

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM OLEJOVÝCH FRAKCIÍ Z ROPY (III) KVALITATÍVNY ROZBOR METÓDOU INFRAČERVENEJ SPEKTROSKOPIE

ALEXANDER TKÁČ

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Vedecký ústav fyzikálnej chémie makromolekúl a uhľovodíkov v Bratislave

Minerálne oleje ako značne bohatá zmes rozličných uhľovodíkov sa vymykajú exaktnému analytickému rozboru. Hlbší obraz o ich kvalitatívnom zložení umožňuje iba vzájomné porovnanie výsledkov získaných rozličnými metódami, a to jednak klasickými, jednak spektrálnymi. I táto kombinovaná cesta dáva len určitú typovú analýzu, ktorá však už umožňuje dokonalejšie štúdium vzájomných súvislostí medzi jednotlivými komponentmi, čo má zásadný význam pre riešenie problémov reakčnej kinetiky v komplexných zmesiach rozličných zložiek minerálnych olejov používaných v technickej praxi.

V tejto práci poukážeme na užitočnosť takéhoto zladenia výsledkov dosiahnutých infračervenou absorpčnou spektroskopiou a výsledkov dosiahnutých inými častejšie používanými metódami [1].

Pretože infračervené absorpčné spektrá minerálnych olejov vznikajú aditívne zo spektier jednotlivých zložiek širokých frakcií uhľovodíkov, sú pre teoretické riešenie veľmi komplikované. Pri prisúdení určitých absorpčných pásov jednotlivým štruktúrnym typom znamená podstatné spresnenie spektrálny rozbor jednotlivých frakcií získaných chromatografickou metódou, podrobne už opísanou [1]. Jednotlivé chromatografické frakcie alebo ich určitá skupina (podľa povahy eluovadla) tvoria síce zmiešané, avšak dostatočne definované modelové zmesi uhľovodíkov o približne rovnakých vlastnostiach, ktoré sa umele z čistých uhľovodíkov prakticky nedajú pripraviť. Kinetické štúdium na takýchto zmesiach potom lepšie vystihuje procesy prebiehajúce v prirodzených olejoch než štúdiá na čistých typoch uhľovodíkov, ktoré užitočne dokresľujú celkový obraz.

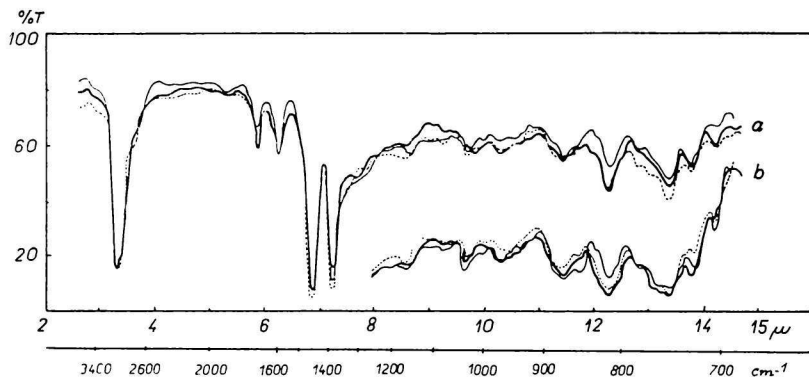
Experimentálna časť

Použitie vzorky minerálnych olejov, aparátúra a technika meraní boli opísané v predchádzajúcich prácach [1, 2].

Keďže značná časť výsledkov sa získala na jednolúčovom spektrometri Perkin Elmer 12 B, s čím súvisí práve vyhodnocovanie spektrálneho záznamu, spektrá pôvodne spracované ako závislosti % T od vlnovej dĺžky v μ nie sú zjednotené so záznamami dvojlúčovým spektrografom Zeiss UR 10 ako závislosťami % T od vlnočtu v cm^{-1} .

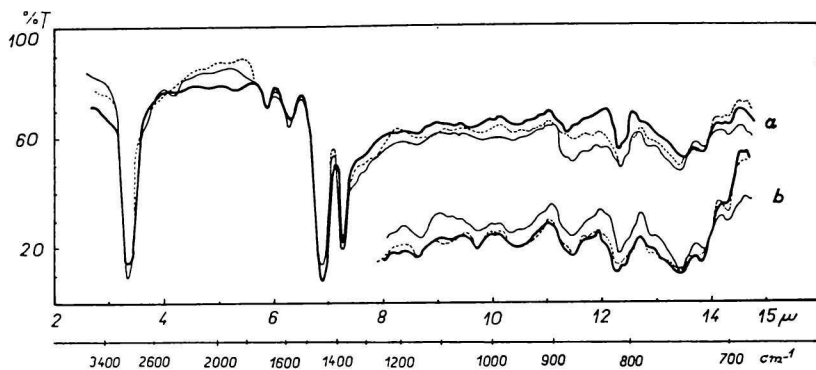
Experimentálne výsledky

Porovnanie absorpčných spektier gbelskej a štefanovskej ropy (obr. 1 a 2),



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum.

— gbelská ropa
 ——— autodestilát gbelskej ropy
 - - - strojový destilát gbelskej ropy
 a) kvjeta 0,05 mm, b) kvjeta 0,20 mm.



Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrum.

— štefanovská ropa
 ——— autodestilát štefanovskej ropy
 - - - strojový destilát štefanovskej ropy
 a) kvjeta 0,05 mm, b) kvjeta 0,20 mm.

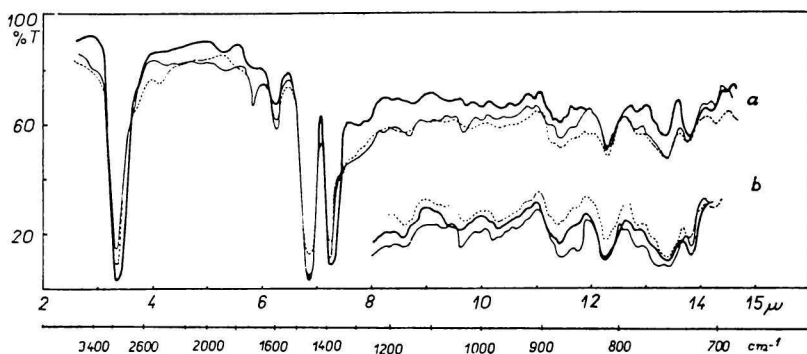
ako aj ich destilačných frakcií (autodestilát: $n_D^{20} = 1,5307$, $M = 403$, $d_4^{20} = 0,9648$, V. I. = -114, strojový destilát: $n_D^{20} = 1,5220$, $d_4^{20} = 0,9552$, $M = 360$, V. I. = -38), ktoré sú hlavnými zložkami elektroizolačných kábelových hmôt v oblasti 2,5—15 μ , ukázalo, že pri bežnej destilácii sa prakticky neporušuje pôvodné zloženie východiskových surovín. Absorpčné spektrá

z kvalitatívneho hľadiska sú okrem nepatrných detailov rovnaké. Zmeny vo fyzikálnych vlastnostiach súvisia zrejme iba so zmenami molekulovej váhy, resp. s porušením vzájomného pomeru jednotlivých izomérov, čo sa v infračervených spektrách neprejavuje, vyjmúc mierne zmeny v celkovom spektrálnom pozadí.

Tieto zmeny vznikajú superpozíciou viacerých slabších pásov prislúchajúcich jednotlivým rotačným izomérom, ktoré pri vyšších uhľovodíkoch sa vzájomne prekrývajú.

Pri jednotlivých ropách sa pozorovali iba malé zmeny v intenzite absorpčného pásu v okolí 1600 cm^{-1} , kde absorbujú konjugované dvojité väzby, resp. substituované benzénové jadrá. Vlnová dĺžka tohto pásu pritom nie je podstatne ovplyvnená tým, či ide o konjugáciu pri alifatických alebo cyklických uhľovodíkoch. Keďže pri šetrne destilovaných minerálnych olejoch sa nemôže predpokladať konjugácia dvojitých väzieb v alifatickom reťazci, prislúcha tento pás (ako to i v ďalšom potvrdíme) výlučne aromatickým cyklom v zlúčeninách všetkých typov.

Z tohto hľadiska má kábelový olej D (obr. 3), ktorého hlavnou zložkou je strojový destilát a autodezilát gbelskej ropy, oniečo nižší obsah celkového*



Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum.

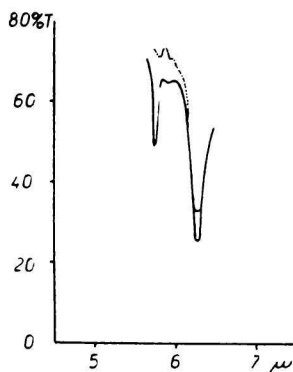
— gbelská ropa
 - - - štefanovská ropa
 — kábelový olej D

a) kvjeta 0,05 mm, b) kvjeta 0,20 mm.

množstva arómatov, čo súvisí s rafinačným postupom pri jeho príprave. Toto sa potvrdilo i pri dodatočnej rafinácii spomenutých olejov bieliacimi hlinkami [3] (obr. 4). Rafinačnému postupu možno pripísať aj pokles absorpčného pásu v okolí 1720 cm^{-1} , ktorý prislúcha karbonylovým skupinám.

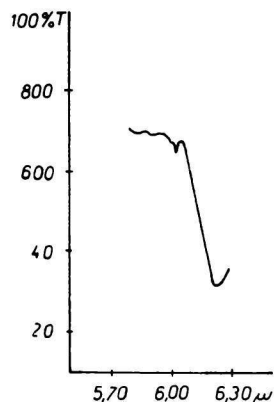
Spektrá domácich rôp sa v zásade nelíšia od spektier niektorých iných zahraničných rôp. V porovnaní s pensylvánskou ropou sa nepozoruje typický

pás pri 970 cm^{-1} [4], ktorý sa pripisuje malému množstvu *trans*-olefinov. Kým málo intenzívny absorpčný pás pri 1660 cm^{-1} pri niektorých ostravských transformátorových olejoch (Matzen — Rakúsko) (obr. 5) súvisí s malým



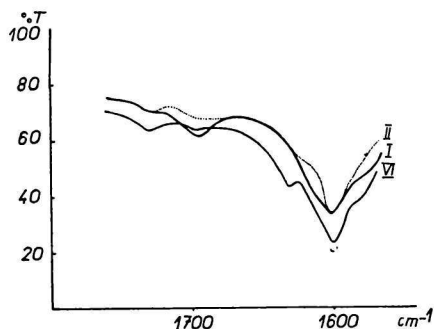
Obr. 4. Infračervené absorpčné spektrum v oblasti karbonylov a konjugovaných dvojitých väzieb.

———— kábelový olej D pred práškovaním
 kábelový olej D po rafinácii práškovaním kuzmickým bentonitom



Obr. 5. Infračervené absorpčné spektrum ostravského transformátorového oleja v oblasti karbonylov a dvojitých väzieb. Hrúbka kvety 0,1 mm.

množstvom zoxydovaných skupín (okrem karbonylov), veľmi jasne pozorovateľný pás pri 1635 cm^{-1} pri krakovských motorových naftách na rozdiel od parafinickej a rakúskej neparafinickej motorovej nafty (obr. 6) súvisí s nekonjugovanými $\text{C}=\text{C}$ väzbami nenasýtených alifatických uhľovodíkov.



Obr. 6. Infračervené absorpčné spektrum motorových naft v oblasti karbonylov a dvojitých väzieb.

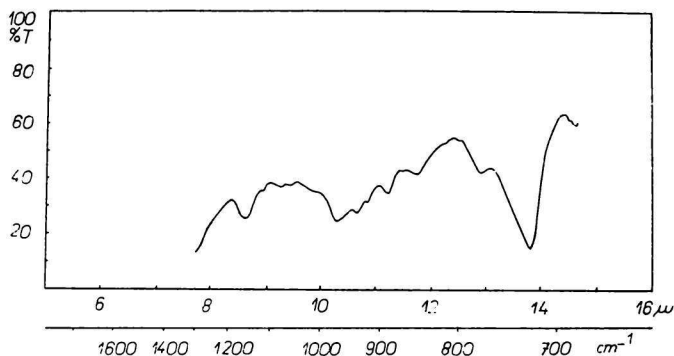
———— rakúska neparafinická I
 rakúska parafinická II
 - - - - - krakovaná motorová nafta VI

Pri celkovom rozbere spektra sa preto môžeme obmedziť na analýzu komplexného spektra jedinej z uvedených látok, napr. kábelového oleja D. Takáto komplexná analýza si však vyžaduje predbežné štúdium jednotlivých chromatografických frakcií.

Skúmali sa chromatografické frakcie strojového destilátu a autodestilátu gbelskej ropy, ktoré boli fyzikálne charakterizované v predchádzajúcej práci [1]. Vzájomné porovnanie charakteristických veličín získaných metódou n-d-M s rozborom absorpčných spektier jednotlivých chromatografických frakcií umožňuje pripísať pozorovaným frekvenciám určité štrukturálne typy. Takýto rozbor bolo možné vykonať kompletne pri použití niektorých štandardov, napr. čistého nefluoreskujúceho alkánického oleja (Merck $n_D^{20} = 1,4822$), zmesi arómátov získaných selektívnou rafináciou olejového destilátu zo saratovskej ropy ($n_D^{20} = 1,571$), prípadne umele zoxydovaného oleja D a usadenín z kábelových olejov a motorových náft (z rakúskej neparafinickej ropy), vznikajúcich pri ich oxydácii.

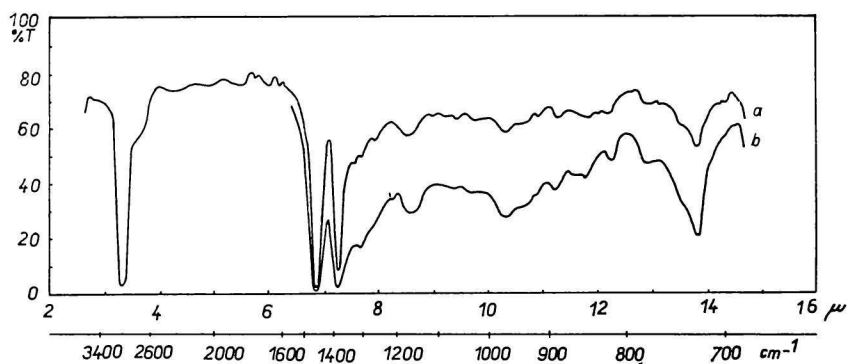
Pri rozbere komplexnej zmesi uhľovodíkov sa môžu okrem nerozvetvených a rozvetvených nasýtených uhľovodíkov alkánického typu očakávať cyklány, substituované jednojadrové a kondenzované aromatické uhľovodíky, prípadne rôzne kombinácie alkánov, cyklánov a arómátov.

Pozorované absorpčné spektrálne pásy a ich zmeny pri jednotlivých chromatografických frakciách (obr. 7 až 14) a štandardoch (obr. 15) sú zahrnuté



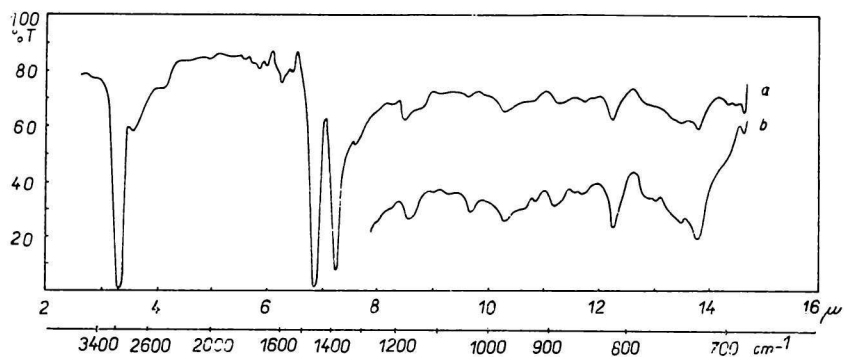
Obr. 7. Infračervené absorpčné spektrum pentánovej chromatografickej frakcie *d* z auto-distilátu gbelskej ropy. Hrúbka kvety 0,20 mm.

v prehľadnej schéme (tab. 1) spolu s typovým rozborom podľa bežných údajov literatúry. Relatívne zmeny v intenzite absorpčných pásov pri chromatografovaných vzorkách s postupnou eluáciou sú charakterizované šípkami v smere zosilňovania absorpcie.



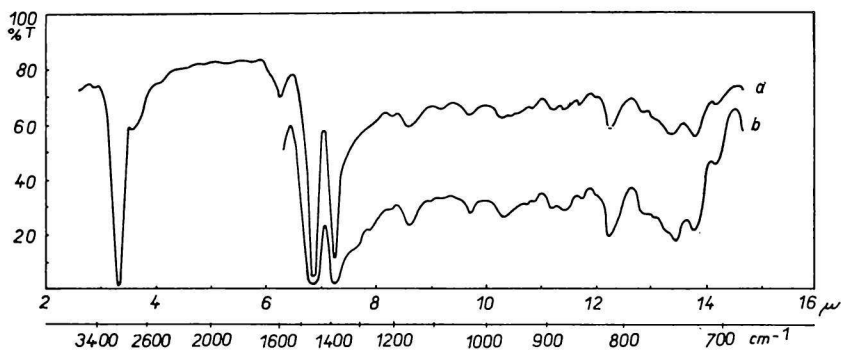
Obr. 8. Infračervené absorpčné spektrum pentánovej chromatografickej frakcie *e* z auto-destilátu gbelskej ropy.

a) kviveta 0,05 mm, *b*) kviveta 0,20 mm.



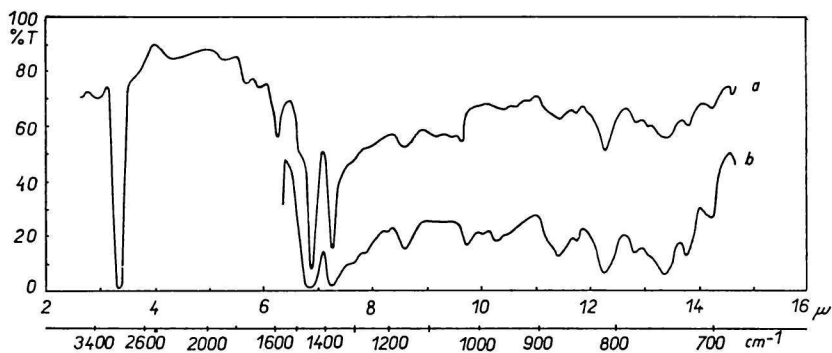
Obr. 9. Infračervené absorpčné spektrum pentánovej chromatografickej frakcie *g* z autodestilátu gbelskej ropy.

a) kviveta 0,05 mm, *b*) kviveta 0,20 mm.

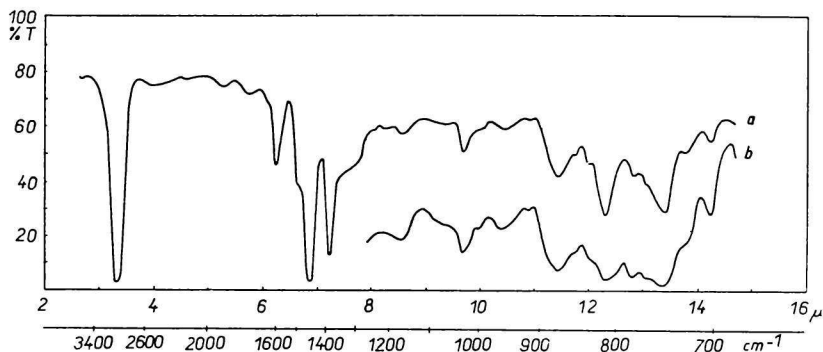


Obr. 10. Infračervené absorpčné spektrum pentánovej chromatografickej frakcie *g* z autodestilátu gbelskej ropy.

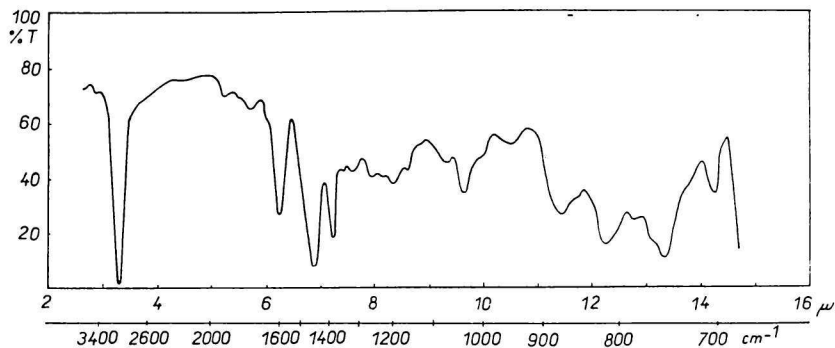
a) kviveta 0,05 mm, *b*) kviveta 0,20 mm.



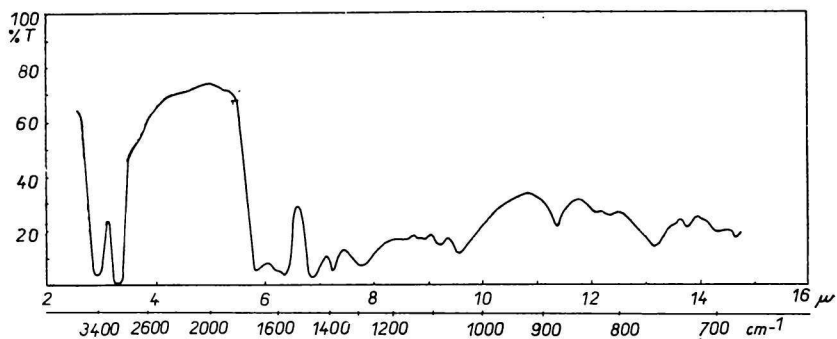
Obr. 11. Infračervené absorpčné spektrum pentánovej chromatografickej frakcie *h* z autodestilátu gbelskej ropy.
a) kyveta 0,05 mm, b) kyveta 0,20 mm.



Obr. 12. Infračervené absorpčné spektrum pentánovej chromatografickej frakcie *ch—o* z autodestilátu gbelskej ropy.
a) kyveta 0,05 mm, b) kyveta 0,20 mm.

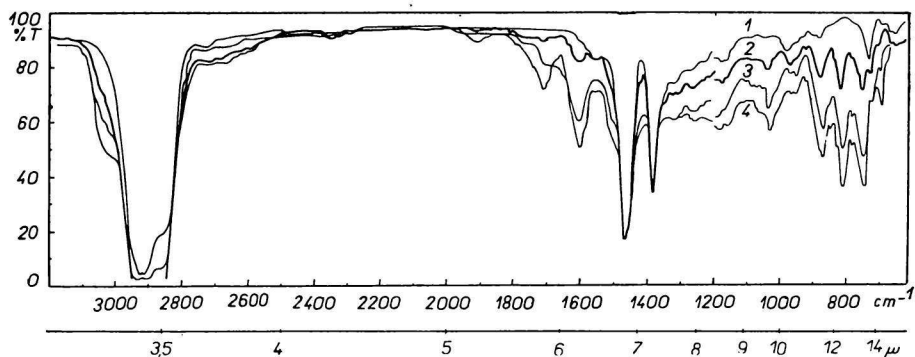


Obr. 13. Infračervené absorpčné spektrum pentánovej chromatografickej frakcie *p* z autodestilátu gbelskej ropy.
Hrúbka kyvety 0,05 mm.



Obr. 14. Infračervené absorpčné spektrum chromatografickej frakcie z alkoholického odparku.

Hrúbka kvety 0,05 mm.



Obr. 15. Infračervené absorpčné spektrum.

1. alkánický štandard, 2. kábelový olej D, 3. aromatické zvyšky získané selektívnou rafináciou saratovskej ropy, 4. aromatický odparok z poslednej benzénovej frakcie 3A (tuhý).

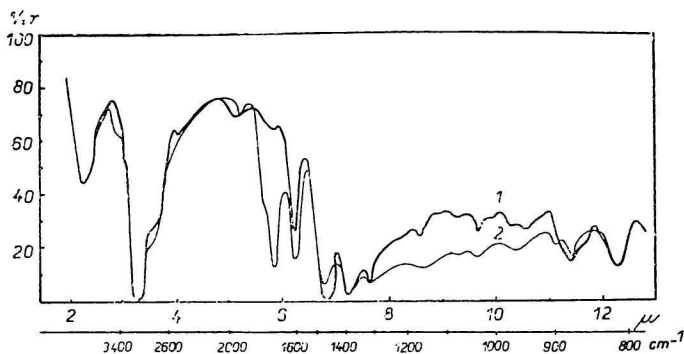
Koncentrácia vzoriek 33 % (v CS_2 v oblasti do 1200 cm^{-1} ; kvety: 0,111 mm, 0,060 mm); (v CCl_4 nad 1200 cm^{-1} ; kvety: 0,111 mm, 0,060 mm).

1. V oblasti 3510 cm^{-1} pozorujeme s postupným chromatografovaním mierny vzrast slabého pásu, ktorý sa stáva veľmi silným pri frakciách získaných z alkoholického odparku (pričom stred pásu sa posúva do oblasti 3390 cm^{-1}). Pri umelej oxydácii kábelového oleja D (obr. 16) sa objavuje nový pás (v okolí 3430 cm^{-1}), ktorý možno pozorovať aj v zmesi arómátov získaných pri selektívnej rafinácii olejov zo saratovskej ropy.

Markantný široký pás v oblasti $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, ktorý sa pozoruje v spektre usadenín z motorových náft a z oleja D, je v značnej miere skreslený veľkým rozptylom agregovaných častíc v usadeninách. Pásky v uvedenej spektrálnej

oblasti súvisia s valenčným kmitaním skupín O—H a teda s mierou obsahu kyslíka vo vzorke.

2. V oblasti 3040—2850 cm^{-1} sa pri všetkých vzorkách nachádza typický veľmi silný pás, spôsobený valenčným kmitaním skupín C—H (stretching, sym., asym.). Tento pás sa s pribúdaním arómatov prekrýva pásmom prislúchajúcim valenčným kmitaniam C—H skupín v aromatických jadrách (3100 až



Obr. 16. Infračervené spektrum kábelového oleja D.

1. vzorka pôvodná, 2. vzorka starnúca (600 hodín, 125 °C). Hrúbka kvety 0,1 mm.

3000 cm^{-1}), ktorý je už veľmi dobre pozorovateľný pri poslednej aromatickej frakcii (3A) a s menšou intenzitou pri zmesi arómatov zo saratovskej ropy.

3. V oblasti 2800 cm^{-1} je naznačený pás, súvisiaci so symetrickým valenčným kmitaním (stretching) skupín C—H. Intenzita tohto pásu v posledných petroléterových (pentánových), benzénových a alkoholických frakciách už výrazne klesá.

4. Významné zmeny sa pozorujú v oblasti 1750—1700 cm^{-1} , typickej pre karbonylové funkčné skupiny (ketóny, aldehydy, kyseliny). V petroléterových frakciách sa ich množstvo postupne mierne zvyšuje. Väčší vzrast je pozorovateľný v benzénovom odparke a veľmi markantný vzrast (1720 cm^{-1}) nastáva v alkoholickom odparke, kde sa zrejme zhromažďujú najpolárnejšie zoxydované podiely, resp. kyslíkaté látky. Tak isto tento veľmi silný typický pás charakterizuje umele zoxydované oleje a možno ho výhodne použiť pri kvantitatívnom sledovaní kinetiky oxydácie. Použitie tohto pásu nie je úplne jednoznačné, pokiaľ hodnotíme množstvo kyslíkatých látok, resp. malé oxydačné zmeny, keďže v zmesiach obsahujúcich arómaty sa v oblasti [5] 2000—1650 cm^{-1} vyskytujú slabé násobné a kombinačné pásy súvisiace s aromatickými štruktúrami (prevažne di-, tri-, tetra- a hexasubstituované deriváty). Pokiaľ sa pri kinetických hodnoteniach berú do ohľadu zmeny extinkcie pásu C=O, nemá uvedené prekrývanie vplyv na celkový charakter kinetických kriviek. Kmitanie karbonylových skupín pri arómatoch sa posúva do oblasti 1704 cm^{-1} ,

kým pri silne zoxydovaných typoch, t. j. v karboxylových skupinách je pás posunutý až k 1664 cm^{-1} .

5. Všetky monocyklické deriváty bez rozdielu sú charakterizované pásom v oblasti $1615\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$, zatiaľ čo polynukleárne aromatické uhľovodíky [6, 7, 8, 9, 10] majú tento pás v širšej oblasti $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Táto oblasť poskytuje teda možnosť sledovať sumárne celkový obsah arómatov, ktorý v jednotlivých chromatografických frakciách postupne vzrastá, pričom sa podstatne zvyšuje v benzénovom podiele, ako aj v posledných aromatických frakciách (3A) a v aromatickom extrakte saratovskej ropy. Pri alkoholickom podiele nebadáť ďalší vzrast spomenutého pása, čo naznačuje, že v tomto extrakte sa zhromažďujú kyslíkaté podiely frakcií, resp. zoxydované produkty predchádzajúcich frakcií. V usadeninách okrem pása 1650 cm^{-1} , ktorý zrejme prislúcha $\text{C}=\text{O}$ skupinám silne zoxydovaných zložiek, objavuje sa pás 1585 cm^{-1} , ktorý je ešte značne intenzívny a súvisí s aromatickými štruktúrami predovšetkým kondenzovaných typov.

6. V oblasti 1503 cm^{-1} sa vyskytuje ďalší typický pás, ktorý sa značne zvýrazní v posledných chromatografických frakciách, kde môžeme očakávať kondenzované jadrá, a to nielen polyaromatické, ale aj aromaticko-cyklá-nické.

7. Tri charakteristické pásy, ktoré súvisia s deformačným (bending) kmitaním skupín $\text{C}-\text{H}$ v cyklánoch ($1468\text{--}1452\text{ cm}^{-1}$) a v lineárnych metylénových reťazcoch, ako aj v rozvetvených alkánoch (1380 cm^{-1}), resp. s kývavým (wagging) kmitaním v metylénových reťazcoch (1305 cm^{-1}), sú veľmi intenzívne a s postupným chromatografovaním možno pozorovať len ich malý pokles pri posledných frakciách. Tieto pásy sú pozorovateľné i v spektrách usadenín. Cyklizácia metylénových reťazcov na šesťčlenný kruh vyvoláva malý, ale jasný posun pása z polohy 1468 do 1452 cm^{-1} , t. j. do blízkosti pása asymetrických deformačných $\text{C}-\text{H}$ kmitaní v metylových skupinách pri 1460 cm^{-1} . Pásy medzi $1475\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ sa vyskytujú aj vo vysoko rozvetvených reťazcoch cykloparafínov.

8. Absorpcia podmienená kolísavým kmitaním $\text{C}-\text{C}$ (rocking) v skupinách $\text{C}-\text{CH}_3$ pri 1170 cm^{-1} charakterizuje rozvetvené alkány. Mierne vzrastá najmä v benzénovom eluáte, čo by mohlo viesť k predpokladu, že v aromatických frakciách sú na aromatických jadrách naviazané bočné rozvetvené reťazce. V alkoholickom eluáte je už však dobre pozorovateľný pokles tohto pása za súčasného objavenia nových pásov pri $1280\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$, pravdepodobne prislúchajúcich aromatickým éterom a alkoholom, ktoré charakterizujú kyslíkaté komponenty ropy, resp. môžu byť oxydačnými produktmi uvedených typov.

9. V oblasti $1031\text{--}1026\text{ cm}^{-1}$ sa objavuje postupne rastúci pás, ktorý sa značne zosilní v benzénovom extrakte, zatiaľ čo v alkoholickom extrakte a v zoxydovanom oleji D ťažko ho zhodnotiť, keďže ho prekrýva široká ab-

sorpcia v oblasti $1360\text{--}920\text{ cm}^{-1}$, ktorá súvisí s kmitaním skupín C—O—C. V blízkosti uvedeného pásu pri $1010\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ mierne ubúda intenzita pásu, ktorý zrejme súvisí s kmitaním C—C v alkánoch a cyklánoch, zatiaľ čo pás pri 920 cm^{-1} (pozorovaný napr. pri alkylcyklobutáne) sa vyskytuje len v počiatočných petroléterových frakciách a vôbec sa nevyskytuje ani pri aromatickom podiele oleja zo saratovskej ropy a v usadeninách.

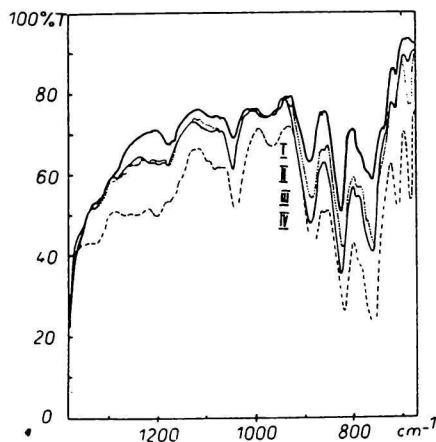
10. Okrem oblasti $730\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ (kolísavé kmitanie C—H pri alkánoch a cyklánoch) je celá spektrálna oblasť od 900 po 650 cm^{-1} charakteristická pre monocyklické a polykondenzované aromatické jadrá. V tejto oblasti sú aj najvýznamnejšie spektrálne zmeny, súvisiace s typickými zmenami štruktúry pri chromatografickom rozdelení. Všetky pásy v tejto oblasti vzrastajú s postupným chromatografovaním (po benzénovú eluát), avšak s rôznym priebehom pri jednotlivých frakciách.

Pásy súvisia s mimorovinnými (out-of-plane) deformačnými kmitaniami C—H väzieb, ktoré po substitúcii zostávajú na aromatickom jadre a charakterizujú povahu substitúcie [11—16]. Tieto kmitania sú ovplyvnené počtom substituentov a symetriou substitúcie, s čím súvisí posun absorpčných pásov z oblasti 690 cm^{-1} pri derivátoch monosubstituovaných a nesymetricky disubstituovaných do oblasti až 870 cm^{-1} pri symetricky disubstituovaných, trisubstituovaných, ako aj pri všetkých viacsubstituovaných aromatických štruktúrach [14, 15]. Z tohto hľadiska sa posúdili zmeny v uvedenej spektrálnej oblasti.

a) Spektrálna oblasť $894\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ sa s chromatografovaním takmer od začiatku postupne prehĺbuje, maximum dosahuje pri stredných petroléterových frakciách a je veľmi výrazná v prvých frakciách opätovného chromatografického rozdelenia benzénovej frakcie (obr. 17). V tejto oblasti pozorujeme prakticky štyri pásy. V okolí 894 cm^{-1} , ktorá je veľmi blízko k oblasti cykloparafínov, absorbujú pravdepodobne komplexné štruktúry aromaticko-cyklánické. V posledných frakciách je táto oblasť prekrytá pásom kondenzovaných jadier ($881\text{--}878\text{ cm}^{-1}$). Pás pri 870 cm^{-1} spočiatku mierne klesá, čo súvisí s poklesom alkánicko-cyklánických štruktúr, pri ďalších frakciách vzrastá v dôsledku prekrytia novým pásom, ktorý značne vzrastie v benzénovom eluáte, avšak už nie je jednoznačne identifikovateľný v posledných benzénových frakciách a v alkoholickom eluáte, keďže je maskovaný uvedeným intenzívnym pásom v okolí 880 cm^{-1} . V tejto oblasti [17] najčastejšie absorbujú trisubstituované (1,2,4), tetrasubstituované (1,2,4,6; 1,2,4,5) a pentasubstituované deriváty. V podstate možno v tejto oblasti predpokladať absorpcie aj systémov zložených z aromatických jadier a cyklánov, ktoré sa povahou svojich kmitaní zásadne nelíšia od uvedených viacsubstituovaných typov. Závery dosiahnuté na základe n-d-M metódy nevyklúčujú takéto komplexné systémy, ktoré zrejme v dôsledku zníženej polarizácie (pokiaľ nie sú zoxydované)

sa zachytávajú už v stredných chromatografických frakciách (petroléterových, pentánových). Blízky pás 785—774 cm^{-1} však súvisí so substituovanými aromatickými derivátmi (di-, nesym. tri-).

Najmarkantnejším pásom v celej tejto oblasti je pás pri 820—816 cm^{-1} , kde absorbujú takmer všetky viacsubstituované aromatické deriváty, ako aj komplexné aromaticko-cyklánické štruktúry. Tieto typy ako najmenej polárne sa zhromažďujú predovšetkým v stredných petroléterových frakciách; pokiaľ



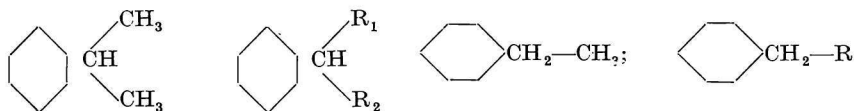
Obr. 17. Infračervené absorpčné spektrum frakcií získaných opätovným chromatografovaním benzénového odparku z autodeštilátu gbelskej ropy. 33 % roztok v CS_2 , hrúbka kviet 0,111 mm a 0,06 mm.

sú zoxydované, prechádzajú do prvých benzénových podielov. Uvedený pás možno teda výhodne použiť pre charakterizovanie celkového množstva aromaticko-cyklánických komplexov spolu s viacsubstituovanými benzénovými jadrami (v ďalšom pás „Arom. I“).

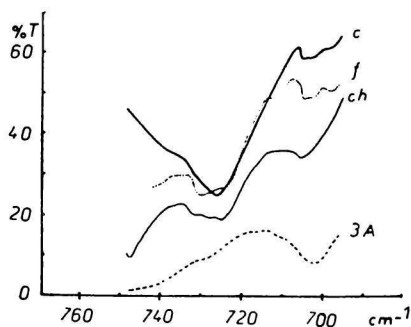
b) Pre kinetické zhodnotenie má základný význam pás so stredom pri 740 cm^{-1} , ktorý sa chromatografovaním posunuje do oblasti až 755 cm^{-1} . V tejto oblasti kmitajú takmer všetky substituované aromatické deriváty a kondenzované jadrá, ktorých vibráciu charakterizuje podstatne vyšší extinkčný koeficient, takže vo frakciách s prevažným množstvom kondenzovaných štruktúr je tento pás (v ďalšom „Arom. II“) mierou narastania množstva kondenzovaných aromatických jadier. I keď zložitost spektier nedovoľuje bezprostredné vzájomné rozlíšenie derivátov naftalénu a fenantrénu na jednej strane a antracénu na druhej strane, možno pás „Arom. II“ považovať za mieru množstva kondenzovaných jadier s alkánickými substituentmi. Naproti tomu kondenzovaným nesubstituovaným jadrám pripisujeme absorpciu pri 650 cm^{-1} , ktorá v benzénovom odparku (najmä v jeho posledných chromato-

grafických frakciách) prudko vzrastá a jeho intenzita v alkoholickom odparku je opäť znížená v dôsledku zániku týchto štruktúr oxidáciou. Ako sme uviedli, s kondenzovanými jadrami súvisí aj pás pri 881 cm^{-1} .

c) Monosubstituované benzénové jadrá typu



najčastejšie absorbujú v spektrálnej oblasti v okolí $763\text{--}758$ a $696\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. V tejto oblasti absorbujú *meta*-disubstituované benzénové deriváty a vicinálne symetricky trisubstituované aromatické jadrá. Okrem toho tu pozorujeme aj pásy monosubstituovaných kondenzovaných jadier s krátkymi substituentmi (napr. 3-metyl-1,2-benzantracén) [7, 10]. Nekondenzované fenylové skupiny predstavujú samostatne kmitajúcu jednotku [6]. V spektre sa teda objavujú pásy monosubstituovaných benzénových jadier aj v tomto prípade. Pás pri 703 cm^{-1} sa stáva výrazným predovšetkým v posledných aromatických benzénových frakciách, kde v zmysle výsledkov dosiahnutých metódou n-d-M [2] treba predpokladať viackruhové kondenzované typy. Keďže tieto frakcie sa vyznačujú vysokou polaritou, značnou citlivosťou voči oxidácii a tvorbou usadenín, nemôžeme uvedený pás pripisovať monosubstituovaným benzénovým derivátom. Pás pri 703 cm^{-1} , ktorý označíme ako „Arom. III“, charakterizuje potom prevažne kondenzované jadrá s krátkymi substituentmi, resp. kondenzované štruktúry s otvorene viazanými monosubstituovanými benzénovými jadrami (s možnosťou prítomnosti terciárneho uhlíka). Kinetické zhodnotenie sťažuje mierny posun od 696 po 704 cm^{-1} postupným chromatografovaním. Avšak podrobný rozbor tejto spektrálnej oblasti pri chromatografických frakciách autodeztilátu gbelskej ropy (obr. 18) ukázal, že uvedená

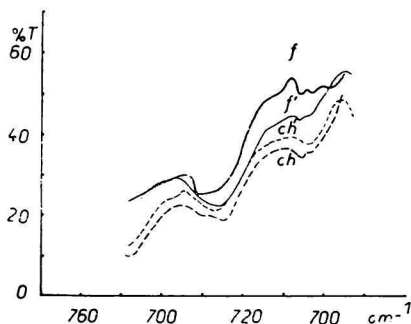


Obr. 18. Infračervené absorpčné spektrum. Petroléterové odparky z autodeztilátu gbelskej ropy *c, f, ch*; 25 % roztoky v CS_2 , kvveta $0,52\text{ mm}$.

spektrálna oblasť je tvorená superpozíciou aj viacerých pásov (predovšetkým prislúchajúcich asymetricky trisubstituovaným aromatickým derivátom), čo sa obzvlášť výrazne prejavuje pri posledných frakciách, za normálnej teploty už tuhých aromatických zvyškoch (3A). Tu sa objavuje nový pás pri $700\text{--}708\text{ cm}^{-1}$. Celá táto oblasť je čiastočne ovplyvnená kolísavými kmitaniami C—H alkánov s väčším počtom metylénových článkov (nad 4), ktoré pri posledných frakciách zrejme súvisia so substitúciou na aromatickom jadre.

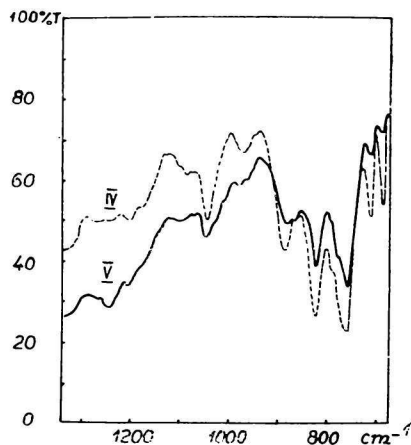
O možnosti ďalšieho spresnenia rozboru uhľovodíkových zmesí z hľadiska rozlíšenia aromatických štruktúr rozhodne kombinácia infračervenej, ultrafialovej a Ramanovej spektroskopie.

Na obr. 19 sú zachytené zmeny v uvedenej spektrálnej oblasti počas oxydácie. Zo spektier vidieť, že kým pri alkánickej frakcii (*f*) vzrast oxydačných



Obr. 19. Infračervené absorpčné spektrum petrolérových odparkov z autodestillátu gbelskej ropy.

f, *ch* — pred starnutím, *f'*, *ch'* — po starnutí (70 hodín, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, povrchový test); 25 % roztoky v CS_2 , kviveta $0,52\text{ mm}$.



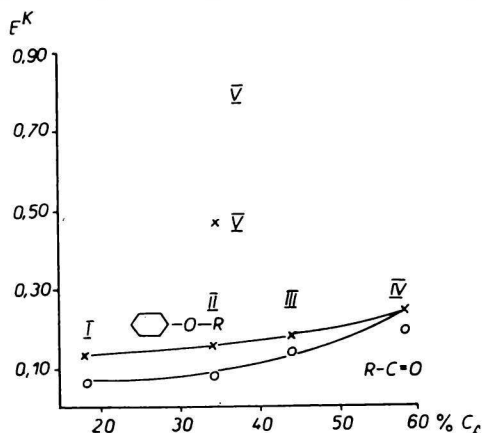
Obr. 20. Infračervené absorpčné spektrum poslednej aromatickej benzénovej frakcie V v porovnaní s frakciou IV

33 % roztoky v CS_2 , kvivety $0,111\text{ mm}$ a $0,06\text{ mm}$.

produktov (—C—O—C—) prekrýva pokles aromátov, pri silne aromatických frakciách (*ch*) je pokles pásov „Arom. III“ a „Arom. II“ už dobre pozorovateľný. Na základe sledovania zmeny intenzít aromatických pásov v alkoholickom eluáte a pri umelých oxydačných testoch sa zdá, že citlivosť diskutovaných aromatických štruktúr voči oxydácii je funkciou teploty a bude teda rôzna pri umelom teste, pri prirodzenom starnutí a pri technickej destilácii. Tieto štruktúrne typy sa stávajú značne citlivými voči oxydácii už pri vyšších teplotách, zatiaľ čo kondenzované jadrá, ako sa zdá, oxydujú sa už pri nižších teplotách.

11. Kolísavé kmitanie C—H v metylénových skupinách dlhších *n*-alkánických reťazcov spôsobuje absorpciu 720 cm^{-1} . Pri nižších alkánoch je tento pás posunutý k vyšším kmitočtom, kým od *n*-nonánu sa jeho poloha už nemení [18]. Tento posun možno s postupným chromatografovaním veľmi dobre pozorovať, čo súvisí s ubúdaním dlhších alkylových reťazcov, teda na benzénovom jadre zostávajú už len kratšie alkánické substituenty. Tento pás sme použili na informatívne ohodnotenie pomeru medzi celkovým množstvom aromatických a alkánických typov. V dôsledku značného vzájomného prekrývania susedných pásov možno kvalitatívnu analýzu vykonať iba metódou základnej čiary.

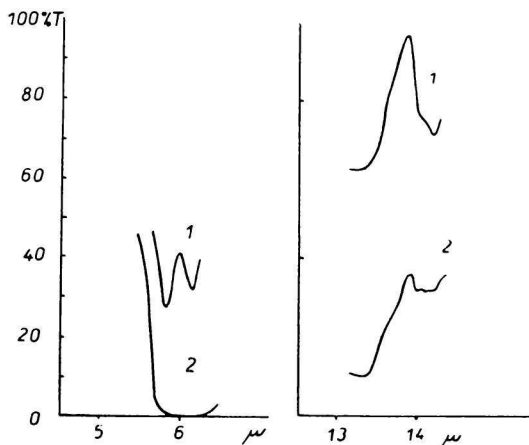
Posledné aromatické frakcie (V) získané z benzénového eluátu sú značne kyslíkaté (zoxydované), celkový obsah arómatov je zrejme nižší. Pri týchto frakciách je obzvlášť výrazný pás pri 1240 cm^{-1} (obr. 20), kde kmitajú aromatické jadrá obsahujúce kyslík, predovšetkým aromatické étery a alkoholy, ktoré teda tvoria prevažnú časť živých podielov. Postupné pribúdanie uvedených štruktúr v benzénovom eluáte je zrejme z obr. 21, kde je súčasne porovnané s pribúdaním množstva karbonylových skupín charakterizujúcich kyslíkaté, resp. zoxydované podiely, pričom v posledných frakciách vždy viacej prevažujú kyslíkaté látky, prípadne produkty oxydácie s karboxylovými skupinami. V benzénových eluátoch sa teda kyslíkaté (zoxydované) aromatické zložky postupne zhromažďujú podľa svojej polariry. Veľmi vysoká polarita týchto kyslíkatých živých podielov vedie k tvorbe usadenín počas starnutia. Infračervené absorpčné spektrum usadenín získaných z autodestillátu gbelskej ropy (obr. 22) dokazuje okrem ich vysokej zoxydovanosti aj



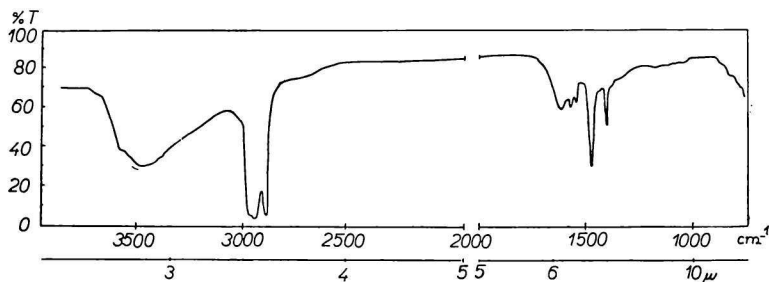
Obr. 21. Závislosť extinkcie karbonylov a aromatických éterov (korig.) od koncentráci aromatického uhlíka v jednotlivých benzénových chromatografických frakciách z autodestillátu gbelskej ropy.

určitý obsah aromatických podielov, v ktorých je relatívne menej štruktúr charakterizovaných pásmo „Arom. III“ Nepřítomnosť pásov charakterizujú-

cich alkánické štruktúry dokazuje úplné odstránenie alkánických substituentov. Spektrum usadenín získaných oxidáciou motorových náft je na obr. 23.



Obr. 22. Infračervené spektrum usadenín vzniknutých pri starnutí aromatických zmesí z kábelového oleja D, nanesených na platničku z NaCl (2) a v nujolovej paste (1).

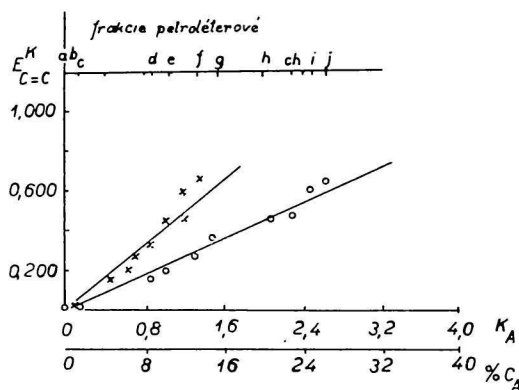


Obr. 23. Infračervené absorpčné spektrum usadenín z motorovej nafty. Pasta na KBr platničke.

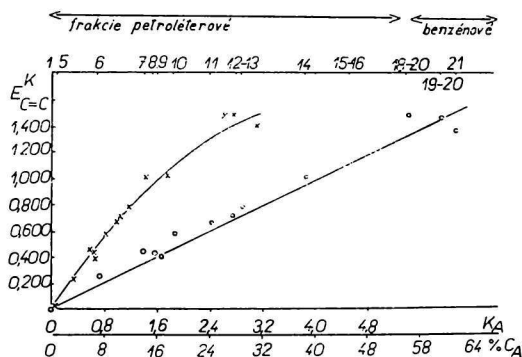
Diskusia

Pásky „Arom. III“ ($700-703\text{ cm}^{-1}$), „Arom. II“ ($740-750\text{ cm}^{-1}$), „Arom. I“ ($816-820\text{ cm}^{-1}$) a pás $720-725\text{ cm}^{-1}$ (alkány + cyklány) spolu s pásmom 1600 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$ konjugované, celkové aromáty) sa použili na kvalitatívne zhodnotenie zloženia olejov a ich jednotlivých chromatografických frakcií. Výsledky takejto spektrálnej analýzy sa porovnávali s výsledkami získanými metódou n-d-M, pričom sa sledovala závislosť extinkcie absorpčných pásov od koncentrácie aromatických uhlíkov ($\% C_A$), od počtu aromatických kruhov (K_A) a od indexu lomu.

Pokiaľ extinkcia pásu 1600 cm^{-1} prislúchajúceho konjugovaným dvojitým väzbám vyjadruje iba koncentráciu dvojitých väzieb v aromatických cykloch, bude jej závislosť od koncentrácie aromatického uhlíka, stanovenej metódou n-d-M, lineárna. Tento predpoklad sa plne potvrdil, ako je zrejmé z obr. 24 a 25, ktoré vyjadrujú závislosť extinkcie uvedeného pásu, charakterizujúceho



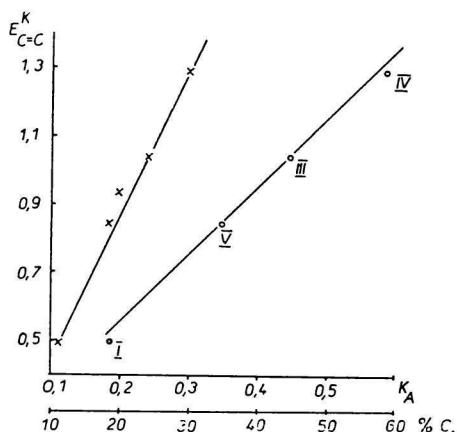
Obr. 24. Závislosť extinkcie pásu konjugovaných skupín $C=C$ od množstva aromatických kruhov a aromatického uhlíka v petroléterových frakciách autodestilátu gbelskej ropy.



Obr. 25. Závislosť extinkcie pásu konjugovaných skupín $C=C$ od množstva aromatických kruhov a aromatického uhlíka v petroléterových a benzénových frakciách strojového destilátu gbelskej ropy.

celkové množstvo všetkých arómatov (nezávisle od ich typu), od koncentrácie aromatických uhlíkov, resp. od počtu aromatických kruhov, stanoveneho metódou n-d-M (nad 50 % C_A metódou podľa Hazelwooda [2]). Zatiaľ čo závislosť od % C_A pri rozličných chromatografických frakciách je lineárna pre autodestilát i pre strojový destilát (starnúce pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 150 hodín, obje-

mový test), závislosť od K_A je lineárna len po stredné petroléterové frakcie (% C_A 20 %). Po dosiahnutí tejto hranice sa závislosť zakrivuje, čo je zrejme spôsobené zvyšovaním podielu kondenzovaných aromatických typov s postupujúcou eluáciou. V jednotlivých chromatografických frakciách benzénového eluátu (obr. 26) celkové množstvo arómatov rastie už úmerne s počtom aromatických cyklov.

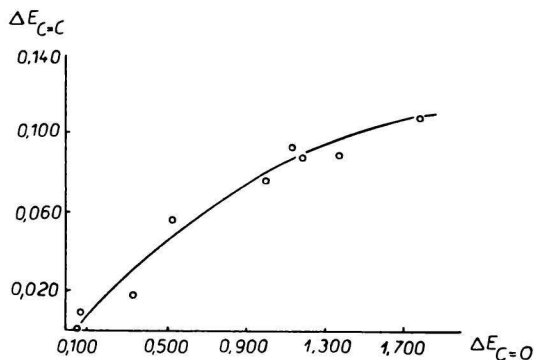


Obr. 26. Závislosť extinkcie pásu konjugovaných skupín C=C od množstva aromatických kruhov a aromatického uhlíka v benzénových frakciách autodestilátu gbeľskej ropy.

Závislosti extinkcie pásu konjugovaných dvojitých väzieb od koncentrácie aromatických uhlíkov sú pri obidvoch rozdielnych vzorkách prakticky totožné, čo potvrdzuje vyslovený predpoklad, že extinkcia pásu 1600 cm^{-1} vyjadruje celkové množstvo aromaticky viazaných uhlíkov. Infračervenú spektroskopickú metódu možno teda použiť na rýchle stanovenie aromatického uhlíka s použitím extinkčného koeficienta. Pre študovaný autodestilát je jeho hodnota $k = 0,43\text{ g \%}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, pre strojový destilát $k = 0,48\text{ g \%}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Tento malý rozdiel je zrejme spôsobený rozdielnou priemernou hodnotou molekulovej váhy obidvoch vzoriek, v dôsledku čoho nie je rovnaký počet aromatických uhlíkov na celkový počet atómov v molekule, a teda v prípade vyšších koncentrácií treba pri vyjadrení Lambert—Beerovho zákona použiť gramátomový zlomok. Pokiaľ je známy priebeh závislosti $E_{C=C}$ od K_A pri danej vzorke, možno zo spektrálnych údajov posúdiť, ktoré chromatografické frakcie sa už postupne obohacujú kondenzovanými systémami (odchýlka od linearity).

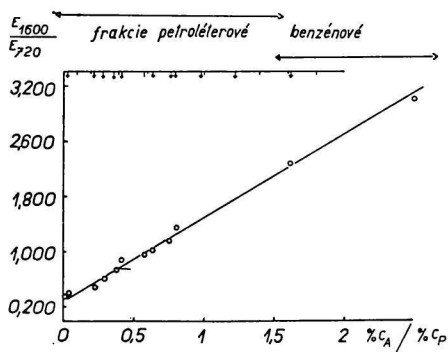
Okrem obvyklých korekcií (rozptyl na kvete, spektrálne pozadie, rozpúšťadlo) treba pri výpočte extinkcie vziať do úvahy prekrývanie blízkym pásmom prislúchajúcim karbonylovým skupinám (stred 1720 cm^{-1}), ktoré obzvlášť ovplyvňuje výsledky pri vzorkách s väčším obsahom kyslíkatých (zoxydova-

ných) podielov. Korekčný graf (obr. 27) závislosti extinkcie pri 1600 cm^{-1} od extinkcie pri 1720 cm^{-1} možno zostrojiť podľa absorpčných spektier postupne oxydovaného alkánického štandardu.



Obr. 27. Korekčný graf závislosti vzrastu extinkcie pásu konjugovaných väzieb $C=C$ od vzrastu extinkcie pásu karbonylových skupín.
Alkánický štandard v 25 % roztoku v CCl_4 ; kvyeta 0,52 mm.

Pokiaľ ide o určovanie množstva alkánických podielov, mohol by sa na to použiť jedine pás 720 cm^{-1} , avšak s postupným pribúdaním arómátov je jeho počiatočný klesajúci priebeh skreslený stúpajúcou tendenciou susedných pásov prislúchajúcich arómatom, čo obmedzuje jeho aplikovateľnosť. K určitému informatívnemu výsledku vedie použitie závislosti pomeru $E_{C=C_{\text{konj.}}}/E_{720}$ od pomeru koncentrácie arómatického (% C_A) a alkánického uhlíka (% C_P) (obr. 28). Aj tu však je použitie tejto závislosti obmedzené na prvé frakcie

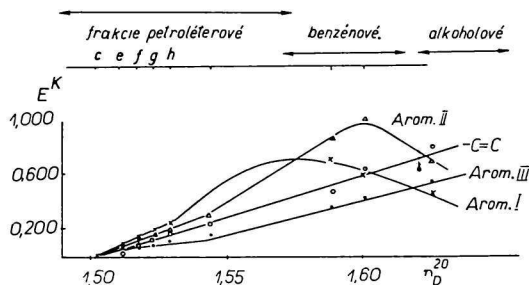


Obr. 28. Závislosť pomeru extinkcie pásu pri 1600 cm^{-1} a pásu pri 720 cm^{-1} od pomeru koncentrácie arómatického a alkánického uhlíka v petroléterových a benzénových frakciách strojového destilátu gblskej ropy.

s nižším množstvom arómátov, keďže korekcia na prekrytie pásmi aromatických skupín ďalších frakcií je značná a ťažko stanoviteľná.

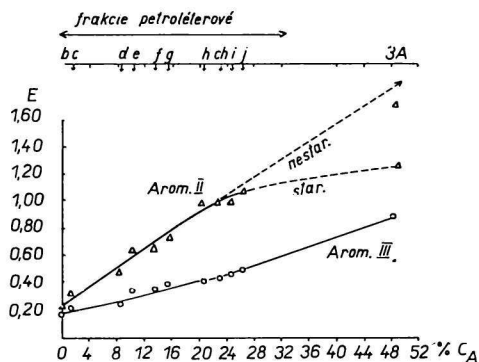
Ostáva otvoreným problémom, akým podielom sú zastúpené jednotlivé aromatické štruktúrne typy v chromatografických frakciách. Riešenie tohto problému bude mať zásadný význam, ako to v ďalších prácach ukážeme, pri štúdiu kinetiky oxidácie v kvapalných uhľovodíkových zmesiach a pri posúdení elektrických vlastností produktov oxidácie. Za týmto účelom sme sledovali extinkcie pásov „Arom. III“, „Arom. II“ a „Arom. I“ a celkové množstvo arómátov vyjadrené extinkciou konjugovaných väzieb $C=C$ v závislosti od jednotlivých chromatografických frakcií, charakterizovaných koncentráciou aromatického uhlíka alebo indexom lomu, a to pri pôvodných i zostarnutých vzorkách.

Množstvo rozdielnych typov aromatických štruktúr s postupným chromatografovaním vzrastá, pričom tento vzrast má odlišný charakter (obr. 29). Štruk-



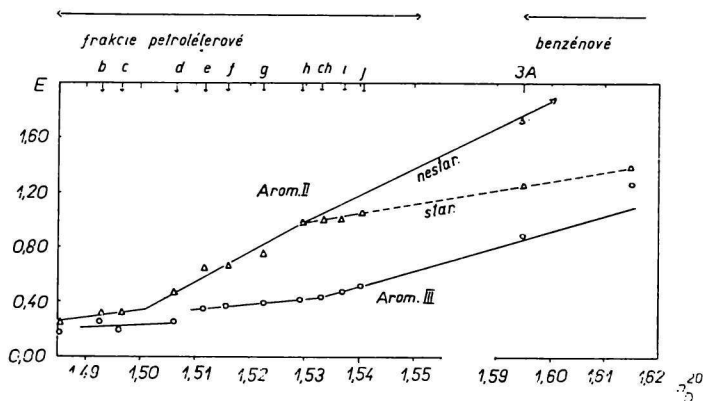
Obr. 29. Závislosť extinkcie jednotlivých charakteristických aromatických pásov od indexu lomu jednotlivých chromatografických frakcií autodestillátu gbelskej ropy.

túry vyjadrené pásom „Arom. I“ v prvých frakciách s koncentráciou aromatického uhlíka pribúdajú takmer lineárne, v stredných frakciách petroléterových (pentánových) tieto štruktúry prevažujú, avšak v benzénových podieloch už postupne ich množstvo klesá. Na rozdiel od tohto priebehu množstvo štruktúr charakterizovaných pásom „Arom. II“ vzrastie v posledných petroléterových (pentánových) podieloch a postupne dosahuje maximum v benzénových frakciách. V poslednom benzénovom podiele (V) rovnako ako v alkoholickom eluáte množstvo týchto štruktúr značne klesne. Obsah štruktúr vyjadrených pásom „Arom. III“ sa začína zúčastňovať na celkovom aromatickom uhlíku od posledných pentánových odparkov, lineárne pribúda ich množstvo v benzénových frakciách, a to aj pri podieloch, kde už typ „Arom. II“ klesá. Prakticky podobný charakter má priebeh týchto závislostí aj pri vzorkách jednotlivých frakcií autodestillátu, starnúcich rovnaký čas (obr. 30), pričom sa v závislos-



Obr. 30. Závislosť extinkcie pásov 700 cm^{-1} („Arom. III“) a 740 cm^{-1} („Arom. II“) od koncentrácie aromatického uhlíka pri jednotlivých chromatografických frakciách autodeštilátu gblskej ropy.

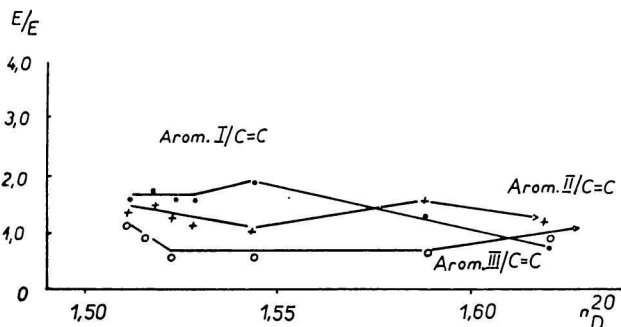
tiach výrazne prejaví pokles štruktúr „Arom. II“ a „Arom. III“ v dôsledku oxydácie. Zmeny absorpčných pásov v závislosti od indexu lomu jednotlivých frakcií sa pochopiteľne začínajú prejavovať iba počnúc frakciami už aromatickej povahy (obr. 31).



Obr. 31. Závislosť extinkcie pásov 700 cm^{-1} („Arom. III“) a 740 cm^{-1} („Arom. II“) od indexu lomu jednotlivých chromatografických frakcií autodeštilátu gblskej ropy. Vzorky starnúce 150 hodín, pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, hĺbkový test. 25 % roztoky v CS_2 , kviveta $0,52\text{ mm}$.

Celkový charakter priebehu chromatografického rozdeľovania minerálneho oleja na silikagély výraznejšie vynikne, ak sledujeme závislosť pomeru množstva rozličných aromatických typov k celkovému množstvu arómátov (vyjadreného podielom $E_{\text{Arom. III}}/E_{C=C}$, $E_{\text{Arom. II}}/E_{C=C}$, resp. $E_{\text{Arom. I}}/E_{C=C}$) od indexu lomu jednotlivých frakcií (obr. 32). Priebeh závislosti jasne nazna-

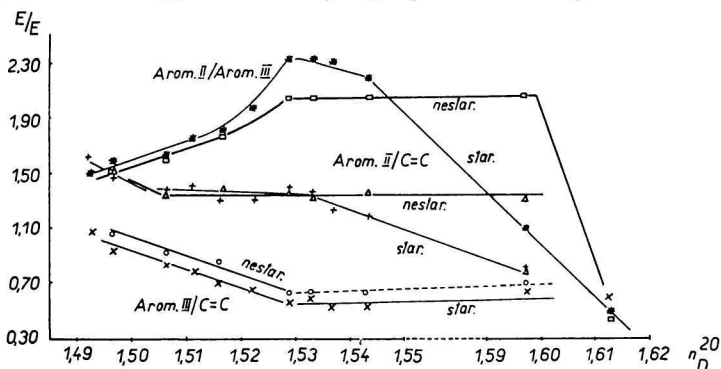
čuje, že kombinované aromaticko-cyklánické a viacsťstituované aromatické typy (obsahujúce prevažne symetricky sťstituované benzénové jadrá) prevládajú v prvých a najmä v sťredných aromatických frakciách, zatiaľ čo kondenzované sťruktúry s krátkymi alkánickými sťstituentsmi, resp. otvorené sťruktúry so sťstituovanými benzénovými jadrami sa koncentrujú v ďalších frakciách (predovšetkým v posledných benzénových frakciách).



Obr. 32. Pomer extinkcií pásov „Arom. I“/C=C konjug., „Arom. II“/C=C konjug. a „Arom. III“/C=C konjug. v závislosti od indexu lomu jednotlivých chromatografických frakcií autodeštilátu gbelskej ropy. 25 % v CHCl_3 a CS_2 , kvveta 0,52 mm.

Viacsťstituované kondenzované jadrá s dlhšími alkánickými sťstituentsmi, ktoré v prevažnej miere určujú zmeny absorpčného pásu „Arom. II“, vyskytujú sa vo väčšom množstve, a to počnúc poslednými petroléterovými frakciami, a prevažujú v prvých benzénových frakciách.

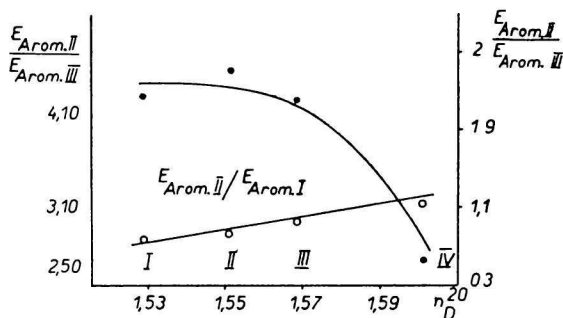
Pomer extinkcií pásov „Arom. II“ a „Arom. III“ dosahuje teda maximum pri sťredných frakciách, je konštantný v prvých benzénových frakciách a prud-



Obr. 33. Závislosť pomeru extinkcií pásov „Arom. II“/„Arom. III“, pomeru extinkcií „Arom. II“/celkové množstvo arómátov (C=C konjug.) a pomeru extinkcií „Arom. III“/celkové množstvo arómátov od indexu lomu jednotlivých chromatografických frakcií autodeštilátu gbelskej ropy.

Vzorky sťarnúce 150 hodín, pri 120°C , hĺbkový test. 25 % roztoky v CHCl_3 , kvveta 0,52 mm.

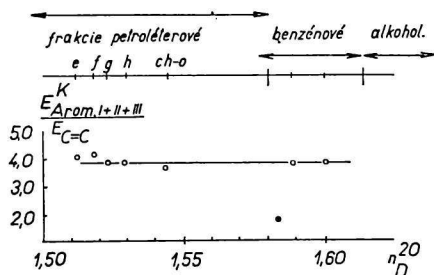
ko klesne pri posledných benzénových podieloch (obr. 33 a 34). Pomer „Arom. II“ a „Arom. I“ v benzénových odparkoch trvale vzrastá (obr. 34). Uvedené vzťahy názorne vystihujú bilanciu medzi tromi typmi aromatických derivát-



Obr. 34. Pomer extinkcií aromatických pásov „Arom. II“/„Arom. III“ a „Arom. II“/„Arom. I“ v závislosti od indexu lomu benzénových chromatografických frakcií strojového destilátu gblskej ropy.

33 % roztoky v CS_2 , kvety 0,111 mm a 0,06 mm.

to v pri rozličných frakciách. Pomer súčtu extinkcií „Arom. III“ „Arom. II“ a „Arom. I“ k celkovému množstvu arómátov, vyjmúc celkom prvé a posledné frakcie, je konštantný (obr. 35), čo je dôkazom toho, že vypracovaný spektrálny



Obr. 35. Závislosť pomeru súčtu extinkcie jednotlivých typických aromatických pásov („Arom. I“, „Arom. II“, „Arom. III“) k celkovému množstvu arómátov, vyjadrenému extinkciou pásu konjugovaných dvojitych väzieb, od indexu lomu jednotlivých chromatografických frakcií autodestilátu gblskej ropy.

spôsob dobre vyjadruje celkové rozloženie arómátov. Čo do obsahu aromatického uhlíka sa posledné (petroléterové, pentánové) eluáty prekrývajú s prvými benzénovými frakciami a posledné benzénové eluáty s prvým alkoholickým eluátom. I keď vzájomný pomer rozličných aromatických typov sa v týchto krajných frakciách v podstate nezmení, zásadný rozdiel je v tom, že v benzénovom eluáte sa zhromažďujú postupne viac a viac zoxydované kyslíkaté

štruktúry, ktoré nakoniec prudko vzrastú v alkoholickom podiele. V dôsledku oxydácie, resp. zmeny polarity aromatických štruktúr zmení sa poradie zachytávania na adsorbente pri chromatografovaní a teda spektrum rozdelenia nezoxydovaných arómátov je prekryté spektrom zoxydovaných podielov.

Ako vidieť z obr. 33, pomer $E_{\text{Arom. III}}/E_{\text{C=C}}$ je pri zostarnutých vzorkách vždy oniečo menší než pri nezostarnutých, pomer $E_{\text{Arom. II}}/E_{\text{C=C}}$ pri posledných frakciách už prudko klesá, v dôsledku čoho klesá i pomer „Arom. II“ a „Arom. III“. Obidve štruktúry sú značne citlivé voči oxydácii. Ktorý z obidvoch typov je citlivejší, ukáže iba ďalšie kinetické štúdium. Rozbor je sťažený tým, že v oblasti „Arom. II“ absorbujú takmer všetky aromatické štruktúry, i keď nie tak výrazne ako substituované kondenzované jadrá. V každom prípade však pokles štruktúr typu „Arom. II“ oxydáciou je veľmi výrazný.

Na základe prediskutovaného typového rozboru možno posúdiť aj procesy pri rafinácii minerálnych olejov aktívnymi hlinkami, keďže sa tu postupne odstraňujú kyslíkaté látky, resp. oxydačné produkty aromatických typov v poradí „Arom. III“, „Arom. II“, „Arom. I“, resp. samotné aromatické deriváty v uvedenom poradí. Pri rafinačných postupoch nie je teda prakticky možné odstrániť všetky zoxydované produkty (kyslíkaté látky) bez toho, že by sa neodstraňovali súčasne i polárne nezoxydované arómáty. V dôsledku toho vlastností oleja sú veľmi citlivou funkciou rafinačného postupu, na čo osobitne poukážeme pri kinetickom štúdiu. Typový rozbor usadenín na základe spektrálnych údajov ukazuje, že ide o vysoko zoxydované produkty so zvyškami kondenzovaných benzénových jadier, ktorých alkánické substituenty už boli natoľko odbúrané, že tieto systémy sa v dôsledku značnej polarít nemohli udržať v alkánickom nepolárnom prostredí, postupne koagulujú a sedimentujú.

Súhrn

Korelácia výsledkov kvalitatívneho štúdia minerálnych olejov z domácich rôp, ich destilačných a chromatografických frakcií, dosiahnutých metódou infračervenej absorpčnej spektroskopie a metódou n-d-M, viedla k vypracovaniu postupu, ktorý umožňuje hlbší typový štruktúrny rozbor zmesi uhľovodíkov. Tentó spôsob umožnil posúdiť zastúpenie hlavných typov aromatických štruktúr pri chromatografickom rozdeľovaní vzhľadom na celkové množstvo aromatického uhlíka. Možno navzájom rozlíšiť tieto typy:

a) viacsubstituované aromatické deriváty s dlhšími alkánickými substituentmi (monocyklické) spolu s kombinovanými aromaticko-cyklánickými štruktúrami;

b) viacsubstituované kondenzované aromatické štruktúry s dlhšími alkánickými substituentmi;

e) kondenzované štruktúry s krátkymi alkánickými substituentmi (monosubstituované) a kondenzované štruktúry s otvorene viazanými monosubstituovanými benzénovými jadrami.

Tieto typy sa v dôsledku svojej odlišnej polarítu eluujú pri chromatografovaní na silikagéle v uvedenom poradí. Štúdium zmien pri oxydácii ukázalo, že v uhlovodíkových zmesiach je citlivosť voči oxydácii najväčšia pri kondenzovaných štruktúrach a najmenšia pri viacsubstituovaných arómatoch, resp. kombinovaných aromaticko-cyklánických typoch.

Zoxydované štruktúry prekrývajú chromatografické spektrum rozdelenia nezoxydovaných arómátov. K tvorbe usadenín vedie zvýšená polarita zoxydovaných arómátov, ktoré sa po odbúraní alkánických substituentov vyzrážajú z nepolárneho prostredia.

Podrobná kvalitatívna analýza infračervených spektier je zhrnutá v prehľadnej schéme, ktorá umožňuje uskutočniť rýchlu orientačnú štruktúrnú analýzu v dobrej zhode s metódou n-d-M, sledovať priebeh chromatografického rozdelenia, rafinačných postupov a zmien v pomernom zastúpení arómátov pri destilácii. Z uvedeného hľadiska sa študovali domáce ropy, ich destilačné frakcie, predovšetkým zložky kábelových olejov, transformátorové oleje a motorové nafty.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ (III) КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

АЛЕКСАНДР ТКАЧ

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института, Лаборатория физической химии макромолекул и углеводов в Братиславе

Выводы

Сопоставление результатов качественного изучения минеральных масел из нефтей отечественного происхождения, их дистилляционных продуктов и хроматографических фракций, выполненного путем инфракрасной спектроскопии и по методу n-d-M, привело к разработке приёма, делающего возможным более глубокий структурный анализ смеси углеводов. Этим путем возможна оценка доли отдельных главных типов ароматических структур в отношении к общему количеству ароматического углерода при хроматографическом разделении. Таким образом возможно взаимно различать следующие типы:

а) многозамещенные ароматические производные с длинными алкиловыми заместителями (моноциклические) вместе с комбинированными ароматическо-цикланическими структурами;

б) конденсированные ароматические структуры многозамещенные с длинными алкиловыми заместителями;

в) конденсированные структуры с короткими алкиловыми заместителями (однозамещенные) и конденсированные структуры связанные через открытую цепь с однозамещенными бензольными ядрами.

Эти типы вследствие различной полярности элюируются при хроматографическом разделении на силикагеле в упомянутом порядке. Изучение изменений в течении окисле-

ния показало, что в смесях углеводородов к окислению более всего чувствительны конденсированные структуры и меньше всего многозамещенные ароматические, а также комбинированные ароматическо-циклические типы.

Структуры содержащие кислород (окисленные структуры) налагаются на хроматографический спектр разделения бескислородных ароматических веществ. Повышенная полярность окисленных ароматических структур осаждающихся из неполярной среды и приводит к образованию осадков.

Результаты подробного качественного анализа инфракрасных спектров резюмированы в наглядной таблице, позволяющей быстрый ориентировочный структурный анализ в хорошем согласии с методом n-d-M, наблюдение за ходом хроматографического разделения процессов рафинирования и изменений в относительном содержании ароматических соединений в течении перегонки. С этой точки зрения исследованы нефть отечественного происхождения, фракции ее перегонки, а прежде всего компоненты кабельных масел, трансформаторных масел и дизельных топлив.

Поступило в редакцию 30. 12. 1958 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER ÖLFRAKTIONEN AUS ROHÖL (III) QUALITATIVE ANALYSE MITTELS DER METHODE DER INFRAROTSPEKTROSKOPIE

ALEXANDER TKÁČ

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Wissenschaftliches Institut für physikalische Chemie von Makromolekülen und Kohlenwasserstoffen in Bratislava

Zusammenfassung

Die Korrelation der Ergebnisse des quantitativen Studiums von Mineralölen aus einheimischem Rohöl, ihrer Destillations- und chromatographischen Fraktionen, welche mittels der Methode der Infrarotabsorptionsspektroskopie und der Methode n-d-M erhalten wurden, führte zur Ausarbeitung eines Verfahrens, welches eine tiefere typengemäße strukturelle Analyse eines Gemischs von Kohlenwasserstoffen gestattet. Dieses Verfahren ermöglicht die Beurteilung des Vorhandenseins der Haupttypen aromatischer Strukturen bei der chromatographischen Trennung im Hinblick auf die Gesamtmenge an aromatischem Kohlenstoff. Man vermag damit folgende Typen voneinander zu unterscheiden:

- a) mehrfachsubstituierte aromatische Derivate mit längeren alkanischen Substituenten (monocyclische) gemeinsam mit kombinierten aromatisch-cyclischen Strukturen;
- b) kondensierte aromatische Strukturen, mehrfachsubstituierte mit längeren alkanischen Substituenten;
- c) kondensierte Strukturen mit kurzen alkanischen Substituenten (monosubstituierte) und kondensierte Strukturen mit offen gebundenen monosubstituierten Benzolkernen.

Infolge ihrer unterschiedlichen Polarität werden diese Typen beim Chromatographieren auf Silikagel in der angeführten Reihenfolge eluiert. Das Studium der Änderungen bei der Oxydation zeigte, dass in Kohlenwasserstoffgemischen die Empfindlichkeit gegenüber der Oxydation bei den kondensierten Strukturen am grössten ist, während diese bei mehrfachsubstituierten Aromaten bzw. bei kombinierten aromatisch-cyclischen Typen am geringsten ist.

Die oxydierten Strukturen überdecken das chromatographische Spektrum der Trennung nichtoxydierter Aromaten. Zur Bildung von Niederschlägen führt die erhöhte Polarität der oxydierten Aromaten, welche nach dem Abbau der alkanischen Substituenten aus dem nichtpolaren Medium ausfallen.

Eine ausführliche qualitative Analyse der infraroten Spektren wird in einem Übersichtsschema zusammengefasst, welches eine rasche orientierende Strukturanalyse in guter Übereinstimmung mit der Methode n-d-M, ferner auch eine Untersuchung des Verlaufs der chromatographischen Trennung, der Raffinationsprozesse und der Änderungen im verhältnismässigen Vertretensein von Aromaten bei der Destillation durchzuführen ermöglicht. Aus dem angeführten Gesichtspunkt wurden inländische Rohöle, deren Destillationsfraktionen, vor allem die Komponenten der Kabelöle, Transformatorenöle und Motorennaphthas einem Studium unterzogen.

In die Redaktion eingelangt den 30. 12. 1958

LITERATÚRA

1. Pallo V., Prokeš J., Chem. zvesti (v tlači). — 2. Kellö V., Tkáč A., Pallo V., Chem. zvesti 13, 265 (1959). — 3. Tkáč A., Kellö V., Chem. zvesti 8, 512 (1954). — 4. Fred M., Putscher R., Anal. Chem. 21, 900 (1949). — 5. Young C. W., Du Vall R. B., Wright N., Anal. Chem. 23, 709 (1951). — 6. Thompson H. W., Vago E. E., Cornfield M. C., Orr S. F. D., J. Chem. Soc. 1950, 214. — 7. Orr S. F. D., Thompson H. W., J. Chem. Soc. 1950, 218. — 8. Cannon C. G., Sutherland G. B. B. M., Spectrochim. Acta 4, 373 (1951). — 9. Broomfield M., J. Inst. Petrol. 38, 424 (1952). — 10. Dannenberg H., Schiedt U., Steidle W., Z. Naturforsch., Pt. b. 8, 269 (1953). — 11. Lecomte J., C. Acad. R. Sci. (Paris) 204, 1186 (1937); 206, 1568 (1938). — 12. Whiffen D. H., Thompson H. W., J. Chem. Soc. 1945, 268. — 13. Cole A. R. H., Thompson H. W., Trans Faraday Soc. 46, 103 (1950). — 14. McMurry H. L., Thornton V., Anal. Chem. 24, 318 (1952). — 15. McCaulay, Lien A. P., Launer P. J., J. Am. Chem. Soc. 76, 2354 (1954). — 16. Fox J. J., Martin A. E., Proc. Roy. Soc. (London) A 167, 257 (1938). — 17. Sheppard N., Simpson D. N., Quart. Rev. Chem. Soc. (London) 7, 19 (1953). — 18. Brown J. K., Sheppard N., Simpson D. M., Trans. Roy. Soc. (London) A 247, 35 (1954).

Došlo do redakcie 30. 12. 1958

Adresa autora:

Doc. dr. inž. Alexander Tkáč, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.