

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **109484 B1**
(51) Int.Cl.⁶ G 01 N 21/35

BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-200220**

(22) Data de depozit: **20.07.90**

(30) Prioritate: 01.09.89 US 07/402959

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.02.95 BOPI nr. 2/95

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. PCT/US 90/04110 Data: 20.07.90

(87) Publicare internațională:
Nr. WO 91/03726 Data: 21.03.91

(56) Documente din stadiul tehnicii:
FR 2611911, US 4251870

(71) Solicitant: Ashland Oil Inc , Ashland, Kentucky, US

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Maggard Steven M., US

(54) Procedeu îmbunătățit de măsurare a octanului și dispozitiv

(57) **Rezumat:** Absorbanța în infraroșu apropiat, a benzii metin, măsoară octanul (pompă, RON și MON), cu o corelație excelentă și poate fi utilizată pentru amestecarea benzinei. Absorbanța poate fi măsurată ca prima, a doua, a treia, a patra sau o derivată mai înaltă sau prin tehnici de prelucrare a semnalelor. Semnalul poate fi utilizat, pentru a controla un sistem de amestecare multicomponentă a benzinei pentru a produce un octan dorit, predeterminat. O astfel de măsurare continuă sau frecventă a octanului cifră octanică "cercetare",

RON, cifră "octanică "motor" MON și cifră octanică "pompă" $[(RON + MON) \times 0,5]$ permite optimizarea constantă sau frecventă, a amestecului de benzină, pentru a produce un anumit octan care este suficient pentru a întruni necesitățile automobilelor, în același timp, utilizând cantități minime din rezervele de amestecuri înalt octanice, care sunt mai scumpe.

Revendicări: 9

Figuri: 6

RO 109484 B1



Invenția se referă la un procedeu îmbunătățit de măsurare a octanului și la un dispozitiv corespunzător utilizate în rafinării și în depozite de stocare a combustibilului.

Este binecunoscută o metodă de detonație a motorului pentru măsurarea cifrei octanice, ca și alte metode care evită detonarea dar care nu sunt continui., cer un motor cu combustie internă sub sarcină și implică apariția întâmplătoare a scânteii ca și o întreținere substanțială.

Kelly, Berlow, Jinguji și Callis de la Universitatea Washington, Seattle (Analytical Chem.61, 313-320), au găsit că cifrele octanice ale benzinei pot fi determinate din absorbanta în infraroșu apropiat în domeniul 660-1215 nm. Aceștia au găsit că cea mai bună corelație între absorbantă și cifra "octanică ar apare la 896, 932 și 1164 nm pentru cifră octanică "cercetare" RON, 930, 940 și 1012 nm pentru cifră octanică "motor" MON și 896, 932 și 1032 nm pentru cifră octanică "pompă" (RON+MON)/2.

În brevetul european EP-A-0285251 este prezentată absorbția în infraroșul apropiat pentru domeniul 6667 la 3840 cm până la - 1, prin folosirea spectrometriei cu fibre optice opționale și computer și se propune determinarea cifrei octanice a fiecărui tanc de depozitare, pentru a calcula proporțiile de produs pentru transferarea în tancul de amestecare.

O cercetare făcută în Lexpat (brevetele SUA din 1975 până în prezent) cu referire la "infraroșu, octan și benzină sau combustibil" câte maximum 25 de cuvinte pentru fiecare, a dus la patru brevete SUA 4277326, 4264336, 3496053 și 903020, din care nici unul nu se referă la noi tehnici de măsurare a octanului.

Procedeul de măsurare a octanului îmbunătățit, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că, oricare dintre cele trei cifre octanice (sau toate) poate fi măsurată (predeterminată) prin măsurarea absorbantei în domeniul metinului (1200 la 1236 nm), acest domeniu fiind suficient de apropiat pentru a permite măsurătoarea in-line (sau at-line, măsurând curent secundar mai mic) în scopul controlării sistemului de amestecare pentru a produce benzină sau un anumit octan cu acuratețe mărită, absorbanta în domeniul metinului fiind apoi convertită într-

un semnal electric care este combinat de preferință cu semnale indicatoare ale absorbantei în alte domenii, cel mai preferat aproximativ 1196 nm și 1236 nm.

Prezenta invenție este utilă pentru măsurarea și controlul sistemelor producând octani, conform procedurilor binecunoscute pentru RON, MON și octan "pompă" [(R+M)/2]. Octanii "pompă" măsuși sunt preferabil în domeniul de la aproximativ 75 la 120, mai ales de la aproximativ 84 la 95.

Se dau, în continuare, opt exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 la 6, care reprezintă:

- fig. 1, reprezentare grafică a celei de-a doua derivate a absorbantei d^2A în funcție de lungimea de undă λ (nm);

- fig. 2, reprezentare grafică a coeficientului de corelare multiplu, R multiplu în funcție de lungimea de undă λ (nm);

- fig. 3, derivata a doua a benzilor de absorbție a metilului și a metinului în infraroșul apropiat, d^2A în funcție de lungimea de undă λ (nm) pentru unii compuși selectați;

- fig. 4, derivata a doua a absorbantei d^2A a grupării t-butil în funcție de lungimea de undă λ (nm);

- fig. 5, curba Savitsky-Golay a spectrului 2, 3, 4 - trimetilpentanului și 2-metilpentanului arătând absorbanta metinului în spectrul de transmisie;

- fig. 6, diagramă schematică a unui sistem de amestecare a benzinei utilizând tehnici de măsurare a octanului conform prezentei invenții.

Procedeul, conform invenției, folosește semnalul absorbantei de la măsurarea benzilor metinului și a altora care urmează să fie, de preferință, procesate matematic pentru a duce la obținerea de semnale derivate care sunt indicatori mai direcți ai rezultatelor măsurării octanului. Tehnicile preferate pentru procesarea matematică sunt prima, a doua, a treia și a patra derivată sau o derivată mai înaltă, tehnica de împărțire a absorbantei la o anume lungime de undă, la absorbanta la toate celelalte lungimi de undă, pentru a reduce fundalul sau zgomotul și a normaliza semnalul; scăderea spectrală, în care spectrul unei probe este scăzut din spectrul altei probe, cu scopul diferențierii diferențelor de absorbantă și diverse combinații ale acestor tehnici matematice.

Sunt utilizate, de asemenea, și binecunoscutele tehnici de ajustare a curbei, de exemplu, ajustarea de curbă Savitsky Golay, transformarea de ajustare a curbei Kubelka- Munk și aplatizarea vârfului - n (semnal mediu).

Cu toate că invenția este revendicată independent de orice teorie fundamentală, ea pare să fie legată de propagarea radicalilor liberi și de stabilitatea combustibilului care este analizat. Se presupune că ușurința și bunul mers al combustiei sunt legate probabil de stabilitatea radicalilor liberi din speciile generate în timpul procesului de combustie, de exemplu, radicali liberi secundari și terțiari. Banda metinului, împreună cu banda de butil terțiar (1200 - 1236 nm), este indicator al grupărilor metin și a grupărilor t-butil, respectiv. Prezența grupărilor metin și a grupărilor t-butil oferă o sursă de radicali liberi stabili care ușurează procesul de combustie, în contrast cu compușii mai puțin stabili de care dau ocazie la schimbări bruște în combustie ducând la detonație în motorul cu combustie internă în care combustibilul este în curs de consumare. Octanul este măsura capacității motorului de a funcționa în circumstanțe potrivnice și sub sarcini grele fără detonare substanțială.

Spectrometre de infraroșu apropiat și spectrometre IR modificate, de construcție convențională pot fi utilizate în această invenție. Modurile preferate de operare sunt transmisia, reflectantă și transreflectanța. Spectrometrele convenabile sunt NIR Systeme Model 6500; LT Industries Model 1200, și Guided Wave Model 300 series. Spectrometrul poate fi operat pe bază de serii (semnale de primire, de exemplu, un aranjament de alimentare a probei), sau mai preferabil, pe bază continuă când fluidul de măsurat se scurge printr-o celulă sau o probă imersată în fluidul curgător, transmițând optic printr-un cablu din fibre optice către spectrofotometru. Tehnicile de prelucrare de probe, măsurare, și procesare de semnal pot fi convenționale și sunt bine cunoscute specialiștilor.

Sisteme de amestecare de utilizat în prezenta invenție pot fi de alcătuire convențio-

nală, în mod uzual implicând utilizarea pompelor de dozare sau a valvelor pentru control automat, care controlează viteza de adăugare pentru fiecare dintre seriile de componente alimentate din diferite tancuri sau alte surse. Un computer primind semnalul de produs de la spectrofotometru poate procesa cu promptitudine informația stabilind nu numai cifra octanică dorită pentru benzina finală amestecată, ci și octanul dorit la un preț minim, date fiind costurile respective și valorile mărite de octan a componentelor de alimentat în sistemul de amestecare.

Așa cum s-a descris mai sus, invenția va fi utilă în amestecarea benzinei, mai puțin preferabil la combustibilii diesel (cifră cetanică) și la combustibilii de avion, de exemplu, JP4, atât la rafinării, cât și în terminale mari de stocare a combustibilului.

Amestecurile pot fi făcute în tancuri de depozitare, cisterne auto, vagoane cisternă, șleपुरi, sau alte vehicule de transport. Se poate lua în considerație și posibilitatea epuizării octanului în timpul transportului ținând cont de condițiile atmosferice, acest lucru putând fi, de asemenea, inclus în determinare octanului dorit pentru amestecare. În plus, invenția va fi utilă pentru monitorizarea calității benzinei la distribuția la vânzare pentru a asigura caracteristicile de calitate de control.

Exemplul I de realizare.

O serie de aproximativ 141 probe benzină sunt analizate pentru determinarea cifrei octanice "pompă" $[(RON + MON)/2]$ măsurând absorbanta în infraroșul apropiat la 1220, 1196 și 1236 nm. Derivata a doua este luată pentru fiecare absorbantă măsurată și este utilizată pentru a efectua o regresie multiplă. Analiza regresiei multiple a datelor esențiale duce la curba:

$$Y = K(O) + K(1) \times \text{derivata a doua a absorbantei la } 1220 \text{ nm} \\ + K(2) \times \text{derivata a doua a absorbantei la } 1196 \text{ nm} \\ + K(3) \times \text{derivata a doua a absorbantei la } 1236 \text{ nm}$$

toate așa cum sunt prezentate în Tabelul A.

Tabelul A

Nume înregistrat	OCT2ND	Rezultate ale regresiei
Instrument	6500	Eroare standard = 0,345
Nr.de spectre	141	R multiplu = 0,9927
Constituent: 3	Pompă	
Mat: derivata a doua		
Segment:	20	
Interval:	0	

Constante	Lungime de undă	R simplă
K(0) = 85, 506		
K(1) = 70,323	1220	0,988
K(2) = 16,465	1196	0,385
K(3) = 28,615	1236	- 0,951

Coeficientul multiplu de corelare între octan, y și derivatele secundare ale absorbanțelor este 0,9927, o corelație foarte apropiată. Aceasta este echivalentă unei erori standard de aproximativ plus sau minus 0,345 cifre octanice, lucru care este mai bine decât se poate realiza prin detonația motorului cu un operator specialist (media metodelor AST și 2699-84 și 2700-84)

Exemplul II.

În fig. 1 se prezintă o reprezentare grafică a derivatei secundare a spectrului de absorbție în infraroșu apropiat a aproximativ 142 probe de benzine, analizate prin tehnica din Exemplul I. De asemenea, în fig. 1 sunt reprezentate domeniile celei de-a doua derivate pentru metin (1174 la 1212 nm), t-butil/metin (1212 la 1220 nm), și metilen (1228 până la aproximativ 1268 nm). Aceste absorbații sunt situate în a doua regiune de armonizare a spectrului în infraroșu apropiat. Aceasta înseamnă că banda de absorbție de origine a grupărilor metil, metin, t-butil și metilen este la aproximativ 3367 nm, astfel aceste domenii

ale infraroșului apropiat care sunt măsurare sunt armonizate superior, similar armonizărilor benzilor de origine. Lucrul în armonizarea superioară secundă are avantaje față de armonizare superioară terță care a fost utilizată de Kelly. De exemplu, la o traiectorie totală de lungime 20 mm, măsurătorile absorbantei în domeniul de amortizare superioară secundă sunt în domeniul în care acționează Legea Beer-Lambert, pe când în domeniul de armonizare superioară terță nu sunt. (Notă, Kelly a utilizat o traiectorie de lungime 20 mm, celălalt 10 mm în modul reflectanței).

Exemplul III.

Tabelul B prezintă tehnici similare celor utilizate în Exemplul I, dar utilizând numai lungimea de undă de 1220 nm (domeniul metin). Corelația multiplă este 0,9836 și este cea mai înaltă corelație a oricărei lungimi de undă în domeniul infraroșu apropiat (800-2500 nm) cu cifra octanică "motor"

Tabelul B

Nume înregistrat	OCT2ND	Rezultatele regresiei
Instrument:	6500	Eroare standard = 0,524
Nr.de spectre:	141	R multiplu = 0,9836
Constituent: 2	MON	
Mat: derivata a doua		
Segment:	20	
Interval:	0	

Constanta	Lungime de undă	R simplă
K (0) = 75,158		
K (1) = 59,949	1220	0,984

Exemplul IV.

Când se utilizează tehnici similare, celor descrise în Exemplul III la determinarea ciferei octanice "cercetare", corelația între RON și cea de-a doua derivată a absorbantei la lungimea de undă 1220 nm este 0,9649,

indicând o eroare standard de plus sau minus 0,752 cifre octanice, cea mai bună corelație și cea mai scăzută eroare standard posibilă cu oricare lungime de undă single în domeniul infraroșu apropiat (vezi tabelul C).

Tabelul C

Nume înregistrat	OCT2ND	Rezultatele regresiei
Instrument:	6500	Eroare standard = 0,752
Nr.de spectre:	141	R multiplu = 0,9649
Constituent: 1	RON	
Mat: derivata a doua		
Segment:	20	
Interval:	0	

Constante	Lungime de undă	R simplă
K (0) = 84,408		
K (1) = 57,980	1220	0,965

Exemplul V.

Când se utilizează tehnici similare celor descrise în Exemplul III pentru a determina cifra octanică "pompă", corelația între RON și cea de-a doua derivată a absorbantei la lungimea de undă de 1220 nm, este 0,9878 indicând o eroare standard de plus

sau minus, 442 cifre octanice "pompă", cea mai bună corelație și cea mai mică eroare standard accesibile cu oricare lungime de undă "single" în domeniul infraroșu apropiat (vezi Tabelul D).

Tabelul D

Nume înregistrat	OCT2ND	Rezultatele regresiei
Instrument:	6500	Eroare standard = 0,442
Nr.de spectre:	141	R multiplu = 0,9878
Constituent: 3	Pompă	
Mat: derivata a doua		
Segment:	20	
Interval:	0	

Constante	Lungime de undă	R simplă
K (0) = 79,782		
K (1) = 58,962	1220	0,988

În fig. 2 este reprezentat grafic coeficientul de corelare multiplu, R multiplu în funcție de lungimea de undă λ (nm). Se observă excelenta corelare obținută cu grupările metin și t-butil. De notat schimbarea în corelație la $\lambda = 1220$ nm, de la puternic pozitiv la negativ așa cum înregistrează scanerul de la grupările t-butil și metin la metilen.

În fig. 3 se prezintă derivata a doua a benzilor de absorbție a metinului și a metilului în infraroșul apropiat d^2A în funcție de lungimea de undă λ (nm) pentru unii compuși selectați. De notat că cumenul și 2, 3, 4-trimetil pentanul nu conțin grupări metilen. Acest lucru demonstrează că poziția benzii metin în spectrul celei de-a doua derivate se extinde de la 1202 la 1236 nm.

În fig. 4 se prezintă derivata a doua a absorbantei d^2A a grupării t-butil în funcție de lungimea de undă λ (nm). De exemplu se folosește eter metilic terț-butil, MTBE, un

aditiv obișnuit de creștere a octanului din benzină. Se observă că gruparea t-butil cade, deasemenea, în interiorul domeniului de absorbție a metinului. Banda t-butilului este centrată între 1200-1232 nm.

Exemplul VI.

- fig. 5 prezintă rezultatele scăderii absorbantei în funcție de spectrul lungimii de undă a n - hexan din 2, 3, 4 - trimetil pentan utilizând o curbă de tip Savitski - Golay. Din această figură, se poate vedea că fără tratament matematic banda metil se extinde de la aproximativ 1160 - 1195 nm, banda metilen de la aproximativ 1195 - 1200 nm, și banda metin de la aproximativ 1230 - 1250 nm.

Exemplul VII.

(Comparativ)

Când se utilizează tehnici similare celor descrise în Exemplul III, pentru determinarea cifrei octanice "pompă", dar utilizând modelul regresiei și lungimile de undă Kelly, corelația între cifra octanică

"pomă și derivata secundă a absorbăței la lungimea de undă 896, 932 și 1032 este 0,9841 indicând o eroare standard de plus sau minus 0,497 cifre octanice "pomă" (dar utilizând 90 de probe) așa cum se prezintă mai

5

departe în Tabelul E. Astfel, prezenta invenție cu o singură lungime de undă măsurată oferă acuratețe mai bună decât multipla corelație sugerată de Kelly.

Tabelul E

(Lungimile de undă Kelly)

Nume înregistrat	GASMINUS	Rezultatele regresiei
Instrument:	6500	Eroare standard = 0,497
Nr.de spectre	90	R multiplu = 0,9841
Constituent: 1	Pompă	
Mat: aplatizare punct N		
Segment:	2	
Interval:	0	

Constante	Lungime de undă	R simplă
K (0) = 100,105		
K (1) = 278,370	896	0,236
K (2) = 768,856	932	- 0,943
K (3) = 305,203	1032	- 0,453

(Invenția)

Nume înregistrat:	GAS2ND	Rezultatele regresiei
Instrument:	6500	Eroare standard = 0,414
Nr.de spectre:	90	R multiplu = 0,9887
Constituent: 3	Pompă	
Mat: derivata a doua		
Segment:	20	
Interval:	0	

Constante	Lungime de undă	R simplă
K (0) = 79,756		
K (1) = 59,253	1220	0,989

Exemplul VIII.

Fig. 6 este o diagramă schematică a unui sistem tipic de amestecare a benzinei așa cum ar putea fi utilizat pentru punerea în aplicare a prezentei invenții la o rafinărie sau un terminal important. Tancurile de la 10 la 15 conțin stocuri de benzină de amestecat, de exemplu reformate, izomerizate, alchilate etc. Fiecare dintre aceste componente are propria sa valoare a cifrei octanice ca și un preț. De exemplu, cea reformată și cea alchilată sunt ambele cu cifră octanică înaltă, dar sunt rezerve de benzină de amestecare relativ costisitoare. Fiecare dintre tancuri are o valvă, automată de control, de la 16 la 21 care controlează curgerea unei anumite rezerve de amestecare din tanc într-un colector obișnuit 22 și de acolo într-un tanc de amestecare 23, din care pompa 24 poartă benzina amestecată printr-un analizor "at-line" 25 care analizează absorbanta în infraroșul apropiat a unui curent secundar 30, la 1220 nm, 1196 nm și 1236 nm și transmite măsurătorile absorbantei rezultate la un dispozitiv de conversie matematică 26 care convertește semnalul într-o derivată secundă și transmite semnalul rezultat la un computer 27. După dorință un dispozitiv display 28 poate expune permanent atât octanul dorit cât și cifra octanică determinată.

Ieșirea computerului 27 este conexată la fiecare valvă de control individual (sau pompă de proporționare) de la 16 la 21, și controlează fluxul relativ al fiecărui component de amestecare a benzinei de la 10 la 15 în tancul de amestecare 23. Se pot face diferite ajustări pentru blocarea în tanc etc. (Alternativ, funcțiunile dispozitivului de conversie matematică 26 pot fi conduse, de asemenea, prin computerul 27).

Benzina care rezultă este în intervalul a plus sau minus aproximativ a 0,3 cifre octanice în orice moment.

Într-o altă variantă, fiecare dintre liniile de la tancurile de stocare a benzinei de amestecare 10-15 este prevăzut cu un analizor de IR apropiat (cum ar fi 25) care introduce un semnal la computerul 27 care este acum programat să controleze și să optimizeze procesul de amestecare bazat pe toate aceste informații primite.

Într-o altă variantă, un operator citește cifra octanică de la computer și controlează și optimizează manual sau mecanic procesul de amestecare.

Modificări

Compoziții specifice, metode, dispozitive sau realizările discutate au intenția de a fi ilustrative pentru invenția dezvăluită prin această descriere. Variante ale acestor compoziții, metode sau realizări vor fi evidente pentru un specialist pe baza descrierii și sunt prin urmare destinate a fi incluse ca parte a invențiilor dezvăluite aici. De exemplu, variante individuale ale spectrometrelor NIR pot duce la obținerea de lungimi de undă optime ușor deplasate deoarece precizia localizării oricărei lungimi de undă este inexactă. De asemenea, deoarece diferite tipuri de petrol brut duc la obținerea de benzine care sunt de diferite structuri moleculare, este foarte posibil ca o lungime de undă diferită să prezinte, corelații mai înalte pentru selecția lungimii de undă inițiale. Trebuie notat că gruparea metin poate fi încă importantă în legătură cu prima lungime de undă.

Revendicări

1. Procedeu de măsurare a cifrei octanice a combustibililor prin spectroscopia în infraroșul apropiat, **caracterizat prin aceea că** constă în măsurarea absorbantei în infraroșu a combustibilului în banda t-butil/metin, scoaterea periodică sau continuă a unui semnal indicator al intensității absorbantei respective în respectiva bandă, sau a unei funcțiuni matematice sau o combinație a funcțiunilor matematice ale acestuia și convertirea matematică a semnalului respectiv într-un semnal de ieșire indicator al respectivei cifre octanice.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** combustibilul respectiv curge intermitent sau continuu peste punctul unde se face măsurătoarea respectivă.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** o derivată, primară sau una mai înaltă, a respectivei absorbții a benzii t-butil/metin respective se face cu respectarea lungimii de undă.

4. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** folosește drept combustibil benzina și cifra octanică măsurată este cifra octanică "pomă", cifra octanică "motor" și/sau cifra octanică "cercetare".

5. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** semnalele respective controlează un sistem de amestecare a combustibilului, alimentarea componentelor de amestecare având cifre octanice diferite, într-o zonă comună în care se produce un combustibil având o cifră octanică dorită.

6. Procedeu, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** folosește drept combustibil respectiv este o benzină.

7. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se măsoară absorbanța în una sau mai multe benzi și un semnal indicator al absorbanței respective este

combinat cu semnalul indicator al absorbanței în banda t-butil/metin.

8. Procedeu, conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că** una sau mai multe benzi adiționale cuprind cel puțin o bandă selectată din grupa constând din benzile metil, metilen, aromatică sau aromatică substituită.

9. Procedeu, conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** fiecare componentă este analizată de un analizor în infraroșu apropiat pentru a produce un semnal și toate semnalele de acest fel sunt introduse într-un computer care controlează procesul de amestecare.

Președintele comisiei de examinare: **ing.Erhan Valeriu**
Examinator: **ing.Rădulescu Melania**

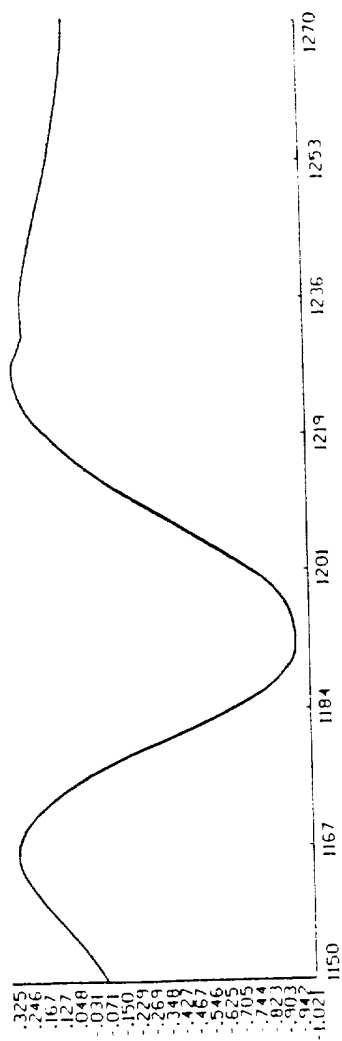


Fig.1

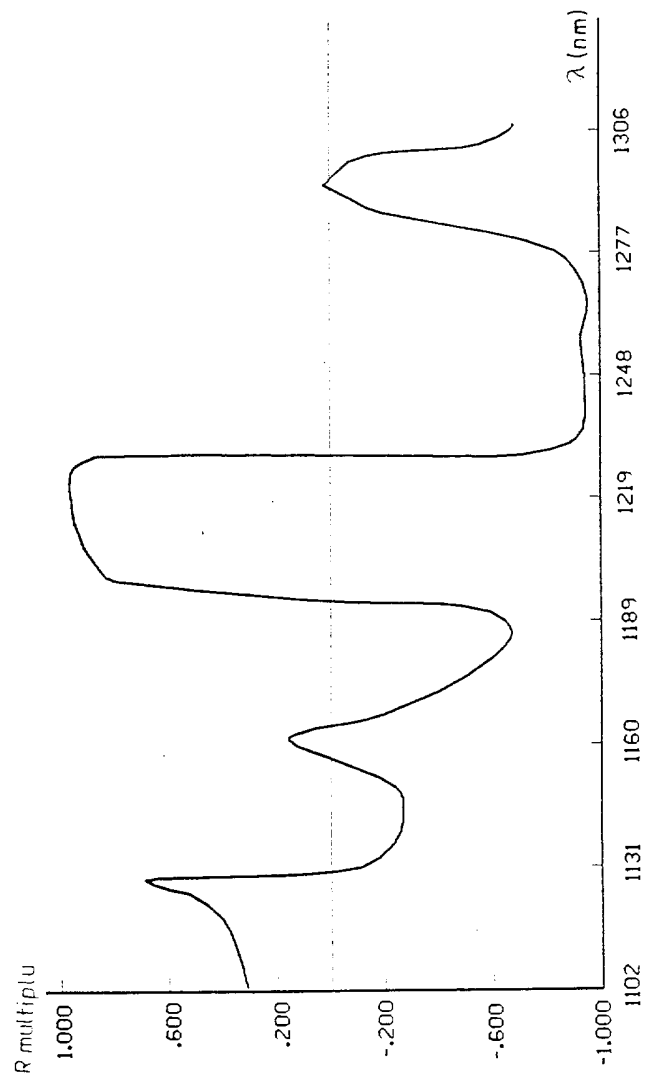
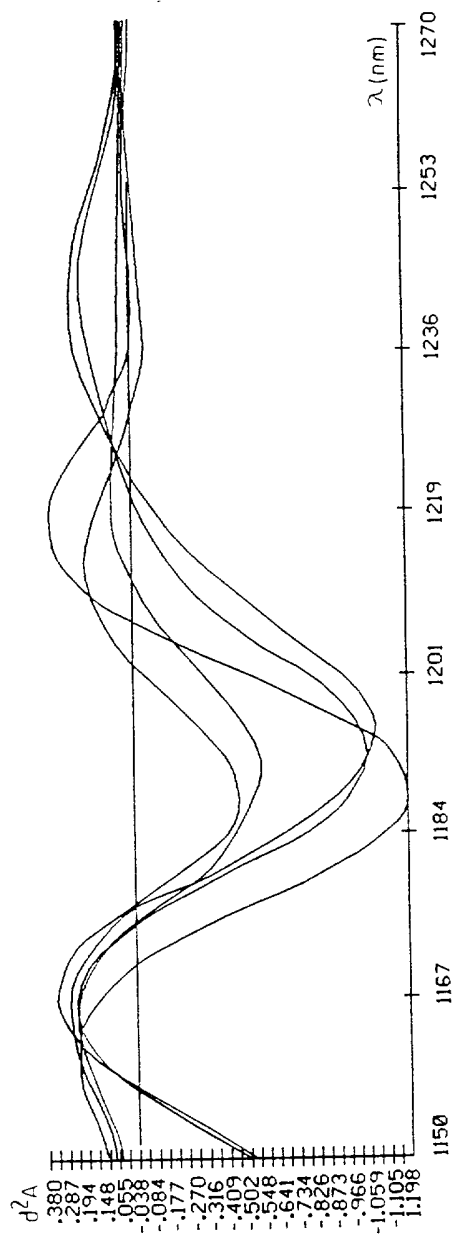


Fig.2



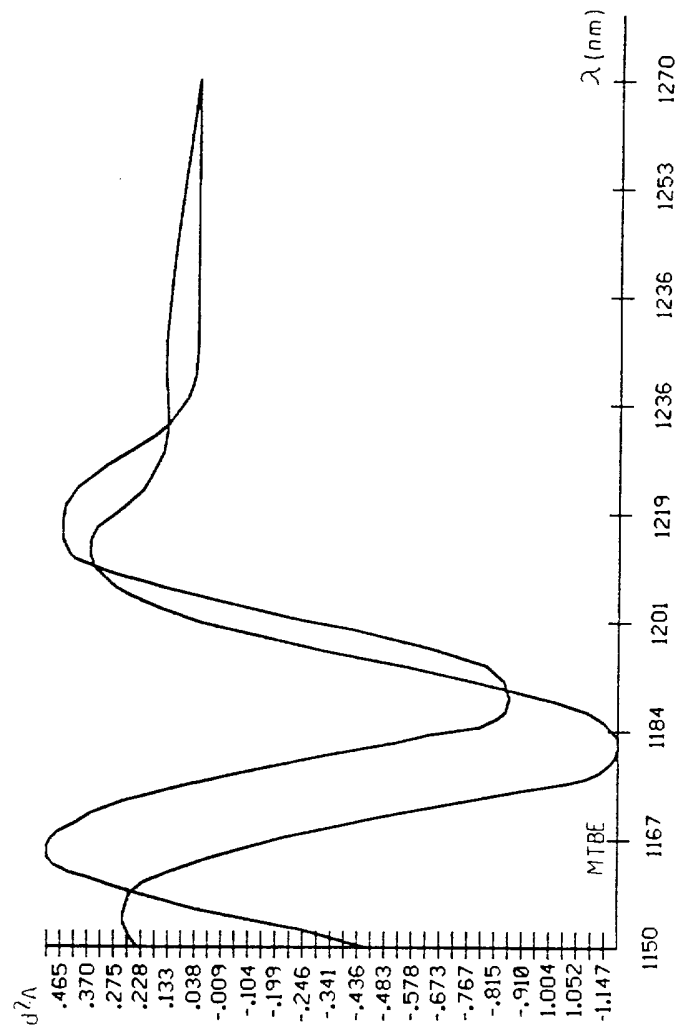


Fig.4

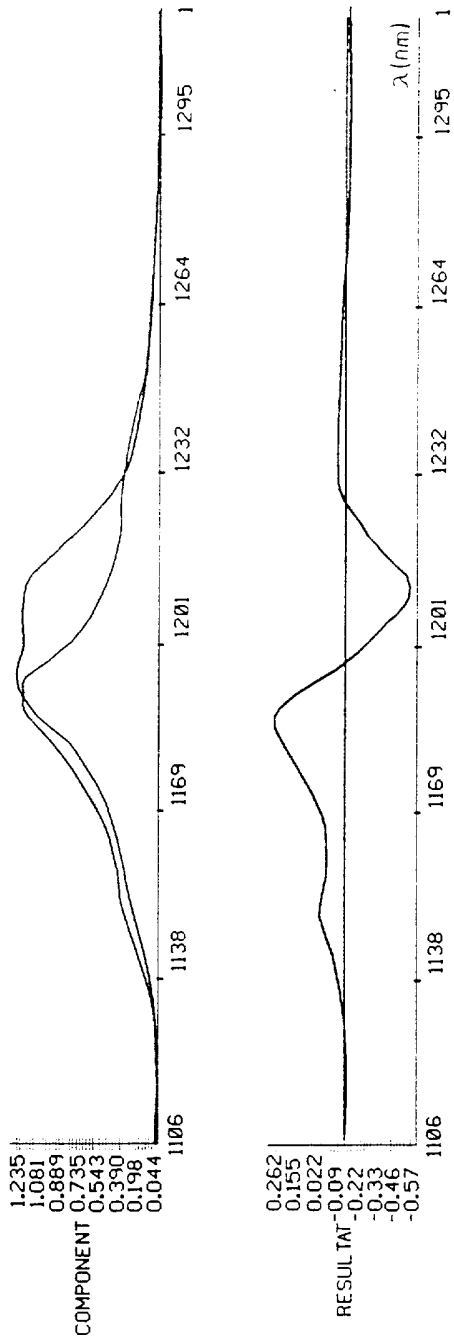


Fig.5

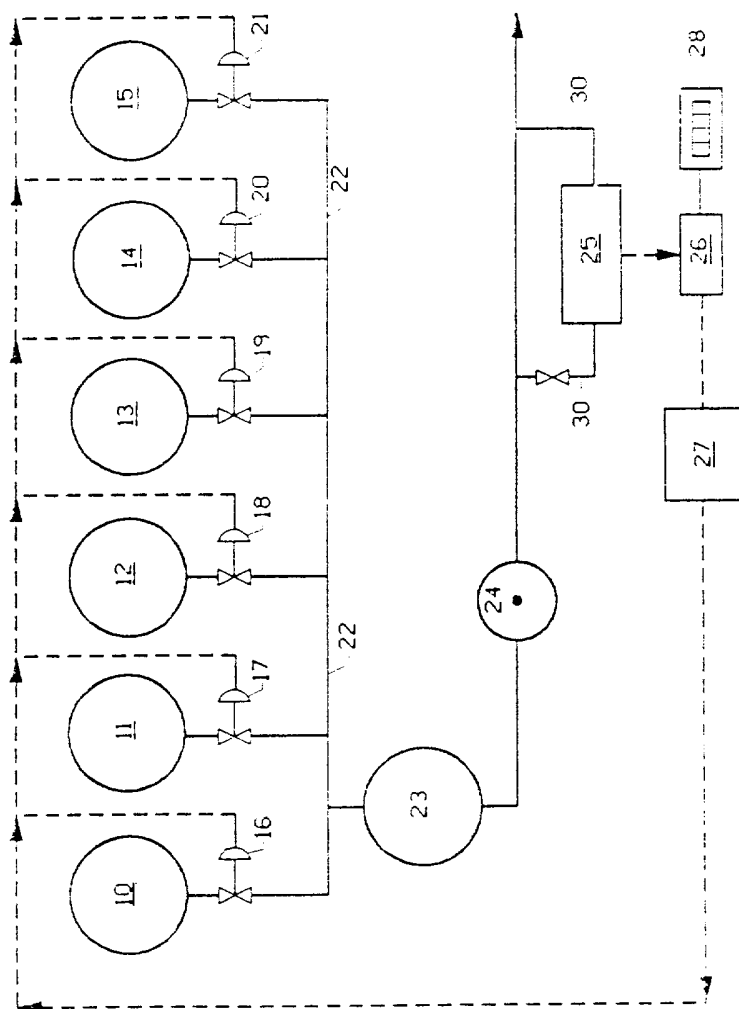


Fig.6