

# FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM OLEJOVÝCH FRAKCIÍ Z ROPY (IV) ŠTÚDIUM ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ UHLOVODÍKOV Z DOMÁCICH RÔP

V. PALLO, J. PROKEŠ

Výskumný ústav kábelov a izolantov v Bratislave

Hlavnou požiadavkou pre kvalitné elektroizolačné oleje sú dobré počiatkové elektrické vlastnosti a čo najväčšia stálosť v priebehu používania. Elektrické vlastnosti sa vo všeobecnosti charakterizujú hodnotami stratového uhla  $\text{tg } \delta$ , dielektrickej konštanty  $\varepsilon$  a izolačného odporu  $R_i$ . Súčin  $\text{tg } \delta$  a  $\varepsilon$  je meradlom energetických strát v dielektriku nachádzajúcim sa v striedavom elektrickom poli. Podľa výšky izolačného odporu možno usúdiť, v akej miere sa na týchto stratách zúčastňuje jednak jednosmerná vodivosť, jednak orientácia polárnych zložiek [1, 2, 3, 4].

Požiadavka dosiahnutia dobrých počiatkových elektrických vlastností kábelových olejov (nízky stratový uhol, vysoký elektroizolačný odpor) je pomerne jednoducho realizovateľná účinným rafinačným postupom [5, 6]. Naproti tomu podstatne zložitejším problémom je splnenie druhej požiadavky, t. j. dosiahnutie dobrej stability daných elektroizolačných olejov [7, 8].

## Experimentálna technika

Experimentálna technika meraní bola už vo všeobecnosti opísaná [9]. Dielektrické vlastnosti skúmaných destilátov a chromatografických frakcií sa merali pri 100 °C. Hodnoty stratového uhla sa sledovali pri frekvencii 50 Hz. Okrem autodezilátu a strojového destilátu gbelskej ropy a ich chromatografických frakcií sa ako dva krajné štandardy skúmali čistý alkánicko-cyklánický olej (vzorka A) a ten istý olej s prímiesou 9 % aromatických koncentrátov (získali sa z chromatografických frakcií, eluovaných benzénom), (vzorka B) [10].

Kinetika starnutia skúmaných vzoriek sa sledovala v otvorených valcových nádobách (vnútorný priemer 27 mm, výška 50 mm, množstvo vzorky 14 ml, pomer styčnej plochy so vzduchom k ploche stien 1 : 5). Vzorky sa nechali starnúť vo vzdušných termostatoch pri teplotách 80, 97, 106, 108, 120 a 130 °C. Neprerušovanosť kinetického testu sa dosiahla sériou paralelných vzoriek vystavených účinku zvýšenej teploty rôzne dlhý čas (1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200 a 400 hodín).

Okrem plynulých kinetických meraní sa pre porovnanie robili aj testy pri jedinom čase (150 hodín, 120 °C), a to v niektorých prípadoch i v prítomnosti medi ako katalyzátora.

## Výsledky a diskusia

V tab. 1 a 2 sú uvedené namerané elektrické vlastnosti chromatografických frakcií strojového destilátu a autodezilátu domácej ropy. Hodnoty meraných elektrických vlastností sú v prvých alkánicko-cyklánických frakciách nízke,

T a b u l k a 1

Označe- nie frakcie	% C <sub>A</sub>	Pôvodný stav			Po starnutí 150 hod., 120 °C		
		tg δ v %		R <sub>i</sub> ohm.cm. .10 <sup>12</sup>	tg δ v %		R <sub>i</sub> ohm.cm. .10 <sup>12</sup>
1	0	0,05	2,11	343	0,95	2,18	2,19
2	0	0,10	2,11	142	1,51	2,18	1,63
3	0	0,14	2,12	52,1	1,73	2,18	1,52
4	0	0,09	2,11	187	2,14	2,17	1,09
5	0,5	0,09	2,11	205	2,42	2,19	0,89
6	7,2	0,17	2,13	44,2	2,91	2,19	0,85
7	13,8	0,21	2,17	15,4	3,45	2,20	0,54
8	15,4	0,22	2,19	10,2	4,20	2,21	0,43
9	16,5	0,23	2,22	8,8	5,02	2,24	0,39
10	18,5	0,35	2,23	7,9	5,47	2,25	0,36
11	24,3	0,35	2,24	7,8	6,50	2,25	0,30
12	27,3	0,35	2,25	7,9	11,92	2,26	0,19
13	28,8	0,37	2,28	6,1	12,60	2,29	0,18
14	38,5	0,52	2,28	5,0	23,95	2,31	0,10
15	41,6	0,87	2,31	2,32	38,60	2,33	0,07
16	50,1	2,28	2,35	0,97	48,15	2,38	0,04
17	53,5	6,73	2,41	0,26	—	—	—

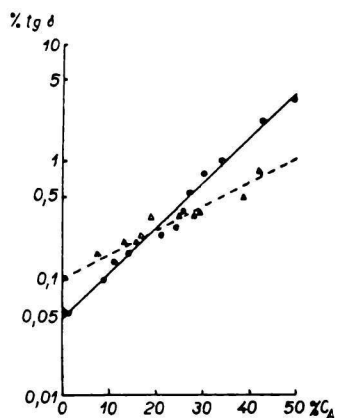
T a b u l k a 2

Elektrické vlastnosti chromatografických frakcií autodestillátu v pôvodnom stave a po starnutí

Označe- nie frakcie	% C <sub>A</sub>	Pôvodný stav			Po starnutí 150 hod., 120 °C		
		tg δ v %		R <sub>i</sub> ohm.cm. .10 <sup>12</sup>	tg δ v %		R <sub>i</sub> ohm.cm. .10 <sup>12</sup>
a	0	0,05	2,13	286	0,12	2,21	32
b	0	0,06	2,13	175	0,13	2,21	25
c	1,5	0,04	2,13	446	0,20	2,21	11,9
d	8,6	0,10	2,16	118	1,08	2,20	1,98
e	10,4	0,14	2,20	36,6	1,25	2,21	1,59
f	13,4	0,17	2,22	36,6	1,31	2,24	1,35
g	15,4	0,20	2,23	16,2	1,42	2,27	1,84
h	20,8	0,23	2,27	9,3	1,49	2,29	1,29
ch	23,0	0,27	2,30	7,6	2,05	2,33	0,90
.	24,8	0,37	2,32	7,4	3,44	2,35	0,55
j	26,2	0,57	2,33	4,2	6,72	2,36	0,26
k	29,3	0,80	2,34	2,46	—	—	—
l	35,8	1,07	2,40	1,91	—	—	—
m	44,2	2,25	—	—	—	—	—

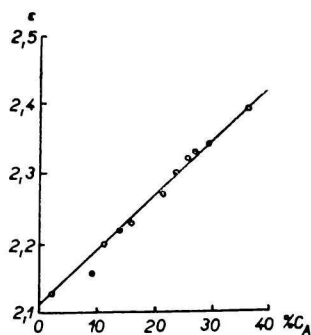
pri ďalších frakciách postupne vzrastajú a najvyššie hodnoty majú frakcie, ktoré sa svojim zložením blížia aromatickým koncentrátom. Možno teda predpokladať priamu závislosť medzi obsahom aromatického uhlíka (ktorý v ďal-

ších frakciách narastá) a dielektrickými vlastnosťami. Túto závislosť vyjadruje obr. 1 a zrejme vyhovuje vzťahu  $\log \text{tg } \delta = A + B \cdot C_A$  ( $A$ ,  $B$  sú konštanty závislé od druhu oleja,  $C_A$  je obsah aromatického uhlíka stanoveného metódou n-d-M). Tento výsledok dopĺňa aj pozorovanie, že číslo kyslosti sa vo všetkých vzorkách prakticky rovná nule a ani elementárna analýza nenaznačuje podstatné množstvo produktov obsahujúcich atómy O, N, S. Súčasne pozorujeme aj lineárnu závislosť dielektrickej konštanty od obsahu aromatického uhlíka (obr. 2). Zdá sa teda, že hlavným faktorom určujúcim elektrické vlast-



Obr. 1. Závislosť  $\log \% \text{tg } \delta$  od koncentrácie aromatického uhlíka  $\% C_A$ .

○ ————— ○ autodestilát domácej ropy  
 △ ———— △ strojový destilát domácej ropy



Obr. 2. Závislosť dielektrickej konštanty  $\epsilon$  od koncentrácie aromatického uhlíka  $\% C_A$ .

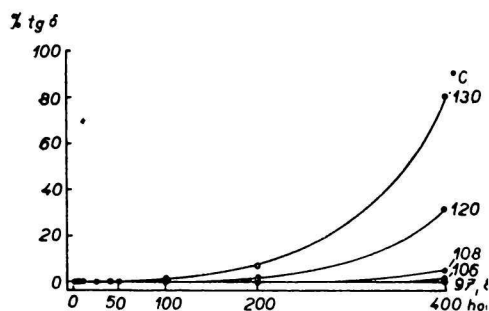
nosti (pokiaľ vylúčime postupnú oxydáciu) je množstvo konjugovaných dvojitých väzieb, ktoré boli kvalitatívne identifikované metódou infračervenej spektroskopie [11].

Porovnanie elektrických vlastností pred starnutím a po starnutí (tab. 1 a 2) pri chromatografických frakciách obidvoch typov ukazuje, že zmeny strato-vého uhla pri rovnakej koncentrácii aromatického uhlíka sú relatívne väčšie pri strojovom destiláte. Keďže medzi obidvoma typmi niet zásadného štruktúrného rozdielu, treba rozdiel čo do rýchlosti zmeny elektrických vlastností pripísať fyzikálnym rozdielom, najmä rôznej viskozite strojového destilátu a autodestilátu, s čím súvisí rozdielna difúzia kyslíka a teda rozdielna rýchlosť oxydácie.

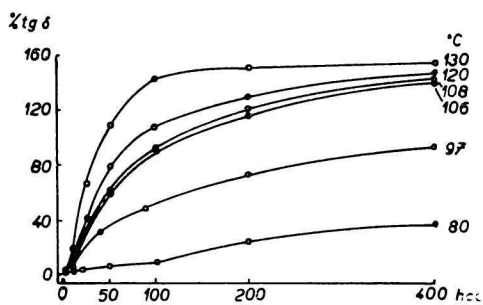
Ak sledujeme zmeny dielektrickej konštanty, vidíme, že sa v priebehu starnutia zmení len nepatrne. Relatívna zmena je najväčšia pri prvých frakciách,

ktoré po starnutí vykazujú najmenšiu zmenu  $\text{tg } \delta$ . Pri frakciách s vyšším obsahom arómátov (konjugovaných dvojitých väzieb) sa dielektrická konštantá zvýši len veľmi nepatrne. To je v súhlase s naším predchádzajúcim zistením [12] pri štúdiu optimálnych podmienok rafinácie, že pri tom istom oleji podiely s vyšším obsahom nasýtených zložiek majú nižšiu dielektrickú konštantu. Pritom sa pozoroval aj pokles hodnoty dielektrickej konštanty so stúpajúcim množstvom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a bieliacej hlinky použitej pri rafinácii.

Výsledky kinetických meraní závislosti  $\text{tg } \delta$  od času sú znázornené na obr. 3 (vzorka A, alkánicko-cyklánická) a na obr. 4 (vzorka B, s prímiesou 9 °



Obr. 3. Závislosť stratového uhla %  $\text{tg } \delta$  od času pri čistom alkánicko-cyklánickom štandarde za rôznych teplôt.



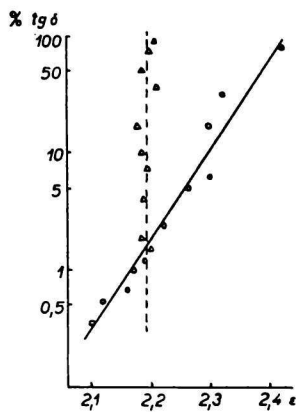
Obr. 4. Závislosť stratového uhla %  $\text{tg } \delta$  od času pri alkánicko-cyklánickej vzorke s prímiesou 9 % aromatických koncentrátov pri rôznych teplotách.

aromatického koncentráta). Čistá alkánicko-cyklánická vzorka vykazuje zreteľnú indukčnú periódu, ktorá je pri teplotách pod 100 °C dlhšia než 400 hodín, takže tu nepozorujeme nijakú zmenu  $\text{tg } \delta$ . K pozorovateľnému vzrastu stratového uhla dochádza až pri teplotách nad 100 °C, pričom indukčná perióda sa s teplotou skracuje.

Vzorka s prímiesou aromatických zložiek na rozdiel od čistého alkánického štandardu vykazuje prudký vzrast  $\text{tg } \delta$  hneď od začiatku starnutia. I tu však pozorujeme rozdiel pri starnutí pod 100 °C a nad 100 °C. Je pozoruhodné, že pri 130 °C kinetická krivka už po 200 hodinách dosahuje stacionárnu výšku, čo značí, že množstvo oxydovaných zložiek, ktoré najpravdepodobnejšie spôsobujú zhoršovanie stratového uhla, už ďalej nestúpa. Zdá sa, že po tomto čase sa dosiahne medza rozpustnosti uvedených zoxydovaných zložiek, ktoré sa potom vylučujú vo forme usadenín.

Podstatný rozdiel medzi alkánickou a aromatickou vzorkou sme zistili pri sledovaní vzájomnej závislosti  $\text{tg } \delta$  a dielektrickej konštanty (obr. 5). Pri čistej alkánickej vzorke stúpa stratový uhol  $\text{tg } \delta$  s dielektrickou konštantou  $\epsilon$

exponenciálne. Naproti tomu vo vzorke s obsahom arómátov sa počiatočná dielektrická konštanta prakticky nezmení a zostáva nezmenená pri všetkých teplotách po celú dobu starnutia.



Obr. 5. Závislosť log % tg  $\delta$  od dielektrickej konštanty.

- ————— ○ štandard alkánicko-cyklánický  
 △ ———— △ štandard alkánicko-cyklánický + 9 % aromatických koncentrátov

### Súhrn

Študovali sa veľičiny charakterizujúce elektrické vlastnosti elektroizolačných olejov (stratový uhol tg  $\delta$ , dielektrická konštanta  $\epsilon$ , elektroizolačný odpor  $R_i$ ) pri jednotlivých chromatografických frakciách strojového destilátu a autodestilátu domácej ropy. Hodnota tg  $\delta$  rastie exponenciálne s koncentraciou aromatického uhlíka a je teda funkciou množstva konjugovaných dvojitých väzieb. Kinetika zmien stratového uhla pri zvýšenej teplote v čistej alkánicko-cyklánickej vzorke sa zásadne odlišuje od kinetiky vo vzorke s prímiesou aromatických zložiek. Zatiaľ čo alkánická vzorka vykazuje zretelné indukčné periódy, vzorka s obsahom arómátov sa vyznačuje prudkým vzrastom hneď od začiatku starnutia. Alkánická a aromatická vzorka sa zásadne líšia aj vzájomnou závislosťou stratového uhla a dielektrickej konštanty, ktorá je v prípade čistého alkánického oleja exponenciálna, kým v prípade alkánického oleja s obsahom arómátov tg  $\delta$  od dielektrickej konštanty prakticky nezávisí.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ (IV) ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В. ПАЛЛО, П. ПРОКЕШ

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов  
в Братиславе

Выводы

Изучены величины определяющие электрические свойства электроизоляционных масел (тангенс угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , удельное объемное сопротивление  $R_i$ ) для отдельных хроматографических фракций машинного и автомобильного дистиллатов нефти отечественного происхождения. Величина  $\operatorname{tg} \delta$  возрастает по показательному закону в зависимости от концентрации ароматического углерода, и следовательно является функцией количества сопряженных двойных связей. Кинетика изменений угла потерь при повышенной температуре в чистом алканическо-циклическом образце существенно отличается от кинетики этих изменений в образце содержащем ароматические примеси. Алканические образцы обнаруживают отчетливые периоды индукции, образцы содержащие ароматические компоненты отличаются быстрым возрастанием угла потерь с самого начала старения. Алканические образцы отличаются от ароматических также взаимной зависимостью угла потерь и диэлектрической проницаемости, которая в случае чистого алканического масла подчиняется показательному закону, а в случае алканического масла содержащего ароматические примеси  $\operatorname{tg} \delta$  практически не зависит от диэлектрической проницаемости.

Поступило в редакцию 30. 12. 1958 г.

# PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER ÖLFRAKTIONEN AUS ROHÖL (IV) STUDIUM DER ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN

V. PALLO, J. PROKEŠ

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren untersuchten die Größen, welche die elektrischen Eigenschaften von Elektroisolierölen (Verlustwinkel  $\operatorname{tg} \delta$ , Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , Isolationswiderstand  $R_i$ ) der einzelnen chromatographischen Fraktionen von Maschinen- und Autoöldestillat aus inländischem Rohöl charakterisieren. Der Wert  $\operatorname{tg} \delta$  wächst exponentiell mit der Konzentration des aromatischen Kohlenstoffs und stellt demnach eine Funktion der Zahl der konjugierten Doppelbindungen dar. Die Kinetik der Verlustwinkel-Änderungen bei erhöhter Temperatur in einer rein alkanisch-cyclanischen Probe unterscheidet sich grundsätzlich von der Kinetik in einer Probe mit Beimischung aromatischer Komponenten. Während die alkanische Probe deutliche Induktionsperioden aufweist, zeichnet sich die Probe mit Aromaten-Gehalt durch ein schnelles Anwachsen des  $\operatorname{tg} \delta$  gleich zu Beginn der Alterung aus. Die alkanische und die aromatische Probe unterscheiden sich auch grundsätzlich durch die gegenseitige Abhängigkeit des Verlustwinkels und der Dielektrizitätskonstante, welche im Falle eines rein alkanischen Öls exponentiell ist, wogegen im Falle eines alkanischen Öls mit Aromaten-Gehalt der  $\operatorname{tg} \delta$  von der Dielektrizitätskonstante praktisch unabhängig ist.

In die Redaktion eingelangt den 30. 12. 1958

## LITERATÚRA

1. Balsbaugh J. C., Bull. Am. Soc. Test. Mat. 149, 75 (1947). — 2. Hurworth H., Electr. Rev. (London) 147, 529 (1950). — 3. Gemant A., Electr. Eng. Abstr. 56, 346 (1953). — 4. Vorobjov A. A., Kalganov A. F., Ž. fiz. chim. 29, 1942 (1955). — 5. Skala F., Österr. Z. Elektrizitätswirtschaft. 4, 206 (1951). — 6. Shoemaker B. H., J. Chem. Educ. 32, 30 (1952). — 7. Booser E. R., Fenske M. R., Ind. Eng. Chem. 44, 1850 (1952). — 8. Gossling P. W. L., Welch L. H., Elektrotechn. Z. A 74, 22 (1953). — 9. Kellö V., Pallo V., Tkáč A., Chem. zvesti 13, 265 (1959). — 10. Pallo V., Prokeš J., Chem. zvesti (v tlači).
11. Tkáč A., Chem. zvesti (v tlači). — 12. Pallo V., Prokeš J., Bull. VÚKI 10, 97 (1957).

Došlo do redakcie 30. 12. 1958

*Adresa autorov:*

*Inž. Viliam Pallo, inž. Jozef Prokeš, Bratislava, Továrenská 12, Výskumný ústav kábelov a izolantov.*