



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 67676

(13) C2

(51) МПК (2006)

G01N 27/26

G01N 31/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ЛУЖНОГО ЧИСЛА НАФТОПРОДУКТІВ І МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

1

(21) 20031210851

(22) 01.12.2003

(24) 15.03.2007

(46) 15.03.2007, Бюл. № 3, 2007 р.

(72) Федоренко Леонід Григорович, Василькевич  
Іван Михайлович(73) ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО УКРАЇНСЬКИЙ  
НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ НАФТОПЕРЕ-  
РОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ "МАСМА"

(56) ГОСТ 11362-76

SU 1337743, A, 15.09.1987

SU 1786433, A, 07.01.1993

GB 2180339, A, 25.03.1987

RU 2183018, C, 27.05.2002

2

(57) 1. Спосіб визначення загального лужного числа нафтопродуктів і мастильних матеріалів, що включає розчинення досліджуваного зразка в суміші розчинників спирту і толуолу з додаванням води та потенціометричне титрування одержаного розчину сильною кислотою, який **відрізняється** тим, що перед титруванням до розчину додають слабку кислоту в кількості, що забезпечує її концентрацію в суміші розчинників 0,01-1,0 г-моль/дм<sup>3</sup>, і воду додають в кількості, необхідній для забезпечення її вмісту в суміші розчинників 1,0-10,0 % об'ємних.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як слабку кислоту використовують оцтову або бензойну кислоту.

Винахід відноситься до способів аналізу нафтопродуктів і мастильних матеріалів, для яких загальне лужне число є нормативним показником якості. Він може використовуватися для аналізу олив, присадок, пакетів присадок до олив та ін. продуктів.

У нафтохімії та нафтопереробці для визначення загального лужного числа нафтопродуктів (загального вмісту компонентів, що мають основні властивості, вираженого у міліграмах гідроксиду калію на 1г продукту) на сьогодні використовують стандартні методи потенціометричного титрування органічних розчинів цих нафтопродуктів розчином сильної неорганічної кислоти. Ці методи установлені такими документами:

- Межгосударственный стандарт ГОСТ 11362-96 "Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования" (аутентичний переклад тексту міжнародного стандарту ISO 6619-88 на російську мову).

- Стандарт США ASTM D 4739-95 "Стандартний метод визначення лужного числа потенціометричним титруванням".

- Стандарт США ASTM D 2896-85 "Стандартний метод визначення лужного числа нафтопродуктів потенціометричним титруванням хлорною ки-

слотою".

У способі згідно ГОСТ 11362-96 розчинником для нафтопродукту є суміш амфотерного (спирт) та інертних (толуол, хлороформ) розчинників і одержаний розчин нафтопродукту титрують спиртовим розчином соляної кислоти. Після додавання кожної порції соляної кислоти (титранту) потрібно вимірювати рівноважний потенціал індикаторного електроду, який у цих умовах установлюється дуже повільно і тому для аналізу витрачається багато часу (1-3 год).

Стандарт ASTM D 4739-95 передбачає вимірювання потенціалу через 90 секунд після додавання кожної порції титранту. Це в певній мірі прискорює аналіз і дає змогу одержувати відтворювані результати. Однак рівноважний потенціал не завжди встигає установитися за 90сек, тому правильність результатів може викликати сумніви. Наприклад, як показує практика, при титруванні незагущеної та загущеної (додаванням в'язкісних присадок) олив з однаковим вмістом лужних компонентів результати визначення загального лужного числа недопустимо відрізняються між собою. Це пояснюється тим, що у розчині загущеної оливи рівноважний потенціал установлюватися значно повільніше ніж у незагущеної і 90сек для цього не

(13) C2

(11) 67676

(19) UA

вистачає.

Особливістю способу за стандартом ASTM D 2896-85 є використання як розчинника для нафтопродуктів суміші кислотного (льодяна оцтова кислота) та інертного (хлорбензол) розчинників. У такому розчиннику навіть дуже слабкі основи ведуть себе як луги. Тому загальне лужне число, визначене за цих специфічних умов, часто не співпадає з результатом визначення його іншими методами.

Найбільш близьким за технічною сутністю до способу, що заявляється, слід вважати спосіб визначення загального лужного числа (ЗЛЧ) згідно з ГОСТ 11362-96. Наважку нафтопродукту або масляного матеріалу розчиняють у суміші етилового спирту і толуолу або у суміші ізопропілового спирту і толуолу з додаванням 0,5% об. води. Одержаний розчин титрують потенціометричне спиртовим розчином соляної кислоти, додаючи його порціями по  $0,1\text{ см}^3$ . Після додавання кожної порції спостерігають за зміною електродного потенціалу. Одразу після додавання порції кислоти потенціал різко зростає, а потім поступово зменшується, наближаючись до рівноважного. За рівноважний приймають той потенціал, що змінився не більше ніж на 5мВ за одну хвилину. Потім додають наступну порцію кислоти і знову спостерігають за зміною потенціалу і т.д. Після стрибка рівноважного потенціалу (де він змінювався на 30мВ і більше від додавання одної порції титранту, коли він знову почне змінюватися не більше, ніж на 5мВ після додавання чергової порції, титрування припиняють. На побудованій кривій знаходять кінцеву точку титрування, об'єм титранту, що відповідає цій точці, і вираховують значення загального лужного числа.

Оскільки рівноважний потенціал устанавлюється дуже повільно, титрування проводять протягом 1-3 год. Така низька швидкість встановлення потенціалу не дає змоги використовувати автоматичні установки, які, як правило, розраховані на швидке титрування. Для деяких нафтопродуктів (наприклад, для загущених олив) зміна потенціалу зі швидкістю 5мВ за хвилину не є показником наближення до рівноважного, тому результат аналізу викликає сумніви. Деякі нафтопродукти (наприклад, відпрацьовані оливи) не дають стрибка потенціалу на кривій титрування. В цьому випадку кінцеву точку титрування знаходять по потенціалу спеціального буферного розчину, або застосовують зворотне титрування (до розчину нафтопродукту додають надлишок титранту, а потім відтитровують його спиртовим розчином гідроксиду калію). Повільне встановлення рівноважного потенціалу та неоднозначність знаходження кінцевій точки титрування погіршують точнісні характеристики відомого способу за ГОСТ 11362-96.

Завданням винаходу є вдосконалення способу визначення загального лужного числа нафтопродуктів і мастильних матеріалів шляхом скорочення тривалості аналізу і підвищення точності його результатів.

Поставлене завдання вирішується запропонованим способом, який включає розчинення досліджуваного зразка у суміші спирту і толуолу з додаванням води і потенціометричне титрування

отриманого розчину сильною кислотою, який відрізняється тим, що перед титруванням до розчину додають слабку кислоту в кількості, що забезпечує її концентрацію в суміші розчинників  $0,01\text{--}1,0\text{ г-моль/дм}^3$ , і воду додають в кількості, необхідній для забезпечення її вмісту в суміші розчинників  $1,0\text{--}10\%$  об'ємних.

Доцільно в якості слабкої кислоти використовувати оцтову або бензойну кислоту, які є найбільш доступними і зручними при застосуванні.

Нижче на конкретних прикладах здійснення винаходу і порівнянні результатів аналізів моторних олив відомим способом і способом, що заявляється, показано, що додаванням до розчину перед титруванням слабкої кислоти в кількості  $0,01\text{--}1,0\text{ г-моль/дм}^3$  і  $1,0\text{--}10\%$  об'ємних води (в розрахунку на суміш розчинників) вдається значно підвищити швидкість встановлення рівноважного потенціалу (час скорочується до декілька секунд), покращується також чіткість стрибка рівноважного потенціалу на кривій титрування. Все це дозволяє скоротити витрату часу на проведення аналізів і підвищити точність їх результатів, а також дає можливість застосовувати установки автоматичного титрування, що є неможливим у способі-прототипі.

Таким чином, завдання винаходу вирішене з досягненням необхідного технічного результату.

Нижче наведені конкретні приклади 1-6 проведення аналізів способом, що заявляється, а також для порівняння - приклади визначення ЗЛЧ відомим способом за ГОСТ 11362-96 (приклади 1-6, порівняльні).

Приклади 1-6 (порівняльні)

Проводили визначення загального лужного числа різних олив згідно з вимогами ГОСТ 11362-96.

При виконанні аналізу наважку оливи розчиняли в розчиннику, застосовуючи 2 варіанти його складу: варіант а - толуол(50%)+ізопропіловий спирт(49,5%)+вода(0,05%); варіант б - толуол(70%)+етиловий спирт(30%). Виконували титрування розчинів потенціометричне розчином соляної кислоти в ізопропіловому спирті, конц.  $0,1\text{ г-моль/дм}^3$ .

Використовували іонометр И-135М.1 зі скляним вимірювальним (ЭСЛ-43-07) та хлор-срібним порівняльним (ЭВЛ-1МЗ) електродами.

Після кожного додавання порції титранту спостерігали за зміною електродного потенціалу, вичікуючи коли він починав змінюватися не більш ніж на 5мВ за одну хвилину. Цей потенціал вважали рівноважним і записували. Після цього додавали наступну порцію титранту і т.д. до закінчення титрування - це тоді, коли після стрибка рівноважного потенціалу, він знов почав змінюватися не більш, ніж на 5мВ після додавання чергової порції титранту. На побудованому графіку (крива титрування) знаходили кінцеву точку титрування та об'єм титранту, що відповідає цій точці.

При титруванні відпрацьованої оливи Галол 20/3041 (приклад 6 порівн.) на кривій титрування стрибок потенціалу не спостерігався, тому кінцевою точкою титрування, згідно з вимогами ГОСТ 11362-96, вважали точку на кривій титрування, що відповідала потенціалу кислотного буферного розчину.

Значення ЗЛЧ вираховували за формулою:

$$\text{ЗЛЧ} = \frac{V \cdot C \cdot 56,1}{m}, \text{мг КОН / г, де:}$$

V - об'єм титранту, що відповідає кінцевій точці титрування, см<sup>3</sup>;

C - концентрація розчину титранту (HCl), г-моль/дм<sup>3</sup>;

m - наважка продукту, що аналізували, г.

Дані про зразки оливи, які аналізували в кожному з порівняльних прикладів, склад застосованого розчинника, витрати часу на титрування та результати визначення ЗЛЧ відомим способом наведені у таблиці.

#### Приклади 1-6

Наведені нижче приклади 1-6 ілюструють здійснення винаходу, що заявляється.

Визначення ЗЛЧ в зразках оливи проводили при застосуванні тих же варіантів складу розчинника, на тому ж приладі для титрування з використанням того ж самого титранту, що і в порівняльних прикладах, але перед титруванням до розчину оливи додавали слабку кислоту і воду.

Титрування проводили додаванням титранту порціями об'ємом 0,1 см і записували значення рівноважного потенціалу, який встановлювався дуже швидко (протягом декількох секунд).

Титрування закінчували, коли після стрибка потенціалу подальше додавання трьох порцій титранту призводило до зміни потенціалу не більше,

ніж на 10 мВ. Будували криву титрування і знаходили кінцеву точку титрування та об'єм титранту, що відповідає цій точці. Розраховували значення ЗЛЧ за формулою, що наведена вище.

У таблиці надані відомості про склад розчинника, застосовану слабку кислоту, кількість доданої слабкої кислоти та води у розрахунок на розчинник, про тривалість титрування у кожному з прикладів 1-6 способом, що заявляється, а також наведені результати визначення ЗЛЧ.

Порівнювання даних визначення ЗЛЧ відомим і запропонованим способом, що наведені у табл., показує, що винахід дозволяє значно скоротити витрати часу на проведення аналізу: від 1-1,25 годин до 10-15 хвилин. Крім того підвищується точність результатів аналізу, так як електрохімічна рівновага при титруванні устальовується дуже швидко і вимірюють дійсно рівноважний потенціал, а не його приблизну величину, що має місце у відомому способі. До того ж при аналізі відпрацьованої оливи способом, що заявляється (приклад 6), на кривій титрування спостерігається стрибок потенціалу, що дозволяє визначати ЗЛЧ і таких нафтопродуктів прямим титруванням, отже з більшою точністю.

Використання винаходу, що заявляється, дає можливість створити на його основні достатньо точний експресний метод визначення ЗЛЧ нафтопродуктів і мастильних матеріалів.

Таблиця

Приклади	Зразок оливи	Склад розчинника	Слабка кислота, її конц. в розч., г-моль/дм <sup>3</sup>	Вміст води в розчин., % об.	Затрати часу на титрування, хв	ЗЛЧ оливи, мг КОН / г
Приклад 1 (порівняльн.)	M-10B <sub>2</sub>					
варіант а		ізн.-тол.	-	0,5	74	3,54
варіант б		ет.-тол.	-	-	78	3,59
Приклад 1	M-10B <sub>2</sub>	ізн.-тол.	оцтова, 0,2	2,0	12	3,91
варіант а						
варіант б		ет.-тол.	бензойна, 0,2	2,0	10	3,87
Приклад 2 (порівняльн.)	M-6з/12Г <sub>1</sub>					
варіант а		ізн.-тол.	-	0,5	118	7,84
варіант б		ет.-тол.	-	-	122	7,87
Приклад 2	M-6з/12Г <sub>1</sub>					
варіант а		ізн.-тол.	оцтова, 0,1	4,0	15	8,10
варіант б		ет.-тол.	бензойна, 0,4	1,5	12	8,07
Приклад 3 (порівняльн.)	M-16Г <sub>2</sub> цс	ізн.-тол.	-	0,5	142	9,9
Приклад 3	M-16Г <sub>2</sub> цс	ізн.-тол.	оцтова, 0,05	4,0	13	10,40
Приклад 4 (порівняльн.)	МГД-14	ет.-тол.	-	-	103	4,38
Приклад 4	МГД-14	ет.-тол.	бензойна, 0,07	2,0	10	4,53
Приклад 5 (порівняльн.)	Галол 20/3041 (із картера двигуна)	ізн.-тол.		0,5	92	4,30
Приклад 5	Галол 20/3041 (із картера двигуна)	ізн.-тол.	оцтова, 0,5	5,0	10	4,58
Приклад 6 (порівняльн.)	Галол 20/3 041, відпрацьоване	ет.-тол.			82	2,24
Приклад 6	Галол 20/3 041 відпрацьоване	ет.-тол.	бензойна, 0,2	2,5	10	2,72

Примітка: ізп. - ізопропанол; ет. - етанол, тол. - толуол.