



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 33/22 (2021.08); G01N 30/12 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2019142514, 19.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.12.2019

Дата регистрации:
25.03.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.12.2019

(43) Дата публикации заявки: 21.06.2021 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 25.03.2022 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

190900, Санкт-Петербург, ВОХ 1125, Нилова
Мария Иннокентьевна

(72) Автор(ы):

Кучук Геннадий Михайлович (RU),
Жданов Андрей Валерьевич (RU),
Ризаева Ирина Витальевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Газпромнефть-Лаборатория" (RU)

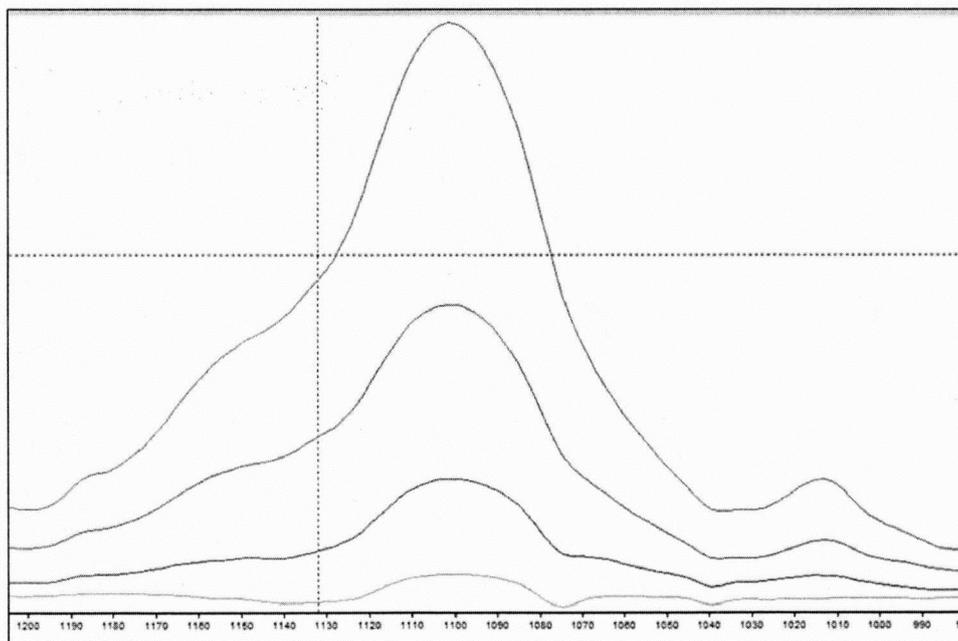
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: В.А. Винокуров, В.И. Фролов, В.А. Любименко, А.А. Пухова, И.В. Корчун. "Моющие присадки к автомобильным бензинам и их количественное определение". Присадки и смазочные материалы, Нетфепереработка и нефтехимия 3, 2010, стр. 21-26. RU 2497111 С1, 27.10.2013. Б.В. Белянин, В.Н. Эрих. "Технический анализ нефтепродуктов и газа". Изд. 2-е, перераб. и (см. прод.)

(54) СПОСОБ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ МОЮЩЕЙ ПРИСАДКИ В БЕНЗИНАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к лабораторному способу определения количественного содержания многофункциональной моющей присадки в автомобильном бензине. Способ определения концентрации моющей присадки на основе полиолефиналкилфенолалкиламина, представляющей собой НИТЕС 6473 в бензине посредством инфракрасной спектроскопии, включает: проведение предварительного концентрирования указанной присадки путем выпаривания пробы бензина, содержащей

присадку, струей нагретого воздуха до полного удаления летучих фракций бензина с образованием сухого остатка; растворение указанного остатка в дихлорметане с разбавлением дихлорметаном до заданного объема, в 10-20 раз меньшего, чем исходный объем, и проведение инфракрасной спектроскопии с определением концентрации присадки. Технический результат – определение содержания присадки в бензинах в сверхнизких концентрациях. 1 з.п. ф-лы, 3 ил., 3 табл.



Фиг. 2

(56) (продолжение):

доп. Изд-во "Химия", Л., 1970, стр. 150-152. RU 2304281 С1, 10.08.2007. KR 20010020591 А, 15.03.2001. RU 2542371 С1, 20.02.2015.

RU 2768892 С2

RU 2768892 С2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 33/22 (2006.01)
G01N 30/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 33/22 (2021.08); G01N 30/12 (2021.08)

(21)(22) Application: **2019142514, 19.12.2019**

(24) Effective date for property rights:
19.12.2019

Registration date:
25.03.2022

Priority:

(22) Date of filing: **19.12.2019**

(43) Application published: **21.06.2021 Bull. № 18**

(45) Date of publication: **25.03.2022 Bull. № 9**

Mail address:

**190900, Sankt-Peterburg, BOX 1125, Nilova
Mariya Innokentevna**

(72) Inventor(s):

**Kuchuk Gennadij Mikhajlovich (RU),
Zhdanov Andrej Valerevich (RU),
Rizaeva Irina Vitalevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Gazpromneft-Laboratoriya" (RU)**

(54) **METHOD FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF MULTIFUNCTIONAL DETERGENT ADDITIVE IN GASOLINES BY INFRARED SPECTROMETRY WITH PRELIMINARY CONCENTRATION**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: present invention relates to a laboratory method for determining the quantitative content of a multifunctional detergent additive in automotive gasoline. The method for determining the concentration of a detergent additive based on polyole finalkylphenolalkylamine, which is HITEC 6473, in gasoline by infrared spectrometry includes: preliminary concentration of the specified additive by evaporation of a gasoline sample containing the additive with a jet

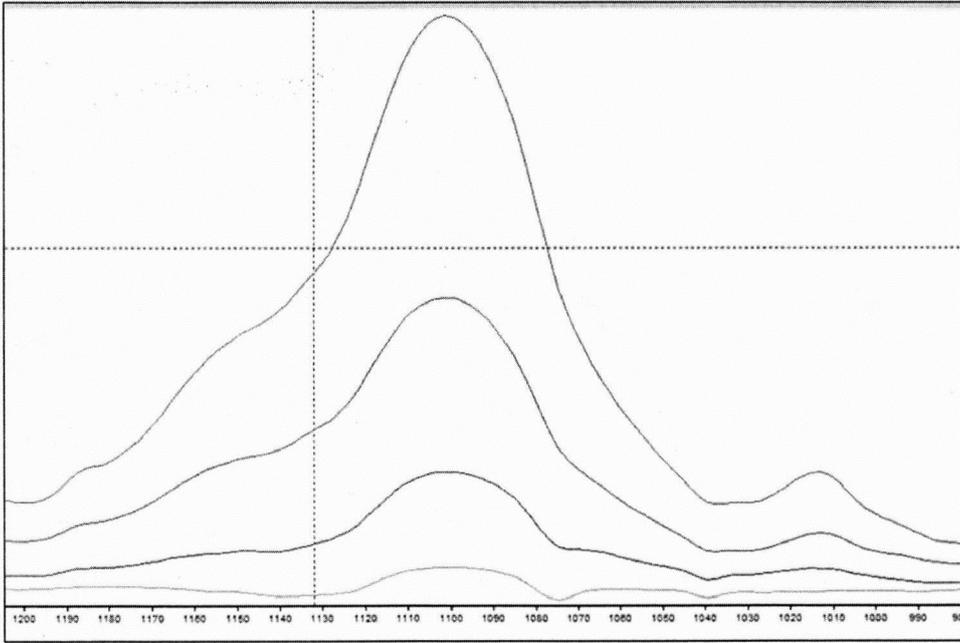
of heated air until volatile fractions of gasoline are completely removed with the formation of a dry residue; dissolution of the specified residue in dichloromethane with dilution with dichloromethane to the predetermined volume 10-20 times smaller than the initial volume, and infrared spectrometry to determine the concentration of the additive.

EFFECT: determination of the additive content in gasoline in ultra-low concentrations.

2 cl, 3 dwg, 3 tbl

**C 2
2 7 6 8 8 9 2
R U**

**R U
2 7 6 8 8 9 2
C 2**



Фиг. 2

RU 2768892 C2

RU 2768892 C2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к лабораторному способу определения количественного содержания многофункциональной моющей присадки на основе полиолефиналکیلфенолалкіламина в автомобильном бензине посредством предварительного концентрирования выпариванием и перевода в раствор дихлорметана с последующим измерением концентрации на ИК-спектрометре.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Многофункциональные моющие присадки являются важным компонентом современного автомобильного бензина. Их введение в состав бензинов обусловлено необходимостью предотвратить образование отложений в топливных системах двигателей, инжекторах, впускных клапанах, на поверхности камеры сгорания, и т. д., вызываемых наличием значительного количества ароматических и олефиновых компонентов в составе топлива. Эти отложения связаны с возникновением существенных проблем, например, они могут нарушить надлежащий поток воздуха, повлиять на соотношение топлива/воздуха, увеличить расход топлива, привести к неполному сгоранию.

Таким образом, введение многофункциональных моющих присадок позволяет как получить бензины с улучшенными эксплуатационными свойствами, например, с пониженной склонностью к образованию смолистых отложений, так и обеспечить очищение систем двигателя от ранее образовавшихся отложений, что приводит к увеличению мощности, снижению расхода топлива и уменьшению количества вредных выбросов.

Одним из часто используемых видов присадок являются моющие присадки на основе производных полиолефинаминов. В частности, присадка с товарным наименованием НІТЕС 6473 на основе полиолефиналکیلфенолалкіламина показала высокую эффективность при очень низкой концентрации ($560 \text{ млн}^{-1} \text{ об.}$), что является с одной стороны преимуществом, но одновременно делает определение количественного содержания такой присадки, необходимое для проверки соответствия топлива критериям качества, весьма сложной задачей.

Так, оценка качества бензина возможна либо путем проведения длительных испытаний двигателей на специальных стендах, в процессе длительной опытной эксплуатации автомобиля, либо путем непосредственного количественного анализа содержания многофункциональной присадки. Первый способ, а именно проведение моторных испытаний связан с большими затратами времени и топлива и не подходит для осуществления контроля при технологическом процессе приготовления улучшенного бензина на нефтебазах и контроля готового продукта на АЗС. Второй способ непосредственного определения концентрации присадки в лабораторных условиях удовлетворяет требованиям оперативности, однако в настоящее время отсутствуют известные селективные методики определения с достаточной точностью концентрации конкретных марок многофункциональных присадок в бензинах.

В мировой практике, в целом, известно применение инфракрасной спектроскопии для определения физических характеристик топлива, а также содержания присадок. Например, в WO 2013170119 описан метод и система для определения концентрации добавки, например топливной добавки в смеси, такой как бензин, дизельное топливо и авиационное топливо, посредством ИК-спектроскопии. Однако данный метод не обладает достаточной чувствительностью и селективностью, чтобы определить концентрацию присадки в необходимом интервале концентраций (как правило, 0,01 - 0,05 %) с требуемой точностью (не хуже 0,001-0,005 %), так как бензин является

многокомпонентной смесью, содержащей в своем составе сотни индивидуальных веществ, мешающих определению.

Также из патента РФ 2497111 известен способ определения присутствия моющих присадок в автомобильном бензине, заключающийся в том, что определяют количество смол до и после промывки н-гептаном (промытых смол) по методике ГОСТ 1567, что по разнице в количестве смол до и после промывки н-гептаном позволяет судить о факте наличия высокомолекулярных продуктов, которые не испаряются и не отдуваются из стакана при определении фактических смол при выпаривании бензина струей воздуха согласно ГОСТ 1567, и остаются в стаканчике. Такими высокомолекулярными продуктами в автомобильном бензине могут быть компоненты моющих присадок, а также другие смолы, образующиеся в бензине при длительном хранении. Однако такой способ не позволяет определить ни тип присадки, ни ее количественное содержание.

Таким образом, настоящее изобретение направлено на создание селективной методологии способа обнаружения и количественного определения в лабораторных условиях сверхнизких концентраций многофункциональных моющих присадок в сложной жидкой углеводородной матрице, такой как автомобильный бензин, с обеспечением максимальной чувствительности, надежности и воспроизводимости результатов при минимизации времени и сложности анализа.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу определения концентрации моющей присадки на основе полиолефиналکیلфенолалкіламина в бензине посредством инфракрасной спектроскопии, включающему:

- на первом этапе проведение предварительного концентрирования указанной присадки путем выпаривания пробы бензина, содержащей присадку, струей нагретого воздуха, с образованием остатка,
- на втором этапе растворение указанного остатка в дихлорметане с разбавлением дихлорметаном до заданного объема,
- на третьем этапе проведение инфракрасной спектроскопии с определением концентрации присадки.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фигуре 1 приведены ИК-спектры растворов в дихлорметане остатков после выпаривания бензинов с различными концентрациями присадки НИТЕС 6473: 50, 200, 500 и 1000 мг/кг в диапазоне волновых чисел от 500 см^{-1} до 3500 см^{-1} .

На фигуре 2 приведены ИК-спектры растворов в дихлорметане остатков после выпаривания бензинов с различными концентрациями присадки НИТЕС 6473: 50, 200, 500 и 1000 мг/кг в диапазоне волновых чисел от 980 см^{-1} до 1200 см^{-1} .

На фигуре 3 приведен градуировочный график для растворов присадки НИТЕС 6473 в бензине.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Хотя настоящее изобретение рассмотрено со ссылками на предпочтительные варианты реализации способа, специалисту в данной области техники будет понятно, что можно изменять указанные варианты, не выходя за рамки объема и сущности настоящего изобретения. Ссылки на различные конкретные варианты не ограничивают объем прилагаемой формулы изобретения. Кроме того, любые примеры, приведенные в настоящем описании, не служат ограничением и только демонстрируют некоторые из возможных вариантов реализации прилагаемой формулы изобретения.

В настоящем документе описан лабораторный метод определения концентрации моющей присадки на основе полиолефиналکیلфенолалкіламина в бензине посредством

инфракрасной спектрометрии.

Предложенный способ заключается в определении количества присадки в три последовательных этапа. На первом этапе проводят предварительное концентрирование присадки путем выпаривания пробы бензина струей нагретого воздуха до полного удаления летучих фракций бензина, затем на втором этапе проводят растворение оставшихся высокомолекулярных соединений, составляющих основу присадки, в селективном растворителе дихлорметане и разбавление этим же растворителем до заданного объема, в 10-20 раз меньшего, чем исходный объем бензина. Таким образом, концентрация присадки в анализируемом растворе увеличивается в 10-20 раз. На третьем этапе проводят определение концентрации присадки на ИК-спектрометре путем снятия спектра в области максимального поглощения, характерного для присадки, содержащейся в исследуемом бензине. Градуировку ИК-спектрометра производят путем аналогичной обработки серии градуировочных растворов с известным содержанием моющей присадки, приготовленных путем добавления присадки в бензин, не содержащий моющей присадки.

Авторы изобретения обнаружили, что проведение предварительного концентрирования присадки на основе полиолефиналکیلфенолалкіламина путем выпаривания количества пробы бензина струей нагретого воздуха до полного удаления летучих фракций бензина с последующим растворением и разбавлением в дихлорметане позволяет достичь максимальной селективности, чувствительности и воспроизводимости в отношении присадки в бензине любого состава, что, в конечном итоге, позволяет определить содержание присадки в сверхнизких концентрациях, в частности в диапазоне от 0,001 до 0,5%. В частности, выпаривание пробы бензина струей нагретого воздуха до полного удаления летучих фракций бензина позволяет исключить матрицу углеводородных компонентов бензина, что позволяет выделить пик присадки на ИК-спектре, который в противном случае нельзя было бы распознать среди других пиков углеводородных компонентов. В то же время для перевода остатка в жидкое состояние используют дихлорметан, поскольку он является селективным по отношению к присадке на основе полиолефиналکیلфенолалкіламина, такой как НІТЕС 6473 и у него отсутствует сигнал на ИК-спектре вблизи характеристического пика основного компонента присадки. Таким образом, совокупность указанных стадий позволяет, с одной стороны обеспечить высокую чувствительность и селективность метода, а с другой стороны уменьшает время и сложность с соответствующим улучшением воспроизводимости, позволяя проводить анализ с небольшим объемом пробы, не завися от качества и состава бензина.

Таким образом, предложенный способ включает:

- проведение предварительного концентрирования указанной присадки путем выпаривания пробы бензина, содержащей присадку, струей нагретого воздуха, с образованием остатка,
- растворение указанного остатка в дихлорметане с разбавлением дихлорметаном до заданного объема,
- проведение инфракрасной спектрометрии с определением концентрации присадки.

В случае настоящего изобретения моющая присадка на основе полиолефиналکیلфенолалкіламина представляет собой многофункциональную моющую присадку НІТЕС 6473 от производителя Afton Chemical Corporation.

Для проведения процедуры выпаривания легких фракций бензина используют установку для определения содержания в топливе фактических смол выпариванием струей воздуха в соответствии с ГОСТ 32404-2013 или аналогичные в соответствии с

ГОСТ 1567-97 или ASTM D 381.

Как правило, процедуру проводят следующим образом. Нагревают баню для выпаривания до температуры гнезд для химического стакана от 150°C до 160°C, включительно. Затем подают воздух в аппарат для определения содержания смол и
 5 устанавливают расход в каждом выпускном отверстии аппарата до $(600 \pm 90) \text{ см}^3/\text{с}$, обеспечивая тем самым расход воздуха $(1000 \pm 150) \text{ см}^3/\text{с}$ при температуре $(155 \pm 5)^\circ\text{C}$. В стакан для пробы помещают $50,0 \text{ см}^3$ бензина или отбирают $100,0 \text{ см}^3$ (0,1 л) и выпаривают, как правило, в два приема. В целом, объем пробы бензина, содержащей
 10 присадку, может быть любым от 0,01 до 0,5 л и выбирается специалистом в зависимости от используемого оборудования для выпаривания, принимая во внимание необходимость обеспечения достаточно большого количества бензина, чтобы получить необходимый для определения присадки сигнал. Выпаривание проводят при визуальном контроле
 15 полного испарения бензина на каждой стадии. Аналогично проводят обработку и градуировочных растворов для градуировки ИК-спектрометра.

По окончании выпаривания и охлаждения стакана остаток растворяют в дихлорметане, переносят раствор в подходящую мерную колбу вместимостью, например,
 5 5 см^3 или 10 см^3 и доводят объем раствора в колбе до метки дихлорметаном.

ИК-спектры полученных таким способом растворов высокомолекулярных соединений
 20 присадки в дихлорметане снимают на ИК-спектрометре, предпочтительно ИК-спектрометре с преобразованием Фурье, в диапазоне волновых чисел от 500 см^{-1} до 2500 см^{-1} . На основе сравнительного анализа спектров выбирают пик максимального поглощения ИК излучения для данной моющей присадки. На основе измерения сигналов
 25 от градуировочных растворов на выбранной линии поглощения проводят градуировку ИК-спектрометра, а затем и последующее определение концентрации присадки в исследуемом бензине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПРИМЕР ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СПОСОБА

Анализ бензинов, содержащих присадку HiTEC 6473

30 1. Определение волнового числа характеристического пика ИК-спектра для присадки HiTEC 6473

В соответствии с процедурой, описанной выше, проводили предварительное концентрирование проб бензина АИ-95-К5 по ГОСТ 32513-2013, содержащих заданные концентрации присадки HiTEC 6473, а именно 50, 200, 500 и 1000 мг/кг, далее растворяли
 35 остаток в дихлорметане с разбавлением дихлорметаном до объема 5 см^3 , и проводили инфракрасную спектрометрию на ИК-спектрометре ALPHA, производство "Bruker", Германия. Использовалась абсорбционная герметичная кювета с окнами из бромида калия с номинальной длиной пути 0,5 мм. Параметры снятия спектра были следующими:
 40 области интегрирования аналитического сигнала: от 1125 см^{-1} до 1075 см^{-1} , базовая линия от 1200 см^{-1} до 1032 см^{-1} .

На Фиг. 1 представлены ИК-спектры растворов в дихлорметане остатков после выпаривания бензинов с различными концентрациями присадки HiTEC 6473: 50, 200, 500 и 1000 мг/кг. Как видно на Фиг.1, характеристический пик находится в области от
 45 1000 см^{-1} до 1200 см^{-1} .

На Фиг. 2 представлены ИК-спектры тех же растворов в более узком диапазоне - от 980 см^{-1} до 1200 см^{-1} . Таким образом, максимальное поглощение для присадки HiTEC

6473 наблюдалось при волновом числе 1100 см^{-1} .

Исходя из указанных данных был сделан вывод, что измерения концентрации присадки НІТЕС 6473 необходимо проводить на основе расчетов интенсивности поглощения ИК-излучения в области волнового числа 1100 см^{-1} .

2. Приготовление градуировочных растворов на основе бензинов АИ-95-К5 и АИ-98-К5 (ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия, проверка линейности градуировочной характеристики»)

Таблица 1. Были получены градуировочные растворы с массовой/объемной концентрацией присадки НІТЕС 6473:

Раствор №	1	2	3	4	5	6	7	8
Концентрация, мг/кг	0	50	100	200	400	500	600	700
Концентрация, $\text{см}^3/\text{м}^3$	0	40,0	80,0	160	320	400	480	560

Далее был построен градуировочный график для полученных растворов присадки НІТЕС 6473 в бензине, который приведен на Фиг.3. Как видно на Фиг. 3 градуировочная характеристика является линейной в установленном диапазоне концентраций.

3. Подтверждение диапазона измерений

Пробы для испытаний готовили путем добавления точных навесок присадки НІТЕС 6473 в базовые бензины АИ-95-К5 и АИ-98-К5 не содержащие присадок. Ряд концентраций присадки: 100, 250, 450, 650 мг/кг ($\text{см}^3/\text{м}^3$).

Таблица 2. Результаты испытаний бензинов с добавкой присадки НІТЕС 6473:

№ п/п	100 мг/кг (80 $\text{см}^3/\text{м}^3$)	$\Delta = (X_p - X_d)$	250 мг/кг (200 $\text{см}^3/\text{м}^3$)	$\Delta = (X_p - X_d)$	450 мг/кг (360 $\text{см}^3/\text{м}^3$)	$\Delta = (X_p - X_d)$	650 мг/кг (520 $\text{см}^3/\text{м}^3$)	$\Delta = (X_p - X_d)$
1	93,85	- 6,2	255,4	5,4	465,0	15,0	642,1	- 7,9
2	96,64	- 3,4	252,1	2,1	475,4	25,4	644,6	- 5,4
3	98,71	- 1,3	252,4	2,4	471,4	21,4	652,4	2,4
4	93,28	- 6,7	247,6	-2,4	473,1	23,1		
5	97,35	- 2,6	256,6	6,6	462,8	12,8		
6	96,02	- 4,0	251,7	1,7	476,8	26,8		
Средн., мг/кг	96,0	- 4,0	252,2	2,6	470,8	20,8	646,4	- 3,6
Средн. отн., %		- 4,0		1,1		4,6		- 0,6

Условные обозначения:

X_p - результат измерения массовой концентрации присадки;

X_d - расчетная массовая концентрация присадки.

Вывод : настоящий способ применим в установленном диапазоне, то есть позволяет проводить измерение сверхнизких концентраций многофункциональных моющих присадок.

4. Оценка влияния состава бензина

С целью проверки влияния матрицы использовали бензины различных марок. Пробы для испытаний готовили путем добавления точных навесок присадки НІТЕС 6473 в бензины марок АИ-95-К5 и АИ-98-К5 от разных производителей: ООО "КИНЕФ" и ОАО "Славнефть-ЯНОС". Ряд концентраций присадки: 100, 250, 650 мг/кг.

Таблица 3. Результаты испытаний бензинов разных марок и производителей:

Приготовленная концентрация, мг/кг	Матрица	Полученные результаты, мг/кг		
		1-е определение	2-е определение	Средний результат измерения

100	АИ-95-К5 "КИНЕФ"	101,9	102,5	102,2
	АИ-98-К5 "Славнефть-ЯНОС"	100,4	99,4	99,9
250	АИ-95-К5 "КИНЕФ"	256,4	252,6	254,5
	АИ-98-К5 "Славнефть-ЯНОС"	250,7	249,6	250,2
650	АИ-95-К5 "КИНЕФ"	647,5	652	649,8
	АИ-98-К5 "Славнефть-ЯНОС"	648,1	654,8	651,5

Вывод: матрица бензинов различного состава не оказывает существенного влияния на результаты испытаний, что позволяет сделать вывод о том, что настоящий способ применим для бензинов различного состава.

10

(57) Формула изобретения

1. Способ определения концентрации моющей присадки на основе полиолефиналکیلфенолалкіламина, представляющей собой НИТЕС 6473 в бензине посредством инфракрасной спектроскопии, включающий:

15

- проведение предварительного концентрирования указанной присадки путем выпаривания пробы бензина, содержащей присадку, струей нагретого воздуха до полного удаления летучих фракций бензина с образованием сухого остатка;

- растворение указанного остатка в дихлорметане с разбавлением дихлорметаном до заданного объема, в 10-20 раз меньшего, чем исходный объем;

20

- проведение инфракрасной спектроскопии с определением концентрации присадки.

2. Способ по п.1, в котором объем пробы бензина, содержащей присадку, составляет от 0,01 до 0,5 л, предпочтительно 0,1 л.

25

30

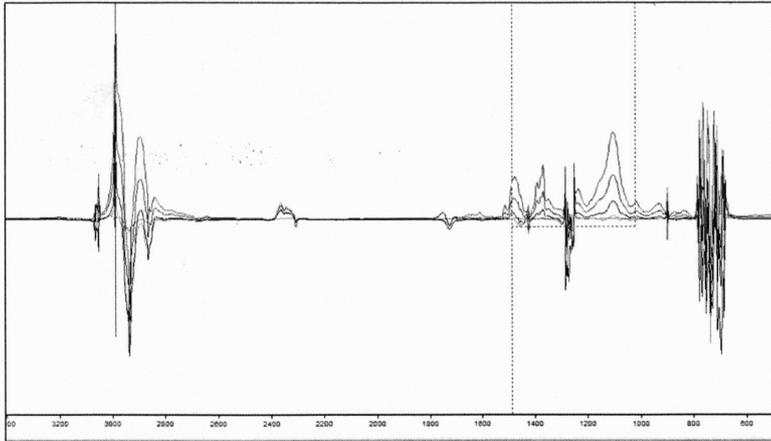
35

40

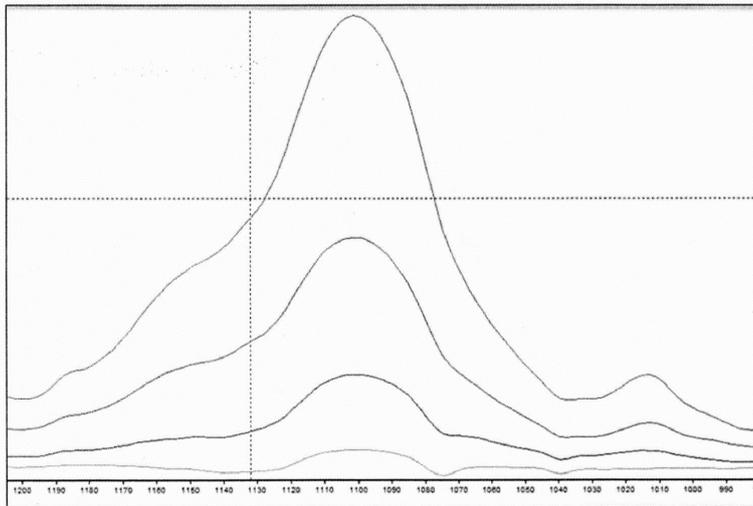
45

1

Фигура 1. ИК-спектры в диапазоне волновых чисел от 500 см^{-1} до 3500 см^{-1}



Фигура 2. ИК-спектры в диапазоне волновых чисел от 980 см^{-1} до 1200 см^{-1}



2

Фигура 3. Градуировочный график для растворов присадки HITEC 6473 в бензине

