

# 原油及重油的快速分析技术进展

陈 瀑, 褚小立\*

(石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘 要:** 近年来, 随着我国原油加工量的不断增加, 加工难度的不断增大, 原油快速评价问题日益受到重视。原油评价是指在全面分析原油的物理及化学性质的基础上, 对原油的可加工性能及加工过程中可能出现的问题进行综合分析的过程。目前飞速发展的计算机技术及仪器分析技术, 为原油快评技术奠定了良好的基础。该文以不同分析方法进行分类, 介绍了近红外光谱(NIR)、中红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)及其他分析方法在原油和重油快速分析领域的技术进展。

**关键词:** 原油评价; 仪器分析; 近红外光谱; 红外光谱; 核磁共振波谱

**中图分类号:** O657.3; TE622.9    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004-4957(2012)09-1191-08

**doi:** 10.3969/j.issn.1004-4957.2012.09.028

## Development of Rapid Analytical Technologies in Crude and Heavy Oil

CHEN Pu, CHU Xiao-li\*

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Petroleum is one of the most important energy resources on the earth. It is also a kind of chemical raw material with high quality. Petroleum products could be found anywhere in our daily life. In recent years, due to the continually increasing of nationwide crude oil processing capacity and the increasing difficulty of processing, more and more attention has been focused on the issue of rapid crude oil assay. Furthermore, with the density increasing of crude oil worldwide, the ratio of heavy oil processing in national refinery is increased, leading to more refined and effective processing requirements of heavy oil, so the rapid assay of heavy oil is also urgent. The crude oil assay means a comprehensive analysis on the processing performance of crude oil and the possible problems during the processing, which is based on the comprehensive analysis of the physical and chemical properties of crude oil. The traditional methods of crude oil assay are usually time-consuming, high sample-consuming and expensive, which is not suitable for the field application with high analytical requirements. The rapid development of computer technology and instrumental analysis techniques has set up a good platform for the rapid assay of crude oil. According to different analytical methods, in this paper, the developments of rapid analytical technologies in crude and heavy oil are reviewed, including near infrared spectroscopy (NIR), infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer and other popular analytical methods.

**Key words:** crude oil assay; instrumental analysis; near infrared spectroscopy; infrared spectroscopy; nuclear magnetic resonance

据统计, 全世界总能源需求的40%依赖于石油, 汽车、飞机、轮船等交通运输器械使用的燃料几乎全部是石油产品, 有机化工原料的主要来源也是石油, 世界石油总产量的近10%用于生产有机化工原料。随着世界经济的飞速发展, 对各种石油产品的需求越来越高, 石油炼化企业所面临的压力也越来越大, 特别是国内的炼化企业, 由于需求量大增, 进口原油数量和种类明显增加。随着原油价格的不断增加, 为降低成本企业必须采用原油调合技术, 对多种原油进行合理混炼, 因此, 炼油前对单一或混兑原油的性质进行快速分析, 即原油快速评价, 就显得至关重要。

收稿日期: 2012-06-07; 修回日期: 2012-07-02

基金项目: 中石化股份公司资助项目(111141)

\* 通讯作者: 褚小立, 博士, 高级工程师, 研究方向: 分子光谱结合化学计量学方法在石油及其产品中的分析研究与应用, Tel: 010-82368342, E-mail: cxlyuli@sina.com

原油评价是指在全面分析原油的物理及化学性质的基础上,对原油的可加工性能以及加工过程中可能出现的问题进行综合分析的过程,在原油的开采、贸易、加工等方面发挥着很重要作用。我国一直在进行原油评价的工作,目前已有一套完整的标准评价方法<sup>[1]</sup>,但这些方法往往分析时间较长,所需样品量较大,分析成本高,已不能满足实际应用的需要。虽然目前很多炼厂都有原油性质数据库,但原油的性质会随环境和时间的变化而改变,很多混兑原油的性质很难直接通过数据库得到,此外,随着世界范围原油的不断重质化,我国炼厂加工的重质油甚至超重质油的比例越来越高,对重油加工的要求也越来越精细和高效。因此,目前亟需开发切合炼厂实际应用的原油快速评价技术。

目前不断发展的计算机技术,使在极短时间内分析大量数据得以实现,促进了现代分析仪器技术的飞速发展,这些都为原油快速评价奠定了坚实的基础。新发展的原油快速分析技术,如红外光谱、核磁共振波谱、色谱质谱联用技术等<sup>[2]</sup>,使油品分析从根本上脱离了古老繁琐的分析方法,可在短时间内得到原油及各种油品的大量性质数据,在此基础上进一步发展的在线快速分析技术,更是在工厂先进控制过程中起着不可或缺的作用。本文以不同分析评价方法进行分类,介绍近红外光谱(NIR)、中红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)及其他一些分析方法在原油快速分析领域的技术进展。

## 1 原油及重油的快速分析技术

### 1.1 近红外光谱

NIR 分析技术是目前最有前景且应用最广泛的快速分析方法之一,在线近红外技术也是发展最迅速的过程分析技术之一。NIR 主要反映含氢基团  $X-H$  ( $X=C, N, O$ ) 合频和倍频的振动<sup>[3]</sup>,具有丰富的组成和结构信息,非常适合于分析含大量有机化合物的石油及产品,但其吸收弱,需要较长的光程,灵敏度相对较低,所以要求被测组分的含量在 0.1% 以上,不适于痕量分析。另外, NIR 谱峰重叠非常严重,仅依靠谱峰归属对被测物进行分析往往得不到有用的结果,因此其一般用作二级分析手段,即首先采集已知性质样品的光谱,用化学计量学方法建立校正模型,然后用此模型预测未知样品光谱对应的性质<sup>[4]</sup>。这种分析特性使得 NIR 技术在模型建立完善的情况下,可以仅通过一次采谱,在很短的时间内获得样品的各项性质指标,且样品制备非常简单,基本无需前处理,成本低廉,结果具有很好的准确性及重现性。由于仪器构造简单,分析速度快,信号可通过光纤传导, NIR 已成为过程分析技术的首选,在原油分析评价中的应用越来越多。

石油化工科学研究院分析研究室长期从事原油评价的研究和应用工作,对 NIR 在原油快速分析中的应用做了大量的研究。褚小立等<sup>[5-6]</sup>基于 345 种原油建立了原油的近红外光谱数据库,通过偏最小二乘方法建立了快速测定原油主要性质的分析模型,还发展出移动窗口相关系数法及库光谱拟合法两种全新的原油识别及性质预测方法。前一方法可在一系列很小的移动光谱区间比较两条光谱的相似程度,从而得到相关系数矢量,与传统的相关系数方法相比,该方法能在更高维数的空间内辨别两张光谱的差异(见图 1),结合原油评价数据库可快速得到单种类原油的详细评价数据;而后一方法可从原油近红外光谱数据库中解析出一组参与混兑的“伪原油种类”及其混兑比例,结合原油评价数据库可得到该混兑原油的详细评价数据,专用的原油快评软件已接近完成。王艳斌等<sup>[7]</sup>将以人工神经网络建立校正模型的近红外光谱法用于原油馏程性质的快速测定,与标准方法相比,二者结果无显著性差异。为使更多人了解和使用这项技术,这些研究者还对光谱手段在石油分析领域的研究进展进行了综述<sup>[8-10]</sup>。

邱藤等<sup>[11]</sup>通过采集原油 NIR 透射光谱,利用 PLS 算法预测这些原油的密度、馏程、粘度、凝固点、盐含量以及油品组成如饱和烃、芳香烃、胶质、沥青质含量等多项性质,各项性质的建模及交互验证相关系数均在 0.9 以上,而且平均误差和绝对误差在标准方法规定的范围内。英国 Intertek 公司的原油快速评价仪器设备也是基于 NIR 分析技术,中石油大连石化公司引进该套系统,可在 30 min 内对原油进行快速评价,给出馏分收率及相关性质数据<sup>[12]</sup>。Macho 等<sup>[13]</sup>讨论了将结合多元校正方法的近红外光谱法引入到石化工业中的注意事项。Hidajat 和 Falla 等分别尝试了利用偏最小二乘(PLS)和人工神经网络(ANN)算法结合 NIR 预测原油的实沸点蒸馏(TBP)<sup>[14]</sup>和模拟蒸馏性质<sup>[15]</sup>,均取得了较好的效果,证明了方法的可行性;而 Pasquini 等<sup>[16]</sup>进一步比较了 PLS 和 ANN 算法预测原油 TBP 和 API 度的

优劣,结果发现 PLS 模型在  $3\,900 \sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$  校正集交叉验证结果和预测标准偏差(SEP)最好,分别为 1.13% (TBP 各段 SEP 平均值)和 0.24(API),而 ANN 模型在  $3\,700 \sim 6\,000\text{ cm}^{-1}$  校正集交叉验证结果也非常好,但相应的 SEP 为 1.28% 和 0.44,略高于 PLS 的结果。该研究结果说明,对于较少的样本数量,PLS 方法在预测原油性质时的稳健性优于 ANN 方法。

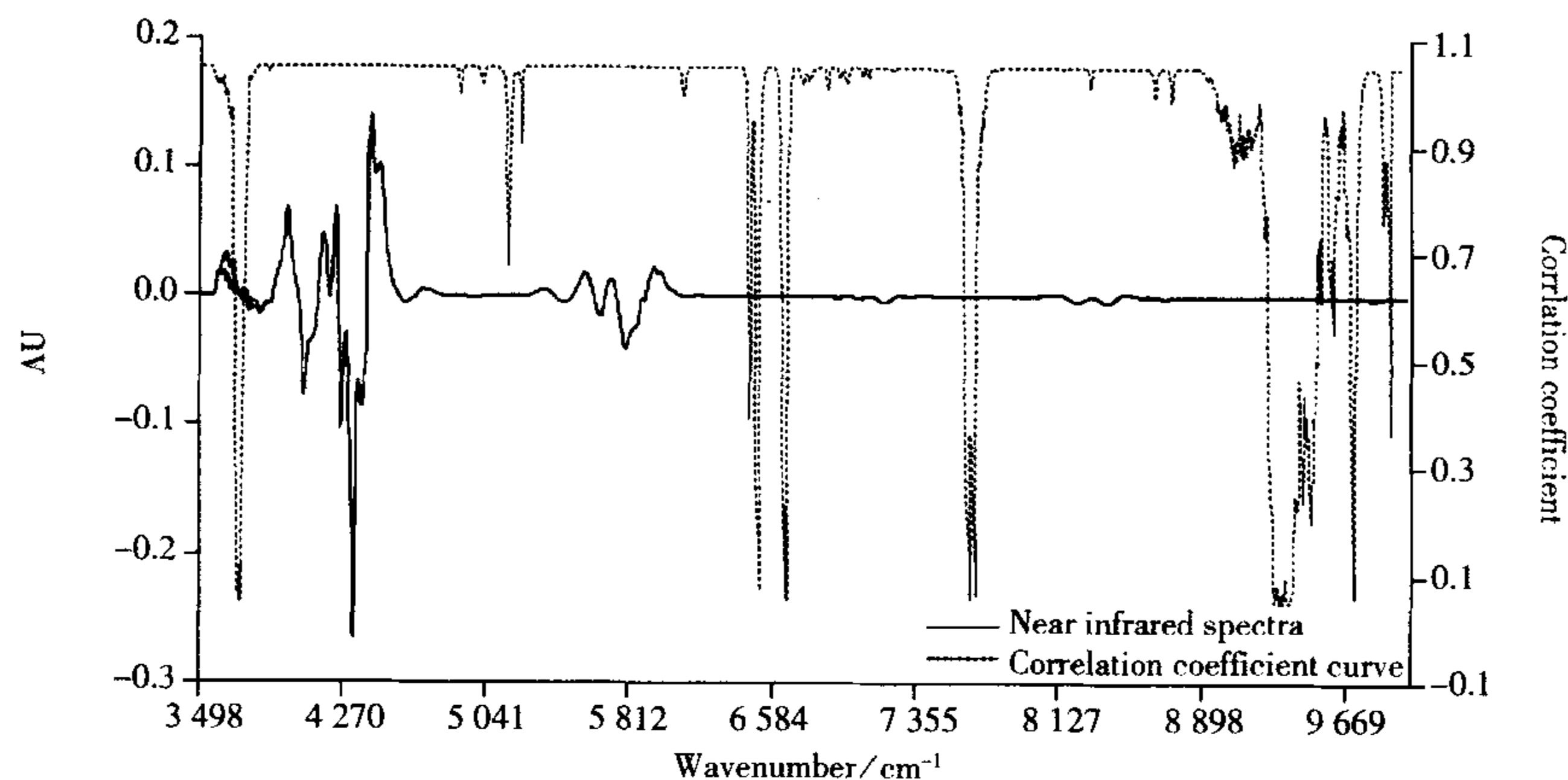


图1 不同时间采集的同一原油光谱的二阶导数谱及其移动窗口相关系数谱<sup>[5]</sup>

Fig. 1 Two repetitive second derivative spectra of one crude oil and its moving window correlation coefficient curve<sup>[5]</sup>

NIR 在重油快速分析中也有较多应用。Chung 等<sup>[17]</sup>利用 NIR 结合 PLS 算法来预测常压渣油的 API 度,通过将渣油加热到  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  后注入  $0.5\text{ mm}$  石英比色皿中采集光谱,获得了质量较高的谱图和较准的预测结果。同时还比较了拉曼和红外光谱的预测效果,结果发现拉曼光谱受荧光干扰太大,而红外光谱重复性太差,导致二者的预测结果均差于近红外光谱。2007 年 Chung<sup>[18]</sup> 还就 NIR 在炼厂中的应用做过专门的综述。Laxalde 等<sup>[19]</sup>也利用近红外光谱和遗传算法对重油的四组分(SARA)进行定量分析。Satya 等<sup>[20]</sup>利用主成分分析(PCA)法识别原油中  $\text{C}_{25}$  和  $\text{C}_{12}$  以上馏分的近红外光谱,并用 PLS 方法预测两种馏分的 SARA 含量、残炭、分子量、碳氢比等性质,由于样品量较少,每种只有 11 个,使该模型的应用范围受到了很大限制。

Gilbert 等<sup>[21]</sup>则做了更偏重现场的研究,收集了 174 个催化裂化(FCC)进料管线中的原料样品,按照性质差异将样品分为四组,并原位采集近红外及核磁谱,结合 PLS 算法预测这些 FCC 原料的密度、残炭、苯胺点、硫含量等性质,比较了两种方法的优劣。结果显示用 NIR 可建立四个大组的全局模型,而 NMR 建立全局模型预测较差,只能分类后单独建模,说明 NIR 结合 PLS 建模的稳健性较强。此外,还进行了模拟在线实验,通过人为实时改变样品性质来模拟工业在线情形,结果显示 NIR 和 NMR 的预测结果相差无几,表明将两种方法用于 FCC 原料的在线性质监控是完全可行的。

另外, NIR 也可用于快速测定原油的其他性质。王进旗等<sup>[22]</sup>基于 NIR 吸收原理和光纤传感器技术,提出了用于原油低含水率测量的方法和试验系统,该方法测量速度快,精度高,且对油品无污染,非常适合长期在线连续测定。Aske 等<sup>[23]</sup>则开发了用于检测含气石油和模拟系统中沥青质开始聚集的压力以及泡点的在线高压近红外系统,对于工业生产具有指导意义。

## 1.2 红外光谱

红外光谱是指中红外光谱,范围在  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。与 NIR 不同, IR 反映的多为物质分子振动和转动的基频信息,因此可以反映绝大多数有机化合物的官能团信息,再加上其吸收信号强,谱峰明显,易于分辨,因此可用于定性分析化合物结构,甚至区分结构极为相似的化合物<sup>[24]</sup>。但由于 IR 在测量方式上的缺陷,如附件少,固体压片和液膜法比较耗时且无法精确控制光程;同时由于吸收强和避水,检测液体时必须用光程短的比色皿,导致气泡、难以清洗等问题,使得其在定量分析中的应用受到很大限制,很难用于多组分液体样品如油品的快速分析。随着仪器制造水平尤其是测量附件性能的不断提高,如衰减全反射(ATR)附件的出现,使得 IR 对液体的定量分析变得简单<sup>[25]</sup>,若结合化学计量学方法建立多元校正模型,IR 也能够实现对原油和油品性质的快速分析<sup>[26]</sup>。

Aske 等<sup>[27]</sup>利用 IR 和 NIR 结合 PLS 预测了原油的 SARA 四组分,IR 的 SEP 分别为 2.5%、2.2%、1.4%、1.3%, NIR 的 SEP 分别为 2.8%、2.4%、1.4%、1.0%,发现在相同模型条件下, NIR 方法



对轻油的预测结果略优于 IR。Hannisdal 等<sup>[28]</sup>做了类似的研究,不同之处是将样品朝更重的方向转移,结果证明在更大的范围内 NIR 的预测能力仍优于 IR。但这两个实验中的样品量分别为 18 个和 20 个,导致分析结果有很大的不确定性。ATR 测量方式的出现使准确测量粘稠状样品的性质成为可能,我院分析室利用该附件在原油和渣油性质快速测定方面做了一些工作:袁洪福等<sup>[29-30]</sup>利用 ATR 附件测定渣油的红外光谱(见图 2),并结合 PLS 方法建立了测定渣油四组分以及密度、残炭、沥青质含量、粘度等性质的校正模型,为提高预测结果的准确性,需对不同类型的样本分别建立校正模型;李敬岩等基于 280 多种典型原油,采用 ATR 方式采谱并结合 PLS 方法建立了 IR 测定原油密度<sup>[31]</sup>和氮含量<sup>[32]</sup>的校正方法,SEP 分别为 0.004 4 g/cm<sup>3</sup> 和 0.042 8%,接近标准方法的误差要求,在某些场合可用于原油密度和氮含量的快速预测。另外,Abbas 等<sup>[33]</sup>用 ATR 采谱结合 PLS 来预测原油 API 度以及脂肪烃和芳烃比例;Adedosu 等<sup>[34]</sup>则利用 ATR 附件所采红外光谱的脂肪族和羧基/羰基相对芳烃的峰强表征尼日尔三角洲原油的成熟度;Müller 等<sup>[35]</sup>使用组合区间 PLS 算法(SiPLS)选择光谱区间结合 ATR 中红外光谱建立原油渣油中硫含量的预测模型,结果略优于传统 PLS 法,SEP 为 420 mg/kg。

沥青是一类很重要的石油产品,其用途非常广泛,为了能通过分析原油而快速得到该油所含沥青的性质,Peinder 等人做了一系列工作:尝试通过 IR 和 NIR 检测原油来预测沥青的性质<sup>[36]</sup>,这些性质是通过该原油一系列的常压和减压渣油性质(产率、密度、粘度等)来体现的,通过 ASTM 标准方法获得 28 个原油的常压和减压渣油性质数据后利用 PLS 建立校正集模型,验证集预测结果证明该方法完全可行,并且 IR 和 NIR 在预测这些性质上各有所长;同时,作者在此工作基础上讨论了 IR 对混兑原油上述性质的预测<sup>[37]</sup>,比较了直接预测混兑原油红外光谱以及预测人工计算出的混兑原油红外光谱(将单一原油红外光谱按原油混兑比例线性叠加)两种方式下的预测结果,发现两个结果非常相似,特别是经过光谱求导等一系列处理后,预测结果几乎相同,证明原油调和过程中这些性质具有线性关系;为提高预测准确性,Peinder 等使用 IR 结合 NMR 的方式对上述性质进行预测<sup>[38]</sup>,通过将 NMR 谱直接接到红外光谱之后,变成组合变量,再通过 PCA 对变量进行筛选后预测,但结果不理想,说明理论上可以信息互补的 NMR 和 IR 无法在该 PLS 预测模型得以体现;从单光谱分析结果来看,IR 预测结果优于 NMR,且 IR 在常压渣油现场预测领域优于 NMR 方法。

其他应用方面,由于 IR 对有机酸羰基结构反应灵敏,所以很早就出现了基于 IR 技术结合先进的计算机控制技术研发的在线油品酸值分析仪<sup>[39]</sup>,1 年的工业现场运行表明该仪器运行稳定、准确性高、适合快速分析。Parisotto 等<sup>[40]</sup>使用 ATR 红外和多种校正算法,如区间偏最小二乘法(iPLS)、SiPLS、反向偏最小二乘法(BiPLS)建立了原油渣油酸值的校正模型,其中 BiPLS 算法将光谱等分为 20 个区间并取其中 5 个区间建模,所得 SEP 为 0.164 mg KOH/g。Roehner 等<sup>[41]</sup>利用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)结合推导的公式,可以关联原油的光谱和石蜡沉积点蜡温度,并可进一步关联低于该温度时特定温度对应的石蜡沉积量,进而从光谱得到较准确的上述性质值。相比其他分析方法,该方法在分析速度上有明显优势。Yoon 等<sup>[42]</sup>利用 FT-IR 结合自建公式预测加拿大阿萨巴斯卡油砂中的沥青含量,也取得了良好的效果。Coelho 等利用 IR 快速解析了原油沥青质中的硫化物结构<sup>[43]</sup>及碳链结构<sup>[44]</sup>。Patricia 等<sup>[45]</sup>研究了原油的光谱识别方法,该方法选取 50 个原油的红外光谱作为库光谱,取 650~1 200 cm<sup>-1</sup> 区间内的 21 个吸收峰作为特征光谱,以这些吸收峰的匹配程度来识别未知原油,结果准确,可以通过拓展谱库以增加此方法的实用性,该方法还能用于海上溢油的油源鉴别。

### 1.3 核磁共振波谱

NMR 是指具有磁距的原子核在高强度磁场作用下,可吸收适宜频率的电磁辐射,由低能态跃迁到

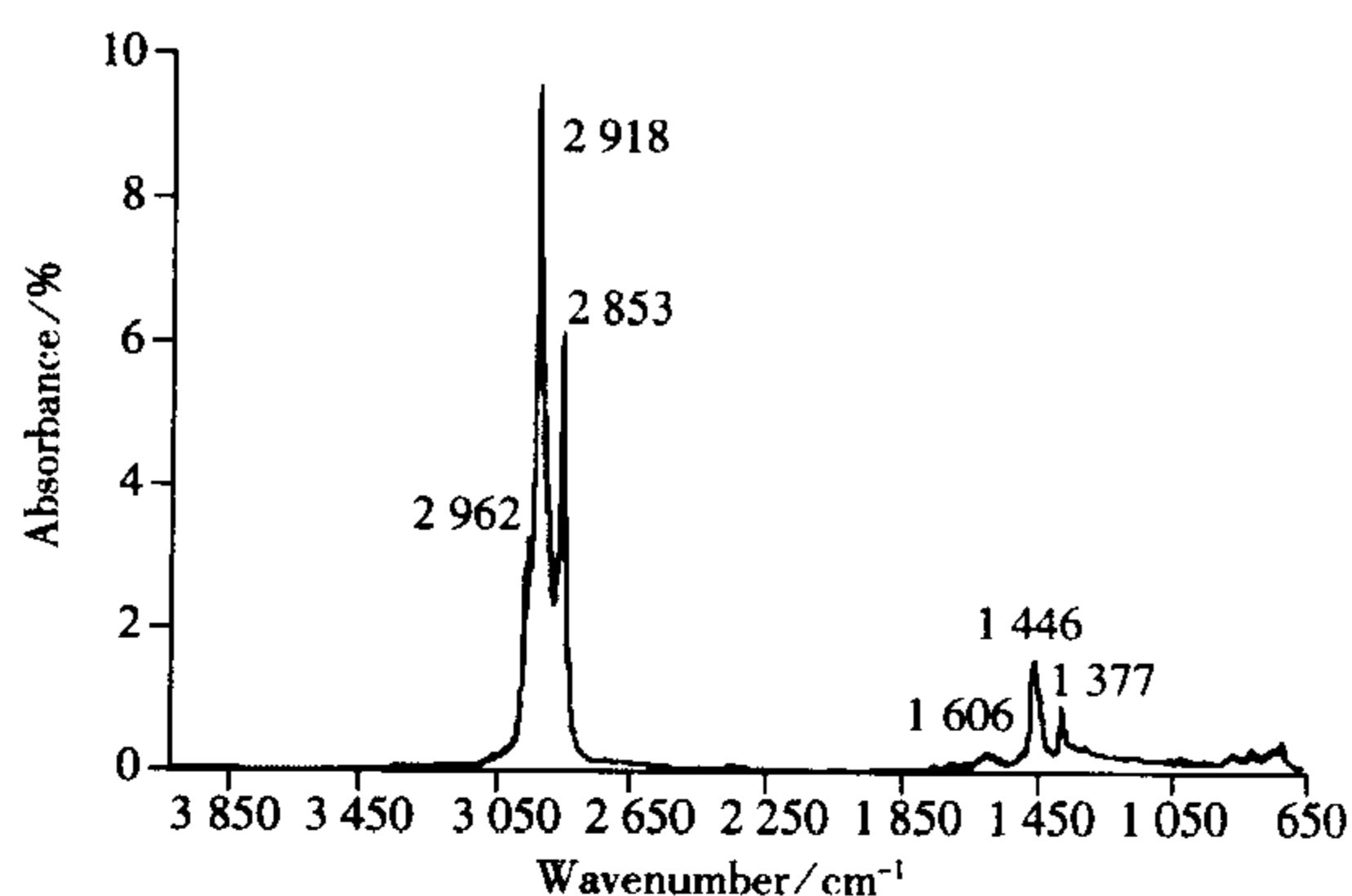


图2 三种不同渣油的红外光谱<sup>[30]</sup>  
Fig. 2 The raw IR spectra of three samples from different residue types<sup>[30]</sup>

高能态的现象。不同原子核的跃迁不同，在核磁共振谱上的位置和强度不同，据此可以定性和定量分析各种有机和无机物的分子结构<sup>[46]</sup>。NMR 分析时必须将样品置于精确控制的磁场中，所得到的信号必须经过一系列处理才会形成常见的 NMR 谱图，整个过程全部由计算机自动完成，所以采样时间很短，非常有利于快速分析。

与光谱快速分析手段类似，将 NMR 用于原油或重油快速分析的方式也可通过化学计量学实现，即需先建立分析模型然后再对未知样品进行预测。Molina 等<sup>[47]</sup>采集了 6 个物性范围分布很广的哥伦比亚原油的 NMR 谱，通过 PLS 建立了 API 度、酸值、闪点等物化性质以及各馏分收率共几十种性质模型，并对性质未知的哥伦比亚原油进行了预测。随后又用相同方法建模并预测了从哥伦比亚原油中得到的减压渣油的四组分性质及物化性质<sup>[48]</sup>，也取得了很好的结果。Nielsen 等<sup>[49]</sup>则以大量重燃料油为样本，利用 NMR 结合 PLS 建立了重燃料油密度、净热值、水含量等性质的预测模型。Dearing 等<sup>[50]</sup>尝试将 NMR、IR 及拉曼光谱 3 种光谱组成联合光

谱进行原油性质的快速分析(见图 3)，这比 Peinder 等<sup>[38]</sup>的设想更进了一步，糅合了 3 种光谱，所得到的结果也与后者大相径庭，通过特殊处理方式组合的联合光谱，其建模后的预测能力明显优于单个光谱所建模型。鉴于不同研究者得到的结果不同，此种组合光谱数据处理方法的优劣性尚需进一步确认。Yang 等<sup>[51]</sup>则利用 NMR 关联 60 例加氢尾油、催化蜡油等重油的族组成信息，得到了利用 NMR 数据快速计算这些组成信息的经验公式。

由于核磁分析系统基于可靠的电磁技术，样品的粘稠度、纯度、颜色及是否含水等性质不会影响测量精度，样品前处理步骤比相对敏感的光学分析技术简单，因此近几年在线核磁分析技术发展比较迅速，其主要优点包括：采谱速度快且可以多通道多性质检测；样品前处理简单，只需简单过滤和控温；硬件系统稳定性高，软件模型所需数据量少且稳健性强。目前国内有两家炼厂引进了多物流的在线 NMR 分析系统，分别是中石油独山子石化分公司<sup>[52-53]</sup>和中石化燕山石化分公司，用来在线监控催化原料、原油及产品的相关性质，取得了一定的经济效益。燕山石化通过这套在线分析系统监控原油和航煤产品的性质，并实时调控工艺设置，使航煤的收率有了统计意义上的提高。然而，核磁固有的进样方式决定了其不能像分子光谱那样采用光纤将仪器与测样器件分离，不论是工业大型装置还是实验室反应釜，只能通过旁路的方式将样品引入探头中，无法实现真正意义上的原位在线分析，要实现多通路分析只能通过切换通路用“前相”挤“后相”的方式，相对耗时。

加拿大拥有丰富的油砂资源，快速测定这些油砂的性质对于其开采和加工都非常有意义。Kantzas 等<sup>[54-56]</sup>利用低场核磁检测矿石及流体状油砂，并推导公式快速计算这些油砂的水及沥青含量，取得了很好的结果。另外，Peng 等<sup>[57]</sup>和 Behera 等<sup>[58]</sup>利用二维核磁技术分别分析原油及 FCC 原料样品，通过解析二维谱得到的“平均结构信息”，可以快速得到样品的密度、粘度、族组成等信息。

#### 1.4 其他方法

对于原油及重油的分析，还有其他分析方法，虽然由于种种原因限制了它们在线分析中的应用，但在实验室级别的分析中，这些分析方法相对传统方法来说，大大提高了分析速度和准确性。例如，气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、质谱法(MS)、原子吸收(发射)光谱法(AAS、AES)、紫外光谱法(UV)以及相关联用方法，均在快速检测原油的蒸馏曲线、烃类组成、金属含量等很多性质上发挥着重要作用。

对原油进行模拟蒸馏，以表征原油的挥发性能，是 GC 对原油评价最大的贡献，该方法显著缩短了分析时间，根据不同分析对象已制定成不同的 ASTM 标准方法，相关应用很多<sup>[59-61]</sup>。MS 常被用来

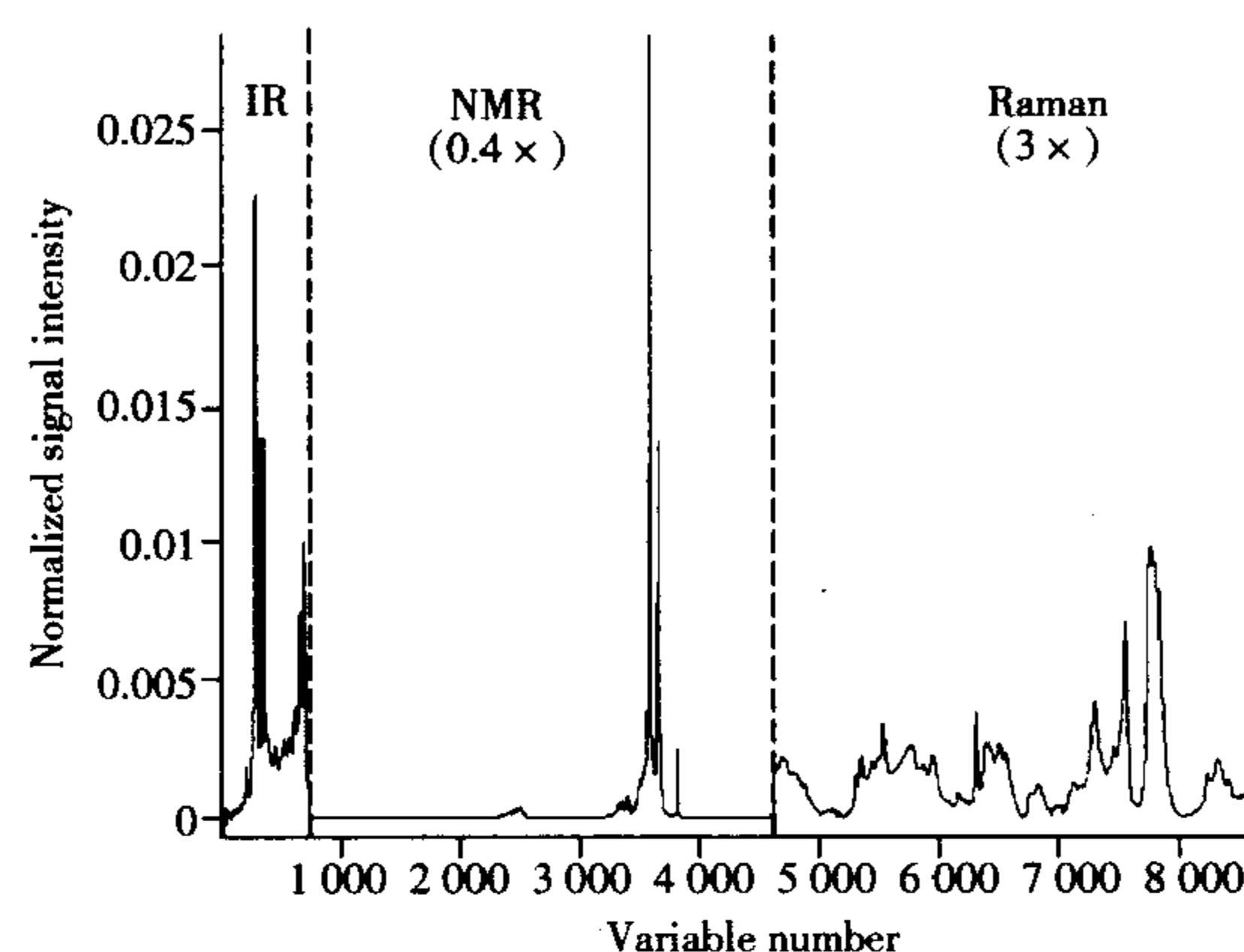


图3 典型混合光谱

Fig. 3 A typical fused spectrum

The NMR(0.4 ×) and Raman(3 ×) signal intensities were scaled for improved clarity(为保证清晰核磁和拉曼谱均放大一定倍数)<sup>[50]</sup>

进行渣油的组成等性质的快速测定, Headley 等<sup>[62]</sup>就 MS 在快速测定油砂中环烷酸组成方面的应用进行了综述, Eckert 等<sup>[63]</sup>则利用新的纳升解吸电喷雾进样技术结合高分辨质谱, 直接快速表征原油样品中的水溶性成分。HPLC 主要用来快速测定芳烃组成<sup>[64]</sup>, 也可测定原油中的金属离子<sup>[65]</sup>, 但原油样品中金属的快速测定更多的是使用 AAS 或 AES 结合各种先进的进样方式<sup>[66-67]</sup>。

有研究者试图利用荧光和紫外光谱结合化学计量学手段进行原油快速评价。Ferrer<sup>[68]</sup>利用紫外光谱结合 PLS 建立了 FCC 原料的分析模型, 来预测残炭、硫含量、氮含量等性质, 误差值在标准方法的 10% 以内, 证明紫外光谱也有原油快评的潜力。而 Ryder<sup>[69]</sup>则利用发射光谱和荧光寿命来分析原油的 API 度和芳烃含量, 发现原油在 380 nm 激发光下的发射光谱, 其 650 nm 和 450 nm 处峰强的比值以及 650 nm 和 550 nm 处峰强的比值均和原油的 API 度有关联, 通过 PLS 建立该比值和 API 的模型, 其预测误差分别在 4.6 和 5.6 以内; 而 650 nm 和 550 nm 处的荧光寿命则和芳烃含量有关, 所建模型预测误差在 4% 以内。各种联用技术的应用也有很多, 其中 GC-MS 技术被广泛地用于原油快速评价, 最初该技术主要被用于石油的烃类组成分析, 后来发展到结合化学计量学快速预测石油的其他性质。赵丽娜等<sup>[70]</sup>采用 GC-MS 与 PLS 结合的方法测定了原油的 API 度、汽油馏分、柴油馏分的密度, 建立了相应的校正模型, 验证结果表明该方法与标准方法无显著差别; 美国埃克森美孚公司在这方面也做过较多工作<sup>[71-72]</sup>。

## 2 结 语

原油评价技术的不断进步以及评价效率的不断提高, 很大程度上归因于现代仪器分析技术的不断发展。而在原油快评技术中, “快”的终极目标是工业实时在线分析, 尽管目前很多新仪器新技术可在实验室对原油进行某项或某几项性质的快评, 但由于种种限制如原油样品组成复杂、样品预处理繁琐等, 使得这些仪器技术尚不能实现快评的终极目标。目前在原油快评工业应用中比较成熟且前景较好的方法有 NIR、IR 和 NMR 等光谱和波谱技术。它们多采用化学计量学方法建立分析模型, 可在极短时间内预测出较多的性质, 只要数据库完善, 即可获得较好的应用效果。另外光谱类仪器还能通过光纤技术远程采集信号, 在恶劣环境下稳定高效地工作, 还可对多路物料进行连续测量。以上特点使得这些技术正快速地应用于石化工业生产, 其中 NIR 技术应用最为广泛, 石油化工科学研究院已经开发出相对完善的原油快评技术。而 IR、NMR 技术目前应用相对较少, 但随着仪器分析技术的不断进步, 亦将会在石化工业领域得到较为广泛的应用。

### 参考文献:

- [1] Tian S B. *Standard Method of Crude Oil Assay*. Beijing: China Petrochemical Press(田松柏. 原油评价标准试验方法. 北京: 中国石化出版社), 2011.
- [2] Merdrignac I, Espinat D. *Oil Gas Sci. and Technol. - Rev. IFP*, 2007, 62(1): 7-32.
- [3] Chu X L. *Molecular Spectroscopy Analytical Technology Combined with Chemometrics and Its Applications*. Beijing: Chemical Industry Press(褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术. 北京: 化学工业出版社), 2011: 260.
- [4] Xu G T, Yuan H F, Lu W Z. *Spectrosc. Spectral Anal.* (徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 134-142.
- [5] Chu X L, Xu Y P, Tian S B, Wang J, Lu W Z. *Chemom. Intell. Lab.*, 2011, 107(1): 44-49.
- [6] Chu X L, Tian S B, Xu Y P, Wang J. *Pet. Process. Petrochem.* (褚小立, 田松柏, 许育鹏, 王京. 石油炼制与化工), 2012, 43(1): 72-77.
- [7] Wang Y B, Liu W, Yuan H F, Lu W Z. *Pet. Process. Petrochem.* (王艳斌, 刘伟, 袁洪福, 陆婉珍. 石油炼制与化工), 2002, 33(7): 63-67.
- [8] Lu W Z, Chu X L. *J. Southwest Pet. Univ. : Sci. Technol. Ed.* (陆婉珍, 褚小立. 西南石油大学学报: 自然科学版), 2012, 34(1): 1-5.
- [9] Chu X L, Yuan H F. *Mod. Instrum.* (褚小立, 袁洪福. 现代仪器), 2011, 17(5): 1-4.
- [10] Chu X L, Yuan H F, Lu W Z. *Mod. Sci. Instrum.* (褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 现代科学仪器), 2006, 3: 8-13.
- [11] Qiu T, Yuan H F, Sun J, Meng W, Li X Y. *Spectrosc. Spectral Anal.* (邱藤, 袁洪福, 孙甲, 孟伟, 李效玉. 光谱学与光谱分析), 2008, 28(10): 131-132.
- [12] Li J H, Cui H W. *Mod. Sci. Instrum.* (李建华, 崔鸿伟. 现代科学仪器), 2011, 1: 123-125.
- [13] Macho S, Larrechi M S. *Trends Anal. Chem.*, 2002, 21(12): 799-806.
- [14] Hidajat K, Chong S M. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2000, 8(1): 53-59.



- [15] Falla F S, Larini C, Le Roux G A C, Quina F H, Moro L F L, Nascimento C A O. *J. Petrol. Sci. Eng.*, **2006**, 51(1/2): 127 - 137.
- [16] Pasquini C, Bueno A F. *Fuel*, **2007**, 86(12/13): 1927 - 1934.
- [17] Chung H, Ku M S. *Appl. Spectrosc.*, **2000**, 54(2): 239 - 245.
- [18] Chung H. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2007**, 42(3): 251 - 285.
- [19] Laxalde J, Ruckebusch C, Devos O, Caillol N, Wahl F, Duponchel L. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 705(1/2): 227 - 234.
- [20] Satya S, Roehner R M, Deo M D, Hanson F V. *Energy and Fuels*, **2007**, 21(2): 998 - 1005.
- [21] Gilbert W R, de Lima F S, Bueno A F. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 149: 203 - 215.
- [22] Zhao Y, Yang J, Wang J Q, Gui F X. *Opt. Eng.*, **2004**, 43(10): 2216 - 2217.
- [23] Aske N, Kallevik H, Johnsen E E, Sjöblom J. *Energy and Fuels*, **2002**, 16(5): 1287 - 1295.
- [24] Chu X L. *Molecular Spectroscopy Analytical Technology Combined with Chemometrics and Its Applications*. Beijing: Chemical Industry Press(褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术. 北京: 化学工业出版社), **2011**: 160 - 161.
- [25] Bureau S, Ruiz D, Reich M, Gouble B, Bertrand D, Audergon J, Renard C M G C. *Food Chem.*, **2009**, 115(3): 1133 - 1140.
- [26] Khanmohammadi M, Garmarudi A B, de la Guardia M. *Trends Anal. Chem.*, **2012**, 35: 135 - 149.
- [27] Aske N, Kallevik H, Sjöblom J. *Energy and Fuels*, **2001**, 15(5): 1304 - 1312.
- [28] Hannisdal A, Hemmingsen P, Sjöblom J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44(5): 1349 - 1357.
- [29] Li H R, Yuan H F. *Mod. Instrum.* (李浩然, 袁洪福. 现代仪器), **2004**, 6: 13 - 18.
- [30] Yuan H F, Chu X L, Li H R, Xu Y P. *Fuel*, **2006**, 85(12/13): 1720 - 1728.
- [31] Li J Y, Chu X L, Tian S B. *Pet. Process. Petrochem.* (李敬岩, 褚小立, 田松柏. 石油炼制与化工), **2011**, 42(12): 73 - 77.
- [32] Li J Y, Chu X L, Tian S B, Lu W Z. *China Pet. Process. Petrochem. Technol.* (李敬岩, 褚小立, 田松柏, 陆婉珍. 中国炼油与石油化工), **2011**, 13(4): 1 - 7.
- [33] Abbas O, Rebufa C, Dupuy N, Permanyer A, Kister J. *Fuel*, **2012**, 98: 5 - 14.
- [34] Adedosu T A, Sonibare O O. *J. Appl. Sci.*, **2005**, 5(5): 906 - 909.
- [35] Müller A L H, Picoloto R S, Mello P A, Ferrão M F, Santos M F P, Guimarães R C L, Müller E I, Flores É M M. *Spectrochim. Acta A*, **2012**, 89: 82 - 87.
- [36] Peinder P, Petrauskas D D, Singelenberg F, Salvatori F, Visser T, Soulimani F, Weckhuysen B M. *Appl. Spectrosc.*, **2008**, 62(4): 414 - 422.
- [37] Peinder P, Visser T, Petrauskas D D, Salvatori F, Soulimani F, Weckhuysen B M. *Energy and Fuels*, **2009**, 23(4): 2164 - 2168.
- [38] Peinder P, Visser T, Petrauskas D D, Salvatori F, Soulimani F, Weckhuysen B M. *Vibrat. Spectrosc.*, **2009**, 51(2): 205 - 212.
- [39] Qi S P, Zou H B, Yang Z. *J. Gansu Univ. Technol.* (漆随平, 邹洪波, 杨智. 甘肃工业大学学报), **2001**, 27(4): 65 - 68.
- [40] Parisotto G, Ferrão M F, Müller A L H, Müller E I, Santos M F P, Guimarães R C L, Dias J C M, Flores É M M. *Energy and Fuels*, **2010**, 24(10): 5474 - 5478.
- [41] Roehner R M, Hanson F V. *Energy and Fuels*, **2001**, 15(3): 756 - 763.
- [42] Yoon S, Son J, Lee W, Lee H, Lee C W. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2009**, 15(3): 370 - 374.
- [43] Coelho R R, Hovell I, Rajagopal K. *Fuel Process. Technol.*, **2012**, 97: 85 - 92.
- [44] Coelho R R, Hovell I, Monte M B M, Middea A, Souza A L. *Fuel Process. Technol.*, **2006**, 87: 325 - 333.
- [45] Patricia F L, Chris W B. *Environ. Sci. Technol.*, **1973**, 7(13): 1123 - 1127.
- [46] Wang D Y. *Sci. Technol. Inform.* (王东云. 科技信息), **2008**, 27: 353 - 354.
- [47] Molina V D, Uribe U N, Murgich J. *Energy and Fuels*, **2007**, 21(3): 1674 - 1680.
- [48] Molina V D, Uribe U N, Murgich J. *Fuel*, **2010**, 89(1): 185 - 192.
- [49] Nielsen K E, Dittmer J, Malmendal A, Nielsen N C. *Energy and Fuels*, **2008**, 22(6): 4070 - 4076.
- [50] Dearing T I, Thompson W J, Rechsteiner C E, Marquardt B J. *Appl. Spectrosc.*, **2011**, 65(2): 181 - 186.
- [51] Yang Y, Liu B, Xi H T, Sun X Q, Zhang T. *Fuel*, **2003**, 82(6): 721 - 727.
- [52] Lin L M, Chen J, Jin J J. *Auto. Petro - Chem. Ind.* (林立敏, 陈建, 金加剑. 石油化工自动化), **2004**, 3: 55 - 59.
- [53] Luo Z, Hu H X. *Control Instrum. Chem. Ind.* (罗真, 胡恒星. 化工自动化及仪表), **2004**, 31(4): 46 - 48.
- [54] Kantzas A, Bryan J L, Mai A, Hum F M. *Can. J. Chem. Eng.*, **2005**, 83(1): 145 - 150.
- [55] Kantzas A, Bryan J L, Mai A, Hum F M. *SCA Paper 2005 - 23*, International Symposium of the Society of Core Analysts, Toronto, Ontario, Canada, August 21 - 25, 2005.
- [56] Niu Y, Kantzas A, Bryan J L. *J. Can. Pet. Technol.*, **2008**, 47(7): 40 - 47.
- [57] Peng S L, Ye C H, Liu M L. *Appl. Spectrosc.*, **2003**, 57(9): 1190 - 1195.
- [58] Behera B, Ray S S, Singh I D. *Fuel*, **2008**, 87(10/11): 2322 - 2333.
- [59] Bruno T J, Ott L S, Lovestead T M, Huber M L. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(16): 2703 - 2715.

- [60] Espinosa – Peña M, Figueroa – Gómez Y, Jiménez – Cruz Federico. *Energy and Fuels*, **2004**, 18(6): 1832 – 1840.
- [61] Barman B N. *Energy and Fuels*, **2005**, 19(5): 1995 – 2000.
- [62] Headley J V, Peru K M, Barrow M P. *Mass Spectrom. Rev.*, **2009**, 28(1): 121 – 134.
- [63] Eckert P A, Roach P J, Laskin A, Laskin J. *Anal. Chem.*, **2012**, 84(3): 1517 – 1525.
- [64] Pasadakis N, Gaganis V, Varotsis N. *Fuel*, **2001**, 80(2): 147 – 153.
- [65] Amoli H S, Porgam A, Sadr Z B, Mohanazadeh F. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1118(1): 82 – 84.
- [66] Dittert I M, Silva J S A, Araujo R G O, Curtius A J, Welz B, Becker – Ross H. *Spectrochim. Acta B*, **2009**, 64(6): 537 – 543.
- [67] Fan D L, Yang D F, Yan J J. *J. Instrum. Anal.* (范登利, 杨德凤, 颜景杰. 分析测试学报), **2006**, 25(5): 59 – 62.
- [68] Ferrer C B. *CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro*, **2008**, 3(4): 143 – 156.
- [69] Ryder A G. *Appl. Spectrosc.*, **2002**, 56(1): 107 – 116.
- [70] Zhao L N, Huang Q D, Liu Z L, Tian S B. *Pet. Process. Petrochem.* (赵丽娜, 黄庆东, 刘泽龙, 田松柏. 石油炼制与化工), **2004**, 35(6): 71 – 74.
- [71] Ashe T R, Roussis S G, Fedora J W. U. S. Patent, 5699269. **1997**.
- [72] Roussis S G, Fitzgerald W P. *Anal. Chem.*, **2000**, 72(7): 1400 – 1409.

## 日本发现酒煮铁碲化合物会产生超导性的机制

日本研究人员日前宣布,他们发现了用酒煮铁碲化合物时,能够引发后者具有超导性的机制。这是由于酒内含有的有机酸能清除多余的铁,而多余的铁会阻碍超导性。研究人员有望以此为基础开发新型超导体。

日本研究人员于 2010 年曾发现,与超导性物质具有相似结构的铁碲化合物,在加热到 70 摄氏度的酒中浸泡 24 小时,会显现超导性。

本次研究中,日本庆应义塾大学的研究人员从用酒煮过的溶液中发现了约 220 种物质。经详细分析,研究人员发现其中的苹果酸、柠檬酸、 $\beta$ -丙氨酸能够诱发超导性。研究人员随后将这 3 种物质制成水溶液,将铁碲化合物放到这些溶液中加热,结果发现铁碲化合物显现超导性,同时水溶液中出现铁离子。

领导这项研究的高野义彦认为,这是由于有机酸能使部分铁元素从铁碲化合物中析出。研究小组利用特殊装置分析了葡萄酒、啤酒和白酒的成分,发现红葡萄酒所富含的苹果酸和柠檬酸,相对最容易引发铁碲化合物的超导性。

铁碲化合物与具有超导性的物质结构相似,但其自身无法直接显现超导性。研究者认为,这项成果有望用于其他与铁碲化合物类似的物质的研究。

(信息来源:新华网)