

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2401989

(22) 09.08.2024

(46) Бюл. 231, 2026

(71) Таджикский национальный университет (TJ)

(72) Раджабов Шухрат Холмуродович (TJ)

(73) Раджабов Шухрат Холмуродович (TJ), Самихов
Шонавруз Рахимович (TJ)**(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ В
НЕФТОПРОДУКТАХ И УГЛЕГРАФИТОВЫХ
МАТЕРИАЛАХ**

(57) Изобретение относится к области химии и может быть применено при осуществлении аналитического контроля содержания общей серы в нефтехимических продуктах и угольной промышленности.

Способ заключается в спекании навески исходного органического материала в присутствии смеси оксида щелочноземельного металла и

2

безводного карбоната натрия, растворении полученного продукта в горячей дистиллированной воде, отфильтровывании осадка, его промывке, обработке образовавшегося фильтрата, содержащего сульфат щелочного металла, с образованием сульфат-ионов, связывании сульфат-ионов известковой водой и определение искомой величины с последующим пересчетом на общее содержание серы. Навеску спекают со смесью оксида кальция и безводного карбоната натрия при соотношении 1:1 при температуре $800 \pm 50^\circ\text{C}$, образовавшиеся сульфаты натрия и кальция растворяют в горячей дистиллированной воде, в фильтрате которого определяют сульфат-ионы, осаждая их в среде известковой воды в виде сульфата кальция и массовую долю общей серы в навеске рассчитывают исходя из массы осадка сульфата кальция.

3

Изобретение относится к области химии и может быть применено при осуществлении аналитического контроля содержания общей серы в нефтехимических продуктах и угольной промышленности.

Необходимость аналитического контроля содержания общей серы заключается в том, что сернистые соединения являются нежелательными компонентами в составе нефти, нефтепродуктов, угля и углеграфитовых материалов, так как вследствие своей способности к распаду с выделением сероводорода и элементарной серы, сильно коррозирующих и разрушающих аппаратуру они значительно затрудняют процессы переработки. Более того сернистые соединения в значительной степени вредно действуют на механизмы, которых применяются нефтепродукты и углеграфитовых материалов из-за высокой коррозионной способности рассматриваемых соединений даже при низких температурах.

Известен способ определения серы в

1710

4

нефтехимических продуктах путем¹ йодометрического или микрокулонометрического титрования с добавкой азида щелочного металла (патент США US № 3598531).

Однако такой способ требует специальной предварительной обработки в скрубберах и вовсе не пригоден для определения серы в таких органических материалах как талловая канифоль, талловый пек и продукты на его основе.

Известен способ определения содержания общей серы в органическом материале, включающий сжигание навески исходного органического материала в присутствии смеси оксида магния и карбоната натрия при их массовом соотношении соответственно 2:1 с образованием сульфита натрия, растворение полученного продукта в воде, отфильтровывание осадка, его промывку, обработку образовавшегося фильтрата, содержащего сульфит натрия, пероксидом водорода в кислой среде при pH 1-3 с образованием сульфат-ионов, связывание сульфат-ионов хлоридом бария и определение

искомой величины с последующим пересчетом на общее содержание серы (Б.М. Рыбак "Анализ нефти и нефтепродуктов", Москва, Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1962, с. 416-417).

Данный способ очень длителен в осуществлении и не приспособлен для определения содержания общей серы в таких органических материалах, как талловая канифоль, талловый пек и продукты на его основе – пектол, пектовый концентрат ЛТМ (смесь таллового пека с листовым талловым маслом и жидкими продуктами ректификации таллового масла). Кроме того, при низком содержании серы в исходном материале этот способ приводит к увеличению погрешности определения содержания общей серы.

Известен способ определения серы в угле, содержащим титан. Сущность способа состоит в том, что пробу угля постепенно облучают радионуклидами 238 и 55 измеряют спектры характеристического излучения и содержание серы осуществляют корреляционно (Авторское свидетельство ЧССР № 266708)

Недостатками способа являются длительность и многостадийность как пробоподготовки, так и самого определения, а также применение радиоактивных веществ, которые затрудняют проведение анализа.

Прототипом является способ определения содержания общей серы в органическом материале, включающий спекание навески исходного органического материала в присутствии смеси оксида магния и безводного карбоната натрия при их массовом соотношении соответственно 2:1 с образованием сульфата натрия, растворение полученного продукта в горячей дистиллированной воде, отфильтровывание осадка, его промывку, обработку образовавшегося фильтрата, содержащего сульфат натрия, пероксидом водорода в кислой среде при pH 1-3 с образованием сульфат-ионов, связывание сульфат-ионов хлоридом бария и определение искомой величины с последующим

5

Способ осуществляют следующим образом. Приготавливают смесь из одной части (по массе) прокаленной извести (оксида кальция) и одной части безводного карбоната натрия в соотношении 1:1. Смесь пропускают через сито с размером отверстий 220 мкм. Затем, в зависимости от предполагаемого содержания общей серы в составе топлива, взвешивают навеску аналитической пробы твердого топлива в соответствии с таблицей 1.

Далее, навеску спекают с приготовленной смесью в муфельной печи при температуре $850 \pm 50^\circ\text{C}$.

В этих условиях происходит сгорание органической массы топлива и превращение всех форм серы в сульфаты натрия и кальция. Образовавшиеся сульфаты натрия и кальция растворяют в горячей дистиллированной воде. В растворе сульфат-ионы определяют гравиметрическим методом, осаждая их в среде известковой воды в виде сульфата кальция.

пересчетом на общее содержание серы (Межгосударственный стандарт ГОСТ 8606-2015. "Определение общей серы. Метод Эшка", Москва, Стандартинформ, 2016, с. 4-8).

Недостатком является трудоемкость и длительность стадий. Определение серы в угле и коксе по методу Эшка в заводских лабораториях в настоящее время является узким местом, потому что этот метод требует дорогостоящих химически чистых импортных реактивов, таких как оксид магния, хлористого бария, химически чистых углекислого натрия, нитрат серебра, перекиси водорода и большого количества химической посуды. Для того, чтобы получить удовлетворительные результаты по методу Эшка, необходимо иметь соответствующий опыт химика аналитика. Этот метод очень хлопотлив и сложен, не экономичен во времени. По этому методу результаты анализа лаборатория может дать не раньше, чем через 24 часа, что совершенно не удовлетворяет требованиям производства.

Целью является упрощение процессов пробоподготовки и определения суммарной серы в нефтепродуктах и углеграфитовых материалах, сокращение времени, повышение чувствительности и точности, применение более дешевых реагентов.

Сущность способа заключается в том, что навеску аналитической пробы твердого топлива спекают со смесью оксида кальция и безводного карбоната натрия при соотношении 1:1 в окислительной атмосфере (при свободном доступе воздуха) при температуре $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$. В этих условиях происходит сгорание органической массы топлива и превращение всех форм серы в сульфаты натрия и кальция. Образовавшиеся сульфаты натрия и кальция растворяют в горячей дистиллированной воде. В растворе сульфат-ионы определяют гравиметрическим методом, осаждая их в среде известковой воды в виде сульфата кальция. Массовую долю общей серы в навеске аналитической пробы твердого топлива рассчитывают, исходя из массы осадка сульфата кальция.

6

Массовую долю общей серы в навеске аналитической пробы твердого топлива рассчитывают исходя из массы осадка сульфата кальция.

При проведении испытаний следует использовать следующие, химические реактивы:

1. Вода дистиллированная по ГОСТ-6709.
2. **Известь негашеная или кальция оксид CaO по ГОСТ-4526.**
3. Натрий углекислый (карбонат) безводный Na_2CO_3 по ГОСТ-83.
4. **Известковая вода (концентрированная).**

Спекание навески твердого топлива со смесью оксида кальция и безводного карбоната натрия проводят в высоких тиглях с верхним наружным диаметром не более 35 мм. Тигель наполняют таким образом, чтобы в процессе спекания происходило количественное улавливание оксидов серы данной смесью. Общая масса смеси может составить до 5 г. На дно тигля ровным слоем

укладывают 1,5 г взвешенной смеси. Потом массу навески топлива тщательно перемешивают с 1,5 г смеси и сверху полностью покрывают другой порцией смеси, разравнивают содержимое тигля осторожным постукиванием тигля о твердую поверхность. Взвешивание навески проводят на весах с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,01$ г. Заполненный тигель помещают в холодную муфельную печь и в течение 1 ч, поднимают температуру в печи до $800 \pm 50^\circ\text{C}$. Эту температуру поддерживают в течение последующих 2-2,5 ч. Вынимают тигель из печи и дают ему остыть. После охлаждения содержимое тигля разрыхляют стеклянной палочкой и переносят в химический стакан вместимостью 400 см³. Тигель тщательно промывают приблизительно 50-70 см³ горячей дистиллированной водой, собирая промывные воды в тот же химический стакан. При растворении сульфатов общий объем суспензии в стакане доводят водой до 130-150 см³. После чего фильтруют содержимое через фильтр средней плотности в другой стакан вместимостью 500 см³, стараясь при этом не переносить остаток на фильтр. Остаток в стакане (400 см³) трижды обрабатывают порциями горячей дистиллированной воды по 20-25 см³, каждый раз взмучивая его стеклянной палочкой, дают отстояться и фильтруют верхний осветленный слой через тот же фильтр. Все порции фильтрата и промывные воды собирают в один стакан вместимостью 500 см³. Общий объем фильтрата должен быть не более 300 см³.

В горячий раствор с помощью пипетки медленно (в течение приблизительно 20 с) приливают по каплям 10 см³ концентрированного раствора известковой воды в центр стакана при постоянном перемешивании. Образовавшийся осадок сульфата кальция отделяют от раствора фильтрованием. Для обеспечения количественного перенесения осадка на фильтр стенки стакана, в котором проводили осаждение, тщательно протирают кусочком обеззоленного фильтра, слегка смоченного водой, который затем помещают в фильтр с осадком. После этого стенки стакана

7

1710

Сравнение заявленного технического решения с прототипом (Таблица 2) показывает, что он позволяет сократить время анализа одной пробы до

9

1710

Формула изобретения

Способ определения общей серы в нефтепродуктах и углеграфитовых материалах, заключающийся в спекании навески исходного органического материала в присутствии смеси оксида щелочноземельного металла и безводного карбоната натрия, растворении полученного продукта в горячей дистиллированной воде, отфильтровывании осадка, его промывке, обработке образовавшегося фильтрата, содержащего сульфат

дважды обмывают водой, влажный фильтр или фильтровальную подушку переносят в предварительно прокаленный и взвешенный тигель) Тигель помещают на электроплиту и постепенно повышая температуру нагрева, сначала высушивают, а затем обугливают фильтр или фильтровальную подушку. Степень нагрева электроплиты следует контролировать, не допуская воспламенения фильтра. Тигель с обугленным фильтром переносят на пластину, которую вставляют в муфельную печь, нагретую до температуры $800 \pm 50^\circ\text{C}$. Прокаливают осадок в течение 20-30 мин. Извлекают тигель из муфельной печи и охлаждают сначала на воздухе, а затем в эксикаторе, после чего взвешивают на весах с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,1$ мг.

Для контроля степени загрязнения используемых реактивов соединениями серы проводят два-три холостых опыта. Холостые опыты) обычно проводят отдельно от анализа проб и повторяют при замене хотя бы) одного реактива. При проведении холостых опытов выполняют все процедуры без навески топлива. Массовую долю общей серы, в аналитической пробе топлива S_c , выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_c = (13,74 \cdot (m_2 - m_3) / m_1) \cdot 100$$

где,

m_1 — масса навески топлива, взятой для анализа, г.

m_2 — масса сульфата кальция, полученная при анализе топлива, г;

m_3 — масса сульфата кальция, полученная в холостом опыте, г;

Вычисление результата проводят с точностью до третьего десятичного знака, округляя окончательный результат до второго десятичного знака. За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

8

35-40 мин, т.е. в 2,5-3 раза меньше и довести предел обнаружения до $5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл.

10

фильтрате которого определяют сульфат-ионы, осаждая их в среде известковой воды в виде сульфата кальция и массовую долю общей серы в навеске

рассчитывают исходя из массы осадка сульфата кальция.

Таблица 1

Величина навески твердого топлива для определения общей серы

Предполагаемая массовая доля общей серы, %	Масса навески, г
Менее 5	1,0
От 5 до 10	0,5
Более 10	0,25

Таблица 2.

Сравнительная характеристика предлагаемого и известного способов определения суммарной серы в нефтепродуктах

Параметры	Способы	
	Предлагаемый	Прототип i
Содержание суммарной серы в образце (нефть месторождения Шаамбары)	0,66	0,62
	0,65	0,63
	0,68	0,65
	0,65	0,65
	0,67	0,62
	0,66	0,72
	0,67	0,72
	0,68	0,68
	0,71	0,66
	0,67	0,65
Среднее значение и доверительный интервал	0,67±0,01	0,66±0,01
Относительная погрешность (%)	1,49	1,52
Время анализа (мин)	4-5	24
Предел обнаружения (мг/мл)	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Компьютерный набор: Газиев М.

Заказ	Тираж	Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а		