

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM OLEJOVÝCH FRAKCIÍ Z ROPY (I) METODIKA A EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

V. KELLÖ, V. PALLO, A. TKÁČ

Vedecký ústav fyzikálnej chémie makromolekúl a uhľovodíkov pri Katedre fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Na štúdium vzťahov medzi štruktúrou, zložením a vlastnosťami minerálnych olejov sa trvale sústreďuje pozornosť teoretického základného výskumu v celosvetovom meradle. Zatiaľ čo technológia sa obmedzuje na použitie veľmi zložitých systémov uhľovodíkov izolovaných z prírodných rôp, v základnom výskume sa študujú prevažne vlastnosti rozličných frakcií minerálnych olejov na pomerne jednoduchých modelových látkach, čo zrejme obmedzuje vypracovanie všeobecnej teórie. Okrem toho, podľa použitia jednotlivých druhov olejov, v technickej praxi pristupuje rad ďalších špecifických otázok. Napríklad v prípade elektroizolačných olejov je kľúčovým problémom zistenie vzťahov medzi štruktúrou, kinetickou stabilitou a elektroizolačnými vlastnosťami pri rôznych podmienkach.

Aj keď v tejto sérii prác sa venuje prvoradá pozornosť predovšetkým minerálnym olejom z domácich rôp, výsledky štúdia sa zrejme neobmedzujú iba na jeden druh suroviny, ale v určitých medziach majú všeobecnú platnosť.

Elektroizolačné oleje možno v určitom zmysle považovať za najcitlivejšie. V rafinárskej výrobe vyžadujú teda mimoriadne veľkú starostlivosť pri úprave. Už nepatrné množstvá vlhkosti, kyslé zvyšky po rafinácii, kovové mydlá, stopy kyslíkatých, dusíkatých a sírnych zlúčenín, ktoré sa často ešte bežnými analytickými metódami nedajú pozorovať, môžu zapríčiniť, že sa surovina stáva nespôsobilou pre použitie v elektrotechnike.

Na vlastnosti elektroizolačných olejov má mimoriadny vplyv aj ich zloženie, t. j. vzájomný pomer jednotlivých uhľovodíkových štruktúrnych typov. Ťažkosti z toho vyplývajúce sa obzvlášť prejavujú pri ťažších frakciách, v ktorých sa množstvo izomérov podstatne zvyšuje.

Všeobecné štúdium sa môže uskutočňovať dvoma spôsobmi [1, 2]: Prvý spôsob spočíva v syntéze modelových aromatických, cyklánických a alkánických látok, pričom ich fyzikálno-chemické vlastnosti sa porovnávajú s vlastnosťami úzkych uhľovodíkových frakcií získaných z rôp. Druhý spôsob sa zakladá na fyzikálno-chemickom výskume užších uhľovodíkových frakcií, získaných chroma-

tografickým rozdelením destilačných frakcií. V našom štúdiu sme zvolili druhú cestu, keďže skúmané látky sú tu svojou povahou blízke prirodzeným zmesiam, pričom chromatografia umožňuje vzájomné oddelovanie jednotlivých štruktúrnych typov pri nízkej teplote, a teda bez porušenia molekulovej štruktúry, ku ktorému dochádza pri vyšších destilačných teplotách. Nevýhodou tejto metódy je prácnosť získavania chromatografických frakcií v množstve dostačujúcom pre štúdium rozličnými fyzikálno-chemickými metódami, z ktorých sme aplikovali metódu n-d-M [1] a Hazelwoodovu [3], elementárnu analýzu, infračervenú absorpčnú spektroskopiu a merania elektrických vlastností (stratové uhly, dielektrická konštanta, elektroizolačný odpor).

Kvalitatívny rozbor bolo bezpodmienečne potrebné rozšíriť o kinetické štúdium oxydačných procesov, pretože s týmito bezprostredne súvisí zhoršenie elektroizolačných vlastností, vznik korozívnych kyselín, ako aj vylučovanie usadenín, čo všetko charakterizuje stabilitu daného oleja. So zložitou príslušných radikálových oxydačných procesov súvisia podmienky reprodukovateľnosti dosiahnutých výsledkov, ktorú možno podstatne zvýšiť kombináciou viacerých vhodne volených metód. Napríklad pri alkánických zmesiach sa vysoká citlivosť dosahuje sledovaním štruktúrnych zmien podľa absorpcie v infračervenej oblasti spektra, zatiaľ čo vo vzorkách s obsahom aromatických látok štruktúrne zmeny omnoho citlivejšie vyjadrujú zmeny stratového uhla. Na druhej strane výhodou spektrálnej metódy sú malé potrebné množstvá ťažko získavaných chromatografických frakcií, kým metódy stanovenia elektrických vlastností si vyžadujú podstatne vyššie požadované množstvá vzoriek. Výhoda spektrálnej metódy sa osobitne zvýrazňuje pri kinetických meraniach, kde pri neprerušovaných oxydačných tepelných testoch sa požaduje veľký počet vzoriek, podrobovaných paralelne prebiehajúcemu kinetickému procesu.

Keďže v priebehu prác sa ukázalo, že vzájomné vzťahy medzi štruktúrou, vlastnosťami a stabilitou sa nedajú jednoznačne charakterizovať doteraz obvykle používanými normovanými oxydačnými testami, bolo potrebné vypracovať novú metodiku oxydačných testov, ktorá umožňuje sledovať celkový priebeh starnutia vo *všetkých* jeho charakteristických fázach. Vysoké požiadavky na reprodukovateľnosť kinetických testov pri podmienkach čo možno najmenej odlišných od prevádzkových vylučovali použitie testov s prebublávaním kyslíka. Veľmi výhodnými sa z tohto hľadiska ukázali povrchové testy.

Celkové štúdium okrem výsledkov všeobecného teoretického významu umožňuje nadobudnúť všestrannú orientáciu o zložení rozličných technických zmesí (nielen kábelových olejov), sledovať rafinačné postupy a upravovať uhlovodíkové zmesi na produkty požadovaných vlastností. Jedným z praktických výsledkov tohto štúdia bolo dosiahnutie vysoko kvalitných elektroizolačných olejov pre vysokonapäťové kábele z domácich surovín.

Výsledky štúdia sme zhrnuli v sérii prác, ktoré sa postupne zaoberajú vyhodnotením chromatografickej analýzy, kvalitatívneho rozboru na základe infračervenej absorpčnej spektroskopie, štúdia elektrických vlastností a reakčnou kinetikou oxydácie uhľovodíkových zmesí. Štúdium je uzavreté vzájomným porovnávaním zistených vzťahov.

Experimentálna technika

Študovali sa predovšetkým dve destilačné frakcie gbelskej ropy, v priemyselnej praxi označované ako strojový destilát a autodestilát. Fyzikálne vlastnosti týchto frakcií, ktoré sú základnými zložkami kábelového oleja D, sú uvedené v tab. 1. Pokiaľ sa študoval vplyv aromatických zložiek, porovnávali sa aromatické frakcie získané z uvedených destilátov gbelskej ropy s aromatickým extraktom získaným z olejovej frakcie saratovskej ropy ako zvyškom po jej selektívnej rafinácii ($n_D^{20} = 1,56$, koncentrácia aromatického uhlíka asi 35 %, viskozitný index asi -150). Skúmané usadeniny pochádzali z aromatických frakcií z uvedených vzoriek, resp. zo zostarnutých motorových náft z rakúskej neparafinickej ropy.

Destilačné frakcie sa chromatograficky rozdeľovali na silikagéle špecificky upravenými obvyklými metódami [4—10]. Keďže stanovenia charakteristických dielektrických veličín si vyžadujú relatívne veľký objem vzorky (nad 10 ml), zostavili sme batériu 5 sklenených chromatografických kolón s vnútorným priemerom 5 cm, o výške 200 cm, s náplňou do výšky 150 cm. Použil sa silikagél „I por“ (Stredočeské chemické závody, n. p., závod Velvary) o veľkosti zrn 10—100 μ , aktivovaný po dobu 5 hodín pri 200 °C. Ako eluovadlá sme použili petroléter (prípadne pentán), benzén a etylalkohol. Priebeh rozdeľovania sa sledoval podľa indexu lomu. Jednotlivé frakcie sa zbavovali rozpúšťadiel vákuovou destiláciou.

Hodnoty potrebné pre analýzu metódou n-d-M (index lomu n_D^{20} , hustota d_4^{20} , molekulová váha) sa stanovovali bežnými metódami [11].

Elementárna analýza sa zamerala na kvantitatívne stanovenie uhlíka a vodíka. Viskozita a viskozitný index sa stanovovali podľa Englera.

Elektrické veličiny sa vo všeobecnosti merali podľa československej normy [12]. Dielektrická konštanta a stratový uhol sa merali na Scheringovom mostíku (1500 V) pri 50 Hz. Jednosmerná vodivosť sa vypočítala z nameraného prúdu tečúceho vzorkou po 1 minúte od pripojenia jednosmerného napätia na elektródy merného kondenzátora (gradient 1 kV/mm, citlivosť asi 10^{-13} I/ Ω m). Presnosť meraní dielektrickej konštanty bola $\pm 0,5$ %, jednosmernej vodivosti ± 5 %. Používal sa merný kondenzátor, upravený podľa J. Artbauera a V. Adamca [13, 14], s medzerou 1 mm, kapacitou na prázdno 70 pF a množstvom vzorky 10 ml. Meralo sa pri 100 °C.

Pri aplikácii infračervenej absorpčnej spektroskopie sa používal jednolúčový spektrometer Perkin-Elmer 12 B s optikou NaCl (pri kinetickom štúdiu) a dvojlúčový spektrometer Zeiss UR 10 (pri kvalitatívnych rozboroch) s optikou NaCl a KBr. Čisté viskózne frakcie sa spektrálne študovali v rozoberateľných kyvetách (hrúbka olovenej fólie 0,05 cm a 0,025 cm). Roztoky sa merali v kvantitatívnych kyvetách (hrúbka 0,052 cm). Ako rozpúšťadlo pre spektrálnu oblasť 700—1300 cm^{-1} sa používal čerstvo rektifikovaný sírouhlik, pre spektrálnu oblasť nad 1300 cm^{-1} tetrachlórmetán, prípadne chloroform.

Pri kvantitatívnych vyhodnoteniach sa štrukturálne zmeny charakterizovali zmenou extinkcie príslušného absorpčného pásu, ktorú, pravda, treba korigovať na rozptyl žiarenia a na absorpciu rozpúšťadla. Vyhodnocovali sme teda korigovanú extinkciu E^k

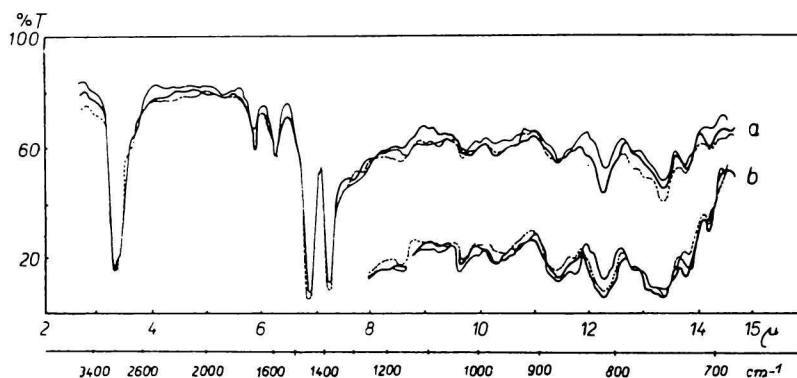
ako rozdiel absolútnej hodnoty extinkcie E a súčtu extinkcie prislúchajúcej rozptýlenému žiareniu E_r (v oblasti prakticky bez absorpcie, asi 2000 cm^{-1}) a extinkcie prislúchajúcej absorpcii rozpúšťadla v danej spektrálnej oblasti E_{rozp} (teda $E^k = E - E_r - E_{\text{rozp}}$). V prípade kinetických stanovení sa počíta so zmenou extinkcie ΔE oproti počiatočnej

Tabuľka 1

		Strojový destilát	Autodestilát
Hustota d_4^{20}		0,9510	0,9648
Viskozita cSt	20 °C	745	11 100
	50 °C	71,2	435
	100 °C	8,66	23,3
Bod tuhnutia °C		—19	—1
Bod vzplanutia °C		187	221
Číslo kyslosti mg KOH/g		1,58	1,69
Reakcia vodného výluhu		neutr.	neutr.
Obsah popola %		0,02	0,04
Skúška na korozívnu síru		negat.	negat.
Stratový činiteľ % tg δ pri 100 °C	v pôvodnom stave	42,1	30,6
	po starnutí ČSN EŠČ 8/1950	111	60,25
Dielektrická konštanta ϵ	v pôvodnom stave	2,27	2,33
	po starnutí ČSN EŠČ 8/1950	2,31	2,37
Izolačný odpor ohm.cm. 10^{12} pri 100 °C	v pôvodnom stave	0,044	0,056
	po starnutí ČSN EŠČ 8/1950	0,016	0,032

extinkcii ($\Delta E = E - E_{\text{poč}}$), čím sa vplyv rozptylu žiarenia, ako aj absorpcie rozpúšťadla eliminuje. Pri presnom stanovení extinkcie často používaného pásu konjugovaných dvojitych väzieb (1600 cm^{-1}), ktorý charakterizuje celkové množstvo aromatických zlúčenín, korigovaná extinkcia sa stanovila ako rozdiel medzi extinkciou daného roztoku

a extinkciou čistého alkánického štandardu (Merekov nefluoreskujúci parafínový olej, neobsahujúci konjugované dvojité väzby) o rovnakej koncentrácii. Na obr. 1 sú uvedené infračervené spektrá východiskových surovín, t. j. gbelskej ropy a jej strojového destilátu a autodestilátu. Kvalitatívny rozbor a vzájomné porovnanie týchto spektier uvedieme v ďalšej práci tejto série.



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum.

- gbelská ropa
- autodestilát gbelskej ropy
- - - strojový destilát gbelskej ropy

Pri posudzovaní štrukturálnych zmien spôsobených zvýšenou teplotou sa vo všeobecnosti javí značná nejednotnosť. Napríklad väčšina domácich i zahraničných noriem hodnotí teplotnú stabilitu olejov na základe jediného merania po určitom čase, ktorý sa pohybuje pri rozličných metódach v rozmedzí 2—300 hodín pri teplotách 100—200 °C, bez prebublávania i s prebublávaním kyslíka, prípadne vzduchu, vo vákuu, s katalyzátormi i bez nich [15, 16, 17, 18, 19]. Keďže tieto skúšky sú hlavným kritériom kvality elektroizolačných olejov, preskúmali sa kriticky uvedené metódy, pričom sa konštatovalo, že ich hlavným nedostatkom je jednorazovosť, v dôsledku ktorej nevystihujú celkový charakter priebehu všetkých zmien. Pokiaľ sa chceme vyhnúť prebublávaniu kyslíka ako veľmi ťažko reprodukovateľnej metóde (strhávanie prechavých produktov oxydácie, rovnomerné premiešavanie, stály tlak, vysoká požadovaná čistota atď.), treba pri oxydačných textoch mať ako jeden z rozhodujúcich faktorov na zreteľi povrchový charakter oxydácie, ktorý tým viacej ovplyvňuje celkový priebeh, čím hrubšia je vrstva skúmaného oleja pri rovnakej styčnej ploche so vzduchom. Pretože oxydácia v zmesi uhľovodíkov, ako ukážeme v ďalších prácach, má retazový charakter, okrem styčného povrchu so vzduchom môže na jej priebeh podstatne vplyvať aj veľkosť a kvalita stien použitých nádob, resp. plocha prítomného katalyzátora (medený plech).

So zreteľom na uvedené skutočnosti upravili sme metodiku časových testov, pričom sa pomer styčnej plochy so vzduchom k ploche stien dodržiaval konštantný, a to pri meraniach elektrických veličín 1 : 5 (valcové nádoby s plochým dnom o priemere 2 cm a hrúbke vrstvy oleja 4 cm). Pri kinetických štúdiách metódou infračervenej spektroskopie sme použili novú metódu vyslovene povrchových testov, pri ktorých oxydácia prebieha v relatívne tenkej vrstve (1 mm), čo zaručuje dostatočne rýchlu difúziu kyslíka v celej vzorke pri veľmi dobrej reprodukovateľnosti.

Pri kinetických stanoveniach je mimoriadne dôležité udržiavanie konštantnej teploty paralelne starnúcich vzoriek v celých sériách, ktoré treba vzájomne porovnávať. Pre ten účel sa použili vzdušné priestorné termostaty, v ktorých sa teplotná stabilita pri vyberaní vzoriek v pravidelných intervaloch udržiavala hliníkovým blokom o veľkej tepelnej kapacite. Vzorky sa vyberali cez osobitne upravené malé vstupné uzatvárateľné okienka. Séria asi 40 vzoriek bola vnútri termostatu umiestená v pieskovom obale, ktorého teplota sa udržiavala v rozmedzí $\pm 0,5\%$

Súhrn

V úvodnej práci série o fyzikálno-chemických vlastnostiach uhľovodíkov z domácich rôp sa opisuje metodika a experimentálna technika meraní. Pri hodnotení zložiek kábelových olejov z gbelskej ropy (strojový destilát, auto-destilát) sa použila metóda n-d-M, elementárna analýza, stanovenie viskozity a viskozitného indexu; merali sa dielektrické straty, elektroizolačný odpor, dielektrická konštanta; aplikovala sa infračervená absorpčná spektroskopia. Všetky tieto metódy sa použili pre štúdium chromatografických frakcií z uvedených destilačných podielov gbelskej ropy. Vypracovala sa nová metodika pre kinetické hodnotenie priebehu oxydácie uhľovodíkových zmesí so zreteľom na jej povrchový charakter.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ (I) МЕТОД И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В. КЕЛЛЭ, В. ПАЛЛО, А. ТКАЧ

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

Научно-исследовательский институт кабелей и изолирующих материалов в Братиславе

Выводы

В вступительной статье серии работ, занимающихся физико-химическими свойствами масляных фракций нефти отечественного происхождения, описаны методика и экспериментальная техника измерений. Для оценки отдельных составных частей кабельных масел: полученных из отечественной нефти (Гбелы, машинный дистиллат, автомобильный дистиллат), применены метод n-d-M, элементарный анализ, определения вязкости и индекса вязкости, измерялись диэлектрические потери, объемное сопротивление и диэлектрическая проницаемость, применялся метод инфракрасной абсорбционной спектроскопии. Все эти методы применялись для изучения chromatографических фракций упомянутых продуктов нефтепереработки. Разработан новый метод для изучения кинетики окисления смесей углеводов, принимая во внимание поверхностный характер этого окисления.

Поступило в редакцию 30. 12. 1958 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER ÖLFRAKTIONEN AUS
ROHÖL (I)
METHODIK UND EXPERIMENTELLE TECHNIK

V KELLÖ, V. PALLO, A. TKÁČ

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Wissenschaftliches Institut für physikalische Chemie von Makromolekülen und Kohlen-
wasserstoffen

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

In der Einführungsarbeit einer Versuchsserie über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen aus einheimischen Rohölen beschreiben die Autoren die Methodik und experimentelle Technik ihrer Messungen. Bei der Bewertung der Bestandteile von Kabelölen aus Erdöl von Gbely (Slowakei) (Maschinenödestillat, Autoödestillat) wurde die Methoden n-d-M, die Elementaranalyse, die Bestimmung der Viskosität und des Viskositätsindex herangezogen; es wurden die Dielektrizitätsverluste, der Elektroisolierungswiderstand und die Dielektrizitätskonstante gemessen; ferner wurde die Infrarot-Absorptionsspektrographie appliziert. Alle diese Methoden wurden auch für das Studium der chromatographischen Fraktionen der angeführten Destillationsanteile von Rohöl aus Gbely angewendet. Es wurde eine neue Methodik für die kinetische Bewertung des Verlaufs der Oxydation von Kohlenwasserstoffgemischen ausgearbeitet, u. zw. unter Berücksichtigung ihres Oberflächencharakters.

In die Redaktion eingelangt den 30. 12. 1958

LITERATÚRA

1. Van Nes K., van Westen H. A., *Aspects of the Constitution of Mineral Oils*, New York 1951, 318—349. — 2. Rossini F., Mair B., *Hydrocarbons from Petroleum*, New York 1953. — 3. Hazelwood R. N., *Anal. Chem.* 26, 1073 (1954). — 4. Allen R. R., Eggenberger D. N., *Anal. Chem.* 27, 476 (1955). — 5. Hamilton P. B., *Anal. Chem.* 26, 1857 (1954). — 6. Harvey P. G., Pearson R. M., *Analyst* 79, 158 (1954). — 7. Irish G. E., Karbum A. C., *Anal. Chem.* 26, 1445 (1954). — 8. Tenney H. M., Sturgis F. E., *Anal. Chem.* 26, 946 (1954). — 9. Tunickij N. N., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 99, 577 (1954). — 10. Saier E. L., Pozefsky A., Coggeshall N. D., *Anal. Chem.* 26, 1261 (1954).

11. Van Nes K., van Westen H. A., *Aspects of the Constitution of Mineral Oils*, New York 1951, 455—469. — 12. ČSN-ESČ-8-1950, *Isolační oleje pro transformátory, spínače, kondensátory a kabely*. — 13. Artbauer J., *Elektrotechnik* 12, 87 (1957). — 14. Adamec V., *Vplyv polárnych zložiek a prímiesí na dielektrické straty minerálnych izolačných olejov pri priemyselnej frekvencii*, dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1956. — 15. Brinkmann K., *Arch. Elektrotechn.* 40, 192 (1951). — 16. King A., *Electr. J. (Lond.)* 148, 1938 (1951). — 17. Coquillion J., *Électricité* 35, 63 (1951); — 18. Whitehead J. B., Jones T. B., *Electr. Engng. (New York)* 56, 1492 (1937). — 19. Salomon M. T., *Bull. Soc. franc. Élect.* VII: 4, 570 (1954).

Došlo do redakcie 30. 12. 1958

Adresa autorov:

Prof. dr. Vojtech Kellö, doc. dr. inž. Alexander Tkáč, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.

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