

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM OLEJOVÝCH FRAKCIÍ Z ROPY (V) REAKČNÁ KINETIKA OXYDÁCIE

A. TKÁČ, V KELLÖ

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

Jednou z najdôležitejších oblastí štúdia vzťahov medzi štruktúrou, zložením a vlastnosťami minerálnych olejov [1—13] je výskum reakčnej kinetiky ich oxydácie, ktorá je predmetom veľkého počtu prác. Výsledky týchto prác zhrnuli v poslednom čase D. G. Knorre, Z. K. Majzus, L. K. Obuchova a N. M. Emanuel [14]. Vo všeobecnosti sa poukazuje na význam oxydácie kvapalných uhľovodíkov pre prípravu národohospodársky dôležitých syntetických produktov. V porovnaní s týmito prácami, ktoré sú zamerané na zvládnutie mechanizmu oxydácie za účelom jej usmernenia na žiadané produkty, sledujú sa procesy aj z hľadiska oxydačnej stability kvapalných uhľovodíkov čistých i v technicky dôležitých zmesiach, akými sú minerálne oleje [15—17]. Podľa použitia jednotlivých druhov olejov v technickej praxi pristupujú ďalšie špecifické problémy. Napríklad v prípade elektroizolačných, kábelových a transformátorových olejov je základným problémom zistenie vzťahov medzi štruktúrou, kinetickou stabilitou a elektrickými vlastnosťami produktov oxydácie.

Zatiaľ čo v predchádzajúcej práci [18] sme poukázali na vhodnosť spektrálnej metódy v kombinácii s metódou n-d-M pre detailný typový rozbor destilačných podielov róp a ich chromatografických frakcií, pričom sa hodnotili štruktúrne zmeny spôsobené oxydáciou, v tejto práci sa zameriavame na kinetické štúdium z hľadiska stability uhľovodíkových zmesí rôzneho zloženia.

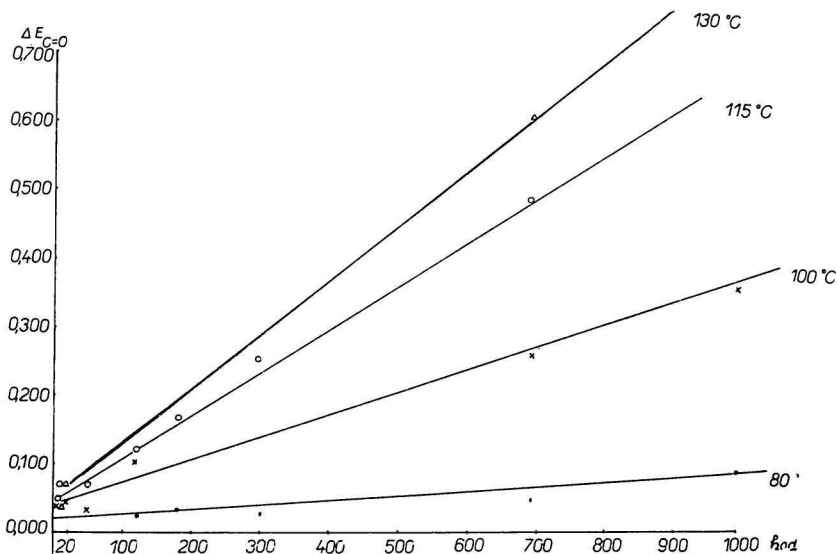
Experimentálna technika

Použité vzorky a techniku experimentálnych meraní sme už opísali [19]. Okrem doteraz opísaných bežných hĺbkových oxydačných testov sa vypracovala nová metodika povrchových testov, kde malá hrúbka vzorky (0,1 cm) zaručuje dostatočný prístup vzdušného kyslíka bez premiešavania a prebublávania vzorky kyslíkom. Hlavnou výhodou tejto metódy je veľmi dobrá reprodukovateľnosť procesov starnutia pri nepatrnom množstve vzorky. Pri spektrálnom štúdiu sa použila kvantitatívna kveteta (0,052 cm), naplnená roztokom vzorky v CCl_4 alebo v CHCl_3 o koncentrácii 25 g%. Použili sa navažovačky o priemere 2 cm, pričom množstvo vzorky sa stanovilo z váhového rozdielu čistej navažovačky a navažovačky so vzorkou po starnutí. Aby bol zaručený dostatočný prístup kyslíka, testy sa robili v otvorených nádobách. Rovnaká hrúbka vzoriek sa dosiahne pridávaním rovnakých objemových množstiev (0,5 ml), pričom sa pre dlhodobé testy (100 hod.) vykoná korekcia (asi 10 %) na váhovú stratu počas starnutia. Táto malá strata je spôsobená odstránením vlhkosti a čiastočným odparením prehavejších zložiek pôvodných i zoxydovaných. Tieto zmeny však zásadne neovplyvňujú na celkové kinetické zhodnotenie procesu.

Kinetické krivky závislosti extinkcie zoxydovaných skupín (O—H, C=O) od času sa zostrojujú z približne 8 hodnôt, získaných z 8 rovnakých vzoriek, starnúceich paralelne pri presne rovnakých podmienkach rôzne dlhý čas. Takto je zaručená neprerušenosť testov. Pri takejto metodike je priebeh celého procesu v pomere k iným obvyklým testom najčastejšie relatívne krátky.

Experimentálne výsledky a diskusia

Ako vidieť z diagramu na obr. 1, závislosť zmien $\Delta E_{C=O}$ od času t (hod.) pri zmesi uhľovodíkov (kábelový olej D) je prakticky lineárna. Smernica priamok

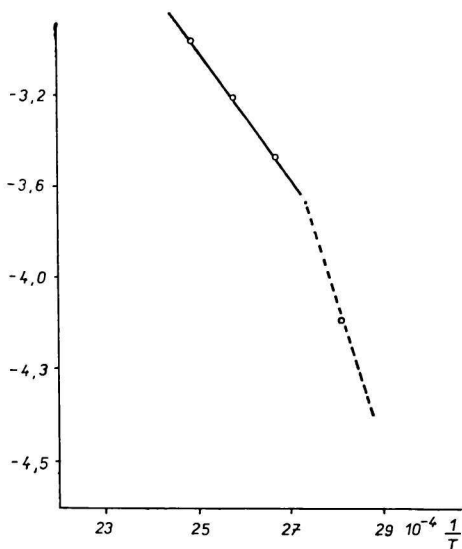


Obr. 1. Závislosť vzrastu extinkcie karbonylových skupín od času starnutia pri rôznych teplotách (hlbkový test, kveta 0,1 mm) kábelového oleja D.

rastie s teplotou a je mierou rýchlosti oxydácie. Treba zdôrazniť, že v tomto prípade šlo o testy hĺbkového charakteru (vrstva oleja o hrúbke 4 cm, pomer dotykovej plochy so vzduchom k ploche stien nádoby 1 : 5).

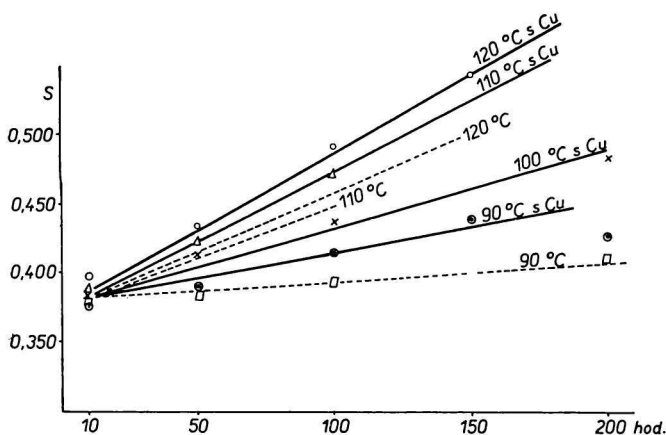
Pretože možno predpokladať, že kinetika oxydácie je v dôsledku jej povrchového charakteru určovaná kinetikou difúzie kyslíka (prípadne produktov oxydácie) dovnútra vzorky, čo by zrejme rôznym spôsobom ovplyvňovalo číselnú hodnotu zdanlivej aktivačnej energie v rôznych teplotných intervaloch (difúzna oblasť kinetiky), venovali sme pozornosť predovšetkým tomuto problému. Ak teda nanášame logaritmy smerníc kinetických kriviek oxydácie v závislosti od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty (obr. 2), dostávame pre zdanlivú aktivačnú energiu oxydácie alkánicko-aromatickej zmesi uhľovodíkov hodnotu asi 10 kcal/mól pri teplotách nad 95 °C, pod touto teplotou

asi 20 kcal/mól. Tento rozdiel je ešte výraznejší za použitia vyslovene hĺbkových testov v trubičkách (pomer styčnej plochy s kyslíkom k ploche stien nádoby 1 : 10), pri ktorých rovnakým spôsobom vyhodnotené závislosti dá-



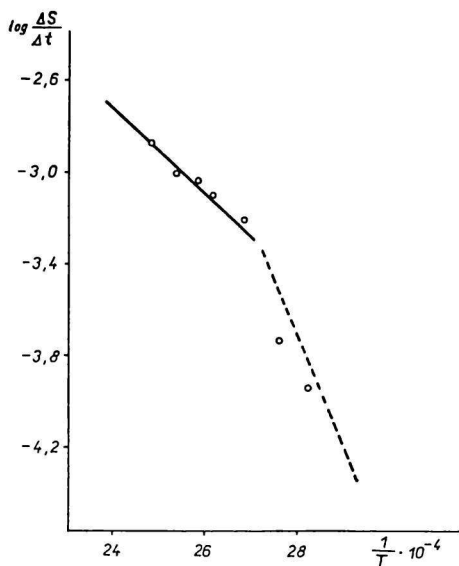
Obr. 2. Závislosť logaritmu rýchlosti oxidácie (smernice priamok $\Delta E_{C=O} = f(t)$) od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty kábelového oleja D (hĺbkové testy).

vajú pre zdanlivú aktivačnú energiu nad 95 °C hodnotu 9 kcal/mól a pod 95 °C 22 kcal/mól (obr. 3 a 4). V prítomnosti medi ako najčastejšie používaného



Obr. 3. Závislosť faktora S od času starnutia kábelového oleja D pri rôznych teplotách bez katalyzátora a za prítomnosti kovovej medi (hĺbkové trubičkové testy).

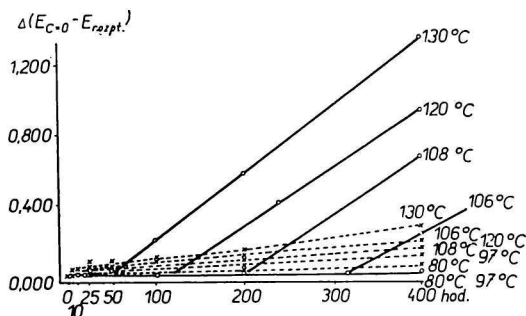
katalyzátora oxydácie tieto efektívne aktivačné energie značne poklesnú predovšetkým v teplotnom intervale nad $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, a to na hodnotu asi 3 kcal/mól , miernejšie pod $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ na hodnotu asi 12 kcal/mól . V uvedených prípadoch sme priebeh oxydácie charakterizovali pomerom $\Delta E_{C=O}/\Delta E_{C=C}$, t. j. tzv. faktorom S , kde v menovateli je hodnota extinkcie pása, ktorý je mierou celkového



Obr. 4. Závislosť logaritmu rýchlosti oxydácie (smernice priamok $S = f(t)$) od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty kábelového oleja D (hlbkové trubičkové testy).

množstva arómátov. Takéto vyjadrenie je často výhodné nielen preto, že stabilita olejov, ako to ukážeme, závisí podstatne od podielu aromatických zložiek, ale aj preto, že faktor S ako číslo pomerné nezávisí od hrúbky vzorky a získané hodnoty sú teda lepšie reprodukovateľné. Táto prednosť sa prejaví predovšetkým, ak pracujeme z rozoberateľnými kvetami. Do akej miery je odlišné chovanie uhľovodíkov pod $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nad $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ zapríčinené rýchlosťou difúzie, resp. nerovnakou rýchlosťou oxydácie jednotlivých komponentov (s ich rozdielnou reaktivitou v rôznych teplotných intervaloch), mohlo rozhodnúť iba štúdium kinetiky na modelových látkach. Z tohto hľadiska sa sledovala rýchlosť oxydácie jednak čistých alkánických olejov (vzorka A), jednak toho istého alkánického oleja, obohateného 9 g\% prídavkom chromatograficky získanej zmesi arómátov (benzénový odparok strojového destilátu gbelskej ropy; vzorka B). Charakter mechanizmu deštruktívnej oxydácie dvoch krajných frakcií (alkánickej a aromatickej) je zásadne odlišný (obr. 5). Zatiaľ čo pri alkánicko-cyklánickej vzorke sa pozoruje výrazná indukčná perióda, po ktorej nastáva prudká oxydácia, pri vzorke s aromatickými prímiesami nastáva oxydácia prakticky bez indukčnej periódy, avšak rýchlosť oxydácie

a jej celkový stupeň sú podstatne nižšie. Oxydácia vzorky s arómami prebieha však už pri relatívne nízkych teplotách (80 °C), zatiaľ čo pri alkánickej vzorke nemožno pozorovať nijakú oxydáciu ešte ani pri 95 °C. Pokiaľ sa testy robili so vzorkami o pomerne značnej hrúbke (4—8 cm), bola rýchlosť oxydácie

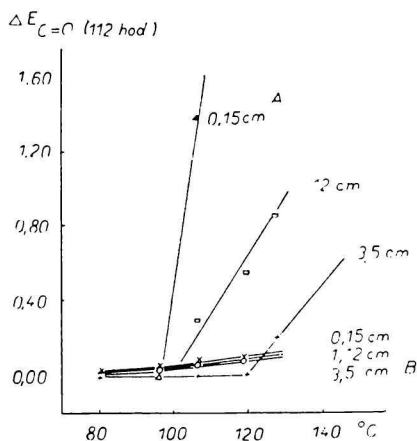


Obr. 5. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O od času pri rôznych teplotách (hlbkový test, kvjeta 0,52 mm).

- alkánicko-cyklánická vzorka (alkánický štandard 25 % roztok v CCl₄)
 - - - - - alkánická vzorka s prímiesou 9 % aromatického extraktu (benzénový odparok; 25 % roztok v CCl₄)

v oboch prípadoch prakticky konštantná. Sklon priamkových závislostí množstva zoxydovaných skupín od času je opäť daný teplotou.

Vplyv difúzie na rýchlosť reakcie možno posúdiť podľa priebehu závislostí množstva zoxydovaných skupín po určitom čase od teploty pri rôznych hrúbkach (obr. 6). Vidíme, že tieto závislosti sú pri alkánických vzorkách silne

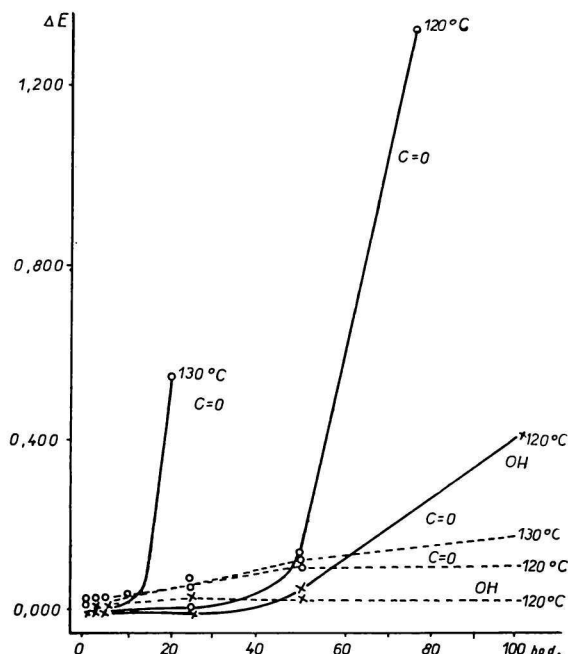


Obr. 6. Závislosť vzrastu extinkcie absorpčného pásu skupín C=O po 112 hod. starnutia od teploty pri rôznych hrúbkach vrstvy oleja.

- alkánicko-cyklánický štandard
 ————— alkánicko-cyklánický štandard + 9 % aromatického extraktu (25 % roztoky v CCl₄)

ovplyvnené hrúbkou vzorky, čo bezprostredne svedčí o rozhodujúcom vplyve difúzie kyslíka na kinetiku oxydácie, zatiaľ čo pri vzorkách s obsahom arómátov sa povrchový charakter oxydácie neprejaví.

Keďže pomer $\Delta E_{C=O}/\Delta E_{O-H}$ pri tej istej vzorke za rôznych teplôt nie je konštantný, ale ako sme zistili, s teplotou rastie, možno predpokladať [20], že oxydácia prebieha hydroperoxydickým reťazovým mechanizmom. Pri tomto predpoklade treba však očakávať exponenciálny priebeh kinetických kriviek. Tento priebeh sme skutočne pozorovali po zavedení novej experimentálnej techniky povrchových oxydačných testov, kde malá hrúbka vzorky zaručuje dostatočný prístup vzdušného kyslíka difúziou. Ako vidieť na obr. 7, exponen-

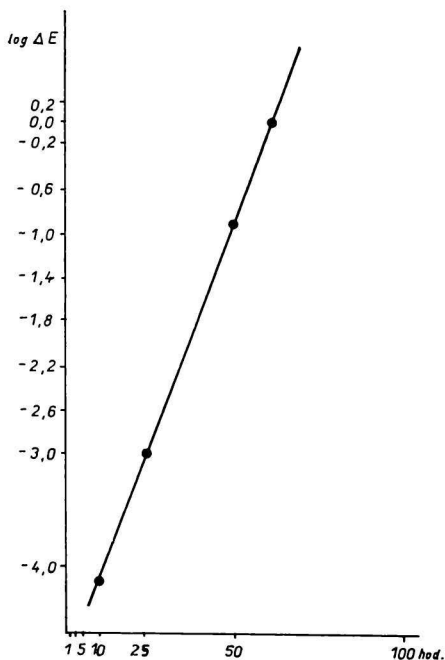


Obr. 7. Závislosť extinkcie absorpčných pásov C=O a O—H od času pri teplotách 130 °C a 120 °C pri povrchovom teste.

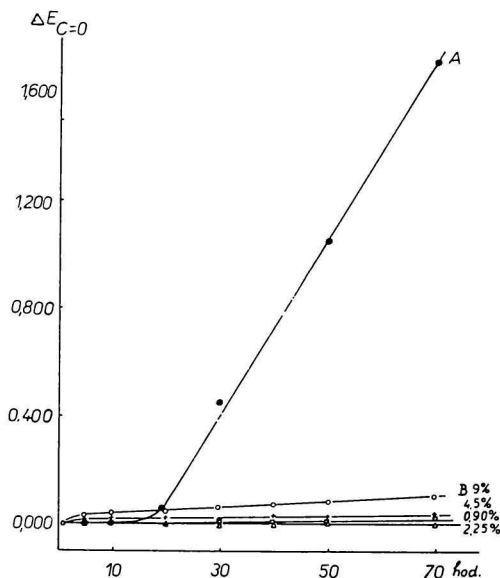
- alkánicko-cyklánická vzorka
 - - - - - alkánicko-cyklánická vzorka + 9 % aromatického extraktu
 (25 % roztoky v CCl₄)

ciálny charakter kinetických kriviek sa prejavil len pri čistej alkánickej vzorke, zatiaľ čo pri vzorke s arómátmi sa charakter závislosti prakticky nezmenil. Ako dokazuje lineárna závislosť $\log \Delta E$ od času t na obr. 8, oxydácia alkánických frakcií vyhovuje vzťahu $\Delta E = k \cdot e^{pt}$, čo naznačuje typ reťazového mechanizmu s degenerovaným vetvením [21]. Lineárny priebeh kinetických kriviek oxydácie alkánických zložiek pri hĺbkových testoch je teda daný

kinetikou difúzie produktov oxydácie od stykového povrchu so vzduchom, resp. difúzie kyslíka do vnútra vzorky. Rýchlosť difúzie, ktorá je podstatne menšia než rýchlosť samotnej reakcie oxydácie, určuje teda kinetický charakter procesu pri hĺbkových textoch. Keďže kinetický charakter oxydá-



Obr. 8. Závislosť logaritmu vzrastu extinkcie absorpčného pásu C=O od času pri alkánicko-cyklánickej vzorke (25 % roztok v CCl_4).



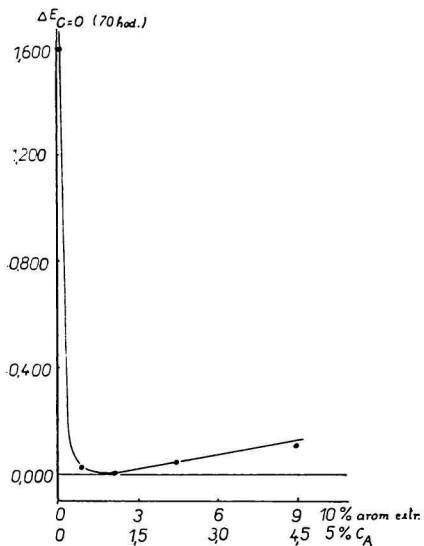
Obr. 9. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O od času pri čistej alkánickej vzorke a pri vzorke s rôznou koncentráciou pridaného aromatického extraktu.

cie vzorky s arómami pri povrchovom teste sa podstatne nezmenil, možno predpokladať, že prítomný rozpustený kyslík stačí na oxydáciu aromatických zložiek, pomerne rýchlo prebiehajúcu bez predbežného rozpadu hydroperoxydov (nepozorujú sa indukčné periódy), čo pôsobí inhibične na reťazovú oxydáciu alkánicko-cyklánických zložiek. Na odlišný charakter oxydácie arómátov poukazuje aj sledovanie pomeru $\Delta E_{C=O}/\Delta E_{O-H}$, ktorý so stúpajúcim obsahom arómátov postupne pri jednotlivých chromatografických frakciách klesá. Nemožno však vo všetkých prípadoch vylúčiť ani možnosť povrchového charakteru oxydácie v dôsledku zhromažďovania arómátov na rozhraní oleja so vzdušným kyslíkom, spôsobeného ich povrchovou aktivitou.

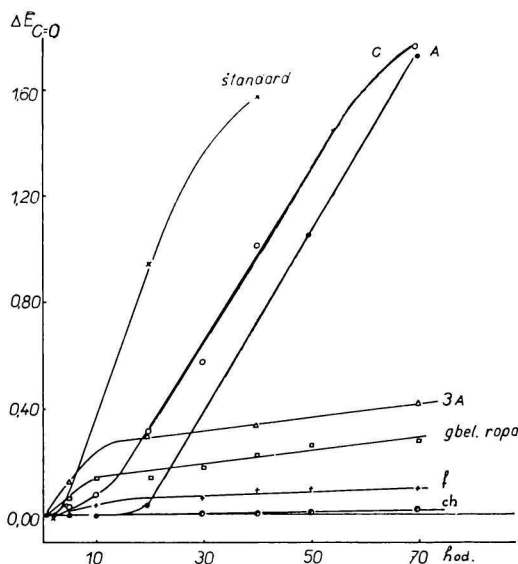
Ako vidieť na obr. 7, kinetické krivky prislúchajúce vzorkám s obsahom arómátov dosahujú po určitom čase maximálny stupeň oxydácie. V tomto

čase nastáva pozorovateľné vylučovanie tmavých usadenín, ktorých infračervené spektrá poukazujú na silne zoxydované aromatické štruktúry [18]. Zoxydované polárne štruktúry arómátov sa v nepolárnom alkánickom prostredí zrejme stávajú nerozpustnými, koagulujú a vylučujú sa, čo vysvetľuje pozorovanú obmedzenú oxydovateľnosť arómátov v roztoku, ako aj ich antioxydačný účinok. Vylučovanie usadenín sa v spektre veľmi jasne prejavuje veľkou hodnotou rozptylu v oblasti $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (ΔE až $0,350$). To svedčí o tom, že častice usadenín majú rádovo veľkosť $2,5\text{--}3\ \mu$. Po filtrácii sa extinkcia prislúchajúca rozptylu podstatne zníži, avšak po opätovnom státi sa rozptyl znova objavuje, čo dokazuje, že proces koagulácie a vylučovanie usadenín samovoľne pokračuje.

Keďže sa ukázalo, že aromatické prímеси majú inhibičný efekt na reťazovú reakciu oxydácie alkánov, ktorý sa vo všeobecnosti prejavuje už pri malých množstvách prítomných inhibítorov, preskúmali sme vplyv koncentrácie aromatických prímесí na kinetiku oxydácie. Postupným znižovaním koncentrácie pridaného aromatického koncentrátu sa celková rýchlosť oxydácie znižuje, a to až po hranicu asi $2\ \text{g}\%$. Pri ďalšom znižovaní koncentrácie arómátov je síce indukčná perióda oxydácie alkánov ešte predĺžená, avšak oxydácia alkánov je tu už pozorovateľná (obr. 9). Ak nanášame závislosť $\Delta E_{C=O}$ po urči-



Obr. 10. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín $C=O$ po 70 hod. starnutia ($120\ ^\circ\text{C}$, povrchový test, $25\ \%$ roztoky CHCl_3 , kviveta $0,52\ \text{mm}$) od koncentrácie pridaného aromatického extraktu.



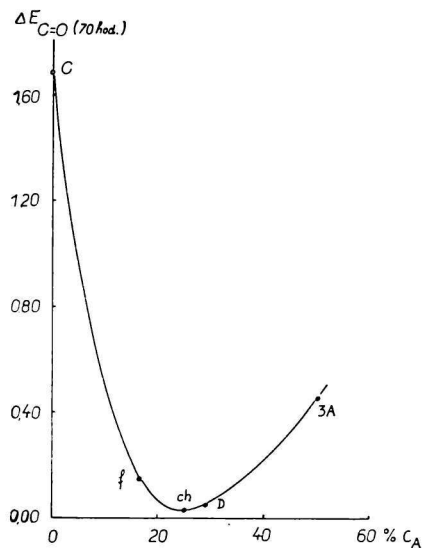
Obr. 11. Závislosť vzrastu extinkcie absorpčného pásu skupín $C=O$ od času priebehu starnutia ($120\ ^\circ\text{C}$, $25\ \%$ roztoky CHCl_3) alkánického štandardu (Merck), medicínálneho alkánického oleja, gbelskej ropy a rozličných chromatografických frakcií jej destilátu.

tom konštantnom čase (70 hod., 120 °C) od koncentrácie pridaného aromatického extraktu (obr. 10), pozorujeme najnižší stupeň zoxydovania (a teda najefektívnejšiu inhibíciu) pri koncentrácii 2—2,5 % váh. benzénového aromatického extraktu.

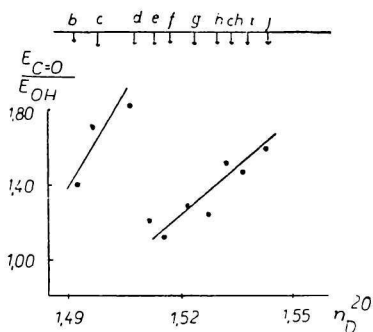
Pre posúdenie inhibičného účinku arómátov má teda veľký význam sledovať, ktorý ich štruktúrálny typ je sám inhibične najúčinnjší, pričom prichádza do úvahy jeho interakcia s radikálmi, prípadne odčerpávanie kyslíka a teda jeho vlastná oxydácia. Na obr. 11 sú znázornené kinetické krivky jednotlivých petroléterových chromatografických frakcií kábelového oleja D v porovnaní s čistým alkánickým štandardom („nefluoreskujúci parafínový olej Merck“ $n_D^{20} = 1,4822$), s medicínalnym alkánickým olejom (vzorka A), s tuhou (za normálnej teploty) aromatickou zložkou benzénového extraktu, s gbelskou ropou, ako aj s kábelovým olejom D. Podobne ako pri koncentračnej závislosti najvyšší inhibičný efekt pri súčasne najnižšom stupni zoxydovania prejavujú stredné a posledné frakcie (ch). Veľmi výrazný rozdiel pozorujeme pri krajných typoch. Zatiaľ čo čistý alkánický štandard po relatívne krátkej indukčnej perióde sa urýchlene oxyduje podľa uvedenej exponenciálnej závislosti, aromatická vzorka (z benzénového extraktu) sa prudko oxyduje bez indukčnej periódy, pričom po určitom čase nastáva náhle zmiernenie lineárnej závislosti, spôsobené vylučovaním zoxydovaných zložiek vo forme usadenín. Tento priebeh dokazuje aj inhibičné pôsobenie aromatických štruktúr, charakterizovaných v predchádzajúcej práci [18] spektrálnymi pásmi „Arom. II“ (prevažne viacsubstituované kondenzované jadrá s dlhšími alkánickými reťazcami) a „Arom. III“ (prevažne kondenzované jadrá a ich monosubstituované deriváty, nesymetricky substituované aromatické deriváty a otvorené systémy kondenzovaných a monosubstituovaných benzénových jadier). Ako vidíme, medicínalne čistý alkánický olej sa v porovnaní s čistým alkánickým štandardom oxyduje podstatne pomalšie, zrejme v dôsledku znečistenia aromatickými zložkami. Alkánická chromatografická frakcia c leží svojím kinetickým charakterom medzi obidvoma alkánickými typmi.

Ak vyjadříme stupeň zoxydovania po určitom čase (70 hod., 120 °C; obr. 12) v závislosti od koncentrácie aromatického uhlíka (vyjadrené extinkciou konjugovaných dvojitych väzieb alebo podľa metódy n-d-M), vidíme optimálnu inhibíciu v okolí 25 g%, čo v porovnaní s výsledkom štúdia inhibície aromatickým extraktom (2,5 g% extraktu o obsahu asi 50 % aromatického uhlíka; obr. 10) ukazuje, že pre rovnaký inhibičný efekt je v danom prípade potrebné až 20 násobné množstvo aromatického uhlíka. To zrejme dokazuje, že charakter mechanizmu inhibície pri rozličných aromatických typoch je odlišný. Keďže kvalitatívny typový rozbor arómátov po ich chromatografickom oddelení ukázal, že v uvažovaných frakciách je prevažne množstvo komplexných cyklánicko-aromatických typov (charakterizovaných spektrálnym pásmom

„Arom. I“), možno týmto zložkám prisúdiť podstatne nižší inhibičný účinok než zložkám charakterizovaným spektrálnymi pásmi „Arom. III“ a „Arom. II“. Z hľadiska kinetickej stability je kábelový olej D pomerne vhodne zložený. Treba tu však poukázať na ďalšie kritérium kvality elektroizolačných olejov, a to na ich elektrické vlastnosti, o ktorých rozhoduje polarita produktov oxy-



Obr. 12. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O od koncentrácie aromatického uhlíka (rozličné chromatografické frakcie autodeštilátu gbelskej ropy po 70 hod. pri 120 °C).



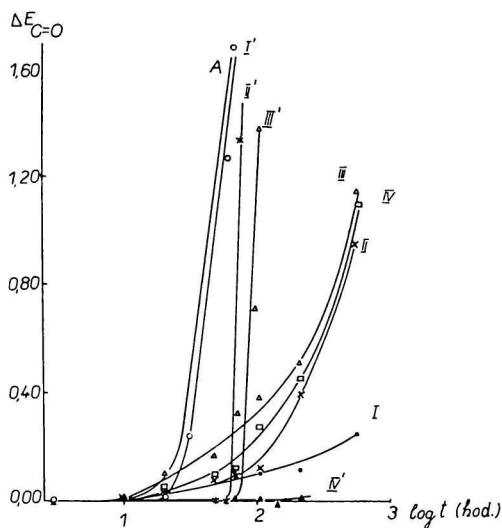
Obr. 13. Závislosť pomeru extinkcií absorpčných pásov skupín C=O a O—H od indexu lomu rozličných chromatografických frakcií autodeštilátu gbelskej ropy.

dácie. Z tohto hľadiska sa teda optimálna kinetická stabilita nemusí zhodovať s optimálnymi elektrickými vlastnosťami, ako na to v ďalšej práci poukážeme.

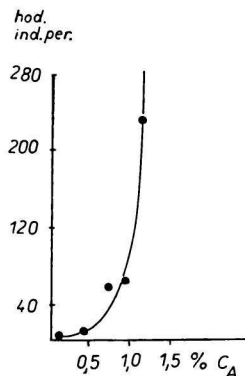
Pomer extinkcií $\Delta E_{C=O}/\Delta E_{O-H}$ v závislosti od indexu lomu charakterizujúceho rozličné chromatografické frakcie autodeštilátu gbelskej ropy, starnúce pri rovnakých podmienkach (15 hod., 120 °C, hĺbkový test), v oblasti alkánických i aromatických frakcií stúpa, i keď je krivka nespojitá v oblasti prechodných frakcií, v ktorých už pozorovateľne pribúdajú aromáty (obr. 13). To podporuje predstavu o hydroperoxydickej mechanizme oxydácie alkánických typov [22]. Pokles množstva hydroxylových skupín súvisí aj s nižším obsahom karboxylových skupín pri aromatických frakciách, ktoré sa v neskoršej fáze oxydujú prevažne na aromatické étery, zatiaľ čo alkány sa oxydujú až na karboxyly. To sa v spektre prejavuje značným rozšírením pásu pri 1720 cm⁻¹ až do oblasti okolo 1650 cm⁻¹. Pritom sa pri alkánických frakciách, prípadne pri ich zmesiach s aromátmi spektrálneho typu „Arom. I“ nepozorovala tvorba usadenín.

Vznik usadenín v transformátorových olejoch študoval L. Massey [23], ktorý ukázal, že oxydácia, pri ktorej vzniká malé množstvo usadenín, vedie k vysokej kyslosti, a naopak. Toto všeobecné pravidlo možno na základe našich výsledkov vysvetliť skutočnosťou, že oxydácia arómátov spektrálneho typu „Arom. II“, resp. „Arom. III“ vedie k tvorbe usadenín, zatiaľ čo oxydáciou alkánických frakcií za rovnakých podmienok vznikajú kyseliny.

Pre spresnenie predchádzajúcich predstáv vykonali sme povrchové oxydačné testy s frakciami chromatograficky opätovne rozdeleného pôvodného benzénového extraktu zo strojového destilátu gbelskej ropy, a to s čistými i v zmesi s alkánickým olejom (120 °C, 2 g%). Výsledky tohto štúdia potvrdili, že inhibičný účinok, stúpajúci s postupným chromatografovaním, súvisí s rastúcou rýchlosťou oxydácie danej aromatickej frakcie (obr. 14). Z diagramu závislosti indukčnej periódy od koncentrácie aromatického uhlíka v jednotlivých zmesiach (obr. 15) vidieť, že inhibičný účinok uvedených frakcií rastie



Obr. 14. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O od času (logaritmická stupnica) pri jednotlivých benzénových chromatografických frakciách strojového destilátu gbelskej ropy (povrchové testy, 120 °C, 25 % roztoky v chloroforme, kveta 0,52 mm). I, II, III, IV — čisté frakcie; I', II', III', IV' — 25 % roztoky v alkánickom štandarde.



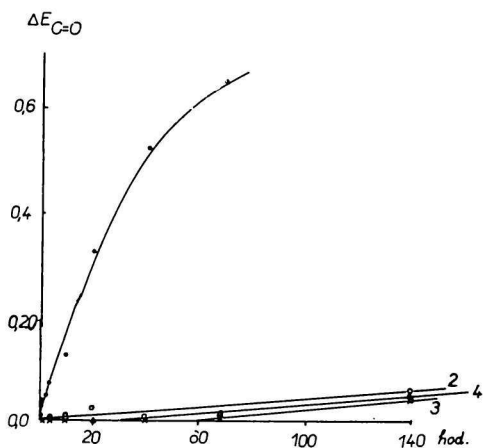
Obr. 15. Závislosť dĺžky indukčnej periódy od koncentrácie aromatického uhlíka v zmesiach alkánického štandardu s jednotlivými benzénovými chromatografickými frakciami strojového destilátu gbelskej ropy (25 % roztoky v CHCl_3), pri tepelnom starnutí (120 °C, 25 % roztoky v CHCl_3).

progresívne, čo zrejme svedčí o ich rôznej inhibičnej účinnosti. Obzvlášť efektívne sú posledné frakcie s vysokým obsahom typov „Arom. III“ (prípadne „Arom. II“). Tu sa celá frakcia oxyduje oniečo pomalšie než predchádzajúca

frakcia, pričom v alkánickom prostredí je jej inhibičný účinok osobitne markantný. Treba uvážiť, že predovšetkým pri tejto frakcii prichádzajú do úvahy aromatické zložky s obsahom terciárneho uhlíka [18], s čím by mohol súvisieť radikálový charakter inhibície. Inhibičný účinok typov „Arom. I“ strhávaných najmä do prvej frakcie je podstatne nižší.

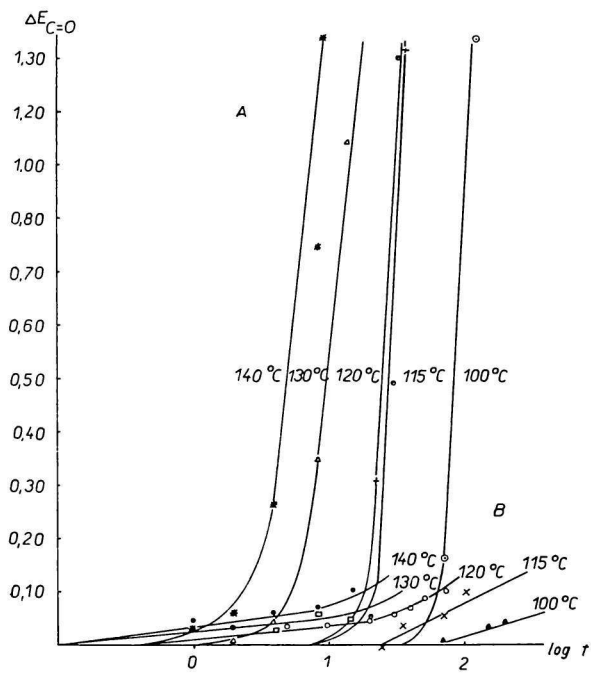
Inhibičný efekt arómatov z domácich rôp sme porovnali s účinnosťou aromatického koncentrátu získaného selektívnou rafináciou saratovskej ropy ($n_D^{20} = 1,571$; obr. 16). Čistý koncentrát sa hneď od začiatku prudko oxyduje. V súvislosti s tým je jeho inhibičný účinok v porovnaní s predchádzajúcimi aromatickými frakciami zhodný s účinkom posledných benzénových frakcií.

S ľahkou oxydovateľnosťou aromatických podielov musí zrejme súvisieť aj pokles efektívnej aktivačnej energie ich oxydácie v porovnaní s alkánickými frakciami. Zistiť aktivačnú energiu oxydácie pri vylúčení vplyvu difúzie možno podľa závislosti rýchlosti oxydácie od teploty pri povrchových testoch. V tomto zmysle sa skúmala už uvedená vzorka *A* (čistá alkánická) a vzorka *B* (alkánická s 9 % obsahom aromatického extraktu; obr. 17). Efek-

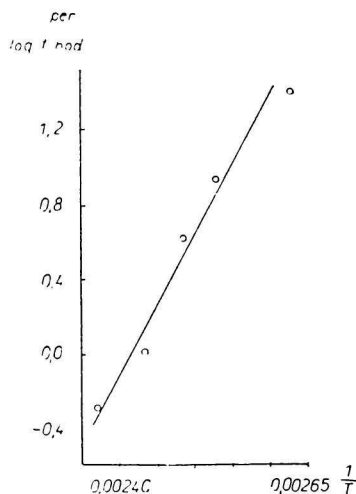


Obr. 16. Závislosť extinkcie absorpčného pásu skupín C=O od času (povrchový test, 120 °C) pri čistom aromatickom odpade po selektívnej rafinácii saratovskej ropy a v 2 % a 4 % prímesi k alkánickému štandardu v porovnaní s tuhou aromatickou frakciou (benzénovou) z autodestilátu gbelskej ropy.

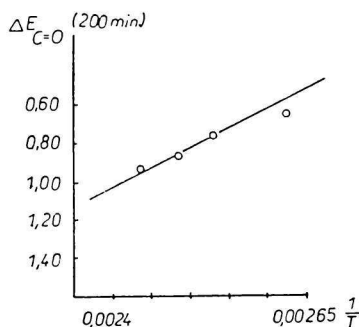
tívna aktivačná energia sa pri vzorke *A* vypočítala zo závislosti logaritmu indukčnej periódy od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty (obr. 18) [20]. Pri vzorke *B*, ktorá nevykazuje zrejmu indukčnú periódu, použila sa pre výpočet aktivačnej energie rýchlosť oxydácie daná sklonom príslušných kinetických kriviek, resp. vzrastom $\Delta E_{C=O}$ po určitom čase (200 hod.; obr. 19). Pre aktivačnú energiu vzorky *B* týmto spôsobom vychádza hodnota okolo 9 kcal/mól, zatiaľ čo aktivačná energia oxydácie alkánickej vzorky je približne 33 kcal/mól, čo súhlasí s vysloveným predpokladom.



Obr. 17. Závislosť absorpčného pásu skupín C=O od času pri rôznych teplotách (povrchový test, 25 % roztoky CHCl_3 , kviveta 0,52 mm) pri alkánickom štandarde s 9 % prímiesou benzénového aromatického extraktu (B).



Obr. 18. Závislosť dĺžky indukčnej periódy od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty pri starnutí (povrchový test) alkánického štandardu (A).



Obr. 19. Závislosť vzrastu extinkcie absorpčného pásu skupín C=O po 200 hod. starnutia (povrchový test) od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty pri alkánickej vzorke s 9 % prímiesou aromatického extraktu (vzorka B).

Súhrn

Študovala sa reakčná kinetika oxydácie v zmesiach uhľovodíkov, a to v ropách domáceho pôvodu a ich destilačných frakciách (autodestilát, strojový destilát), v kábelových olejoch, v chromatografických frakciách týchto olejov, ako aj v aromatických extraktoch získaných pri selektívnej rafinácii saratovskej ropy. Kvantitatívny rozbor spektrálnych zmien, podmienených zmenou štruktúry (karbonyly, karboxyly, hydroxyly, aromatické étery, jednotlivé typy arómátov a ich celkové množstvo), spracovaný v zhode s výsledkami metódy n-d-M, svedčí o odlišnom charaktere kinetických procesov pri rôznom zložení uhľovodíkovej zmesi. Kinetika oxydácie alkánicko-cyklánických typov je podstatne ovplyvnená difúziou kyslíka do vzorky, resp. difúziou produktov oxydácie, zatiaľ čo v prítomnosti aromatických zložiek tomu tak nie je. Vplyv difúzie sa podstatne znížil použitím novej metodiky povrchových testov oxydácie vzoriek o veľmi malých hrúbkach.

Priebeh oxydácie pri alkánicko-cyklánických frakciách sa môže vyjadriť vzťahom $\Delta E_{C=O} = k \cdot e^{\varphi t}$ (ΔE je zmena extinkcie v čase t ; φ a k sú konštanty). To zodpovedá reťazovému mechanizmu oxydácie typu degenerovaného vetvenia. Na takýto priebeh poukazuje aj zvýšený prechod hydroxylových skupín na karbonylové skupiny s časom i s teplotou. So stúpajúcim obsahom aromatických frakcií sa kinetický charakter oxydácie mení. Aromáty sa oxydujú s konštantnou rýchlosťou, prakticky bez indukčných períód. V zmesiach s alkánicko-cyklánickými typmi pôsobia inhibične na ich oxydáciu.

Inhibičný účinok závisí od koncentrácie a typu aromatických štruktúr a zvyšuje sa s citlivosťou príslušného aromatického typu na oxydáciu. Frakcie s prevažným obsahom kondenzovaných a nesymetricky disubstituovaných a trisubstituovaných aromatických typov sú až 20 ráz inhibične účinnejšie (optimum asi 1 % aromatického uhlíka) než komplexné systémy aromaticko-cyklánické a viacsubstituované monocyklické aromatické deriváty. Inhibične vysoko účinné zložky sú prítomné v odpadových aromatických extraktoch saratovskej ropy. Efektívna aktivačná energia oxydácie čistých alkánicko-cyklánických frakcií je asi 33 kcal/mól a v prítomnosti aromatických zložiek (asi 5 % aromatického uhlíka) klesne na 9 kcal/mól.

Polárne produkty oxydácie arómátov sú v alkánicko-cyklánickom nadbytku nerozpustné a vylučujú sa vo forme usadenín, zatiaľ čo oxydácia alkánicko-cyklánických typov vedie k zvýšeniu koncentrácie karboxylových skupín.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ (V) КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

А. ТКАЧ, В. КЕЛЛЭ

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

Выводы

Изучена кинетика окисления смесей углеводов, именно нефтей туземного происхождения и отдельных фракций их перегонки (автомобильный, машинный дестиллаты), кабельных масел, хроматографических фракций кабельных масел, а также ароматических экстрактов получаемых после избирательной рафинации саратовской нефти.

Количественный анализ спектральных изменений, обусловленных изменением строения (карбонильные, карбоксильные, гидроксильные группы, ароматические эфиры, отдельные типы ароматических соединений и их общее количество), в сопоставлении с результатами метода n-d-M, свидетельствуют о разном кинетическом характере процессов в случае разного состава углеводородной смеси. На кинетику окисления алканическо-цикланических типов оказывает существенное влияние диффузия кислорода и продуктов окисления внутрь образца, между тем как в присутствии ароматических компонентов это не наблюдается. Влияние диффузии существенным образом понижается применением нового метода изучения окисления образцов, толщина которых весьма малая («поверхностные» испытания).

Ход окисления алканическо-цикланических фракций определяется выражением $\Delta E_{C=O} = k \cdot e^{qt}$ (ΔE — изменение экстинкции после промежутка времени t , q , k — постоянные). Эта зависимость отвечает цепному механизму окисления типа вырожденного разветвления. Этот вывод подтверждается также усилением перемены гидроксильных групп в карбонильные со временем и с температурой. С увеличением содержания ароматических фракций кинетический характер окисления изменяется. Ароматические соединения окисляются с постоянной скоростью, практически без индукционных периодов. В смесях с алканическо-цикланическими фракциями они действуют как ингибиторы окисления.

Тормозящее действие зависит от концентрации и структурного типа и усиливается с окисляемостью соответствующего ароматического соединения. Фракции содержащие в большей мере конденсированные и несимметрически двух- и трех-замещенные ароматические соединения являются почти в 20 раз больше действительными (оптимум около 1 % ароматического углерода) чем комплексные ароматическо-цикланические системы и многозамещенные моноциклические ароматические производные. Ингибиторы с большим тормозящим действием имеются в ароматических экстрактах получаемых из саратовской нефти в качестве утильсырья. Эффективная энергия активации окисления чистых алканическо-цикланических фракций составляет около 33 ккал/моль и в присутствии ароматических компонентов (около 5 % ароматического углерода) она принимает величину около 9 ккал/моль.

Полярные продукты окисления ароматических соединений в алканическо-цикланическом избытке нерастворимы и осаждаются, между тем как окисление алканическо-цикланических типов приводит к повышению количества карбоксильных групп.

Поступило в редакцию 30. 12. 1958 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER ÖLFRAKTIONEN
 AUS ROHÖL (V)
 REAKTIONSKINETIK DER OXYDATION

A. TKÁČ, V. KELLÖ

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

Zusammenfassung

Die Autoren unterzogen die Reaktionskinetik der Oxydation in Kohlenwasserstoffgemischen einem Studium, u. zw. in Rohölen inländischer Provenienz und in ihren Destillationsfraktionen (Autoöldestillat, Maschinenöldestillat), in Kabelölen, in den chromatographischen Fraktionen dieser Öle, desgleichen auch in aromatischen Extrakten, welche bei der selektiven Raffination von Erdöl aus Saratov erhalten werden. Die quantitative Analyse spektraler Änderungen, welche durch die Änderung der Struktur (Carbonyle, Carboxyle, Hydroxyle, aromatische Äther, einzelne Typen von Aromaten und ihre Gesamtmenge) bedingt sind, bearbeitet in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Methode n-d-M, bezeugt den abweichenden Charakter der kinetischen Prozesse bei verschiedener Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemischs. Die Kinetik der Oxydation der alkanisch-cyclanischen Typen wird wesentlich beeinflusst durch die Diffusion des Sauerstoffs in das Muster, bzw. durch die Diffusion der Oxydationsprodukte, während dies in Anwesenheit aromatischer Bestandteile nicht der Fall ist. Der Einfluss der Diffusion erniedrigte sich wesentlich durch die Verwendung einer neuen Methodik von Oberflächentesten der Oxydation von Mustern mit sehr kleinen Dicken.

Der Verlauf der Oxydation bei alkanisch-cyclanischen Fraktionen kann durch folgende Beziehung ausgedrückt werden: $\Delta E_{C=O} = k e^{qt}$ (ΔE Änderung der Extinktion in der Zeit t ; q, k . . Konstanten). Dies entspricht dem Kettenmechanismus der Oxydation des Typs der degenerierten Verzweigung. Auf einen solchen Verlauf deutet auch ein erhöhter Übergang von Hydroxylgruppen zu Carbonylgruppen mit der Zeit und der Temperatur hin. Mit steigendem Gehalt an aromatischen Fraktionen ändert sich der kinetische Charakter der Oxydation. Aromate werden mit konstanter Geschwindigkeit oxydiert, praktisch ohne Induktionsperioden. In Gemischen mit alkanisch-cyclanischen Typen wirken sie inhibierend auf deren Oxydation.

Die inhibierende Wirkung hängt von der Konzentration und dem Typ der aromatischen Strukturen ab und erhöht sich mit der Empfindlichkeit des entsprechenden aromatischen Typs gegenüber der Oxydation. Fraktionen mit einem überwiegenden Gehalt an kondensierten und unsymmetrischen di- und trisubstituierten aromatischen Typen sind bis zu 20fach inhibierend wirksamer (Optimum etwa 1 % aromatischen Kohlenstoffs), als komplexe aromatisch-cyclanische und mehrfachsubstituierte monocyclische aromatische Derivate. Inhibierend hochwirksame Bestandteile sind in den aromatischen Abfallextrakten des Rohöls aus Saratov anwesend. Die effektive Aktivierungsenergie der Oxydation reiner alkanisch-cyclanischer Fraktionen beträgt ungefähr 33 kcal/Mol und in Gegenwart aromatischer Bestandteile (etwa 5 % aromatischen Kohlenstoffs) fällt diese auf 9 kcal/Mol herab.

Polare Oxydationsprodukte von Aromaten sind im alkanisch-cyclanischen Überschuss unlöslich und fallen in Form von Niederschlägen aus, während die Oxydation der alkanisch-cyclanischen Typen zu einer Konzentrationserhöhung der Carboxylgruppen führt.

In die Redaktion eingelangt den 30. 12. 1958

LITERATÚRA

1. Balsbaugh J. C., Assas A. G., Trans. Am. Inst. Electr. Engrs. 62, 311 (1943). — 2. Piper J. D., Treend P., Devis K., Ind. Eng. Chem. 40, 323 (1948). — 3. Gemant A., J. Chem. Phys. 14, 424 (1946). — 4. Sticher J., Piper J. D., Ind. Eng. Chem. 33, 1567 (1941). — 5. Heltjes P. M., Ten Have, J. Inst. Petrol. 33, 552 (1947). — 6. Sturt A. H., Petroleum (London) 10, 174 (1947). — 7. Evers F., Elektrizitätswirtschaft 52, 479 (1953). — 8. Bolland L. J., Trans. Faraday Soc. 46, 358 (1950). — 9. Bateman L., Gee G., Trans. Faraday Soc. 47, 155 (1951). — 10. Vartaňan L. S., Majzus Z. K., Emanuel N. M., Ž. fiz. chim. 30, 862 (1956). — 11. Robertson A., Waters W. A., Trans. Faraday Soc. 42, 261 (1946). — 12. Farmer E. H., Sutton D. A., J. Chem. Soc. 1943, 119. — 13. Ivanov K. I., *Promežutočnyje produkty i promežutočnyje reakcii avtookislenija uglevodorodov*, Moskva—Leningrad 1949. — 14. Knorre D. G., Majzus Z. K., Obuchova L. K., Emanuel N. M., Uspechi chim. 26, 416 (1957). — 15. Berberich L. J., Bull. Am. Soc. Test. Mat., December 1947, 65. — 16. Oura Kazumi, Hazelwood R. N., Frey R. M., Bull. Am. Soc. Test. Mat., April 1953, 297. — 17. Whitehead J. B., Jones T. B., Electr. Eng. 56, 1492 (1937). — 18. Tkáč A., Chem. zvesti 13, 396 (1959). — 19. Kellö V Pallo V., Tkáč A., Chem. zvesti 13, 265 (1959). — 20. Kellö V Tkáč A., Hrivíková J., Chem. listy 49, 1433 (1955). — 21. Tkáč A., Kellö V Chem. listy 49, 1587 (1955). — 22. Farmer E. H., Sundralingham A., J. Chem. Soc. 1942, 121. — 23. Massey L., J. Inst. Petrol. 38, 361 (1952).

Došlo do redakcie 30. 12. 1958

Adresa autorov:

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