

# 近红外轻质油品快速检测系统的研制和应用

陈国钰

(中国石化天津分公司, 天津 300271)

**摘要:** 近红外轻质油品快速检测技术的研制与应用, 替代了实验室轻质油品的传统检验, 实现检验业务批量自动进样、快速检测、自动清洗、机器人和无人值守, 解决了传统检测效率低、工作量大、成本高的问题。同时也改善了有毒有害人工检测环境, 及时准确的提供产品的质量信息, 指导装置优化调整生产工艺参数, 有效促进资源的合理利用和生产工艺优化提升, 满足企业生产装置精细化管理和优化运行的需求, 带动行业内轻质油品快速检测技术的创新发展。

**关键词:** 近红外; 轻质油; 快速检测

中图分类号: O657. 33; TH74

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2023)02-0221-06

DOI: [10.16495/j.1006-3757.2023.02.013](https://doi.org/10.16495/j.1006-3757.2023.02.013)

## Development and Application of Near Infrared Spectrometric Rapid Detection System for Light Oil Products

CHEN Guoyu

(Sinopec Tianjin Company, Tianjin 300271, China)

**Abstract:** Through the development and application of the near-infrared spectrometric rapid detection system for light oil products, the traditional inspection of light oil in the laboratory is replaced, the batch automatic sampling, rapid detection, automatic cleaning, machine replacement and unattended inspection of the inspection business are realized, the problems of low efficiency, large workload and high cost of traditional inspection are solved. Using the system the artificial detection environment of toxic and harmful substances are improved, the product quality information are provided timely and accurately, the device to optimize and adjust the production process parameters effectively is guided, the rational use of resources and the optimization and upgrading of production process are promoted. All these meets the needs of enterprise production device refined management and optimized operation, and drives the rapid detection technology innovation and development of light oil products in the industry.

**Key words:** near-infrared spectrometric; light distillate; rapid detection

石化工业分析中, 常对一种物质的多个技术指标进行监控, 如汽油的辛烷值、蒸气压烯烃、芳烃、密度、馏程等。按照现有标准方法, 各个项目需要不同的分析设备, 分析时间长, 人力消耗大, 投资及操作费用都较昂贵。采用已有的标准方法监控生产过程的缺陷使数据不能及时反馈问题, 常会产生不合格的中间品, 或不能及时调整操作而造成巨大浪费。

解决这一问题通常是增加采样分析频次, 但同时也耗费巨大的人力物力。

近红外光谱法利用有机物中含有 C-H、N-H、O-H 等化学键基频振动的倍频及合频特性, 以透射方式获得在近红外区的吸收光谱, 通过主成分分析、偏最小二乘法等现代化学计量学的手段, 建立物质光谱与性质间的线性或非线性模型, 从而实现用物

收稿日期: 2023-01-23; 修订日期: 2023-03-05.

作者简介: 陈国钰(1973-), 女, 高级工程师, 从事信息系统技术支持工作, E-mail: [chengguoyu.tjsh@sinopec.com](mailto:chengguoyu.tjsh@sinopec.com).

质近红外光谱信息对待测物质性质的快速测定<sup>[1-3]</sup>。近红外分析技术可以仅通过一次采谱,在很短的时间内获得样品的各项性质指标,且样品制备简单,基本无需前处理,成本低廉,结果具有很好的准确性及重现性<sup>[4-5]</sup>。同时仪器构造简单,操作简便,分析速度快,所以近红外分析技术成为石化行业过程快速分析技术的首选。

我公司生产轻质油品性质种类繁多,有 60 多种,主要有石脑油、汽油、航煤、柴油、芳烃、溶剂油、苯等。检测其性质全部采用传统方法,包括冰点、烟点、密度、饱和蒸气压、闪点、族组成、馏程、酸度等多种指标。传统检测方法仪器自动化程度低、检测频次高、分析时间长(每个样品出全检测结果约 2~6 h)、岗位劳动强度大、工作效率低、检测耗材费用较高、检测样品试剂有毒有害。因此,亟需先进快速的检测技术替代传统检测方法,改善检测环境、降低检测成本,提高产品检测效率和质量,提升企业行业竞争力。本文研制了近红外轻质油品快速检测技术并应用于实践。

## 1 近红外轻质油品快速检测系统技术路线

近红外轻质油品快速检测系统可以通过近红外分析仪采集未知样品的光谱图,再通过轻质馏分油检测软件调用事先已经建立好的性质分析模型,分析其(汽油、石脑油、煤油、柴油)光谱并检测其性质<sup>[6-11]</sup>。

近红外轻质油品快速检测系统的功能架构图

如图 1 所示。系统包含 4 个模块:(1)近红外光谱仪。傅里叶近红外光谱仪主要检测采集样品的光谱图。(2)自动进样器。是一种智能化、自动化的进样仪器,放入待检测样品,即可完成自动进样过程,方便进样。(3)轻质馏分油光谱库。轻质馏分油光谱库包括汽油光谱库、石脑油光谱库、煤油光谱库、柴油光谱库。样品量庞大,且配有事先建立和调整好的各类轻质馏分油相关的性质模型,为系统的核心部分。(4)轻质馏分油检测软件。包括汽油检测、石脑油检测、煤油检测、柴油检测、检测历史、运行配置、系统管理等功能。

## 2 近红外轻质油品快速检测系统功能研制

### 2.1 近红外分析仪选型

傅里叶近红外光谱仪主要由迈克尔逊干涉仪和光源、检测器、计算机等部分组成。迈克尔逊干涉仪的主要功能是使光源发出的光分为两束后形成一定的光程差,再使之复合以产生干涉,通过检测器得到干涉图。用计算机将干涉图函数进行傅里叶变换,就可计算出频率-强度近红外光谱图<sup>[12-15]</sup>。

光谱仪采用 ABB 公司的 MB3600 近红外仪。ABB 专利 Wishbone 干涉仪采用“叉骨”双悬臂结构、弹性钢片支撑、无摩擦力、无磨损,具有高抗振性且永久准直等特点,较传统干涉仪更稳定、更可靠,使得其具有卓越的波长高精度和准确性,及低的维护量,保证了仪器间模型传递的有效性。近红外光谱仪性能指标如表 1 所列。

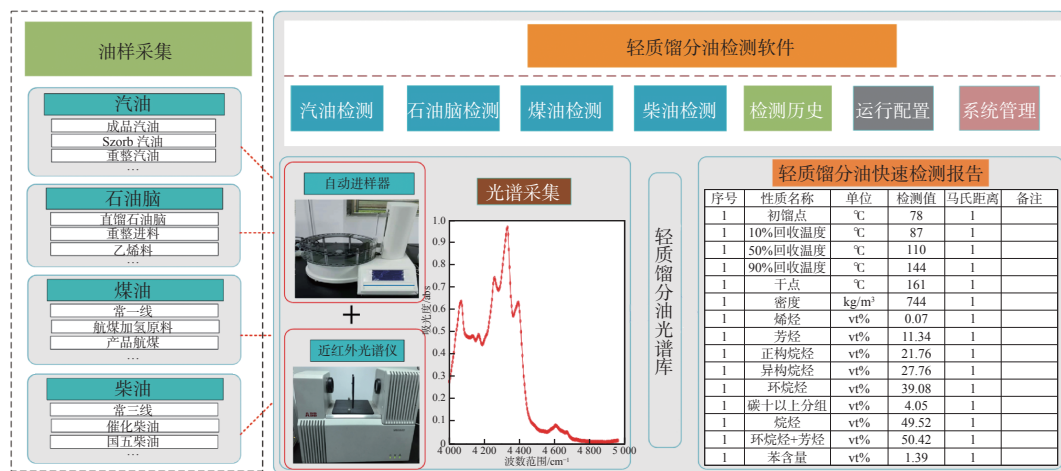


图 1 系统功能架构

Fig. 1 System functional architecture

表 1 近红外光谱仪性能表

Table 1 Performance table of near-infrared spectrometer

| 名称                                               | 参数                                  |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 检测范围/cm <sup>-1</sup>                            | 3 700~15 000                        |
| 分辨率                                              | 可在1~64 cm <sup>-1</sup> 范围内调节, 步长为2 |
| 检测器信噪比                                           | 100 000 : 1                         |
| 波数再现性(@7 300 cm <sup>-1</sup> )/cm <sup>-1</sup> | <0.006                              |
| 波数精度(@7 300 cm <sup>-1</sup> )/cm <sup>-1</sup>  | <0.06                               |
| 吸光度再现性(以光谱纯甲苯为基准测量)/AU                           | <0.002                              |

2.2 进样器改造, 实现自动化进样

原有的傅里叶近红外光谱仪为手动进样, 检测人员必须时刻守在仪器边, 用针管注射样品进行进样操作. 虽检测速度大幅提升, 但不能无人值守. 攻关组对原有近红外检测仪进行了自动化改造, 增加了自动进样装置(如图 2 所示), 并在软件中增加控制模块. 自动进样装置由进样臂、进样针、样品盘、置换清洗系统、驱动系统以及控制系统等部分组成, 各个部分之间紧密合作, 共同带动着自动进样装置的正常运行. 只需设置好进样参数, 放入待检测样品, 即可完成自动进样过程. 其基本工作流程包括: 样品抽取—进样—置换清洗—再抽取—再进样. 自动进样器实现了连续自动进样、进样快速、无人值守、一次可自动连续对多个样品(1~20 个样品)进行自动进样检测, 方便快捷. 自动进样器参数配置如表 2 所列.

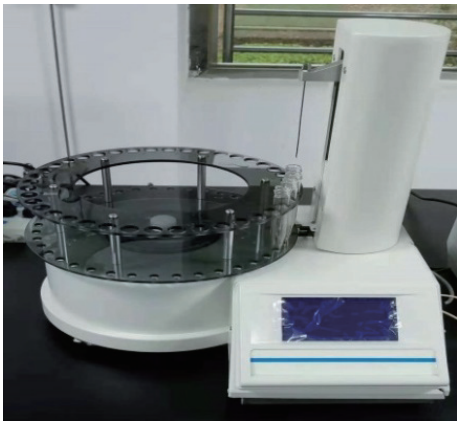


图 2 自动进样器  
Fig. 2 Auto sampler

2.3 建立轻质馏分油光谱库

收集样品的光谱及性质, 通过样品光谱及性质

表 2 自动进样器参数配置

Table 2 Parameter configuration of automatic sampler

| 名称         | 参数          |
|------------|-------------|
| 进样模式       | 吸入式         |
| 样品盘位号      | 40位样品瓶      |
| 单次进样量      | 可调, 大于10 mL |
| 进样速度       | >5 mL/min   |
| 进样时间       | 可调, 最小单位1 s |
| 最小单位1 s进样阀 | 电磁六通阀       |

的分布, 采用识别和筛选算法, 建立我公司 22 种轻质油品光谱数据库.

收集的过程必须严格按照规范的实验室测试方法进行分析, 获得真实的、准确的分析实验室数据, 每个样品化验多次, 满足验收标准中对化验室重复性的要求. 不需要重复样品, 需要性质有一定变化, 具有代表性的样品, 每个性质需样本数量 30~50 个, 收集项目所需的基础数据(各个油品的采样点和样品名、相关装置信息、工艺状况), 将留取的样品进行光谱扫描, 需在稳定的条件下进行扫描(分辨率、波数范围等需一致). 选取有代表性的样品, 加入至光谱库中, 基于已有的光谱库, 采用适合轻质馏分油光谱的预处理方法和波数范围, 建立适应性强、稳定性高、精度好的轻质馏分油性质预测近红外模型. 当装置生产能力、工艺条件、原料种类等均发生很大变化, 模型内的样品种类不能涵盖当前变化时, 需要人为收集现场的样品, 将收集的样品进行实验室分析, 所得数据、谱图输入分析系统进行模型维护调整, 保障模型的精度.

2.4 设计轻质馏分油检测软件

设计适用于我公司的轻质馏分油检测软件(如图 3 所示), 软件包括汽油检测、石脑油检测、煤油检测、柴油检测、检测历史、运行配置、系统管理等功能模块. 实现检测数据采集、处理和统计的自动化, 提高了工作效率和产品检测质量. 为了保证及时发现异常数据, 开发了三套报警机制, 即马士距离报警、超内控报警和超数据收集范围报警, 使操作人员及时发现异常数据、及时复测、及时处置, 保证数据的准确性.

汽油、石脑油、煤油、柴油检测功能可直接进行轻质油品的性质检测, 并将检测的结果以 Excel 的形式保存到本地. 当样品性质检测发生异常时,

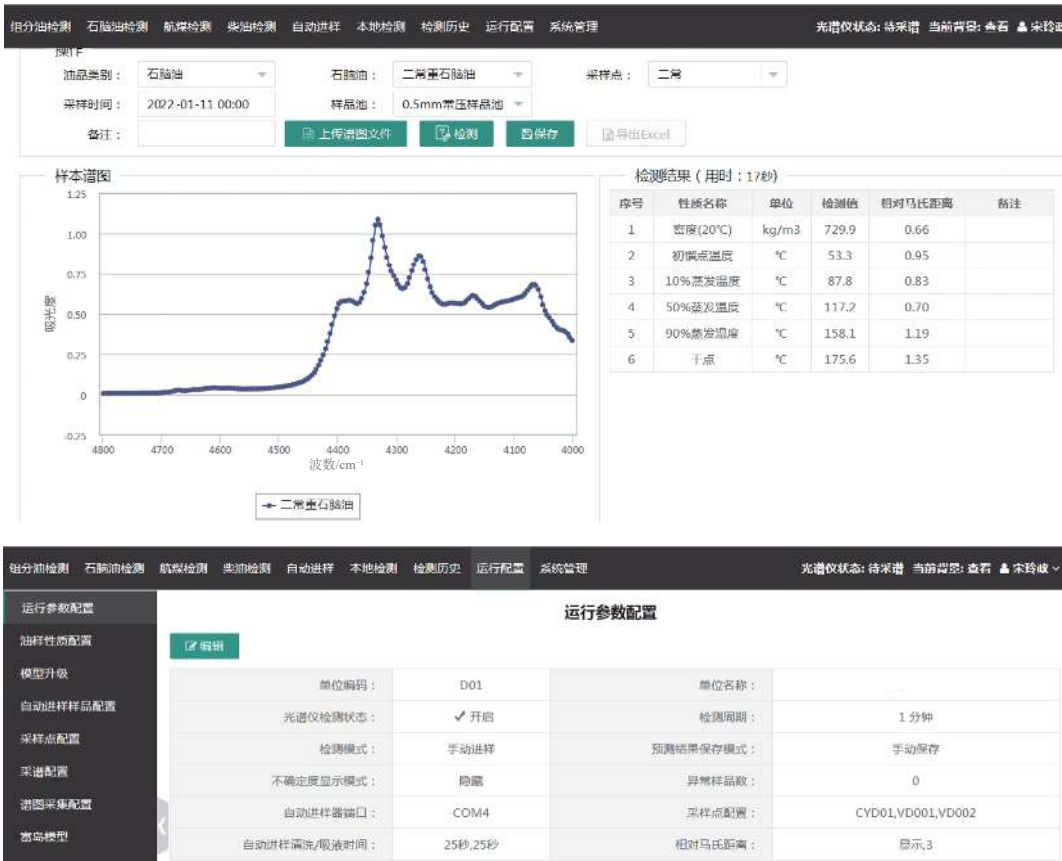


图 3 轻质馏分油检测软件  
Fig. 3 Detection software of light distillate oil

给予相应的信息提示。

检测历史模块存储历史近红外快速检测数据,并与化验室执行系统(LIMS)集成,可将 LIMS 传统化验值自动下载至近红外快速检测系统,与近红外快速检测值进行自动比对,并支持近红外快速检测值批量下载,上传到 LIMS 系统。检测历史模块还支持性质曲线趋势查看、数据比对等功能。

运行配置模块用于自动进样器、近红外光谱仪、模型、样品信息、性质范围等参数配置。系统的多项功能参数均可在这里进行配置,此外可在该功能模块里新建、修改模型,以供用户模型维护需要。

系统管理功能主要包括对人员权限、检测结果保存方式的设置,谱图文件保存路径设置、硬件配置、报警配置、LIMS 配置、待测样品进行基本信息和性质配置等功能。

3 应用效果

为确保结果准确可靠,近红外轻质油品快速检测系统实施过程中对 22 种检测频次高、任务量重、

耗时长的油品进行了长时间的检测比对,共统计了 5 399 个样品、38 918 个性质数据比对情况(如表 3 所列)。通过将 22 组轻质油品技术要求中的全部性质与化验室传统检测性质数据对比,精度指标均达到 95% 以上的目标要求,近红外轻质油快速检测满足替代传统检测条件,可以替代化验室传统检测。

按照平稳过渡、逐步替代的原则,分 4 个阶段实施近红外快速检测替代化验室传统人工检测,每个阶段以一个月为期。第 1 阶段近红外快速检测替代 50% 传统人工检验。第 2 阶段近红外快速检测替代 75% 传统人工检验。第 3 阶段近红外快速检测替代 80% 传统人工检验。第 4 阶段除定期校对模型,近红外快速检测替代了传统人工检验。每个阶段替代前,均要有数据比对作为支撑,进行下一阶段替代都要经过攻关组的数据讨论和审核评价,符合要求才允许进行下一阶段替代。替代过程中要根据数据偏差进行原因检测,并不断优化模型。同时制定替代期间的质量控制办法,对替代后的质控样品制备、期间核查、抽样检查、模型完善等均作了详细



表 3 模型精度表  
Table 3 Model precision table

| 序号 | 样品名称        | 样品数量/个 | 对比分析<br>性质数/个 | 与传统分析对比其中不符合<br>精度指标数/个 | 对比分析<br>合格率/% |
|----|-------------|--------|---------------|-------------------------|---------------|
| 1  | 一加氢裂化重石脑油   | 429    | 257 4         | 73                      | 97.2          |
| 2  | 二加氢裂化重石脑油   | 449    | 274 3         | 41                      | 98.5          |
| 3  | 二常重石脑油      | 393    | 201 5         | 70                      | 96.5          |
| 4  | 三常重石脑油      | 435    | 261 0         | 41                      | 98.4          |
| 5  | szorb汽油     | 224    | 291           | 14                      | 95.2          |
| 6  | 催化稳定汽油      | 347    | 218 6         | 108                     | 95.1          |
| 7  | 重整抽提精制石脑油进料 | 264    | 318 2         | 58                      | 98.2          |
| 8  | 重整抽提二甲苯塔顶油  | 251    | 201 0         | 27                      | 98.7          |
| 9  | 重整抽提苯       | 259    | 513           | 0                       | 100.0         |
| 10 | 重整抽提脱戊烷塔底油  | 209    | 250 4         | 48                      | 98.1          |
| 11 | 一加氢裂化航煤     | 302    | 231 7         | 103                     | 95.6          |
| 12 | 航煤加氢精制航煤    | 320    | 248 0         | 91                      | 96.3          |
| 13 | 二常常一线       | 257    | 250 8         | 92                      | 96.3          |
| 14 | 三常常一线       | 347    | 322 1         | 130                     | 96.0          |
| 15 | 二加氢裂化航煤     | 312    | 237 3         | 87                      | 96.3          |
| 16 | 一柴航精制航煤     | 230    | 180 3         | 30                      | 98.3          |
| 17 | 混苯          | 83     | 123 4         | 26                      | 97.9          |
| 18 | 直馏重石脑油      | 38     | 570           | 6                       | 98.9          |
| 19 | 裂化重石脑油      | 32     | 474           | 2                       | 99.6          |
| 20 | 92#乙醇汽油调和组分 | 62     | 618           | 20                      | 96.8          |
| 21 | 异辛烷         | 89     | 89            | 0                       | 100.0         |
| 22 | 民用航煤        | 67     | 603           | 16                      | 97.3          |
|    | 合计          | 5 399  | 389 18        |                         |               |

规定.

系统正式运行后,一共实现了 22 种轻质油品, 185 个检测项目传统检测的替代. 22 种油品每周共有 260 个样品、600 多个检测项目,传统检测花费约 560 h. 以每周每人工作 40 h 计,约需要 14 个人工完成. 而近红外快速检测每个样品平均 5 min,每周 260 样品共需 21.6 h. 此外替代人工以后,需保持每周 1~2 次的人工比对,每周需花费约 80 h. 即每周只需 102 h,不到 3 个人可完成原来 14 个人的工作.

传统检测中检测仪器价格昂贵、使用频次高、易发生损坏、仪器损坏时维修费用巨大. 使用近红外检测,一台近红外光谱仪可替代密度仪、冰点测定仪、馏程仪、饱和蒸气压仪等多个传统化验检测仪器. 傅里叶近红外光谱仪稳定可靠,使用寿命可

达 10 年以上,可有效减少传统检测仪器的使用频次及维护频次,从而降低传统检测仪器的损坏风险,延长仪器使用寿命,并节约维护时间.

4 结论

首次将近红外光谱仪、多样品连续自动进样器、检测模型、样本光谱库创新应用集成于一体,建立了轻质油近红外快速检测系统. 一次扫谱检测出多个性质,实现组分油快速检测(3~5 min),可以快速、准确的提供油品的质量信息,指导装置优化调整生产工艺参数和成品油调合优化过程,有效促进资源的合理利用和生产工艺优化提升,实现产品质量“卡边”控制,提高企业生产装置精细化管理水平.

该系统所需样品量极小并且密封,不需要使用

任何试剂处理样品,可以有效减少人体接触有毒有害物质的时间,减轻有毒有害物质对人体带来的危害.简化并规范了检测过程,检测过程具有批量自动进样、快速检测、自动清洗等特点,解决了传统检测效率低、工作量大、成本高、有毒害等问题.

随着轻质油近红外快速检测系统的成功应用,公司准备进一步开展近红外快速检测技术的深入开发,以替代化工三苯、烯烃固体聚合物的传统检测.

### 参考文献:

- [ 1 ] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011. [CHU Xiaoli. Molecular spectroscopy analytical technology combined with chemometrics and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.]
- [ 2 ] 褚小立. 近红外光谱分析技术实用手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2016. [CHU Xiaoli. Practical handbook of near infrared spectroscopy analysis technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2016.]
- [ 3 ] 杰尔·沃克曼, 洛伊斯·文依. 近红外光谱解析实用指南[M]. 褚小立, 许育鹏, 田高友, 译. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [ 4 ] Bakeev K A. 过程分析技术: 针对化学和制药工业的光谱方法和实施策略[M]. 姚志湘, 褚小立, 粟晖, 等译. 机械工业出版社, 2014.
- [ 5 ] 陆婉珍, 袁洪福, 褚小立, 等. 当代中国近红外光谱技术: 全国第一届近红外光谱学术会议论文集[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006. [LU Wanzhen, YUAN Hongfu, CHU Xiaoli, et al. Near infrared spectroscopy technology in modern China[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006.]
- [ 6 ] 张琳, 张黎明, 李燕, 等. 正交信号校正用于傅里叶变换红外光谱的模型传递[J]. 分析化学, 2005, 33(12): 1709-1712. [ZHANG Lin, ZHANG Liming, LI Yan, et al. Orthogonal signal correction used for calibration transfer of Fourier transform infrared spectra[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(12): 1709-1712.]
- [ 7 ] Chu X L, Yuan H F, Lu W Z. In-line monitoring of several pilot scale catalytic reforming units using a short-wavelength near infrared analyser[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2005, 13 (1): 37-45.
- [ 8 ] Yuan H F, Chu X L, Li H R, et al. Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy[J]. Fuel, 2006, 85 (12-13): 1720-1728.
- [ 9 ] Chu X L, Xu Y P, Tian S B, et al. Rapid identification and assay of crude oils based on moving-window correlation coefficient and near infrared spectral library[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2011, 107 (1): 44-49.
- [ 10 ] Li J Y, Chu X L. Rapid determination of physical and chemical parameters of reformed gasoline by near-infrared (NIR) spectroscopy combined with the Monte Carlo virtual spectrum identification method[J]. Energy & Fuels, 2018, 32 (12): 12013-12020.
- [ 11 ] 田高友, 褚小立, 易如娟, 等. 润滑油中红外光谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014. [TIAN Gaoyou, CHU Xiaoli, YI Rujuan, et al. Lubricants oil infrared spectral analysis technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.]
- [ 12 ] 叶树彬. 傅里叶变换红外光谱定性识别分析方法研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017. [YE Shubin. Study on qualitative identification methods of unknown components with Fourier transform infrared spectrum[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.]
- [ 13 ] 陆婉珍. 近红外光谱仪器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010. [LU Wanzhen. Near infrared spectroscopy instrument[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.]
- [ 14 ] 周新奇, 马帅, 刘妍, 等. 高温傅里叶变换红外气体分析仪研制与应用[J]. 分析测试学报, 2020, 39(10): 1299-1304. [ZHOU Xinqi, MA Shuai, LIU Yan, et al. Development and application of a high temperature gas analyzer based on Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39 (10): 1299-1304.]
- [ 15 ] 张春鹏, 李婷, 杨云. 科学仪器设备专利分析及战略研究传递[J]. 现代科学仪器, 2015(3): 17-23. [ZHANG Chunpeng, LI Ting, YANG Yun. Analysis and strategic research of patents for scientific instrument[J]. Modern Scientific Instruments, 2015 (3): 17-23.]