

基于核磁共振波谱技术的汽油辛烷值研究

杨哈玉, 朱建林

中石油克拉玛依石化有限责任公司, 新疆 克拉玛依 384003

DOI:10.61369/ETQM.2025080022

摘 要 : 从核磁共振 (NMR) 法原理、对汽油辛烷值的测定步骤、模型建立、与经典方法比对等方面以重整重汽油、烷基化油为例介绍了如何运用核磁共振 (NMR) 技术实现对汽油辛烷值的快速检测, 在企业生产中遇高频次检测分析时可替代传统方法达到节能降耗的成效。

关 键 词 : 汽油辛烷值; 核磁共振 (NMR) 技术; 快速; 节能降耗

Research on Gasoline Octane Number Based on Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Technology

Yang Hanyu, Zhu Jianlin

PetroChina Karamay Petrochemical Co., Ltd. Karamay, Xinjiang 384003

Abstract : This article introduces how to use nuclear magnetic resonance (NMR) technology to achieve rapid detection of gasoline octane number from the principles of NMR method, determination steps of gasoline octane number, model establishment, and comparison with classical methods. Taking reforming heavy gasoline and alkylated oil as examples, it can replace traditional methods in energy saving and consumption reduction when encountering high-frequency detection and analysis in enterprise production.

Keywords : gasoline octane number; nuclear magnetic resonance (NMR) technology; rapid; energy saving and consumption reduction

引言

汽油的辛烷值是表示发动机燃料抗爆性的常用数值, 是评价汽油的重要指标, 传统的马达法和研究法都是通过可变压缩比的单缸汽油发动机来测定汽油辛烷值, 一般是采用与标准燃料进行对比, 看异辛烷在待测燃料中的体积分数。这两种方法的测量结果较准确, 但其自身却也存在很多缺陷, 例如: 样品消耗量较大, 耗时长, 仪器维护成本高, 仪器操作过程复杂且对环境污染较大。

目前新型快速测定辛烷值的方法主要有: 介电常数法、核磁共振法、近红外法、气相色谱法等。其中核磁共振 (NMR) 是基于原子核的共振现象来研究物质的分子结构和性质, 与常规分析方法相比, 其最大的特点就是无损检测、耗时长 (每个样品只需 2 ~ 5 分钟)、分析物性全面, 人员工作量能够大大降低, 同时还能及时为生产运行提供数据支持和优化加工方案。通常原料样品, 可对其酸值、S、N、水分、残炭、馏程等 20 多个物性进行分析, 而汽、煤、柴、蜡油等物料, 也可根据实际情况建立模型通过解析, 得到各物性的具体数值^[1,2]。

本文介绍了针对汽油的辛烷值分析, 通过数据库建模、比对验证等工作可以确定利用核磁共振技术可以应用于汽油辛烷值的快速分析。

一、试验

(一) 试验仪器

CFR-2U 辛烷值机

鸿泰天诚核磁共振离线分析仪

(二) 试验原理

1. 研究法测定辛烷值

测定点燃式发动机燃料的辛烷值, 使用标准的试验发动机在

规定的运转条件下, 使用专用的电子爆震仪器系统进行测量, 将试样燃料与已知辛烷值的正标准混合燃料的爆震特性进行比较, 根据操作表对发动机进行调整使其在标准爆震强度下运转^[3]。调节试样的燃空比使爆震强度达到最大值, 然后调节气缸高度得到标准爆震强度, 不改变气缸高度, 按要求选择两种正标准燃料, 分别测定其标准爆震强度, 通过标准爆震强度读数值之差计算试样的辛烷值, 方法要求所用的气缸高度应在操作表规定的极限范围之内^[4]。

作者简介: 杨哈玉 (1992.01-), 女, 汉族, 陕西人, 学历: 本科, 职称: 工程师, 研究方向: 石油化工。

2.核磁共振法测定辛烷值

核磁共振技术的原理是：通过原子核在磁场中共振，得到样品中不同化学环境下原子核的图谱^[6]，NMR 谱图可以确定不同官能团及其周围化学环境，特征峰的峰面积直接反映了组份的相对含量。选择有代表性的汽油样品进行 NMR 扫描，得到 NMR 谱图如图1、图2所示，采用常规方法对相应样品的辛烷值进行测定，得到准确的物性数据，将谱图和物性数据关联，通过偏最小二乘法计算标准曲线，得到合适的辛烷值模型后即可应用模型对汽油样品的谱图进行评价得到辛烷值数据。

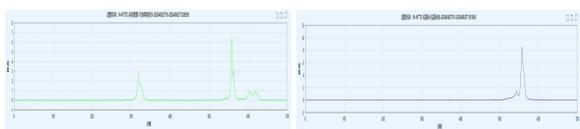


图1 重整重汽油 NMR 谱图

图2 烷基化油 NMR 谱图

(三) 试验步骤

1. 研究法测定辛烷值

(1) 开电源，人工盘车4-5圈以确认机组组装无问题。将飞轮停在压缩冲程上死点，即刻度盘零点与曲轮零点对齐。做好仪器准备工作后读取本室大气压，查好补正数对计数器进行补正，将计数器调至500以下。

(2) 启动辛烷值机，打开点火开关、空气加热器开关、冷却水阀及制冷机，观察点火角指示仪表恒定在上死点前13度，打开温控开关并切换到空气加热位置^[5]。

(3) 打开爆震仪电源，预热约半小时当各项条件达到要求后将选择阀选至正标燃料杯，根据标准参考表将调整计数器到相应位置，调节燃料—空气比，取得最大爆震，调整展宽值在10—18格/辛烷值。

(4) 测定样品燃料：调整计数器使得爆震表读数在40左右，调节燃料—空气比，取得最大爆震，重条计数器使得爆震表读数为50，读取计数器读数，并从标准参考表中查得辛烷值的数值^[7]。

2.核磁共振法测定辛烷值

(1) 取样（核磁管取1/2），擦拭干净核磁管外壁。在谱图采集系统中停止水循环，从仪器中取出蒸馏水，放入油样。

(2) 在分析方案中选择所测油品名称（重整重汽油、烷基化油），更改分析时间为取样时间并确定。

(3) 待样品完成后，点击谱图分析系统进入油品分析中“模型应用”。

(4) 在“谱图信息”下，点击“重置谱图”，“选择数据”找到所做样品名称（重整重汽油、烷基化油）。

(5) 在“模型信息”中同样找到相对应的样品名称并确定。

(6) 点击“谱图评价”，获得重整重汽油、烷基化油的辛烷值数据。

二、建立 NMR 模型

NMR分析技术得到的谱图反映了样品的微观结构和组成信息，信息的解析需要专门的数学工具，以实现对样品物性的量化分析。因此，分析模型是NMR分析技术中信号解析的关键^[8]。

1.利用核磁共振法（NMR）测定辛烷值在前期取35组重整装置馏出口重汽油和35组烷基化装置馏出口的烷基化油，利用核磁共振分析仪分别对两组样品进行NMR扫描得到两组谱图，同时用CFR辛烷值机依照《GB/T5487-2015汽油辛烷值的测定 研究法》对样品进行测定，得到准确实验室基础数据。

2.在HontyeSAS软件中分别导入两组谱图，选择新建并编辑基本信息，分别导入重整重汽油及烷基化油的实验室数据。

3.重整重汽油及烷基化油的相关曲线如图4、5所示。优化模型：以交叉验证集标准偏差SECV最小为原则选择合适的因子数，SECV-因子图如图6、7所示。重整重汽油、烷基化油的校正集相关系数RC为0.891和0.901、交叉验证集相关系数RCV为0.866和0.882，均 ≥ 0.8 且SECV-因子图形成弧形坡度曲线，说明模型良好，建模完成。

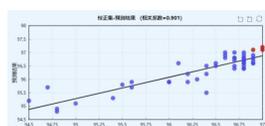


图4 重整重汽油辛烷值相关曲线

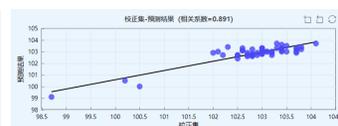


图5 烷基化油辛烷值相关曲线

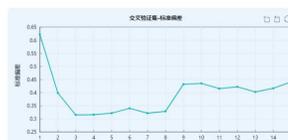


图6 重整重汽油辛烷值模型 SECV-因子图

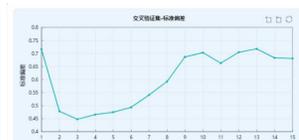


图7 烷基化油辛烷值模型 SECV-因子图

4. 比对验证。分别选取14组重整重汽油及12组烷基化油同时采用研究法和核磁共振法对辛烷值进行测定，对数据进行收集比对，比对结果及相对偏差见表1、表2。

表1 重整重汽油辛烷值比对数据

日期	RON _{研究法}	RON _{核磁}	绝对差	日期	RON _{研究法}	RON _{核磁}	绝对差
2024/6/1	102.8	103	0.2	2024/6/14	102.2	102.4	0.2
2024/6/2	102.9	103.1	0.2	2024/6/16	103.5	103.4	0.1
2024/6/4	103.1	103.2	0.1	2024/6/18	103.2	103	0.2
2024/6/5	103.2	103	0.2	2024/6/20	103.2	102.9	0.3
2024/6/8	103.1	103.3	0.2	2024/6/22	103.3	103.3	0
2024/6/10	102.5	102.9	0.4	2024/7/2	103.1	103	0.1
2024/6/12	102.7	102.9	0.2	2024/7/4	102.5	102.7	0.2

表2 烷基化油辛烷值比对数据

日期	RON研究法	RON核磁	绝对差	日期	RON研究法	RON核磁	绝对差
2024/6/1	95.8	96.2	0.4	2024/6/20	95.3	95.3	0
2024/6/4	96.2	96.1	0.1	2024/6/22	95.3	95	0.3
2024/6/6	96	96.2	0.2	2024/6/27	95.3	95.1	0.2
2024/6/8	95.5	95.8	0.3	2024/6/29	95.5	95.7	0.2
2024/6/11	95.8	96.1	0.3	2024/7/2	95.0	95.1	0.1
2024/6/18	95.1	95.2	0.1	2024/7/6	95.0	94.9	0.1

由比对数据可得，对重整重汽油、烷基化油采用研究法和核磁共振法测定的辛烷值结果绝对差值在0.4之内，满足方法的再现性要求。

三、经济效益

传统的研究法测定辛烷值过程所需样品量100mL，且消耗较多标准燃料，每次分析耗时90min，辛烷值机每年维护费用3-5万成本高，粗略估计分析成本1065元/次，而利用NMR分析技术测定辛烷值每次所需样品量仅2mL且无需标准物质，且由于NMR分析非介入的特点，不需要经常对设备做维护。结合炼厂全年辛烷值的分析量，用核磁共振技术替代研究法测定汽油辛烷值可为企业降本增效，每年节约成本约42万元^[9]。

四、环保安全性

相较于研究法使用的CFR-2U辛烷值机在运行中产生较大的噪音及废油、VOC_s对环境污染及人员健康安全的风，NMR分

析仪仅需样品量2ml且全程密闭无噪音、零排放。

五、结论

(1) 以重整汽油、烷基化油为例，NMR分析技术可实现对汽油辛烷值的测定，过程中分析速度快、操作简单、仪器稳定性好、抗干扰能力强、安全环保。经过与传统方法比对验证，分析结果准确可靠，解决了长期以来化验成本高、工作量大，分析滞后等难题，节约成本提高时效性，让企业能够更及时的调整、优化生产方案。

(2) 在建模过程中，模型的精确度会受到物性数据的选择、谱图预处理方法的选择、区间的选择、主因子数的选择等多个因素的影响。在建立谱图库时，每个样品谱图所对应的实验室物性分析数据都应严格地按照标准方法进行分析和检测，以确保所录入分析数据的准确性^[10]。

参考文献

- [1] 陈国, 张立文. 核磁共振波谱法测定石油中的组分及性质 [J]. 当代化工, 2024, 53(03): 753-756. DOI: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2024.03.036.
- [2] 黄东岩. 基于磁性技术的无损检测方法研究 [D]. 吉林大学, 2012.
- [3] 谢道雄. 石油化工核磁技术应用. 北京: 中国石化出版社, 2018, 70-77.
- [4] 赵常俊, 吴乐乐. 核磁共振技术在石油行业中的应用 [J]. 山东化工, 2016, 45(03): 86-89. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2016.03.038.
- [5] 金永君. 核磁共振技术及应用 [J]. 物理与工程, 2002, 12 (1) 47-48.
- [6] 王京. 核磁共振分析技术在石化领域中的应用 [J]. 波谱学杂志, 2005, 21 (4) 527-534.
- [7] 罗真. 核磁共振在线分析技术在催化装置油品分析中的应用 [J]. 化工自动化及仪表, 2004, 31 (4) 46-48.
- [8] 吴青. NIR, MIR 和 NMR 分析技术在原油快速评价中的应用 [J]. 炼油技术与工程, 2018, 48 (6) .
- [9] 王涛. 九江石化基于 HontyeIRAS 系统的全流程优化应用 [J]. 当代石油化工, 2017, 25 (1) 27.
- [10] 蒋碧珠. 核磁共振技术及应用 [J]. 中国科学术语, 2014, 12 (1) 47-48.