

07;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

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского.

603600 Нижний Новгород, Россия

E-mail: quant@rf-nngu.nnov.su

(Поступило в Редакцию 30 июня 1999 г.)

Рассматривается система контроля октанового числа нефтепродуктов на основе спектроскопии ближнего ИК диапазона. Предложена методика расчета октанового числа бензина и ряда других физико-технических параметров топлива с применением статистического регрессионного анализа спектров поглощения углеводородов. Представлены результаты экспериментальных исследований детонационных свойств серийных образцов бензина, полученные на разработанном приборе. Обсуждаются также рабочие параметры анализатора и предельные возможности аналитической системы данного класса по точности измерения октанового числа.

Введение. Постановка задачи

Развитие методов анализа нефтехимических соединений на основе аналитической спектроскопии является одной из важных научно-технических задач, решаемых в настоящее время. В частности, особо актуальным направлением исследований представляется разработка методов оптического контроля детонационных характеристик органического топлива с помощью спектроскопии ближнего инфракрасного (ИК) диапазона [1,2]. Детонационные свойства топлива (т.е. устойчивость топлива к самовоспламенению) принято характеризовать величиной октанового числа. В лабораторных условиях для определения октанового числа применяют специальные моторные установки, в которых производится сравнение детонационных характеристик исследуемого топлива (бензина) с характеристиками калибровочных смесей, состоящих из изооктана и гептана. По определению, октановое число бензина принимается численно равным процентной (объемной) концентрации изооктана в такой калибровочной смеси, для которой детонация возникает при той же степени сжатия, что и для анализируемого бензина. Существенными недостатками подобного метода являются высокая стоимость лабораторных установок, длительность анализа каждого образца нефтепродукта, расход дорогостоящих химикатов, значительные габариты устройства и необходимость его эксплуатации в специально приспособленном помещении. Альтернативный подход, основанный на аналитической спектроскопии, открывает возможности развития методов экспресс-анализа нефтепродуктов, что в перспективе позволит достичь принципиально нового этапа в технологии контроля детонационных параметров топлива [2,3].

Октановое число бензина можно определить по его спектральным характеристикам с помощью математических методов, позволяющих сопоставить численное значение физико-химического параметра вещества (в данном случае октанового числа) и коэффициенты поглоще-

ния вещества на нескольких длинах волн излучения [1,4]. Данный вариант оптических измерений в применении к исследованию нефтепродуктов является одним из наиболее перспективных методов анализа, возникших в последние годы. Целый ряд проблем, связанных с экспериментальной реализацией этого аналитического метода, представляет значительный интерес для исследования. В частности, к таким проблемам относится анализ применимости метода для контроля нефтепродуктов различного химического состава, определение оптимальных спектральных диапазонов для измерения спектров топлива, разработка оптических приборов, адаптированных для анализа бензина, и т.д.

В процессе спектральных исследований нефтепродуктов необходимо учитывать, что в реальных условиях в бензине может содержаться порядка 100 различных химических компонент (разновидностей углеводородов), каждая из которых оказывает определенное влияние на детонационные характеристики топлива. В связи с этим в данном случае не могут быть применены традиционные аналитические методы, основанные на определении точного химического состава вещества и расчета по этим данным его физико-химических характеристик (в частности, октанового числа), так как при этом кроме очевидных проблем, связанных с определением химического состава столь сложных веществ, как нефтепродукты, возникает параллельно задача определения детонационных свойств всех химических компонент, входящих в состав бензинов с учетом их взаимного влияния. Таким образом, для определения октанового числа бензина необходимо использование спектральных методов, не связанных с определением точного химического состава вещества в качестве промежуточного этапа для расчета детонационных свойств топлива.

В данной работе анализируется реализованный нами способ определения октанового числа топлива на основе спектрального анализа с применением регрессионного

метода расчета коэффициентов поглощения, исследуется точность распознавания параметров нефтепродуктов в зависимости от особенностей контроля их спектральных характеристик, а также кратко рассматриваются перспективы развития таких аналитических систем.

Анализ спектров поглощения на основе линейной регрессии

Вычисление октанового числа по спектрам поглощения в данной работе осуществляется на основе линейного регрессионного анализа [5,6], что позволяет, как уже отмечалось, установить взаимосвязь между октановым числом бензина и его спектральными характеристиками, минуя стадию восстановления химического состава. В простейшем виде такая взаимосвязь может быть представлена в виде линейной комбинации коэффициентов поглощения бензина на различных длинах волн излучения. Физическая основа данной взаимосвязи обусловлена тем фактом, что спектр поглощения бензина однозначно определяется его химическим составом, который в свою очередь определяет детонационные свойства нефтепродукта. Следовательно, коэффициенту поглощения бензина на какой-либо определенной длине волны излучения соответствует численный коэффициент, совокупно отражающий влияние химических компонент бензина на уменьшение или увеличение октанового числа топлива. В основе линейного регрессионного анализа спектральных данных лежит предположение о том, что октановое число образца бензина может быть с определенной точностью представлено в виде

$$y_i = a_0 + \sum_{j=1}^k a_j x_{ij}, \quad (1)$$

где индекс i обозначает номер образца бензина, y_i — вычисленное (предсказанное) значение октанового числа i -образца бензина, a_j — коэффициенты линейной регрессии, x_{ij} — коэффициенты поглощения i -образца бензина на длинах волн излучения λ_j .

Регрессионный коэффициент a_j отражает степень влияния химических компонент, обуславливающих поглощение на длине волны λ_j на уменьшение или увеличение октанового числа бензина. В данной модели предполагается, что для всех образцов бензинов набор коэффициентов a_j является одинаковым. Это предположение отражает тот факт, что бензины, являясь нефтепродуктами, близкими по химическому составу, имеют общие закономерности, связывающие спектр поглощения и детонационные свойства топлива. Таким образом, для определения октанового числа бензина по спектру поглощения необходимо определить набор численных значений регрессионных коэффициентов a_j .

Вычисление регрессионных коэффициентов реализуется в несколько этапов. На первом этапе создается

набор различных образцов бензинов с известными (лабораторными) значениями октанового числа y_i^{lab} , где индекс i также обозначает номер образца. Далее, с помощью спектральной аппаратуры измеряются коэффициенты оптического поглощения α_i образцов бензинов на длинах волн λ_j в результате чего определяются коэффициенты x_{ij} . Наконец, определение численных значений a_j проводится по методу наименьших квадратов: осуществляется компьютерный поиск коэффициентов, при которых достигается минимальное значение среднеквадратического отклонения результатов регрессионного предсказания октанового числа от лабораторных значений, т.е. достигается минимум величины W

$$W^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{lab}} - y_i)^2, \quad (2)$$

где n — количество проб бензина, использованных в методе.

Очевидно, что для однозначного определения регрессионных коэффициентов a_j необходимо использовать число проб бензина, превышающее число длин волн λ_j , на которых измеряется поглощение бензинов. Вычисление коэффициентов a_j по методу наименьших квадратов в данной работе проводилось с использованием стандартных математических алгоритмов линейного регрессионного анализа [6]. После выполнения рассмотренного этапа калибровки и вычисления коэффициентов a_j становится возможным определение октанового числа тестируемого образца бензина по его спектру поглощения.

Экспериментальная установка

Измерение спектра бензина в целях контроля его характеристик наиболее эффективно осуществлять в ближнем ИК диапазоне в области $1 \mu\text{m}$, где наблюдаются спектральные пики поглощения (рис. 1) [2]. Как

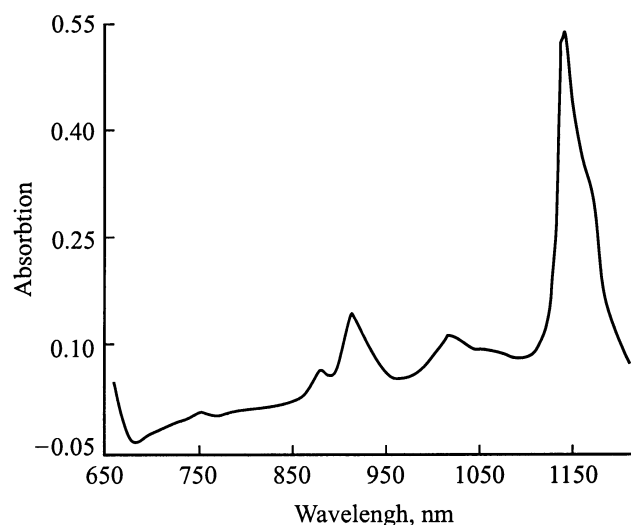


Рис. 1. Спектр поглощения бензина в ближнем ИК диапазоне в а.е.

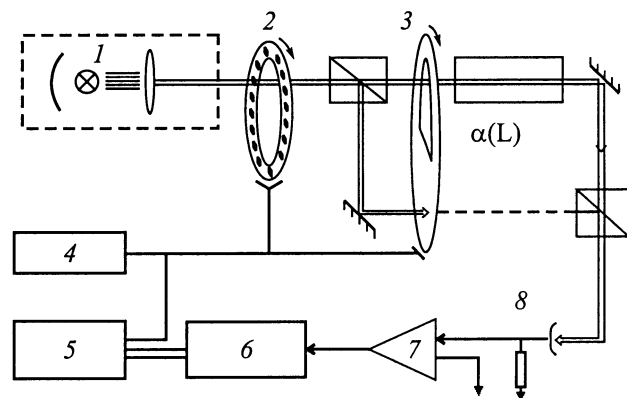


Рис. 2. Блок-схема анализатора спектра ближнего ИК диапазона: 1 — источник излучения, 2 — интерференционные фильтры, 3 — прерыватель-коммутатор, 4 — блок питания, 5 — ЭВМ, 6 — АЦП, 7 — усилитель, 8 — фотодиод.

будет показано далее, для вычисления октанового числа требуется измерение оптического поглощения бензина с точностью порядка 10^{-4} по оптической плотности [4]. Достижение такой точности оптических измерений с использованием тепловых источников излучения требует создания специальной спектральной аппаратуры, так как традиционные варианты решеточных спектрофотометров (например, СФ-6) не обеспечивают подобные технические характеристики.

Для контроля параметров бензина нами был разработан анализатор оптического спектра ближнего ИК диапазона, адаптированный для использования в качестве спектрального октаномера. Блок-схема прибора приведена на рис. 2. Данный вариант представляет собой разновидность двухлучевой конфигурации, в которой один из каналов является измерительным, а второй дает привязку к нулевому уровню оптического поглощения. Излучение теплового источника 1 формируется в узкий параллельный пучок, после чего поступает на управляемый во времени набор из 15 узкополосных (со спектральной шириной $\Delta\lambda \sim 10$ nm) интерференционных фильтров 2, обеспечивающих селекцию зондирующего излучения по спектральному диапазону длин волн. Далее через делитель оптической мощности после разведения пучка на два канала излучение поступает на оптический прерыватель-коммутатор 3, обеспечивающий устранение дрейфов в оптическом плече схемы на каждом цикле измерений. Уровень оптического поглощения бензина α в каждом участке спектра изменяется в помощью оптической кюветы длиной $L = 5$ см с исследуемым образцом бензина. В дальнейшем оба канала сводятся в единый пучок, падающий на чувствительную площадку кремниевого фотоприемника ФД. Сигнал поступает на схему электронной обработки, включающую в себя входной усилитель, аналого-цифровой преобразователь и процессор, реализующий обработку сигнала в цифровом

виде на основе алгоритма линейного многокомпонентного анализа.

Благодаря использованию представленной оптической схемы и цифровой обработки сигналов в микропроцессоре, в данном приборе была достигнута точность измерения оптической плотности анализируемого вещества на уровне $3 \cdot 10^{-5}$. При использовании кюветы для пробы бензина длиной 5 см соответствующая точность измерения коэффициента поглощения бензина на данном приборе составляет приблизительно $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Такую точность измерения можно считать практически предельной для оптических систем, основанных на тепловых источниках излучения, дальнейшее улучшение характеристик требует использования лазерных источников излучения.

Результаты и обсуждение

С помощью рассмотренной системы оптического анализа были исследованы образцы бензинов, характеризующихся различными значениями октанового числа для бензинов промышленных сортов А-92 и А-76, отличающихся технологией изготовления. Результаты анализа бензинов А-92 и А-76 представлены на рис. 3 и 4 соответственно, где горизонтальные оси соответствуют лабораторным значениям октанового числа, полученным с помощью измерительного стенда УИТ-85, а вертикальные оси отражают данные, полученные нами на разработанной системе в результате применения регрессионного алгоритма обработки спектральных данных. В табл. 1 приведены численные значения регрессионных коэффициентов a_j для соответствующих длин волн излучения.

Следует отметить, что детальный анализ значений полученных коэффициентов регрессии a_j невозможен из-за

Таблица 1. Значения регрессионных коэффициентов a_j для длин волн излучения λ

λ , nm	Номер коэффициента a_j	Значение коэффициента для бензина А-92	Значение коэффициента для бензина А-76
—	a_0	87	109
880	a_1	—223	283
890	a_2	164	460
905	a_3	—95	—315
916	a_4	170	—221
928	a_5	197	167
940	a_6	259	—223
952	a_7	—181	—121
964	a_8	—146	75
978	a_9	118	243
990	a_{10}	218	315
1000	a_{11}	—193	—219
1014	a_{12}	—267	139
1026	a_{13}	47	—72
1038	a_{14}	—101	104
1050	a_{15}	160	284

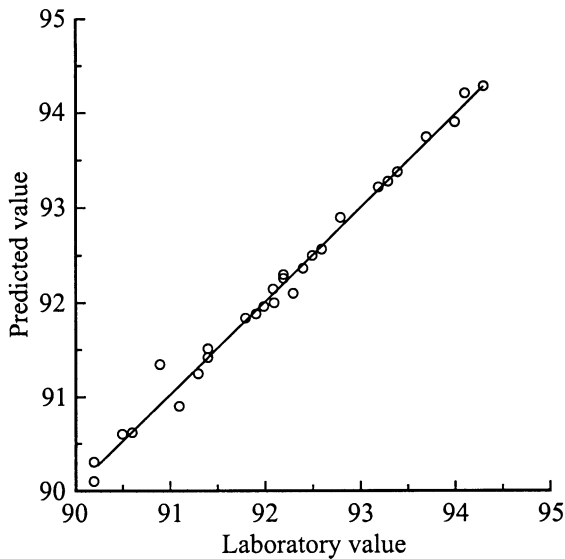


Рис. 3. Результаты расчета октанового числа бензина А-92.

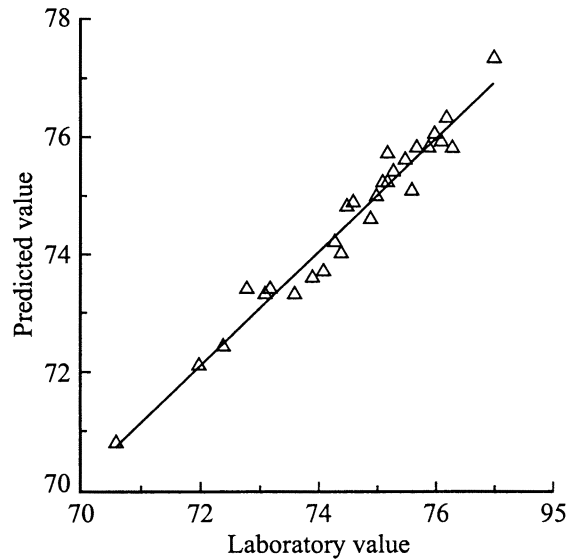


Рис. 4. Результаты расчета октанового числа бензина А-76.

сложного химического состава анализируемого топлива. Значения регрессионных коэффициентов отражают суммарное влияние многих химических компонент бензина (обладающих поглощением на соответствующих длинах волн) на процессы детонации топлива.

Проведенный анализ показывает, что на базе разработанной схемы оптического анализатора детонационных свойств топлива можно производить измерение октанового числа бензина со среднеквадратической ошибкой $W \approx 0.1$ для бензинов А-92 и $W \approx 0.3$ для топлива А-76. Различие в результатах для двух типов указанных нефтепродуктов может объясняться спецификой химических компонентных составов использованных бензинов. Бензины А-76 характеризуются большим разбросом химического состава по сравнению с бензинами А-92, и соответственно точность предсказания октанового числа химически более разнообразных нефтепродуктов А-76 меньше точности, полученной для химически более однородных бензинов А-92.

Выбор спектрального диапазона для наиболее эффективного определения октанового числа бензина должен осуществляться с учетом требований на точность измерения, ограничений на техническую сложность спектральной оптической системы, специфики химического состава анализируемого типа топлива и т.д. В реальных условиях в спектральном октанометре количество длин волн, на которых измеряется поглощение бензина, должно быть ограниченным, что прежде всего связано с необходимостью снижать техническую сложность измерительной системы. Одновременно ограничивается спектральный диапазон измерения или спектральное разрешение системы, так как измерение коэффициентов поглощения производится только на нескольких определенных длинах волн излучения. В связи с этим представляет интерес определение спектрального диапазона зондиру-

ющего излучения, оптимального для измерения распределения поглощения, т.е. обеспечивающего высокую точность предсказания октанового числа при использовании минимального количества длин волн в анализе спектров. Прежде всего необходимо отметить, что максимально возможное количество длин волн, на которых проводится регрессионный анализ, ограничено в силу ряда особенностей спектров поглощения бензинов. Как видно из характерного вида спектра поглощения бензина (рис. 1), спектральные пики в диапазоне 880–1050 nm и пик в диапазоне 1100–1200 nm отличаются по интенсивности в несколько раз, поэтому оптическая система может быть настроена для оптимального измерения поглощения бензина только для одного конкретного спектрального диапазона из двух указанных. В рассматриваемой системе для измерений спектров бензинов был выбран диапазон 880–1050 nm, более широкий по спектру и удобный для регистрации фотоприемником.

Максимально возможное количество длин волн излучения, для которых осуществляется регрессионный анализ, определяется соотношением между характерной шириной спектральных пиков поглощения $\Delta\lambda_p$ и спектральной шириной всего диапазона, выбранного для анализа. Очевидно, что для корректного измерения спектра поглощения необходимо, чтобы выполнялось условие $\Delta\lambda_p/\Delta\lambda_f > 1$, где $\Delta\lambda_f$ — спектральный интервал между длинами волн, на которых измеряется поглощение. Для спектров бензина характерно значение $\Delta\lambda_p \approx 20\text{--}30$ nm и соответственно для выполнения данного условия с определенным запасом приемлемым является спектральный интервал $\Delta\lambda_f \approx 10\text{--}15$ nm. В рассматриваемой схеме октанометра данное значение составляет $\Delta\lambda_f \approx 12$ nm и анализ бензина осуществляется на 15 длинах волн излучения. Как показали результаты проведенных исследований, измерение спектра бензи-

на на большем количестве длин волн не приводит к повышению информативности измерений, но в то же время значительно усложняет оптическую часть системы. Для упрощения спектральной системы представляет интерес оценка возможности уменьшения количества длин волн анализа, при котором сохраняется высокая точность предсказания октанового числа. С этой целью было исследовано предсказание октанового числа при использовании в регрессионном расчете уменьшенного количества длин волн анализа. Результаты исследования представлены на рис. 5. На графике для бензинов А-76 и А-92 показана зависимость среднеквадратической ошибки предсказания октанового числа W от числа длин волн анализа M при равномерном распределении измерительных каналов на весь спектральный диапазон анализа. Отметим, что такой способ уменьшения числа длин волн эквивалентен увеличению спектрального интервала $\Delta\lambda_f$. Как видно из графиков, практически предельная точность измерения достигается уже при анализе на 8 длинах волн излучения, при этом для бензинов А-92 достаточно высокая точность предсказания (лучше 0.2 единицы октанового числа) сохраняется при анализе на 5 длинах волн излучения.

Нами был проведен сравнительный анализ эффективности измерения октанового числа бензинов при использовании в регрессионном анализе спектральных коэффициентов поглощения на 5 длинах волн в диапазоне 890–940 nm, а также во всем диапазоне 880–1050 nm (в соответствии со значениями длин волн излучения, указанными в табл. 1. Результаты исследований приведены в табл. 2.

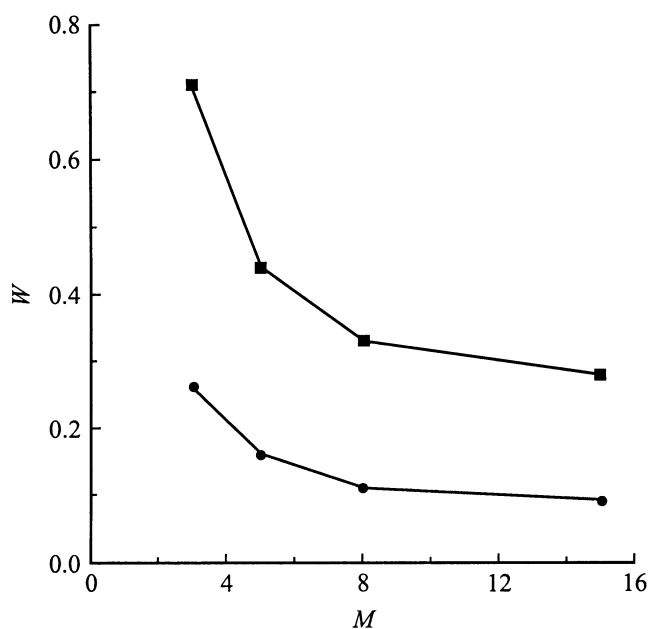


Рис. 5. Зависимость среднеквадратической ошибки определения октанового числа бензина W от количества длин волн анализа M для бензина А-76 (■) и А-92 (●).

Таблица 2. Среднеквадратическая ошибка предсказания октанового числа бензина W в зависимости от спектрального диапазона

Диапазон	Бензин А-76	Бензин А-92
880–1050 nm	$W = 0.28$	$W = 0.09$
890–940 nm	$W = 0.49$	$W = 0.18$

Как следует из представленных данных, в спектральном диапазоне 890–950 nm для бензинов А-76 и А-92 погрешность определения октанового числа несколько больше, чем при анализе 5 длин волн излучения, разнесенных равномерно во всем спектральном диапазоне.

Таким образом, количество длин волн анализа должно определяться в каждой конкретной задаче в зависимости от специфики нефтепродукта и требований на точность предсказания параметра бензина. Отметим, что для решения достаточно важной прикладной проблемы — контроля качества высокооктанового бензина А-92 с погрешностью, не превышающей 0.2–0.3 единиц октанового числа, достаточным количеством каналов для оптимального анализа (с учетом минимизации технической сложности прибора) является набор из 5 длин волн излучения, которые могут быть выбраны в коротковолновой области рассматриваемого спектрального диапазона.

Этот вывод позволяет реализовать лазерный анализатор нефтепродуктов на основе небольшого набора инжекционных лазеров определенного спектрального диапазона. Отметим, что интерес к лазерным вариантам спектральных октанометров обусловлен возможностью достижения высоких технических характеристик лазерных приборов (точность измерения, компактность и т.д.) [7,8]. Следует также учесть преимущества лазерных систем для дистанционного контроля параметров нефтепродуктов в условиях производства благодаря использованию волоконно-оптических элементов, которые эффективно согласуются с инжекционными лазерами.

В целом перспективным с точки зрения оптимизации характеристик оптической системы является спектральный диапазон 890–940 nm, который соответствует коротковолновому пику поглощения бензина. Именно в данном диапазоне возможно изготовление технологичных инжекционных лазеров, которые рассматриваются нами в качестве перспективных источников излучения для создания новых вариантов оптических анализаторов бензинов. В частности, представляется перспективным использование инжекционных лазеров на квантовых ямах, технология изготовления которых позволяет осуществить перекрытие указанного спектрального диапазона набором излучателей на структурах InGaAs и AlGaAs [9,10]. Кроме того, в качестве эффективных и технологичных источников излучения для спектральных анализаторов могут рассматриваться также и суперлюминисцентные диоды (светодиоды), спектр излучения которых соответствует приведенным выше значениям $\Delta\lambda_p$.

Тем не менее в настоящий момент существуют определенные технологические сложности при изготовлении полупроводниковых лазерных кристаллов с необходимыми спектральными параметрами, что создает технические проблемы на пути экспериментальной реализации подобных лазерных систем. Однако быстрый прогресс в технологии полупроводниковых материалов позволяет надеяться на появление необходимой элементной базы уже в ближайшем будущем, что позволит осуществить экспериментальную реализацию лазерного анализатора нефтепродуктов.

Для корректного измерения октанового числа кроме спектрального диапазона анализа принципиальное значение имеет точность измерения коэффициентов поглощения бензина. Погрешность в измерении коэффициента поглощения приводит к появлению ошибки в определении октанового числа при повторных измерениях характеристики одной и той же пробы бензина, т. е. ограничивает минимально реализуемую погрешность определения октанового числа бензина. Абсолютную погрешность в измерении октанового числа бензина ΔQ можно приближенно оценить из соотношения

$$\Delta Q \approx \left[\sum_{j=1}^k (a_j \Delta x_j)^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где Δx_j — абсолютная ошибка измерения коэффициента поглощения образца.

Будем предполагать, что на разных длинах волн излучения погрешности в измерении коэффициентов поглощения близки по значению. Как следует из результатов экспериментальных исследований, характерное значение численных коэффициентов a_j составляет ~ 100 – 300 (табл. 1). Число длин волн излучения k в экспериментальных условиях принимает значение от 5 до 15. В этом случае из соотношения (3) следует, что для измерения октанового числа бензина с точностью порядка 0.1 единицы и выше (которая требуется в перспективе в промышленности) соответствующая погрешность в измерении коэффициентов поглощения не должна превышать величины порядка 10^{-4} .

Приведенная здесь оценка подтверждается полученными нами результатами экспериментальных исследований. Как уже отмечалось, рассмотренный спектрометр с тепловым источником характеризуется погрешностью измерения коэффициента поглощения излучения для кюветы с длиной 5 см на уровне $3 \cdot 10^{-5}$. В такой схеме спектрометра экспериментальные значения для среднеквадратической повторяемости определения октанового числа бензина ΔQ составляла приблизительно 0.03 единицы октанового числа.

Заключение

Таким образом, рассмотренная в данной работе спектрально-селективная система позволяет на основе многокомпонентного регрессионного анализа с высокой

точностью определять октановые числа бензинов. Проведенное нами исследование позволило определить основные факторы, влияющие на результирующую точность измерения октанового числа.

Отметим, что возможности рассмотренного метода спектроскопии не ограничиваются областью анализа бензинов. Дополнительным преимуществом рассматриваемой методики анализа является возможность расширения потенциального перечня исследуемых веществ практически на весь класс нефтепродуктов, обладающих оптическим поглощением в ближнем ИК диапазоне. Однако детальное рассмотрение применения спектральных систем для определения других физико-химических параметров конденсированных сред возможно только для конкретно сформулированных аналитических задач с учетом специфики исследуемых образцов и их спектральных характеристик. В заключение отметим, что результаты проведенных исследований и разработанная оптическая система позволяют уже на основе полученных результатов контролировать детонационные параметры топлива и могут послужить основой для дальнейшего развития спектральных методов экспресс-анализа.

Список литературы

- [1] Kelly J.J., Berlow C.H., Jinguji T.M., Callis J.B. // *Analytical Chemistry*. 1989. Vol. 61. N 4. P. 313–320.
- [2] Kelly J.J., Callis J.B. // *Analytical Chemistry*. 1990. Vol. 62. N 4. P. 1444–1451.
- [3] Королев В.Н., Маругин А.В. // Труды науч. конф. по радиофизике, посвященной 80-летию Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Нижний Новгород, 1998. С. 20.
- [4] Андронов А.А., Кольцов Ю.В., Королев В.Н., Маругин А.В. // Тез. докл. 3 Всероссийской научно-технической конф. "Методы и средства измерений физических величин". Нижний Новгород, 1998. Ч. 8. С. 28.
- [5] Кольцов В.Ю., Королев В.Н., Кусакин С.А. Патент на изобретение. № 2094776 от 27.10.1997.
- [6] Себер Д. Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. 342 с.
- [7] Wittgrafe F., Hoogerland M., Woerdman J. // *Means. Sci. Technol.* 1991. Vol. 2. P. 304–306.
- [8] Королев В.Н., Маругин А.В., Харчев А.В., Цареградский В.Б. // *ЖТФ*. 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 38–44.
- [9] Arakawa Y., Yariv A. // *IEEE J. Quantum Electron.* 1985. Vol. QE-21. N 10. P. 1666–1674.
- [10] Viappiani C., Rivera G. // *Means. Sci. Technol.* 1990. Vol. 1. P. 1257–1264.