

G01N 21/359 (2014.01)  
G01N 33/28 (2006.01)  
C10L 10/08 (2006.01)  
C10L 10/14 (2006.01)  
C10L 10/12 (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2022-327  
(22) Přihlášeno: 02.08.2022  
(40) Zveřejněno: 14.02.2024  
(Věstník č. 7/2024)  
(47) Uděleno: 27.03.2024  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 08.05.2024  
(Věstník č. 19/2024)

(56) Relevantní dokumenty:  
VELVARSKÁ Romana, VRÁBLÍK Aleš, HIDALGO-HERRADOR José Miguel, ČERNÝ Radek. Near-infrared spectroscopy to determine cold flow improver concentrations in diesel fuel. Infrared Physics and Technology. ELSEVIER, 28.07.2020, 2020, Vol. 110, No. 103498, p. 1 až 7, ISSN 1350-4495.  
US 5596196 A; WO 2006101653 A2; CN 103398970 A; US 5681749 A.

(73) Majitel patentu:  
ORLEN UniCRE a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad  
Labem-centrum, CZ  
(72) Původce:  
Mgr. Ivana Hradecká, Jirkov, CZ  
Ing. Aleš Vráblík, Ph.D., Dubí, CZ  
Ing. Zdeněk Tišler, Ph.D., Měděnec, CZ

(54) Název vynálezu:  
Způsob predikce koncentrace aditiv v  
matici motorové nafty prostřednictvím  
NIR modelu

(57) Anotace:  
Způsob predikce koncentrace aditiv v matici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu představuje rychlou, nedestruktivní a nízkonákladovou analytickou metodu, která zahrnuje přípravu směsi motorové nafty s aditivem v různém poměru a o různé koncentraci, následně se prostřednictvím NIR spektrometru změřením spektra vzorků obsahujících motorovou naftu a aditiva. Tyto spektra se použijí pro vývoj NIR modelu jako vstupní data pro multivariační statistickou analýzu, získaná NIR spektra jsou korelována s referenčními hodnotami aditiv, která byla přidána do motorové nafty, a dochází k optimalizaci NIR spektrální oblasti pro využití chemometrických výpočtů a následnému ověření funkčnosti modelu za použití parametrů RMSEC, RMSECV a korelačního koeficientu.

**Způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu**Oblast techniky

Vynález se týká způsobu predikce koncentrace aditiv prostřednictvím NIR modelu v matrici motorové nafty, na základě korelace naměřených NIR spekter a koncentrace vybraného aditiva obsaženého v motorové naftě.

Dosavadní stav techniky

Motorová nafta je v prostředí jednotlivých rafinérií produkována z dílčích komponent (tzv. diesel pool), které svým destilačním rozmezím odpovídají středním destilátům. Zpravidla to bývají směsi hydrogenovaných plynových olejů (atmosférický a vakuový), hydrogenovaný petrolej, alternativní (obnovitelné) suroviny či methylestery mastných kyselin. Komponenty motorové nafty jsou vzájemně míchány v prostředí statického mísiče, kde jsou rovněž přidávána příslušná aditiva pro úpravu vybraných vlastností. Výrobní směs je díky statickému mísiči dokonale homogenizována. V průběhu roku je zastoupení jednotlivých komponent proměnlivé. Vše závisí na druhu zpracovávané ropy, aktuálním stavu výrobních technologií či kvalitativních požadavcích na finální produkt dle aktuální sezóny (letní, přechodová a zimní třída motorové nafty), případně na poptávce konkrétního odběratele. Zimní produkci lze charakterizovat vyšším obsahem hydrogenovaných petrolejů, či např. pro účely dlouhodobého skladování je požadována striktní absence bio-komponent.

Detailní složení motorové nafty je charakterizováno pomocí hmotnostních průtokoměrů, které zpravidla udávají počet tun prošlého materiálu za hodinu. Dávkování aditiv, obvykle v hodnotách desítek až stovek mg/kg, je rovněž řízeno prostřednictvím průtokoměrů, přičemž míra dávkování je závislá na provozních zkušenostech a stanovené účinné dávce. Efektivnost účinné dávky, tedy správné dávkování, bývá ověřeno až na základě analytického stanovení konkrétního sledovaného parametru.

Výhodou v tomto ohledu může být systém on-line sledování vybraných parametrů, který umožní bezprostřední kontrolu bez nežádoucího časového prodloužení. Tento způsob však nelze použít pro ověření účinnosti některých typů aditiv, které pro svou správnou funkci potřebují dostatečný časový úsek pro zabudování se do matrice motorové nafty. Takovými jsou např. aditiva upravující nízkoteplotní vlastnosti. On-line stanovení nízkoteplotních vlastností je tak provozováno spíše na principu in-line analyzátorů, kdy je daný analyzátor umístěn v těsné blízkosti statického mísiče, analýza probíhá automaticky, avšak v definovaném časovém odstupu. Další problematickou skupinou jsou aditiva, která se kvůli svým malým koncentracím nedávkuji kontinuálně, ale jednorázově. V takovémto případě lze účinnost ověřit pouze následným odběrem průměrného vzorku ze skladovací nádrže.

V návaznosti na aktuální změny ve složení matrice motorové nafty je nezbytné adekvátním způsobem upravit i dávkování jednotlivých aditiv. Cílem je nejen produkovat pouze materiál splňující danou specifikaci, ale zároveň nepřidávat nadbytek aditivačních přípravků. Nadbytek těchto přísad může způsobovat technologické potíže ve formě předávkování, při kterém je účinek již neefektivní, v některých případech dochází až k opačnému účinku aditiva. Rovněž je nutno dodat, že nadbytečné dávkování aditiv je nežádoucí také z ekonomického hlediska. Z obou důvodů je nezbytné disponovat vhodnou metodikou, umožňující co možná nejpřesnější dávkování aditiv, které lze monitorovat v reálném čase. Problematické je rovněž dávkování několika typů aditivačních přísad současně. Většina dosavadních metod je tímto značně ovlivněna.

Z výše uvedených důvodů nelze adekvátním způsobem stanovit koncentraci několika aditiv v motorové naftě současně, nedestruktivně a rychle. Jak již bylo uvedeno výše, smyslem není motorovou naftu přeaditivovat, ale kontrolovat správnou produkci prostřednictvím on-line monitoringu, který ušetří jak čas, tak finanční náklady.

5

Tuto problematiku by mohlo řešit využití pokročilých analytických metod, konkrétně blízká infračervená spektroskopie (NIR), prostřednictvím které je možné charakterizovat látky nedestruktivním způsobem a v on-line režimu. V rafinérském průmyslu je NIR spektroskopie známá již desítky let. Především se tato metoda používá pro stanovení fyzikálních a chemických vlastností a jednotlivých látek v motorové naftě a benzínu. Měření vlastností ropných produktů zaměřující se na oktanové číslo benzínu prostřednictvím NIR spektroskopie popisují autoři ve spisu US 5512751 A. Složení palivového oleje se zlepšenými vlastnostmi průtoku za studena je charakterizováno NIR spektroskopii ve spisu US 10047314 B2. Autoři spisu WO 2016112004 A1 používají NIR spektroskopii pro charakterizaci ropy, především pro stanovení bodu varu. Stanovení aromatů v uhlovodících NIR spektroskopii bylo využito ve spisu US 5370790 A. Nevýhodou všech výše zmíněných patentů je, že se nezaměřují na stanovení koncentrace aditiv v motorové naftě.

Pro stanovení aditiv v palivech bylo popsáno několik řešení. Spisy US 4918020 A, US 5244809 A a US 5358873 A se týkají způsobu stanovení aditiv v automobilovém benzínu. Nevýhodou těchto řešení je, že nejsou použitelné pro stanovení koncentrace aditiv v motorové naftě nebo se nepoužívají ke stanovení metodou NIR spektroskopie.

V publikaci autorů Velvarská a kol. (Near-infrared spectroscopy to determine cold-flow improver concentrations in diesel fuel. Infrared Physics & Technology. 110:103445.) autoři představují stanovení koncentrace aditiva zlepšující nízkoteplotní vlastnosti nafty za použití NIR spektroskopie. Nevýhodou tohoto řešení je, že metodou lze stanovit koncentraci pouze jednoho aditiva v matrici motorové nafty, tedy predikční model není aplikovatelný na vícero typů aditiv.

Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu.

#### Podstata vynálezu

35

Způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu charakterizovaný tím, že se naměřená NIR spektra vzorků motorové nafty a aditiv použijí pro vývoj a optimalizaci NIR modelu za použití multivariační statistické analýzy, částečné regrese nejmenších čtverců (PLS algoritmu).

40

Výhodný způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu charakterizovaný tím, že aditiva v motorové naftě jsou analyzována pomocí blízké infračervené spektroskopie s imerzní sondou.

Další výhodný způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu charakterizovaný tím, že vybraná NIR spektrální oblast pro použití multivariační analýzy je 10 000 až 4500  $\text{cm}^{-1}$ .

Další výhodný způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu charakterizovaný tím, že jsou současně predikovány koncentrace aditiva upravující nízkoteplotní vlastnosti motorové nafty, aditivum zlepšující mazivostně-vodivostní vlastnosti motorové nafty a aditivum zvyšující cetanové číslo v motorové naftě.

Způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu vyznačující se tím, že se připraví směsi s motorovou naftou a aditivu v různém poměru

55

a koncentraci, následně se prostřednictvím NIR spektroskopie změří spektra vzorků, obsahující motorovou naftu a aditiva, a tyto spektra se použijí pro vývoj NIR modelu jako vstupní data pro multivariační statistickou analýzu, částečnou regresi nejmenších čtverců (PLS), získaná NIR spektra jsou korelována s referenčními hodnotami aditiv, která byla přidána do nafty, zvolená NIR spektrální oblast pro využití PLS výpočtů je 10 000 až 4500 cm<sup>-1</sup>, následnými parametry RMSEC, RMSECV, externími validačními standardy a testem opakovatelnosti se poté zhodnotí kvalita vyvinutého modelu společně s korelačním koeficientem, jednotlivé parametry RMSEC a RMSECV jsou za použití softwaru vypočítány dle rovnice

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (ci - \hat{ci})^2}{n}}$$

n – počet vzorků

ci – experimentální měření vzorku

i,  $\hat{ci}$  – odpovídající hodnota získaná pro kalibraci RMSEC, RMSECV

Způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu zahrnuje tyto jednotlivé kroky:

- a) Výběr tří druhů aditiv: aditivum upravující nízkoteplotní vlastnosti nafty, aditivum zlepšující mazivostně-vodivostní vlastnosti nafty a aditivum zvyšující cetanové číslo;
- b) Volba koncentrací a vzájemných poměrů jednotlivých druhů aditiv přimíchávaných do motorové nafty a jejich dávkování;
- c) Měření NIR spekter vzorků obsahující motorovou naftu a tři druhy aditiv současně, v NIR oblasti 10 000 až 4000 cm<sup>-1</sup>;
- d) Výběr NIR spektrální oblasti 10 000 až 4500 cm<sup>-1</sup> a její korelace s referenční hodnotou koncentrací aditiv pro multivariační statistickou analýzu;
- e) Aplikace multivariační statistické analýzy, částečné regrese nejmenších čtverců (PLS) a následně použití diagnostických parametrů jako střední kvadratická chyba kalibrace (RMSEC), střední kvadratická chyba křížové validace (RMSECV) a počet faktorů metodou PRESS pro charakterizaci vyvinutého NIR modelu;
- f) Použití první derivace spekter a následné korelování získaných hodnot NIR spektroskopii s koncentrací aditiv prostřednictvím metody PLS za vytvoření NIR modelu a následně;
- g) Použití NIR modelu a validačních standardů pro ověření funkčnosti modelu;
- h) NIR model aditiva upravující nízkoteplotní vlastnosti motorové nafty byl vypočítán na 5,4 (mg.kg<sup>-1</sup>) s korelací 0,9793, aditiva zlepšující mazivostně-vodivostní vlastnosti byl vypočítán na 8,1 (mg.kg<sup>-1</sup>) s korelací 0,9881, a aditiva zvyšující cetanové číslo byl vypočítán na 5,6 (mg.kg<sup>-1</sup>) s korelací 0,9983.

Prostřednictvím výše uvedeného způsobu lze tento vynález uplatnit v rámci on-line monitoringu pro stanovení koncentrací aditiv v rafinerském provozu při míchání a produkci motorové nafty s dostatečnou přesností pro jednotlivé typy aditiv.

V porovnání s dosavadními způsoby má způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu podle vynálezu výhodu v tom, že (i) lze stanovit koncentraci tří druhů aditiv v motorové naftě současně, (ii) umožňuje rychlou, nedestruktivní a nízkonákladovou analýzu aditiv (iii), umožňuje aplikaci NIR modelu na přenosný NIR spektrometr (iv), umožňuje použití vyvinutého NIR modelu v rámci online monitoringu.

### Objasnění výkresů

Vynález je blíže objasněn za využití následujících výkresů, na kterých je znázorněn na:

obr. 1 NIR model pro aditivum upravující mazivostně-vodivostní vlastnosti v matrici motorové nafty;

obr. 2 NIR model pro aditivum upravující nízkoteplotní vlastnosti v matrici motorové nafty; a

obr. 3 NIR model pro aditivum zvyšující cetanové číslo v matrici motorové nafty.

### Příklady uskutečnění vynálezu

#### Příklad 1

Byl vytvořen NIR model pro mazivostně-vodivostní aditivum z 221 kalibračních a 10 externích validačních standardů. Použité vzorky byly tvořeny motorovou naftou, která obsahovala minimálně tři typy aditiv. Předpovědní NIR model byl vytvořen s použitím metody částečných nejmenších čtverců (PLS). NIR spektrum v rozmezí 10 000 až 4500  $\text{cm}^{-1}$  bylo zvoleno jako optimální pro vytvoření modelu. Parametr RMSEC byl vypočítán na 8,1 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) s korelací 0,9881 a parametr RMSECV 28,0 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ). Počet faktorů byl prostřednictvím parametru PRESS optimalizován na 15. Kvalita vyvinutého NIR modelu byla ověřena prostřednictvím externích validačních standardů a testem opakovatelnosti. Relativní směrodatná odchylka činila 8,1 % pro koncentraci aditiv v rozmezí 65 až 285 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

#### Příklad 2

Byl vytvořen NIR model pro aditivum upravující nízkoteplotní vlastnosti ze 170 kalibračních a 10 externích validačních standardů. Použité vzorky byly tvořeny motorovou naftou, která obsahovala minimálně tři typy aditiv. Předpovědní NIR model byl vytvořen s použitím metody částečných nejmenších čtverců (PLS). Parametr RMSEC byl vypočítán na 5,4 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) s korelací 0,9793 a parametr RMSECV 17,7 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ). Počet faktorů byl prostřednictvím parametru PRESS optimalizován na 10. Relativní směrodatná odchylka činila 7,8 % pro koncentraci aditiv v rozmezí 65 až 180 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

#### Příklad 3

Byl vytvořen NIR model pro aditivum zvyšující cetanové číslo ze 72 kalibračních a 10 externích validačních standardů. Použité vzorky byly tvořeny motorovou naftou, která obsahovala minimálně tři typy aditiv. Předpovědní model byl vytvořen s použitím metody částečných nejmenších čtverců. Parametr RMSEC byl vypočítán na 5,6 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) s korelací 0,9983 a parametr RMSECV 48,6 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ). Počet faktorů byl prostřednictvím parametru PRESS optimalizován na 13. Relativní směrodatná odchylka činila 7,9 % pro koncentraci aditiv v rozmezí 65 až 450 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

Průmyslová využitelnost

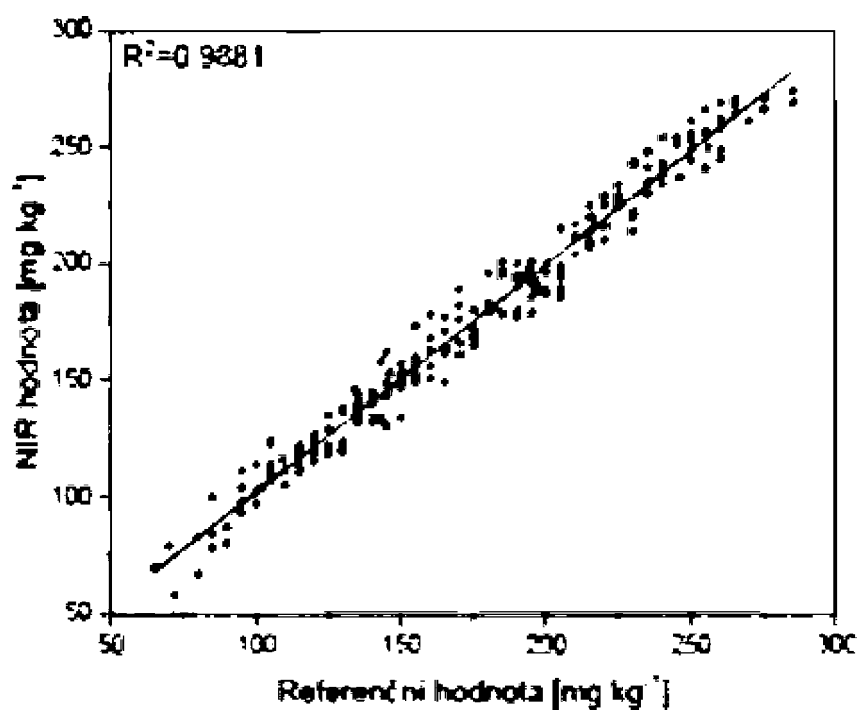
- 5 Způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu je využitelný pro kontrolu správné produkce motorové nafty v rafinérském průmyslu. Tento vynález lze aplikovat v provozu, zejména pro on-line monitoring v průběhu aditivace motorové nafty, a tím kontrolovat kvalitu finálního produktu. Tímto krokem lze cíleně korigovat průtok aditiv při míchání středních destilátů a předejít produkci nevyhovující motorové nafty.

## PATENTOVÉ NÁROKY

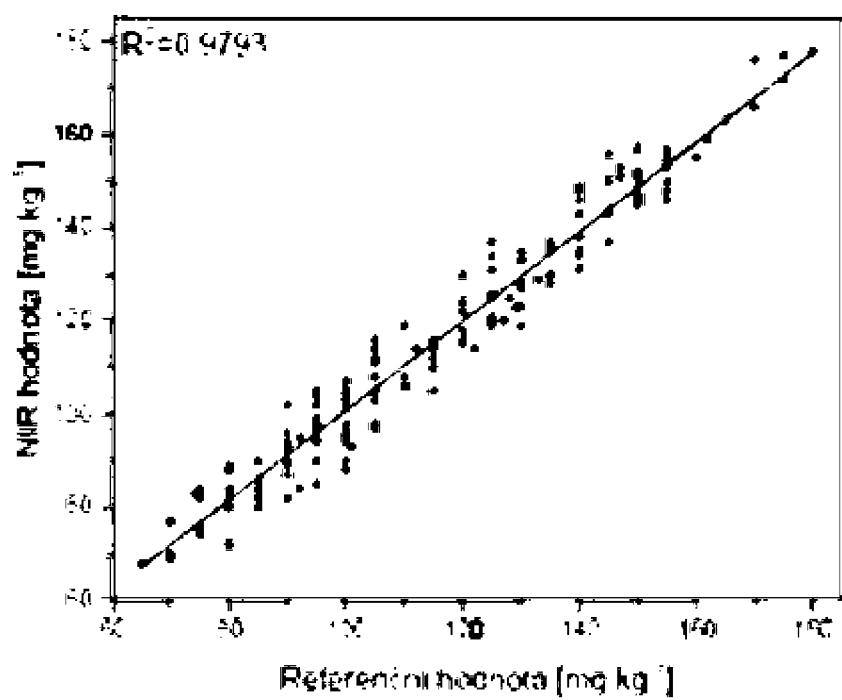
1. Způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu, **vyznačující se tím**, že se současně predikují koncentrace tří druhů aditiv, a to aditiva upravujícího nízkoteplotní vlastnosti motorové nafty; aditiva zlepšujícího mazivostně-vodivostní vlastnosti motorové nafty; a aditiva zvyšujícího cetanové číslo v motorové naftě; a dále tím, že se zvolí koncentrace a vzájemné poměry jednotlivých druhů aditiv přimíchávaných do motorové nafty a jejich dávkování, poté se provede měření NIR spekter vzorků obsahujících motorovou naftu a tři druhy aditiv současně v NIR oblasti 10 000 až 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; a následně tím, že se naměřená NIR spektra vzorků motorové nafty a aditiv použijí pro vývoj a optimalizaci NIR modelu, kde pro aplikaci multivariační analýzy se vybraná NIR spektra použijí v první derivaci a oblasti 10 000 až 4500  $\text{cm}^{-1}$ .

2. Způsob predikce koncentrace aditiv v matrici motorové nafty prostřednictvím NIR modelu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že získaná hodnota odchylky kalibrace parametru RMSEC pro NIR model je pro aditivum upravující nízkoteplotní vlastnosti motorové nafty 5,4  $\text{mg.kg}^{-1}$  s korelací 0,9793; pro aditivum zlepšující mazivostně-vodivostní vlastnosti 8,1  $\text{mg.kg}^{-1}$  s korelací 0,9881; a pro aditivum zvyšující cetanové číslo 5,6  $\text{mg.kg}^{-1}$  s korelací 0,9983.

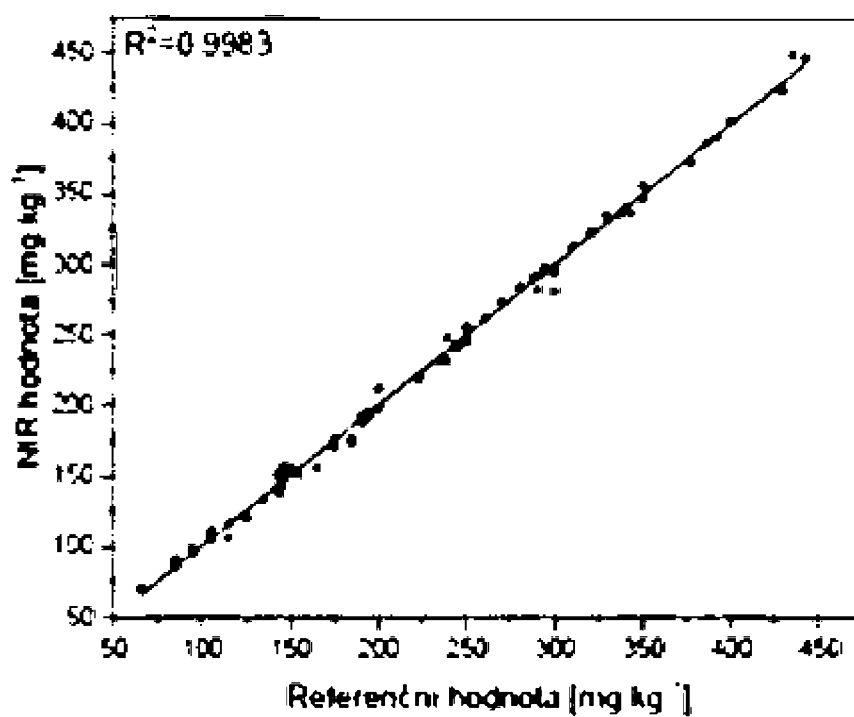
3 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3