

烷基化汽油中烃类物质含量的太赫兹时域光谱研究

宝日玛^{1,2,3}, 董晨^{2,3}, 蓝兴英¹, 冯程静^{2,3}, 孟倩^{2,3}, 赵昆^{1,2,3}

- (1. 中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249;
2. 中国石油大学(北京) 油气光学探测技术北京市重点实验室, 北京 102249;
3. 全国石油和化工行业联合会 油气太赫兹波谱与光电检测重点实验室, 北京 100723)

摘要: 应用太赫兹时域光谱技术研究了烷基化汽油中烯烃在太赫兹波段的性质。以烷基化汽油中的 2,4,4-三甲基戊烯为例, 分析了其不同浓度在太赫兹波段产生的光谱响应。结果表明, 对于烯烃含量不同的烷基化汽油, 其信号中的峰强具有明显不同, 并随着浓度的变化呈线性变化。利用时域谱最大值和最小值之和拟合而成的预测曲线对两种未知浓度样品进行预测, 其误差均小于 0.5%。同时对其不同频率下的吸收系数进行拟合与分析。根据太赫兹光谱最原始的幅值信息及其吸收系数可对其中烯烃含量进行快速定性, 甚至是定量分析, 为烷基化汽油中烃含量和品质的定量检测作基础。

关键词: 太赫兹时域光谱; 烷基化汽油; 烯烃

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)06-1823-04

Content measurement of hydrocarbons in alkylate gasoline based on terahertz time-domain spectroscopy

Bao Rima^{1,2,3}, Dong Chen^{2,3}, Lan Xingying¹, Feng Chengjing^{2,3}, Meng Qian^{2,3}, Zhao Kun^{1,2,3}

- (1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. Beijing Key Laboratory of Optical Detection Technology for Oil and Gas, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
3. Key Laboratory of Oil and Gas Terahertz Spectroscopy and Photoelectric Detection, China Petroleum and Chemical Industry Federation (CPCIF), Beijing 100723, China)

Abstract: In this work, terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) was used to measure the content of hydrocarbons in alkylate gasoline as a new kind of non-destructive testing. 2,4,4-trimethyl-pentene (2,4,4-TMP), a representative kind of olefin, was mixed in alkylate gasoline. The spectral response of the samples containing different 2,4,4-TMP in terahertz band was analyzed. The results showed that amplitude of samples had a significant change in signals and varied linearly with content of 2,4,4-TMP changed. The curves, fitting by maximum and minimum values (amplitude) of spectra, were used to predict two unknown sample concentration. As a result, the error is less than 0.5%. Meanwhile, the absorption coefficient of samples were analyzed. The research indicates that THz-TDS technique is very

收稿日期: 2014-10-10; 修订日期: 2014-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(61405259)

作者简介: 宝日玛(1974-), 女, 讲师, 硕士生导师, 博士, 主要从事油气光学方向太赫兹光谱的探测与表征方面的研究。

Email: brm22@163.com

suitable for detection of composition and content of hydrocarbons in gasoline.

Key words: terahertz time-domain spectroscopy; alkylate gasoline; olefin

0 引言

汽油按照调和成分可以划分为催化汽油、甲基叔丁基醚汽油、重整油、烷基化汽油、异构划油以及生物(乙醇)汽油。相比于其他成分,对辛烷值、蒸汽压、含氧量等指标进行综合考虑,烷基化汽油具有最高的综合性能,这引起了各国的重视^[1]。但是在烷基化汽油制备中产生的副产物对其性能具有较大影响^[2],因此需要对烷基化汽油的成分进行分析,以评价其质量的优劣。

太赫兹波段通常是指频率处于 0.1~10 THz 之间、介于微波与红外之间的波段,是衔接电子学和光子学之间的过渡区域。其具有无损、低能、相干、信噪比高、对热背底不敏感等特征,可以通过振幅和相位的特征得到折射率、吸收系数、介电常数等参数。太赫兹对有机分子间弱相互作用以及晶格低频振动的吸收和谐振具有很强的响应,可以作为红外光谱分析的补充手段。近年来,太赫兹在物理、化学、生物、材料、能源、通信、安检等领域^[3-9]已经具有了较多应用,尤其在石油领域中,太赫兹技术的应用沿着下游、中游、上游的方向^[9-10]得到了发展。

文中利用聚焦式太赫兹时域光谱系统,根据被测样品光谱中所包含的幅值、时间延迟等信息,将时域谱中的峰值最大值、最小值以及其差值与和值分别进行拟合,并对其预测值进行比较,同时给出了不同频率下样品的吸收系数及其拟合曲线,从而达到对烷基化汽油中烃类含量进行初步定量分析的目的。文中探索了一种新的可以快速对烷基化汽油中成分含量进行定性、定量分析的方法和手段,并且利用其拓宽了太赫兹技术在石油化工行业的应用。

1 实验设备及样品

1.1 实验设备

实验采用了典型的透射式太赫兹时域光谱系统,利用自由空间电光取样进行太赫兹时间分辨光谱测量,GaAs 晶体作为太赫兹电磁波脉冲的发射

源,ZnTe 晶体为探测器。钛蓝宝石飞秒锁模脉冲激光器产生中心波长为 300 nm、重复频率为 80 MHz、宽度为 100 fs 的激光脉冲。设备稳定性较好,在氮气环境下没有水蒸气产生的吸收峰。

1.2 样品与实验准备

实验用的溶剂为烷基化汽油,其主要成分含量见表 1。配置不同浓度的 2,4,4-三甲基戊烯与烷基化汽油的混合样品,其中烷基化汽油的浓度范围为 50%~100%,样品浓度梯度为 5%。根据浓度的变化,样品分别标注为 2,4,4-TMP_{1-X}AG_X(X=50%~100%)。实验中用石英玻璃制成的标准盒状样品池装载样品,太赫兹波传播方向上的厚度为 10 mm,未对样品进行预处理。在测量环境中通入氮气,以避免水蒸气对信号产生影响,实验中相对湿度小于 4%。

表 1 烷基化汽油中主要成分及含量

Tab.1 Major ingredient and content of alkylate gasoline

Ingredient	Content
Dimethyl hexene	6.493%
Dimethyl hexane	3.217%
Trimethyl pentene	66.770%
Total	100%

2 结果与讨论

通过测量得到的样品太赫兹时域谱信号如图 1

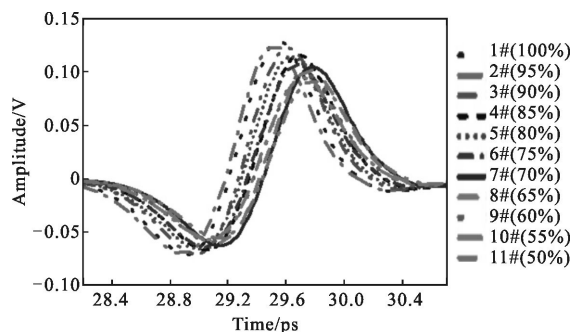


图 1 不同浓度 2,4,4-TMP 与烷基化汽油混合的时域波形

Fig.1 Time-domain spectra of 2,4,4-TMP_{1-X}AG_X(X=50%~100%)

所示。由于样品具有不同理化性质引起不同的波速,随着烷基化汽油浓度的升高,每个样品存在相应的时间延迟减少和振幅增大,其中振幅最大值由91.92 mV 升高至 128.18 mV,增幅为 36.26 mV,对应的时间延迟由 29.78 ps 减少至 29.55 ps,这反映了随着烷基化汽油浓度的增加,样品在太赫兹波段折射率的下降和吸收的减少。

对于太赫兹信号的处理,科研工作者探索了很多种不同的方法:包括采用提取太赫兹光学参数(折射率、吸收系数、介电常数等)进行实验数据分析和直接采用时域光谱信号的特征参数进行处理。文中使用时域谱信号的特征参数与吸收系数谱同时进行拟合,分析不同参数拟合而成的曲线,以获得最佳拟合方式。根据所提取的振幅和时间延迟信息,对不同浓度 2,4,4-TMP 与烷基化汽油混合的时域谱进行幅值参数拟合(图 2)、时间延迟参数拟合(图 3)。

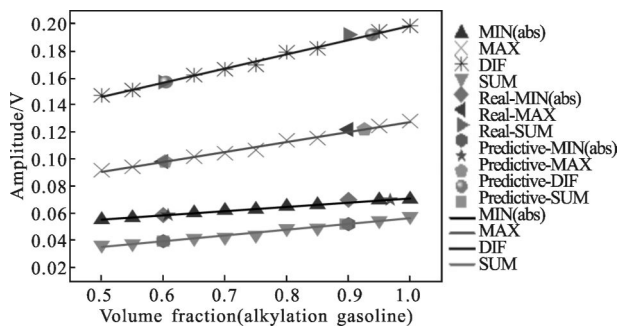


图 2 不同浓度 2,4,4-TMP 与烷基化汽油混合时域波形特征参数拟合图

Fig.2 Curve fitted by characteristics parameter in time-domain spectra of 2,4,4-TMP_{1-X}AG_X(X=50%–100%)

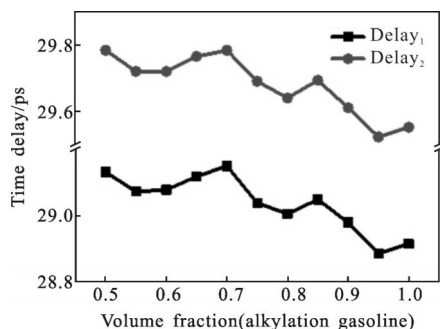


图 3 不同浓度 2,4,4-TMP 与烷基化汽油混合的时域波形幅值对应时间延迟图

Fig.3 Time delay in time-domain spectra of 2,4,4-TMP_{1-X}AG_X(X=50%–100%)

在图 2 中,分别将不同浓度样品信号的最大值、

最小值的绝对值(下简称最小值(绝)),以及最大值与最小值之间的和值与差值分别进行拟合,结果表明,四条拟合曲线均为线性,这证明了在烷基化汽油中,2,4,4-TMP 的含量随浓度减少,信号幅值的变化呈线性增加的趋势。这四条拟合曲线中,使用最小值(绝)拟合曲线为 $f_{\min}(X)$, $R^2=0.99451$, 其值由 56.72 mV 增长至 70.43 mV,增幅为 13.71 mV,拟合曲线为 $f_{\min}(X)=31.19X+39.83$;使用最大值拟合曲线为 $f_{\max}(X)$, $R^2=0.99008$, 其值由 91.92 mV 增长至 128.18 mV,增幅为 36.26 mV,拟合曲线 $f_{\max}(X)=73.68X+53.83$;使用差值拟合曲线为 $f_{\text{diff}}(X)$, $R^2=0.99403$, 数值由 146.12 mV 增长至 199.43 mV,增幅为 53.31 mV,拟合曲线为 $f_{\text{diff}}(X)=104.87X+93.67$;使用和值拟合曲线为 $f_{\text{sum}}(X)$, $R^2=0.9712$, 数值由 36.62 mV 增长至 57.76 mV,增幅为 21.14 mV,拟合曲线为 $f_{\text{sum}}(X)=42.48X+14.00$ 。以上函数中 X 均为烷基化汽油的浓度。

通过拟合曲线对另外两个样品(样品 1 浓度为 60%, 最小值(绝) 58.78 mV, 最大值 98.24 mV; 样品 2 浓度为 90%, 最小值(绝) 70.01 mV, 最大值 122.06 mV) 结果进行预测, 预测值与实测值见表 2。由表 2 可见, 利用和值拟合的预测曲线中, 实测值与预测值对应最佳, 则可以利用该曲线实现对烷基化汽油中烯烃含量进行预测。

表 2 样品实测值与预测值

Tab.2 Measured and predicted values of samples

Measured value	Fitted value			
	MIN(abs)	MAX	DIF	SUM
60%	60.76%	60.28%	60.41%	59.94%
90%	96.77%	92.60%	93.83%	89.56%

图 3 中对不同样品信号的最大值和最小值对应的时间延迟进行分别拟合。可以看出,与图 2 所示的线性变化不同,随着 2,4,4-TMP 浓度的减少,两时间延迟均呈震荡减少的趋势,分别由 29.13 ps 和 29.78 ps 降低至 28.91 ps 和 29.55 ps,而其差值基本不变。若使用其进行拟合则会产生较大的误差。

图 4 为样品的频域谱图,随着样品中烷基化汽油浓度的升高,其吸收系数不断降低,这与图 1、图 2 所表现的趋势对应。另外随着频率的增大,每个样本的吸收系数也呈上升的趋势。在图 5 中,分别取频率

为 0.5、1.0、1.5 THz 的吸收系数进行拟合。其中位于 0.5、1.0 THz 的样本拟合效果较好, R^2 分别为 0.983 3、0.982 31; 1.5 THz 处的 R^2 为 0.970 71。

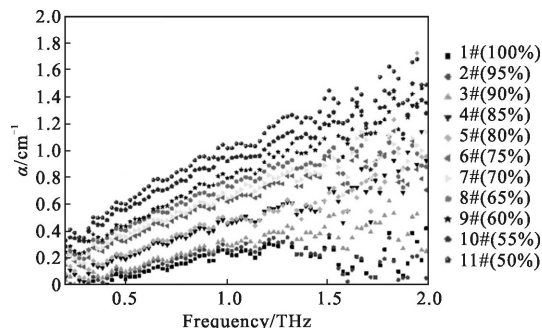


图 4 不同浓度 2,4,4-TMP 与烷基化汽油混合的频域谱

Fig.4 Frequency-domain spectra of 2,4,4-TMP_{1-x}AG_x
(X=50%–100%)

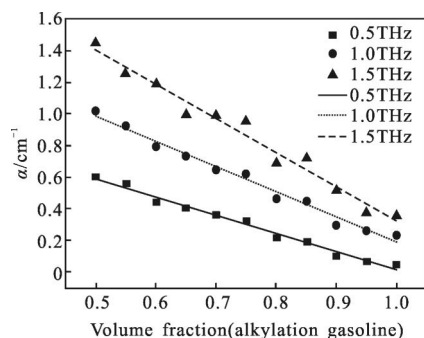


图 5 不同浓度 2,4,4-TMP 与烷基化汽油混合不同频率吸收系数拟合图

Fig.5 Curve fitted figure by absorption at different frequencies
of 2,4,4-TMP_{1-x}AG_x(X=50%–100%)

由此, 利用幅值拟合和吸收系数拟合两种方法可以快速对烷基化汽油中成分含量进行定性、定量分析。

3 结论

文中应用太赫兹时域光谱技术对具有不同 2,4,4-TMP 浓度的烷基化汽油进行了探测, 对时域谱中主要参数—幅值和时间延迟以及吸收系数进行分析, 其中幅值与吸收系数的变化相对应, 均随着 2,4,4-TMP 浓度呈线性变化趋势。在实验中, 两幅值之差拟合效果最接近直线; 时间延迟呈震荡式下降的趋势, 各样品信号脉冲宽度基本一致。

实验结果表明, 对于吸收系数差距较大、折射率差距小的样品, 可以使用幅值与吸收系数相结合的

方式进行定性、定量的分析。其中, 提取时域谱参数进行拟合的方式适用于使用纯样本进行重新定标的实验分析; 而对吸收系数的拟合适用于进行多批次、多种系统的数据对比。由此, 文中根据太赫兹光谱的信息即对其中烯烃含量进行快速定性、定量分析, 探索出了一种新的可以快速对烷基化汽油中成分含量进行定量分析的方法和手段, 并且拓宽了太赫兹领域在石油化工行业的应用。

参考文献:

- [1] Hu Yingmei. Advances in gasoline alkylates production technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2008, 28 (10): 30–34. (in Chinese)
- [2] Zhu Xiuhua. Analysis of hydrocarbons in alkylate gasoline [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2002, 11 (3): 4–6. (in Chinese)
- [3] Yan Hugen, Li Xuesong, Chandra Bhupesh C, et al. Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(5): 330–334.
- [4] Ji Jiangjun, Kong Depeng, Ma Tian, et al. Design and fabrication of cyclic-olefin copolymer based hollow-core microstructured terahertz fiber [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(6): 1909–1913. (in Chinese)
- [5] Globus T, Woolard D, Crowe T W, et al. Terahertz Fourier transform characterization of biological materials in a liquid phase [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39 (15): 3405.
- [6] Guo Lantao, Mu Kaijun, Deng Chao, et al. Terahertz spectroscopy and imaging [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(1): 51–56. (in Chinese)
- [7] Leng Wenxiu, Ge Lina, Xu Shansen, et al. Pressure-dependent terahertz optical characterization of heptafluoropropane [J]. *Chinese Physics B*, 2014, 23 (10): 107804.
- [8] Luo Jun, Gong Jinhui, Zhang Xinyu, et al. Transmission properties of continuous terahertz waves based on metamaterials[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42 (7): 1743–1747. (in Chinese)
- [9] Jin Wujun, Li Tao, Zhao Kun, et al. Monitoring the reaction between AlCl₃ and o-xylene by using terahertz spectroscopy [J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(11): 118701.
- [10] Dong Chen, Bao Rima, Zhao Kun, et al. Terahertz time-domain spectroscopy of a simulated pore structure to probe particle size and porosity of porous rock[J]. *Chinese Physics B*, 2014, 23(12): 127802.