

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **239942**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419544**

(22) Data zgłoszenia: **22.11.2016**

(51) Int.Cl.
G01N 33/22 (2006.01)
G01N 27/02 (2006.01)

(54) **Sposób wyznaczania stopnia starzenia benzyn oraz jego zastosowanie
do oceny jakości benzyn**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.06.2018 BUP 12/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2022 WUP 05/22

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Warszawa, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ –
PRZEMYSŁOWY INSTYTUT MOTORYZACJI,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF NOWORYTA, Warszawa, PL
PIOTR BOCIAN, Sokołów Podlaski, PL
PAWEŁ BUKREJEWSKI, Warszawa, PL
KRZYSZTOF BIERNAT, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Krystian Żygadło

PL 239942 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyznaczania stopnia starzenia benzyn oraz jego zastosowanie do oceny jakości benzyn, podczas ich magazynowania, na zgodność z normami prawnymi.

Powszechnie znane są zmiany starzeniowe paliw płynnych przechowywanych, szczególnie w dłuższym okresie, w zbiornikach magazynowych. Ocena zmian zachodzących w tych paliwach nabiera coraz większego znaczenia, ponieważ zużycie paliw ciekłych systematycznie rośnie, jak również stale wzrasta ilość przechowywanego na dłuższy okres paliwa. Postęp techniczny wymaga coraz bardziej restrykcyjnego przestrzegania norm jakościowych stawianych paliwom. Magazynowane paliwa są zatem poddawane systematycznej kontroli mającej na celu określenie spełniania odpowiednich norm.

Obecnie są znane i powszechnie stosowane określone metody kontrolne właściwości paliw płynnych, na przykład zawarte w normie PN-EN ISO 7536, polegające na badaniu tzw. okresu indukcyjnego, czy też metody polegające na badaniu zawartości żywicy w paliwie. Aparatura stosowana do tego celu jest droga, a wymogi norm powodują, że badania są długotrwałe i przede wszystkim uniemożliwiają badanie paliwa w trybie ciągłym.

W literaturze opisane są metody badania składu bioolejów napędowych z wykorzystaniem spektroskopii w zakresie widzialnym (UV-vis) i w bliskiej podczerwieni (NIR) [R. R. de Oliveira et al., *Talanta*, 125 (2014), 233], jak również średniej podczerwieni (MIR) [*Application of correlation constrained multivariate curve resolution alternating least-squares methods for determination of compounds of interest in biodiesel blends using NIR and UV-visible spectroscopic data*, L. L. N. Guarieiro et al., *Quim Nova* 31 (2008), 421.]. Również w celu oszacowania zawartości biokomponentów w oleju napędowym proponowano zastosowanie spektroskopii dielektrycznej [*A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment*, J.E. De Souza et al., *Fuel* 105 (2013), 705]. Techniki oparte na impedancji elektrochemicznej zostały również zastosowane do oszacowania zawartości wody w filtrach silników diesla [*Water sensor for diesel fuel filter based on impedance measurements*, J. S. Kim et al., *Patent Koreański* (2015), KR 1487338 B1 20150128]. W literaturze zaproponowana została również metoda badania jakości olejów silnikowych bazująca na obserwacji zmian stałej dielektrycznej przy wysokich częstotliwościach prądu (powyżej 1 MHz) [*Low-Cost Oil Quality Sensor Based on Changes in Complex Permittivity*, A. Torres Pérez et al., *Sensors* 11 (2011), 10675]. Pomiaru zmian impedancji zastosowane zostały również do oznaczania zanieczyszczenia olejów silnikowych sadzą i olejem napędowym [*Simultaneous estimation of soot and diesel contamination in engine oil using electrochemical impedance spectroscopy*, C. Ulrich et al., *Sensors Actuators B*, 127 (2007) 613]. Opracowano również metodę, która pozwala monitorować w sposób ciągły lepkość i gęstość olejów silnikowych bazującą na zastosowaniu mikrorezonatorów piezoelektrycznych [*Application of quartz tuning forks and extensional microresonators for viscosity and density measurements in oil/fuel mixtures*, J. Toledo, et al., *Microsyst. Technol.* 20 (2014) 945].

Znane jest też badanie jakości benzyn poprzez badanie ich parametrów fizykochemicznych, takich jak: ilość osadów określających stabilność oksydacyjną PetrOXY, gęstość w temp. 15°C, współczynnik załamania światła w temp. 20°C oraz zawartość żywicy wg odpowiednich metod postępowania opisanych w normach jakościowych.

W świetle powyższych ujawnień żadna z opisanych powyżej metod nie została zastosowana do oceny szybkości starzenia benzyn.

Celem przedstawionego wynalazku jest opracowanie prostej metody pozwalającej na określenie, w jakim tempie dana benzyna ulega procesowi starzenia, w szczególności podczas magazynowania, i czy spełnia ona wymogi odpowiednich norm prawnych w zakresie określonych parametrów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyznaczania stopnia starzenia benzyn, charakteryzujący się tym, że obejmuje następujące etapy:

- a) pobranie próbki badanej benzyny w wybranych punktach czasowych, korzystnie od 0 do 24 godzin, po czym
- b) dokonanie na otrzymanych próbkach pomiarów techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, przy częstotliwości z zakresu 1 MHz – 30 MHz, z uzyskaniem w wyniku widm impedancyjnych w postaci wykresu Nyquista tj. zależności wartości urojonej składowej impedancji Z_{im} i wartości rzeczywistej składowej impedancji Z_{re} , w funkcji częstotliwości zmiany potencjału w zakresie od 10 do 10V dla tej benzyny w czasie 0 i kolejnych punktach czasowych,

- c) poddanie analizie wyników pomiaru z etapu b) i dopasowanie ich do eksperymentalnych wyników widm z wyznaczeniem wartości następujących parametrów starzeniowych jak oporność R , czas relaksacji τ i pojemność C w badanej próbce benzyny,

przy czym pomiar rzeczywistej części impedancji Z_{re} wyznacza się przy częstotliwości w zakresie od 0,01 do 0,05 Hz, korzystnie 0,03 Hz oraz pomiar urojonej składowej impedancji Z_{im} w zakresie od 0,01 do 0,05 Hz, korzystnie 0,015 Hz.

Korzystnie, pomiar w etapie b) prowadzi się przy częstotliwości z zakresu 10 mHz – 3 MHz, korzystnie z zakresu 10 mHz – 100 kHz, a najkorzystniej z zakresu 10 mHz – 10 Hz.

Korzystnie, dla każdego z punktów czasowych próbki badanej benzyny z punktu a) wyznacza się na podstawie pomiaru z punktu b) czas relaksacji nośników ładunku, τ .

Korzystnie, stosuje się układ pomiarowy obejmujący sondę pomiarową do pomiarów konduktometrycznych w postaci cylindra z dwoma elektrodami.

Korzystnie, pomiary wykonuje się przy potencjale otwartego obwodu wynoszącym od - 10 V do + 10 V, najkorzystniej 0 V.

Korzystnie, pomiary wykonuje się przy przykładowej amplitudzie potencjału zawierającej się w przedziale od 10 mV do 5 V, korzystnie wynoszącej 400 mV.

Korzystnie, jako materiał elektrod stosuje się metal szlachetny wybrany z grupy obejmującej złoto, platynę lub srebro, korzystnie platynę.

Korzystnie, w etapie c) do uzyskanych wyników z etapu b) dopasowuje się parametry obwodu zastępczego złożonego z opornika równolegle połączonego z kondensatorem, z uzyskaniem wartości oporności R opornika oraz pojemności kondensatora C .

Korzystnie, próbka poddana badaniu z etapu a) pochodzi z przyspieszonych badań starzeniowych.

Korzystnie, próbkę benzyny z etapu a) poddaje się dodatkowo badaniu parametrów fizykochemicznych obejmujących stabilność oksydacyjną PetrOXY, współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C, gęstość w temperaturze 15°C, zawartość żywic.

Korzystnie, czynności z etapów a)-c) są prowadzone w trybie ciągłym.

Przedmiotem obecnego wynalazku jest również zastosowanie parametrów stopnia starzenia benzyn wyznaczonych powyższym sposobem do oceny ich jakości benzyn techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Mierzone jest widmo impedancyjne lub impedancja przy wybranej częstotliwości zmian potencjału dla próbki benzyny, w której umieszcza się dwuelektrodowy system pomiarowy przedstawiony na Fig. 1.

Pomiar odbywa się w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 3 MHz. Dla każdej częstotliwości mierzona jest urojona oraz rzeczywista część impedancji.

Metoda według wynalazku polega na pomiarze w wielu lub tylko w wybranych częstotliwościach wartości urojonej oraz rzeczywistej części impedancji dla badanej próbki, a następnie, powiązaniu uzyskanych wyników z odpowiadającą im odpornością na utlenianie Rancimat oraz stabilnością oksydacyjną PetrOXY. W miarę postępujących procesów starzeniowych obserwuje się zmiany w widmie impedancyjnym, które powiązane są z jego stabilnością oksydacyjną PetrOXY i odpornością na utlenianie.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony poniżej w korzystnych przykładach wykonania, z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym, na:

- Fig. 1 przedstawiono schemat układu pomiarowego do badania starzenia benzyn sposobem według obecnego wynalazku,
- Fig. 2 przedstawiono widma impedancyjne w zakresie od 10 mHz do 3 MHz przy potencjale otwartego obwodu serii próbek benzyn poddanych procesowi starzenia zgodnie z normami,
- Fig. 3 przedstawiono serię widm (a) rzeczywistej, Z_{re} , i (b) urojonej, Z_{im} , składowej impedancji w funkcji częstotliwości zmian potencjału zarejestrowanych dla benzyn poddanych procesowi starzenia,
- Fig. 4 przedstawiono (a) wyznaczoną oporność, R wyznaczoną z pomiarów, rzeczywistą, Z_{re} , składową impedancji zmierzoną przy częstotliwości 0,03 Hz oraz urojoną, Z_{im} , składową impedancji zmierzoną przy częstotliwości 0,015 Hz oraz (b) wyznaczone parametry: pojemność C i czas relaksacji τ w funkcji czasu starzenia benzyn,
- Fig. 5 przedstawiono zależność (a) stabilności oksydacyjnej PetrOXY, (b) zawartości żywic oraz (b) gęstości w temp. 15°C i współczynnika załamania światła w temp. 20°C od czasu starzenia benzyn, zaś na

Fig. 6 przedstawiono korelację parametrów oporności R , składowej rzeczywistej impedancji Z_{re} , składowej urojonej impedancji, Z_{im} , i czasu relaksacji, τ , wyznaczonych z pomiarów impedancyjnych z parametrami fizykochemicznymi typowo stosowanymi do oceny jakości benzyn: (a) stabilnością oksydacyjną PetrOXY, (b) gęstością w temp. 15°C, (c) współczynnikiem załamania światła w temp. 20°C oraz (d) zawartością żywic.

Korzystne przykłady wykonania wynalazku

P r z y k ł a d 1 – Pomiar stopnia starzenia benzyn Pb95 sposobem według wynalazku

W celu przeprowadzenia pomiarów parametrów starzeniowych benzyn i wyznaczenia stopnia starzenia tej benzyny, pobrano próbkę benzyny PB95 spełniającą wymagania normy PN-EN 228:2013 "Paliwa do pojazdów samochodowych – Benzyna bezołowiowa – Wymagania i metody badań" i zawierającą ok. 4,6% alkoholu etylowego. Benzynę zakupiono w koncernie „Orlen”. Próbkę tę poddano przyspieszonemu procesowi starzenia przez czas 24 godzin, z wykorzystaniem aparatury do oznaczania stabilności oksydacyjnej PetrOXY zgodnie z normą PN-EN ISO 7536. Proces prowadzono w ciągu 24 godzin. W trakcie prowadzonego procesu starzenia pobierano kolejno próbki oleju o objętości 10 cm³ w następujących punktach czasowych: po 0 h, 3 h, 12 h, 24 h procesu starzenia. Jako próbkę kontrolną zastosowano benzynę niepoddaną procesowi starzenia (tj. próbkę pobraną po czasie 0 h). Próbkę z każdego punktu czasowego poddano pomiarom impedymetrycznym. W tym celu próbkę 5 cm³ benzyny umieszczono w małej zlewce o objętości 10 cm³ i zanurzano w niej sondę pomiarową. Jako sondę pomiarową zastosowano elektrodę do pomiarów konduktometrycznych w postaci cylindra szklanego z dwoma elektrodami platynowymi w postaci dwóch współosiowych pierścieni o powierzchni odpowiednio 0,785 i 0,471 cm² osadzonych równolegle do siebie w odległości 0,2 cm (schemat pomiarowy uwidoczniony na Fig. 1). Jedna z elektrod sondy pomiarowej (wewnętrzna) połączona była z wejściem elektrody pracującej potencjostatu/galwanostatu SP-300 firmy Bio-Logic (Francja) wyposażonego w moduł analizatora częstotliwości (FRA – *frequency response analyser*). Druga elektroda podłączona była do wejścia elektrody pomocniczej zwanego z wejściem elektrody odniesienia tego samego potencjostatu. W ten sposób druga elektroda działała jak elektroda prądowa i elektroda odniesienia, względem której ustalany był potencjał elektrody pracującej. Wszystkie pomiary prowadzone były z zastosowaniem oprogramowania EC-Lab (firmy Bio-Logic) sterującego potencjostatem/galwanostatem.

Tak przygotowany układ pomiarowy służył do badania wszystkich próbek benzyny pobranych z punktów czasowych 0 h, 3 h, 12 h, 24 h procesu starzenia. Wszystkie pomiary wykonywane były przy potencjale otwartego obwodu. Do układu przykładano zmienny potencjał o amplitudzie 400 mV i częstotliwości w zakresie od 10 mHz do 3 MHz. Równocześnie rejestrowany był prąd płynący w obwodzie. Tak przygotowany układ pomiarowy służył do badania wszystkich próbek.

Tak uzyskane wyniki stanowiły podstawę do skonstruowania widma impedancyjnego w postaci wykresu Nyquista (Fig. 2), tj. zależności urojonej składowej impedancji, Z_{im} , od jej składowej rzeczywistej, Z_{re} , zarejestrowanych dla danej częstotliwości wzbudzającej. Do analizy otrzymanych widm zastosowano moduł do analizy impedancji wbudowany w oprogramowanie EC-Lab.

Otrzymane wykresy Nyquista dla próbek benzyny PB95 w różnych punktach czasowych procesu starzenia, tj. przed starzeniem (przy czasie starzenia 0 h) oraz w kolejnych punktach czasowych próbki poddanej starzeniu przedstawiono na Fig. 2, mają charakterystyczny kształt półkola przecinającego oś Z_{re} w dwóch punktach, w tym przy $Z_{re} \sim 0 \Omega$. Wykresy te są dobrze opisywane przez elektryczny obwód zastępczy złożony z opornika umieszczonego równolegle do kondensatora. Taki obwód zastępczy jest często stosowany do opisu wyników impedancyjnych jednorodnych ciał stałych [J.E. De Souza et al., *Fuel* 105 (2013), 705] zachowujących się zgodnie z modelem Debye'a [E. Barsoukov et al. *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons; 2005]. Promień obserwowanego półkola na wykresie Nyquista z Fig. 2 jest miarą oporu badanego materiału. Ponadto częstotliwość, przy której obserwuje się maksimum półkola (f_0), wyznaczona z wykresu Nyquista oraz z dopasowania danych eksperymentalnych do obwodu zastępczego, związana jest z czasem relaksacji nośników ładunku lub dipoli (τ) w badanym środowisku [J.E. De Souza et al., *Fuel* 105 (2013), 705]. Wykresy Nyquista dla próbek benzyny PB95 poddanych procesowi starzenia (Fig. 2) zmieniają się w istotny sposób. Obserwowane na krzywej Nyquista półkole zmniejsza swój promień wraz z postępującym starzeniem. W celu dokładnej analizy wyników pomiarów do eksperymentalnych widm impedancyjnych dopasowano parametry wspomnianego obwodu zastępczego złożonego z opornika równolegle połączonego z kondensatorem. Dopasowanie wykonywane było z zastosowaniem oprogramowania EC-Lab (Bio-Logic, Francja). W wyniku dopasowania uzyskano wartości oporności, R , opor-

nika oraz pojemności kondensatora, C , obwodu zastępczego dla każdej krzywej uzyskanej w poszczególnych punktach czasowych mierzonej próbki benzyny. Ponadto na podstawie częstotliwości f_0 wyznaczonej na podstawie wartości Z_{im} , przy której obserwuje się maksimum półkola na wykresie Nyquista z Fig. 2, wyznaczono czas relaksacji ładunków, τ , w badanej próbce. Powyższe wartości zgromadzono w Tabeli 1:

Tabela 1. Zależność wybranych parametrów benzyn wyznaczonych z pomiarów impedancyjnych od czasu starzenia.

Czas starzenia, t [h]	Oporność, R [$G\Omega$]	Czas relaksacji, τ [s]	Pojemność, C [nF]	Rzeczywista składowa impedancji Z_{re} przy $f = 0,07$ Hz, [$G\Omega$]	Urojona składowa impedancji $-Z_{im}$ przy $f = 0,15$ Hz, [$G\Omega$]
0	17,47	2,27	0,1154	10,19	7,204
3	11,67	1,53	0,1169	8,43	5,657
12	4,54	0,47	0,1134	4,34	1,828
24	0,26	0,03	0,1121	0,26	0,006

Jak widać na Fig. 2, wartości impedancji mierzone dla benzyn niepoddawanych procesowi starzenia (tj. z punktu czasowego '0' h) są rzędu kilkudziesięciu gigaohmów, co wskazuje na bardzo wysoki opór elektryczny badanej cieczy i są zgodne z wartościami oczekiwanymi dla niepolarniej cieczy jaką jest benzyna. W wyniku przyspieszonego procesu starzenia benzyny obserwuje się na Fig. 2 systematyczny spadek zarówno rzeczywistej, jak i urojonej składowej impedancji w funkcji czasu starzenia. Skutkuje to drastycznym zmniejszeniem się średnicy półkola obserwowanego na wykresie Nyquista, a tym samym spadkiem wyznaczonej oporności cieczy (R) z 17,5 $G\Omega$ dla benzyny niestarzanej (z punktu czasowego 0 h) do 0,3 $G\Omega$ dla benzyny po 24 godzinach starzenia. Taka zmiana oporności wskazuje na powstawanie w trakcie starzenia polarnych i/lub jonowych produktów zwiększających przewodność (zmniejszających oporność) benzyny w trakcie starzenia.

Natomiast wyznaczona pojemność, C , dla benzyny niestarzanej jest bardzo mała i wynosi 0,1154 nF. Wskazuje to na niewielką ilość nośników ładunku w badanej próbce, co zgadza się z jej charakterem. W wyniku starzenia obserwuje się niewielki spadek wartości tej pojemności do 0,1121 nF po 24 godzinach. Z pomiarów impedancyjnych można również wyznaczyć częstotliwości, przy której obserwuje się maksimum półkola, a tym samym wartość czasu relaksacji nośników ładunku, τ . Czas relaksacji, τ , obserwowany dla niestarzanej benzyny jest dosyć długi i wynosi 2,3 s. Po 24 godzinnym starzeniu czas ten spada drastycznie do 0,03 s. Wskazuje to na drastyczną zmianę lepkości lub polarności benzyny w trakcie starzenia. Wykres Nyquista nie zawiera w sposób jawny informacji o zależności impedancji od częstotliwości zmian potencjału. W celu analizy tej zależności zmierzone wartości składowej rzeczywistej, Z_{re} , i urojonej, Z_{im} , impedancji pokazano w funkcji zmian częstotliwości potencjału wzbudzającego (Fig. 3). Wyniki te wskazują, że istotne zmiany zarówno Z_{re} jak i Z_{im} w wyniku starzenia benzyny obserwuje się głównie przy niskich częstotliwościach, poniżej 100 Hz. Przy wyższych częstotliwościach również obserwuje się niewielkie zmiany impedancji, są one jednak znacznie mniej wyraźne niż zmiany obserwowane w zakresie niższych częstotliwości. Z praktycznego punktu widzenia pomiar impedancji przy wybranej częstotliwości jest szybszy niż pomiar całego widma impedancyjnego. Z tego względu do analizy zależności Z_{re} i Z_{im} od czasu starzenia benzyny przyjęto wartości wyznaczone przy stałej częstotliwości zmian potencjału wynoszącej 0,07 Hz dla zmian Z_{re} i 0,15 Hz dla zmian Z_{im} . Wyznaczone przy tych częstotliwościach wartości impedancji w funkcji czasu starzenia benzyny pokazane są na Fig. 4a. Ponadto na Fig. 4 pokazana jest korelacja wybranych parametrów: oporność R , pojemność C , czas relaksacji τ , składowa rzeczywista impedancji Z_{re} i składowa urojona impedancji Z_{im} , wyznaczonych z pomiarów impedancyjnych, z czasem starzenia benzyny. Wykresy te wykazują, że powyższe parametry oporność, R , składowa rzeczywista impedancji, Z_{re} , składowa urojona impedancji Z_{im} , i czas relaksacji, τ , zmniejszają się wyraźnie wraz z czasem starzenia benzyny. Wartości oporności R , składowej urojonej impedancji Z_{im} , i czasu relaksacji τ zmniejszają się raczej eksponencjalnie wraz z czasem starzenia, podczas gdy charakter zależności wartości składowej rzeczywistej impedancji, Z_{re} , od czasu

starzenia wydaje się bardziej liniowy. Co ciekawe, wartość pojemności, C , najpierw rośnie z czasem starzenia aż do ok. 3 godzin, a potem zmniejsza się. W tej sytuacji można stwierdzić, że parametry: oporność, R , składowa rzeczywista impedancji, Z_{re} , składowa urojona impedancji Z_{im} i czas relaksacji τ , wyznaczone z pomiarów impedancyjnych można zastosować do oceny zmian parametrów starzeniowych benzyn. Natomiast zmiany parametru pojemności, C , zdecydowanie gorzej nadają się do dokonywania takiej oceny.

Przykład 2 – Zastosowanie sposobu według wynalazku w ocenie jakości benzyny

Próbkę benzyny, pochodzącą z tych samych warunków starzenia, jak w Przykładzie 1 oraz pobraną z takich samych kolejnych punktów czasowych tj.: 0 h, 3 h, 12 h, 24 h poddano dodatkowo analizie w zakresie parametrów fizykochemicznych takich jak: współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C (wyznaczony za pomocą refraktometru Abbemat 380, firmy Anton Parr, Wielka Brytania), gęstość w temperaturze 15°C (za pomocą densytometru DMA 4500M firmy Anton Paar, Wielka Brytania wg normy PN-EN ISO 12185), stabilność oksydacyjna (wyznaczona metodą szybkiego utleniania w małej skali (PETROOXY) wg normy jakościowej EN 16091) oraz zawartość żywic (wyznaczona zgodnie z normą PN-EN ISO 6246). Jako próbkę kontrolną zastosowano benzynę przed starzeniem (tj. próbkę benzyny pobraną w czasie 0 h).

Wyniki w postaci wartości dla poszczególnych parametrów fizykochemicznych w funkcji czasu zostały przedstawione w Tabeli 2 oraz naniesione na wykres przedstawiony na Fig. 5.

Tabela 2. Zależność wybranych parametrów benzyn od czasu starzenia.

Czas starzenia, [h]	Stabilność oksydacyjna PetrOXY, [min]	Zawartość żywic, [mg mL⁻¹]	Współczynnik załamania światła w temp. 20 °C,	Gęstość w temp. 15°C, [kg m⁻³]
0	37,3	1,0	1,41176	736,9
3	24,0	1,0	1,41379	740,8
12	12,0	7,8	1,41930	747,8
24	8,7	185,0	1,42232	755,8

W celu lepszego zrozumienia obserwowanych procesów i oceny efektywności parametrów wyznaczonych z widm impedancyjnych do oceny zmian parametrów starzeniowych benzyn podjęto próby korelacji uzyskanych wartości impedancji z parametrami fizykochemicznymi benzyny typowo stosowanymi do oceny jej jakości, tj. zawartością żywic, współczynnikiem załamania światła w temperaturze 20°C, gęstością w temperaturze 15°C i stabilnością oksydacyjną PetrOXY. Wyniki korelacji przedstawiono na Fig. 6a – 6d i w Tabeli 1 i 2.

Uzyskane wyniki wykazują, że parametry: składowa rzeczywista impedancji, Z_{re} , składowa urojona impedancji, Z_{im} , oporność R , i czas relaksacji τ , wyznaczone z pomiarów impedancyjnych w podobny sposób zależą od stabilności oksydacyjnej PetrOXY badanej benzyny (Fig. 6a). Wraz ze zmniejszaniem się stabilności oksydacyjnej PetrOXY benzyny wartości wszystkich powyższych parametrów również maleją. Obserwowana zależność ma charakter nieliniowy i spadek wartości wspomnianych parametrów jest tym większy, im mniejsza jest wartość stabilności oksydacyjnej PetrOXY.

Zmiany parametrów wyznaczonych z pomiarów impedancyjnych korelują również z gęstością benzyny mierzoną w temperaturze 15°C (Fig. 6b). W tym przypadku parametry składowej rzeczywistej impedancji Z_{re} i składowej urojonej impedancji Z_{im} zmniejszają się liniowo ze wzrostem gęstości benzyny w trakcie starzenia. Natomiast oporność, R , i czas relaksacji, τ również maleją wraz ze wzrostem gęstości benzyny, ale ten spadek wykazuje odchylenia od liniowości.

Również wzrost współczynnika załamania światła mierzonego w temperaturze 20°C, obserwowany w trakcie starzenia benzyny, znajduje odbicie w parametrach wyznaczonych z pomiarów impedancyjnych (Fig. 6c). Wszystkie wyznaczone parametry (oporność, R , składowej rzeczywistej impedancji, Z_{re} , składowej urojonej impedancji, Z_{im} i czas relaksacji, τ) zmniejszają się liniowo wraz ze wzrostem współczynnika załamania światła próbki. W tym przypadku zmiany oporności, R i czasu relaksacji, τ są ponad 2 razy bardziej czułe na zmiany współczynnika załamania światła próbki niż zmiany składowej rzeczywistej impedancji, Z_{re} , i składowej urojonej impedancji, Z_{im} .

Ciekawą zależność obserwuje się dla zmian oporności R , składowej rzeczywistej impedancji, Z_{re} , składowej urojonej impedancji, Z_{im} i czasu relaksacji, τ , w funkcji wzrostu stężenia żywic obserwowanego w trakcie starzenia benzyny (Fig. 6d). W tym przypadku wszystkie parametry wyznaczone z pomiarów impedancyjnych drastycznie spadają wraz ze wzrostem stężenia żywic w starzonej benzynie aż do stężenia ok. 8 mg/mL. Dalszy wzrost stężenia żywic powoduje już znacznie mniejsze spadki wartości parametrów wyznaczonych z pomiarów impedancyjnych. Sugeruje to, że najistotniejsza zmiana impedancji próbki związana jest z pierwszą fazą starzenia benzyny, w której formują się polarne produkty ich utleniania i ew. krótkołańcuchowe polimery. W drugiej fazie starzenia obserwuje się formowanie dłuższych polimerów na bazie utworzonych wcześniej polarnych produktów utleniania. Ma to mniejszy wpływ na zmiany właściwości elektrycznych próbki, a tym samym obserwuje się mniejszą zależność impedancji od stężenia żywic. Wyniki te sugerują, że obserwacja parametrów wyznaczonych z pomiarów impedancyjnych jest w stanie określić parametry jakościowe benzyny na wczesnym etapie jej starzenia.

Co ciekawe, obserwowane zależności nie są związane ze wzrostem ilości wody w starzonej benzynie, a z innymi jej parametrami. Pomiar kontrolny wykonany dla próbek benzyn zawierających znane ilości wody wykazały odwrotną zależność parametrów wyznaczonych z pomiarów impedancyjnych od stężenia wody w próbce w porównaniu do zależności obserwowanej dla próbek starzonych.

Podsumowując, okazuje się, że obserwacja zmiany wybranych parametrów elektrycznych benzyny pozwala na ocenę jej jakości i obserwację zmian wybranych parametrów starzeniowych tj. oporności R , składowej rzeczywistej impedancji, Z_{re} , składowej urojonej impedancji, Z_{im} , pojemności, C i czasu relaksacji, τ . Tak więc, pomiary impedancyjne mogą zastąpić długotrwałe badania rutynowo stosowane w ocenie parametrów starzeniowych benzyn. Ponadto pomiary elektryczne mogą być prowadzone w trybie ciągłym, w przeciwieństwie do metod tradycyjnych.

Sposób według wynalazku został zastosowany z powodzeniem w pomiarach prowadzonych w trakcie procesu starzenia benzyn, a otrzymywane wyniki badań są powtarzalne i w pełni przydatne dla oceny procesu starzenia się badanej benzyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyznaczania stopnia starzenia benzyn, **znamienny tym**, że obejmuje następujące etapy:
 - a) pobranie próbki badanej benzyny w wybranych punktach czasowych, korzystnie od 0 do 24 godzin, po czym
 - b) dokonanie na otrzymanych próbkach pomiarów techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, przy częstotliwości z zakresu 1 mHz – 30 MHz, z uzyskaniem w wyniku widm impedancyjnych w postaci wykresu Nyquista tj. zależności wartości urojonej składowej impedancji Z_{im} i wartości rzeczywistej składowej impedancji Z_{re} , w funkcji częstotliwości zmiany potencjału w zakresie od 10 do 10 V dla tej benzyny w czasie 0 i kolejnych punktach czasowych, a następnie
 - c) poddanie analizie wyników pomiaru z etapu b) i dopasowanie ich do eksperymentalnych wyników widm z wyznaczeniem wartości następujących parametrów starzeniowych jak oporność R , czas relaksacji, τ i pojemność C w badanej próbce benzyny, przy czym pomiar rzeczywistej części impedancji Z_{re} wyznacza się przy częstotliwości w zakresie od 0,01 do 0,05 Hz, korzystnie 0,03 Hz oraz pomiar urojonej składowej impedancji Z_{im} w zakresie od 0,01 do 0,05 Hz, korzystnie 0,015 Hz.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pomiar w etapie b) prowadzi się przy częstotliwości z zakresu 10 mHz – 3 MHz, korzystnie z zakresu 10 mHz – 100 kHz, a najkorzystnie z zakresu 10 mHz – 10 Hz.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla każdego z punktów czasowych próbki badanej benzyny z punktu a) wyznacza się na podstawie pomiaru z punktu b) czas relaksacji nośników ładunku, τ .
4. Sposób według zastrz. od 1 do 3, **znamienny tym**, że stosuje się układ pomiarowy obejmujący sondę pomiarową do pomiarów konduktometrycznych w postaci cylindra z dwoma elektrodami.

5. Sposób według zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że pomiary wykonuje się przy potencjale otwartego obwodu wynoszącym od - 10 do + 10 V, najkorzystniej 0 V.
6. Sposób według zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że pomiary wykonuje się przy przykładanej amplitudzie potencjału zawierającej się w przedziale od 10 mV do 5 V, korzystnie wynoszącej 400 mV.
7. Sposób według zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że jako materiał elektrod stosuje się metal szlachetny wybrany z grupy obejmującej złoto, platynę lub srebro, korzystnie platynę.
8. Sposób według zastrz. od 1 do 7, **znamienny tym**, że w etapie c) do uzyskanych wyników z etapu b) dopasowuje się parametry obwodu zastępczego złożonego z opornika równolegle połączonego z kondensatorem, z uzyskaniem wartości oporności R opornika oraz pojemności kondensatora C .
9. Sposób według zastrz. od 1 do 8, **znamienny tym**, że próbka poddana badaniu z etapu a) pochodzi z przyspieszonych badań starzeniowych.
10. Sposób według zastrz. od 1 do 9, **znamienny tym**, że próbkę benzyny z etapu a) poddaje się dodatkowo badaniu parametrów fizykochemicznych obejmujących stabilność oksydacyjną PettrOXY, współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C, gęstość w temperaturze 15°C, zawartość żywic.
11. Sposób według zastrzeżeń od 1 do 10, **znamienny tym**, że czynności z etapów a-c) są prowadzone w trybie ciągłym.
12. Zastosowanie parametrów stopnia starzenia benzyn wyznaczonych sposobem według zastrz. 1–11, do oceny jakości benzyn techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Rysunki

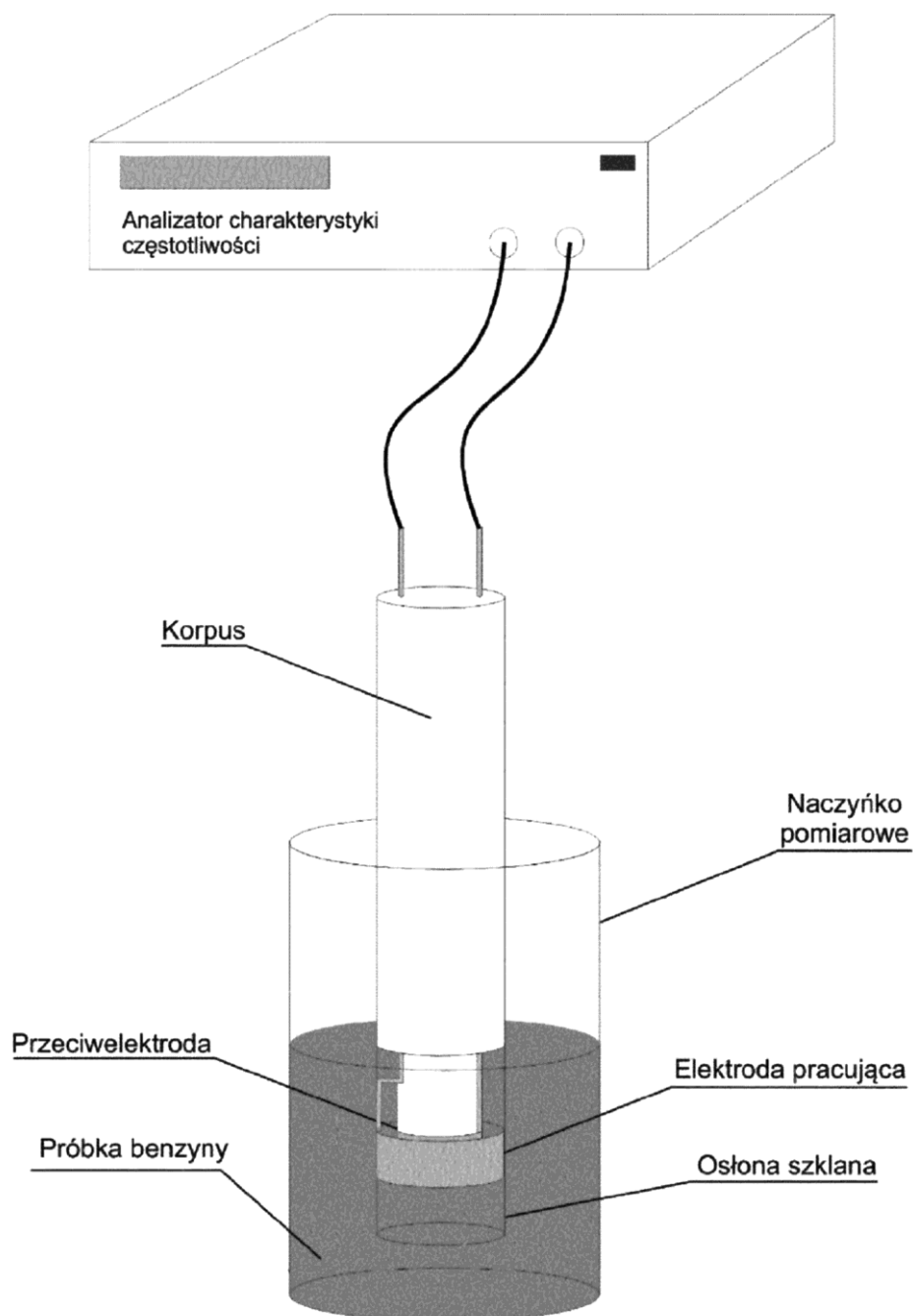


Fig. 1

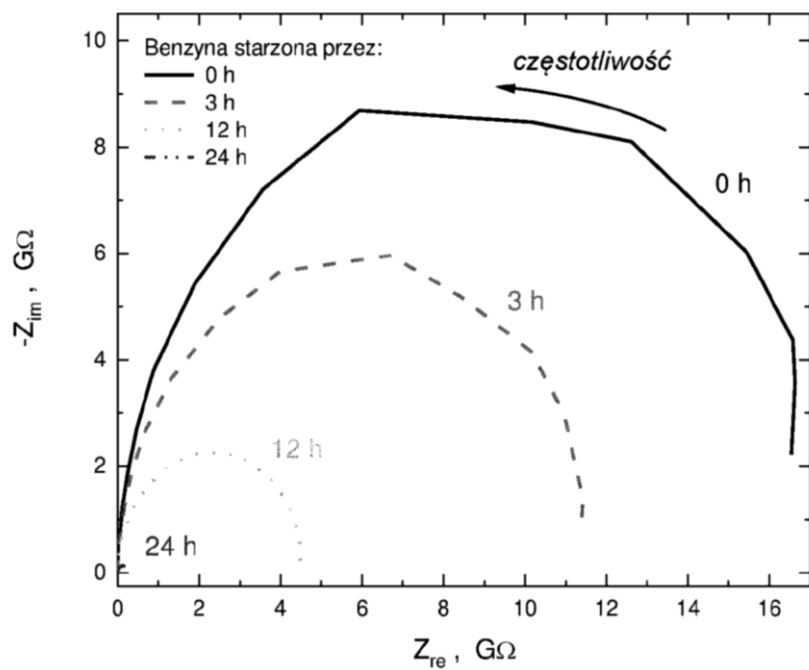


Fig. 2

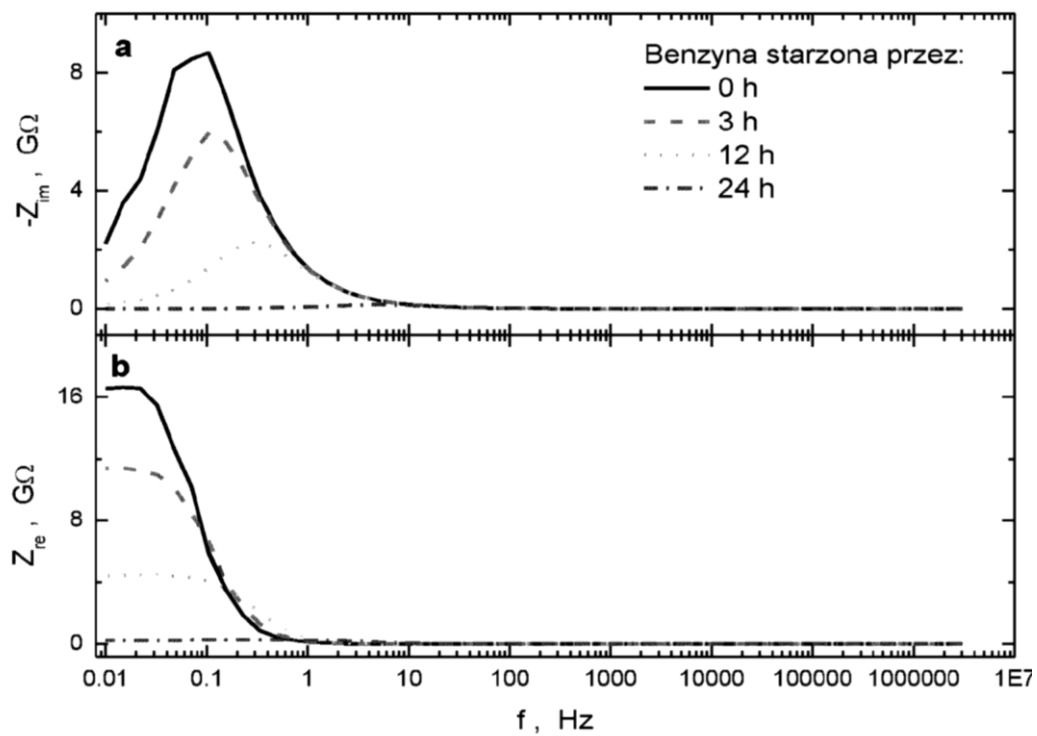


Fig. 3

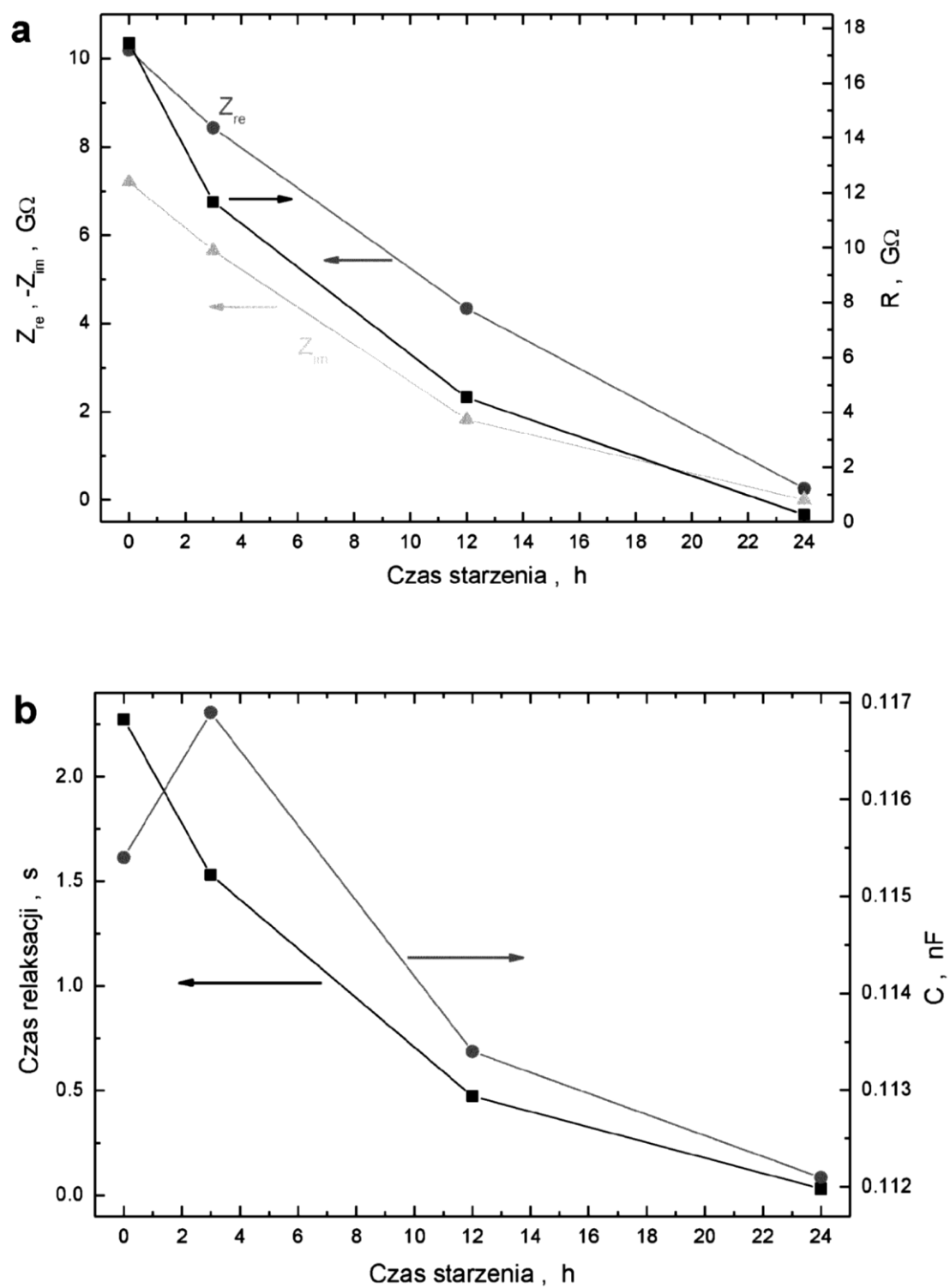


Fig. 4

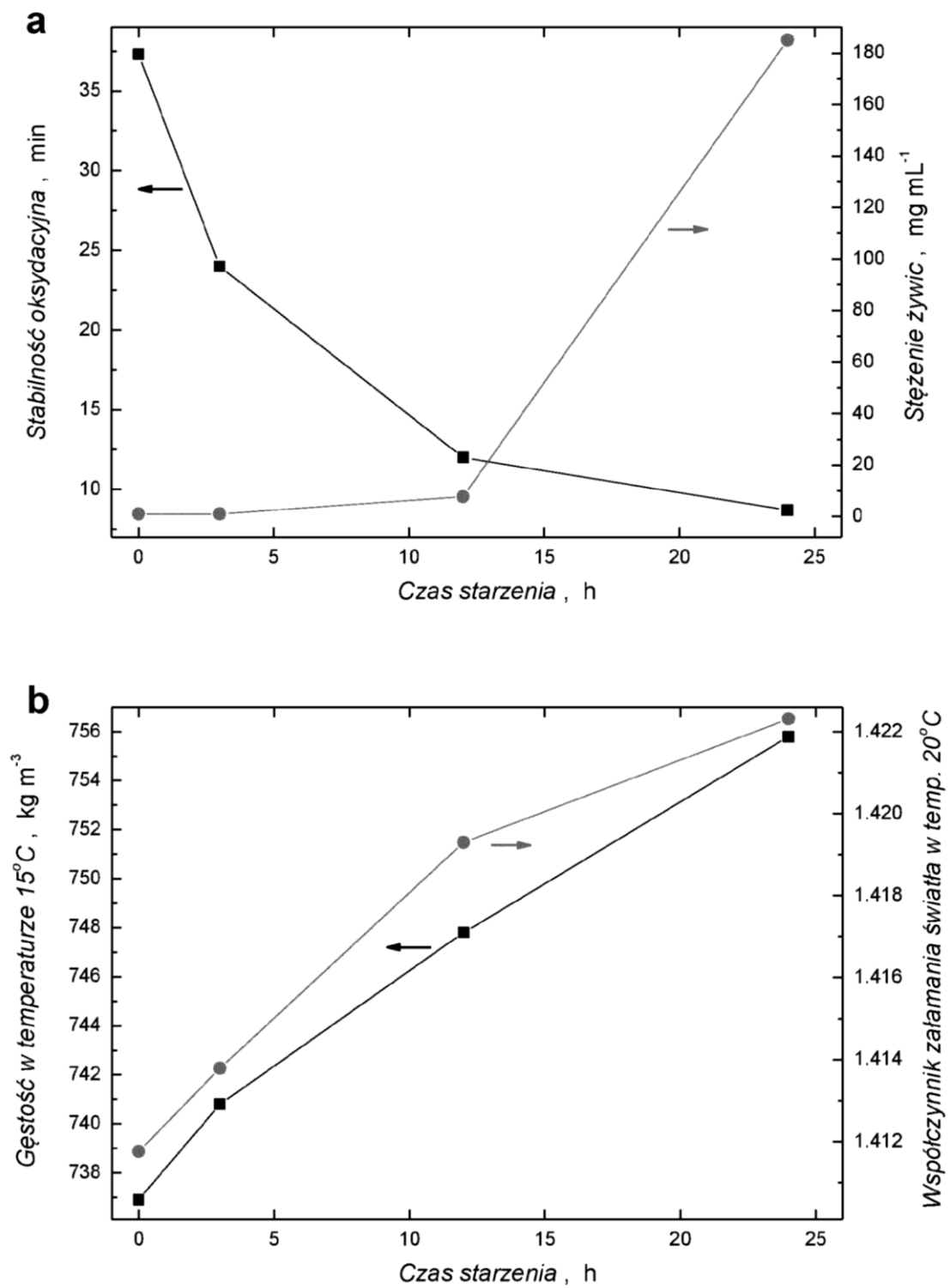


Fig. 5

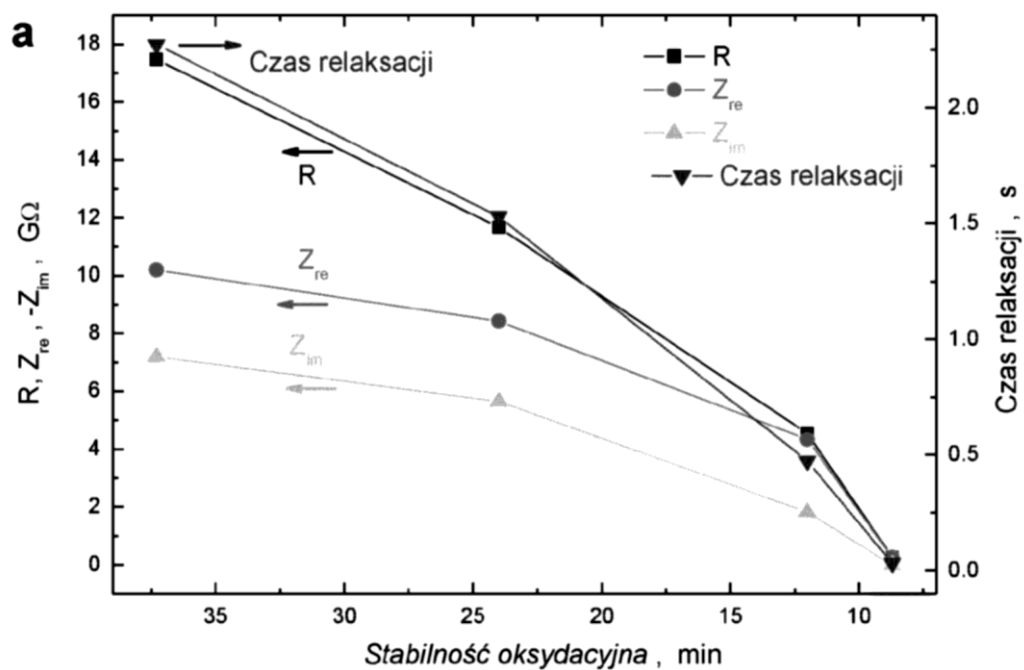


Fig. 6a

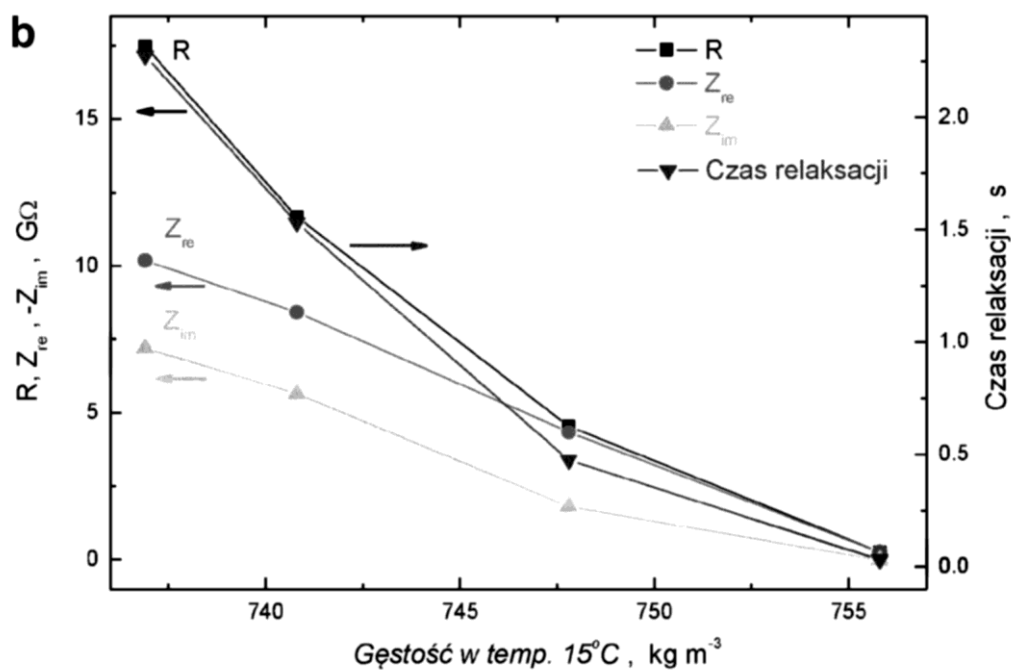


Fig. 6b

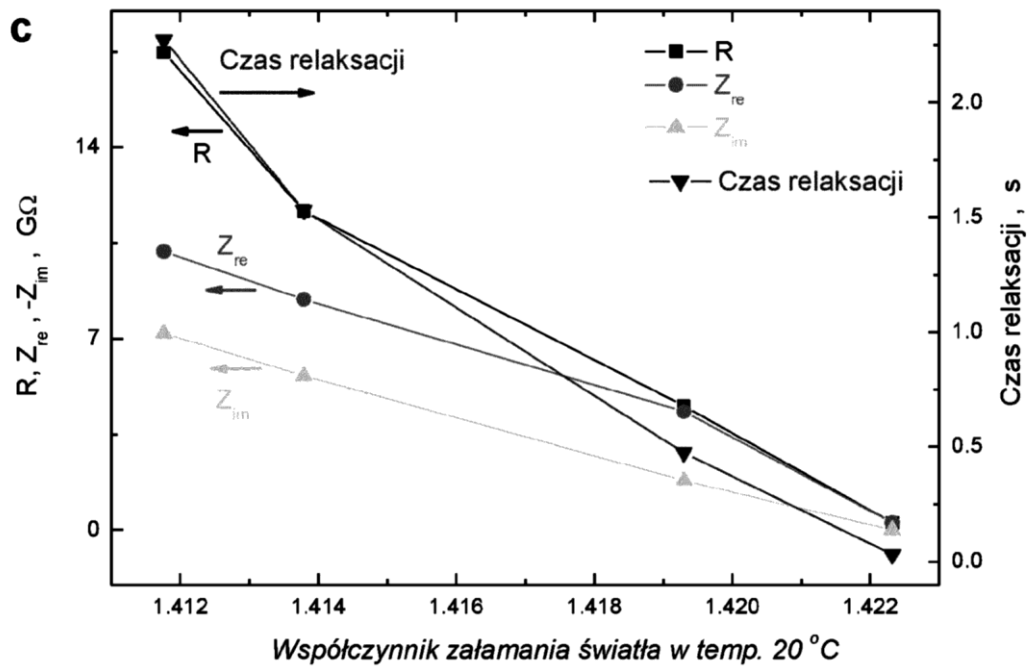


Fig. 6c

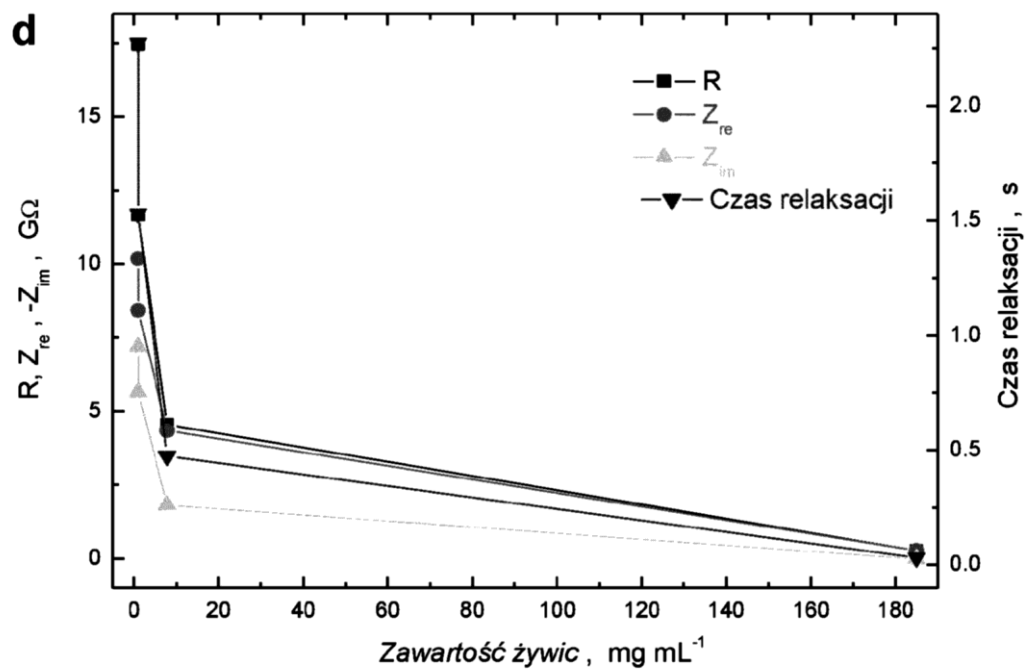


Fig. 6d