

使用 FT-IR 光谱和化学计量学预测车用柴油十六烷值

庞二喜¹, 孙兴玉¹, 徐林勋¹, 王传跃², 刘阳²

(1. 山东京博新能源控股发展有限公司 山东 滨州 256500; 2. 广东辛孚科技有限公司, 中国 广东 510530)

Prediction of automotive diesel fuel Cetane Number using FT-IR spectroscopy and chemometrics

Er xi Pang¹, Xing yu Sun¹, Chuan yue Wang², Yang Liu²

(1. Shandong Chambroad New Energy Holding Development Co., Ltd, Binzhou, shandong; 2. Syspectro Technology Co., Ltd., Guangdong, China)

Abstract: Automotive diesel is commonly used as the fuel of diesel engine, and cetane number (CN) is an important index to measure the ignition performance of diesel in compression combustion engine, and is also one of the key quality indexes of automotive diesel when leaving the factory. In this study, Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and stoichiometric methods were used to establish a quantitative analysis model of cetane value of automotive diesel oil by kernel partial least squares (KPLS). The correlation coefficient R was 0.97, the mean deviation was 0.05, and the standard deviation was 0.05, indicating that the model was established by a good method. The model was further verified and evaluated. The cetane number correlation coefficient R of 20 samples in the validation set was 0.945, and Root mean square error of prediction (RMSEP) was 0.437. It shows that the prediction effect of the model is very good, and it can meet the basic requirements of the detection accuracy of vehicle diesel oil in production.

摘要: 车用柴油常用作柴油发动机的燃料, 而 CN 是衡量柴油在压燃式发动机中发火性能的重要指标, 也是车用柴油出厂时的关键质量指标之一。本研究利用 FTIR 光谱和化学计量学方法建立车用柴油十六烷值的核偏最小二乘法定量分析模型, 相关系数 R 为 0.97, 均偏差为 0.05, 标准差 0.05, 说明模型建立的方法较好。进一步对模型进行验证和评价, 验证集的 20 个样品的十六烷值相关系数 R 为 0.945, 预测均方差 (RMSEP) 为 0.437。说明模型的预测效果很好, 能满足生产中车用柴油检测精度基本要求, 所建的数学模型具有良好的预测能力可以达到常规分析方法的精度要求。

关键词: 十六烷值; 傅里叶变换红外; 化学计量学; 核偏最小二乘法

Key words: cetane number; Fourier Transform Infrared; stoichiometric methods; kernel partial least squares
中图分类号: TE0 文献标识码: A

0 概述

车用柴油常用作柴油发动机的燃料, 它是复杂的烃类混合物, 主要为 C15~C18 的烷烃。在竞争激烈的市场中, 生产高质量的产品对于更好地满足消费者和更好地遵守环境要求显得至关重要^[1]。这就要求炼厂和燃料生产商建立油品质量检测实验室, 以确保生产的油品符合产品标准。柴油的每项物性

普遍采用规定的国家标准检测方法和特定的检测设备, 这些设备通常操作复杂需要由专业人员进行操作, 成本较高^[2-4]。因此, 寻求一种简单、可靠和更便宜的替代方法来评估炼油厂内部的油品质量至关重要。

山东省质检院为构建成品油长效监管机制, 山东质检院联合中石油、中石化等销售公司以及京博

石化、东明石化等 20 余家炼油企业，制定发布了近红外光谱快速检测方法快评筛查技术等 6 项车用汽油、柴油、乙醇汽油快速检测山东省地方标准，在全国率先建立了油品质量快速检测标准体系。目前常用技术包括气相色谱、中红外、近红外和拉曼等光谱技术等，这些分析方法目前已经实现了不错的效果^[1-2]，因此可作为快速检测石油产品的有效替代方案。

FTIR 是一种功能强大分析技术，采用相对较少的样品就可实现对样品的快速有效分析。特别是当使用衰减全反射附件（ATR）时，该附件可以减少分析所需的样品量，少量样品就足以记录红外光谱^[5]。FTIR 光谱与化学计量学的组合在石油产品质量控制领域显示出巨大的作用。实际中，一些研究人员已经建立了基于分析技术和化学计量学组合的多变量模型来预测石油产品的一些质量参数^[6-9]。

本研究的目的是建立一个基于 FTIR 光谱和化学计量学建模来关联国家标准 GB 19147—2016 的物理化学性质。实现同时预测多个车用柴油物性指标，用来代替传统的油品分析检测方法。

1 样品采集及谱图处理

1.1 样品采集

车用柴油样品在山东京博油品检测实验室采集，在 2022 年 12 月~2023 年 5 月共收集了不少于 60 个车用柴油样品以保证样品的代表性。此外，这些样品保存在棕色小瓶中并放置于常温箱中以避免长周期储存对柴油造成影响，在进行柴油物性指标和 FTIR 光谱收集之前，用手摇晃均匀。柴油样品物性指标由山东京博旗下的 SH 分析检测部采用国家标准 GB 19147—2016 中推荐方法进行全分析。

1.2 FTIR 光谱采集

本试验仪器为布鲁克 INVENIO® 傅立叶变换红外光谱仪，ATR 晶体为金刚石。工作参数为：光

谱扫描范围为 4000~400 cm^{-1} ，分辨率为 4 cm^{-1} 。样本和背景光谱扫描次数为 32 次（所需时间约 60 s）；先测量背景，样品台使用石油醚擦拭干净，背景测试完成后采用吸管吸取柴油样品滴入样品台，保证柴油样品均匀覆盖样品台。样品测试完成后先采用无纺布擦拭样品台，再用石油醚再次擦拭样品台，每个样品如此重复三处测试。

1.3 数据处理方法

将时间跨度 6 个月的 60 个车用柴油样品按生产日期进行排序作为建模数据库，另外采集 20 个车用柴油样品用于检验模型可靠性。在前期积累样品谱图数据和化验分析数据后，采用广东辛孚科技有限公司基于 MATLAB2020b 开发的 SP-SAMS 软件进行后续模型建立过程。在建模的过程中，FTIR 光谱数据可通过 SP-SAMS（谱图智能分析建模软件）智能选择谱图处理方法（均值中心化、zscore 标准化、矢量归一化、最大-最小归一化、标准正态变量变化（SNV）、多元散射校正（MSC）、Savitzky-Golay 卷积平滑、1 阶导数法等）和模型方法（偏最小二乘法、核最小二乘法、分段偏最小二乘法、神经网络、谱图匹配法定量模型）建立定量校正模型，并以校正集和验证集的均偏差、标准差、相关系数来评价模型，均偏差和标准越小越好，相关系数越趋近于 1 越好。

$$\text{均偏差} = \text{sum}(\text{abs}(\hat{C}_i - C_i)) / n$$

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (\hat{C}_i - C_i)^2}{\sum (C_i - \bar{C})^2}}$$

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum (\hat{C}_i - C_i)^2}{m}}$$

式中： C_i 是实测值， $\hat{C}_i$ 是 FTIR 预测值， $\bar{C}$ 是化学平均值，n 是校正集样品数，m 是验证集样品数。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱及预处理

车用柴油的十六烷值其变化取决于其组成的变

化，如链烷烃、单环芳烃、多环芳烃等都会对其物性指标产生影响。FTIR 光谱能明显地表征车用柴油中的 CH₃、CH₂、芳烃的 CH 等结构信息，如图 1 a 为柴油样品的 FTIR 光谱，在 2830 和 2900cm⁻¹ 处分别对应 CH₃ 拉伸和 CH₂ 拉伸相关的两个主要吸收特性，在 1400 和 1450cm⁻¹ 处分别观察到 CH₃ 不对称变形和 CH₂ 剪刀式弯曲振动引起的另外两条弱带^[1-3]。这种影响在经过求一阶求导后的预处理谱图 1b 中更为明显。

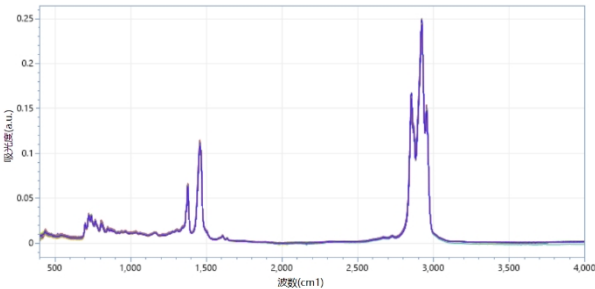


图 1a 原始谱图数据

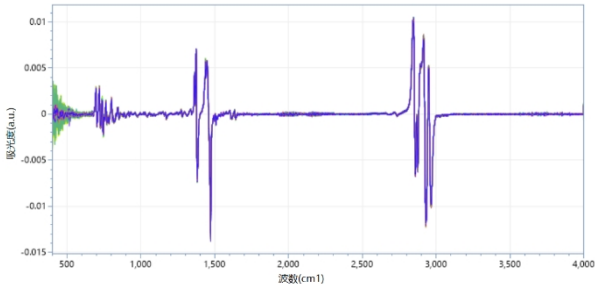


图 1b 经过 1 阶导数处理谱图

2. 2 物性模型建模方法的选择

用 SP-SAMS 智能建模软件处理谱图数据和样品数据并采用智能优选功能建模，从几百个模型中优选出最佳模型。采用校正集和验证集的均偏差、标准差、相关系数来验证模型的可靠性。本次建模由 SP-SAMS 智能建模软件优选 KPLS 定量模型，同时改变建模主因子的数量并观察均偏差、标准差、相关系数的变化，最终选取模型的类型、均偏差、标准差见表 1，均偏差、标准差、相关系数均由 SP-SAMS 智能建模软件中导出。

表 1 物性模型参数

模型名称	模型类别	均偏差 V	标准差 V	相关系数 V
十六烷值	KPLS	0.05	0.06	0.97

2. 2 物性模型可靠性评价

利用建立的定量模型，预测 20 个新样品，由表 2 看出，模型预测值与实测值基本一致，偏差小于等于 1。20 个车用柴油样品 FTIR 光谱预测值与实测值的 R 为 0.945，预测标准偏差（RMSEP）为 0.437，说明物性模型的预测 CN 效果很好，能满足生产中车用柴油检测精度基本要求，所建的数学模型具有良好的预测能力可以达到常规分析方法的精度要求。

表 2 车用柴油样品 CN 预测值与实测值比较

十六烷值					
序号	实测值	预测值	偏差	RMSEP	R
1	52.3	51.9	0.4	0.437	0.945
2	51.1	51.8	0.7		
3	51.7	52.2	0.5		
4	51.7	51.9	0.2		
5	51.5	52.0	0.5		
6	50.8	51.8	1.0		
7	51.6	52.0	0.4		
8	51.5	52.1	0.6		
9	51.7	51.7	0.0		
10	51.5	51.4	0.1		
11	51.2	51.4	0.2		
12	51.7	52.0	0.3		
13	51.7	51.9	0.2		
14	51.8	52.1	0.3		
15	51.6	51.7	0.1		
16	51.6	51.7	0.0		
17	51.5	51.8	0.3		
18	51.7	51.6	0.1		
19	51.5	52.1	0.6		
20	51.5	52.1	0.5		

3 结论

本研究利用 FTIR 建立车用柴油十六烷值的定

量分析模型，相关系数 R 为 0.97，均偏差为 0.05，说明模型建立的方法较好；进一步对模型进行验证和评价，预测 20 个车用柴油样品十六烷值的相关系数 R 为 0.945，预测标准偏差（RMSEP）为 0.437。说明模型的预测效果很好，能满足生产中车用柴油检测精度基本要求，所建的数学模型具有良好的预测能力可以达到常规分析方法的精度要求。

参考文献：

- [1] Issam Barra, Mohammed Alaoui Mansouri, et al. Prediction of diesel fuel quality indicators using FT-MIR spectroscopy and chemometrics[J]. Infrared Physics & Technology, Volume 122, 2022.
- [2] Issam Barra, Mourad Kharbach, et al. Predicting cetane number in diesel fuels using FTIR spectroscopy and PLS regression[J]. Vibrational Spectroscopy, Volume 111, 2020.
- [3] Issam Barra, Mourad Kharbach, et al. Discrimination of diesel fuels marketed in Morocco using FTIR, GC-MS analysis and chemometrics methods, Talanta, Volume 209, 2020, 120543.
- [4] 耿锐. 近红外光谱分析技术在油品分析中的应用[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(09): 34+69.
- [5] Issam Barra, Mourad Kharbach, et al. Discrimination of diesel fuels marketed in Morocco using FTIR, GC-MS analysis and chemometrics methods[J]. Talanta, Volume 209, 2020.
- [6] Radigya M. Correia, Eloilson Domingos, et al. Portable near infrared spectroscopy applied to fuel quality control[J]. Talanta, Volume 176, 2018.
- [7] 曹勇飞, 苟振清, 薄岩峰等. 近红外光谱分析在燃料型炼厂的应用[J]. 橡塑技术与装备, 2022, 48(07): 40-45. DOI: 10.13520/j. cnki. rpte. 2022.07.010.
- [8] 红冰. 气相色谱法在油品分析中的应用[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(04): 16-17.
- [9] 马天怡. 气相色谱法在油品分析中的应用[J]. 化工管理, 2021(20): 46-47. DOI:10. 19900/j. cnki. ISSN1008-4800.2021.20.023.