

分类号 TE626.21

学 号 133040039

密 级

西安石油大学

Xi'an Shiyou University

非全日制专业学位

硕士学位论文



题 目	长庆石化汽油辛烷值的数学建模法 计算研究
作 者 姓 名	杨 苗
导师姓名、职称	张智平 教授 周 嘉 高级工程师
专 业 学 位 领 域	石油与天然气工程
提 交 论 文 日 期	2015年 12月25日

学位论文创新性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果；也不包含为获得西安石油大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名： 杨苗

日期： 2015. 12. 28

学位论文使用授权的说明

本人完全了解西安石油大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属西安石油大学。学校享有以任何方法发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为西安石油大学。

论文作者签名： 杨苗

日期： 2015. 12. 28

导 师 签名： 叶智文

日期： 2015. 12. 28

• 注：如本论文涉密，请在授权说明中指出（含解密年限等）。

论文题目：长庆石化汽油辛烷值的数学建模法计算研究

专 业：石油与天然气工程

硕 士 生：杨 苗(签名)_____

指导教师：张智平(签名)_____

周 嘉(签名)_____

摘 要

辛烷值是衡量汽油在气缸内抗爆震燃烧能力的一种数字表示,其值高表示抗爆性好。根据辛烷值的不同,汽油产品可分为 89#、90#、92#、93#等牌号。汽油中辛烷值的大小不仅关系到出厂产品的质量,同时也与汽油中间产品的控制、成品油的调合等方面都有关系。因此,在过程生产和油品调和过程中,快速准确的测定汽油的辛烷值,是控制汽油质量的重要手段。目前,我国辛烷值的标准测定方法是 GB /T 5487—1995《汽油辛烷值测定法(研究法)》,该方法所采用的测定仪器是美国 ASTM 公司的 CFR 辛烷值测定仪。尽管该标准在测定辛烷值方面具有灵敏度高、准确度好等特点,但该过程中使用的仪器价格昂贵、维护成本高、样品处理过程繁琐、测定时间长,不能为汽油加工过程及时提供有效参数,为此有必要寻找一种简便、高效的汽油中辛烷值的测试方法。

目前国内外关于辛烷值快速检测的研究很多,其中气相色谱法由于其操作简便、污染较小受到大家的青睐,但是由于汽油中单体烃组分较多,样品分析时间较长,其使用受到制约。本论文利用一种快速气相色谱法对长庆石化汽油产品的辛烷值进行测定,将分析时间缩短到30分钟。该过程首先利用气相色谱法对长庆石化重整汽油(研究法辛烷值在92.2~95.6之间)进行分离,对单体烃组分定性、定量,获得样品中单体烃组成报告。根据汽油的组成与辛烷值的相关性,将单体烃按碳数和结构划分为37个组分,将其设为自变量,用辛烷值测定仪测得该样品的辛烷值,并将其设为因变量,用偏最小二乘法进行线性回归,建立数学模型的回归公式。最后通过对该回归公式的重复性和准确性进行验证,证明此回归公式可以准确、可靠的计算出长庆石化重整汽油的辛烷值,能够为生产操作的调整、成品汽油的调合及时准确的提供分析数据。

关键词：气相色谱 研究法辛烷值 偏最小二乘法 线性回归 数学建模

**Subject: Mathematical Modeling Calculation of Octane Number in the Gasoline from
Changqing Petrochemical Company**

Speciality: Oil and gas engineering

Name: Yang Miao (signature)_____

Instructor: Zhang Zhiping (signature)_____

Zhou Jia (signature)_____

ABSTRACT

Octane-number of gasoline products is a standard measure of the performance of an engine or aviation fuel, which plays a key role in distinguishing different grades of gasolines. Changqing Petroleum-Chemical Company is a type of fuel refiners whose products can be divided into No. 89, No. 90, No. 92, and No. 93 on the basis of the octane-number of gasoline products. The magnitude of octane-number is not only related to the quality of the final fuel products, but also related to the intermediates in production of gasoline products. Therefore, it is significant to rapidly and precisely measure the octane-number in gasolines. Currently, GB /T 5487-1995 method is the standard to measure octane-number, and the used equipment is from ASTM Company in United States. Although this method has the characteristics of high sensitivity and high accuracy, the cost of the instrument and maintainance fee is pretty high, as well as tedious sample preparation, which is favorable to the rapid determination of octane-number. So it is desirable to develop some high-efficiency and low-cost methods to measure the value.

At present, there are many researches about the rapid detection of octane-number at home and abroad, of which the gas chromatographic method is favored by people because of its simple operation, less pollution; however, its use is restricted because of too many monomer hydrocarbon components and long sample analysis time. In the study, a fast gas chromatographic method is used to determine octane number in gasoline product of Changqing Petrochemical, which shortens the analysis time to 30 minutes. In this process, first, use gas chromatographic method to separate reformed gasoline (The octane-number of research method is between 95.6 and 92.2) of Changqing Petrochemical and obtain, monomer hydrocarbon through qualitative and quantitative analysis of monomer hydrocarbon, forming the report. According to the correlation between the composition of gasoline and octane number, the individual hydrocarbons are divided into 37 groups according to the number and structure of carbon, setting it as an independent variable to measure the octane number of the

sample by octane number detector and setting it as a dependent variable, carrying out linear regression with partial least squares method, establishing the regression formula of mathematical model. Finally, the repeatability and accuracy of the regression formula are verified and it can accurately and reliably calculate the reformed gasoline octane number of Changqing Petrochemical, providing the analysis data for the adjustment of the production operation and the blending of finished gasoline in a timely and accurate manner.

Keywords: Gas chromatography; Octane number; Partial least squares method; Linear regression; Mathematical model

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景、目的及意义	1
1.2 国内外研究进展	3
1.2.1 基团拟合模型	4
1.2.2 光谱数据模型	4
1.2.3 理化指标拟合模型	5
1.2.4 新型检测方法在使用中的问题及展望	5
1.3 本文主要研究内容	6
第二章 气相色谱法分析汽油中的单体烃组分	8
2.1 气相色谱仪对单体烃组分的定性	8
2.1.1 气相色谱原理	8
2.1.2 单体烃组分定性	9
2.2 气相色谱仪对单体烃组分的定量	11
2.2.1 外标定量法	11
2.2.2 内标定量法	11
2.2.3 校正归一化定量法	11
2.3 气相色谱仪的配置和特性参数	12
2.3.1 气相色谱仪的工作原理	12
2.3.2 气相色谱仪的配置和特性参数	13
2.3.4 汽油组成分析报告	14
第三章 实验分析	19
3.1 辛烷值与单体烃的关系	19
3.2 重整汽油组分分析	20
3.3 数学计算方法	21
3.3.1 多元线性回归	21
3.3.2 偏最小二乘法 (PLS)	21
3.4 辛烷值的测定	22
3.5 实验数据	23
第四章 数据分析及计算	31
4.1 PLS1 计算过程	31
4.2 主成分分析	33
4.3 线性回归	34
第五章 数学模型的验证	36

5.1 准确性验证	36
5.2 重复性验证	37
第六章 结论.....	38
致 谢.....	39
参考文献.....	40
攻读学位期间发表的论文.....	43

第一章 绪论

1.1 研究背景、目的及意义

汽油是经过原油分馏或重质馏分裂化的方法生产，是世界上产量最大的石油产品之一，也是全球用量最大的轻质石油产品，主要被用作汽车发动机燃料。近年来，随着经济的发展，全球汽车保有量逐年增加，汽油的消费量也基本呈现稳步增长的态势（见表 1-1）。

表 1-1 2001 年-2009 年世界汽油消费量变化^[1-3]

单位：万桶/日

	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2007 年	2008 年	2009 年	年增长 率，%
世界炼油能力	8117	8188	8205	8241	8513	8518	8531	8560	8722	0.9
汽油消费量	1996	2032	2066	2123	2149	2185	2209	2196	2220	1.4

随着我国社会经济的持续发展，汽车保有量快速增加，汽油消费呈现了快速增长的态势。近 10 年来，汽油消费以年均 13.4% 的速度增长，由 2002 年的 2464 万吨 增加到 2012 年的 8684 万吨，其中 85% 以上的汽油用于机动车消费（具体统计数据见表 1-2）^[4]。2014 年我国汽油年消费 9460 万吨，同比增长 8.3%，连续 3 年保持 8% 以上的增长。据专家预测，我国汽车保有量将会在 2030 年达到峰值，届时汽油消费增长将会趋于缓和^[5]。

表 1-2 2000-2012 年中国汽油消费统计表

年份	GDP		汽车保有量		汽油消费	
	总值（亿元）	同比增长（%）	总量（万辆）	同比增长（%）	消费总量（万 t）	同比增长（%）
2000	99215	8.0	1608.9	10.7	3505	3.7
2001	109655	7.5	1802.0	12.0	3598	2.6
2002	120333	8.3	2053.2	13.9	3750	4.2
2003	135823	9.5	2382.9	16.1	4072	8.6
2004	159878	10.1	2693.7	13.0	4696	15.3
2005	183085	10.4	3159.7	17.3	4853	3.4
2006	209407	11.6	3697.4	17.0	5242	8.0
2007	246619	11.9	4358.4	17.9	5519	5.3
2008	300670	9.0	5099.6	17.0	6146	11.4
2009	335353	8.7	6280.6	23.2	6173	0.4
2010	397983	10.3	7801.8	24.2	6886	11.6
2011	471564	9.2	9356.3	19.9	7738	12.4
2012	519322	7.8	10944.0	16.9	8684	12.2

与此同时，2014 年我国原油产量为 2.1 亿吨，净增长 138 万吨，同比增长 0.7%，

连续5年保持在2亿吨以上,国内主力油田产量保持稳定。2015年国内原油产能与2014年相比略有提升,预计2016年国内原油产能将保持基本稳定。因为国内原油需求量的增加,近年来我国原油进口量不断增加,2014年我国原油进口量为3.1亿吨,同比增长9.5%,远高于2013年同期3.2%的增幅。相比2014年国内原油产量的2.1亿吨,我国原油对外依存度达到59.5%^[6]。

随着能源的日益紧缺,提高汽油机的热效率,改善其经济性迫在眉睫。提高汽油机的压缩比能够有效的提高其热效率,但同时也会对燃料的抗爆震性能提出更高的要求,即汽油的辛烷值也要相应的提高。辛烷值是表示汽油燃料抗爆震性能的条件单位,是汽油最重要的控制指标。在标准试验条件下,试验燃料与标准燃料混合液的爆震相等时,标准燃料中异辛烷含量的体积百分数,即表示该试验燃料的辛烷值。汽油的辛烷值是一个国家炼油工业水平和车辆制造水平的综合反应。

辛烷值是评价汽油品质的一个重要指标,用于衡量汽油抗爆性能的好坏。按照试验方法的不同,辛烷值分为研究法辛烷值(RON)和马达法辛烷值(MON)。汽油的辛烷值与汽油的组分有关,如果汽油中高辛烷值的组分含量越多,则汽油的辛烷值越高。对于烃类燃料,芳烃燃料辛烷值最大,烯烃燃料次之,烷烃燃料最小。日本清洁空气项目(JCAP)研究结果表明,提高辛烷值,并同时提高发动机压缩比,可降低油耗3%~4%^[7]。

汽油机的热效率与其压缩比有直接的关系,随着压缩比的提高,发动机的燃料比消耗率降低功率增加,经济性也会提高,因而人们总希望应用有较高压缩比的内燃机。内燃机的压缩比受到所使用的汽油燃料抗爆性的制约。如果汽油的辛烷值过低,汽油发动机在动转时会产生一种所谓的爆震现象。这时气缸会发出敲击声,燃烧室温度猛增,排气冒黑烟,不仅大大降低了汽油机的热效率,严重时还会引起缸头、活塞、活塞环的损坏和缸体过高的磨损。如果燃料的抗爆性很好,即使使用高压压缩比的发动机也不会发生爆震,所以一个发动机的耐用年限,功率和燃料经济性取决于是否选用具有合适辛烷值的汽油^[8]。

目前国内对汽油辛烷值的认识存在误区,认为辛烷值越高,发动机的动力性和经济性越好,排放污染越低。国外曾对这一问题做过不少研究,一些研究表明,燃用辛烷值高于发动机要求的汽油,不但对发动机没有益处,反而使发动机在部分负荷时的燃油消耗率增加^[9]。另外,从炼油工业来看,辛烷值越高,产能率(每吨原油所能生产出的成品油比率)越低,这对日益紧迫的能源问题也有十分重要的影响。因此关于汽油辛烷值的要求,要作综合的技术经济比较,才能得出合理的结论。美国近年研究认为,最经济点为研究法辛烷值99。与之相适应的发动机压缩比为9.2左右。当研究法辛烷值在100以上,燃料生产的能耗增加,总的能源利用率反而下降,研究法辛烷值低于88时,则在使用上造成浪费^[10]。当然,这只是美国学者所得出的结论,最经济点会随着各国国情的不同而不同。我国在80年代生产过70号汽油。90年代后,随着汽车工业的发展,汽油的标号才逐步与世界接轨。对于炼油厂来说,辛烷值也意味着利润。不同辛烷值的产品,其

价格差距很大。

长庆石化公司作为一个燃料型炼厂，主要产品为柴油、汽油、煤油等燃料型产品。生产的汽油产品有 90#、93#车用汽油（IV），89#、92#、95#车用汽油（V），以及 90#、93#车用乙醇调和组分油等。其中的 89#、90#、92#、93#等是汽油的牌号，即汽油辛烷值，是汽油产品最主要的指标。因此，快速准确的测定汽油辛烷值，不仅关系着公司出厂产品的质量，还对中间产品的控制，成品油调合等起到至关重要的作用。

辛烷值的测定，是炼油厂生产车用汽油，区别牌号，控制质量的主要手段。它是指导生产工艺，调和工艺，确定生产方案的可靠依据。一种新型汽车，选用车用燃料，最重要的指标就是辛烷值。什么等级的车，用什么等级的辛烷值汽油。做到燃料与车辆匹配，达到合理利用，才能取得高的经济效益。

辛烷值的测定，广泛的指导着炼油生产、设计、调合、输出、贸易、交通等部门，目前不止科研单位，燃料油生产厂有辛烷值测定，在汽车制造、交通、商业、出口商检等部门也都建立了辛烷值的检验方法。辛烷值的测定已经成为许多部门和单位检测燃料质量的重要手段和必不可少的工具。因此，在辛烷值测定中如何快速准确，既能够及时满足装置生产的需要，又减少误差，不让不合格的产品流入市场，也不会因为测量误差而造成公司经济指标的浪费，变得至关重要。

目前我国辛烷值的标准测定方法是 GB/T 5487—1995《汽油辛烷值测定法（研究法）》，所使用的测定仪器是美国 ASTM 公司的 CFR 辛烷值测定仪。CFR 辛烷值机是全尺寸点燃式可变压缩比的单缸发动机，是一台标准的、可连续精确改变压缩比的单缸汽油内燃机，通过比较在标准状况下汽油样品与标准燃料燃烧时爆震强度的大小来确定汽油样品辛烷值的大小^[11]。

CFR 辛烷值测定仪价格昂贵（一台辛烷值测定仪价格在 500 万左右），体积庞大，重约 3 吨，其测定方法复杂、测定时间长、不能为工艺生产及时提供操作依据。另外仪器维护困难、消耗较大、在分析过程中所产生的烟气对环境有危害，所以有必要寻找一种简便、高效、可靠且环保的分析方法。

1.2 国内外研究进展

目前除标准方法外国内外陆续出现了一些新的辛烷值测定方法，如介电常数法、近红外光谱法、核磁共振法、气相色谱法等，从测试原理上可以分为三类：（1）在研究汽油各组分或基团对辛烷值贡献的基础上，建立汽油辛烷值和汽油各组分或基团之间的拟合模型，如气相色谱法；（2）以化学计量学为基础，利用物理性检测数据建立汽油辛烷值的数学模型，如近红外光谱法、核磁共振法等；（3）利用汽油的其他理化参数，发现其与汽油辛烷值的关系，建立关系式，从而计算出辛烷值^[12]。

1.2.1 基团拟合模型

在研究汽油各组分或基团对辛烷值贡献的基础上, 建立汽油辛烷值和汽油各组分或基团之间的拟合模型, 如气相色谱法、拓扑指数法等。1967 年 Jenkins 将气相色谱组成分析用于辛烷值的测定^[13], 1984 年梁汉昌等用毛细管气相色谱法测定了胜利油田汽油的辛烷值^[14]。1988 年程桂珍等提出了用高分辨气相色谱法测定汽油辛烷值^[15]。1999 年, 张承聪等人将国内外普遍采用的 31 组分组改缩至 21 组, 将分析时间减少至 35 分钟, 实现了用高分辨色谱对汽油辛烷值的快速测定^[16]。同样是 1999 年, 李为民等将毛细管色谱分析结果与人工神经网络方法结合起来用于汽油辛烷值的预测^[17], 与常用的线性回归数学模型法相比, 其预测结果有了很大的改善。

拓扑指数被用于辛烷值的预测, 如路径数和中心指数、子图计数集 SCS (Subgraph Count Set)、TAU 指数、结构排序法等。这些指数定性描述了分子结构与辛烷值之间的关系, 但定量预测却不令人满意。1997 年, 王宁等提出了一种采用基团组成和拓扑指数分别描述分子的化学组成和结构信息^[18], 进而预测烷烃辛烷值的方法。应用该方法分别对烷烃的马达法辛烷值 (MON) 和研究法辛烷值 (RON) 进行关联, 获得了相关性良好的线性关系式。

1.2.2 光谱数据模型

在化学计量学的支持下, 利用汽油的物理检测数据 (主要是光谱数据) 建立汽油辛烷值的预测模型, 如红外光谱法、核磁共振波谱法、拉曼光谱法等。红外光谱法的原理是利用汽油中各种烃类对应到红外光谱上的特征吸收: 骨架振动, 伸缩振动等, 红外光谱一般分为两个区域: 指纹区 ($700 \sim 1200\text{cm}^{-1}$), 对应 C—H 振动吸收的二倍频或多倍频; 长波红外光谱区 ($1100 \sim 2500\text{cm}^{-1}$), 对应 C—H 振动吸收的一倍频和组频。将汽油中各组分的 C—H 键伸缩振动的倍频吸收数据与辛烷值机测定的辛烷值数据关联起来, 并通过化学计量方法建立数学模型, 然后将未知样品的近红外光谱数据代入模型中, 即可计算出其相应的辛烷值。1999 年曹动等^[19], 在高精度分光光度计上测得 12 个汽油标准样品和 4 个未知样品的近红外区 ($700 \sim 2500\text{cm}^{-1}$) 吸收光谱, 建立多元统计分析模型, 用逐步回归法和偏最小二乘法对模型进行校准, 对汽油的辛烷值进行了测定, 分析结果取得了较高的精度。2001 年, 史月华等^[20]将主成分回归残差神经网络校正算法用于近红外光谱预测汽油辛烷值的模型校正, 该方法结合了主成分回归算法 (PC), 与经典的线性校正算法 (PLS), 以及非线性 PLS 等相用比, 预测能力有明显的改善。

核磁共振波谱法测定汽油的辛烷值该方法与近红外光谱法测量辛烷值方法类似, 都是通过化学计量数据关联, 间接测定。首先我们可以测出汽油¹H NMR 谱, 其中从谱图上我们可以得到测定的汽油中芳烃、烯烃和烷烃的氢的百分比, 再由线性回归方程求出研

究法辛烷值 (RON) 以及马达法辛烷值 (MON)。该方法的优点是实验步骤少; 所需要的样品量较少, 一般0.1~0.5 mL 样品即可; 需要时间非常短, 一个样品仅需要2 ~ 3min, 如果核磁共振是与PC 机相连, 通过软件进行自动积分, 加上所有的步骤, 整个过程也仅需耗时10min; 用该方法测定汽油辛烷值, 还有一个显著的优势是能得到其他方法得不到的产品的支化度。支化度既能反映链长度, 同时也反映了链的支化程度。并且重复性很好。在1995年陆兴军^[21]等对商品汽油进行¹H核磁共振谱(NMR)测试, 得出了有NMR谱参数计算研究辛烷值(RON)的式子, 同时对含铅, 含MTBE汽油中Pb, MTBE对辛烷值(RON)的贡献也进行了计算。

拉曼光谱是分子的散射光谱, 它是1928年印度物理学家Cvrmana发现的。拉曼光谱分析法是一种间接分析技术, 它是用统计的方法在样品待测属性值与拉曼光谱数据之间建立一个关联模型(或称校正模型, Cailbratino Mdeel)。因此在对未知样品进行分析之前需要搜集一批用于建立关联模型的训练样品(或称校正样品, Cailbratino Smaples), 获得用拉曼光谱仪器测得的样品光谱数据和用常规方法测得的属性数据。在1991年Clarke用喇曼光谱法进行了汽油辛烷值的测量^[22], 但由于其实施过程复杂繁琐、分析周期长、费用高, 不利于推广。

1.2.3 理化指标拟合模型

利用汽油的其他理化指标, 建立一个或多个指标与汽油辛烷值之间的拟合关系式。汽油的组成成分非常复杂, 它与原油的产地, 加工工艺及汽油的调和都有和大的关系。汽油辛烷值主要取决于汽油烃类的组成和烃分子的化学结构。组成汽油的烃类主要是含5 ~ 10个C的烷烃, 烯烃, 环烷烃和芳香烃, 每种组分的辛烷值是不同的。研究表明, 饱和芳香烃和环烷烃的辛烷值和介电常数有一个大致的关系, 辛烷值越大, 介电常数也越大。因此, 利用传感器测定汽油的介电常数, 即可得到汽油的辛烷值。2000年, 金海龙和赵湛^[23-24]等用C/F变换器和分频电路检测汽油的电容值, 通过大量数据拟和出电容值和辛烷值的线性函数(用最小二乘法拟和), 计算出汽油的辛烷值。该方法简单, 快捷, 成本低, 但存在无法测量汽油中加入的有机溶质的缺陷。

1985 年依. 阿. 列文等^[25]研究了汽油的下列 12 项主要质量指标: 初馏点和干点, 10%, 50%, 90%馏出温度, 辛烷值, 饱和蒸汽压、密度、含硫量, 烷烃含量, 环烷烃含量, 芳香烃含量。成对的相关系数的分析证明: 在辛烷值与馏分组成, 饱和蒸汽压, 密度指标之间有着本质上的相互联系, 并由此得出了辛烷值与馏出温度及密度的关系式, 从而实现了用理化指标来计算直馏汽油的辛烷值。

1.2.4 新型检测方法在使用中的问题及展望

尽管目前对辛烷值的新型检测方法有着多方面的研究, 也取得了一定的进展, 但是真正投用于实际生产的少之又少。究其原因主要有以下两点: 其一, 大多数的新型检测

方法都需要进行大量的数据积累,建立适用的数学模型。然而对于汽油产品来说,不同原料来源,不同的生产工艺,其组成相差很大,因此所建立的数学模型也会不同。如果使用同一种数学模型,所测定出来的数据将会产生较大的误差。其二,目前国家认可的标准检测方法仍然是 GB /T 5487—1995《汽油辛烷值测定法(研究法)》,因此在成品检验中其他方法是不被认可也是不能取代的,这也造成了炼油厂的辛烷值检测方法仍然为 CFR 辛烷值机检测。

虽然新型检测方法在使用中一时很难取得较大的突破,但是它们快速高效的优点让越来越多的人看到,一些新的检测手段逐渐被应用于过程分析和汽油调合中来。长庆石化公司作为一个燃料型炼厂,汽油是其主要产品,随着气相色谱在石化行业越来越广泛的应用,长庆石化公司于 2007 年购进了两台汽油馏程色谱仪,也是通过测定汽油组成来间接测定汽油馏程的,虽然只能用于中间检测,但是已经节约了大量的人力物力。如果将此方法应用于出口汽油辛烷值测定上,将大大降低辛烷值机的使用频率,减少维护费用,缩短中间产品的辛烷值检测时间,提高生产装置的生产效率。

1.3 本文主要研究内容

本文主要针对长庆石化重整汽油的辛烷值进行研究,用气相色谱法分析该汽油的组成,针对其组成特点,建立辛烷值预测模型,最后再进行验证。通过此方法建立属于长庆石化重整汽油的辛烷值预测模型,提高辛烷值测定的时效性,为生产装置提供可靠的数据,也为以后长庆石化汽油调合组分的辛烷值测定提供新的思路。本文主要研究内容:

(1) 气相色谱法在长庆石化汽油分析中的研究

通过对气相色谱在测定汽油组成方面优点的分析,以及气相色谱仪在长庆石化质检部的使用情况,选择适用的快速气相色谱仪,并对气相色谱仪的定性定量方法进行详细研究,对下阶段的数据整理和模型建立提供依据。

(2) 辛烷值预测模型的分析研究

通过查找文献资料,分析辛烷值与单体烃结构之间的关系,并据此对汽油单体烃报告进行数据分析,将单体烃由原来的单个组分依据其结构进行分组,初步减少自变量数量。通过对多元回归问题的探讨,确定用偏最小二乘法对分析数据进行数学计算。

(3) 实验及数据收集

详细介绍实验所用的仪器设备及其操作条件,每隔 24 小时或装置生产出现波动时采取重整装置汽油样品,并进行色谱分析和辛烷值检测,根据前面所述的分组依据对单体烃进行分析,并将数据进行整理。

(4) 建立数据分析及数学模型

对收集到的实验数据进行数学分析,首先进行主成分分析,减少自变量数量,然后进行线性回归计算线性相关系数,最后计算得到线性回归系数,建立适用于长庆石化重整汽油的辛烷值预测模型。

(5) 数学模型的验证

重新采取不同时段的重整汽油样品，用气相色谱进行分析，并对单体烃报告进行分析，确定自变量，代入已经建立的数学模型中，计算该样品的辛烷值，对已建立的数学进行重复性和再现性的验证，分析其可靠性。

第二章 气相色谱法分析汽油中的单体烃组分

气相色谱法是一种非常成熟的分析方法,现阶段广泛应用于石油化工行业,特别是炼油行业。目前长庆石化中心化验室就拥有 30 多台气相色谱仪,占总仪器数的 20%左右。符合实验要求的气相色谱仪有 3 台,一台 6850 用于测定汽油馏程,测定时间为 7 分钟;一台 3420 用于测定单体烃组成,测定时间为 40 分钟;一台 M3 用于测定汽油族组成,测定时间 75 分钟。为了提高分析速率,本文选择 6850 分析汽油中的单体烃组成。本章节根据该气相色谱仪结合气相色谱法现阶段的研究成果,详细阐述了 6850 气相色谱仪的工作原理,以及如何对组分进行定性定量分析。

2.1 气相色谱仪对单体烃组分的定性

2.1.1 气相色谱原理

本世纪初,俄国植物学家茨维特创立了色谱法。1952 年英国生物化学家 Martin 等人在研究液液分配色谱的基础上创立了气相色谱法 (GC)^[26],它是一种极有效的分离方法,可分析和分离复杂的多组分混合物。目前由于使用了高效能的色谱柱,高灵敏度的检测器及微处理机,使得气相色谱法成为一种分析速度快、灵敏度高、损耗低、应用范围广的分析方法。现在气相色谱法已广泛应用于化工、石油、生物化学、医药卫生、环境保护、食品检验、法医检验、农业等各个领域,成为一种非常有效的检测手段。

色谱法是一种物理的分离方法,它包括两个核心技术(1)分离技术,(2)检测技术。

气相色谱 (GC) 是基于时间差别的分离技术,将气化的混合物或气体通过含有某种物质的管,基于管中物质对不同化合物的保留性能不同,而得到分离。这样就是基于时间的差别对化合物进行分离,样品经过检测器以后被记录的就是色谱图^[27]。

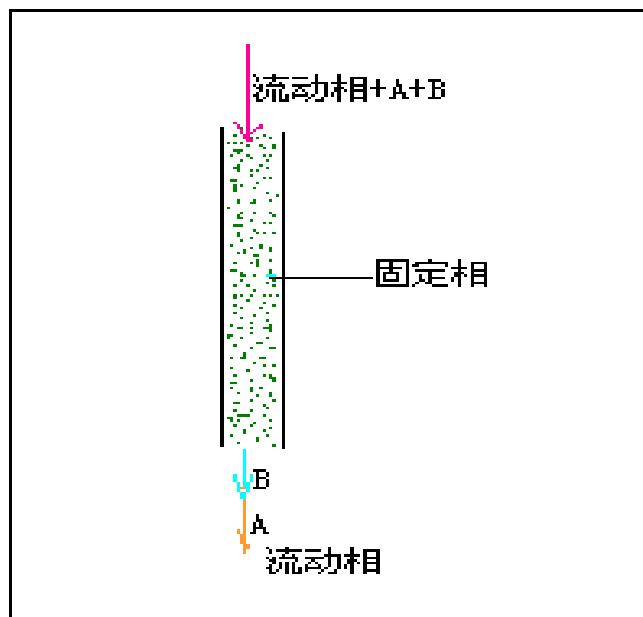


图2-1 气相色谱原理图

色谱峰的测量

A 峰高

它是从峰尖到基线的垂直距离。

B 峰面积

此面积是指由色谱峰信号曲线和基线所围成的面积。

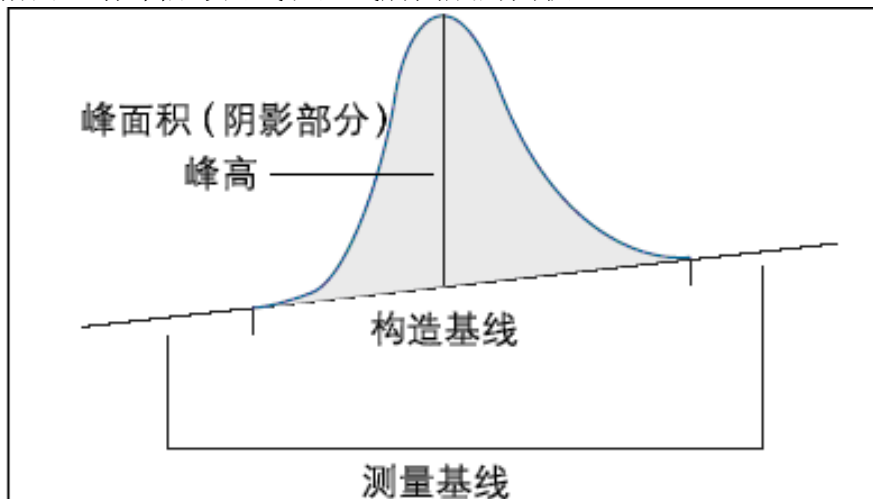


图2-2 峰面积测量图

C 保留时间

峰出现的时间是从开始进样到被检测到的时间包括两部分：死时间，载气流过色谱柱所用的时间，可通过注射空气或其他没有相互作用的物质来测定。保留时间，由于被分离组份与色谱柱固定相相互作用所造成的滞留时间。在大多数情况下通常忽略死时间而把出峰时间认为是保留时间。

2.1.2 单体烃组分定性

色谱图中的每一个峰代表样品中不同的组分，峰出现的时间称为保留时间可以用来对每个组分进行定性。在组分比较简单的气相色谱分析中我们可以进行标准样品分析，通过比对被测样品和标准样品的保留时间来对各个色谱峰进行定性。但是汽油中的单体烃种类比较复杂，有的气相色谱仪可以分离出300多种单体烃组分，本文所研究的快速测定仪也能够分离出150多种单体烃组分，谱图如2-2所示。

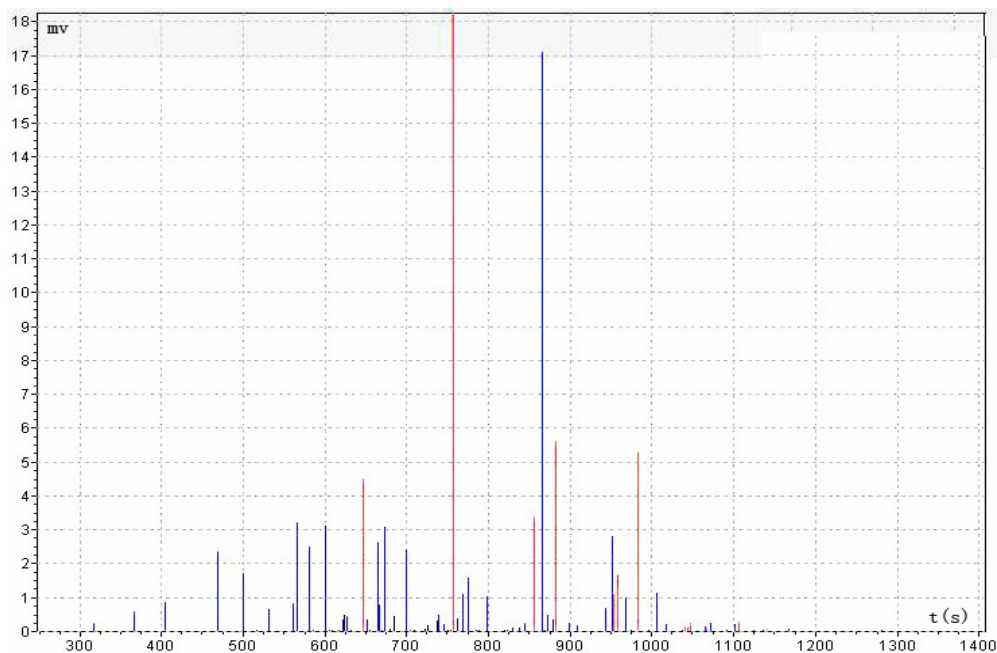


图2-3 6850色谱仪分析汽油样品谱图

对于这样复杂的样品，不可能准确配制出标样对色谱峰进行定性，因此常常采用正构烷烃来对保留时间进行校正，然后再根据正构烷烃的保留时间来计算每个色谱峰的 Kovates^[28] 对数保留指数，根据保留指数对色谱峰进行定性。

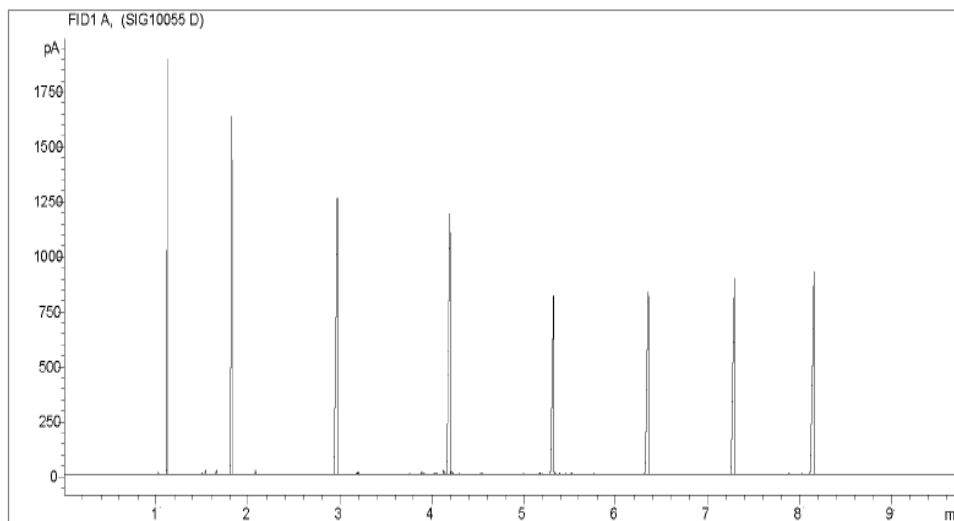


图2-4 正构烷烃色谱图

Kovates对数保留指数是Kovates于1958年提出的，是将组分的保留值用两个前后靠近它的正构烷烃来标定（这比仅用一个参比物质的相对保留值定性更为精确）。Kovates对数保留指数是溶质在指定温度下，在指定的固定液上的气相色谱保留特性参数，是一种非常实用的色谱定性工具。Kovates对数保留指数独立于其他操作参数，只要相同的温度和色谱固定相，由一适当色谱系统计算而得保留指数可直接用于保留指数相比较。因此已经出版和汇集的保留指数^[29]是定性的极好依据。

$$I_i = 100(n + \log(t_i/t_n) / \log(t_{n+1}/t_n)) \quad (2-1)$$

I_i — 组分*i*的保留指数;

n — 正构烷烃的碳数;

t_i — 组分*i*的保留时间;

t_n — 正构烷烃的保留时间;

t_{n+1} — 碳原子数为*n*+1的正构烷烃的保留时间;

本文所使用的安捷伦6850气相色谱仪配备了AC8612色谱工作站,该工作站中含有一个大约有100多个已知保留指数、碳数、族类型、分子量、理论响应因子和其他物理特性的数据库(DHA)。样品经色谱柱分析后可以计算出每个色谱峰的保留指数,然后与数据库比对,保留指数相同的即认为是同一组分。

2.2 气相色谱仪对单体烃组分的定量

在气相色谱分析中的定量分析就是要根据色谱峰的峰高或峰面积来计算样品组分的含量,但无论采用峰高还是峰面积进行定量,其物质浓度(或百分含量) m_i 和相应峰高 h_i 或峰面积 A_i 之间必须呈直线函数关系,公式2-2是色谱定量分析的重要依据。

$$A_i = f_i \times m_i \quad (2-2)$$

A_i — 组分*i*的峰面积;

f_i — 组分*i*的校正因子;

m_i — 组分*i*的浓度;

2.2.1 外标定量法

外标定量法是用组分的纯物质配置一系列不同浓度的标准样,进行色谱分析,作出峰面积对浓度的工作曲线,然后在相同的色谱条件下,注射相同量的试样进行色谱分析,求出峰面积,根据工作曲线查得组分的含量。此法虽然简单,计算方便,但色谱分析条件必须完全一致,而且要求配置标准曲线的物质纯度很高。在本方法中汽油单体烃组分较多,即使有时间进行各组分的工作曲线的绘制工作,也没有足够的纯物质配制标样。

2.2.2 内标定量法

将被称为内标物的物质加入到样品中,进行色谱分析后,用被测组分和各自的相对校正因子校准其峰值。内标法的优点是定量准确;只是需要测定的组分能够从色谱柱流出和被检测器检出即可定量。作为内标物的物质,只要求能与样品互溶,与所有组分完全分离。内标物的浓度宜与被测组分的浓度相近,且内标物的色谱峰位置与待测组分相近。操作十分麻烦。

2.2.3 校正归一化定量法

适用于样品中所有组分都能从色谱柱内流出并被检测器检出。同时又能测定或查出所有组分的相对校正因子,就可以求出各组分的质量百分含量或体积百分含量。

在 AC8612 色谱工作站的数据库 (DHA) 中, 不仅包含着保留指数, 也有每一个组分的校正因子, 色谱工作站对每一个色谱峰的峰面积进行积分计算后, 与数据库中的保留指数进行比对, 对色谱峰定性后根据相应的校正因子对其进行定量计算。

2.3 气相色谱仪的配置和特性参数

2.3.1 气相色谱仪的工作原理

气相色谱法操作时使用气相色谱仪, 被分析样品 (气体或液体气化后的蒸汽) 在流速保持一定的惰性气体 (称之为载气或流动相) 的带动下进入填充有固定相的色谱柱, 在色谱柱中样品被分离成一个个的单一组分, 并以一定的先后顺序从色谱柱中流出, 进入检测器, 转变为电信号, 再经过放大后, 由记录器记录下来, 在记录纸上得到一组曲线图 (成为色谱峰), 根据色谱峰的峰高或峰面积就可以定量测定样品中各个组分的含量^[28]。

载气是气相色谱的流动相, 其作用是把样品输送到色谱柱和检测器。常用的载气有 H_2 、 N_2 、Ar、He、 CO_2 和空气等, 这些气体一般都由高压气瓶供给, 初始压力为 10~15MPa。其中 H_2 也可以由电解水的氢气发生器供给, 空气可以由压缩空气泵供给。但是不论是载气还是燃气或助燃气, 在使用前必须经过适当的净化, 并且要稳定的控制它们的压力和流量。一般载气的流量变化要求小于 1%, 通常使用减压阀、稳定阀、针型阀等。

色谱柱是气相色谱法的核心部分, 许多组成复杂的样品, 其分离过程都是在色谱柱内进行的。色谱柱分为两类, 填充柱和毛细管柱, 后者又分为空心毛细管柱和填充毛细管柱两种。色谱柱可用玻璃管、不锈钢管、铜管、聚四氟乙烯管、铝管以及石英管等制成。填充柱的内径一般为 2~6mm, 常用的是 4mm, 柱长一般为 0.5~10m。毛细管柱内径只有 0.2~0.5mm, 长度达到几十米甚至几百米以上, 因而能获得高效率, 解决复杂的、填充柱难于解决的分析问题。为了适应在不同温度下使用色谱柱的要求, 通常把色谱柱放在一个恒温箱中, 以提供可以改变的, 均匀的恒定温度。恒温箱使用温度为 0~300℃ 或 0~500℃, 要求箱内上下温度差在 3℃ 以内^[30]。

检测器是构成色谱仪的关键部件。其作用是把被色谱柱分析的样品组分, 根据其物理的或化学的特性, 转变成电信号 (电压或电流), 经放大后, 由记录仪记录成色谱图。检测器能灵敏、快速、准确、连续的反应样品组成的变化, 从而达到定性和定量分析的目的。气相色谱检测器的种类很多, 应用最广的是热导池检测器 (TCD) 和氢火焰离子化检测器 (FID); 此外还有氮磷检测器 (NPD)、电子捕获检测器 (ECD)、火焰光度检测器 (FPD) 等^[31]。检测器分为两类: 一类是浓度型检测器, 即被测组分和载气相混合, 检测器的灵敏度和被测组分的浓度呈正比, 如热导检测器就属于此类。另一类是质量型检测器, 当被测组分被载气带到检测器时, 检测器的灵敏度和单位时间进入检测器中的组分的质量呈正比, 如氢火焰检测器就属此类。进行气相色谱分析时, 我们希望所有的检测

器灵敏度高、响应时间快、操作稳定、重复性好。

数据处理系统是构成气相色谱仪的不可缺少的部件，由它绘出的色谱图是进行定性分析和定量分析的依据，也是衡量色谱柱柱效、分离度和检测器性能优劣的可靠依据。随着计算机技术的发展，数据处理系统的配置也日趋完善，早期生产的气相色谱仪仅配置有记录仪，20世纪60年代开始配置数字积分仪，70年代配置微处理机，在20世纪90年代后配置了性能齐全、操作简便的色谱工作站，从而大大扩展了色谱分离、分析技术的应用范围。色谱工作站具有色谱峰的识别、基线的校正、重叠峰和畸形峰的解析、计算色谱峰的各种参数（保留时间、峰高、峰面积、半峰宽、拖尾因子等）、按定量分析方法（如归一化法、内标法、外标法等）计算各组分的含量。此外色谱工作站还配备丰富的谱图处理功能软件（谱图的放大、缩小；色谱峰的合并、删除；色谱图的叠加或相减运算；多重谱图绘制等多种谱图再处理功能）；多种色谱参数的应用软件（计算柱效率、分离度、拖尾因子，进行范底姆特方程曲线的绘制，由测量数据模拟出自变量和因变量数学关系的曲线，如绘制标准工作曲线等）；保留指数定性软件；多维色谱系统操作控制软件等^[32]。以及实时控制气相色谱的压力、流量、温度、自动进样、阀切换和流路切换的多种功能，可对现实气相色谱仪的自动化操作发挥重要作用。

2.3.2 气相色谱仪的配置和特性参数

由于不同的色谱仪、不同类型的检测器其基本特性都是不同的。本文主要是要建立一种可以在化验室再现的分析方法，所以确定仪器的基本性质，以便以后重建实验方法或查找偏差来源都是很必要的。

本文所用的气相色谱配置如下：

气相色谱仪：Agilent 6850 系列

气相色谱工作站：AC8612 系统软件

检测器：氢火焰检测器

塔型自动进样器：G2880A

载气：氦气压力 650Kpa，纯度 99.995%

FID 气体：氦气压力 650Kpa，纯度 99.995%；氢气压力 500Kpa，纯度 99.995%；
空气压力 500Kpa，纯度为零级或更好。

衬管：分流进样口衬管 Fast DHA

注射器：5 μ L

毛细管柱：DB-1，10m \times 100 m \times 0.2m

套圈：石墨，1/16" \times 0.5

气体过滤器：OM-2 装填管

载气过滤器：OM-2

校正标样：正构烷烃（5-14）混合物

表 2-1 仪器各主要部件的特性参数

进样口	分流/不分离		
进样口温度℃	250	载气	氦气
进样体积 μL	0.1	压力 Kpa	365
总流量 ml/min	435.5	分流流量 ml/min	432.1
分流比	600:1		
柱箱	程序升温		
梯度	初始温度 $\mu\text{ }^{\circ}\text{C}$	初始时间 (min)	速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
1	35	0.65	100
2	45	0.75	100
3	69	0.75	50
4	230		
检测器	FID		
检测器温度℃	250	氢气流量 ml/min	35
补足气流量 He (ml/min)	20	空气流量 ml/min	350
数据采集速率 Hz	50		
毛细管色谱柱			
最高柱温℃	250	柱压 Kpa	365
柱长 m	10	柱流量 ml/min	0.7
内径 μm	100	平均速率 cm/sec	50
涂渍厚度 μm	0.2		

2.3.4 汽油组成分析报告

将重整汽油样品装入样品瓶，通过自动进样程序进样，样品通过进样口快速被汽化，并在载气的带领下通过毛细管色谱柱，被分离成单体烃组分，经过氢火焰检测器可获得每个组分的保留时间和积分面积，与标准样品进行比较后可得到表 2-1 的单体烃分析报告。从分析报告可以看出分析所得的色谱峰有 150 多个，即 AC8612 气相色谱仪分析重整汽油可以得到 150 个左右的单体烃。表 2-1 中组分一栏表示的是该单体烃的名称，结构是指单体烃的分子结构，I 代表异构、P 代表正构、N 代表环烃、A 代表芳烃，碳原子数是指该单体烃分子中所含的碳原子数，保留指数是 Kovates 对数保留指数，峰面积是指检测器检测到的单体烃在色谱图上的响应面积，可以对色谱峰进行定量计算，Mol % 是最后计算所得的该单体烃的摩尔百分数。在色谱工作站中只能对部分色谱峰进行定性，表 2-2 中标注出了这些组分的名称，还有一部分色谱峰不能被色谱工作站定性，但是它们的含量都比较小，甚至可以忽略不计，不会影响到分析结果。

表 2-2 气相色谱单体烃报告

组分	结构	保留指数	摩尔百分数 Mol %	碳原子数	峰面积
异丁烷	I	367.2	0.9	4	24.1
正丁烷	P	404.2	4.6	4	118.0
异戊烷	I	468.9	4.1	5	130.0
正戊烷	P	500.2	6.6	5	210.0
1, 3-戊二烯	O	516.4	0.0	5	0.4
2,2-二甲基丁烷	I	530.4	0.1	6	2.2
环戊烷	N	559.1	1.2	5	38.8
2-甲基戊烷	I	565.0	3.5	6	134.0
3-甲基戊烷	I	581.0	1.8	6	68.2
正己烷	P	600.3	6.0	6	228.0
甲基环戊烷	N	623.6	3.6	6	139.0
2,4-二甲基戊烷	I	626.8	0.2	7	8.4
		631.8	0.0	6	0.5
苯	A	645.3	0.3	6	11.9
		651.2	0.0	6	1.7
环己烷	N	655.2	2.6	6	99.4
2-甲基己烷	I	664.4	2.0	7	88.7
2, 3-二甲基戊烷	P	668.8	0.5	7	22.7
3-甲基己烷	I	673.5	1.7	7	75.5
3-乙基戊烷	I	680.0	1.2	7	54.6
1,2-二甲基环戊烷	N	683.0	1.2	7	55.1
反 1,2-二甲基环戊烷	N	686.1	2.2	7	102.0
正庚烷	P	700.8	5.3	7	237.0
甲基环己烷	N	723.1	6.1	7	273.0
1,1,3-三甲基环戊烷	N	725.8	0.7	8	38.1
3-甲基环己烯	O	735.2	0.4	8	19.7
乙基环戊烷	N	737.1	0.1	7	5.0
2,4-二甲基环己烷	I	739.3	0.2	8	10.1
3, 4-二甲基己烯-1	O	745.1	0.7	8	38.0
1, 2-二甲基环戊烯	O	751.9	1.0	8	49.8
2,3,4-三甲基戊烷	I	754.2	0.0	8	1.3
甲苯	A	756.9	1.2	7	53.4
2,3-二甲基己烷	I	763.4	0.6	8	29.4
2-甲基庚烷	I	769.0	2.6	8	130.0

		773.1	0.1	8	4.8
3-甲基庚烷	I	776.7	3.5	8	177.0
		778.1	0.6	8	29.3
		782.3	0.2	8	10.4
		785.7	0.2	8	11.0
辛烯	O	788.8	0.7	8	33.5
		790.5	0.0	8	2.3
碳八烯（8）	O	793.3	0.9	8	44.8
正辛烷	P	800.5	4.7	8	238.0
		805.6	0.0	8	0.2
		808.7	0.1	8	5.5
		813.1	0.0	8	0.6
		815.9	0.1	8	2.6
		820.8	0.1	8	4.3
		823.4	0.1	8	2.8
		828.6	0.5	8	22.7
碳九烯（4）	O	835.2	1.3	9	60.9
		837.6	0.7	9	35.6
3, 5-二甲基庚烷	P	842.5	1.6	9	77.8
		844.9	0.3	9	14.5
		849.2	0.4	9	18.8
		855.1	0.3	9	15.8
乙苯	A	856.9	0.3	8	15.2
2, 3-二甲基庚烷	P	858.6	0.7	9	32.2
4-乙基庚烷	P	864.1	1.3	9	61.2
间二甲苯	A	866.3	0.9	8	45.5
		868.7	0.2	8	8.8
		870.3	0.1	8	6.6
3-甲基辛烷	P	874.0	0.9	9	40.3
		876.0	0.1	9	5.2
碳九烯（16）	O	879.4	1.1	9	49.9
碳九烯（17）	O	882.5	0.7	9	31.4
邻二甲苯	A	885.5	0.0	8	0.8
		888.3	0.8	8	40.4
		889.9	0.3	8	13.8
		891.7	0.0	8	1.9
		892.8	0.1	8	4.2

		896.7	0.0	8	1.2
正壬烷	P	900.1	3.0	9	174.0
		902.5	0.2	9	13.3
		906.1	0.1	9	3.6
异丙苯	A	911.1	0.1	9	3.2
		915.7	0.3	9	15.3
		918.2	0.2	9	10.1
		922.8	0.2	9	10.1
		928.3	0.1	9	3.0
		930.9	0.5	9	24.2
		935.4	0.2	9	11.5
		940.9	0.6	9	31.2
丙苯	A	945.3	0.2	9	11.5
		948.6	0.8	9	41.4
1-乙基-3-甲基苯	A	953.2	0.3	9	16.7
		955.0	0.2	9	11.8
		960.2	0.7	9	39.6
1,3,5-三甲苯	A	963.2	0.1	9	4.2
		965.6	0.1	9	6.0
		967.4	0.3	9	14.7
2-乙基甲苯	A	969.8	0.3	9	18.5
		972.8	0.1	9	6.2
		975.6	0.3	9	15.8
		977.9	0.1	9	5.6
1,2,4-三甲基苯	A	982.8	0.6	9	36.3
		986.6	0.2	9	8.6
		990.5	0.1	9	5.9
		995.8	0.1	9	5.0
正壬烷	P	999.9	1.2	10	74.1
连三甲苯	A	1008.0	0.3	9	14.4
		1014.0	0.1	9	3.9
二氢化茚	A	1021.0	0.0	9	1.9
		1027.0	0.2	10	12.1
		1033.0	0.1	10	4.3
		1037.0	0.0	10	1.4
		1039.0	0.0	10	1.7

		1042.0	0.1	10	4.6
		1049.0	0.0	10	2.8
		1056.0	0.0	10	2.6
		1062.0	0.0	10	0.8
		1064.0	0.0	10	0.5
		1068.0	0.0	10	2.5
		1075.0	0.0	10	1.2
		1080.0	0.0	10	0.8
		1086.0	0.0	10	0.3
		1093.0	0.0	10	0.5
正十一烷	P	1098.0	0.0	11	2.6
		1108.0	0.0	11	0.2

第三章 实验分析

通过上面的分析可以得知,重整汽油中的单体烃组分非常多,仅 AC8612 气相色谱仪就能分离出 150 多种单体烃组分,如此多的组分全都带入到数学模型中进行计算,不仅影响计算过程,还会增加不必要的浪费。因此我们必须对单体烃组成报告进行分析,寻找到合适的自变量,才能建立适用的模型。

3.1 辛烷值与单体烃的关系

烃类的抗爆性随分子结构不同变化范围很大,查阅文献资料,从广泛的实验数据可以大致归纳为下述的规律^[33]:

(1) 在各种烃类中抗爆性能最好的是芳烃和异构烷烃,抗爆性能最差的是正构烷烃。各种烃抗爆性能从好到差的顺序大致如下:芳烃 > 异构烷烃 > 环烷烃 > 烯烃 > 正构烷烃。

(2) 烷烃分子无支链或有相同支链时,增长主链使得辛烷值降低。分子量相同时,碳链上分支越多且越靠近分子中心即分子结构越紧凑时辛烷值越高。

(3) 环烷烃分子环大小和数目的减少会使辛烷值增加,环上侧链的增加会提高辛烷值,但侧链碳原子数的增加又会使辛烷值降低。当环上的侧链导入支链时也会提高辛烷值。当环己烷环上连有两个侧链时,两个侧链连于同一个碳原子上抗爆性最好,按邻位、间位、对位的顺序抗爆性能依次降低,并且两个侧链顺式时辛烷值高于反式。

(4) 烯烃类型相同时,随分子量增大抗爆性能降低,双键愈接近分子中心辛烷值越高。当分子量相同时,支链程度越高,结构越紧凑,辛烷值越高。

(5) 芳香烃环上导入直链时辛烷值降低,随直链增长辛烷值降低也增多。但当侧链有分支结构时辛烷值增加。当环上连有两个取代基时,邻位的抗爆性最低,间位的最高。当环上连有三个取代基时,三个取代基有最高对称性时辛烷值最高。

辛烷值是指在标准试验条件下,把样品与已知辛烷值的参比燃料在爆震试验机(辛烷值机)上进行比较。若爆震强度相当,则参比燃料的辛烷值既为样品的辛烷值。参比燃料由异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)和正庚烷混配而成。异辛烷抗爆震性能好,人为规定其辛烷值为 100,正庚烷很容易爆震,人为规定其辛烷值为 0。对于单体烃来说,碳原子数相同,摩尔质量相近的烃类来说,正构烷烃的辛烷值最低,芳香烃和异构烷烃最高,环烷烃和烯烃居中。对于同一族烃类来说,摩尔质量越大,其辛烷值越低。我们对不同的单体烃的辛烷值进行测定如表 3-1 所示。

表3-1 烃类结构与辛烷值的关系

烃类结构与辛烷值的关系				
碳原子数	烃类	研究法辛烷值	烃类	研究法辛烷值
4	正丁烷	91.0	丁烯	97.4
	异丁烯	101.5	反丁烯	99.6
5	正戊烷	61.7	戊烯	90.0
	环戊烷	100.0		
6	正己烷	24.8	己烯	76.4
	环己烷	83.0	甲基环戊烷	91.3
	苯	101.0		
7	正庚烷	0.0	2-甲基己烷	42.4
	3-甲基己烷	52.0	乙基环戊烷	62.7
	甲基环己烷	74.8	甲苯	107.0
8	2, 2, 4-三甲基戊烷	100.0	丙基环戊烷	31.2
	乙基环己烷	46.0	对二甲苯	117.0
	间二甲苯	117.0	邻二甲苯	117.0

3.2 重整汽油组分分析

因为汽油中单体烃数量太大，以单个单体烃为自变量进行计算，将会有 150 多个自变量，计算量较大。又因为辛烷值与单体烃结构有很大关系，结构相似的烃类，其辛烷值也接近，因此可以将单体烃通过结构进行分类，将其划分成烃类小组再进行计算，既可大大降低计算量，又不会对分析结果的准确性有明显影响。汽油的主要分子结构分布在 C4~C13 之间，由表 2-1 可以看出长庆石化重整汽油单体烃组分集中在 C4~C11 之间，因此可以将重整汽油的单体烃根据碳原子数及结构划分成正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烯烃、芳烃等不同组分，就可以将自变量数量大大降低。表 3-2 中所示即为划分的单体烃小组，可以看出，经划分简化后，单体烃组分从 150 多个减少到 37 个，即自变量减少到 37 个。

表 3-2 单体烃分类情况表

碳原子数	正构烷烃	异构烷烃	烯烃	芳香烃	环烷烃
4	碳4 正构烷烃	碳4 异构烷烃	碳4 烯烃		
5	碳5 正构烷烃	碳5 异构烷烃	碳5 烯烃		碳5 环烷烃
6	碳6 正构烷烃	碳6 异构烷烃	碳6 烯烃	碳6 芳香烃	碳6 环烷烃
7	碳7 正构烷烃	碳7 异构烷烃	碳7 烯烃	碳7 芳香烃	碳7 环烷烃
8	碳8 正构烷烃	碳8 异构烷烃	碳8 烯烃	碳8 芳香烃	碳8 环烷烃
9	碳9 正构烷烃	碳9 异构烷烃	碳9 烯烃	碳9 芳香烃	碳9 环烷烃
10	碳10 正构烷烃	碳10 异构烷烃	碳10 烯烃	碳10 芳香烃	碳10 环烷烃
11	碳11 正构烷烃	碳11 异构烷烃	碳11 烯烃	碳11 芳香烃	碳11 环烷烃

3.3 数学计算方法

3.3.1 多元线性回归

一元线性回归是因变量随着一个自变量的变化而变化，但在实际问题中，往往总是一个因变量同时受几个因素的影响，因此就需要用几个自变量的变化来反映一个因变量的变化，这就是所谓的多元回归也叫多重回归。如果多个自变量与因变量之间存在着线性关系，此时的回归分析就是多元线性回归^[34]。

通过对上述单体烃组成报告的分析，我们可将重整汽油中的单体烃大致划分为 37 个小组，将其作为自变量 x ，将该样品的辛烷值机测定法测定的研究法辛烷值当做因变量 y ，然后就要通过数学工具进行建模计算，建立汽油辛烷值预测模型。从上面的分析可以看出，这是一个多元统计数据分析的典型案例。

设因变量为 Y ，自变量为 X_1, X_2, \dots, X_p ，当因变量与自变量间存在线性关系时，多元线性回归的模型为：

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_pX_p + \varepsilon \quad (3-1)$$

其中， p 表示样本数， b_0 表示常数项， b_1, b_2, \dots, b_p 表示回归系数， ε 表示随机误差。

3.3.2 偏最小二乘法 (PLS)

偏最小二乘法 (PLS) 是一种新型的多元统计数据分析方法，该方法是 1983 年伍德 (S. Wold) 和阿巴诺 (C. Albano) 等人首次提出^[35]。近几十年来，偏最小二乘法在理论、方法和应用方面都得到了迅速的发展。偏最小二乘法是一种应用十分广泛的化学计量法，

主要因为偏最小二乘法是在多元线性回归法(MLR)和主成分回归法(PCR)的基础上发展起来的,它集 MLR 和 PCR 的基本功能于一体,在一个算法下可以同时实现回归建模、数据结构简化以及两组变量之间的相关分析^[36-38]。因此它具有以下优点:

- (1) 建模求得模型的预报残差平方和(PRESS)小,即模型的预测能力强;
- (2) 可以很好地处理变量多,而样本少的问题;
- (3) 模型相对简单。

可以概括为:“同时提取因变量成分和自变量成分并使两者的协方差达到最大”。具体要求:①与主成分分析相类似,各成分必须是原变量的线性组合,为了尽可能多地携带变量的变异信息,要求它们的方差达到最大;②与典型相关分析相类似,为了使自变量成分对因变量成分有最大的解释能力或预测能力,要求两者的相关性达到最大。综合以上两点要求,可以归结为使两者的协方差达到最大。在①、②条件下同时提取因变量成分和自变量成分。然后分别实施自变量和因变量对自变量成分的回归,求得它们被自变量成分解释后的残余信息。以后每一步都是对上一步残余信息的再提取。如此往复,直到提取出所有成分。可见,各步骤实际上是对因变量和自变量的变异信息逐步提取的过程,总信息量保持不变,各成分只是对原变量的变异信息进行了重新分配。

偏最小二乘回归是所有多元校正方法里对变量约束最少的方法,这种灵活性让它适用于传统的多元校正方法所不适用的许多场合,例如一些观测数据少于预测变量数时。并且,偏最小二乘回归可以作为一种探索性的分析工具,在使用传统的线性回归模型之前,先对所需的合适的变量数进行预测并去除噪音干扰。

因此,偏最小二乘回归被广泛用于许多领域来进行建模,像化学,经济学,医药,心理学和制药科学等等,尤其是它可以根据需要而任意设置变量这个优点更加突出。在化学计量学上,偏最小二乘回归已作为一种标准的多元建模工具。

3.4 辛烷值的测定

汽油辛烷值的测定使用的是美国 ASTM 公司的 CFR 辛烷值测定仪。CFR 辛烷值机是全尺寸点燃式可变压缩比的单缸发动机,是一台标准的、可连续精确改变压缩比的单缸汽油内燃机,通过比较在标准状况下汽油样品与标准燃料燃烧时爆震强度的大小来确定汽油样品辛烷值的大小。符合 ASTM—D2699《研究法车用汽油爆震试验》,辛烷值测定以异辛烷和正庚烷为标准燃料,数值以异辛烷在正庚烷与异辛烷混合物中所占百分比的大小来表示。

辛烷值机构造分以下五大部分^[39]:

- (1) 发动机部分:包括汽缸、曲轴箱、活塞、连杆、进排气门及配气定时控制系统,润滑系统,压缩比改变及指示压缩比系统。
- (2) 气化部分:包括油槽、喷嘴、喉管及混合器、加热器。
- (3) 点火控制系统:包括整流、电源高压线圈、无触点点火控制器,及火花塞与点

火角指示器等。

(4) 仪表系统：包括爆震测量系统（其中包括爆震传感器、爆震仪、爆震表）、点火角指示器、功率测量系统、运转时间表、机油压力温度指示仪表、电流电压指示表等。

(5) 电力设备。

测定过程（以压缩比法为例，在实际测定中内插法一般不采用）为：将试验机发动待其达到标准状况时切换到相应的标准燃料（辛烷值与待测定的样品数值相近）继续燃烧；取得最大爆震的燃料-空气比；调整汽缸压缩比到规定数值；调整爆震仪补偿使爆震表指针指示在50 上；切换到待测样品，取得最大爆震燃料-空气比；调整汽缸压缩比使爆震表指针指示在50 上；读取此时压缩比数值，查表得出样品的辛烷值。

3.5 实验数据

取重整装置馏出口汽油样品，过滤至试验瓶中，用 AC8612 进行分析，得到单体烃组成报告；将该样品用 CFR 辛烷值机进行测定，得到辛烷值测定结果，将其作为因变量 y ；将单体烃报告按照表 3-2 进行分组，可分成 37 个组，将其作为自变量 x 。为了所采取的样品能够充分代表该装置汽油产品性质，每隔 24 小时或 48 小时取样分析，共分析样品 42 个，得到 42 组分析数据，对这些分析数据进行汇总整理即可得到表 4-1。表 4-1 中研究法辛烷值为 CFR 辛烷值机测定样品的研究法辛烷值，作为数学计算的因变量 Y 。碳 4 正构烷烃到碳 11 环烷烃为样品进行色谱分析后得到的单体烃组成，按照碳原子数和结构划分的烃类小组的摩尔浓度，作为数学计算的自变量 X_1, X_2, \dots, X_p 。将这些数据用偏最小二乘法数学软件进行计算，建立数学模型，可确定因变量 Y 和自变量 X_p 之间的数学关系。

表 3-3 辛烷值—组成基本数据

样品序号	1	2	3	4	5	6
研究法辛烷值	95.2	94.9	95.2	94.6	94.3	94.1
碳 4 正构烷烃	0.733	0.682	0.668	0.647	0.632	0.862
碳 4 异构烷烃	0.594	0.554	0.502	0.501	0.502	0.621
碳 4 烯烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 5 正构烷烃	1.264	1.313	1.403	1.154	1.215	2.128
碳 5 异构烷烃	1.780	1.724	1.886	1.625	1.683	2.417
碳 5 烯烃	0.056	0.045	0.054	0.046	0.054	0.060
碳 5 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 6 正构烷烃	2.999	2.692	3.644	3.338	3.879	3.373
碳 6 异构烷烃	7.164	6.267	8.180	7.354	8.696	8.265
碳 6 烯烃	3.478	1.642	3.165	1.671	3.419	1.589
碳 6 芳香烃	4.088	4.027	4.577	4.513	4.897	4.302
碳 6 环烷烃	0.533	0.527	0.540	0.575	0.583	0.544
碳 7 正构烷烃	2.391	2.438	2.128	2.414	2.310	2.264
碳 7 异构烷烃	4.319	6.240	3.901	6.252	4.673	5.873
碳 7 烯烃	3.853	1.662	3.215	1.559	2.706	1.461
碳 7 芳香烃	17.480	17.678	16.451	17.474	17.471	17.258
碳 7 环烷烃	0.768	0.885	0.989	0.859	0.625	0.806
碳 8 正构烷烃	1.170	1.182	0.970	1.105	1.025	1.032
碳 8 异构烷烃	1.145	3.032	0.957	3.259	1.720	3.029
碳 8 烯烃	18.625	18.825	17.684	18.169	18.061	17.972
碳 8 芳香烃	9.077	9.146	8.570	8.829	8.902	8.854
碳 8 环烷烃	0.000	0.193	0.000	0.183	0.000	0.173
碳 9 正构烷烃	0.309	0.336	0.304	0.307	0.261	0.267
碳 9 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 9 烯烃	5.180	5.403	6.173	5.339	4.952	4.984
碳 9 芳香烃	8.377	8.796	9.591	8.687	8.302	8.302
碳 9 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 正构烷烃	0.055	0.056	0.022	0.051	0.000	0.036
碳 10 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 烯烃	2.222	2.557	2.333	2.160	1.958	1.944
碳 10 芳香烃	1.261	1.320	1.378	1.274	0.946	1.048
碳 10 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 正构烷烃	0.271	0.273	0.292	0.267	0.221	0.230
碳 11 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 烯烃	0.318	0.277	0.312	0.289	0.225	0.224
碳 11 芳香烃	0.111	0.104	0.111	0.101	0.083	0.086
碳 11 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

样品序号	7	8	9	10	11	12
研究法辛烷值	94.8	95.1	94.5	95.0	95.0	95.3
碳 4 正构烷烃	0.626	0.574	0.512	0.730	0.722	0.668
碳 4 异构烷烃	0.465	0.385	0.323	0.587	0.515	0.470
碳 4 烯烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 5 正构烷烃	1.103	1.503	1.094	1.362	1.429	1.209
碳 5 异构烷烃	1.577	1.939	1.494	1.914	1.893	1.708
碳 5 烯烃	0.045	0.051	0.038	0.055	0.063	0.048
碳 5 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 6 正构烷烃	3.137	2.745	3.262	3.547	3.923	3.180
碳 6 异构烷烃	6.714	6.485	6.948	7.871	9.109	7.055
碳 6 烯烃	3.600	3.386	3.509	3.459	1.570	3.527
碳 6 芳香烃	4.647	3.598	5.060	4.842	4.927	4.709
碳 6 环烷烃	0.583	0.466	0.641	0.568	0.547	0.551
碳 7 正构烷烃	2.460	2.344	2.435	2.361	2.180	2.419
碳 7 异构烷烃	4.479	4.210	4.377	4.307	5.705	4.382
碳 7 烯烃	3.889	3.776	3.854	1.903	1.778	3.560
碳 7 芳香烃	18.380	17.528	17.832	18.006	17.061	18.016
碳 7 环烷烃	1.176	1.128	1.157	1.088	0.757	1.099
碳 8 正构烷烃	1.174	1.152	1.173	1.067	0.938	1.067
碳 8 异构烷烃	1.180	1.114	1.145	2.677	2.365	1.058
碳 8 烯烃	19.062	19.080	18.814	18.428	17.641	18.475
碳 8 芳香烃	9.364	9.266	9.163	9.096	8.696	9.038
碳 8 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.159	0.000
碳 9 正构烷烃	0.283	0.347	0.306	0.257	0.262	0.295
碳 9 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 9 烯烃	4.769	5.666	4.996	4.756	5.442	5.272
碳 9 芳香烃	7.923	9.293	8.291	7.872	8.881	8.757
碳 9 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 正构烷烃	0.000	0.044	0.040	0.000	0.013	0.033
碳 10 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 烯烃	1.919	2.241	2.006	1.872	1.958	2.001
碳 10 芳香烃	0.930	1.080	0.984	0.893	0.956	0.907
碳 10 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 正构烷烃	0.214	0.253	0.228	0.208	0.219	0.216
碳 11 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 烯烃	0.220	0.254	0.235	0.198	0.210	0.200
碳 11 芳香烃	0.081	0.095	0.086	0.078	0.082	0.081
碳 11 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

样品序号	13	14	15	16	17	18
研究法辛烷值	94.7	94.7	94.7	94.6	94.8	94.7
碳 4 正构烷烃	0.665	0.739	0.833	0.761	0.758	0.781
碳 4 异构烷烃	0.476	0.519	0.744	0.654	0.656	0.681
碳 4 烯烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 5 正构烷烃	1.323	1.447	1.487	1.570	1.735	1.452
碳 5 异构烷烃	1.828	1.963	2.087	2.123	2.268	2.027
碳 5 烯烃	0.055	0.059	0.056	0.059	0.061	0.058
碳 5 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 6 正构烷烃	3.751	3.720	3.599	3.552	3.680	3.786
碳 6 异构烷烃	8.830	8.690	8.178	8.247	8.627	8.645
碳 6 烯烃	3.480	3.556	3.596	1.706	3.376	3.505
碳 6 芳香烃	4.947	4.994	4.791	4.728	4.762	4.996
碳 6 环烷烃	0.555	0.549	0.559	0.564	0.542	0.563
碳 7 正构烷烃	2.348	2.372	2.402	2.412	2.275	2.360
碳 7 异构烷烃	3.871	4.371	4.432	6.316	4.167	4.335
碳 7 烯烃	3.369	2.659	3.452	1.992	1.798	1.808
碳 7 芳香烃	18.131	18.524	18.109	18.169	17.641	18.272
碳 7 环烷烃	1.062	1.060	1.088	0.848	1.038	1.056
碳 8 正构烷烃	1.012	0.993	1.026	1.064	0.992	0.990
碳 8 异构烷烃	1.019	1.691	1.037	2.673	2.496	2.501
碳 8 烯烃	18.226	18.071	18.095	18.084	17.955	17.957
碳 8 芳香烃	8.988	8.951	8.919	8.914	8.882	8.867
碳 8 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.177	0.000	0.000
碳 9 正构烷烃	0.242	0.213	0.239	0.245	0.244	0.224
碳 9 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 9 烯烃	4.641	4.370	4.541	4.553	4.751	4.434
碳 9 芳香烃	7.973	7.453	7.712	7.491	8.037	7.546
碳 9 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 正构烷烃	0.031	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 烯烃	1.837	1.739	1.768	1.789	1.920	1.838
碳 10 芳香烃	0.853	0.830	0.807	0.847	0.859	0.848
碳 10 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 正构烷烃	0.202	0.198	0.188	0.198	0.203	0.198
碳 11 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 烯烃	0.207	0.196	0.185	0.192	0.200	0.199
碳 11 芳香烃	0.077	0.074	0.072	0.075	0.077	0.075
碳 11 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

样品序号	19	20	21	22	23	24
研究法辛烷值	95.1	94.4	95.0	95.6	94.5	94.8
碳 4 正构烷烃	0.790	0.790	0.775	0.868	0.664	0.754
碳 4 异构烷烃	0.683	0.754	0.641	0.836	0.538	0.602
碳 4 烯烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 5 正构烷烃	1.527	1.425	1.806	1.711	1.571	1.668
碳 5 异构烷烃	2.133	2.023	2.358	2.349	2.126	2.238
碳 5 烯烃	0.060	0.061	0.066	0.057	0.057	0.067
碳 5 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 6 正构烷烃	3.647	3.570	3.772	3.103	3.405	3.873
碳 6 异构烷烃	8.278	8.027	8.818	7.180	7.559	8.907
碳 6 烯烃	3.477	1.793	3.466	1.669	3.586	1.646
碳 6 芳香烃	4.882	4.926	5.135	4.522	4.941	5.000
碳 6 环烷烃	0.492	0.567	0.539	0.517	0.545	0.526
碳 7 正构烷烃	2.339	2.533	2.305	2.385	2.451	2.286
碳 7 异构烷烃	4.314	6.634	4.261	6.193	4.466	5.976
碳 7 烯烃	1.811	1.506	3.111	1.491	3.476	1.804
碳 7 芳香烃	18.392	18.934	18.275	18.249	18.528	17.906
碳 7 环烷烃	1.103	0.870	1.012	0.830	1.099	0.776
碳 8 正构烷烃	0.995	1.040	0.924	1.035	1.027	0.943
碳 8 异构烷烃	2.544	3.160	0.938	3.076	1.030	2.393
碳 8 烯烃	18.345	18.242	17.868	18.446	18.342	18.032
碳 8 芳香烃	9.087	9.005	8.885	9.074	9.066	8.959
碳 8 环烷烃	0.000	0.178	0.000	0.174	0.000	0.164
碳 9 正构烷烃	0.224	0.210	0.200	0.248	0.227	0.206
碳 9 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 9 烯烃	4.428	4.056	4.359	4.731	4.480	4.456
碳 9 芳香烃	7.617	6.985	7.550	8.062	7.718	7.752
碳 9 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 正构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 烯烃	1.700	1.553	1.715	1.806	1.783	1.765
碳 10 芳香烃	0.737	0.762	0.794	0.911	0.845	0.828
碳 10 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 正构烷烃	0.175	0.169	0.183	0.200	0.195	0.193
碳 11 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 烯烃	0.158	0.167	0.181	0.204	0.200	0.211
碳 11 芳香烃	0.065	0.061	0.066	0.075	0.074	0.072
碳 11 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

样品序号	25	26	27	28	29	30
研究法辛烷值	94.1	93.7	94.3	94.5	92.2	94.0
碳 4 正构烷烃	0.421	0.766	0.910	0.540	0.893	0.643
碳 4 异构烷烃	0.248	0.578	0.673	0.360	0.390	0.492
碳 4 烯烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 5 正构烷烃	1.368	1.622	2.235	1.525	3.391	1.267
碳 5 异构烷烃	1.630	2.171	2.640	1.893	4.230	1.761
碳 5 烯烃	0.044	0.040	0.028	0.046	0.059	0.047
碳 5 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 6 正构烷烃	3.304	3.255	3.081	3.321	3.440	3.532
碳 6 异构烷烃	7.186	6.687	6.476	7.253	8.547	7.987
碳 6 烯烃	1.597	1.653	3.235	1.479	1.598	3.666
碳 6 芳香烃	4.630	4.456	4.406	4.586	4.355	4.290
碳 6 环烷烃	0.627	0.807	0.699	0.614	0.622	0.611
碳 7 正构烷烃	2.428	2.497	2.420	2.322	2.322	2.512
碳 7 异构烷烃	6.045	6.209	4.056	5.642	5.964	4.548
碳 7 烯烃	1.641	1.733	4.004	1.586	1.970	3.974
碳 7 芳香烃	17.205	17.287	16.546	17.050	16.549	17.153
碳 7 环烷烃	0.871	0.914	1.153	0.834	0.820	1.199
碳 8 正构烷烃	1.190	1.266	1.302	1.185	1.061	1.198
碳 8 异构烷烃	3.387	3.650	1.170	3.281	2.660	1.181
碳 8 烯烃	18.002	18.384	17.618	17.836	17.138	18.414
碳 8 芳香烃	8.657	8.812	8.329	8.591	8.371	8.857
碳 8 环烷烃	0.188	0.197	0.000	0.177	0.175	0.000
碳 9 正构烷烃	0.364	0.372	0.453	0.390	0.272	0.328
碳 9 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 9 烯烃	5.544	4.970	5.650	5.820	4.424	4.920
碳 9 芳香烃	8.925	8.357	8.685	9.133	7.575	8.326
碳 9 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 正构烷烃	0.061	0.039	0.065	0.062	0.020	0.000
碳 10 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 烯烃	2.304	1.936	2.306	2.340	1.757	1.849
碳 10 芳香烃	1.388	0.857	1.209	1.383	0.917	0.796
碳 10 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 正构烷烃	0.296	0.210	0.277	0.294	0.202	0.189
碳 11 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 烯烃	0.301	0.167	0.267	0.305	0.170	0.189
碳 11 芳香烃	0.114	0.080	0.108	0.121	0.077	0.072
碳 11 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

样品序号	31	32	33	34	35	36
研究法辛烷值	94.4	93.1	94.9	93.7	93.4	94.2
碳 4 正构烷烃	0.593	1.358	0.642	0.543	0.724	0.811
碳 4 异构烷烃	0.500	0.607	0.437	0.424	0.655	0.730
碳 4 烯烃	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 5 正构烷烃	1.160	3.193	1.408	1.242	1.191	1.635
碳 5 异构烷烃	1.603	3.125	1.852	1.616	1.738	2.249
碳 5 烯烃	0.031	0.051	0.052	0.045	0.050	0.073
碳 5 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 6 正构烷烃	3.017	3.283	3.525	2.968	4.109	4.030
碳 6 异构烷烃	6.628	7.666	8.112	6.700	8.944	9.146
碳 6 烯烃	1.602	3.276	1.601	3.701	1.706	1.693
碳 6 芳香烃	4.232	4.279	4.616	4.065	5.126	5.094
碳 6 环烷烃	0.602	0.611	0.565	0.573	0.692	0.567
碳 7 正构烷烃	2.413	2.287	2.269	2.594	2.446	2.291
碳 7 异构烷烃	6.100	4.106	5.883	4.621	6.316	6.078
碳 7 烯烃	1.718	3.672	1.475	2.235	2.096	1.824
碳 7 芳香烃	17.176	16.343	17.281	17.938	17.260	17.536
碳 7 环烷烃	0.892	1.097	0.809	1.232	0.872	0.785
碳 8 正构烷烃	1.240	1.127	1.029	1.264	1.122	0.946
碳 8 异构烷烃	3.569	1.078	3.030	3.116	2.806	2.423
碳 8 烯烃	18.770	17.410	17.994	19.094	17.895	17.559
碳 8 芳香烃	9.033	8.416	8.844	9.227	8.723	8.696
碳 8 环烷烃	0.197	0.000	0.173	0.000	0.185	0.162
碳 9 正构烷烃	0.375	0.330	0.291	0.350	0.289	0.223
碳 9 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 9 烯烃	5.513	4.937	5.377	4.948	4.483	4.569
碳 9 芳香烃	8.824	8.013	8.743	8.325	7.715	7.849
碳 9 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 正构烷烃	0.056	0.049	0.024	0.038	0.028	0.000
碳 10 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 烯烃	2.287	2.042	2.116	1.885	1.707	1.775
碳 10 芳香烃	1.208	1.074	1.212	0.805	0.720	0.811
碳 10 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 正构烷烃	0.270	0.233	0.256	0.192	0.174	0.188
碳 11 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 烯烃	0.291	0.243	0.254	0.185	0.166	0.187
碳 11 芳香烃	0.103	0.087	0.097	0.073	0.067	0.070
碳 11 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

样品序号	37	38	39	40	41	42
研究法辛烷值	94.8	95.5	94.8	95.0	95.6	93.6
碳 4 正构烷烃	0.746	0.890	0.728	0.868	0.747	0.693
碳 4 异构烷烃	0.637	0.840	0.615	0.784	0.627	0.511
碳 4 烯烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 5 正构烷烃	1.534	1.726	1.498	1.598	1.352	1.285
碳 5 异构烷烃	2.128	2.386	2.048	2.204	1.879	1.823
碳 5 烯烃	0.027	0.075	0.063	0.063	0.054	0.055
碳 5 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 6 正构烷烃	4.217	4.222	3.878	3.983	3.204	4.187
碳 6 异构烷烃	9.512	9.633	8.653	9.250	7.481	9.404
碳 6 烯烃	3.525	1.670	3.486	3.423	3.499	3.571
碳 6 芳香烃	5.620	5.437	5.388	5.146	4.177	4.821
碳 6 环烷烃	0.636	0.577	0.573	0.569	0.486	0.668
碳 7 正构烷烃	2.329	2.278	2.360	2.282	2.401	2.426
碳 7 异构烷烃	4.417	6.033	4.310	4.223	4.353	4.412
碳 7 烯烃	2.201	1.737	2.624	3.201	2.464	1.971
碳 7 芳香烃	18.853	18.241	18.977	17.789	18.444	16.812
碳 7 环烷烃	1.065	0.777	1.042	1.020	1.110	1.121
碳 8 正构烷烃	0.976	0.907	0.982	0.949	1.075	1.083
碳 8 异构烷烃	2.076	2.305	1.663	0.945	2.196	2.728
碳 8 烯烃	18.127	17.676	18.454	17.858	19.074	17.407
碳 8 芳香烃	9.030	8.803	9.177	8.796	9.332	8.392
碳 8 环烷烃	0.000	0.156	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 9 正构烷烃	0.170	0.181	0.186	0.226	0.260	0.310
碳 9 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 9 烯烃	7.987	3.903	3.813	4.454	4.757	4.972
碳 9 芳香烃	2.179	7.332	7.280	7.933	8.393	8.284
碳 9 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 正构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.031
碳 10 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 10 烯烃	1.294	1.423	1.424	1.569	1.686	1.818
碳 10 芳香烃	0.456	0.483	0.487	0.543	0.594	0.778
碳 10 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 正构烷烃	0.111	0.120	0.120	0.140	0.153	0.188
碳 11 异构烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碳 11 烯烃	0.106	0.144	0.129	0.138	0.145	0.183
碳 11 芳香烃	0.041	0.045	0.043	0.050	0.058	0.071
碳 11 环烷烃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

第四章 数据分析及计算

通过实验,我们可以得到42组数据,将每组数据中的37个烃类组成作为自变量,一个辛烷值检测值作为因变量,代入偏最小二乘法进行计算。

偏最小二乘法的思路是:首先,从自变量 X 中提取相互独立的成分 $t_h (h=1, 2, \dots)$,从因变量 Y 中提取相互独立的成分 $u_h (h=1, 2, \dots)$.然后建立这些成分与自变量的回归方程.当因变量 Y 的阶数为1时,为单变量偏最小二乘回归模型(PLS1),阶数大于1时为多变量偏最小二乘回归模型^[41],本文讨论的是单变量模型(PLS1)。

4.1 PLS1 计算过程

在偏最小二乘 PLS 回归中,当因变量的个数有且只有一个时,就是单因变量的偏最小二乘回归方法,记为 PLS1.单因变量的偏最小二乘 PLS1 回归模型计算^[41-42]过程如下所示。

首先定义公式中出现的字符代表的含义:

X : 自变量的集合;

y : 因变量;

E_0 : 自变量的集合标准化后得到的标准化矩阵;

F_0 : 因变量标准化后所得到的标准化向量;

t_1 : 标准化矩阵 E_0 的第一个成分;

u_1 : 标准化向量 F_0 的第一个成分;

r_1 : 是回归系数。

(1) 从 F_0 中提取第一个成分 u_1 , $u_1 = F_0 c_1$, $\|c_1\|=1$, F_0 是一个向量,即 $c_1=1$ 故 $u_1 = F_0$; 从 E_0 中抽取一个成分 t_1 , $t_1 = E_0 w_1$, $\|w_1\|=1$ 。采用拉格朗日求最值法的算法,有

$$F_0^T E_0 E_0^T F_0 = \theta_1^2 \quad (4-1)$$

$$\theta_1^2 = \|E_0^T F_0\|$$

$$w_1 = 1/\theta_1 E_0^T F_0 = \frac{E_0^T F_0}{\|E_0^T F_0\|} \quad (4-2)$$

$$t_1 = E_0 w_1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\sum_{j=1}^p r^2(x_j, y)}} \sum_{j=1}^p E_{0j} r(x_j, y) \quad (4-3)$$

在 t_1 中, 关于 E_{0j} 的线性组合系数为 $\frac{r(x_j, y)}{\sqrt{\sum_{j=1}^p r^2(x_j, y)}}$, 可以看出组合系数的解释性是十分显

然的, x_j 与 y 的相关度越高, 组合系数越大, 这时 θ_1 的优化值为 $\theta_1 = \sqrt{\sum_{j=1}^p r^2(x_j, y)}$

(2) 实施 E_0 在 t_1 上的回归, 以及 F_0 在 t_1 上的回归

$$\begin{aligned} E_0 &= t_1 p_1^T + E_1 \\ F_0 &= t_1 r_1 + F_1 \end{aligned} \quad (\text{式 4-4})$$

记残差矩阵为

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 - t_1 p_1^T = [E_{11}, \dots, E_{1p}] \\ F_1 &= F_0 - t_1 r_1 \end{aligned} \quad (4-5)$$

(3) 以 E_1 代替 E_0 , 以 F_1 代替 F_0 , 重复第一步的工作, 得

$$\begin{aligned} w_2 &= \frac{E_1^T F_1}{\|E_1^T F_1\|} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{j=1}^p \text{Cov}^2(E_{1j}, F_1)}} \begin{bmatrix} \text{Cov}(E_{11}, F_1) \\ \vdots \\ \text{Cov}(E_{1p}, F_1) \end{bmatrix} \\ t_2 &= E_1 w_2 \end{aligned} \quad (4-6)$$

实施 E_1 在 t_2 上的回归以及 F_1 在 t_2 上的回归

$$\begin{aligned} E_1 &= t_2 p_2^T + E_2 \\ F_1 &= t_2 r_2 + F_2 \end{aligned} \quad (4-7)$$

(4) 以此类推, 最后用交叉有效性确定偏最小二乘回归方法中成分 t_h 的提取个数, 停止迭代。在得到成分 t_1, t_2, \dots, t_m 后, 其中 $m(A, A = \text{Rank}(X))$, 有 F_0 关于 t_h 的回归模型为 $F_0 = r_1 t_1 + r_2 t_2 + \dots + r_m t_m + F_m$ 。由于 t_h 均为 E_0 的线性组合, 得到

$$t_h = E_{h-1} w_h = E_0 \sum_{j=1}^{h-1} (I - w_j p_j^T) w_h \quad (4-8)$$

记 $w_h^* = \sum_{j=1}^{h-1} (I - w_j p_j^T) w_h$ 则有 $t_h = E_0 w_h^*$, 所以有

$$\begin{aligned} F_0 &= r_1 t_1 + r_2 t_2 + \dots + r_m t_m + F_m \\ &= r_1 E_0 w_1^* + r_2 E_0 w_2^* + \dots + r_m E_0 w_m^* + F_m \end{aligned}$$

$$= E_0(r_1 w_1^* + r_2 w_2^* + \cdots r_m w_m^*) + F_m \quad (4-9)$$

偏最小二乘回归计算过程中, 所提取的自变量成分 t_h , 尽可能多地代表 X 中的变异信息,

t_h 对某自变量 x_j 的解释能力为: $Rd(x_j; t_h) = r^2(x_j; t_h)$; t_h 对 X 的解释能力定义为:

$$Rd(X; t_h) = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^p Rd(x_j; t_h)。$$

4.2 主成分分析

首先, 将表 3-3 中的 42 组数据按照碳原子组成顺序录入数学软件, 进行数据分析。图 4-1 以单体烃组分的摩尔浓度为纵坐标, 37 个变量为横坐标, 图中标示的数字为 1~42 个样品的序号。由此可看出 42 个样品的 37 个自变量的变化趋势, 有些自变量的浓度变化较大, 如第 5 个自变量浓度最小值为 1.494%, 最大值为 4.230%, 第 9 个自变量最小值为 6.267%, 最大值为 9.633%。有些自变量的浓度变化较小, 如第 3、7、22、27、28、29、32 等自变量浓度基本为 0。充分说明 37 个自变量中有部分自变量与辛烷值没有显著关系, 因此我们要进行主成分分析, 以确定主因子, 将影响较小的干扰因子剔除出去, 进一步减少自变量的数量, 降低数学计算的难度。

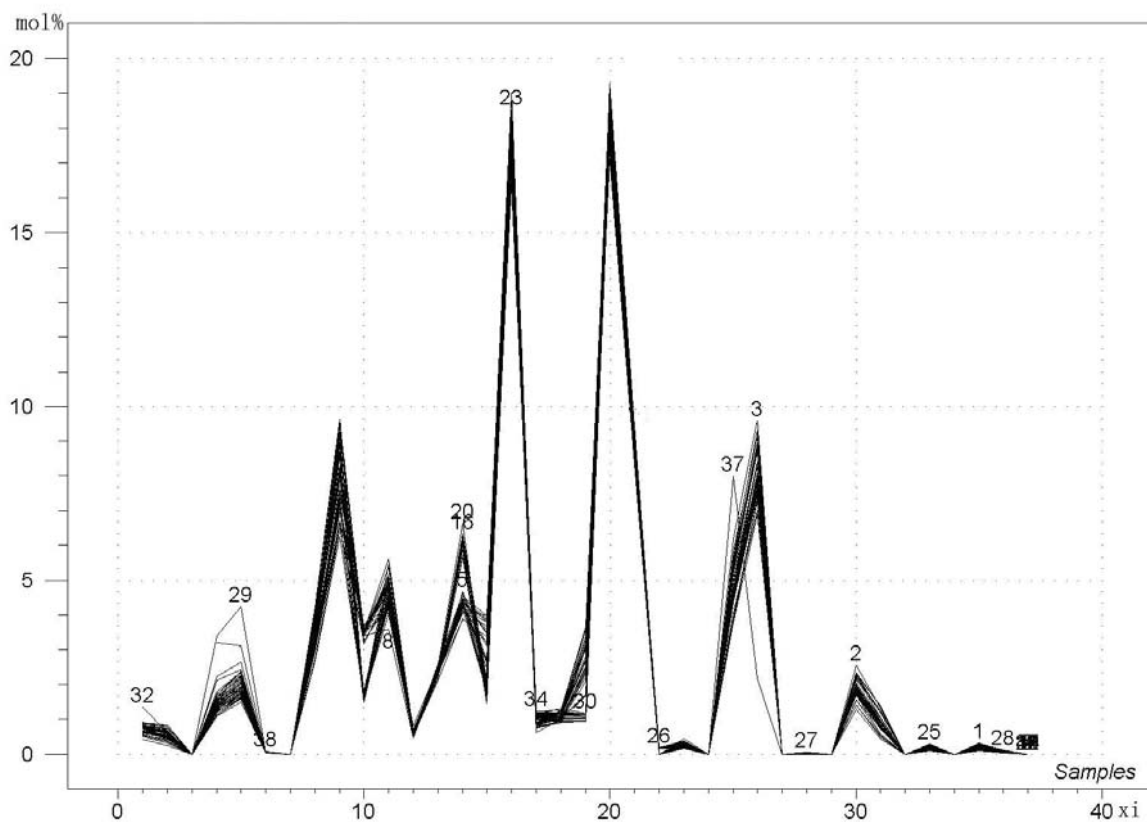


图 4-1 样品组成图

为了获得所要提取的主成分，我们根据PREES统计量进行分析。由于PREES统计量是拟合值与真实值之间的偏差平方和，因此PREES统计量越小，所提取的主成分越能反映变量的信息。由4.1章计算可得主成分为1时，PREES为0.333，主成分为2时，PREES为0.213，主成分为3时，PREES为0.149，随着主因子数的增加，剩余标准偏差值则明显下降。主成分为20时，PREES为0.025，主成分为21时，PREES为0.025，主成分为22时，PREES为0.025。继续增加主成分数，剩余标准偏差值再无明显下降趋势，此处对应的就是最佳主因子数。由图4-2可见，选取的最佳主因子数应为20。

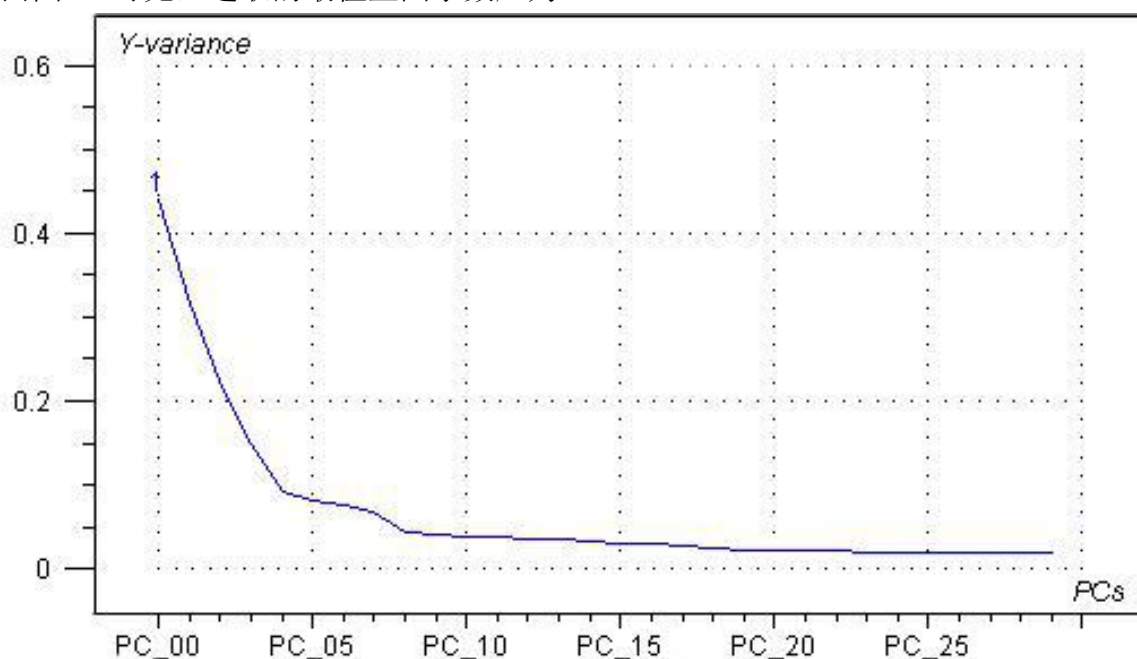


图 4-2 主元交互检验剩余标准偏差图

4.3 线性回归

图 4-3 中，横坐标代表因变量 Y 的测量值，纵坐标代表因变量 Y 的预测值，图中的点即为前面实验分析所得的 42 组数据。由图可看出 42 个点基本分布在斜率为 0.949583，截距为 4.767560 的一条直线上，计算线性相关系数 R 为 0.974466，高度线性相关，因此我们认为自变量 x 和因变量 y 线性相关，求 x_i 的回归系数。

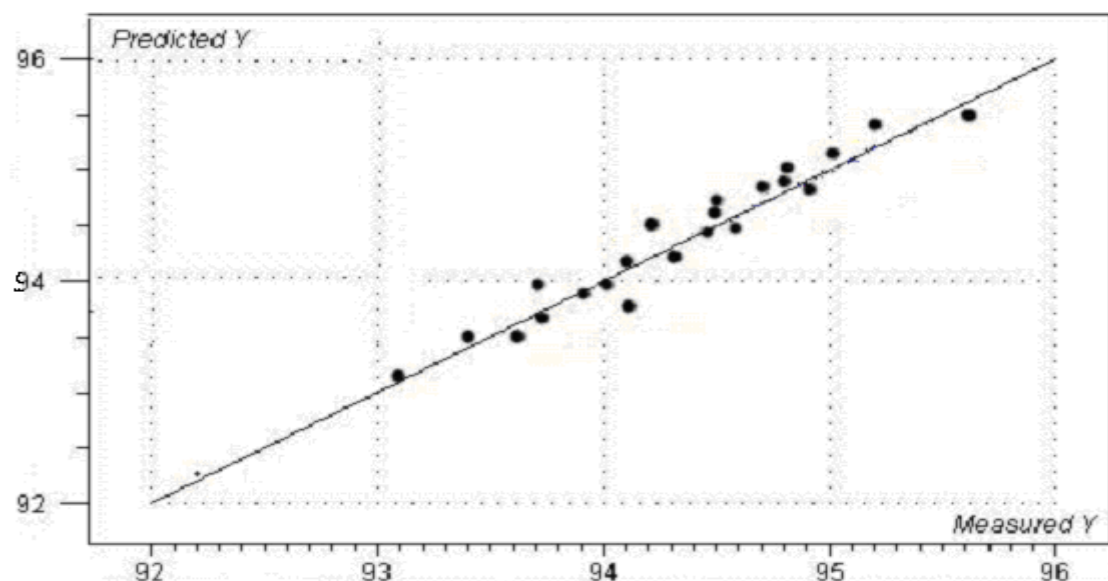


图 4-3 实测辛烷值相关曲线

根据交叉有效性原则，当 m 为 20 时停止迭代，有 F_0 关于 t_h 的回归模型为

$F_0 = r_1 t_1 + r_2 t_2 \cdots r_m t_m + F_m = E_0(r_1 w_1^* + r_2 w_2^* + \cdots r_m w_m^*) + F_m$ ，进行计算后可得表 4-1 中所示的

回归系数。将此回归系数代入多元线性方程，即建立了重整汽油单体烃组成与辛烷值之间的数学模型，在以后的分析中可以使用气相色谱仪分析该样品的单体烃组成，并按照表 3-2 所示进行分组，将其代入数学模型即可计算出重整汽油的研究法辛烷值。

表 4-1 辛烷值回归系数表

自变量	回归系数	自变量	回归系数	自变量	回归系数
碳4 正构烷烃	-0.233	碳7 异构烷烃	-1.459	碳9 环烷烃	+0.000
碳4 异构烷烃	-1.162	碳7 烯烃	-2.685	碳10 正构烷烃	-7.995
碳4 烯烃	+0.000	碳7 芳香烃	-0.748	碳10 异构烷烃	+0.000
碳5 正构烷烃	-3.142	碳7 环烷烃	-0.678	碳10 烯烃	-2.716
碳5 异构烷烃	-0.963	碳8 正构烷烃	1.592	碳10 芳香烃	-3.707
碳5 烯烃	+1.170	碳8 异构烷烃	-2.670	碳10 环烷烃	+0.000
碳5 环烷烃	+0.000	碳8 烯烃	-1.730	碳11 正构烷烃	-1.401
碳6 正构烷烃	-3.094	碳8 芳香烃	-1.995	碳11 异构烷烃	+0.000
碳6 异构烷烃	-1.432	碳8 环烷烃	-6.262	碳11 烯烃	+8.476
碳6 烯烃	-2.060	碳9 正构烷烃	+1.621	碳11 芳香烃	-0.611
碳6 芳香烃	-1.291	碳9 异构烷烃	+0.000	碳11 环烷烃	+0.000
碳6 环烷烃	-1.214	碳9 烯烃	-1.129	常数项	+253.894
碳7 正构烷烃	-5.568	碳9 芳香烃	-1.224		

第五章 数学模型的验证

通过第四章的计算，研究法辛烷值和汽油单体烃组成的关系，可以建立如公式(4-9)的多元一次方程，方程中的每一个 x 都代表一个单体烃小组，它们的回归系数如表 4-1。但是此方程是否适用于辛烷值的预测，还需要我们对它的准确性和重复性进行验证。

5.1 准确性验证

随机抽取 10 个重整汽油样品，按照 3.5 的实验步骤进行色谱分析，按照表 3-2 对汽油中的单体烃进行分组计算，获得样品组成（摩尔浓度）即自变量 x，对其进行辛烷值检测获得实测辛烷值即因变量 y。从第四章的研究可知辛烷值与样品组成之间的数学模型为多元线性回归模型，并计算得到各组分的线性回归系数如表 4-1 所示。将自变量 x 和线性回归系数代入多元线性回归方程，如下表 5-1 所示，计算可得预测辛烷值。

表 5-1 辛烷值计算举例

	样品组成	线性系数		样品组成	线性系数
碳 4 正构烷烃	0.760	-0.233	碳 8 芳香烃	9.227	-1.995
碳 4 异构烷烃	0.690	-1.162	碳 8 环烷烃	0.181	-6.262
碳 4 烯烃	0.000	0.000	碳 9 正构烷烃	0.208	+1.621
碳 5 正构烷烃	1.270	-3.142	碳 9 异构烷烃	0.000	+0.000
碳 5 异构烷烃	1.827	-0.963	碳 9 烯烃	3.841	-1.129
碳 5 烯烃	0.053	+1.170	碳 9 芳香烃	7.024	-1.224
碳 5 环烷烃	0.000	+0.000	碳 9 环烷烃	0.000	+0.000
碳 6 正构烷烃	3.607	-3.094	碳 10 正构烷烃	0.000	-7.995
碳 6 异构烷烃	7.819	-1.432	碳 10 异构烷烃	0.000	+0.000
碳 6 烯烃	1.754	-2.060	碳 10 烯烃	1.431	-2.716
碳 6 芳香烃	5.292	-1.291	碳 10 芳香烃	0.522	-3.707
碳 6 环烷烃	0.608	-1.214	碳 10 环烷烃	0.000	+0.000
碳 7 正构烷烃	2.509	-5.568	碳 11 正构烷烃	0.133	-1.401
碳 7 异构烷烃	6.546	-1.459	碳 11 异构烷烃	0.000	+0.000
碳 7 烯烃	2.012	-2.685	碳 11 烯烃	0.116	8.476
碳 7 芳香烃	19.170	-0.748	碳 11 芳香烃	0.049	-0.611
碳 7 环烷烃	0.871	-0.678	碳 11 环烷烃	0.000	+0.000
碳 8 正构烷烃	1.064	+1.592	常数		253.894
碳 8 异构烷烃	2.689	-2.670	预测辛烷值	94.8	
碳 8 烯烃	18.730	-1.730	实测辛烷值	95.0	

将 10 组计算得到的预测辛烷值和实验检测到的实测辛烷值进行对比,从表 5-2 中可以看出,通过回归方程计算得出的预测辛烷值与实测值十分接近,最大偏差为 0.3,最小偏差为 0.1。根据我国辛烷值的标准测定方法 GB/T 5487—1995《汽油辛烷值测定法(研究法)》规定辛烷值偏差小于等于 0.3 符合再现性要求。所以,回归方程能够较好的反映样品中单体烃组成与辛烷值之间的关系。

表 5-2 预测辛烷值与实测辛烷值比对

序号	实测辛烷值	计算辛烷值	偏差绝对值
1	94.2	94.3	0.1
2	94.6	94.7	0.1
3	94.8	94.9	0.1
4	95.1	94.9	0.1
5	94.5	94.7	0.2
6	94.7	94.6	0.1
7	94.6	94.7	0.1
8	94.8	95.0	0.2
9	95.5	95.3	0.2
10	93.6	93.3	0.3

5.2 重复性验证

随机选取一个重整汽油样品,按照 3.5 的实验步骤进行色谱分析,按照表 3-2 对汽油中的单体烃进行分组计算,获得样品组成(摩尔浓度)即自变量 x ,将其代入回归方程计算辛烷值,并对其进行辛烷值检测获得实测辛烷值。重复以上步骤 5 次,将计算辛烷值与实测值进行比对,可得表 5-3。可以看出实测辛烷值的最大偏差为 0.2,极差为 0.4,计算辛烷值的最大偏差为 0.1,极差为 0.1,计算辛烷值平均值与实测辛烷值平均值之差为 0.1,所以回归方程计算重整汽油辛烷值的方法较辛烷值机检测的重复性好。

表 5-3 计算辛烷值方法的重复性考察

序号	实测辛烷值	偏差绝对值	计算辛烷值	偏差绝对值
1	94.9	0.2	94.8	0.0
2	94.6	0.1	94.8	0.0
3	94.7	0.0	94.8	0.0
4	94.6	0.1	94.7	0.1
5	94.5	0.2	94.7	0.1
平均值	94.7		94.8	
极差	0.4		0.1	

第六章 结论

(1) 本文用快速气相色谱仪测定长庆石化重整汽油单体烃组成,并根据单体烃分子结构和辛烷值的关系,将汽油单体烃划分为烃类小组,进行主成分分析后,自变量由 150 多个减少为 20 个。使用偏最小二乘法进行线性回归,建立多元线性回归方程。

(3) 对回归方程的准确性和重复性进行了验证,通过实验数据可以看出,回归公式计算得出的辛烷值与实测值十分接近,极差仅为 0.3,这证明辛烷值的计算公式能够较好地反映汽油单体烃与研究法辛烷值之间的关系,再现性满足我国辛烷值的标准测定方法 GB /T 5487—1995《汽油辛烷值测定法(研究法)》要求。通过对同一样品的重复测定,计算辛烷值的最大偏差仅为 0.1,极差也为 0.1,实测辛烷值的最大偏差为 0.2,极差为 0.4,证明通过数学模型计算所得的辛烷值数据重复性也非常好。各项数据表明该方法定性、定量准确,适宜于长庆石化公司重整汽油的研究法辛烷值计算。

(4) 用本方法测定汽油辛烷值气相色谱分析需要 7 分钟,数据处理需要 20 分钟,总消耗时间 30 分钟左右,消耗的样品为 3 毫升,而辛烷值机测定一个样品所需要的时间为 2 小时,消耗的样品为 500 毫升,因此可以大大节约样品分析的时间和样品量,可以满足重整装置出口样品分析的及时性要求。同时减少了辛烷值机测定带来的烟气和噪音污染,降低分析检测中的环境危害。

致 谢

本文是在我的导师张智平教授的悉心指导和不断鼓励下完成的。本文的选题、构思、直至最后的完成，张老师都投入了许多的关注，倾注了大量的心血。张老师严谨的治学作风，渊博的学识，缜密的逻辑思维和富于创造，开拓的思想，平易近人、诲人不倦的崇高品质都深深地感染着我。特别是他在这次论文指导过程中对我的严格要求和谆谆教导，都将使我受益终生。在此，我向张老师表示最诚挚的敬意和最衷心的感谢！

感谢中国石油长庆石化分公司的高级工程师周嘉，对课题的进展，实验过程提供了很多帮助。感谢化学化工学院各位老师的关心和帮助，是他们让我在自己的专业领域的学习更加深入一层，我相信我在这里学到的知识将会对我今后的工作有所帮助。本文的写作参考了国内外一些专家的论文成果，在此一并向作者们表示衷心的感谢！

转眼间我在西安石油大学为期三年的学习生涯即将结束，谨向所有关心、支持、帮助我的老师们表示最诚挚的感谢！最后感谢西安石油大学，让我在多年之后重回校园，重新进行深造，使我受益良多。鉴于作者水平有限，难免有不足之处，望各位老师批评指正。

参考文献

- [1] 朱庆云. 世界汽油质量标准发展趋势[J]. 炼化广角, 2011, 5: 37-39.
- [2] 柯晓明. “十三五”时期中国炼油工业发展环境和发展思路探讨[J]. 国际石油经济, 2015,5: 7-12.
- [3] 中国石油石化产业经济研究年度报告[R]. 中国石化咨询公司, 2003-2010.
- [4] 李振宇, 卢红, 朱庆云, 王春娇. 我国未来汽柴油消费需求预测[J]. 中国能源, 2014, 8 (36) : 34-40.
- [5] 仇玄, 丁少恒, 张蕾, 汤湘华. 2014 年国内成品油市场特点及 2015 年前瞻[J]. 中国石油和化工经济分析, 2015,1: 22-25.
- [6] 白雪松, 石宝明. 2014 年中国炼油市场回归及 2015 年展望[J]. 化学工业, 2015, 2-3 (33) : 1-7.
- [7] Meng í bar M, Ganan M, Miralles B. Antibacterial Activity of Products of Depolymerization of Chitosans with Lysozyme and Chitosanase Against *Campylobacter Jejuni* [J]. Carbohydr Polymers, 2011, 84(2) : 844 — 848.
- [8] 沈义涛, 肖建华, 王建昕, 帅石金, 徐苾璇. 辛烷值对发动机性能和燃烧特性影响的研究[J]. 车用发动机, 2006, 4 (2) : 64-67.
- [9] 尧命发, 郑尊清, 沈洁, 张波, 陈征. 辛烷值对均质压燃发动机燃烧特性和性能的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 6(1): 75-77.
- [10] 左子农, 曾东建, 麦华志, 韩志强, 李翔. 不同辛烷值汽油对增压直喷汽油机影响的研究[J]. 西华大学学报, 2014,1 (1) : 72-78.
- [11] 杨迎春. CFR辛烷值机测定误差的分析[J]. 石油库与加油站, 2006, 8 (4) : 23-25.
- [12] Jenkins Z. G as chrom a tog rophy [M], London, Ip, 1968:185 ~ 192.
- [13] 颜庭林. 新型检测方法在辛烷值测定中的应用[J]. 甘肃科技, 2015, 10 (21) : 49-51.
- [14] 梁汉昌等. 用毛细管气相色谱法测定胜利汽油的辛烷值[J]. 色谱, 1984, 1(2):128 ~ 130.
- [15] 程桂珍, 邹乃忠, 陆婉珍, 杨秀国. 高分辨气相色谱法测定汽油辛烷值[J]. 石油炼制, 1988, 10: 14-19.
- [16] 张承聪, 马翔, 杨文凡, 孙敏. 高分辨气相色谱快速测定汽油辛烷值[J]. 云南大学学报, 1999, 21 (4) : 291-293.
- [17] 李为民, 邬国英, 单玉华, 文戈. 基于人工神经网络 (BP) 方法预测汽油辛烷值[J]. 石油与天然气化工, 1999, 2 (28) : 103-105.
- [18] 王宁, 温浩, 许志宏. 一种用拓扑指数和基团组成预测烷烃辛烷值的方法[J]. 石油学报, 1998, 9 (3) : 67-72.
- [19] 曹动等. 用近红外光谱分析法测定汽油辛烷值[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3):

- 314 ~ 317.
- [20] 史月华等. 主成分回归残差神经网络校正算法用于近红外光谱快速测定汽油辛烷值[J]. 分析化学研究简报, 2001, 29(1):87 ~ 91.
- [21] 陆兴军等. 核磁共振测定汽油辛烷值[J]. 石化技术, 1995, 2(3):185 ~ 190.
- [22] Clarke RH, Chung WM, Wang Q, et al. Determination of gasoline fuel properties by Roman spectroscopy [A]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering [C]. 1991, 1427:21 - 23.
- [23] 金海龙. 高精度汽油辛烷值测定仪的开发研究[J]. 计算机自动测量与控制, 2000, 8(2):54 ~ 56.
- [24] 赵湛等. 基于传感技术的辛烷值测量[J]. 传感器技术, 2000, 19(5):49 ~ 51.
- [25] 陈壬贞. 根据理化指标计算直馏汽油的辛烷值[J]. 石油炼制石油化工译丛, 1989, (1): 16-18.
- [26] 傅若农. 毛细气相色谱柱近年的发展[J]. 化学试剂, 2009, 31(3): 183-190.
- [27] 曹环礼. 气相色谱的研究进展及其应用[J]. 广东化工, 2009, 8 (36) 100-120.
- [28] Tarjan et al. (1989) Kovats Reviewed; J. Chromatogr. 472 p.1-127.
- [29] Spiessma (1999) Determination of Vapor Liquid Equilibrium from the Kovats Retention Index on Dimethylsilicone using the Wilson Mixing Model; J. High Resolut. Chromatogr. 22 p. 565-588.
- [30] 苏凤仙. 气相色谱技术的新进展及应用[J]. 合成技术及应用, 2006, 21(3): 30-34.
- [31] 肖泽文, 王燕杰, 胡小刚. 气相色谱技术及其发展[J]. 大学化学, 2012, 27(3): 84-88.
- [32] 徐广通, 杨玉蕊, 陆婉珍. 多维气相色谱快速测定汽油中的烯烃、芳烃和苯含量[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34 (3) : 61-65.
- [33] 高丽. 汽油中烃结构自相关拓扑指数与辛烷值相关性研究[D]. 湖南, 湘潭大学, 2010: 1-53.
- [34] 谢识予. 计量经济学教程[M]. 第一版. 上海: 复旦大学出版社, 2004.
- [35] 王惠文. 偏最小二乘回归方法及应用[M]. 北京: 国防科技出版社, 1996. 56-58
- [36] 叶莺, 陈崇帼, 林熙. 偏最小二乘回归的原理及应用[J]. 海峡预防医学杂志, 2005, 03(1):36-37
- [37] 苏越, 郭寅龙. 偏最小二乘法中主成分数确定的新方法[J]. 计算机与应用化学. 2001, 03(2):127-129
- [38] 付忠广, 靳涛, 周丽君, 戈志华, 郑玲, 杨勇平. 复杂系统反向建模方法及偏最小二乘法建模应用研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 02(1): 59-61
- [39] 邓志毅. 提高汽油辛烷值测定准确性降低汽油生产成本[J]. 化学工程师, 2013, 10: 64-67.
- [40] 曾九孙, 刘祥官, 罗世华, 颜光. 主成分回归和偏最小二乘法在高炉冶炼中的应用

- [J]. 浙江大学学报, 2009,36 (1) : 33-36.
- [41] 李志玲. 基于主成分分析和偏最小二乘的高炉炉温预测模型的研究[D], 内蒙古, 内蒙古科技大学, 2011: 1-61.
- [42] 丁磊. 偏最小二乘回归算法改进及应用[D], 新疆, 新疆大学, 2007: 1-35.

攻读学位期间发表的论文

- [1] 杨苗, 贡维歌. 气相色谱工作站的应用及常见问题的解决. 化工管理, 2015, 18, 68, 70.



招 生 办：029-88382328
培 养 办：029-88382327
学 位 办：029-88382324
学校网址：<http://www.xsyu.edu.cn>
