precision request in production and has higher repeatability and reproductivity than GB method. NIR method has the advantages of fast speed, low cost, no pollution and easy use. The accurate and economical analysis can be realized.

Key words NIR; on-line; cracking gasoline; olefin content

1 引言

为满足环保的要求,国家质量技术监督局发布了新的《车用无铅汽油》国家标准(GB17930-1999),对车用汽油中的烯烃含量提出限定。催化汽油是生产成品汽油的一个重要原料,因此,要控制成品汽油的烯烃含量,首先就得控制好催化汽油的烯烃含量。GB17930-1999规定测定汽油中烯烃含量的标准方法为荧光指示剂吸附法(GB/T11132-2002),但这种方法不仅操作繁琐、测试费用高,而且重复性和再现性差(要求分别为2.0%和8.4%)分析时间长(约2小时),不能满足生产实时控制的要求。

近红外光谱分析技术是当前最先进和最有前途的过程分析技术之一。与传统分析技术相比,该技术具有分析过程简单、分析结果准确、不破坏样品、不使用试剂、不污染环境的优点,而且分析速度极快,能在几分钟内,仅通过对被测样品进行一次近红外光谱的采集,就可以同时完成多项性能指标的测定。近红外光谱分析技术的这些优点使之特别适合用于在线分析^[1-10]。

巴陵石化有限责任公司烯烃事业部应用德国BRUKER公司的MATRIX-F型傅立叶变换近红外光谱仪和OPUS化学计量学光谱分析软件,建立了催化汽

油的烯烃分析模型,将计算机技术、化学计量学技术、现代信息技术和光谱测量技术有机结合,实现了对催化汽油烯烃含量的在线分析,这对于装置平稳操作和工艺参数优化具有重要的实用意义。

2 汽油的近红外吸收光谱同烯烃含量的关系

汽油是由大量的烃类化合物组成的,烃类化合物中的甲基(约913nm)烯烃(约920nm)亚甲基(约934nm)和芳烃(约875nm)在近红外区域(700~2500nm)有丰富的特征吸收光谱,汽油中各种基团组成的变化会导致其近红外光谱发生变化,表现为相应光谱吸收区域内基团的肩峰和叠峰数量的增加或减少,光谱吸收曲线各峰位随之变得陡峭或平缓^[11]。汽油的近红外吸收光谱与其组成之间的这种内在联系,为汽油烯烃含量进行近红外光谱分析提供了基础。通过偏最小二乘法(PLS)、主成分回归(PCR)或多元线性回归(MLR)等线性多元校正方法,对汽油的近红外吸收光谱同它的烯烃含量之间进行关联,建立校正模型,用模型可预测待测汽油样品的烯烃含量,从而为汽油的烯烃含量分析提供了一种简便、快速、成本低、需要样品量少和对环境不存在任何污染的测量技术。

收稿日期:2005-08-16

作者简介:颜刚(1973-),工程师,石油加工专业。

3 实验部分

3.1 仪器

主机: MATRIX-F型近红外光谱仪(布鲁克光谱仪器有限公司,德国),InGeAs检测器,分辨率:优于 2cm^{-1} ,扫描光谱范围:782nm-2526nm;计算机;光纤和探头;软件:OPUS化学计量学光谱分析软件。

3.2 系统的连接

安装在催化汽油管道上的探头采集的近红外光谱通过光纤传送到光谱仪主机,主机对光谱信息进行数字化处理,再把数字化的光谱信息通过光纤传送到控制室的计算机中,用OPUS软件进行数据分析得到烯烃结果,同时计算机将分析结果送入DCS实时显示。

3.3 样品的采集及其基础数据的测定

汽油样品采集点:巴陵石化有限责任公司烯烃事业部催化汽油采样口;

采集时间:2004年3月~2004年10月,样品没有采取任何预处理措施;也未对仪器本身及所在的环境条件做严格的控制,以便于收集多元环境因素条件下的样品谱图,建立多元校正模型。

汽油烯烃含量分析方法:荧光指示剂吸附法。

3.4 模型的建立

将收集到的242个样品的光谱及其烯烃含量结果加入到近红外光谱校正集中,利用OPUS软件的自动匹配组合优化功能,找到建模的最佳参数组合,进行模型校正,再应用报告散点图剔除异常样品后重新校正,最后选择了具有代表性的样品188个,建立了催化汽油烯烃的定量分析校正模型。模型的主要参数见表1。

表1 烯烃含量模型所用参数

平滑点数	预处理方法	波数范围 (cm^{-1})	主因子数	相关系数 (R ²)	最小残差平方和 (RMSECV)
5	一阶微分+	8818.5~	14	99.04	0.738
	多元散射校正	5439.2 cm^{-1}			

4 结果与讨论

4.1 模型的评价

模型的优劣可由模型建立后的预测值与实际值相关图(图1)、性质残差图(图2)直观地看出:

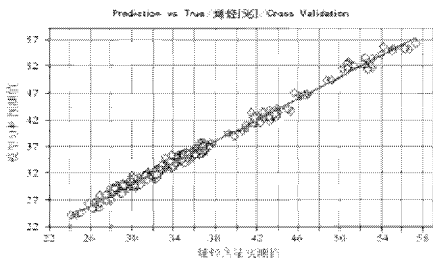


图1 烯烃含量NIR分析预测值与实验分析值的对比结果

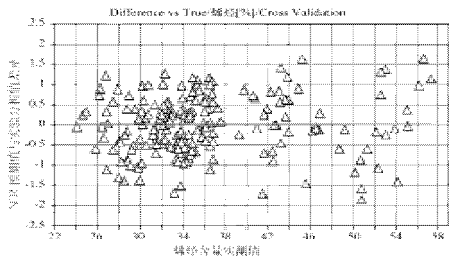


图2 NIR预测烯烃含量与实验分析值之间的误差分布

模型交互验证的结果表明,烯烃含量预测结果99%以上与实验分析值之间的差异小于2%。其中,约50%以上的样品,模型交互验证的结果与常规分析结果之间的差别在0.5%以内,远优于GB11132-2002对样品再现性的要求。

4.2 催化汽油烯烃含量的在线分析考察

(1) 在线分析系统稳定性的考察

将所建立的烯烃分析模型安装到近红外在线分析系统的计算机中,OPUS软件控制光谱仪主机每4分钟(最快可达0.5分钟)采集一次催化汽油的光谱,并自动调用对应的分析模型进行分析,结果自动保存。MATRIX-F光谱仪非常稳定,仪器的自检功能保证了各项参数的正确。在催化生产工艺没有大的调整的情况下,模型不需要进行维护,可长时间使用。

(2) 在线分析结果重复性的考察

在工艺稳定的情况下,短时间内催化汽油性质是稳定的,其烯烃含量可以认为是相同的。选择烯烃含量水平不同的两个时间段,通过计算机控制光谱仪主机每分钟分析一次催化汽油的烯烃含量,记录连续12个在线分析结果,考察其重复性,结果见表2。

表2 NIR光谱分析重复性考察

分析次数	NIR分析值	
	A	B
1	34.1	36.6
2	34.1	36.5
3	34.0	36.5
4	34.1	36.5
5	34.1	36.5
6	34.1	36.6
7	34.0	36.6
8	34.0	36.6
9	34.1	36.7
10	34.2	36.6
11	34.1	36.6
12	34.1	36.7
平均偏差	0.04	0.05
标准偏差	0.06	0.07

表2的数据表明在线分析结果的重复性远远优于标准方法。

(3) 在线分析结果准确性的验证

在长达四个月的时间,采集了15个催化汽油

样,用荧光指示剂吸附法分析其烯烃含量。由于荧光指示剂吸附法的重复性和再现性较差,每个样都做平行样分析以减少误差。在采样的同时记录近红外光谱在线分析结果。两种方法分析结果的对比见表3。

表3 NIR 光谱分析值与常规分析值之间的结果比较

样品编号	常规分析值	NIR 预测值	偏差
1	34.4	34.7	-0.3
2	36.2	35.8	0.4
3	32.0	32.6	-0.6
4	40.1	39.7	0.4
5	36.8	37.1	-0.3
6	31.5	32.6	-1.1
7	35.0	34.8	0.2
8	36.3	35.7	0.6
9	33.9	34.1	-0.2
10	34.2	35	-0.8
11	37.6	37.2	0.4
12	39.4	38.9	0.5
13	33.5	34.6	-1.1
14	34.9	34.4	0.5
15	34.3	34.7	-0.4
预测平均偏差			-0.12
预测标准偏差			0.60

对比结果表明在线分析结果与标准方法之间的偏差远小于标准方法对再现性的要求。

4.3 系统和模型的维护

在建模的初始阶段,要通过不断引入新的具有代表性的样品,对模型不断的进行维护,从而得到一个稳定的、适应性强的模型。此后,模型不再需要经常维护,但应定期与标准分析方法测得的结果进行对比。在工艺变化较大(例如使用未曾使用过的催化剂)时,模型可能不适用,此时应将新样品添加到模型中,

更新模型。

不要用异常情况下(汽油中有明显的水、机械杂质、大量的气泡等)的样品建立校正模型。

5 结 论

在线近红外光谱法分析催化汽油烯烃含量具有分析速度快、分析过程简单、分析结果准确、不污染环境的优点,可对催化汽油的生产工艺提供实时的指导,在有效控制烯烃含量,发挥汽油生产的最佳经济效益方面具有重要意义。

参考文献

- [1] 陆婉珍,袁洪福.现代近红外光谱分析技术,北京:中国石化出版社,2000
- [2] Aldridge, P. K. J. J. Kelly, James B. Callis, Anal. Chem., 1993, 65(24): 3581~3585
- [3] 袁洪福,陆婉珍.石油炼制与化工, 1998, 29(9): 47~50
- [4] Barsamian, A. Hydrocarbon Processing, 2001, 80 (1): 69~72
- [5] Aaljoki Kari, Hukkanen Hannu, Jokinen Petri, Process Control and Quality, 1994, 6(223): 125~131
- [6] Lambert D., Descales B., Llinas J. R., spinosa A., Analisis, 1995, 23(4): M9~M13
- [7] Al Kania, i^oCDU AND FCCU OPTIMIZATION USING NIR TECHNOLOGY, NPRA ANNUAL MEETING, March 16~18, 1997, Convention Center, San Antonio, Texas, 1997
- [8] Murray Jr., et al. US 5,862,060, 1999
- [9] Bigman, et al. US 5,717,209, 1998
- [10] Espinosa, et al. US 5,452,232, 1995
- [11] 林世雄.石油炼制工程,北京:石油工业出版社,2000

欢迎订阅 《仪表技术与传感器》杂志(月刊)

邮发代号:8-69 国内统一刊号:CN21-1154/TH 国际标准刊号:ISSN1002-1841
单价:4.8元/册 全年价:57.6元

《仪表技术与传感器》杂志于1964年创刊,月刊,连续荣获国家科技部、宣传部、新闻出版署优秀科技期刊奖。本刊被指定为英国 INSPEC 数据库收录期刊,美国剑桥科学文摘收录期刊,中文核心期刊,中国科技核心期刊,中国科技论文统计用刊,《中国科学引文数据库》收录期刊,中国科学引文数据库来源期刊,中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,《中国机械工程文献》收录期刊,中国机械工程文献数据库收录期刊,《中国学术期刊(光盘版)》收录期刊。

本刊主要栏目:传感器技术;仪器与仪表;计算机应用;元器件与应用;工艺与设备;研究与开发;经验与交流;技术讲座;新技术信息。

本刊读者对象:石油、化工、电力、冶金、环保、能源、水利、机械、电子、轻工、纺织、汽车、供热供暖、食品、医疗等领域的广大工程技术人员、设计和使用人员。

全国各地邮局均可订阅,或直接与编辑部联系

欢迎访问 仪表技术与传感器网站 www.i-s.com.cn

通讯地址:沈阳市大东区北海街242号(110043)

编辑部电话:(024) 88718619 88718630

广告部电话:(024) 88524579 88718436

传真:(024) 88718619 88724342

投稿E-mail:info@i-s.com.cn

广告E-mail:ad@i-s.com.cn