通过建立近红外模型快速测量蜡油馏程数据的研究

蔡　玉（中石化股份天津分公司化验计量中心，天津　300270）

摘　要：本文应用先进的近红外模型检测技术替代传统减压馏程分析方法，在较短时间内无损测定蜡油馏程的各项指标数据。近红外模型检测技术可以实现多个参数指标同时测定，保证分析数据准确、快速。这样可大大节约分析时间，及时指导装置优化生产，有效控制蜡油中的各项馏程指标数据。

关键词：近红外；蜡油馏程；石化

0 前言

近红外应用建模实施快速测量技术近年来在国内发展较快，而在石化行业，以汽油在线调合系统实施近红外建模分析测量的技术也已大面积开展。最新的应用领域目前还在向原油调合领域扩展，在化验工作范围，由于分析仪工作环境较好，包括建模所需的样品更便于采集因而成功应用条件更好，而采用近红外分析仪建模测量化验数据属于无损清洁检测，检测快速，一次可测量多项性质指标，1 个样品 2min 内可得出十几项指标，可较大程度地减少化验工作量和化验成本，减少对操作人员的有毒有害的伤害，降低环境污染。

1 蜡油的馏程指标

本文研究蜡油的馏程在化验常规分析中采用的国标方案为《原油馏程的测定 GB/T26984》，所用仪器为大连北方分析仪器厂的减压馏程测定器。

一次蜡油馏程数据的传统试验室方法测定需要 40min 以上，测量精度受操作者的操作手法及观察测量习惯所影响。

蜡油馏程的指标包括蜡油馏程的 D0、D5、D10、D50、D90、D95、干点以及 350℃馏程共 8 项。

2 采用近红外建模测量蜡油性质的原理和建模方案选择

2.1 测量原理

近红外光谱产生于分子化学键的非谐能级振动，是非谐振动的倍频和组合频。因含氢基团化学键的非谐性最大，所以在近红外光谱区，绝大部分的吸收都是含氢基团（C-H、N-H、O-H、S-H 等）产生，原油蜡油馏程的指标反映来源正是油品中的含氢基团特性在不同分析方法上的体现（见表 1）。

近红外建模技术采取了化学计量学方法，并结合计算机软件的快速运算能力，对原油含氢基团近红外光谱的吸收率的统计分析，得出蜡油馏程指标和不同近红外区间光谱吸收的函数关系，称为模型或方程，然后用该模型或方程去测量未知的蜡油样品。

从应用角度理解，建模就是建立一个函数方程：

Y=f（x）

Y：各个指标数据；x: 样品的近红外光谱；f（）就是光谱与原油指标数据之间的函数方程关系。建模测量只需要将未知样品的光谱带入到函数方程中的 x，即可快速求解得出原油指标。

项目的难点在于求出 f（），由于是采用化学计量方法方案进行的，相对来说：

①样品数据准确度高，传递到模型上的测量误差越小；②样品数量越多，分布呈代表性越强模型质量越好；③研究多种方案，通过对比测试结果，采纳好的模型进行化验实践。

2.2 建模方案的选择

本文采用的近红外分析仪是丹麦 FOSS 公司生产的产品，分光器为光栅型，型号：XDS，自带化学计量学软件 VISION，VISION 软件为建模提供了 2 个步骤的化学计量学方案的算法支持：

步骤一：样品集选择，包括三种统计方法：

①Maximum Distance in Wavelength Space 根据波长空间最大距离进行选择样品集；② Mahalanobis Distance in Principal Component Space 一种主成分空间马氏距离算法进行样品集选择；③ Random Selection 一种无需设置选择条件的样品集划分方法。

通过对比选择和技术指导，选择为马氏距离算法。

步骤二：模型校正的计量学方法，包括：

① Multiple Linear Regression 多元线性回归，适用样品组分不太复杂和变量较少的样品集；② Partial Least Squares 偏最小二乘回归，适用于样品组分复杂的体系；③ Trend Analysis 趋势分析，适用于反应过程监控，通过设置光谱残差阈值，来监控反应过程实时样品光谱之间的差异，从而判断反应终点。

通过对比选择和技术指导选择了偏最小二乘回归的二阶导数数学方法。

综上所述蜡油的 8 组馏程数据的建模方案：

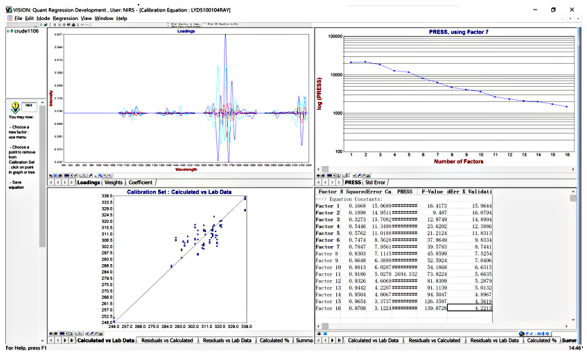

图 1　蜡油馏程数据的建模方案

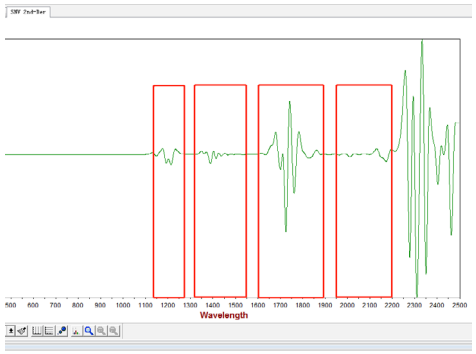

图 2 蜡油的建模波段选择

2.3 建模方案的优化对测量精度的影响

2.3.1 采用微分预处理参数设定提高准确性

由检测器检测到的光谱信号中不仅包含了与组分相关的化学信息，而且也包含了来自各种因素影响而造成的噪音信息，光谱预处理的目的是滤去噪声，优化光谱信号，为下一步建立校正模型打下基础。

2.3.2 波长区间的建模选择结论

蜡油的建模波段选择：1114–1282，1320–1550，1600–1900，1950–2200Nm（见图 2）。

2.3.3 主因子数选择的影响

本文用预测残差平方和（PRESS）值对主成分数作图来确立最佳主成分数。PRESS 值越小，模型的预测能力越好。见图 3a、b。

从图 3a、b 可看出：随因子数增加，模型的拟合效果呈类抛物线型。实际应用中，不应为追求最佳模型关联效果而过大，以免人为造成过度拟合，将一些代表噪

表 1 近红外谱区不同 C-H 键吸收谱带的位置（Nm）

	甲基	亚甲基	芳基	烯基
一级倍频	1761~1863	1737~1886	1645~1833	1699~1833
	1769~1921	1781~1934		
二级倍频	1155~1298	1169~1314	1107~1277	1144~1277
	1194~1339	1199~1348		
三级倍频	874~1016	885~1028	846~977	866~999
	902~1048	908~1055		

表 3 蜡油 D0~D50 馏程指标误差分析

蜡油模型测量蜡油样品		D0			D5			D10			D50		
序号	样品编号	模型测量	实验测量	误差	模型测量	实验测量	误差	模型测量	实验测量	误差	模型测量	实验测量	误差
1	L-jian2xian-20181220-1	222.00	218.56	3.44	294.00	300.45	-6.45	317.00	323.11	-6.11	402.00	408.50	-6.50
2	L-jian2xian-20181220-2	222.00	224.69	-2.69	294.00	300.86	-6.86	317.00	321.73	-4.73	402.00	410.48	-8.48
3	L-jian2xian-20181220-3	222.00	222.55	-0.55	294.00	298.38	-4.38	317.00	320.50	-3.50	402.00	406.22	-4.22
4	L-jian2xian-20181213-1	215.00	219.03	-4.03	303.00	313.91	-10.91	344.00	338.36	5.64	396.00	403.65	-7.65
5	L-jian2xian-20181213-2	215.00	219.02	-4.02	303.00	312.63	-9.63	344.00	337.13	6.87	396.00	396.58	-0.58
6	L-jian2xian-20181213-3	215.00	222.39	-7.39	303.00	311.51	-8.51	344.00	337.27	6.73	396.00	397.54	-1.54
7	L-20181219-1LIE-1	203.50	203.53	-0.03	313.00	309.26	3.74	333.00	328.55	4.45	408.00	415.21	-7.21
8	L-20181219-1LIE-2	203.50	206.73	-3.23	313.00	306.99	6.01	333.00	326.78	6.22	408.00	409.08	-1.08
9	L-20181219-1LIE-13	203.50	202.13	1.37	313.00	307.77	5.23	333.00	327.13	5.87	408.00	410.44	-2.44
10	L-20181224-2lie-1	270.50	264.07	6.43	315.00	312.80	2.20	330.50	333.67	-3.17	408.00	400.93	7.07
11	L-20181224-2lie-2	270.50	266.24	4.26	315.00	313.56	1.44	330.50	332.91	-2.41	408.00	399.95	8.05
12	L-20181224-2lie-3	270.50	265.26	5.24	315.00	308.61	6.39	330.50	331.55	-1.05	408.00	392.81	15.19
			标准偏差	2.21		标准偏差	2.83		标准偏差	1.85		标准偏差	3.16

表 4 蜡油 D90~L350 馏程指标误差分析

蜡油模型测量蜡油样品		D90			D95			KK			L350		
序号	样品编号	模型测量	实验测量	误差	模型测量	实验测量	误差	模型测量	实验测量	误差	模型测量	实验测量	误差
1	L-jian2xian-20181220-1	479.50	474.57	4.93	503.00	492.45	10.55	532.00	528.28	3.72	22.00	21.03	0.97
2	L-jian2xian-20181220-2	479.50	477.85	1.65	503.00	489.89	13.11	532.00	522.49	9.51	22.00	19.72	2.28
3	L-jian2xian-20181220-3	479.50	477.08	2.42	503.00	489.20	13.80	532.00	526.47	5.53	22.00	20.44	1.56
4	L-jian2xian-20181213-1	472.00	471.31	0.69	496.00	491.94	4.06	524.00	518.52	5.48	15.00	16.22	-1.22
5	L-jian2xian-20181213-2	472.00	470.43	1.57	496.00	490.57	5.43	524.00	513.86	10.14	15.00	16.35	-1.35
6	L-jian2xian-20181213-3	472.00	468.73	3.27	496.00	489.95	6.05	524.00	512.23	11.77	15.00	16.64	-1.64
7	L-20181219-1LIE-1	472.00	477.00	-5.00	486.00	493.28	-7.28	514.00	523.73	-9.73	18.00	17.72	0.28
8	L-20181219-1LIE-2	472.00	481.60	-9.60	486.00	494.66	-8.66	514.00	522.56	-8.56	18.00	18.37	-0.37
9	L-20181219-1LIE-13	472.00	480.79	-8.79	486.00	494.08	-8.08	514.00	523.44	-9.44	18.00	18.31	-0.31
10	L-20181224-2lie-1	471.00	465.95	5.05	483.00	491.30	-8.30	496.00	504.53	-8.53	19.00	17.39	1.61
11	L-20181224-2lie-2	471.00	465.76	5.24	483.00	489.85	-6.85	496.00	501.53	-5.53	19.00	17.28	1.72
12	L-20181224-2lie-3	471.00	461.41	9.59	483.00	488.97	-5.97	496.00	498.23	-2.23	19.00	18.92	0.08
			标准偏差	3.13		标准偏差	2.99		标准偏差	2.92		标准偏差	0.71

音的主成分加到模型中，使模型的预测能力下降。这时应以允许的误差范围（标准试验再现性要求）进行调整，取合适的主因子数建立定量校正模型。因此蜡油建模主因子数选择为 4–8。

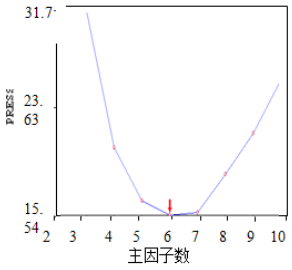

图 3a 全部样品 PRESS 值与主因子数的关系图

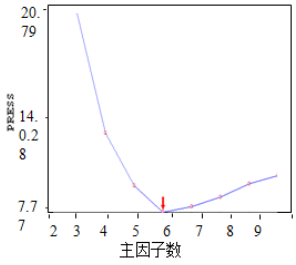

图 3b 删除奇异点后的 PRESS 值与主因子数的关系图

原料变化或工艺变化等原因会出现模型不能覆盖的样品。需要用标准方法进行分析，对近红外光谱分析模型进行充实和修正，确保近红外光谱分析方法分析数据的准确性。

控制实验数据的误差对于模型质量十分关键，在本次实验过程中发现建模样品有些样品的均匀性和稳定性较差，传统方法分析时其两次分析结果差异较大，存在较大变化，这对于近红外模型精度影响较大，造成的情况一是这些瑕疵数据的样品光谱成为奇异点或造成模型测量这些指标的偏差较大的情况。

3 模型误差分析

通过表 2、表 3 的数据比较，确定我们的建模方案为：在建模过程中样品集的选择方案采用马氏距离算法；模型校正的计量学方法采用偏最小二乘回归，而在偏最小二乘回归中具体数学方法选择了二阶导数的方案。

4 结论

应用先进的近红外模型检测技术，通过对蜡油馏程各项测量指标的集中建模，为实验室快速的获得最新的蜡油生产情况提供了便利，由于近红外建模方法测量油品的多项指标只需少量样品一次进样，数分钟就能得出全部结果，无需人为干预，能够减少大量的人力物力投入，大幅缓解实验室人员紧缺的问题，并且相关的指标参数都能够满足或者优于传统分析方法的再现性要求，能够为指导企业的生产提供依据。同时，近红外的无损分析方法，是一项环保和安全的方法，减少了实验过程中油品的挥发对空气的污染和人员的伤害。

参考文献：

[1] 吴燕萍、陆婉珍等 . 近红外光谱快速测定轻质油品馏程及蒸气压 [J]. 石油炼制与化工 2002(5):57-61.

[2] 黄小英 , 邵波 . 近红外光谱快速测定重整汽油的辛烷值及馏程 [J]. 广石化科技 ,2001,000(003):28-31.

（上接第 158 页）出的意见，但是从经济性上分析，工程造价适中，大口径采用预应力钢筒混凝土管能够克服钢筋混凝土管在针对不良地质环境下的不足，同时兼顾施工便利及防腐可靠的优点，综合性能好，设计院比较推崇。

综合分析：经过以上分析，最终选择方案三。

3 预应力钢筒混凝土管施工工艺及质量控制

预应力钢筒混凝土管在石油化工项目应用不是很广泛，因此部分施工单位施工经验不足，现场施工时需要厂家提供作业指导书并驻场指导施工，参建各方要熟悉施工方法，并加强质量检查。

预应力钢筒混凝土管主要施工工序主要如下：

土方开挖 → 基础施工 → 管道安装 → 接头打压 → 接头封堵 → 带型基础施工 → 管道回填

比常规管道施工多出的工序为接头打压和封堵，这也是预应力钢筒混凝土管安装质量控制重难点，根据结合现场实际及厂家指导，接口打压分三次，第一次为两根管道安装完成进行打压，第二次是后续管道安装两根后进行打压，第三次在管道回填后进行，第三次主要是进行抽检，每两座井室之间（约 30m 距离，约 5 道接口）随机抽检 1–2 道，经过三次试压方可以保证接口密封性。乙烯项目使用的是双胶圈接口的管子，安装后必须逐根在插口钢环上的两胶圈之间注水孔处进行接头密封试验，两只注水孔一只注水打压，另一只为排气孔，用手动试压泵在其中一只孔内打水压，另一只孔将空气排尽，然后用螺栓缠绕聚四氟乙烯带密封，使之打压至规定的压力值 0.5MPa，稳压 5min，同时用肉眼观察，接头内外是否渗漏水，无渗漏，无压降为合格。

接口封堵主要分为外部封堵及内部封堵，这样能够对接口及胶圈进行保护。外部封堵在回填前完成，现场采用水泥砂浆进行封堵，内部封堵在第三打压后进行，接头内部凹槽用水泥砂浆与管内面抹平。

4 总结

炼化一体化项目中排水管道的设计规格越来越大，系统也越来越复杂，合理选择管材将为项目建设成本优化及工程质量和进度控制打下基础，其中预应力钢筒混凝土管 管道以其独特优点，随着安装技术的不断成熟，在炼化一体化工程中得到进一步应用，为工程建设成本控制提供保证，同时对工程施工重点工序进行严格质量控制，目前乙烯项目雨排管道系统安全平稳运行，因此所选管材经济合理，不仅节约了工程投资，加快工程进度，而且满足了工程的可靠性，对同类型工程具有较好的参考意义。

参考文献：

[1] 翟滨 . 浅谈化工厂区给排水管道工程的设计 [J]. 化肥设计 ,2006,44(04):21-22.

[2] 岳梦霞 . 茂名滨海新区供水工程管材管径比选分析 [J]. 西北水电 ,2017(3).

[3] 雷宇蓉 , 刘峰 . 预应力钢筒混凝土管道的施工安装与质量控制 [J]. 西部探矿工程 ,2005,17(z1):368-370.

[4] 毛小琳 , 王金伟 , 赵明哲 . 大伙房水库输水应急入连工程输水管材的选定 [J]. 水利建设与管理 ,2012(02).