

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM OLEJOVÝCH FRAKCIÍ Z ROPY (II) KVALITATÍVNY ROZBOR DESTILAČNÝCH PODIELOV DOMÁCICH RÔP A ICH CHROMATOGRAFICKÝCH FRAKCIÍ

V. PALLO, J. PROKEŠ

Výskumný ústav kábelov a izolantov v Bratislave

Podstatnými zložkami domácich kábelových olejov sú destilačné frakcie gbelskej, prípadne štefanovskej ropy, technicky označované ako strojový destilát a autodesťilát. Tieto dva hlavné podiely majú rozdielne vlastnosti, ktoré sme po stránke chemickej i fyzikálnej preštudovali. Štúdium bolo detailizované fyzikálno-chemickým výskumom chromatografických frakcií uvedených látok.

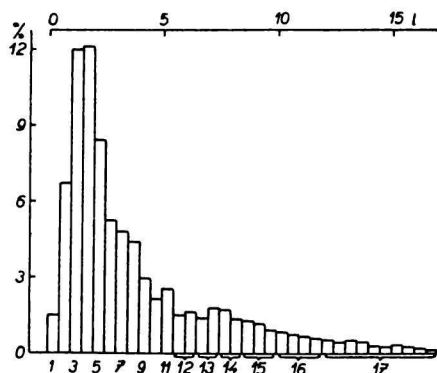
Experimentálna technika

Chromatografické rozdeľovanie sa uskutočňovalo v batérii piatich sklenených kolón [1] naplnených silikagélom domácej výroby. Jeho adsorpčná schopnosť, stanovená podľa D. F. Finka, R. W. Lewisa a F. T. Weissa [2], bola 7,3 ml toluénu na 100 g silikagélu a dosahovala teda asi len 40 % adsorpčnej schopnosti kvalitných štandardov. Počiatočné množstvo autodesťilátu i strojového destilátu bolo 1500 g. Celý postup chromatografovania bol prispôsobený horšej kvalite silikagélu. Vzorka sa dávkovala do prvej kolóny, petroléterové eluáty, odoberané z prvej kolóny v množstve 250 ml, postupne sa dávkovali do ďalšej kolóny vždy po vsiaknutí predchádzajúcej dávky. Batéria všetkých 5 kolón funguje teda ako jedna kolóna o dĺžke asi 7 m. Z piatej kolóny sa postupne odoberali jednotlivé výsledné frakcie (v množstve 500 ml). Aromatické koncentráty, eluované benzénom, a posledné etylalkoholové eluáty sa zachytávali samostatne z každej kolóny. Aromatické frakcie sa opätovne chromatograficky rozdeľovali, a to znova petroléterom, ktorého polarita sa postupne zvyšovala pridávaním benzénu. Výsledky týchto prác budú publikované neskoršie.

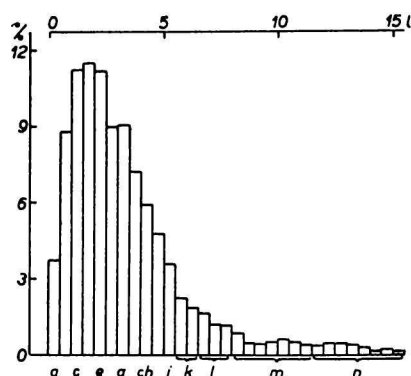
Výsledky a diskusia

Rozdelenie jednotlivých chromatografických frakcií strojového destilátu a autodesťilátu získaných eluovaním petroléterom je znázornené na obr. 1 a 2, kde sú vyznačené relatívne váhové množstvá získaných frakcií. Z diagramov je ďalej zrejmé, ktoré frakcie o malých výťažkoch boli navzájom zlúčené. Z celkového množstva pri strojovom destiláte prešlo 84 váh. % do časti petroléterovej, 12 % do benzénovej a 4 % do etylalkoholovej. Pri autodesťiláte prešlo 90,2 váh. % do časti petroléterovej, 6 % do benzénovej a 3,8 % do etylalkoholovej. Jednotlivé chromatografické frakcie boli charakterizované hustotou, indexom lomu a molekulovou váhou, na základe ktorých sa vykonal štruktúrally typový rozbor (metóda n-d-M [3]); zmerala sa viskozita, vypočítal sa viskozitný index a vykonal sa elementárna analýza. Spektrálnemu kvalitatívnemu rozboru bude venovaná osobitná práca.

Fyzikálne podklady pre metódu n-d-M sú zhrnuté v tab. 1. Ako vidieť, index lomu a hustota s postupným chromatografovaním pravidelne vzrastajú, zatiaľ čo hodnoty molekulových váh (ktoré nesúvisia bezprostredne s polaritou) mierne kolíšu. Výsledky štrukturálneho typového rozboru na základe metódy n-d-M, resp. vo vzorkách s vysokým obsahom aromatického uhlíka



Obr. 1. Relatívne množstvo jednotlivých chromatografických frakcií získaných zo strojového destilátu gbelskej ropy pri eluovaní petroléterom.



Obr. 2. Relatívne množstvo jednotlivých chromatografických frakcií získaných z autodestillátu gbelskej ropy pri eluovaní petroléterom.

T a b u l k a 1

Hustota, index lomu a molekulová váha chromatografických frakcií strojového destilátu a autodestillátu

Strojový destilát				Autodestillát			
Označenie vzorky	n_D^{20}	d_4^{20}	M	Označenie vzorky	n_D^{20}	d_4^{20}	M
pôv. olej	1,5220	0,9510	350	pôv. olej	1,5307	0,9648	403
frakcia 1	1,4810	0,8829	355	frakcia a	1,4899	0,9031	413
2	1,4850	0,8908	384	b	1,4930	0,9107	448
3	1,4886	0,9013	374	c	1,4969	0,9185	455
4	1,4919	0,9091	339	d	1,5070	0,9314	428
5	1,4926	0,9096	352	e	1,5122	0,9402	426
6	1,5001	0,9189	350	f	1,5178	0,9474	422
7	1,5110	0,9327	365	g	1,5229	0,9537	461
8	1,5118	0,9335	322	h	1,5296	0,9605	404
9	1,5158	0,9390	355	ch	1,5335	0,9648	417
10	1,5240	0,9554	348	.	1,5363	0,9698	380
11	1,5337	0,9683	320	j	1,5403	0,9751	402
12	1,5393	0,9767	307	k	1,5470	0,9844	377
13	1,5424	0,9799	320	l	1,5579	0,9976	390
14	1,5529	0,9864	290	m	1,5743	1,0191	395
15	1,5650	1,0068	320	n	1,5981	1,0409	355
16	1,5761	1,0186	281				
17	1,5918	1,0305	286				

na základe metódy Hazelwoodovej [4] sú spracované v tab. 2 a 3. Pravidelný vzrast množstva aromatického uhlíka C_A možno sledovať s výnimkou prvých frakcií; súčasne sa zvyšuje aj počet aromatických cyklov K_A . V sú-

T a b u l k a 2

Štruktúrne typový rozbor chromatografických frakcií strojového destilátu

Označenie vzorky	% C_A	% C_N	% C_P	K_A	K_N	K_C	Použitá metóda
pôv. olej	18,1	49,7	32,2	0,79	2,98	3,77	n-d-M
frakcia 1	0	48,8	51,2	0	2,64	2,64	n-d-M
2	0	49,7	50,3	0	2,94	2,94	n-d-M
3	0	56,7	43,3	0	3,30	3,30	n-d-M
4	0	61,9	38,1	0	3,26	3,26	n-d-M
5	0,5	60,0	39,5	0,03	3,31	3,34	n-d-M
6	7,2	54,2	38,6	0,30	3,07	3,37	n-d-M
7	13,8	47,9	38,3	0,62	2,93	3,55	n-d-M
8	15,4	49,9	34,7	0,62	2,67	3,29	n-d-M
9	16,5	48,6	34,9	0,72	2,82	3,54	n-d-M
10	18,5	51,3	30,2	0,80	3,07	3,87	n-d-M
11	24,3	49,7	26,0	0,97	2,80	3,77	n-d-M
12	27,3	49,8	22,9	1,04	2,73	3,77	n-d-M
13	28,8	46,8	24,4	1,15	2,72	3,87	n-d-M
14	38,5	36,1	25,4	1,40	1,99	3,39	n-d-M
15	41,6	35,5	22,9	1,68	2,26	3,94	n-d-M
16	50,1	30,9	19,0	1,77	1,72	3,49	n-d-M
17	53,5	29,3	17,2	2,32	1,55	3,87	Hazelwood

T a b u l k a 3

Štruktúrne typový rozbor chromatografických frakcií autodezilátu

Označenie vzorky	% C_A	C_N	% C_P	K_A	K_N	K_C	Použitá metóda
pôv. olej	20,9	47,5	31,7	1,02	3,36	4,38	n-d-M
frakcia a	0	53,4	44,6	0	3,51	3,51	n-d-M
b	0	54,8	45,2	0	4,00	4,00	n-d-M
c	1,5	53,5	45,0	0,15	3,86	4,01	n-d-M
d	8,6	51,5	39,9	0,44	3,68	4,12	n-d-M
e	10,4	52,4	37,2	0,54	3,76	4,30	n-d-M
f	13,4	50,4	36,2	0,70	3,64	4,34	n-d-M
g	15,4	47,1	37,5	0,88	3,79	4,67	n-d-M
h	20,8	44,1	35,1	1,05	3,16	4,21	n-d-M
ch	23,0	41,1	35,9	1,20	3,09	4,29	n-d-M
i	24,8	43,2	32,0	1,17	2,87	4,04	n-d-M
j	26,2	41,0	32,8	1,32	3,03	4,35	n-d-M
k	29,3	41,1	29,6	1,42	2,86	4,28	n-d-M
l	35,8	34,7	29,5	1,76	2,67	4,63	n-d-M
m	44,2	28,7	27,1	2,19	2,48	4,67	n-d-M
n	48,8	31,6	19,6	2,69	2,06	4,75	Hazelwood

hlase s tým obsahom alkánického uhlíka C_P postupne pravidelne klesá, zatiaľ čo množstvo cyklánických uhlíkov C_N a cyklánických kruhov K_N zaznamenáva spočiatku miernejší pokles. Porovnanie strojového destilátu a autodestilátu ukazuje, že hlavný rozdiel spočíva v priemernom počte kruhov, ktorý vo frakciách z autodestilátu je väčší než vo frakciách zo strojového destilátu (v priemere o 1). Rozloženie uhlíka na jednotlivé typy je celkovo podobné.

Prechod medzi čistými alkánicko-cyklánickými a aromaticko-alkánickými frakciami je pomerne plynulý. Posledné petroléterové frakcie sa svojím charakterom blížia prvým frakciám eluovaným benzénom. Nemožno teda chromatografovaním dosiahnuť ostré rozhranie medzi obidvoma krajnými uhľovodíkovými typmi, čo sa potvrdilo aj opätovným rozdeľovaním na kvalitnom silikagéle (adsorpčná schopnosť bola 18,2 ml toluénu na 100 g). Zo stredných jasnožltých petroléterových frakcií nemožno už ďalším chromatografickým rozdeľovaním získať bezfarebné, čisto alkánicko-cyklánické frakcie, ktoré by nevykazovali pozitívnu reakciu na aromáty (formolitová reakcia [5]). Toto všetko potvrdzuje predpoklad o prítomnosti kombinovaných aromaticko-cyklánických štruktúr, ktorá sa v poslednom čase vo všeobecnosti pripúšťa [3].

V obidvoch sledovaných destilačných frakciách z gbelskej ropy sa nachádza relatívne malý obsah (asi 1/3 celkového množstva uhľovodíkov) čistých cyklánicko-alkánických zložiek (v strojovom destiláte asi dvojnásobný než v autodestiláte). Prevládajú teda kombinované cyklánicko-aromatické štruktúry. Tento typ je vo všeobecnosti zriedkavý, ale pre kábelársky priemysel veľmi výhodný, keďže uvedeným typom zodpovedá nízky viskozitný index a dobrá rozpustnosť kolofónie, čo rozhoduje o dobrej kvalite pripravovaných impregnačných látok.

Pri elementárnej analýze uvedených frakcií sme sa obmedzili na stanovenie obsahu uhlíka a vodíka, pričom rozdiely do 100 % presahujúce presnosť metódy sa pripisovali prítomnosti kyslíka (prípadne celkovému obsahu kyslíka, síry a dusíka). Súčasne urobený spektrálny rozbor poukazuje na pribúdanie malého množstva kyslíka s postupujúcim chromatografovaním. Kyslíkaté zložky, ktoré majú silne polárny charakter, zachytávajú sa prevažne v poslednom alkoholickom eluáte, čo sa spektrálne tak isto potvrdilo.

Výsledky elementárnej analýzy, zhrnuté v tab. 4 a 5, ukazujú postupný vzrast obsahu uhlíka so súčasným poklesom obsahu vodíka, čo svedčí o postupnom pribúdaní aromatických jadier na úkor alkánických reťazcov. Zdá sa, že kyslíkaté podiely sa pri chromatografovaní objavujú skôr v autodestiláte.

Ďalším kritériom pre charakterizovanie štruktúry uhľovodíkovej zmesi je viskozitný index [6]. Výsledky stanovenia viskozitného indexu jednotlivých frakcií sú zhrnuté v tab. 6. Ukazujú, že zložky kábelového oleja D sú nízkoindexové a s výnimkou prvých alkánických frakcií majú záporne viskozitné

T a b u l k a 4

Elementárne analýzy a sumárne vzorce chromatografických frakcií strojového destilátu

Označenie vzorky	% C	% H	% C+H	M	Sumárny vzorec
pôv. olej	87,67	11,96	99,63	350	$C_{26}H_{43}O_{0,10}$
frakcia 1	86,51	13,49	100,00	355	$C_{25}H_{47}$
2	86,37	13,33	99,70	384	$C_{28}H_{51}$
3	86,70	13,23	99,93	374	$C_{27}H_{49}$
4	86,77	13,14	99,91	339	$C_{24}H_{44}$
5	86,93	13,04	99,97	352	$C_{26}H_{46}$
6	87,08	12,62	99,70	350	$C_{25}H_{44}$
7	87,47	12,42	99,89	365	$C_{27}H_{45}$
8	87,61	12,31	99,92	322	$C_{24}H_{39}$
9	87,77	12,26	100,03	355	$C_{26}H_{43}$
10	88,31	11,83	100,14	348	$C_{26}H_{41}$
11	88,50	11,61	100,11	320	$C_{24}H_{37}$
12	88,99	11,21	100,20	307	$C_{23}H_{34}$
13	88,87	11,13	100,00	320	$C_{24}H_{35}$
14	89,44	10,64	100,08	290	$C_{22}H_{31}$
15	89,66	10,46	100,12	320	$C_{24}H_{34}$
16	90,00	10,19	100,19	281	$C_{21}H_{28}$
17	90,60	9,40	100,00	286	$C_{22}H_{27}$

T a b u l k a 5

Elementárne analýzy a sumárne vzorce chromatografických frakcií autodestillátu

Označenie frakcie	% C	% H	% C+H	M	Sumárny vzorec
pôv. olej	87,70	11,70	99,40	403	$C_{29}H_{47}O_{0,16}$
frakcia a	86,63	13,38	100,01	413	$C_{30}H_{55}$
b	87,00	13,29	100,29	448	$C_{32}H_{59}$
c	86,90	13,14	100,04	455	$C_{33}H_{59}$
d	87,29	12,71	100,00	428	$C_{31}H_{54}$
e	87,46	12,59	100,05	426	$C_{31}H_{53}$
f	87,65	12,35	100,00	422	$C_{31}H_{52}$
g	87,71	12,18	99,89	461	$C_{34}H_{55}$
h	87,86	12,06	99,92	404	$C_{30}H_{49}$
ch	88,09	11,85	99,94	417	$C_{31}H_{49}$
i	88,27	11,71	99,98	380	$C_{28}H_{44}$
j	88,37	11,55	99,92	402	$C_{30}H_{46}$
k	88,56	11,48	100,04	377	$C_{28}H_{42}$
l	88,72	11,18	99,90	390	$C_{28}H_{42}$
m	88,98	10,54	99,52	395	$C_{29}H_{39}O_{0,08}$
n	89,21	9,87	99,08	355	$C_{26}H_{31}O_{0,19}$

indexy. Viskozitné indexy oboch typov destilačných frakcií sa podstatne nelíšia a svedčia o prevažne cyklánicko-aromatickom charaktere s pomerne krátkymi alkánickými reťazcami.

T a b u l k a 6

Viskozitný index chromatografických frakcií strojového destilátu a autodestillátu

Označenie vzorky	Viskozita pri		Viskozitný index	Označenie vzorky	Viskozita pri		Viskozitný index
	37,8 °C v cSt	98,7 °C v cSt			37,8 °C v cSt	98,7 °C v cSt	
pôv. olej frakcia 1	159,50	9,06	—38	pôv. olej frakcia a	1292,6	24,25	—114
2	—	—	—	b	155,9	11,44	51
3	49,06	5,64	34	c	208,2	12,82	35
4	58,85	6,20	32	d	243,5	13,60	25
5	82,92	7,41	30	e	313,0	14,61	1
6	79,84	7,23	28	f	496,6	17,40	—30
7	85,82	7,18	8	g	535,7	17,47	—46
8	109,42	7,97	—3	h	568,7	17,45	—60
9	121,30	8,27	—11	ch	939,3	20,82	—105
10	146,08	9,96	—20	i	1183,7	22,43	—131
11	255,91	10,43	—101	j	1311,8	23,07	—146
12	309,20	11,50	—104	k	1476,7	22,76	—198
13	—	—	—	l	1995,0	25,35	—223
14	452,91	12,41	—102	m	4782,4	33,62	—382
15	387,24	11,08	—103	n	21577,0	48,46	—768
16	956,90	13,95	—409		27914,0	54,12	—1049
17	1143,60	16,45	—374				
17	1700,80	14,21	—936				

Komplexné vyhodnotenie priebehu chromatografického rozdeľovania všetkými uvedenými metódami vedie k záveru, že v súhlase s polaritou zložiek sa najskôr eluujú alkánicko-cyklánické štruktúry s dlhšími alkánickými reťazcami, potom cyklánicko-aromatické zložky, a to tak isto postupne s klesajúcou dĺžkou alkánických substituentov.

Súhrn

Vykonan sa rozbor strojového destilátu a autodestillátu gbelskej ropy, ako aj chromatografických frakcií na základe metódy n-d-M, elementárnej analýzy a stanovenia viskozitného indexu. Skúmané frakcie charakterizuje prítomnosť kombinovaných aromaticko-cyklánických štruktúr, ktorá podmieňuje plynulý prechod medzi krajnými štruktúrnymi typmi, a to alkánicko-cyklánickými a aromatickými. S uvedenými štruktúrnymi typmi súvisí viskozitný index obidvoch skúmaných typov, výhodný pre kábelársky priemysel.

Hlavný rozdiel medzi strojovým destilátom a autodestillátom spočíva vo väčšom priemernom počte aromatických a cyklánických kruhov v autodestilláte.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ
НЕФТИ (II)
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДЕСТИЛЛАТОВ НЕФТЕЙ
ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ИХ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ФРАКЦИЙ

В. ПАЛЛО, И. ПРОКЕШ

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов
в Братиславе

Выводы

На основании метода n-d-M, элементарного анализа и определения индекса вязкости анализированы машинный и автомобильный дестиллаты полученные из нефти отечественного происхождения (Гбелы), а также их хроматографические фракции. Исследованные фракции отличаются присутствием комбинированных ароматическо-цикланических структур, обуславливающих непрерывный переход между предельными типами, в частности алканическо-цикланическими и ароматическими. С этими структурными типами связана выгодная для кабельного производства величина индекса вязкости обоих исследованных масляных типов.

Главная разница между машинным дестиллатом и автомобильным дестиллатом состоит в большем среднем числе ароматических и цикланических колец в автомобильном дестиллате.

Поступило в редакцию 30. 12. 1958 г

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER ÖLFRAKTIONEN
AUS ROHÖL (II)
QUALITATIVE ANALYSE DER DESTILLATIONSANTEILE
EINHEIMISCHER
ROHÖLE UND IHRER CHROMATOGRAPHISCHEN FRAKTIONEN

V. PALLO, J. PROKEŠ

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren führten die Analyse von Maschinen- und Autoöldestillat aus Rohöl von Gbely (Slowakei) sowie die Analyse ihrer chromatographischen Fraktionen durch, u. zw. auf Grund der n-d-M-Methode, der Elementaranalyse und der Bestimmung des Viskositätsindex. Die geprüften Fraktionen werden durch die Anwesenheit kombinierter aromatisch-cyclanischer Strukturen charakterisiert, wodurch ein kontinuierlicher Übergang zwischen den äussersten strukturellen Typen bedingt ist, u. zw. zwischen den alkanisch-cyclanischen und den aromatischen Typen. Mit den angeführten strukturellen Typen hängt für die Kabelindustrie der vorteilhafte Viskositätsindex beider geprüfter Typen zusammen.

Der Hauptunterschied zwischen dem Maschinenöldestillat und dem Autoöldestillat beruht in der grösseren Durchschnittszahl von aromatischen und cyclanischen Ringen im Autoöldestillat.

In die Redaktion eingelangt den 30. 12. 1958

LITERATÚRA

1. Kellö V., Pallo V. Tkáč A., Chem. zvesti 13, 265 (1959). — 2. Fink D. F., Lewis R. W., Weiss F. T., Anal. Chem. 22, 850 (1950). — 3. Van Nes K., van Westen H. A., *Aspects of the Constitution of Mineral Oils*, New York 1951, 318—349. — 4. Hazelwood R. N., Anal. Chem. 26, 1073 (1954). — 5. Nastiukov A. M., Petroleum (Berlin) 22, 1349 (1926). — 6. Ramser J. H., Ind. Eng. Chem. 41, 2053 (1949).

Došlo do redakcie 30. 12. 1958

Adresa autorov:

Inž. Viliam Pallo, Jozef Prokeš, Bratislava, Továrnská 12, Výskumný ústav káblov a izolantov.