

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

© 2014 В.Л. Веснин, В.Г. Мурадов

Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН

Поступила в редакцию 17.02.2014

В статье представлен обзор различных вариантов метода спектроскопического определения параметров углеводородных смесей, в том числе автомобильных бензинов. Рассматриваются вопросы выбора оптимальных длин волн для проведения таких исследований, а также методы анализа экспериментальных данных. Показана возможность определения состава сложных углеводородных смесей, а также фракционного состава и октанового числа автомобильных бензинов.

Ключевые слова: инфракрасный спектр поглощения, углеводород, бензин, множественная линейная регрессия.

ВВЕДЕНИЕ

Задачи анализа углеводородных смесей являются весьма актуальными. На предприятиях топливно-энергетического комплекса в число таких задач входят, например, определение параметров автомобильных бензинов (октановое число, фракционный состав, содержание бензола и других ароматических углеводородов). В нефтехимической промышленности актуальной является задача определения химического состава смесей жидких углеводородов с целью контроля качества продукции. В настоящее время существуют различные методы такого анализа, но спектроскопические методы представляют особый интерес ввиду отсутствия необходимости в химических реактивах для анализа и быстроты выполнения. Кроме того, спектроскопические методы очень удобны для применения в устройствах автоматического контроля и управления. Спектроскопические измерения также представляют интерес при решении задач контроля состояния окружающей среды.

ВЫБОР ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН

Основные колебательные частоты углеводородных групп CH , CH_2 , CH_3 и молекулы CH_4 соответствуют полосе поглощения инфракрасного излучения в диапазоне длин волн порядка 3,2...3,5 мкм. В этом диапазоне поглощение ИК излучения углеводородами наиболее велико. Поэтому при анализе небольших концентраций углеводородов, особенно если речь идёт об анализе

газовых смесей, целесообразно использование именно этого диапазона. Пример таких исследований представлен в работе [1], посвящённой определению концентрации метана в атмосфере Земли. Диапазон основных частот представляет также интерес для астрономических наблюдений.

Исследование спектров поглощения жидких углеводородов в области основных частот требует применения кювет с малой длиной оптического пути (как правило – десятые доли миллиметра). При исследовании моторных топлив применение столь тонких кювет может затруднить работу из-за сложностей промывки кюветы, а исследование в столь тонких слоях нефти и других вязких жидкостей требует применения разборных кювет.

Диапазон первых обертонов (1,6...1,8 мкм) характеризуется, с одной стороны, достаточно высокими значениями коэффициентов поглощения ИК излучения углеводородами, а с другой стороны – возможностью применения более доступной спектроскопической аппаратуры. В качестве фотоприёмников возможно применение германиевых фотодиодов. Хотя в диапазоне 1,75...1,8 мкм их чувствительность заметно падает, отношение сигнал-шум остаётся приемлемым для большинства практических применений. Эксперименты с жидкими углеводородами в этом диапазоне обычно проводятся при длине оптического пути порядка одного или нескольких миллиметров. В большинстве случаев диапазон первых обертонов является наиболее удобным диапазоном для исследования жидких углеводородов и их смесей.

Возможно применение диапазона первых обертонов и для исследования спектров поглощения газообразных углеводородов. Наибольшую актуальность здесь представляют задачи исследования спектров поглощения топливных

Владимир Леонидович Веснин, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: ufire-spectrum@yandex.ru

Виталий Григорьевич Мурадов, кандидат технических наук, профессор, старший научный сотрудник

газов (метан, этан, пропан, бутан) и их смесей с целью определения химического состава этих смесей. Здесь можно отметить работу [2], в которой представлены результаты исследований спектров метана, этана, пропана, водяного пара и их смесей при давлениях и температурах, характерных для нефтедобывающей и нефтехимической промышленности. Для контроля безопасности производства актуальна задача определения присутствия этих газов в воздухе.

Диапазон вторых обертонов (1,1...1,2 мкм) характеризуется приблизительно на порядок меньшими, чем в первом обортоне, коэффициентами поглощения ИК излучения углеводородами. Эксперименты с жидкими углеводородами в этом диапазоне обычно требуют длины оптического пути 5...10 мм.

Практически единственным преимуществом диапазона третьих обертонов (0,8...0,9 мкм) является возможность использования широко распространённых и недорогих кремниевых фоточувствительных приборов. Однако, незначительная величина коэффициентов поглощения ИК излучения в этом диапазоне в подавляющем большинстве случаев делает нецелесообразным его использование для анализа состава углеводородных смесей. То же самое относится к обортонным спектрам четвёртого и более высоких порядков.

Примеры спектров поглощения углеводородов в области первых и вторых обертонов представлены на рис. 1. Спектрофотометрический комплекс, предназначенный для исследования обортонных спектров жидких углеводородов, представлен в [3 – 5].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

В первом приближении спектр поглощения углеводородной смеси может быть представлен как линейная комбинация спектров поглощения чистых углеводородов с коэффициентами, равными объёмной доле соответствующего углеводорода в смеси. Как следствие, одним из вариантов определения состава N -компонентной углеводородной смеси является моделирование спектра её поглощения в виде:

$$k_m(\lambda) = c_1 k_1(\lambda) + \dots + c_N k_N(\lambda), \quad (1)$$

где $k_m(\lambda)$ – модельный спектр смеси, $k_i(\lambda)$ – спектр i -ого компонента смеси, c_i – его объёмная доля в смеси. Процедура моделирования состоит в выборе таких коэффициентов c_i , которые обеспечивают минимальное значение интеграла

$$Q = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (k_m(\lambda) - k(\lambda))^2 d\lambda, \quad (2)$$

где $k(\lambda)$ – реальный спектр поглощения смеси. Значения коэффициентов c_i , полученные в ходе минимизации интеграла (2), будут представлять собой искомые объёмные доли компонентов в исследуемой смеси.

Выгодным преимуществом метода моделирования является отсутствие необходимости в калибровочных смесях; достаточно лишь информации о спектрах чистых углеводородов. С другой стороны, как будет показано далее, описываемая уравнением (1) линейная модель является достаточно грубым приближением реальной ситуа-

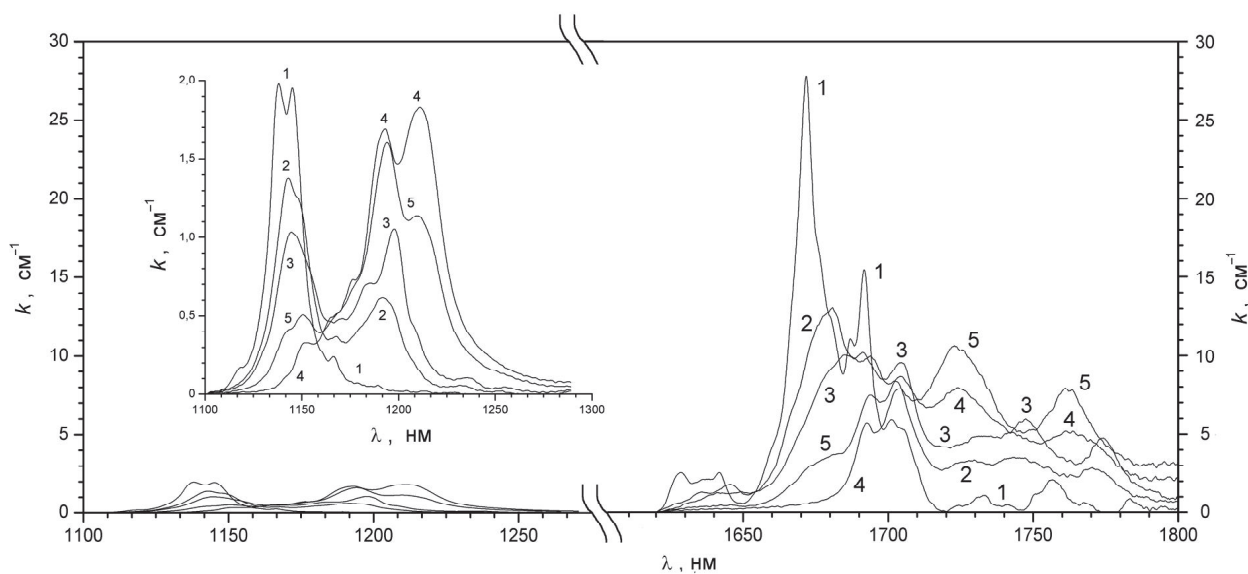


Рис. 1. Спектры углеводородов в области первых и вторых обертонов:

1 – бензол, 2 – толуол, 3 – о-ксилол, 4 – гептан,
5 – смесь 49% гептана, 30% изооктана, 1% бензола, 5% толуола и 5% о-ксилола

ции, особенно если в состав смеси входят ароматические углеводороды. Как следствие, точность определения состава смесей таким методом часто оказывается неудовлетворительной, особенно если речь идёт об определении малых (порядка 1%) концентраций бензола на фоне относительно больших (10...20%) концентраций других ароматических компонентов.

Более адекватные результаты определения состава углеводородных смесей обеспечивает метод множественной линейной регрессии. При реализации метода множественной линейной регрессии для определения некоторого параметра p используется регрессионное уравнение вида

$$p = b_0 + b_1 k(\lambda_1) + \dots + b_N k(\lambda_N), \quad (3)$$

где $b_0 \dots b_N$ – коэффициенты регрессионного уравнения, $k(\lambda_i)$ – коэффициент поглощения исследуемой смеси на i -ой длине волны. В качестве параметра p может выступать концентрация одного из компонентов смеси, октановое число бензина и т. п. Коэффициенты регрессионных уравнений определяются по результатам экспериментов с эталонными смесями (или с эталонными бензинами); потребность в достаточно обширном наборе калибровочных смесей является основным недостатком метода множественной линейной регрессии.

В [6] представлены результаты определения химического состава бензиноподобных смесей углеводородов с использованием метода множественной линейной регрессии. Исследования проводились в области первых обертонов углеводородных групп. Показано, что минимально необходимый набор содержит четыре длины волны: 1671, 1680, 1685, 1695 нм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

При определении качества автомобильных бензинов наибольший интерес представляет октановое число. Кроме того, вводимые в настоящее время нормы Евро-3 ... Евро-5 лимитируют содержание ароматических составляющих. Отдельно лимитируется бензол, содержание которого не должно превышать 1%. Также представляют интерес параметры, характеризующие фракционный состав бензина: температуры начала и конца кипения и температуры выкипания 10%, 50% и 90% бензина.

Наиболее достоверные результаты определения указанных параметров бензинов обеспечивает применение для обработки спектроскопических данных метода множественной линейной регрессии, при условии расчёта коэффициентов регрессионных уравнений по результатам экспе-

риментов с группой эталонных бензинов, принадлежащих к тому же кластеру, что и исследуемые бензины. Под кластером в данном случае понимается группа бензинов от одного и того же производителя, выработанных из нефти одного и того же месторождения. В том случае, когда эталонные и исследуемые бензины принадлежат к разным кластерам, достоверность определения параметров может резко снижаться.

Определение какого-либо параметра бензина производится по регрессионному уравнению (3), причём определение октанового числа и фракционного состава бензинов возможно по одним и тем же экспериментальным данным [7].

При определении октанового числа альтернативой методу множественной линейной регрессии может служить метод моделирования, при котором производится аппроксимация спектра исследуемого бензина линейной комбинацией спектров поглощения трёх чистых углеводородов: изооктана, n -гептана и толуола. Выбор этих углеводородов обусловлен тем, что они используются для приготовления контрольных топлив, применяемых при калибровке моторных установок для определения октанового числа. В [8, 9] показано, что после выполнения такой аппроксимации октановое число может быть вычислено как

$$OcN \approx 0,312C_T + 73,6, \quad (4)$$

где OcN – октановое число бензина, C_T – определённая при аппроксимации концентрация толуола в процентах.

Альтернативным набором чистых углеводородов при использовании этого метода могут служить изооктан, n -гептан и бензол. В этом случае октановое число может быть рассчитано как

$$OcN \approx 0,482C_B + 73,7, \quad (5)$$

где C_B – определённая при аппроксимации концентрация бензола в процентах.

Данный метод отличается простотой, но, поскольку реальные бензины имеют значительно более сложный состав, чем трёхкомпонентные контрольные топлива, формулы (4) и (5) могут оказаться неприменимыми к новым типам бензинов или, по крайней мере, потребовать уточнения входящих в них коэффициентов.

Наличие связи между содержанием ароматических углеводородов в бензине и его октановым числом подтверждается результатами исследований, представленных в [10]. Авторы данной работы предполагают нелинейную зависимость между октановым числом бензина и общим содержанием в нём ароматических углеводородов:

$$OcN \approx 47,6 + 21,24 \ln(C_{AR} / 0,091), \quad (6)$$

где C_{AR} – содержание ароматических углеводородов в бензине. Данная формула получена ав-

торами работы [10] по результатам экспериментов с пятью образцами бензина каталитического риформинга и при переходе к новым типам бензинов также может потребовать уточнения коэффициентов или оказаться вообще неприменимой.

ЗАВИСИМОСТЬ ОШИБОК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОТ ЧИСЛА ДЛИН ВОЛН

При выполнении регрессионного анализа используется не весь спектр поглощения в пределах выбранного диапазона, а лишь отдельные его точки, характеризующие коэффициент поглощения на выбранных для регрессионного анализа длинах волн.

Для каждой задачи регрессионного анализа существует минимально необходимое число длин волн. При использовании количества длин волн меньше оптимального ошибки определения состава смеси катастрофически возрастают. Если речь идёт об определении состава смеси из m чистых углеводородов, то минимально необходимое число длин волн не может быть меньше $m-1$. При определении октанового числа и фракционного состава бензинов минимально необходимое число длин волн составляет 3...4.

Существует также оптимальное число длин волн, превышение которого почти не приводит к повышению точности определения параметров бензинов. Эксперименты по определению параметров бензинов [7] и эксперименты по определению состава углеводородных смесей по шестикомпонентной модели [11] показали, что в обоих случаях оптимальное число длин волн превышает минимальное на 2...3.

Использование при регрессионном анализе числа длин волн намного больше оптимального не только не приводит к заметному снижению ошибок определения параметров, но и наоборот – может привести к их увеличению из-за возрастающего влияния присутствующих в спектрах шумов.

В [12] исследован противоположный подход – максимизация числа используемых длин волн. Исходя из характерной для бензинов ширины пиков поглощения порядка 20...30 нм, авторы этой работы предложили принимать во внимание значения коэффициентов поглощения через каждые 10...15 нм по всему спектру поглощения исследуемого бензина. Авторами работы [12] была создана экспериментальная установка, позволяющая выделить излучение на 15 длинах волн.

При этом приведённые в той же работе оценки ошибок определения октанового числа бензина как функции числа используемых длин волн показали, что при числе длин волн 8 и более значения ошибок определения октанового числа почти не уменьшается. На основании этого авторы

работы [12] делают справедливый вывод о том, что количество длин волн должно определяться индивидуально в приложении к каждой конкретной задаче.

Аналогичная форма зависимости величины ошибок измерений от количества длин волн приводится и в [13].

Таким образом, ряд независимых друг от друга работ свидетельствуют о существовании оптимального числа длин волн для процедуры множественной линейной регрессии; стремиться к максимизации их числа не следует.

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЯХ

Весьма хорошие результаты применения метода множественной линейной регрессии для анализа спектрофотометрических данных делают актуальной задачу устранения главного недостатка данного метода – необходимости в большом наборе калибровочных образцов. Поскольку в основе метода линейной регрессии находится положение о существовании линейной зависимости между коэффициентом поглощения смеси и концентрацией компонентов в этой смеси, то это даёт основания выдвинуть предположение о возможности расчёта коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам поглощения только чистых углеводородов, без использования спектров поглощения их смесей.

Такой расчёт коэффициентов легко выполним, но попытка использовать полученные таким способом коэффициенты для определения состава реальных углеводородных смесей чаще всего приводит к совершенно неадекватным результатам, особенно в отношении концентрации ароматических компонентов.

Причиной невозможности адекватного расчёта коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам поглощения чистых углеводородов является нелинейность зависимости коэффициента поглощения от концентрации веществ в содержащих ароматические углеводороды смесях. Пример такой зависимости показан на рис. 2. Характерной особенностью этой и других подобных зависимостей является наличие начального участка, который практически линейен и простирается до концентрации ароматических углеводородов приблизительно 30...40%. Однако, угловый коэффициент наклона этого линейного участка заметно отличается от того, который предсказывают вычисления с использованием линейной модели (1).

Концентрация ароматических углеводородов во многих практически важных смесях, в том числе в автомобильных бензинах, находится в ука-

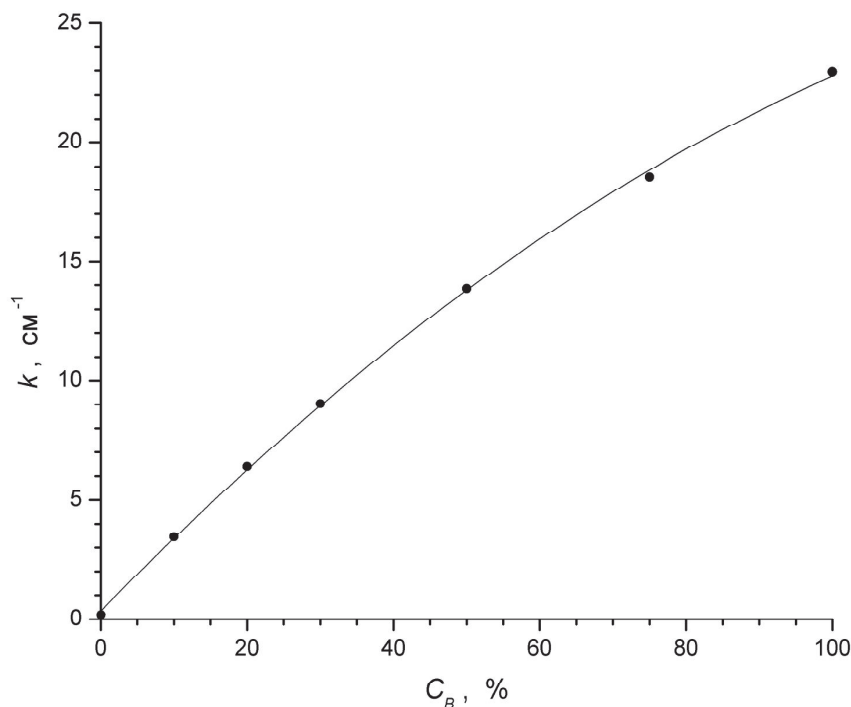


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения смеси изооктан–бензол от концентрации бензола на длине волны 1670,1 нм

занных выше пределах. Поэтому расчёт коэффициентов регрессионных уравнений по результатам экспериментов с калибровочными смесями приводит к “автоматическому” учёту реальных угловых коэффициентов начальных (линейных) участков зависимостей коэффициентов поглощения от концентрации. При расчёте коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам чистых углеводородов такой учёт не производится, что и приводит к неадекватным результатам при попытке использования рассчитанных таким способом коэффициентов.

В [11] высказано предположение, что характер межмолекулярного взаимодействия в бинарных и в сложных смесях углеводородов различается достаточно мало. Как следствие, расчёт коэффициентов регрессионных уравнений может быть произведён по достаточно ограниченному набору бинарных углеводородных смесей.

При использовании рассчитываемых таким способом коэффициентов регрессионных уравнений оптимальный набор длин волн для определения состава трёх-, четырёх-, пяти- и шестикомпонентных смесей состоит из 8 длин волн: 1670,5, 1671,1, 1679, 1684, 1689, 1696, 1705, 1724 нм. В [11] показано, что указанный метод обеспечивает достаточную для практических целей точность определения состава бензиноподобных смесей, в том числе определение бензола при его содержании порядка 1% с ошибкой в несколько десятых долей процента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведённых исследований показывают, что методы инфракрасной спектроскопии в области первых и вторых обертонов углеводородных групп позволяют обеспечить достоверное определение состава углеводородных смесей, в том числе бензиноподобных смесей. Также методы инфракрасной спектроскопии позволяют определять параметры автомобильных бензинов, в том числе определять их соответствие нормам Евро-3 ... Евро-5 по содержанию бензола и общему содержанию ароматических компонентов. Наиболее достоверным способом анализа спектрофотометрических данных представляется метод множественной линейной регрессии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спектроскопические измерения общего содержания метана в районе Санкт-Петербурга / *М.В. Макарова, А.В. Поберовский, Ю.М. Тимофеев* // Известия АН. Физика атмосферы и океана. 2001. Т.37. № 1. С.1-7.
2. Near-Infrared Spectral Analysis of Gas Mixtures / *M.A. van Agthoven, G.Fujisawa, P.Rabito, O.C.Mullins* // Applied Spectroscopy, 2002, v.56, №5, p.593-598.
3. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Спектрофотометрический комплекс на основе монохроматора МДР-41 для исследования спектров поглощения в диапазоне 400–1800 нм. // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т.10. № 3. С.742-731.
4. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Универсальный спектрофотометрический комплекс на основе монохромато-

- ра МДР-41. // Радиоэлектронная техника. Межвузовский сборник научных трудов. Ульяновск: УлГТУ, 2009. С.86-89.
5. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Влияние обтюлятора на мультипликативный шум спектрофотометрической аппаратуры при исследовании инфракрасных спектров нефти и смесей углеводородов. // Радиоэлектронная техника. Межвузовский сборник научных трудов. Ульяновск: УлГТУ, 2013. С.159-164.
 6. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Анализ ароматических составляющих в многокомпонентных смесях углеводородов методом ИК спектроскопии с использованием множественной линейной регрессии // Журнал прикладной спектроскопии. 2012. Т. 79. № 4. С.533-537.
 7. Связь уравнения множественной линейной регрессии с видом спектра поглощения бензинов в области 1090–1220 нм / *В.Л. Веснин, В.Г. Мурадов, Д.Г. Санников* // Известия Самарского научного центра РАН. 2004. Т. 6. № 1. С. 141–148.
 8. *Мурадов В.Г., Санников Д.Г.* Исследование спектров поглощения смесей бензинов и других углеводородов в области вторых обертонов групп CH_3 , CH_2 , CH // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. № 2. С.157-161.
 9. *Мурадов В.Г., Санников Д.Г.* Способ определения октанового числа бензинов // Патент РФ №2310830. Приоритет изобретения от 17.08.2006. Опубликовано 20.11.2007. Бюл. №32.
 10. Связь октанового числа бензиновой фракции с содержанием ароматических углеводородов / *Бурхан Осман, И.М. Колесников, Р.И. Гусейнов, А. Герби* // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 6. С.45.
 11. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Спектроскопический анализ сложных углеводородных смесей // Известия Самарского научного центра РАН. 2013, Т.15. № 6. С.77-81.
 12. Метод определения детонационных характеристик нефтепродуктов на основе регрессионного анализа спектров поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне / *В.Н. Королев, А.В. Маругин, В.Б. Цареградский* // Журнал технической физики. 2000. Т.70. Вып. 9. С.83-88.
 13. Prediction of gasoline Octane Numbers from Near-Infrared Spectral Feature in the Range 660-1215 nm / *J.J. Kelly, C.H. Barlow, T.M. Jinguji, J.B. Callis* // Analytical Chemistry, 1989, v.61, No.4, p.313-320.

APPLICATION OF AN INFRARED SPECTROSCOPY FOR THE ANALYSIS OF HYDROCARBON MIXTURES

© 2014 V. L. Vesnin, V. G. Muradov

Ulyanovsk Branch of Radio-Engineering and Electronic Institute named after V.A. Kotel'nikov of Russian Academy of Science

This article is the review of different versions of a method of spectroscopic definition of parameters of hydrocarbon mixtures, including automotive gasolines. The problems of selection of optimal wavelengths for such researches are considered. Methods of the experimental data analysis are considered too. The capability of definition of components concentrations in composite hydrocarbon mixtures, and also fractional composition and octane rating of automotive gasolines is shown.

Keywords: infrared absorption spectrum, hydrocarbon, gasoline, multiple linear regression.