

拉曼光谱技术在石油化工领域应用进展

田高友

(总后油料研究所 北京 102300)

摘要 拉曼散射是物质一种分子光谱, 可以获取物质结构和官能团信息, 已经用于物质的定性分析。本文就拉曼光谱技术在石油化工行业的应用进行简述。结合化学计量学, 拉曼光谱技术已经用于石油产品组成分析、燃料(汽油、柴油、航煤和生物柴油)质量指标测定、输油管线油品监控以及化工产品和石油产品在线监控等领域。拉曼光谱技术具有结果准确、分析速度快、操作简单、不破坏样品、多参数、便携以及可现场分析等优点, 将在石油化工领域得到进一步推广应用。

关键词 拉曼光谱; 汽油; 柴油; 航煤

中图分类号 TE622z

Review of Application of Raman Techniques in Petrochemicals Industry

Tian Gaoyou

(Beijing POL Institute, Beijing, 102300, China)

Abstract Raman scattering spectra is a fundamental form of molecular spectroscopy, used to obtain information about the structure and properties of molecules and widely applied in quality analysis. This paper reviews its applications in petrochemicals industry. In combination with chemometrics technique, Raman technique has been used to analyze the makeup of petrochemicals products, measure physical - chemical properties of gasoline, jet fuel, diesel and biodiesel, detect pipeline interface and in - situ monitor production of petrochemical products. As an accurate, fast, simple, non - destructive, multi - properties, portable and on the site analytical technique, Raman technique has shown great prospects in petrochemicals industry.

Key words Raman spectroscopy; Gasoline; Diesels; Jet fuels

拉曼光谱属于散射光谱, 于1928年由印度物理学家 C. V. Raman 发现, 并以其名字命名。拉曼色散光谱属于分子光谱, 充分反映了物质结构和官能团信息, 作为一种物质结构的分析测试手段而被广泛应用。尤其是60年代以后, 激光光源的引入、微弱信号检测技术的提高和计算机的应用, 使拉曼光谱技术取得飞速的发展, 并在分析化学领域得到广泛的应用^[1]。拉曼光谱在石油化工行业的应用, 始于1955年^[2-3], 主要用于分析烃类混合物的芳烃和烯烃组成。拉曼光谱信号弱, 石油产品荧光干扰强, 严重制约该技术在石化行业中的应用。20世纪80年代, 傅立叶拉曼光谱的诞生, 大大降低了荧光干扰, 加上化学计量学的飞速发展, 拉曼光谱技术在石油化工行业的应用步入快速发展阶段, FT-RAMAN(傅立叶-拉曼)技术已经用于烃类组成分析、燃料质量指标测定和石化产品在线调和质量控制。上个世纪90年代末, 低分辨率、可便携的激光拉曼仪器^[4]的问世, 拉曼

光谱技术得到进一步推广应用, 已经从实验室研究型仪器逐渐转变为现场快速分析仪器。本文对拉曼光谱技术在石油化工行业的应用进行综述。

1 拉曼光谱用于石油产品质量分析原理

石油产品包括汽油、柴油、喷气燃料、润滑油、齿轮油、液压油等产品, 它们主要由饱和链烷烃、烯烃、环烷烃、芳香烃以及各类添加剂调和而成。石油产品质量指标主要由其化学组成种类和含量决定, 同时其拉曼光谱由自身化学成分的官能团决定。据此可知, 石油产品质量指标与拉曼光谱之间存在一定关系, 可以利用该关系测定石油产品的质量指标, 这是拉曼光谱用于检测石油产品质量的理论依据, 见图1。

每一类官能团的分子振动种类不同, 拉曼位移不同, 其拉曼信号特征不同。各类石油产品化学组成和含量有明显的差异, 导致了其拉曼光谱不同, 可以利

用拉曼信号的特征峰,定性分析石油产品组成或种类,Kirk^[5-6]研究了柴油拉曼光谱特征吸收。图2图示了汽油、柴油和煤油以及喷气燃料拉曼光谱,从图可以明显看出燃料的组成信息。燃料中各主要组分(芳烃和饱和烃)吸收特征非常明显,芳烃和烯烃的CH吸收 > 3000cm⁻¹;饱和烃的CH₃、CH₂吸收在2985 cm⁻¹ - 2960 cm⁻¹;芳环吸收在1600 cm⁻¹附近;饱和烃的甲基和亚甲基吸收在1450 cm⁻¹附近,单环芳烃吸收在1000 cm⁻¹附近;双环芳烃在1386 cm⁻¹附近;三环芳烃在1412 cm⁻¹附近。清洁汽油中含有各种类型含氧物质,它们在指纹区间有不同特征吸收。比如,醚类汽油中甲基叔戊烷基醚、甲基叔丁基醚和乙基叔丁基醚中CH₂和CH₃的对称振动吸收峰依次为709cm⁻¹、727cm⁻¹和743cm⁻¹;醇类汽油中乙醇、异丙醇、叔丁醇的C-O振动吸收依次为886cm⁻¹、815cm⁻¹和745cm⁻¹;利用上述特征可以确定含氧物质的类型和含量。

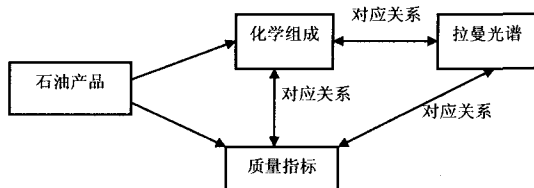


图1 拉曼光谱技术检测石油产品质量指标原理示意图

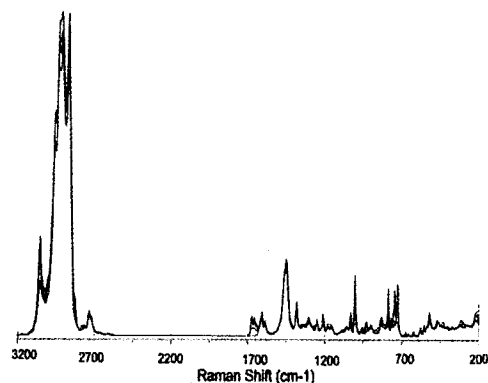


图2a 汽油的 FT-RAMAN 光谱^[14]

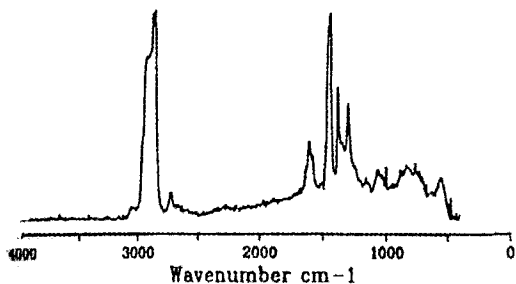


图2b 柴油 FT-RAMAN 光谱^[23]

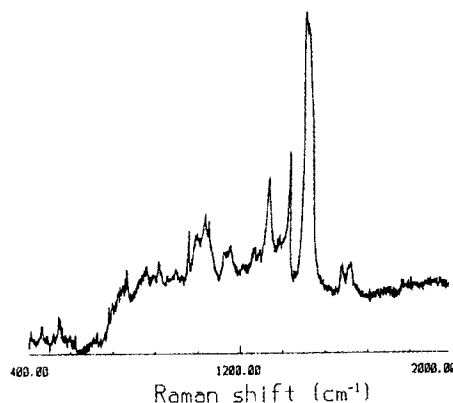


图2c 喷气燃料(JP-8) CCD-RAMAN 光谱^[28]
(激发波长为 514nm)

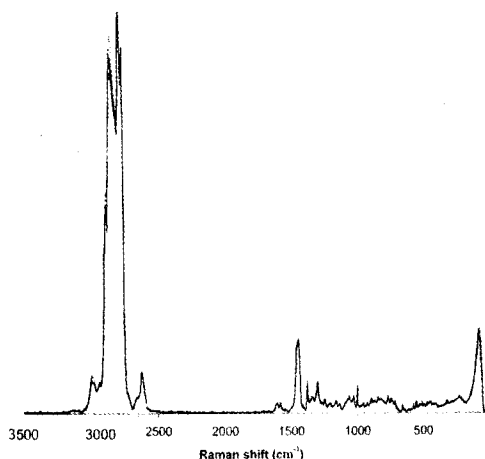


图2d 煤油 FT-RAMAN 光谱^[29]

拉曼信号与石油产品的化学组分浓度之间存在如下关系:

$$I = K\Phi^0 C \int e^{-\ln 10(k_0+k)z} h(z) dz \quad (1)$$

其中, I 为拉曼信号强度; K 为拉曼散射截面; Φ^0 为激光入射率; C 为物质浓度; k_0 、 k 分别为入射光和散射光的吸收系数; z 为入射光和散射光所通过的距离; $h(z)$ 为光学系统的传输函数; b 为样品池的宽度。从式(1)可以看出,在给定条件下,散射光的吸收强度 I 与浓度 C 成正比,可以利用该关系确定石油产品化学组分含量。石油产品的质量指标与化学组分之间存在一定(线性或非线性)关系。因此,利用不同的化学计量学方法(线性关系采用偏最小二乘、非线性关系采用神经网络),结合拉曼光谱信号,测定石油产品的质量指标,这是拉曼光谱定量分析石油产品质量指标的理论依据。

2 拉曼光谱技术在石油化工行业的应用

到目前为止,关于拉曼光谱技术在石油化工行业的

应用研究报道比较少,主要集中于国外研究,国内鲜有报道。但涉及的领域基本覆盖了石油化工各领域(见表1),包括烃族组成分析、燃料质量指标检测、输油管线油品混油监控和油品在线调和。

表1 拉曼光谱技术在石油化工行业应用汇总

项目	
烃类组成分析	醇类、醚类、苯、甲苯、乙苯、邻甲苯、间二甲苯和对二甲苯定性和定量分析
汽油	醚类汽油氧含量、乙醇汽油氧含量、乙醇汽油乙醇含量、研究法辛烷值(ROK)、马达法辛烷值(MON)、抗爆指数、饱和蒸汽压、密度、苯含量、挥发指数、硫含量、烯烃、芳烃、馏程、附加总空气污染物、挥发有机碳和氮氧化物
柴油	十六烷值、十六烷值指数、密度、粘度、馏程、硫含量、生物柴油含量
航煤	闪点、馏程、芳烃含量、粘度
输油管线油品混油监控	油品种类鉴别
油品在线调和	汽油调和以及芳烃生产

2.1 烃类组成分析

早在1989年,Seasholtz^[7]结合PLS(偏最小二乘法),采用傅立叶拉曼光谱定量测定混合燃料(无铅汽油、超无铅汽油和柴油)中各燃料组分含量。1991年,R. H. Clark^[8]分析了两种汽油(87号汽油和94号汽油)和四种航煤(JP-4, JP-5, JP-7, JP-8)的拉曼光谱特征,并采用双环芳烃特征峰(1386 cm^{-1} 和 775 cm^{-1})和单环芳烃特征峰(1007 cm^{-1})的吸收强度与烷烃特征吸收峰(1450 cm^{-1})的强度比,测定航煤双环芳烃和单环芳烃含量比,误差10%。1995年,John B. Cooper^[9]采用激光拉曼(光源波长为805nm,检测器为CCD,光纤采样)技术,结合偏最小二乘(PLS)测定模拟汽油中二甲苯各异构体的含量,偏差小于0.15%,并详细讨论了各种预处理对分析结果的影响。1996年,Philip E. Flecher^[10]采用同样技术成功测定苯、甲苯和乙基苯混合体系中各芳烃含量。1997年,拉曼技术被成功用于测定醇类(甲醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁基醇、叔丁基苯甲醇)各醇含量以及醚类混合物中各醚含量^[11]。2001年,K. H. Michaelian^[12]利用拉曼光谱分析燃料芳烃含量。

2.2 汽油质量检测

早在1990年,K. P. J. Williams^[13]采用拉曼光谱技术分析汽油辛烷值。1995年,John B. Cooper^[14]采用FT-RAMAN技术定量分析Ashland炼油厂的汽油和商业汽油(含MTBE和非含氧汽油)的RON、MON、抗爆指数和饱和蒸汽压(RVP)。1996年,Steven J^[15]

采用FT-RAMAN技术分析乙醇汽油和含醚汽油氧含量,偏差0.1%。1995年,C. J. De Bakker^[16]结合光纤技术,采用FT-RAMAN分析BP公司无铅汽油和重整汽油的RON、MON、密度、苯含量、雷氏蒸汽压和挥发指数6项指标,预测结果与标准方法测试结果之间相关系数高达0.97。1997年,Philip^[17]采用低分辨率CCD检测器,激光光源为852nm,测定汽油RON、MON、抗爆指数和RVP,分析精度与NIR和FT-RAMAN相当。有学者采用拉曼光谱技术测定乙醇燃料中乙醇含量^[18-19],分析精度与色谱方法相当。专利技术报道采用拉曼光谱技术测定重整汽油硫含量、烯烃、芳烃、RVP、苯含量、馏程、附加总空气污染物,挥发有机碳和氮氧化物^[20]。我国浙江大学^[21-22]利用拉曼光谱技术测定汽油辛烷值,并率先开展便携式拉曼光谱仪研制,采用小波变换进行预处理,提高辛烷值的分析精度。

2.3 柴油质量检测

早在1990年,Williams, K. P. J^[23]采用FT-RAMAN分析BP石油公司的柴油样品的十六烷值和十六烷值指数,分析精度与标准方法基本相当,并发现柴油样品有荧光干扰。2005年,Vianney^[24]采用PLS和神经网络方法分析柴油的十六烷值指数、密度、粘度、馏分和总硫含量,分析精度与FT-IR和FT-NIR相当。2007年,Oliveira^[25]成功采用FT-RAMAN,结合PLS和神经网络测定生物柴油/矿物柴油调和燃料中生物柴油含量。

2.4 航煤质量检测

1988年,Chung^[26]采用拉曼光谱分析航煤组成和微量组分。1991年,Clarke R. H.^[27]采用拉曼光谱定性分析航空燃料的烃族组成和添加剂,发现用高于488nm的激发光源可以得到无荧光干扰的光谱。1991年,Chung, W. M^[28]利用拉曼光谱谱图特征,分析JP-4、JP-5和JP-7三种航煤的烃族组成以及添加剂组成(DuPont抗氧剂、防冰剂、静电抑制剂,金属失活剂和防锈/润滑性改进剂),并考察了四种波长激光光源(325nm, 351nm, 457nm, 488nm和514nm)对光谱的影响,发现光源波长低于400nm,其荧光干扰严重。采用脂肪烃/芳烃峰高比确定喷气燃料芳烃含量。2003年,J. M. Andrade^[29]利用拉曼光谱,结合PLS方法,定量测定航煤闪点、初馏点、10%蒸发温度、终馏点、总芳烃含量和粘度,分析偏差依次为 1.9°C 、 2.3°C 、 2.8°C 、 0.7% 和 $0.19\text{ mm}^2/\text{s}$,符合分析要求;并考察了预处理、光源电压和样品位置对分析结果的影响,发现峰强与电压成线性关系;光源电压

对信噪比有影响,300mW 最佳;玻璃试样瓶、测样位置和光源电压对测定结果无影响;预处理和波长区间影响较大,选用归一化方法结合指纹区间信号,其分析精度最高。

2.5 输油管线油品混油监控

燃料运输时,通常采用混输方式,可以节省输油管线。混输指同一管线可以输送不同类型、不同牌号的燃料。通常采用密度法和介电常数来判断输油管线是否混油。有专利技术^[30-31]报道采用拉曼光谱技术来判断燃料种类。该技术利用不同燃料拉曼光谱特点进行判断。首先根据荧光干扰确定燃料类型。锅炉燃料荧光干扰最强、柴油居中、航煤最小。比较燃料的拉曼光谱与内置5个标准化合物(甲苯、间二甲苯、异辛烷、甲基环己烷)和1个反映荧光干扰级别的标准样品的差异,确定输送油品种类和牌号。如果燃料与5个标准样品拉曼光谱有近似特征峰,则判断为汽油,按照汽油方式进行牌号判断;反之,则按照荧光判断是否为锅炉燃料、柴油和航煤。

2.6 油品在线调和

早在1999年,John B. Cooper^[32]将拉曼光谱技术用于Ashland炼油厂在线汽油调和,检测汽油辛烷值,控制成品汽油调和,优化汽油的生产,创造了巨大的附加经济利益。也有学者将拉曼光谱技术控制芳烃(甲苯和苯)的生产^[33]。

3 拉曼光谱技术特点

目前,在石油化工行业领域得到广泛应用的光谱技术有近红外光谱技术、中红外光谱技术以及拉曼光谱技术。其中,近红外光谱技术因其价格低廉、环境适应性强而应用最广泛。与近红外光谱技术和中红外光谱技术相比,拉曼光谱技术具有自身特点:

3.1 拉曼光谱特征性强,但光谱质量需要改善

从光谱特征性来看,拉曼光谱与中红外光谱一样,属于特征光谱,峰形为尖峰,特征性强,可以直观通过特征峰,判断某种官能团或某种物质是否存在,比如可以观察醚类和醇类官能团特征峰,判断汽油中醚类、醇类化合物是否存在。近红外光谱为分子倍频和组合频,峰形为肩峰和宽峰,特征性相对较差,因此,很难直接通过特征峰来判断某种物质的存在,需要借助于模式识别技术进行定性分析。

从光谱信号质量看,拉曼光谱质量相对较差,具体体现在信号弱和光谱质量影响因素多。拉曼光谱信号小,噪音高,信噪比小。如表2所示,与近红外光

谱和中红外光谱技术比,拉曼光谱信号质量最差,信噪比最小。影响拉曼光谱信号的因素有:荧光干扰、扫描时间、热效应、光源稳定性等等。特别是自身荧光物质的存在会产生大量荧光背景,甚至掩盖了特征光谱。物质荧光干扰与激光波长有关,拉曼光谱信号则与激发光源波长4次方成反比。波长越长,荧光干扰越弱,但其拉曼光谱信号显著降低,其价格也成倍增加。比如柴油荧光干扰强,基本掩盖了CCD-RAMAN信号特征,分析精度降低,需要采用FT-RAMAN技术。扫描时间越短,信号越弱,信噪比越差;扫描时间越长,则会导致样品发热,影响拉曼信号质量;光源信号不稳定会导致信号差异,需要在激光光源安装一个反馈系统,及时调整光源能量,保持光源稳定的光源或者采用内标校正技术进行修正。

拉曼信号弱,到目前为止还没有报道利用拉曼光谱技术检测燃料添加剂等微量组分。表面增强拉曼技术可以有选择性的增强拉曼信号,已经用于微量物质的检测。可以探索采用该技术检测石油产品的微量组分,进一步扩大拉曼光谱技术的应用。拉曼光谱荧光干扰强,至今无法检测深色石油产品,比如重柴油、润滑油、原油等质量。荧光干扰消除技术是拉曼光谱研究重点之一,将会在深色石油产品质量检测领域发挥重要作用。

表2 拉曼,中红外和近红外光谱信噪比 S/N 比较^[34]

样品	拉曼		中红外		近红外	
	CH 区域	指纹区	CH 区域	指纹区	1823nm	1390nm
70	848	217	635	342	1567	903
102	989	248	691	347	1791	1016
141	1030	263	723	346	1608	907

3.2 拉曼光谱技术分析精度高

尽管拉曼光谱质量差,但光谱特征性强。光谱进行预处理(比如去噪处理)后,借助于化学计量学,分析精度与近红外光谱技术和中红外光谱技术基本相当,能够满足现场使用要求。1996年,John B. Cooper^[34-35]系统比较了FT-Raman、FT-IR、NIR三种技术测定含MTBE汽油氧含量以及BTEX(苯、甲苯、乙基苯、邻甲苯、间甲苯和对甲苯)组分分析,发现三种技术精度基本相当。Vianney^[24]比较了三种技术在柴油质量检测性能,得出相同结论。

3.3 拉曼光谱环境适应性强

拉曼光谱可以采用样品池和光纤两种方式采集光谱,速度快,简便,属于无损操作。水对拉曼光谱信号基本无影响,耐水,防潮要求低,优于红外光谱技术。随着低分辨率拉曼光谱仪的问世,无移动部件,

抗震性强,拉曼光谱环境适应性能得到大大加强,已经使拉曼光谱技术用于外场分析。

3.4 拉曼光谱方法容易实现标准化

近红外光谱技术已经得到广泛应用,但是在实际推广使用过程中,人们发现近红外光谱属于宽峰,特征性弱,仪器标准化较难,需要采用模型传递技术实现不同仪器之间模型的共享。尽管近红外光谱技术已经广泛用于石化产品各个领域,但是,到目前为止,在“近红外光谱技术测定石化产品质量指标”领域还没有颁布相应的标准方法。模型传递、模型的维护和升级以及方法标准化等三大瓶颈严重制约了该技术在石化领域推广。红外光谱特征性强,可以采用内标法对光谱的波长和吸光度进行标定,同时可以直接采用特征峰强度测定组分含量,因此方法非常容易标准化,比如现在已经颁布了红外光谱检测石化柴油中生物柴油含量^[36]以及汽油中苯含量^[37]的标准方法。拉曼光谱与红外光谱一样,属于特征光谱,理论上同样可以采用内标法(比如聚苯乙烯)来标定光谱,使同一类型的不同仪器的拉曼光谱基本一致,使不同仪器之间的模型共享;另外可以采用特征峰强度进行定量分析,因此,拉曼光谱方法很容易标准化,有助于该技术推广使用。

4 结论

拉曼光谱技术具有分析速度快,操作简便,分析精度高,一张光谱可以测定多个性质,已经用于石油产品质量分析。低分辨率激光拉曼仪器使拉曼光谱技术走出实验室,实现现场分析。该技术价格高、信号质量差,严重制约其推广应用。随着表面增强技术以及荧光干扰技术的成功应用,拉曼光谱技术将会在石化领域得到进一步推广,可以检测重馏分石油产品(润滑油、沥青、原油)质量指标以及石油产品添加剂微量组分。

参考文献

- [1] 胡军,胡继明. 分析化学. 2000,28(6):764-771
- [2] Dubenhostel, B. F. U. S. Patent 2,527,121, 24 OCT 1950
- [3] Heigl, J. J.; Black, J. F. Dubenhostel, U. S. Patent 25271221, 1950
- [4] U. S. Patent 5 982484, 1999
- [5] Kirk H. Michaelian Robert H. Hall J. Tim Bulmer. Spectrochimica part A. 2003, 59:2971-2984
- [6] Kirk H. Michaelian Robert H. Hall J. Tim Bulmer. Spectrochimica part A. 2003, 59:811-824
- [7] Seasholtz, M. B.; Archibald, D. D.; Lorber, A. Appl. spectrosc. 1989, 43:1067-1072
- [8] R. H. Clark, W. M. Chung, Q. Wang, S. DeJesus, U. Sezerman [J]. 1991, 22:79-82
- [9] John B. Cooper, Philip E. Flecher, Thomas M. Vess, William T.

- Welch. Appl. spectrosc. 1995, 49(5):586-592
- [10] Philip E. Flecher, John B. Cooper, Thomas M. Vess, William, T. Welch. Spectrochimica Acta part A. 1996, 52:1235-1244
- [11] United states patent 5 596 196, 1997
- [12] K. H. Michaelian, S. L. Zhang, R. H. Hall and J. T. Bulmer. Spectrochim. Acta, Part A, 2001, 57:73
- [13] K. P. J. Williams, R. E. Arises, D. J. Cutler, D. P. Lidiard. Anal. Chem. 1990, 62:2553
- [14] John B. cooper; Kent L. Wise; James Groves, William T. Welch. Anal chem. 1995, 67:4096-4100
- [15] Steven J. Choquette.; Stephen N. Chestler.; David L. Duerer.; Shuwen Wang Thomas C. O Haver. Anal chem. 1996, 68(20):3525-3533
- [16] Christopher J. de Bakker and Peter M. Fredericks. 1995, 49(12):1766-1771
- [17] Philip E. Flecher, William T. Welch, Sacharia Albin, John B. Cooper. Spectrochimica Acta Part A. 1997, 53:199-206
- [18] Tiwari, Vidhu S.; Khijwania, Sunil K.; Yueh, Fang-Yu; Singh, Jagdish P. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 5589 (Fiber Optic Sensor Technology and Applications III), 2004; 8-13
- [19] Leonardo S. Mendes, Flavia C. C. Oliveira, Paulo. A. Z. Suarez. Joel C. Rubim. Analytica Chimica Acta, 2003, 493:219-231.
- [20] U. S. patent 6140647, 2000
- [21] 覃旭松. 基于拉曼光谱的汽油辛烷值测定方法. 浙江大学硕士论文, 2004.
- [22] 陈玉伦. 拉曼光谱仪的研制及预处理方法研究. 浙江大学硕士论文. 2006.
- [23] Williams, K. P. J.; Aries, R. E.; Clutler, D. J.; Lidiard, D. P. anal chem. 1990, 62:2553-2556
- [24] Vianney, O. Santos, Jr., Flavia, C. C. Oliveira, Daniella, G. Lima, Andrea C. Petry, Edgardo Garcia, Paulo A. Z. Suarez, Joel C. Rubim. Analytica chimica Acta. 2005, 547:188-196
- [25] Oliveira, Flavia C. C.; Brandao, Christian R. R.; Ramalho, Hugo F.; da Costa, Leonardo A. F.; Suarez, Paulo A. Z.; Rubim, Joel C. Analytica Chimica Acta. 2007, 587(2):194-199
- [26] Chung, W. M.; Wang, Q.; Sezerman, U.; Clarke, R. H. Appl. Spectrosc. 1988, 42, 468:473
- [27] Clarke R. H.; Chung, W. M.; Wang, Q.; Dejesus, S.; Sezerman, U. J. Raman spectrosc. 1991, 22:79-82.
- [28] Chung, W. M.; Wang, Q.; Sezerman, U.; Clarke, R. H. Appl. Spectrosc. 1991, 45(9):1527-1532
- [29] J. M. Andrade, S. Garrigues, M. de LaGuardia. Analytica chimica acta. 2003, 482:115-128
- [30] U. S. patent 20020113961, 2002
- [31] U. S. patent 6734963, 2004
- [32] John Britain cooper. Chemometrics and intelligent laboratory systems. 1999, 46:231-247
- [33] U. S. Patent 5684580, 1997
- [34] John B. Cooper [John B. Cooper, Kent L. Wise, William T. Welch, Michael B. Sumner. Brain K. Will, Roger R. Bledsoe. Applied spectroscopy. 1997, 51(11):1613-1620
- [35] John B. Cooper, Kent L. Wise, William T. Welch, Roy R. Bledsoe Michael B. Sumner. Applied spectroscopy. 1996, 50(7)917-921
- [36] BS EN 14078-2003 Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectroscopy method
- [37] SH/T 0797-2007 点燃式发动机燃料中苯含量的测定中红外光谱法