

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM OLEJOVÝCH FRAKCIÍ Z ROPY (VI) SÚVISLOSŤ MEDZI ZLOŽENÍM, STABILITOU A DIELEKTRICKÝMI VLASTNOSŤAMI UHĽOVODÍKOV Z DOMÁCIICH RÔP

A. TKÁČ, V. KELLÖ, V. PALLO

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

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

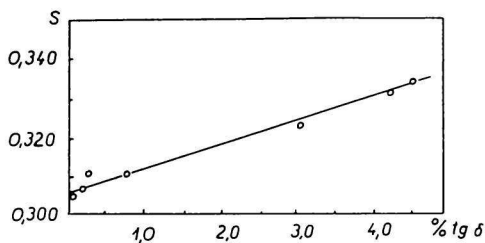
Špecifickým problémom elektroizolačných olejov je určenie vzájomných vzťahov medzi štruktúrou komplexnej uhľovodíkovej zmesi, jej kinetickou stabilitou a dielektrickými vlastnosťami zmesi pôvodnej i po deštrukcii, spôsobenej jej používaním v prevádzke.

Keďže všetky uvedené vlastnosti kvapalných uhľovodíkov z domácich rôp, ich destilačných a chromatografických frakcií sa podrobne preštudovali a prediskutovali v predchádzajúcich prácach [1, 2, 3, 4], v ďalšom sa zameriame na celkové zhodnotenie výsledkov fyzikálno-chemického štúdia zo všetkých uvedených hľadísk.

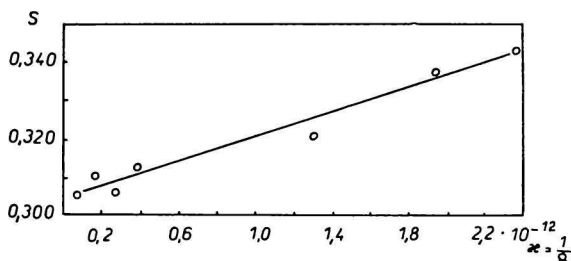
Je všeobecne známe, že priebehom oxydačnej deštrukcie vznikajú v jednotlivých uhľovodíkoch, resp. v ich zmesiach oxydačné produkty, ktoré vplývajú na ich elektrické vlastnosti. Vo všeobecnosti sa používajú metódy, ktoré vystihujú oxydačné zmeny štruktúry globálne, zatiaľ čo spektrálna metóda vedie k stanoveniu jednotlivých oxydačných produktov (hydroxyly, aldehydy, ketóny, kyseliny, étery), ktoré umožňuje podrobnejšie štúdium mechanizmu oxydácie. Pokiaľ sa študoval vplyv jednotlivých oxydačných modelových typov (jednotlivé čisté organické kyseliny, aldehydy, alkoholy a pod.) v čistých alkánických vzorkách, na dosiahnutie rovnakých elektrických vlastností (stratový uhol, jednosmerná vodivosť) bolo treba pridať podstatne vyššie množstvá, než sú množstvá oxydačných produktov zistených analyticky v prírodných zmesiach [5]. V ďalšom ukážeme, že elektrické vlastnosti olejov veľmi citlivo závisia od ich zloženia, najmä čo do vzájomného pomeru alkánicko-cyklánických podielov a rozličných aromatických štruktúrnych typov, ktorých zloženie sa synteticky nedá prakticky zreprodukovať. Treba osobitne zdôrazniť, že nemožno urobiť nijaký záver na základe normovaných testov starnutia, ktoré sledujú stav len v jedinom okamihu po konvenčne dohodnutom čase. Naše predchádzajúce kinetické štúdium ukázalo, že časový priebeh oxydačných zmien zásadne závisí od štruktúrneho zloženia oleja. Pri rozličných olejoch môžu sa teda pri normovaných testoch merať vlastnosti olejov v rozličných štádiách oxydácie (rôzny stupeň zoxydovania, rôzne pomerné zloženie oxydačných produktov).

Štúdium vplyvu rozličných štruktúrnych typov a produktov ich oxydácie na elektrické vlastnosti dalo zásadnú odpoveď na problém vzťahu medzi

štruktúrou, kinetikou a dielektrickými vlastnosťami uhľovodíkových zmesí. Vzájomná závislosť elektrických vlastností (stratový uhol $\text{tg}\delta$, jednosmerná vodivosť) a štruktúry, spektrálne charakterizovanej vzrastom množstva skupín C=O alebo faktora S [4], t. j. pomeru extinkcií absorpčných pásov skupín C=O a C=C (celkové množstvo arómátov), je pri konštantnej teplote lineárna (obr. 1 a 2). Pokiaľ sa porovnávajú výsledky získané pri rozličných testoch



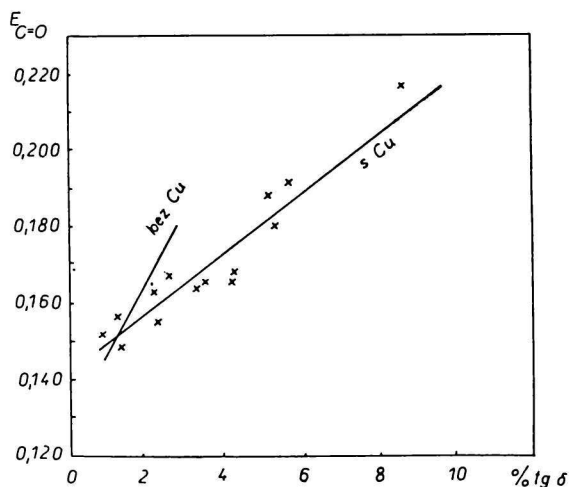
Obr. 1. Závislosť faktora S od % $\text{tg}\delta$ pri káblovom oleji D počas starnutia pri 130 °C (hĺbkový test).



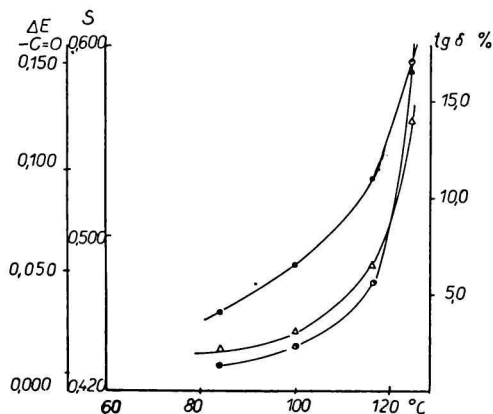
Obr. 2. Závislosť faktora S od jednosmernej vodivosti pri káblovom oleji D počas starnutia pri 130 °C (hĺbkový test).

(rôzne teploty, rôzne upravené hĺbkové testy), závislosť $E_{\text{C=O}}$ od % $\text{tg}\delta$ je opäť zhruba lineárna, avšak s pomerne značným rozptylom bodov (obr. 3). V prítomnosti medi má krivka uvedenej závislosti podstatne menší sklon, čo je zrejme spôsobené zhoršujúcim vplyvom produktov reakcie medi s oxidačnými produktmi oleja. Závislosti $\Delta E_{\text{C=O}}$, S , $\text{tg}\delta$ a $1/\Omega$ od teploty sú exponenciálne s rovnakým charakterom, čo poukazuje na úzku súvislosť medzi elektrickými vlastnosťami a štruktúrou oleja (obr. 4). Zvýšenie stratového uhla však nezávisí iba od množstva zoxydovaných skupín, ale je veľmi citlivou funkciou aj polárnej štruktúry produktov oxydácie. Dokazuje to štúdium na dvoch krajných modelových typoch, a to na čistom alkánickom oleji (vzorka A) a na tom istom oleji s prímiesou 9 % aromatického benzénového chromatografického extraktu (vzorka B, s obsahom približne 5 % aromatického uhlíka). Zatiaľ čo produkty oxydácie alkánických štruktúr podstatne menej zvyšujú stratový uhol, oxidačné produkty arómátov aj v malom množstve spôsobujú

podstatné zvýšenie hodnoty $\text{tg } \delta$ (obr. 5). Závislosť zhoršenia elektrických vlastností od stupňa zoxydovania súvisí teda s pomerom alkánicko-cyklánic-



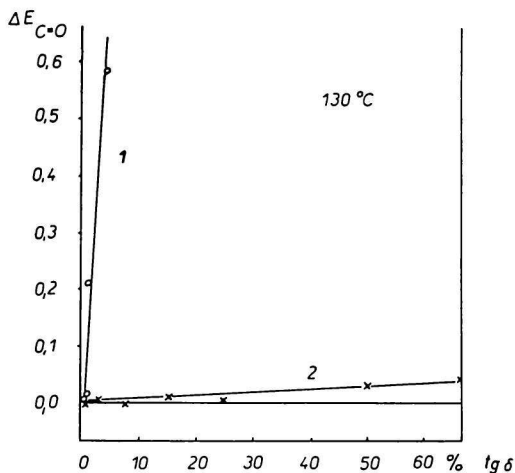
Obr. 3. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O od $\% \text{tg } \delta$ priebehom starnutia vzorky kábelového oleja D pri rôznych podmienkach (čas, teplota) čistej i v prítomnosti medi ako katalyzátora oxydácie (hlbkové testy).



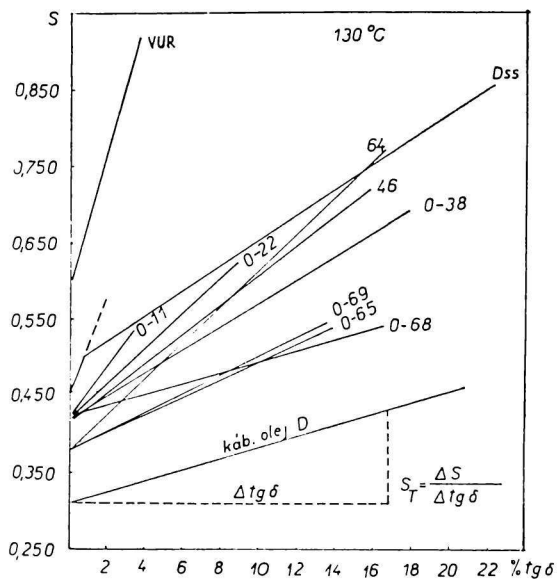
Obr. 4. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O, faktora S a stratového uhla $\% \text{tg } \delta$ od teploty (kábelový olej D, hlbkový test).

kých a aromatických komponentov. Obr. 6, ktorý udáva vzájomnú závislosť faktora S a stratového uhla pri rôzne rafinovaných kábelových olejoch, ako aj syntetických zmesiach, dokumentuje mimoriadnu citlivosť elektrických vlastností na zmeny štruktúry (v dôsledku rozličnej úpravy).

Zmeny dielektrickej konštanty súvisia zrejme s oxydačnými zmenami dobre spektrálne pozorovateľnými pri alkánických frakciách (najmä karboxylové skupiny). Povaha vysokých strát produktov oxydácie arómátov nie je ešte



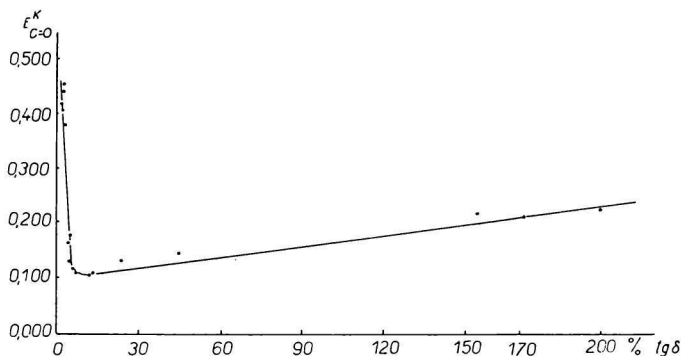
Obr. 5. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O od stratového uhla pri vzorke alkánickej (1) a vzorke s prídavkom 9 % aromatického extraktu (2) počas starnutia (130°C , hĺbkový test).



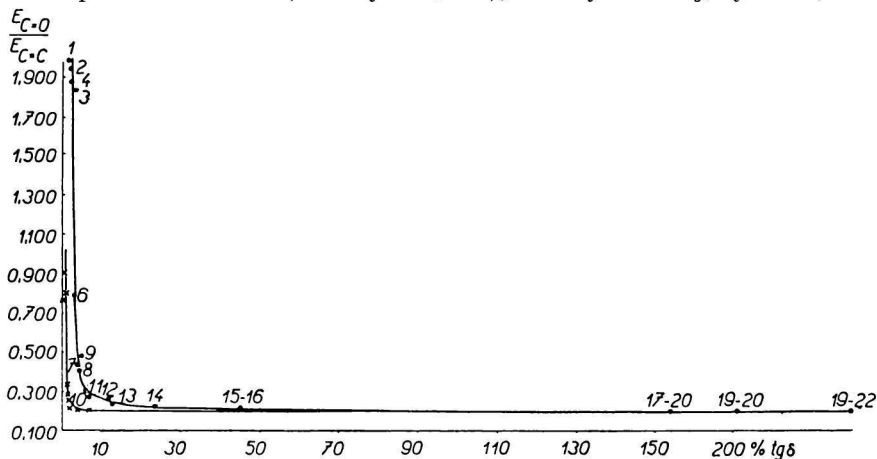
Obr. 6. Závislosť faktora S od $\% \text{ tg } \delta$ pri rozličných vzorkách prírodných a syntetických, starnúcich pri 130°C (hĺbkový test).

rozriešená; zaiste však nesúvisí so zmenou dielektrickej konštanty. Zhoršenie stratového uhla vo funkcii množstva produktov oxydácie je tým väčšie, čím vyšší celkový obsah arómatov má východiskový produkt. Pokiaľ sa pozorujú značné štrukturálne zmeny, ako je to v alkánicko-cyklánických frakciách, pozoruje sa aj relatívne veľká zmena dielektrickej konštanty pri malej zmene $tg\delta$, a opačne pri vzorkách s obsahom arómatov sa v priebehu oxydácie dielektrická konštantu prakticky nemení, pričom $tg\delta$ prudko vzrastá [3].

Ďalším rozhodujúcim faktorom je pomerné zastúpenie jednotlivých aromatických štruktúr, charakterizovaných spektrálnymi pásmi „Arom. I“, „Arom. II“ a „Arom. III“ [2, 4]. Sledovanie závislosti zmeny $\Delta E_{C=O}$, resp. faktora S od stratového uhla pri rozličných chromatografických frakciách strojového destilátu a autodestillátu (obr. 7 a 8), starnúcich pri rovnakých podmienkach



Obr. 7. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O od stratového uhla pri rozličných chromatografických frakciách strojového destilátu a autodestillátu, starnúcich pri 120 °C po dobu 150 hod. (hlbkový test; 25 % roztoky v $CHCl_3$, kvyeta 0,52 mm).



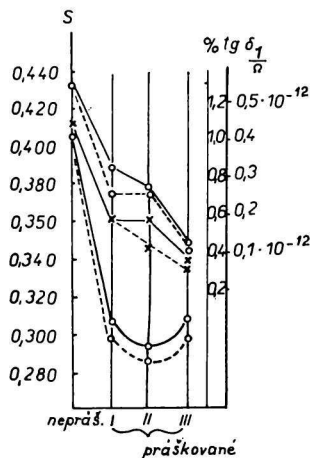
Obr. 8. Závislosť faktora S od stratového uhla pri rozličných chromatografických frakciách strojového destilátu a autodestillátu, starnúcich pri 120 °C po dobu 150 hod. (hlbkový test; 25 % roztoky v $CHCl_3$, kvyeta 0,52 mm).

(150 hod., 120 °C, hĺbkový test), ukazuje, že existuje určité optimálne zloženie s minimálnym stupňom zoxydovania pri súčasne malej zmene stratového uhla. Toto sa dosahuje pri stredných a posledných petroléterových frakciách, kde z aromatických zložiek prevažujú viacsubstituované (monocyklické) a komplexné aromaticko-alkánické typy, zatiaľ čo pri posledných frakciách s prevažným množstvom spektrálnych typov „Arom. II“ (viacsubstituované kondenzované jadrá) a „Arom. III“ (kondenzované jadrá, resp. ich monosubstituované deriváty, ako aj otvorené štruktúry kondenzovaných jadier s monosubstituovanými benzénovými jadrami) pozorujeme značný vzrast stratového uhla. Celkový charakter týchto kriviek je odlišný pri autodestiláte a strojovom destiláte, čo je pravdepodobne spôsobené ich rozdielnou viskozitou. Značné zhoršenie elektroizolačných vlastností posledných chromatografických frakcií možno pripísať usadeninám ako produktom oxydácie. Kyslé zložky ako produkty alkánických zložiek zhoršujú stratové uhly, len pokiaľ karboxylové skupiny nie sú asociované (absorpčný pás 1720 cm^{-1}). Dokazuje to aj skutočnosť, že prídanie destilovanej kolofónie ako zmesi živičných kyselín (absorpčný pás v oblasti asociovaných karboxylových skupín pri 1700 cm^{-1}) i pri vysokej koncentrácii (až 30 %) podstatne nezhoršuje pôvodné elektroizolačné vlastnosti.

Diskusia

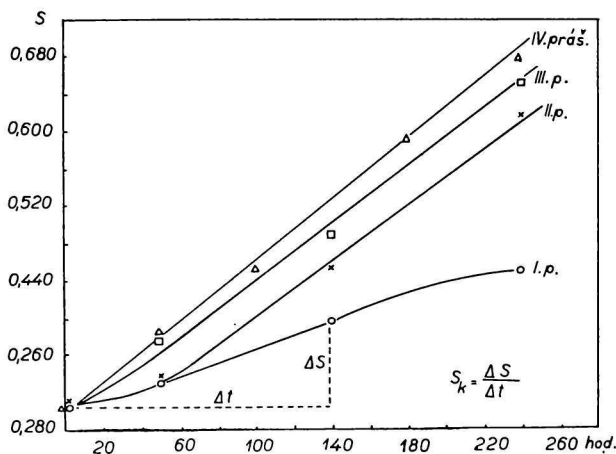
Ak máme upraviť impregnačné oleje tak, aby boli čo najstabilnejšie pri zvýšených teplotách (nad 100 °C), treba predovšetkým čo najúčinnejšie predĺžiť indukčnú periódu oxydácie alkánicko-cyklánických zložiek, čo sa dá dosiahnuť vhodným typom a vhodnou koncentráciou pridaných arómatov. Zatiaľ čo z kinetického hľadiska najvýhodnejšie sú spektrálne aromatické typy „Arom. III“ a menej „Arom. II“, z hľadiska elektroizolačných vlastností najvhodnejšie sú spektrálne typy „Arom. I“, ktoré sú však takmer 20 násobne menej inhibične účinné. Je teda nevyhnutný kompromis, ktorý je technicky realizovateľný rafinačnými postupmi. Olej sa rafináciou bieliacimi hlinkami (práškovaním) [6] môže takmer úplne zbaviť zoxydovaných podielov. Na obr. 9 je znázornené postupné zlepšovanie elektroizolačných vlastností pri postupnom práškovaní. Viacnásobné práškovanie vedie však iba k zdanlivému úspechu, pretože pritom vzrastá citlivosť voči následnej oxydácii a olej sa stáva menej stabilným (obr. 10). To súvisí s odstraňovaním inhibične najaktívnejších aromatických podielov („Arom. III“, „Arom. II“, neskôr „Arom. I“), ktoré vplývajú na reakčný mechanizmus oxydácie alkánov a cyklánov inhibične a ktoré sú v dôsledku svojej zvýšenej polarizácie dobre adsorbovateľné [2]. Optimálne zloženie z hľadiska elektroizolačných vlastností s relatívne vysokou kinetickou stabilitou nemožno teda dosiahnuť bežnou destiláciou a bežnou neselektívnou rafináciou (z hľadiska jednotlivých aromatických typov). K úspechu môže

viesť chromatografia ako definovaná metóda selektívnej úpravy vzájomného pomeru jednotlivých štruktúrnych typov. Z ekonomického hľadiska je teraz dôležitý problém, či je výhodnejšia zmes s dlhšou indukčnou periódou, s kto-



Obr. 9. Hodnota faktora S , $\% \operatorname{tg} \delta_1$ a $1/\Omega$ pri postupnej rafinácii aktivnými hlinkami (5 % bentonitu na váhu vzorky).

— aktivované hlinky
- - - - - neaktivované (slabo kyslé) hlinky



Obr. 10. Závislosť faktora S od času pri tepelných testoch kábelového oleja D, postupne práškovaného.

rou súvisí počiatkovo vyšší stratový uhol, alebo zmes s počiatkovo nižším stratovým uhlom, ktorý sa však po krátkej indukčnej perióde rýchlo zvyšuje. Bilančné riešenie tohto problému je možné len kombinovaným rozborom výsledkov kvalitatívneho štruktúrneho rozboru a kinetického štúdia vo vzťahu k zmenám elektroizolačných vlastností.

Ďakujeme prof. V V e s e l é m u, vedúcemu Katedry chemickej technológie ropy SVŠT, za pozornosť, ktorú venoval tejto práci a za cenné pripomienky.

Súhrn

Koordinácia výsledkov spektroskopického kvalitatívneho a kinetického štúdia elektroizolačných olejov s výsledkami merania stratových uhlov a elektroizolačných odporov ukázala, že produkty oxydácie dvoch krajných chromatografických frakcií, a to alkánicko-cyklánických a aromatických majú zásadne odlišný vplyv na dielektrické vlastnosti olejov. Zatiaľ čo stopové množstvá oxydačných produktov arómátov určitých štruktúr podstatne zvyšujú stratový uhol, produkty oxydácie alkánických zložiek aj pri ich podstatne vyššej koncentrácii vplývajú na stratový uhol olejov v menšej miere. Optimálne vlastnosti po stránke kinetickej stability, ako aj elektroizolačných vlastností prejavili zmesi s obsahom komplexných aromaticko-cyklánických typov a viacsubstituovaných aromatických derivátov s dlhými alkánickými substituentmi.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ (VI) СВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТАВОМ, УСТОЙЧИВОСТЬЮ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ НЕФТИ

А. ТКАЧ, В. КЕЛЛЭ, В. ПАЛЛО

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

Научно-исследовательский институт кабелей и изолирующих материалов в Братиславе

Выводы

Сопоставление результатов спектроскопического качественного и кинетического изучения электроизоляционных масел с результатами измерения тангенсов угла потерь и удельных объемных сопротивлений показало, что продукты окисления двух предельных хроматографических фракций, именно алканическо-цикланических и ароматических, оказывают разное влияние на диэлектрические свойства масел. Между тем как присутствие следов продуктов окисления ароматических соединений некоторого строения существенным образом увеличивает угол потерь, продукты окисления алканических компонентов также в значительно большем количестве влияют на величину угла потерь только в малой степени. Оптимальные свойства с точки зрения кинетической устойчивости и электроизоляционных свойств обнаруживают смеси содержащие комбинированные ароматическо-цикланические соединения.

Поступило в редакцию 30. 12. 1958 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER ÖLFRAKTIONEN
AUS ROHÖL (VI)
ZUSAMMENHANG ZWISCHEN ZUSAMMENSETZUNG, STABILITÄT
UND DIELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN VON
KOHLENWASSERSTOFFEN AUS INLÄNDISCHEN ROHÖLEN

A. TKÁČ, V. KELLÖ, V. PALLO

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

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die Koordinierung der Ergebnisse eines spektroskopischen qualitativen und kinetischen Studiums von Elektroisolierölen mit den Ergebnissen der Messung der Verlustwinkel und der Elektroisolierungswiderstände zeigte, dass die Oxydationsprodukte der beiden äussersten chromatographischen Fraktionen, u. zw. der alkanisch-cyclanischen und der aromatischen einen grundsätzlich abweichenden Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der Öle aufweisen. Während Spurenengen der Oxydationsprodukte von Aromaten bestimmter Struktur den Verlustwinkel wesentlich erhöhen, beeinflussen Oxydationsprodukte alkanischer Bestandteile, auch wenn sie in wesentlich höherer Konzentration anwesend sind, den Verlustwinkel in geringerer Masse. Optimale Eigenschaften hinsichtlich der kinetischen Stabilität und ebenso der Elektroisoliereigenschaften kamen bei Gemischen mit einem Gehalt an komplexen aromatisch-cyclanischen Typen und mehrfachsubstituierten aromatischen Derivaten mit längeren alkanischen Substituenten zum Ausdruck.

In die Redaktion eingelangt den 30. 12. 1958

LITERATÚRA

1. Pallo V Prokeš J., Chem. zvesti 13, 388 (1959). — 2. Tkáč A., Chem. zvesti 13, 396 (1959). — 3. Pallo V., Prokeš J., Chem. zvesti 13, 423 (1959). — 4. Tkáč A., Kellö V., Chem. zvesti 13, 498 (1959). — 5. Adamec V., *Vplyv polárnych zložiek a prímеси na dielektrické straty minerálnych izolačných olejov*, Dizertačná práca, SVŠT, Bratislava 1957. — 6. Tkáč A., Kellö V Chem. zvesti 8; 512 (1954).

Došlo do redakcie 30. 12. 1958

Adresa autorov:

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

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