

近红外光谱在清洁汽油生产控制分析中的应用

徐广通¹ 沈师孔¹ 陆婉珍² 殷宗玲^{3*}

(1. 石油大学, 北京 102200; 2. 石油化工科学研究院; 3. 中国石化股份有限公司沧州炼油厂)

摘要 介绍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, 采用偏最小二乘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, 通过大量试样对所建分析模型的可靠性进行了考察。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 consistency。近红外光谱技术的应用可以提高分析效率, 降低成本, 对装置的平稳运行和汽油的优化调合起到积极作用。

关键词: 汽油料 近红外光谱 辛烷值 烯烃 芳烃

1 前言

随着我国汽车保有量的迅速增加, 汽车运行中对环境带来的污染也受到人们的关注。在机动车相对集中的大城市, 机动车尾气排放已经成为主要污染源。机动车的排放污染除与发动机的设计有关外, 与燃料的质量也有直接的关系。美国 1990 年出台空气净化法修正案, 首先作出了改变汽油组成以减少尾气排放和改善空气质量的规定, 随后又提出了 1998~1999 年要执行第一阶段汽油新配方和从 2000 年起执行第二阶段汽油新配方, 在这些配方中对硫、苯、烯烃、芳烃及含氧化合物的含量作了明确规定。欧洲国家也出台了一些相应的汽油质量标准体系。我国于 1998 年 9 月发布通知, 从 2000 年 1 月 1 日起全国停止生产含铅汽油。1999 年 6 月, 国家环保总局发布《车用汽油有害物质控制标准》; 1999 年 12 月, 国家质量技术监督局发布新的《车用无铅汽油》国家标准 GB/T 17930—1999^[1], 其中对硫、苯、烯烃、芳烃的含量提出了限制要求, 并开始在北京、上海和广州实施。

为保证汽油符合新的清洁汽油质量标准, 优化汽油的调合和生产过程控制, 在汽油生产过程中对主要质量指标进行快速、准确测定是非常重要的。尽管对汽油的烯烃、苯、芳烃含量和标号(抗爆指标)已有相应的国家标准测定方法^[2], 但有关方法在分析周期、试验成本和测试精密密度方面还不能满足生产控制的要求。

近红外光谱技术是根据汽油样品的近红外光

谱和标准方法测定的基础数据, 采用化学计量学方法建立分析模型, 然后通过未知样品的测定光谱和建立的分析模型快速预测组成或性质。该技术的最大特点是分析周期短(一般在几分钟内完成)、测试成本低、分析结果的重现性好。国外 90 年代中期已将该技术用于汽油调合生产, 并取得了可观的经济效益^[3,4]。石油化工科学研究院已将该技术成功地用于柴油生产控制^[5]。本文主要对近红外光谱用于清洁汽油的生产控制分析进行考察研究。

2 实验

2.1 仪器

NIR2000 型近红外光谱仪^[6], 2048 通道 CCD 检测器, 测谱范围 700~1 100 nm, 石油化工科学研究院研制。

2.2 试样及基础数据的测定

试样由沧州炼油厂提供, 包括催化裂化汽油、催化重整汽油、90 号和 93 号清洁商品汽油, 部分汽油试样根据汽油调合工艺和建模要求调合而成。

基础数据的测定方法: 汽油研究法辛烷值 GB/T 5487—1995; 汽油马达法辛烷值 GB/T 503—1995; 烯烃、芳烃含量测定 GB/T 11132—89; 苯含量测定 ASTM D3606—96。

收稿日期: 2000-08-21; 修改稿收到日期: 2000-11-15。

作者简介: 徐广通, 博士, 副教授。现在石油化工科学研究院工作。

* 参加工作的还有石油化工科学研究院的杨玉蕊、刘伟, 沧州炼油厂的齐洪祥、李克忠等。

2.3 汽油光谱的测定

用 5 cm 光程玻璃样品池, 以空气为参比, 试样

放入池架稳定 2 min, 扫描次数 48 次, 4 种汽油的光谱图见图 1。

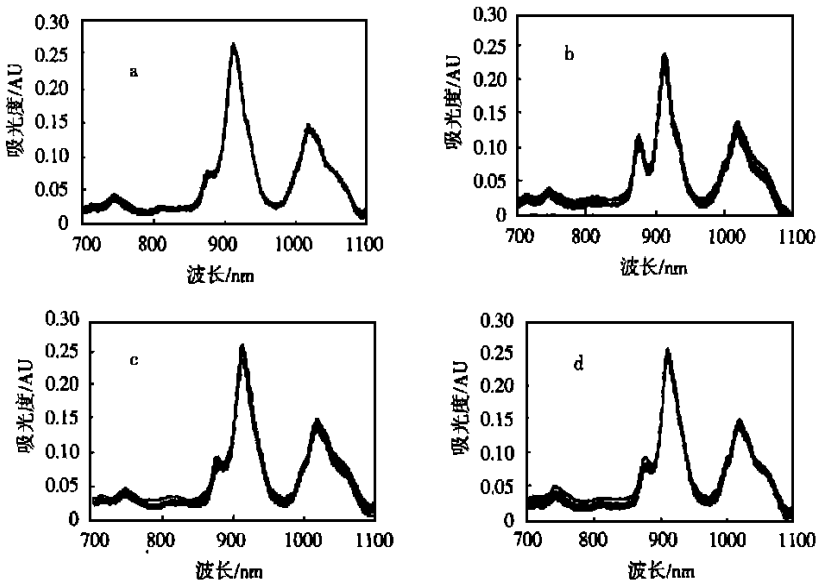


图 1 不同工艺、规格汽油的近红外谱图

a—催化裂化汽油;b—催化重整汽油;c—90 号清洁汽油;d—93 号清洁汽油

2.4 分析模型的建立

采用化学计量学软件(石油化工科学研究院制, 软件登记号 0003459), 对试样光谱进行平滑、二阶微分和均值中心化处理, 偏最小二乘方法建立分析模型。

3 结果与讨论

3.1 近红外光谱反映的汽油组成特征

由于近红外光谱的产生主要是含氢基团伸缩

振动的倍频或合频吸收, 谱带较宽, 相互重叠严重。为进一步明确谱图信息, 对图 1 的光谱进行二阶微分处理, 图 2 为最常见的催化裂化汽油(a)和催化重整汽油(b)的二阶微分光谱图。

从图 2 可以比较清楚地看出汽油中各碳氢基团的吸收。催化裂化汽油与重整汽油相比, 在 878 nm 处后者的芳烃吸收明显增强, 而催化裂化汽油在 921 nm 处则有明显的烯甲基吸收峰。

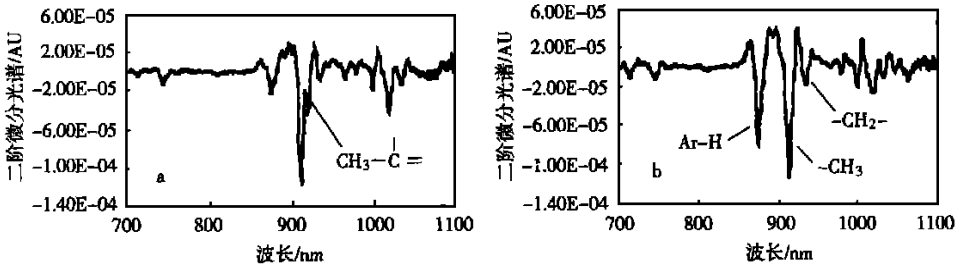


图 2 汽油的二阶微分谱图

a—催化裂化汽油; b—催化重整汽油

3.2 分析模型的建立及评价

建立分析模型的试样为催化裂化和催化重整工艺的汽油馏分, 90 号清洁汽油为催化裂化汽油和催化重整汽油按不同比例调合而成; 93 号清洁汽油为催化裂化汽油和催化重整汽油再加 MTBE 按不同比例调合而成。各取约 30 个不同试样作为校正集, 样品的研究法辛烷值、马达法辛烷值、苯含

量、芳烃含量和烯烃含量都用标准方法测定, 93 号清洁汽油需测定氧含量。对测定的光谱进行二阶微分处理, 采用偏最小二乘方法建立上述各种汽油各自的分析模型, 建模试样的数目、性质或组成范围、近红外光谱测定结果与标准方法测定结果间的相关系数及校正集样本交互验证的标准偏差统计(SEC)见表 1 和表 2。将测定性质和组成的 SEC

与标准方法允许的再现性进行比较可以看出，*SEC* 符合标准方法再现性要求。

表 1 催化裂化汽油和催化重整汽油分析模型的建立及评价参数

项 目	催化裂化汽油					催化重整汽油			
	样本数	范围	相关系数 <i>R</i>	<i>SEC</i>	再现性要求	样本数	范围	相关系数 <i>R</i>	<i>SEC</i>
<i>RON</i>	30	90.1~94.2	0.951 2	0.27	<0.6	28	87.2~96.3	0.990 6	0.2
<i>MON</i>	30	79.2~81.8	0.915 9	0.18	<0.9	28	80.6~84.5	0.950 8	0.2
φ(烯烃)/%	30	35.0~59.4	0.969 0	1.1	<8.2				
φ(芳烃)/%	30	10.3~30.3	0.948 2	0.9	<3.3	27	41.2~58.5	0.932 0	1.1
φ(苯)/%	30	0.4~2.0	0.914 3	0.1	—	27	3.3~8.1	0.994 2	0.1

表 2 90 号和 93 号清洁汽油分析模型的建立及评价参数

项 目	90 号清洁汽油				93 号清洁汽油			
	样本数	范围	相关系数 <i>R</i>	<i>SEC</i>	样本数	范围	相关系数 <i>R</i>	<i>SEC</i>
<i>RON</i>	30	90.8~95.4	0.974 0	0.23	30	93.2~96.2	0.964 2	0.22
<i>MON</i>	30	79.9~83.3	0.978 8	0.14	30	81.6~84.1	0.959 4	0.21
φ(烯烃)/%	30	21.7~47.6	0.985 5	1.25	30	26.1~39.2	0.959 5	1.22
φ(芳烃)/%	30	16.7~41.7	0.972 4	1.31	30	20.9~33.0	0.956 2	1.12
φ(苯)/%	30	0.8~3.1	0.984 2	0.11	30	1.3~2.6	0.920 4	0.13
ω(氧)/%					30	0.05~2.22	0.993 1	0.05

3.3 分析模型的可靠性验证

为验证所建分析模型的可靠性,用分析模型对部分试样预测其组成和性质,并与标准方法测定的结果对比,统计结果见表 3。从表 3 可以看出,验证集样本近红外预测结果与标准方法测定结果标准偏差统计(*SEP*)同样符合标准方法再现性要求。表 4 为 93 号清洁汽油验证集样本采用近红外

光谱测定与标准方法测定 6 项指标的统计分析。为进一步检验标准方法测定与近红外光谱测定结果的差异性,表 4 中还给出了成对 *t* 检验的结果,所得到 *t* 检验统计量小于显著水平为 0.05 时的 *t* 分布值,说明近红外分析方法与标准方法测定的结果是一致的,即近红外光谱快速分析技术代替标准方法进行控制分析是可行的。

表 3 催化裂化汽油和催化重整汽油验证集试样对比统计结果

项 目	催化裂化汽油			催化重整汽油			90 号清洁汽油		
	样本数	范围	<i>SEP</i>	样本数	范围	<i>SEP</i>	样本数	范围	<i>SEP</i>
<i>RON</i>	18	90.5~93.1	0.26	19	92.4~95.6	0.22	18	90.8~93.2	0.21
<i>MON</i>	18	79.2~80.6	0.16	19	82.4~84.3	0.20	18	79.9~81.0	0.11
φ(烯烃)/%	18	46.8~58.7	1.0				18	33.5~39.8	1.3
φ(芳烃)/%	18	10.2~15.2	1.1	19	49.0~58.0	1.2	18	16.4~22.6	1.2
φ(苯)/%	18	0.5~0.8	0.1	19	3.8~7.9	0.1	18	0.8~1.4	0.1

表 4 93 号清洁汽油验证集试样对比统计结果

项 目	样本数	范围	<i>d</i> ^①	<i>SEP</i>	<i>t</i> ^②
<i>RON</i>	20	93.6~95.7	0.025	0.19	0.59
<i>MON</i>	20	82.0~83.7	0.025	0.15	0.75
φ(烯烃)/%	20	27.2~36.9	−0.14	1.3	0.48
φ(芳烃)/%	20	20.9~30.2	−0.11	1.3	0.38
φ(苯)/%	20	1.3~2.4	−0.01	0.1	0.37
ω(氧)/%	20	0.30~1.53	0.005	0.08	0.28

① *d* 为两种分析方法所得结果差值的平均值。
② 统计量小于显著水平为 0.05 时的 *t* 分布值($t_{(0.05,19)}=2.09$)。

表 5 近红外光谱法测定 93 号清洁汽油重现性试验结果

序号	RON	MON	φ(烯烃)/%	φ(芳烃)/%	φ(苯)/%	ω(氧)/%
1	95.3	83.3	34.8	25.5	1.7	1.51
2	95.3	83.2	34.7	25.5	1.7	1.49
3	95.3	83.2	35.0	26.1	1.7	1.49
4	95.3	83.2	35.0	26.0	1.8	1.50
5	95.3	83.2	35.0	25.9	1.8	1.50
6	95.3	83.2	35.3	25.8	1.8	1.51
7	95.3	83.1	35.3	25.9	1.8	1.50
8	95.3	83.3	35.2	25.9	1.7	1.49
9	95.3	83.2	35.4	25.8	1.7	1.49
10	95.3	83.1	35.3	25.9	1.7	1.49
11	95.2	83.1	35.5	25.5	1.6	1.53
平均值	95.3	83.2	35.1	25.8	1.7	1.50
SEP	0.03	0.07	0.27	0.2	0.05	0.012

3.4 方法的重现性

以 93 号清洁汽油为例,用建立的分析模型对其性质和组成进行重复试验。结果见表 5。由表 5 结果可以看出,除苯含量外(标准要求 0.03%),其它均可满足方法重现性要求。

3.5 近红外光谱在控制分析和汽油调合中的应用

沧州炼油厂根据自身的炼油装置在 90 号和 93 号两个规格清洁汽油生产过程中调合组分主要是催化裂化汽油、催化重整汽油和 MTBE。从表 1 结果可以看出,由于各方面因素的影响,催化裂化汽油和催化重整汽油的性质和组成波动范围比较大。过去完全采用标准方法进行控制分析,由于分析周期较长,测试结果的反馈总是滞后于生产控制提出的要求。采用近红外光谱技术后,作为一种在标准方法基础上建立起来的快速分析技术,通过一张光谱可以同时多个性质和组成指标进行测定,大大缩短了分析周期和测试成本。装置的平稳运行情况也得到明显改善。

在汽油调合过程中,由于通过近红外光谱可以快速测定组分油的组成和性质,根据组分油的变化可以及时调整调合比例,最大限度地避免出现油品质量不合格或质量指标过度富余的情况,油品回调的频次也明显减少。如 90 号汽油的调合,过去一

般催化裂化汽油和催化重整汽油的比例为 2:1,但当催化裂化汽油中烯烃含量超过 53%时,成品汽油的烯烃指标就可能不合格。随着测试技术的进步,可以及时优化调合比例。

4 结 论

在清洁汽油生产过程中,采用近红外光谱测定汽油的辛烷值、烯烃、芳烃、苯和氧含量是可行的,测试结果符合标准方法的再现性要求。生产实践证明,近红外光谱技术在汽油生产控制分析中的应用,可以明显加快分析速度、提高分析效率、降低分析成本。随着分析数据反馈速度的加快,生产装置平稳运行的情况得到改善,汽油调合比例可以得到及时优化,汽油产品的质量得到进一步保证。

参 考 文 献

1 车用无铅汽油国家标准 GB/T 17930—1999

2 液体石油产品烃类测定法(荧光指示剂吸附法) GB/T 11132—89

3 Alain E, Michel S. Oil & Gas Journal, 1994, 92(42):49

4 Ziberman I, Bigman J, Sela I. Hydrocarbon Processing, 1996 75(5): 911

5 徐广通,陆婉珍,袁洪福等. 石油炼制与化工, 1999, 30(9): 57

6 袁洪福,龙义成,徐广通等. 分析化学, 1999, 27(5): 608

APPLICATION OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY TECHNIQUE FOR CONTROLLING CLEAN GASOLINE PRODUCTION

Xu Guangtong¹, Shen Shikong¹, Lu Wanzhen², Yin Zongling³

(1. *Petroleum University, Beijing 102200*; 2. *Research Institute of Petroleum Processing*; 3. *Cangzhou Refinery*)

Abstract The application of near infrared spectroscopy (NIR) technique in quality control of clean gasoline production was introduced. Based on standard analytical methods, separate calibration models of RON, MON, olefins, aromatics, benzene and oxygen content were established for FCC naphtha, reformate, 90 # and 93 # clean gasoline through partial least square regression method. The calibration models were validated through comparison of the results determined by standard and NIR methods. The NIR analysis results were coincident with those using standard methods. The application of near infrared spectroscopy in gasoline production can not only raise the analysis efficiency and lower the analysis cost, but can also help to stabilize the gasoline quality and optimize the blending process.

Key Words: gasoline stock; near infrared spectroscopy; octane number; olefin; aromatic hydrocarbon

国外动态

生产丙烯酰胺的一步法工艺推向工业化

南非萨索尔(SaSol)公司和催化蒸馏技术(CDTech)公司联合开发了从丙烯腈生产丙烯酰胺的一步法工艺。5 000 t/a 的工业化装置正在设计阶段, 定于 2002 年投产。CDTech 公司拥有该工艺专利权。

化学上虽涉及丙烯腈在氧化铜催化剂上的水解反应, 但反应采用催化蒸馏方法进行, 可产生 35%~50% 丙烯酰胺(ACAM)的水溶液, 而无副产品。相对比较, 标准化的固定床工艺采用三个反应器段, 生成约 20% ACAM 的溶液和 4% 未反应丙烯腈, 它需净化和浓缩成 50% ACAM 才能送往市场。同时生成不需要的聚丙烯酰胺和丙烯酸。

在 CDTech 工艺中, 将丙烯腈和软化水加入塔器顶部, 并下降到反应区(位于塔中部包裹催化剂的专用填料)。H₂SO₄ 泵送到塔器底部以控制 pH 值和抑制在重沸器中的聚合。由于停留时间短, 可避免生成副产品。较重的 ACAM 一旦生成就下降, 并从塔底除去。未反应的物料在塔器上部循环直至转化。新工艺的投资费用为固定床装置的一半左右, 操作费也低约 25%。

美国汽油禁用 MTBE 的发展趋势

据统计, 全球 MTBE 生产量约为 21.50 Mt/a, 美国耗用的 MTBE 占其产量的 60%, 加州炼油厂用量为 4.30 Mt/a。因 MTBE 污染地下水, 加州将于 2002 年底禁用 MTBE, 亚利桑那州、康涅狄格州和纽约州将于 2003 年跟随其后, 明尼苏达州和内布拉斯加州也通过法案减少汽油中 MTBE 加入量。

使用 MTBE 的主要原因是符合美国空气质量标准臭氧含量的地区, 汽油中需加入 2% 的含氧化合物。MTBE 的道路辛烷值约为 110.2% 的加入量将使其占汽油 11% (体积分数), 成为新配方汽油(RFG)的关键组分。

MTBE 唯一的含氧化合物替代品是乙醇, 它有较高的辛烷值(约 115)。但是, 在汽油中加入 2% 时会产生高得多的雷德蒸气压(RVP): 124 kPa。MTBE 的 RVP 为 55 kPa。较高的 RVP 使汽油生产满足 RFG 标准带来困难, 尤其是加州夏季 RVP 标准为 48 kPa。

烷基化油是解决此问题的一种办法。烷基化可起到一石双鸟作用, 它可将汽油总组成中挥发性 C₃~C₅ 烯烃与异丁烷反应生成无烯烃、无芳烃的石蜡基原料, 其辛烷值高达 93~95, RVP 仅约 27 kPa。因此, 增产烷基化油使炼油厂汽油组成满足逸散排放标准提供了更大的灵活性。

[章文摘译自 Chem Eng, 2001, 108(1): 15]

[金戈摘译自 Chem Engrg, 2001, 108(1): 27]