



Wavelength		UV	Vis	Near-infrared
		200nm	380nm	780nm
Spectra	UV-Vis	NIR		UV-Vis-NIR
Chemometrics	AR920	AR1790		AR2520
Wavelength (nm)	200~900	900~1700		200~2500

快速測定柴油的七種參數

twinno AR1790 光譜計量分析模組

AR1790 近紅外光譜儀 波長：900~1700 nm

柴油(Diesel)是石油提煉後的一種液態油質燃料的產物。它由不同的碳氫化合物混合組成，主要成分是含 9 到 18 個碳原子的鏈烷、環烷或芳烴。

柴油的效率較高，如果大量取代汽油，可以降低石油消耗速度及二氧化碳的排放量。柴油燃燒後的廢氣與汽油不同，雖說部份污染物較低，但因為柴油含有較多雜質，在沒有點火下燃燒不夠完全，從而產生較多煙灰，另外，硫化物的污染也是一個問題。

中國是全世界最大的煤產國，但近年來煤炭的供需失衡及環保問題，使得煤炭產業形成了一種“黑色困局”。煤炭可利用“煤間接液化技術”，將煤炭轉化為煤制柴油及其他的化學品，這類技術可望解決煤炭產業目前的困境。

柴油的生產過程中，有許多參數必需監控，如此才能保證一定的品質。目前世界各國大多參考 ASTM(American Society for Testing and Materials, 美國材料與試驗協會)相關標準進行檢驗。這些檢測專案的相關儀器，大多價格高、測試時間長且需專業人員才能操作。因此，一種快速、操作方便及價格低廉的儀器，便應市場需求而生。

我們依客戶要求，利用近紅外光譜技術，針對七種不同參數進行取樣及建立模型，這七種參數分別為：

1. 50%餾程¹溫度(Boiling point at 50% recovery, degree C, ASTM D 86)
2. 十六烷值²(Cetane number, ASTM D 613)
3. 密度測定(Density, g/ml, ASTM D 4052)

¹ 餾程是指以油品在規定條件下蒸餾所得到的以初餾點到終餾點表示蒸發特征的溫度範圍。主要用來判定油品輕、重餾分組成的多少，控制產品質量和使用性能等。

² 十六烷值(Cetane number)是一種表示柴油易燃性的方法，數值越高表示越容易燃燒。類似汽油的辛烷值。

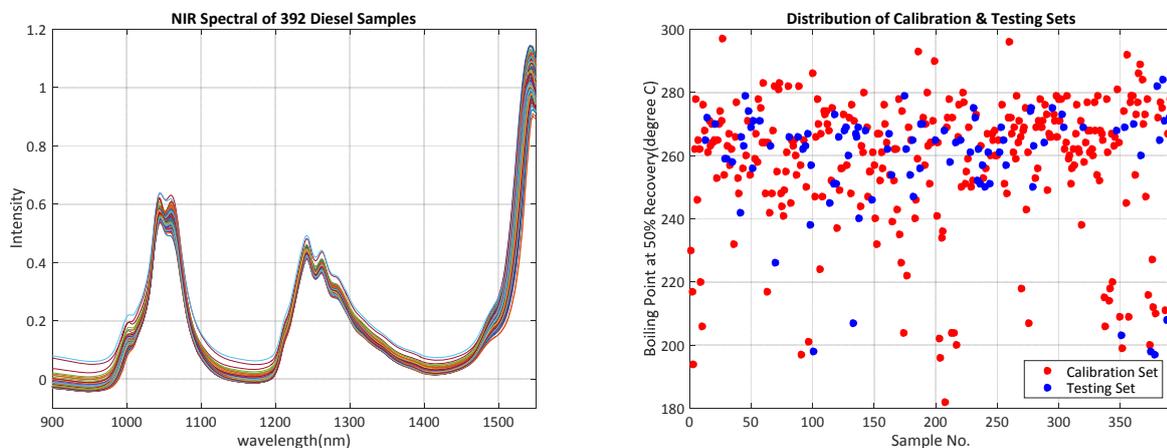
4. 動力黏度測定³(Viscosity @40 degree C, ASTM D 445)
5. 閃點⁴溫度(Flash point, degree C, ASTM D 56)
6. 凝固點溫度(Freezing temperature, degree C, ASTM D 5972)
7. 總芳烴測試(Total aromatics, mass%, ASTM D 5186)

一、取樣及測定標準值

我們共取了 392 個樣本，這 392 個樣本的標準值部份由客戶提供，部份則委託專業實驗室進行測定。首先，將這 392 筆資料分成二組：

1. 校正組(Calibration Set)：用來建立模型，共 300 個樣本。
2. 驗證組(Testing Set)：用來測試模型，共 92 個樣本。

392 個樣本的光譜如下方左圖；分組後的分佈圖如下方右圖(以 50%餾程溫度為例)。



二、建立模型

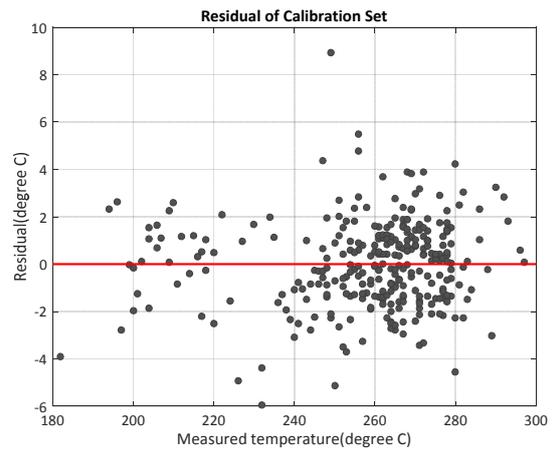
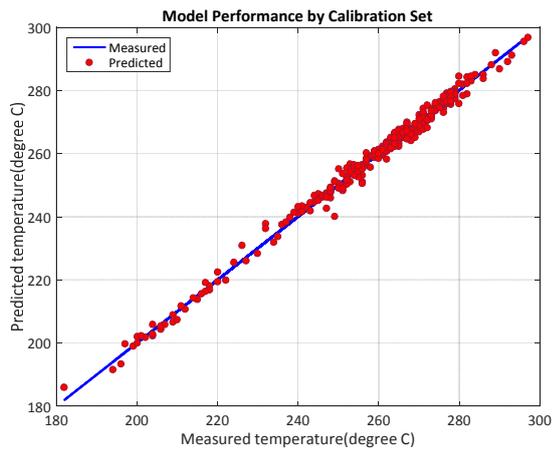
每一個樣本的光譜量測只需要一次，但要建立七個不同參數的模型，則需分開處理。也就是說，我們必需建立七個獨立的模型去對應七種不同參數。這樣做的好處是，我們可依不同參數的特性進行波段選取。

為了節省篇幅，我們只展示 50%餾程溫度的圖表，其他參數的圖表則省略。但我們會在最後顯示所有參數的結果。

300 個樣本的模型表現及殘差值如下方二圖。

³ 動力黏度測定和溫度有關，常見的有 40 度、50 度和 100 度 C，本案例采用的是 40 度 C。

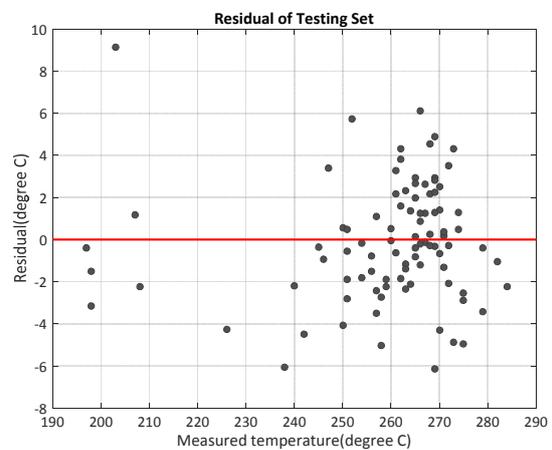
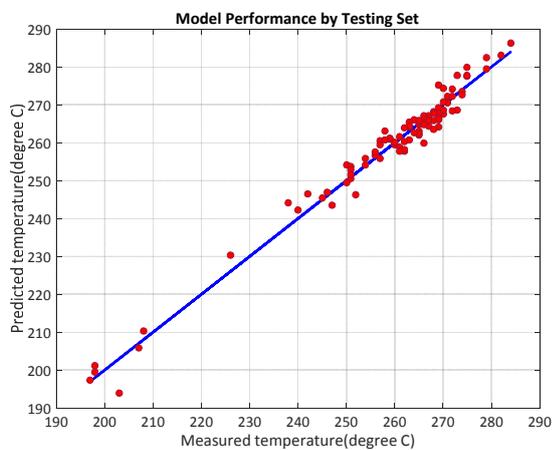
⁴ ASTM 標準中規定了多種閃點溫度的測定，如 D56、D92 及 D93 等，本案例采用的是 D56。



該模型的 $R^2 = 0.9922$, $RMSE^5 = 1.8565$, 上面右邊的殘差分佈也很均勻 , 這個模型表現得非常好。

三、驗證模型

92 個驗證樣本的结果如下方二圖。



$RMSE = 2.8122$, 比模型的 1.8565 高了一點 , 這完全符合預期。殘差的分佈也相當理想。

四、結果與討論

⁵ RMSE 为均方根误差, Root Mean Square Error 的缩写。

七個參數的模型表現如下表所示：

測定參數	全樣本範圍	校正組		驗證組
		R ²	RMSE	RMSE
50%餾程溫度	182 ~ 297	0.9922	1.8565	2.8122
十六烷值	36.9 ~ 61.3	0.8426	1.4735	1.5496
密度測定	0.7818 ~ 0.8728	0.9955	0.0011	0.0008
動力黏度測定	1.12 ~ 4.05	0.9839	0.0715	0.0834
閃點溫度	23 ~ 96	0.6467	5.0812	5.8437
凝固點溫度	-59.5 ~ 6.6	0.9545	2.6234	2.8283
總芳烴測試	8.3 ~ 47.2	0.9973	0.3696	0.6237

這七種參數中，除了閃點溫度的誤差較大外，其他六種參數都表現得很好。閃點溫度的問題，可能和樣本涵蓋夏季柴油及冬季柴油有關，但這屬於較專業的問題。

利用近紅外光譜技術進行油品檢測有很大的優勢，但這類技術必需依賴數學統計模型，換句話說，它是一種“二次側”檢測。這種概念和傳統的檢測技術有所不同。

油品中含水量分析也常使用近紅外光譜儀，不僅是柴油，汽油、機油、食用油等，也常利用近紅外光譜技術進行含水量測定。