

# 甲醇汽油中甲醇品质的检测研究及展望

杨小峰, 游力凡, 孙一叶

温州大学, 浙江 温州

收稿日期: 2022年4月7日; 录用日期: 2022年4月28日; 发布日期: 2022年5月6日

## 摘要

甲醇汽油作为一种新型的能源, 拥有高辛烷值、成本低和环保清洁等优点。在实际应用时, 甲醇汽油中的甲醇的品质影响汽油本身的安全性、燃烧性能以及对设备的损耗程度。因此, 本文对气相色谱技术、近红外光谱技术以及红外/拉曼光谱技术在甲醇汽油中甲醇汽油品质的应用进行概述, 并分析各自的优缺点, 以及未来甲醇检测技术发展需要考虑的因素。

## 关键词

甲醇汽油, 甲醇品质, 无损检测

# Research and Prospect of Methanol Quality Detection Methods in Methanol Gasoline

Xiaofeng Yang, Lifan You, Yiye Sun

Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang

Received: Apr. 7<sup>th</sup>, 2022; accepted: Apr. 28<sup>th</sup>, 2022; published: May 6<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

As a new type of energy, methanol gasoline has advantages of high octane number, low cost and environmental protection. In practical application, the quality of methanol in methanol gasoline affects the safety, combustion performance and equipment loss of gasoline itself. Therefore, this paper summarizes the application of gas chromatography, near infrared spectroscopy and infrared/Raman spectroscopy in the quality of methanol gasoline, and analyzes their advantages and disadvantages. The factors to be considered in the development of methanol detection technology in the future are described.

## Keywords

### Methanol Gasoline, Methanol Quality, Non-Destructive Testing

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来,随着经济的快速发展和人们生活质量的快速提高,私家车的数量日益增多,驾驶人数越来越多,导致对石油、煤炭等化石燃料的需求急剧增加。过度使用化石能源将进一步加剧全球变暖,而石油等化石能源属于不可再生能源,这表明人类在不久的将来面临能源危机和环境危机的双重考验。因此,世界各国都在寻找一种环境友好、经济可行的清洁能源,如风能[1] [2]、太阳能[3]、潮汐能[4]、生物燃料[5]等。其中,评价各种汽油的主要指标是辛烷值。辛烷值是抗爆性能的主要评价指标,其值越高,抗爆性能越好。

在生物燃料中,乙醇和甲醇是两种首选的醇类生物燃料。与乙醇汽油相比,甲醇汽油具有价格优势。醇类汽油是矿物油分馏的副产品。它是由碳氢化合物和4到12个碳原子组成的复杂混合物。在19世纪,研究认为碳氢化合物是由10至16个碳原子组成。这是一种低辛烷值燃料。上个世纪,人们开发了新的生产工艺,以获得可用于配备高压发动机的车辆的高辛烷值燃料。为了提高汽油的辛烷值,汽油中经常添加添加剂。一些添加剂,如四乙基铅,会增加空气污染,而甲基叔丁基醚(MTBE)会造成地下水污染。此外,这些添加剂的另一个优点是,它们可以从可再生原材料中获得,如甘蔗(乙醇)和纤维素(甲醇)。

世界上许多国家向汽油中添加无水甲醇和乙醇,一般比例为10% (V/V)。在巴西,官方确定乙醇的百分比在20%到25%之间(V/V),尽管也允许较低的浓度,这取决于从国家市场获得产品的区域难度。在1989年巴西乙醇危机期间,研究人员向汽油中添加替代添加剂,例如石油中的含氧化合物(MTBE、乙基叔丁基醚、叔戊基甲基醚)。当时,除了减少汽油中的无水乙醇含量外,还提出了一种新的燃料MEG (33%, 甲醇 V/V, 60%, 乙醇 V/V, 7%, 汽油 V/V)。尽管甲醇不是汽油中混合最多的化合物,但根据水相体积的增加(ABNT-NBR 13992),甲醇的添加不仅在萃取试验中检测到。虽然测定汽油中乙醇含量的萃取试验简单有效,但无法区分甲醇和乙醇。如果用甲醇代替汽油中的部分或全部乙醇含量,样品中几乎找不到这种掺假。

甲醇汽油的定义是通过甲醇与汽油按一定比例混合,再经连续试验形成的一种新型能源,因其环保清洁、成本低、燃烧充分等优点而被用于车用甲醇汽油。近年来,人们用甲醇或乙醇生产汽油,甲醇或乙醇是一种污染较小的燃料,可以将辛烷值保持在适当的水平,以满足当前轻型车辆发动机的要求。因此,甲醇汽油在世界范围内逐渐得到认可和推广。

甲醇汽油作为新型生物燃料的清洁环保替代品,其甲醇含量与质量和燃烧性能密切相关。甲醇的分子式为 $\text{CH}_3\text{-OH}$ ,属于一元醇,其相对分子质量、密度、沸点、汽化热均较高;液态的醇分子间通过氢键缔合,以缔合分子的形式出现,所以沸点和汽化热比较高,甲醇容易输送,可以单独或者与汽油混合作为汽车燃料,用甲醇作为汽油的添加剂可以提高辛烷值。甲醇能以任何比例与水混溶,甲醇分子羟基中的氢氧共用键的电子靠近氧原子一边使其氢氧原子间的极性增加而比较容易断裂,羟基具有较强的化学活性。实验室研究方法中甲醇的辛烷值为112,发动机方法中甲醇的辛烷值为106 [6]。在汽油中掺入

甲醇可以显著提高汽油的辛烷值。同时，甲醇还可以增加汽油的含氧量，使汽油燃烧更彻底，提高燃料利用率。但是如果汽油与甲醇的比例没有得到很好的控制，就会损坏汽车发动机和汽油泵。在实际应用中，甲醇汽油中的甲醇含量有严格的要求。通常，甲醇汽油中甲醇的比例为 0% 至 80% [7]。甲醇太少会损坏发动机，否则会导致热量不足和燃油消耗过多。甲醇汽油成本低于纯汽油，质量优良，经济适用性合理，在新能源领域具有很大的开发价值。一些非法企业家以高价出售甲醇汽油谋取暴利。因此，研究和开发甲醇汽油中甲醇含量和质量的快速检测方法变得越来越重要。

本文对甲醇汽油中甲醇品质检测方法，即气相色谱技术、近红外光谱技术以及红外/拉曼光谱技术，在甲醇汽油检测中的应用和发展进行概述，旨在加快对甲醇汽油中甲醇品质的研究进展，并指出未来甲醇检测技术研究需要考虑的因素。

## 2. 甲醇汽油检测的方法

目前检测甲醇汽油品质的方法很多，包括质量保证/控制方法[8]，物理化学方法[9]，色谱法[10]和光谱法[11] [12] [13] [14]。其中，气相色谱法是最准确的方法[15]，具有很高的灵敏度和准确性。尽管它可以准确有效地检测甲醇汽油中的甲醇含量，但仍存在一些不足。接着提出的近红外光谱技术[16]不仅可以减少对样品的复杂处理和复杂时间，而且可以实现实时在线检测。虽然使用近红外光谱法检测甲醇汽油的品质具有一些优势，但由于红外光谱的分子具有指纹图谱、容易吸收等的特性，因此检测结果容易受到甲醇汽油中其他醇类、化学官能团的影响。最新提出了红外/拉曼光谱技术，通过两种光谱的结合，进步增加了检测结果的可靠性，为甲醇汽油中甲醇品质检测创造了更精准的自动化的条件。

### 2.1. 气相色谱法技术概述

#### 2.1.1. 气相色谱法原理

气相色谱法是检测甲醇汽油中甲醇含量的常用方法。该方法以气体为流动相，经色谱分离后进行分析。流动相将气体样品带入色谱柱。柱中固定相的作用力不同于样品单个组分的作用力。色谱柱中各组分的流出时间存在差异，以实现组分分离。使用识别和记录系统，标记色谱柱中各组分的放电时间和浓度，并结合图中的峰时间和顺序对化合物进行定性分析；化合物的定量分析基于峰高、峰宽和峰面积，如图 1 所示。该方法具有效率高、灵敏度高的特点。同时可灵活选择，分析速度快。它可以广泛应用于各种分析化合物中，使用简单方便，也适用于有机化合物的定性和定量分析。

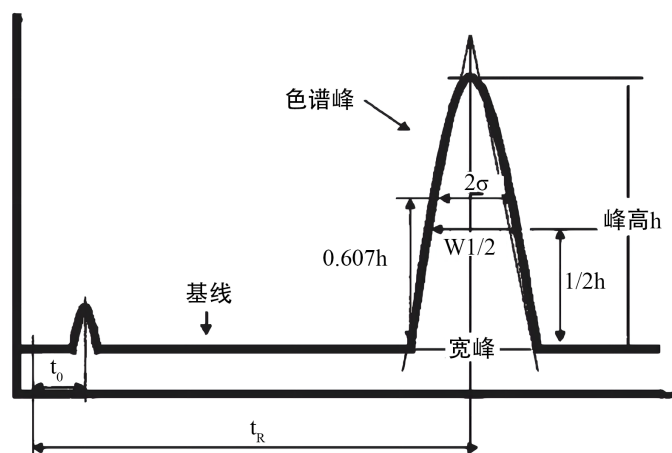
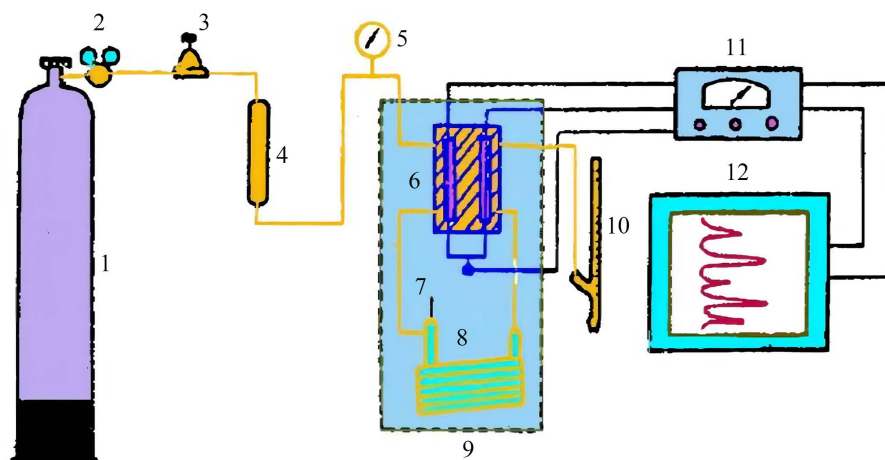


Figure 1. Parameters of peak in chromatography profile

图 1. 谱峰参数指标

### 2.1.2. 检测器

常用的检测仪器有火焰离子化检测器和热导率检测器。这些检测仪器能够快速、灵敏地反映不同的分析成分，并具有广泛的测量范围。火焰离子化检测器主要用于碳氢化合物的检测，不能用于水的检测；热导率检测器更通用，可以检测除载气以外的其他物质。如果两个检测器一起使用，它们可以在检测相同的分析物时相互补充。此外，气相色谱仪可以连接到质谱仪，GC-MS (气相色谱质谱法)可以连接到 NMR 光谱仪(Nuclear Magnetic Resonance, 核磁共振)，分别称为气相色谱质谱仪和气相色谱质谱仪 NMR。气相色谱法的原理如图 2 所示，分离区主要成分为吸附剂、惰性固相涂层固定相和气流相。要分离或分析的样品是从柱的一端添加，因为固体相对样品的每个组分的吸附和溶解度不同。换句话说，固定相和流动相之间各成分的分配系数不同。如果两相组分多次重复分布，并随着流动相的移动而移动，则每个组分通过色谱柱的移动速度也会不同。如果组分分配系数较小，则固定相的保留时间较短，并且可以从色谱柱末端快速流出。结合从柱端流出的各组分的浓度  $C$ ，根据进样时间  $t$  制备色谱图[17]。



1-高压气瓶(载气源); 2-减压阀; 3-气流调节阀; 4-净化干燥罐; 5-压力表; 6-导热池; 7-进样口; 8-色谱柱; 9-恒温区; 10-皂膜流量计; 11-测量电桥; 12-记录仪

Figure 2. Schematic diagram of gas chromatography method

图 2. 气相色谱法的原理图

### 2.1.3. 在甲醇汽油中的应用

在测定甲醇汽油的甲醇体积份额时，选择气相色谱法进行检测。在此过程中，乙二醇二甲醚和乙醇通常用作内标物。然而，在这种方法中，汽油中甲醇体积分布的检测范围相对较小，时间相对较长。它还需要其他多维气相色谱仪的支持，这不利于普及使用。如果在检测过程中以水为萃取剂从汽油中分离甲醇，这种方法可以用普通的气相色谱仪进行检测，准确率高，可以进行推广使用。如图 3 所示，使用气相色谱仪方法对甲醇汽油检测的结果。

## 2.2. 近红外光谱技术概述

近红外光谱(波长 780~2526 nm)是一种电磁光谱，其范围介于可见光和平均红外辐射之间。它利用含有氢化学键的振动和伸缩产生的倍频和频率相结合，对样品分子结构进行了表征。采用近红外光谱进行分子分析时，在选择相应的多维校正模型时，近红外光谱区的光谱数据校正与相关化学信息如浓度相关，质量分数等理化性质，在此基础上建立了样品分子与其相应理化性质之间的修正模型。在检测未知样品时，校正模型可用于计算待测样品的近红外光谱，允许对样品进行定性或定量分析。

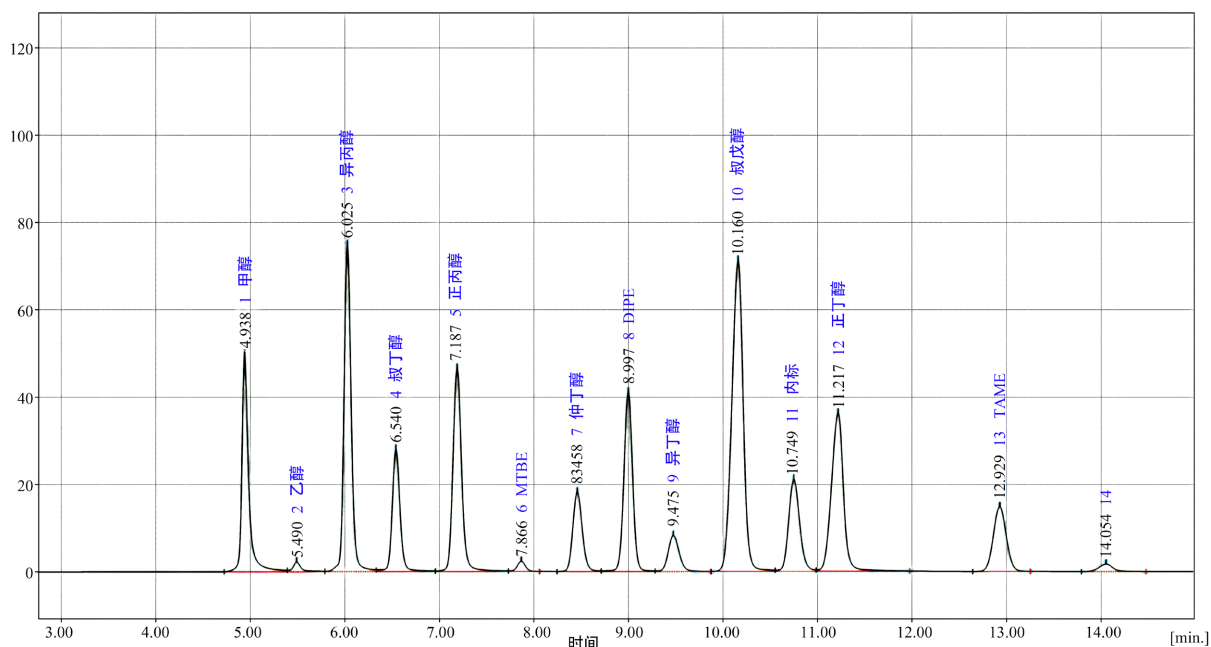


Figure 3. Gas chromatogram of methanol gasoline

图 3. 甲醇汽油的气相色谱图

可以看出, 当近红外光谱用于检测样品分子时, 实际上是一种间接的分析方法。它不是直接获得物质的物理和化学性质, 与其结合不同的校正方法建立分子近红外光谱与其理化性质之间的校正模型, 从而通过校正模型对未知样品进行检测, 得到样品的理化性质。NIR (Near Infrared) 光谱分析的具体阶段可分为以下几个阶段, 如图 4 所示。

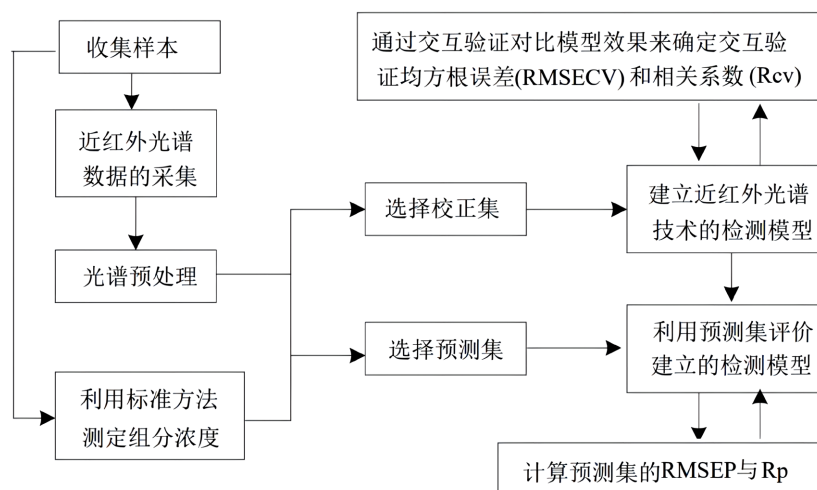


Figure 4. Flow chart of spectral data analysis

图 4. 光谱分析流程图

国内外诸多学者已对 NIR 光谱技术在油品品质判别方面进行了相关研究。Balabin Roman 等人[18]在分析近红外光谱区汽油质量的基础上, 比较了线性校正和非线性校正模型的预测特性。结果表明, 基于近红外光谱的人工神经网络校正模型具有良好的预测性能。Ouyang Aiguo 等人[19]用近红外光谱对乙

醇进行了研究,认为用连续变量投影法建立的偏最小二乘偏校正模型具有良好的预测性能,相关预测的均方根误差为 0.163。虽然近红外的研究在甲醇汽油的品质检测有一定的进展,但获取的光谱数据中掺杂着干扰噪声,需要进一步提高检测技术的可靠性。接着,袁雷明等人[20]利用衰减全反射傅里叶变换红外(ATR-FTIR)方法,即中红外光谱技术[21]方法之一,来获取光谱数据,并结合化学计量学方法对甲醇汽油进行定性分析,获得了 98.66%的分类准确率,在定量分析通过各种算法结果进行对比,得到变量筛选后的 PLS 模型最优,预测均方根误差为 6.420,相关系数达到了 95%以上。而后,也有学者使用拉曼光谱技术[22]对光谱数据进行分析,也能得到不错的分析结果,但这些技术都与近红外光谱技术存在同样的优缺点。

### 2.3. 红外/拉曼光谱技术概述

为保留近红外光谱技术等甲醇汽油中甲醇品质检测的优点,而又增加检测技术的可靠性。有学者提出了红外/拉曼光谱技术(Infrared spectroscopy, Raman Spectroscopy)这一融合方法。拉曼光谱是基于拉曼散射效应对入射光进行的散射光谱分析,以获得有关分子旋转或振动的信息。拉曼光谱是一种检测样品分子中 C=C, N-O, S-O, N-H 和 Si-O 化学键振动信息的方法,继而用于样品分子表征的技术。近红外光谱是一种能够检测含有化学氢键的 C-H、S-H、N-H 和 O-H 分子振动和伸缩信息的方法。如果仅通过拉曼光谱或近红外光谱中的一种将分子检测为样品,则只能获得从样品中提取对应分子的光谱信息。这种单一的光谱信息可以用于样品分子的定性和定量分析,但在分析分子体系更复杂的样品时,可能会出现一些弊端。由于它们不能提供从多角度的分子的理化性质来进行全面的表征。因此,分析结果可能是片面的。李茂刚[23]等人,通过 Raman 光谱数据与 NIR 光谱数据进行数据融合建立校正模型的预测性能为决定性系数为 0.9988,均方根误差为 0.0068%,并与单一光谱数据建立的校正模型预测结果进行对比,结果表明两种光谱数据结合建立的校正模型的预测性能皆优于单一光谱数据建立的校正模型预测性能。因此,通过红外/拉曼光谱技术得到的检测结果更具有可靠性,还提供了甲醇汽油中甲醇含量进行快速准确定量分析的新思路与新方法。

## 3. 结语

当前,我国实际应用的甲醇汽油中甲醇标准检测方法还是气相色谱法。然而,采用光谱技术在甲醇汽油中甲醇品质检测尚处于实验室研发状态,在一般的检测实验当中,对甲醇含量的定量分析还处于通过配制甲醇和汽油的二元体系的实验室试验阶段。但是,在实际检测甲醇汽油的成分时,会存在很多不确定的成分,不单单只有甲醇和汽油两类物质。因此,光谱法在投入实际使用中还有待进一步的考察,针对在未来甲醇汽油中甲醇品质检测研究中存在的不足进行深入探索与验证,并考虑这些因素:1)对实验室收集的市销甲醇汽油调节其甲醇含量比例时,实验过程中人工掺入汽油或者甲醇的样品品质需要接近实际工业生产的甲醇汽油品质;2)要求检测技术的方案具有可重复性、可操作性、可复现性,便于现场检测和数据收集;3)探索新的数据处理方法,使构建的预测模型更加稳健;4)引用新的技术,如质谱、核磁共振等,继而甲醇汽油样本进行全面表征。

## 基金项目

浙江省大学生新苗人才计划项目(XMS2106050)。

## 参考文献

- [1] Bosch, J., Staffell, I. and Hawkes, A.D. (2017) Temporally-Explicit and Spatially-Resolved Global Onshore Wind Energy Potentials. *Energy*, **131**, 207-217. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.052>

- [2] Sahu, K.B. (2018) Wind Energy Developments and Policies in China: A Short Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 1393-1405. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.183>
- [3] Pandey, S., Singh, V.S., Gangwar, N.P., *et al.* (2012) Determinants of Success for Promoting Solar Energy in Rajasthan, India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **16**, 3593-3598. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.012>
- [4] Sangiuliano, S.J. (2018) Analysing the Potentials and Effects of Multi-Use between Tidal Energy Development and Environmental Protection and Monitoring: A Case Study of the Inner Sound of the Pentland Firth. *Marine Policy*, **96**, 120-132. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2018.08.017>
- [5] Isahak, W.N.R.W., Hisham, M.W.M., Yarmo, M.A., *et al.* (2012) A Review on Bio-Oil Production from Biomass by Using Pyrolysis Method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 5910-5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>
- [6] Xie, K.C. and Li, Z. (2002) Methanol and Its Derivatives. Chemical Industry Press, Beijing, 46-87.
- [7] Takeshita, E.V., Rezende, R.V.P., de Souza, S.M.A.G.U. and de Souza, A.A.U. (2008) Influence of Solvent Addition on the Physicochemical Properties of Brazilian Gasoline. *Fuel*, **87**, 2168-2177. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.003>
- [8] Liu, F., Hua, Y., Wu, H., *et al.* (2017) Experimental and Kinetic Studies of Soot Formation in Methanol-Gasoline Coflow Diffusion Flames. *Journal of the Energy Institute*, S174396711730733X.
- [9] Balakrishnan, J. and Balasubramanian, V. (2011) Chemical Analysis of Motor Gasoline by Ethyl Alcohol with Reference to Adulteration. *Journal of Applied Chemical Research*, **18**, 69-78.
- [10] Rudnev, V.A., Boichenko, A.P. and Karnozhytskiy, P.V. (2011) Classification of Gasoline by Octane Number and Light Gas Condensate Fractions by Origin with Using Dielectric or Gas-Chromatographic Data and Chemometrics Tools. *Talanta*, **84**, 963-970. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.02.049>
- [11] Haddad, R., Regiani, T., Klitzke, C.F., *et al.* (2012) Gasoline, Kerosene, and Diesel Fingerprinting via Polar Markers. *Energy & Fuels*, **26**, 3542-3547. <https://doi.org/10.1021/ef300277c>
- [12] Kulathunga, D.R. and Mahanama, K.R.R. (2013) Fingerprinting Diesel and Petrol Fuels for Adulteration in Sri Lanka. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, **41**, 287-292. <https://doi.org/10.4038/jnsfsr.v41i4.6247>
- [13] Barbosa, L.L., Kock, F.V.C., Silva, R.C., *et al.* (2013) Application of Low-Field NMR for the Determination of Physical Properties of Petroleum Fractions. *Energy & Fuels*, **27**, 673-679. <https://doi.org/10.1021/ef301588r>
- [14] Balabin, R.M., Safieva, R.Z. and Lomakina, E.I. (2010) Gasoline Classification Using near Infrared (NIR) Spectroscopy Data: Comparison of Multivariate Techniques. *Analytica Chimica Acta*, **671**, 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.013>
- [15] Khanmohammadi, M., Garmarudi, A.B., *et al.* (2012) Characterization of Petroleum-Based Products by Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **35**, 135-149. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.12.006>
- [16] Xu, Q., Ye, Q., Cai, H., *et al.* (2010) Determination of Methanol Ratio in Methanol-Doped Biogasoline by a Fiber Raman Sensing System. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **146**, 75-78. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.041>
- [17] 柳洪芳, 户江涛. 液相色谱在食品农药残留中的应用进展[J]. 现代食品, 2017, 2(18): 36-38.
- [18] Balabin, R.M., Safieva, R.Z. and Lomakina, E.I. (2007) Comparison of Linear and Nonlinear Calibration Models Based on near Infrared (NIR) Spectroscopy Data for Gasoline Properties Prediction. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **88**, 183-188. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2007.04.006>
- [19] Ouyang, A.G. and Liu, J. (2013) Classification and Determination of Alcohol in Gasoline Using NIR Spectroscopy and the Successive Projections Algorithm for Variable Selection. *Measurement Science and Technology*, **24**, Article ID: 025502. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/2/025502>
- [20] Xia, Q., Yuan, L.M., Chen, X.J., Meng, L.W. and Huang, G.Z. (2019) Analysis of Methanol Gasoline by ATR-FT-IR Spectroscopy. *Applied Sciences*, **9**, Article No. 5336. <https://doi.org/10.3390/app9245336>
- [21] 李春绣. 中红外光谱技术在油品分析中的应用研究[J]. 当代化工研究, 2018(2): 80-81.
- [22] Durig, J.R., Chatterjee, K.K., Li, Y.S., *et al.* (1980) Spectra and Structure of Gallium Compounds. II. Microwave, Infrared, and Raman Spectra, Structure, and Vibrational Assignment of Trimethylaminegallane. *The Journal of Chemical Physics*, **73**, 21-29. <https://doi.org/10.1063/1.439919>
- [23] 李茂刚. 基于 Raman-NIR 光谱数据融合的甲醇汽油甲醇含量快速分析研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2020.