

**Z E A - Bericht Nr. 41**

**Über die chromatographische Analyse von Mineralölen.**

**Vorbericht**

**Verfasser: Dr. Höter**

**Datum: 7. Juli 1942**



**Rhenania-Ossag Mineralölwerke Akt.-Ges.**

**Hamburg**

3996-30/301 et al

51

Z E A - Bericht Nr. 41

**Über die chromatographische Analyse von Mineralölen.**

**Vorbericht**

**Verfasser: Dr. Höter**

**Datum: 7. Juli 1942**

**Prof. Z/M**

## Inhalt

Die Möglichkeit, Mineralöle durch eine chromatographische Analyse in einzelne Bestandteile zu zerlegen, um dadurch einen besseren Einblick in chem. Zusammensetzung als durch die bisherige Analysenmethodik zu erreichen, wurde geprüft. Die Untersuchungen, die lediglich als Vorversuche die Arbeitsweise und die Möglichkeit der chromatographischen Analyse aufzeigen sollen, unterteilen sich nach zwei Gesichtspunkten in zwei Teile:

1) wurde versucht, inwieweit durch Chromatographieren die einzelnen eluierten Fraktionen Kennzeichen aufweisen, die für eine Trennungsmethodik eine Grundlage in Aussicht stellen,

2) wurde versucht, welchen Raffinationsgrad Verbindungen von Mineralölen zeigen, die - in einem Lösungsmittel gelöst - eine chromatographische Säule als Filtrat passiert haben und als an Erde nicht adsorbierbare Verbindungen im Filtrat anfallen.

Dabei ergab sich:

### I. Chromatographische Analyse von Spi.- l.Ma.- und schw. Maschinen-Öl

1) Durch Chromatographieren von Mineralölen lassen sich dieselben mit guten Ergebnissen und auch gut reproduzierbar - wie zunächst die Brechungsindices zeigen - recht weitgehend in einzelne Komponenten zerlegen. Es lassen sich dabei aus den Ölen mit steigender Viskosität zunehmende Mengen an Harzstoffen (Harzbildnern und Harzen) abtrennen. Nach deren Abtrennung nimmt die Viskosität der Fraktionen deutlich ab, so dass demnach die Harzbildner und Harze als massgebende Träger der Viskosität eines Öles anzusprechen sind.

2) Die zur Chromatographie verwendete hochaktive Bleicherde wirkt nicht nur rein physikalisch durch Oberflächenadsorption sondern gleichzeitig als Kontakt, indem sie mit Petroläther eluierbare, hellfarbige Harzbildner in dunkle Harze verwandelt, die mit Petroläther von der Erde nicht mehr zu verdrängen sind.

3) Die Viskosität nimmt mit Entfernung der Harze und der Harzbildner ab, so dass diese Bestandteile als massgebliche Träger der Viskosität eines Öles anzusehen sind.

4) Durch Chromatographie ist es möglich, - wie die Brechungsindices zeigen - die einzelnen Komponenten eines Mineralöles gemäss ihrer Struktur (Paraffine, Naphthene, Aromaten) weitgehend zu trennen. Dabei werden die Paraffine am wenigsten, die Aromaten stärker und die Harze, denen weitgehende aromatische Struktur zuzusprechen ist, am stärksten adsorbiert.

5) Diese Regel bestätigen auch die spezifischen Gewichte, Anilinpunkte sowie Watermannanalysen der einzelnen Fraktionen.

6) Die Molekulargewichte nehmen vom ersten bis letzten Ablauf ab, d.h. deutlich, vom paraffinischen zu aromatischen Charakter der Eluate.

7) Die E.P. der paraffinischen Fraktion waren höher als die der Aromaten (siehe Schwermaschinenöl)

8) Die Konradsonteste der farblosen Öle gehen stark zurück. Der Konradsontest eines Öles wird also in erster Linie von den Harzen verursacht.

9) Der Schwefelgehalt steigt vom paraffinischen zum Aromatencharakter der Verbindungsgemische an.

## II. Raffination von Schmierölen durch Chromatographie.

Schickt man ein Mineralöl - in Petroläther gelöst - durch eine chromatographische Säule und wäscht erschöpfend mit Petroläther nach, erhält man ein von dunklen Harzen freies Filtrat. Die Arbeitsweise wurde durch Anwendung von Adsorptionsstoffen verschiedener Adsorptionskraft in 2 Arbeitsweisen unterteilt:

1) **Bereitung von Ölen, die völlig frei waren von dunklen Harzstoffen.** Als Adsorptionsmittel verwendeten wir hierzu eine Bleicherde LL, deren Aktivität für unsere Zwecke durch sechsstündiges Trocknen bei 120° im Trockenschrank erhöht wurde.

2) **Bereitung von Ölen, die noch bestimmte Anteile von dunklen Harzen enthielten,** Als Füllung der Säule verwendeten wir eine Bleicherde LL mit einem Wassergehalt von ca. 10 %.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir dieselben Öle (Spindelöl, Leichtmaschinenöl und Schwermaschinenöl), die wir auch für den ersten Teil unserer Untersuchungen angewendet hatten. Stellt man die ~~an~~ Analysendaten der so erhaltenen Öle, Werten gegenüber, die man sie durch Raffination derselben mit Schwefelsäure, Edeleanisierung und eine weitere Schwefelsäure- und Bleicherdebehandlung erhält, ergibt sich folgendes:

**a) Erde- I-Raffinat:**

1) Durch Entfernung der dunklen Harze geht die Viskosität eines Öles stark zurück.

2) das Erde I-Raffinat ist bei wesentlich geringerem Raffinationsverlust gegenüber einem E-Raffinat:

bei Sp.Öl	5 %	gegenüber	16,1 %
" l.Ma.Öl	6 %	"	17,3 %
" s.Ma.Öl	15 %	"	21,0 %

in allen Analysendaten besser. Der V.I. liegt jedoch ~~xxxxx~~ schlechter. Es wäre durch motorische Prüfung einmal festzustellen, wie solche Öle sich im Motor verhalten, um damit die Frage zu klären, ob es überhaupt erforderlich ist, die Aromaten aus einem Motorenöl zu eliminieren, oder ob der Aromatengehalt vielleicht in mancher Beziehung (Ringsticking) Vorteile bringt, die es berechtigen, den schlechteren V.I. in Kauf zu nehmen.

### B) Erde II-Raffinat

Das Erde II-Raffinat entspricht im grossen und ganzen einem Raffinat, das man durch übliche Schwefelsäureraffination erhält. Die Verluste sind ungefähr die gleichen, ebenso der Viskositätsabfall. Der Viskositätsindex dagegen liegt gleich. Die Konradsonteste liegen günstiger, was die bereits ausgesprochene Beobachtung bestätigt, dass für die Konradsonteste in erster Linie die Harzbildner und Harze verantwortlich sind.

Die Mengen an Erde, die zur Herstellung von Erde I und Erde II erforderlich sind, steigen mit der Viskosität des Öles. Dadurch wird die bekannte Beobachtung bei der normalen Erdebehandlung von Ölen bestätigt, bei der man auch mit steigender Viskosität steigende Mengen Schwefelsäure und auch steigende Mengen von Erde verbraucht.

## Über die chromatographische Analyse von Mineralölen.

---

### A. Einleitung.

Die Zerlegung von Mineralölen in einzelne Verbindungsgruppen erfolgte bisher in der Regel durch Behandeln mit selektiven Lösungsmitteln oder durch fraktionierte Destillation. Beide Methoden befriedigen nicht, wenn man sich dadurch einen Einblick in die chemische Zusammensetzung von Mineralölen verschaffen will, weil sie zu wenig selektiv sind und weil z.B. bei der fraktionierten Destillation immer Gefahr besteht, daß Zersetzungsreaktionen den ursprünglichen Charakter der Verbindung verändern.

Dagegenüber mußte die chromatographische Adsorptionsanalyse bessere Resultate ergeben, weil diese Methode gestattet, einen großen Teil der Verbindungen unangegriffen abzutrennen.

Die chromatographische Adsorption besteht bekanntlich darin, daß man eine Lösung der zu untersuchenden Stoffe durch eine lange Schicht eines geeigneten Adsorptionsmittels, das sich in dem sogenannten Adsorptionsrohr befindet, filtriert. Dabei findet zunächst eine Trennung statt in Anteile, die von dem Adsorptionsmittel nicht gebunden werden, die Schicht also passieren, und in solche, die auf der Schicht gebunden werden. Diese gebundenen Verbindungsgemische kann man von der Schicht durch Nachwaschen mit geeigneten Lösungsmitteln eluieren. Die Trennung erfolgt demnach auf Grund stark verschiedener Adsorptionsaffinitäten der Verbindungsgemische; die einzelnen Komponenten sichten sich auf dem Adsorptionsmittel entsprechend der Abnahme ihrer Oberflächenkräfte. In der obersten Schicht der Säule befinden sich also Verbindungen, die die größte Affinität zum Adsorbens zeigen; es folgen dann die Komponenten mit geringerer Affinität. Durch das kontinuierliche Nachströmen von Lösung und anschließend des Auswaschmittels findet danach eine fraktionierte

te Elution der einzelnen Zonen statt, die im Idealfall, d.h. bei genügend großer Differenz der Adsorptionsaffinitäten, zu einer quantitativen Trennung verschiedener Komponenten führen kann.

Die Voraussetzung obiger idealgroßer Differenz der Adsorptionsaffinitäten ist bei Mineralölen natürlich nur bedingt gegeben. So besitzen die "öligen" Bestandteile eine viel geringere Adsorptionsaffinität als die "harzigen", so daß es bei Wahl geeigneter Versuchsbedingungen möglich sein muß, die Harzanteile auf der Säule zu binden, während die Ölkomponente die Säule passiert oder beim Auswaschen bevorzugt in das Filtrat übergeht.

Die Erdölharze sind keine einheitlichen Stoffe. Destillate aus einem Rohöl enthalten je nach Ursprung und Viskositätslage wechselnde Mengen verschiedenartiger Harze verschiedener Konsistenz. Stets zeigen sie aber die größte Adsorptionsaffinität eines Mineralöles, wobei asphaltartige Verbindungen, die sich aus Harzen bilden, mit einzurechnen sind. Die Harzstoffe bilden auf der Säule farbige Zonen, die beim Entwickeln als verschiedenfarbige Ringe durch die Säule wandern.

Die nachfolgenden Untersuchungen dieses Berichtes, die lediglich als Vorversuche die Arbeitsweise und die Möglichkeit der chromatographischen Analyse aufzeigen sollen, unterteilen sich nach zwei Gesichtspunkten in zwei Teile:

- 1.) sollte versucht werden, inwieweit durch Chromatographieren die einzelnen eluierten Fraktionen Kennzeichen aufweisen, die für eine Trennungsmethodik eine Grundlage in Aussicht stellen.
- 2.) sollte versucht werden, welchen Raffinationsgrad Verbindungen von Mineralölen zeigen, die - in einem Lösungsmittel gelöst - eine chromatographische Säule als Filtrat passiert haben und als an Erde nicht adsorbierbare Verbindungen im Filtrat anfallen.

I. Teil: Chromatographische Analyse von Schmierölen.

A. Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für die Chromatographie von Mineralölen benutzten wir entparaffinierte Ostmark-Destillate von Spindelöl, Leicht-Maschinenöl und Schwer-Maschinenöl, deren Analysendaten in Zahlentafel 1, Anlage 1, zusammengestellt sind.

B. Arbeitsweise.

Die Arbeitsweise ist in Anlage 4 ausführlich beschrieben.

C. Chromatographie <sup>neu</sup> von Spindelöl.

100 g Öl wurden in 100 ccm trockenem Petroläther gelöst und durch eine Säule von 35 cm Länge und 4,5 cm  $\phi$  geschickt, die 180 g getrocknete Bleicherde LL enthielt und 90 g  $Al_2O_3$ . Das Ergebnis <sup>neuer</sup> eines Parallelversuches zeigt die nachfolgende Zahlentafel.

Zahlentafel 2

Fraktion	Entlehnungsmittel	Versuch a					Versuch b				
		Art	Menge ccm	g	%	$n_D^{20}$	Farbe, Konsistenz	g	%	$n_D^{20}$	Farbe, Konsistenz
1	Petroläther	100	22.78	22.78	1.4711	farblos. Öl	29.58	29.58	1.4701	farblos. Öl	
2		100	21.91	44.69	1.4811	" "	27.84	57.23	1.4850	" "	
3		100	17.17	61.86	1.4820	" "	17.17	74.40	1.4978	" "	
4		150	18.70	80.56	1.5007	grünl. Öl	10.49	84.89	1.5118	grünl. Öl	
		150	8.89	89.45	1.5100	" "	6.85	89.54	1.5290	" "	
5		500	3.11	92.88	1.5084	gelb-grün. Öl	2.58	93.12	1.6032	gelb-grün.	
		500	0.98	93.84	1.6188	" "	0.93	94.85	1.6338	braun-grün	
6		800	0.41	94.86	1.6428	bräunl. grün. Öl	0.34	94.38	1.6418	" " Öl	
		500	0.27	94.32	1.6400	" "	0.27	94.88	1.6408	" "	
		500	0.17	94.49	1.6418	" "	0.13	94.79	1.6417	" "	
		1000	0.20	94.89	1.6408	" "	0.17	94.98	1.6424	" "	
7		2000	0.49		1.6250/70		0.50				
					1.6330/50						
8	Äther	500	0.02	95.19	1.6450/20	grünes Harz	0.02	95.51	1.6450	grün. Harz	
		3000	2.88			dnkl. rot. Harz	2.83			dnkl. rot. H.	
		750	0.83	97.99			0.83	98.17			
9	$CHCl_3/CH_2OH$ (70/30)	2000	0.83			schech. rot. Harz	0.82			schech. rot. H.	
		500	0.02	98.75			0.01	99.10			
				1.66	3.55 % Harz		3.50		3.50 % Harz		

**Zusammenfassung der Trennung durch einmalige Filtration:**

Fraktion	%	$n_D^{20}$	E/50	E/75	E/100	Bemerkungen
1	26.2	1.4706	1.74	1.38	1.22	farbl. Öl
2	24.8	1.4835	1.88	1.43	1.26	" "
3	17.2	1.4950	1.90	1.43	1.25	" "
4	21.9	1.5100	2.03	1.47	1.28	grünl. Öl
5	3.3	1.5945				" "
6	1.5	1.6370				gelb-grün. Öl
7	0.5	1.6450				grün. Harz
8	2.7	-				dkl. rot. Harz
9	0.9	-				schw. rot. Harz, fest

Wie obige Tabelle zeigt, lassen sich aus Spindelöl in den ersten drei Abläufen (bezeichnet als Fraktion 1 - 3) farblose Öle in einer Menge von ca. 61 % gewinnen. Die folgenden drei Abläufe (Fraktion 3 - 6) ergeben grünlich bis bräunlich-grüne Öle. Als Ablauf 7 (Fraktion 7) erhält man mit Petroläther ein grünes Harz, womit die Extrahierbarkeit mit Petroläther erschöpft ist. Extrahiert man die Säule anschließend noch mit Äther und einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol (70/30), so erhält man als Ablauf 8 und 9 (Fraktion 8 und 9) dunkelrote bis schwarze Harze.

Betrachtet man die Brechungsindizes der einzelnen Abläufe, so stellt man ein stetiges Ansteigen derselben fest, beginnend mit Verbindungen paraffinischen Charakters, die langsam zu Brechungsindizes der Aromaten ansteigen. Ein deutlicher Übergang von einem farblosen Ablauf zu einem gefärbten Ablauf beginnt ungefähr bei einem Brechungsindex von 1,5, was sich, wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, auch bei den übrigen Ölen (Maschinenölen) wiederholt.

Wir haben die gefärbten Fraktionen 4, 5 und 6 - in Petroläther gelöst - durch eine neue Säule geschickt und konnten dann, wie nachfolgende Zahlentafel 3 zeigt,

640

Zahlentafel 3

Chromatographie der Fraktion 4:

Angewendet: 42.9 g Öl (grünlich) in 40 ccm Petroläther  
 Säule aus 85 g Bleicherde LL trocken  
 u. 40 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Länge: 30 cm; Durchmesser: 3 cm

Entwicklungsmittel	Rückstand	d. Filtrates	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Bemerkungen
Art	Menge			
	ccm			
Petroläther	200	37.64	1.5020	farbloses Öl
	200	2.46	1.5634	" "
	800	0.94	1.6138	gelb-grünl. Öl
	1000	0.22	1.6145	" " "
	750	0.07		" " "
Äther	-	1.16		rotes Harz
CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH	-	0.37		dnkl. braunes Harz
(70/30)		42.86 g		

feststellen, daß sich daraus erneut 86 % eines farblosen Öles aus dieser Fraktion gewinnen lassen mit einem Brechungsindex von ca. 1.50. Mit Äther, Chloroform und Methylalkohol als Entwicklungsmittel ließen sich allerdings ~~nur~~ <sup>gering</sup> geringe Mengen roter bis dunkelbrauner Harze ablösen, was einwandfrei darauf hindeutet, daß auf der Bleicherde durch deren Kontaktwirkung aus vorher nur als Harzbildner vorhandenen Verbindungen <sup>nur mehr mit</sup> in Petroläther unlösliche und nur mit Äther bzw. Chloroform eluierbare Harze entstanden.

Die Fraktionen 5 und 6, die bei der ersten Behandlung auf der Säule gemäß Zahlentafel 2 als grünlich bis bräunlich gefärbte Öle angefallen waren, ergaben bei einer erneuten Chromatographie, wie nachfolgende Zahlentafel 4 zeigt,

641

Zahlentafel 4

Chromatographie der Fraktionen 5 und 6:

1. Angewendet: 9.40 g Öl in 15 cm Petroläther  
 Säule aus 20 g Bleicherde LL  
 u. 2 cm Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Länge: 17 cm; Durchmesser: 2 cm

Entwicklungsmittel	Rückstand d. Filtrates g	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Bemerkungen
a Petroläther	5.22	1.5910	gelb-grünes Öl
b	2.54	1.6396	" " "
c	1.08	1.5660	fast farbloses Öl, sehr viskos!
d	0.20	1.6319	gelb-braunes Öl
e Äther	0.35	-	dnkl. rotes Harz!
	9.39		

2. Rückstand 1a und b vereinigt u. erneut chromatographiert  
 Angewendet: 7.70 g gelb-grünes Öl in 15 cm Petroläther  
 Säule aus 15 g Bleicherde LL  
 u. 2 cm Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Länge: om; Durchmesser: 2 cm

Entwicklungsmittel	Rückstand d. Filtrates g	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Bemerkungen
Petroläther a	4.81	1.5903	gelb-grünes Öl
b	1.96	1.6340	" " "
c	0.53	1.6464	" " "
d	0.06		
Äther e	0.23		rotes Harz
CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH f	0.08		rot-schwarz. Harz
	7.67		

642

**3. Rückstand 2a weiter chromatographiert**

Angewendet: 4.80 g gelb-grünes Öl in 10 ccm Petroläther  
 Säule aus 10 g Bleicherde LL trocken  
 u. 2 cm Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Länge: cm; Durchmesser: 2 cm

Entwicklungsmittel		Rückstand d. Filtrates g	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Bemerkungen
Petroläther	a	3.96	1.5813	gelb-grünl. Öl
	b	0.55	1.6417	" " "
	c	0.07	1.6390	" " "
CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH	d	0.19	-	schwarz-rot. Harz
		<u>4.77</u>		

**4. Rückstand 3a weiter chromatographiert**

Angewendet: 3.92 g gelb-grünliches Öl in 8 ccm Petroläther  
 Säule aus 8 g Bleicherde LL trocken  
 u. 2 cm Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Länge: cm; Durchmesser: 2 cm

Entwicklungsmittel		Rückstand d. Filtrates g	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Bemerkungen
Petroläther	a	1.39	1.5405	fast farbloses Öl
	b	1.71	1.5970	" " "
	c	0.52	1.6306	gelb-grünl. Öl
CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH	d	0.23	-	dunkles Harz
		<u>3.85</u>		

keine farblosen Öle mehr, sondern alle Abläufe waren gefärbt. Die hellere Farbe der Abläufe und die Brechungsindices zeigen deutlich, daß eine weitere Trennung der einzelnen Komponenten stattfand. Auch hier entstanden durch Neubildung wieder in Petroläther unlösliche dunkle Harze. - Wie die obige Zahlentafel 4 weiter zeigt, haben wir die nach der zweiten Chromatographie erhaltenen Fraktionen orientierungs halber nochmals weiter zerlegt und fanden auch hierbei stets eine weitere Trennung sowie die Neubildung von dunklen Harzen.



*Capf*

war der Verlauf der Trennung ungefähr derselbe wie bei Spindelöl, nur die Menge der bei einmal Chromatographieren erzielbaren farblosen Öle war geringer (nur ca. 45 % gegenüber 68 % bei Spindelöl). Die einzelnen Fraktionen wurden dann weiter chromatographiert. Es wurde so lange mit Petroläther nachgewaschen, bis im Filtrat keine Öle mehr abliefen, sondern helle Harze erschienen. Die Harze wurden diesmal nicht isoliert, sondern ihre Menge lediglich aus der Differenz der Öl-Aus- und -Einwaage ermittelt.- Für die folgenden Versuche wurde mit einer Adsorptionssäule von 3,5 cm  $\varnothing$  gearbeitet. Es ergab sich:

Vers.1. Fraktion 1: 21.08 g Öl - 40 ccm Petroläther  
 60 g Bleicherde LL - 30 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Auswaage: 21.03 g farbloses Öl  
 $n_D^{20} = 1.4754$  kein Harz !

Vers.2. Fraktion 2: 24.94 g Öl - 50 ccm Petroläther  
 60 g Bleicherde LL - 30 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Auswaage: 24.86 g farbloses Öl  
 $n_D^{20} = 1.4806$   
 0.06 g gelbes Harz (+Öl)  
ca. 0.2 % Harz !

Vers.3. Fraktion 3: 26.61 g Öl - 50 ccm Petroläther  
 80 g Bleicherde LL - 3 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Auswaage: 26.14 g farbloses Öl  
 $n_D^{20} = 1.4875$   
 0.32 g gelb-grün.Öl  
 0.07 g " " " + Harz  
ca. 0.3 % Harz

Vers.4. Fraktion 4: 23.92 g Öl - 45 ccm Petroläther  
 120 g Bleicherde LL - 3 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Auswaage: 20.59 g farbloses Öl  
 $n_D^{20} = 1.4880$   
 1.94 g gelb-grün.Öl  
 0.25 g " " "  
 0.07 g " " " + Harz  
ca. 4 % Harz

648

Vers. 5. Fraktion 5 70.98 g Öl - 140 cm Petroläther  
und 6: 180 g Bleicherde LL - 3 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ∅ 4.5 cm  
 Auswaage: 41.91 g fast farbloses Öl  
 $n_D^{20} = 1.4935$   
 21.30 g gelb-grün. Öl  
 1.85 g " " "  
 0.55 g " " " , z.T. Harz  
 0.72 g " " " , z.T. Harz  
ca. 7 % Harz

Die gefärbten, z.T. harzhaltigen Raffinate der Fraktionen 3 - 6 sowie Fraktion 7 aus dem 1. Ablauf wurden vereinigt und erneut chromatographiert:

Vers. 6. 29.70 g Öl - 60 cm Petroläther  
 100 g Bleicherde LL - 3 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ∅ 3.5 cm  
 Auswaage: 24.85 g fast farbloses Öl  
 2.09 g gelb-grün. Öl  
 0.95 g " " " + wenig Harz  
 0.32 g " " " Harz + wenig Öl  
ca. 6 % Harz

Die farblosen und fast farblosen Öle aus den Versuchen 1 - 6 wurden vereinigt und durch eine neue große Säule (∅ 8 cm) filtriert:

Vers. 7. 163.1 g Öl - 200 cm Petroläther  
 300 g Bleicherde LL - 3 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Entwicklungsmittel	Rückstand d. Filtrates g	$n_D^{20}$	Bemerkungen	Fraktion
Petroläther	33.31	1.4745	farbloses Öl	1
	29.67	1.4791	" "	2
	30.13	1.4865	" "	3
	34.25	1.4931	" "	4
	25.62	1.5191	" "	5
	2.41	1.5751	gelbl. grün. Öl	
Ather	6.79		rot. Harz	
CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH	0.87		schwarz. rot. Harz	

ca. 4.7 % Harz

646

Beim Befreien vom Lösungsmittel durch Erhitzen im Vakuum auf 130 - 150° hatten sich die Fraktionen 3 und 4 etwas gelb verfärbt. Sie wurden vereinigt und erneut durch eine Säule filtriert.

Vers. 8.

61.50 g Öl - 80 cm Petroläther  
60 g Bleicherde LL - 3 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ø 3.5 cm

Entwicklungsmittel	Rückstand d. Filtrates g	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Bemerkungen	Fraktion
Petroläther	30.00	1.4840	farbloses Öl	3
	29.30	1.4930	" "	4
Äther	1.20	1.5223	gelbliches Öl	
	1.00	1.5438	rot-braunes Harz	

ca. 0,6 % Harz

Obige Zusammenstellung zeigt, daß man auch durch Weiter-Chromatographieren immer wieder gute Trennung und zum Teil farblose Öle neben Neubildung von Harzen beobachtet. Auch hier fingen die Öle mit einem Brechungsindex von ca. 1,5 an, gefärbt abzulaufen.

E. Chromatographie von Schwer-Maschinenöl.

Auch Schwer-Maschinenöl ergab, wie Zahlentafel 6 zeigt,

647

### Zahlentafel 6

Angewendet: 100 g Öl in 150 ccm trockenem Petroläther  
 Säule aus 180 g Bleicherde LL  
 u. 90 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Durchmesser: 4,5 cm

Fraktion	Entwicklungs- mittel Art	Menge ccm	Versuch a				Versuch b			
			Rückstand g	$n_D^{20}$	Farbe, Konsistenz	Rückstand g	$n_D^{20}$	Farbe, Konsistenz		
1	Petroläther	ca. 100	24.44	24.44	1.4836	farbl. Öl	24.85	24.85	1.4834	farbl. Öl
2		100	18.48	42.90	1.4989	" "	24.79	49.84	1.4998	" "
3		100	14.31	57.21	1.5083	gelb-grün. Öl	16.55	68.19	1.5091	gelb-grün. Öl
		100	10.37	87.58	1.5148	grünl. Öl	7.42	73.01	1.5226	grünl. Öl
4		150	8.58	76.14	1.5249	" "	5.52	78.13	1.5373	" "
		150	3.59	79.73	1.5380	" "	2.10		1.5693	grünes Harz
		200	1.73		1.5692	grünes Harz	0.88		1.5845/70	" "
		200	0.76		1.5932	" "	0.63		1.5790/70	" "
		2500	2.37		1.5995/70	" "	2.22		1.5882/70	" "
		5000	1.82		1.5595/70	grün-orang. H.	1.25		1.6043/70	grün-orang.
5	Ather	4800	0.21	86.88	1.5785/70	orang. Harz	0.18	86.39	1.5950/70	orang. Harz
6	CH Cl <sub>3</sub>	-	3.39	100.26	-	schw. br. "	3.38	100.01	-	schw. br. "

Die Abläufe werden - wie aus der Tabelle ersichtlich - zu den Fraktionen 1-6 vereinigt.  
 Die einzelnen Fraktionen werden weiter chromatographiert.

Fraktion 3, 65,98 g Öl - 100 ccm Petroläther  
 Säule: 120 g LL - 80 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\phi = 4,5$  cm, Länge 20/ 4,5 cm

	Rückstand g	$n_D^{20}$	Bemerkungen	
Petroläther	a	36,01	1,4982	fast farb. Öl
	b	22,88	1,5292	hellgrün. Öl
	c	2,37	1,5545/70	hellgrün. Harz
	d	1,73	1,5450/70	grünes Harz
Ather	e	2,11	1,5790,70	dk. rot. Harz

ein ähnliches Bild wie die vorhergehenden Öle. Die Menge der durch einmaliges **Hand** Chromatographieren erzielten farblosen Öle betrug hier nur ca. 40 %, (gegenüber 46 % bei leicht Maschinenöl und 68 % bei Schpindelöl). Eine deutliche Trennung anhand der Brechungsindices wurde beobachtet. Die Menge an Harzbildnern und Harzen war recht erheblich. Die nochmalige Chromatographie der einzelnen fraktionsabläufe bringt nachfolgende Zusammenstellung:

Vers.1, Ablauf a

35.90 g - 45 ccm Petroläther Säule: 120 g LL - 60g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .  
Ø 4,5, Länge 20- 45 cm

	! Rückstand ! ! g !	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> !	! Bemerkungen
Petroläther a	33,15	1,4948	farbloses Öl - <u>Frakt. 3</u>
b	1,60	1,5532	schwach gelb-grün. Harz
c	0,33	-	" "
Äther d	0,84	-	dunkel rotes Harz!

Vers.1, Ablauf b

21,30 g Öl - 30 ccm Petroläther  
Säule: 60 g LL - 30 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Ø 3 cm, Länge 20 - 4,5 cm

	! Rückstand ! ! g !	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> !	! Bemerkungen
Petroläther a	19.40	1,5242	! gelb-grünes Öl
b	0,98	1,5813	! grünes Harz
Äther e	0,88	-	! dunkel rotes Harz

Vers.3, Ablauf a

19,35 g Öl - 40 ccm Petroläther  
Säule: 100 g LL - 50 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ø 4 cm, Länge 21-4,5 cm

	! Rückstand ! ! g !	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> !	! Bemerkungen
Petroläther a	3,10	1,4814	farbloses Öl
b	2,65	1,4906	"
c	2,39	1,5068	"
d	2,44	1,5234	"
e	1,92	1,5412	bläulich. Öl, etwa harzig
f	1,12	1,5550	gelb-grünes Harz
g	2,76	1,5643	" "
h	0,88	1,5705	" 1,5520/70
Äther i	1,79	1,562/70	dunkel rotes Harz

Die folgenden Versuche wurden, da für Analysen schon Substanz verbraucht wurde, nicht quantitativ durchgeführt.

649

Vers. a u. b, Fraktion 1

ca. 37 g Öl - 70 cm Petroläther

Säule: 120 g LL - 2 cm  $N_2O_3$   $\varnothing$  4,5 cm

Es wurden 2 Abläufe aufgefangen von je ca. 17 g farblosem Öl. Die Rückstände gelangten als Fraktion 1 und Fraktion 2 zur Analyse.

Vers. a u. b, Fraktion 2, und Vers. 2, Rückstd. a (Frkt.3) wurden vereinigt. ca 50 g Öl - 100 ccm Petroläther

Säule: 120 g LL - 2 cm  $Al_2O_3$ .  $\varnothing$  45 cm

Es wurden 3 Abläufe isoliert. Die ersten beiden waren farblos, wasserklar, und wurden als Fraktion 3 und Fraktion 4 analysiert.

Der Rückstand vom 3. Ablauf war hellgrün gefärbt und stark viskos. Er wurde mit den Rückständen aus Versuch 4 c - e vereinigt und als Fraktion 5 untersucht.

Die grünen Harze der Versuche 1 - 4 wurden zur Fraktion 6 vereinigt

Fraktion 4 der Versuche a und b bildete Fraktion 7.

Die Versuchsergebnisse der obigen Zusammenstellung lehnen sich an die Beobachtung der vorhergehenden Öle gut an. Eine Zusammenstellung der analytischen Kenndaten der bei den einzelnen Ölen angefallenen Fraktionen enthalten die Anlagen 3 bis 5. Eine zusammenfassende Besprechung der Analysendaten erfolgt in der nachfolgenden Zusammenfassung.

### F. Zusammenfassung

Fasst man die Ergebnisse der beschriebenen Versuche zusammen, ergeben sich als Vorversuch und gleichzeitig als Grundlage für den weiteren Ausbau der Versuche folgende Gesichtspunkte:

- 1) Durch Chromatographie von Mineralölen lassen sich dieselben mit guten Ergebnissen und auch gut reproduzierbar - wie zunächst die Brechungsindices zeigen - recht weitgehend in einzelne Komponenten zerlegen. Es lassen sich dabei aus den Ölen mit steigender Viskosität zunehmende Mengen an Harzstoffen (Harzbildnern und Harzen) abtrennen. Nach deren Abtrennung nimmt die Viskosität der Fraktionen deutlich ab, so dass demnach die Harzbildner und Harze als massgebende Träger der Viskosität eines Öles anzusprechen sind. Nachfolgende Zusammenstellung zeigt deutlich, wie mit zunehmender Viskosität

auch die in <sup>einem Öl</sup> Leichtöl vorhandene Harzmenge ansteigt.

Mengen der farblosen Öle, Harzbildner und Harze

Ölart	! farblose Öle !	! Harzbildner x) !	! Harze xx) !
	! % ca. !	! % ca. !	! % ca. !
Sp1.Öl	91	5,5	3,5
l.Ma.Öl	77	16,6	6,4
s.Ma.Öl	68	18,5	13,5

x) als Harzbildner wurden die gefärbten Öle und die mit Petroläther eluierbaren Harze angenommen.

xx) nur die mit Petroläther nicht eluierbaren Harze.

Der Zusammenstellung wurden die Ergebnisse mehrmaliger Chromatographie zugrunde gelegt. Auffallend ist das Auftreten gefärbter Öle bei einem Brechungsindex oberhalb 1,50, d.h. also, mit zunehmendem aromatischem Charakter der Verbindungen. Wie die Watermannanalyse der Zahlentafel I (Anlage 1) zeigt, nimmt bei den zur Untersuchung verwendeten Ausgangsölen auch mit steigender Viskosität deren Aromatengehalt zu, so dass unser Ergebnis der Chromatographie in dieser Beziehung durchaus zu erwarten war.

2) Die zur Chromatographie verwendete hochaktive Bleicherde wirkt nicht nur rein physikalisch durch Oberflächenadsorption, sondern gleichzeitig als Kontakt, indem sie mit Petroläther eluierbare, hellfarbige Harzbildner in dunkle Harze verwandelt, die mit Petroläther von der Erde nicht mehr zu verdrängen sind.

3) Die Viskosität nimmt mit Entfernung der Harze und der Harzbildner ab, so dass diese Bestandteile als massgebliche Träger der Viskosität eines Öles abzusehen sind.

4) Durch Chromatographie ist es möglich, - wie die Brechungsindizes zeigen - die einzelnen Komponenten eines Mineralöles gemäss ihrer Struktur (Paraffine, Naphthene, Aromaten) weitgehend zu trennen. Dabei werden die Paraffine am wenigsten, die Aromaten

651

stärker und die Harzbildner und Harze, denen weitgehende aromatische Struktur zuzusprechen ist, <sup>an Fraktionen</sup> adsorbiert.

- 5) Diese Regel bestätigen auch die spezifischen Gewichte, Anilinpunkte sowie Watermannanalysen der einzelnen Fraktionen.
- 6) Die Molekulargewichte nehmen vom ersten bis letzten Ablauf ab d.h. deutlich, vom paraffinischen zum aromatischen Charakter der Eluate.
- 7) Die E.P. der paraffinischen Fraktion waren höher als die der Aromaten (siehe Schwermaschinenöl)
- 8) Die Konradsonteste der farblosen Öle stehen stark zurück. Der Konradsontest eines Öles wird also in erster Linie von den Harzen verursacht.
- 9) Der Schwefelgehalt steigt vom paraffinischen zum Aromatencharakter der Verbindungsgemische an.

#### G. Weiteres Versuchsprogramm

- 1) Zunächst sollen durch Chromatographieren von in ihrem Charakter stark verschiedenen Ölen, die in der Zusammenfassung gemachten Beobachtungen weiter erhärtet werden. Als Öl sind in Aussicht genommen:
  - 1) Syntheseöle
  - 2) Sludgeöle
  3. Lubex.

Dabei ist darauf zu achten, ob sich grundsätzliche Unterschiede zwischen Synthese-<sup>u</sup> Naturmineralölen herausarbeiten lassen.

- 2) Wichtig ist eine analytische Kennzeichnung zwischen Öl, Harzbildnern und Harzen. Es müsste versucht werden, ob z.B. die Bronzählbestimmungen sich eine Definition für den Begriff Harzbildner und Harze schaffen lässt. Diese Möglichkeiten würden dann auch die Schwierigkeiten erklären, die eine Bronzählbestimmung von Mineralölen bisher unmöglich gemacht haben, und den Weg zeigen, dass unter geeigneten Bedingungen evtl. die Menge der Harzbildner durch eine einfache analytische Kennzahl der Öle zu erfassen ist.

3) Der polymerisierende Kontaktwirkung der Bleicherde von Harzbildnern zu Harzen muss nachgegangen werden. Dabei wäre gleichzeitig die Beobachtung zu klären, worauf die starke  $SO_2$  Entwicklung bei der Erdung gesäuerter, mit Kalk neutralisierter Öle zurückzuführen ist, was gleichzeitig einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung der Vorgänge bei der Bleicherderaffination von Mineralölen bringen dürfte.

## II. Teil

### Raffination von Mineralölen durch Chromatographie.

Nachdem die vorhergehenden Versuche gezeigt hatten, dass es durch Chromatographieren von Mineralölen, worunter man bekanntlich eine Zerlegung des Verbindungsgemisches in einzelne Bestandteile durch fraktionierte Elution einer chromatographischen Säule und Fraktionierung der einzelnen Zonenabläufe versteht, haben wir anschliessend orientierungshalber versucht, welchen Raffinationsgrad man bei einem Mineralöl erhält, wenn man dasselbe - in z.B. Petroläther gelöst - durch eine chromatographische Säule schickt, die Säule erschöpfend mit Petroläther nachwäscht, wobei man dann ein Filtrat erhält, das mehr oder weniger von Harzbildnern oder Harzstoffen frei ist. (Die Behandlung entspricht ungefähr einer Erdung der Öle mit einem Erdeüberschuss von 100 bis 200%). Die Arbeitsweise unterteilten wir noch, indem wir Adsorptionsstoffe verschiedener Adsorptionskraft verwendeten, in folgende 2 Arbeitsweisen:

1) <sup>Reinöl</sup> Bereitung von Ölen, die völlig frei waren von ~~Harzbildnern~~ und Harzstoffen. Als Adsorptionsmittel verwendeten wir hierzu eine Bleicherde LL, deren Aktivität für unsere Zwecke durch sechstündiges Trocknen bei  $120^\circ$  im Trockenschrank erhöht wurde.

2) <sup>Reinöl</sup> Bereitung von Ölen, die noch bestimmte Anteile von ~~Harzbildnern~~ enthielten, als Füllung der Säule verwendeten wir eine Bleicherde LL mit einem Wassergehalt von ca. 10 % und ~~grössere Ölausgangsmengen im Verhältnis des Absorbens.~~

Beide Arbeitsmethoden sind in Anlage (6) ausführlich beschrieben.

Die von Harzbildnern und Harzstoffen befreiten Öle, gemäss Arbeitsweise 1, bezeichnen wir im Nachfolgenden als Erde-I-Raffinat. Die Öle, die noch gewisse Anteile an Harzbildnern enthalten, sind als Erde II-Raffinat bezeichnet.

Als Ausgangsmaterialien verwendeten wir dieselben Öle (Spindelöl, Leichtmaschinenöl und Schwermaschinenöl) gemäss Anlage 1 die wir auch für den ersten Teil unserer Untersuchungen angewendet hatten. Die Versuchsergebnisse für die 3 Öle enthalten die Anlagen 6 bis 8, in denen gleichzeitig die Analysendaten den Werten gegenübergestellt sind, wie man sie durch Raffination derselben mit Schwefelsäure (S-Raffinat) durch Edeleanuierung (E-Halbraffinat) und eine weitere Schwefelsäure- und Bleicherdebehandlung des E-Halbraffinates erhält, (E-Raffinat). Die Raffinationsweise, Art und Menge der Raffinationsmittel usw. für die Bereitung der Schwefelsäureraffinate, E-Halbraffinate und E-Raffinate sind in Anlage 9 zusammengestellt.

A) Erde I - Raffinat

Die Zusammenstellung zeigt, dass das Erde I-Raffinat bezüglich Schwefel, Konradsontest und Farbe besser ist als ein entsprechendes E-Raffinat, trotzdem sind die Raffinationsverluste wesentlich geringer:

bei Spindelöl	5 %	gegenüber	16, 1 %
bei l.Ma.öl	6 %	"	17,3 %
bei s.Ma.öl	15 %	"	21 %

Der Viskositätsindex ist schlechter wie bei E-Raffinaten,

- 1) Spindelöl (nicht bestimmt wegen zu grosser Dünflüssigkeit)
- 2) l.Ma.öl 75 gegenüber 87
- 3) s.Ma.öl 66 " 74

was darauf zurückzuführen ist, dass man mit der Erdebehandlung eben nur <sup>die Harze</sup> Harzbildner und Harze herausnimmt, während man bei der Edeleanuierung ja neben den Harzen und <sup>Harzen</sup> Harzbildnern auch noch die <sup>organischen</sup> organischen Bestandteile extrahiert.

Der starke Viskositätsrückgang des Erde I-Raffinates gegenüber dem Ausgangsöl:

	Ausgangsöl	E-Raffinat	E I -Raffinat
Spindelöl	1,87	1,68	1,79 E°/20
l.Ma.Öl	4,13	3,7	3,6 E°/50
s.Ma.Öl	23,9	18,7	15,2 "

zeigt auch hier, dass durch Entfernung der Harze als Viskositätsträger die Viskosität eines Öles stark abfällt. Aus der Watermann-Analyse beobachtet man hauptsächlich beim Spindelöl und l.Ma.Öl einen geringen Rückgang der Aromaten gegenüber einem E-Raffinat, worauf wir bereits hingewiesen haben. Die Farbe des E I-Raffinates ist stets besser als z.B. bei einem E-Raffinat.

Zusammenfassend kann man demnach sagen, dass man durch eine Behandlung von Ölen mit hochaktiven Bleicherde in einer chromatographischen Säule bei geringerem Raffinationsverlust Öle erhält, die in vielen Analysendaten besser sind als E-Raffinate, die jedoch im Viskositätsindex schlechter liegen, weil die Aromaten im Öl verbleiben. Es wäre gelegentlich durch chromatographische Prüfung einmal festzustellen, wie solche Öle sich im Motor verhalten, um damit die Frage zu klären, ob es überhaupt erforderlich ist, die Aromaten aus einem Motorenöl zu eliminieren, oder ob der Aromatengehalt vielleicht in mancher Beziehung (Ringsticking) Vorteile bringt, die es berechtigen, den schlechteren V.I. in Kauf zu nehmen.

### B) Erde II-Raffinat

Vergleicht man die Analysendaten von Erde II-Raffinat (Anlage 6,7,8,) mit denen eines E-Raffinates bzw. eines Schwefelsäureraffinates, dann stellt man fest, dass das Erde II-Raffinat im grossen und ganzen einem Raffinat entspricht, das man durch übliche Schwefelsäureraffination erhält. Die Verluste sind ungefähr die gleichen, ebenso der Viskositätsabfall. Der Viskositätsindex dagegen liegt <sup>hier</sup> ~~auch hier schlechter, weil eben durch die Erde die Aromaten praktisch im Öl verbleiben, während sie~~

655

~~durch eine Schwefelsäureraffination doch in recht erheblichen Mengen entfernt werden.~~ Die Konradsonteste liegen günstiger, was die bereits ausgesprochene Beobachtung bestätigt, dass für die Konradsonteste in erster Linie die Harzbildner und Harse verantwortlich sind.

Die Mengen an Erde, die zur Herstellung von Erde I und Erde II erforderlich sind, steigen mit der Viskosität des Öles (siehe Anlage 2). Dadurch wird die bekannte Beobachtung bei der normalen Erdebehandlung von Ölen bestätigt, bei der man auch mit steigender Viskosität steigende Menge Schwefelsäure und auch steigende Mengen von Erde verbraucht.

Z E A - W h r.

Dr. Hüster

Arbeitsweise beim Chromatographieren von Mineralölen.

Das Wesen der Chromatographie besteht in der Filtration des Untersuchungsmaterials durch eine hohe Schicht (Säule) oberflächenaktiven Materials in einer Glasröhre, dem sog. Adsorptionsrohr.

a) Apparatur

Als Adsorptionsrohr dient eine Glasröhre, die an ihrem einen Ende ausgezogen ist. An der Verjüngungsstelle liegt auf drei Einbuchtungen eine Porzellansiebplatte, auf die vor der Füllung des Rohres eine 1-2 cm hohe Watteschicht gebracht wird. Die Säule ist nach oben durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein Scheidetrichter, in der anderen ein T-Stück befindet.

b) Herstellung der Rohrfüllung

Die Herstellung der Rohrfüllung ist für einen einwandfreien Verlauf der chromatographischen Trennung von grösster Wichtigkeit. Das Rohr muss gleichmässig, fest und homogen gefüllt sein, damit keine Risse entstehen, durch welche die Lösung ihren Weg nehmen kann, ohne die zur richtigen Fraktionierung nötige Anzahl von elementaren Adsorptionen und Elektronen durchgemacht zu haben.

Als Adsorptionsmasse dient eine Bleicherde LL und Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann zur chromatogr. Analyse - Merck), das die obere Schicht der Säule bildet. Letzteres hat den Zweck, ein gleichmässiges Eindringen der Lösung in die Erdeschicht zu gewährleisten.

Das Material wird trocken mit Hilfe eines Siebes eingerüttelt und durch gleichzeitiges Klopfen an der Rohrwand in der jeweiligen Höhe der Erdoberfläche festgesetzt. (Dabei kann man gleichzeitig leichten Unterdruck am unteren Säulenende anlegen.) Auf die glatte Erdoberfläche wird eine genau passende Scheibe Filterpapier gelegt und hierauf das  $Al_2O_3$  vorsichtig geschüttet. Auf die Oberfläche des  $Al_2O_3$  wird wiederum eine Scheibe Filterpapier gelegt.

c) Einführung der Lösung

Die Lösung wird mit Hilfe eines Überdruckes, dessen Grösse sich nach der jeweiligen Säulenlänge und der erwünschten Filtrationsgeschwindigkeit richtet, durch die Säule filtriert. Der Überdruck wird durch ein Reduzierventil einer CO<sub>2</sub>-Bombe entnommen. Im einzelnen wird folgendermassen verfahren:

Nachdem das Adsorptionsrohr gefüllt ist, wird die Lösung in den Scheidetrichter Sch. gebracht. Dessen obere Öffnung wird durch den Gummistopfen St. verschlossen, der Quetschhahn H<sub>2</sub> geöffnet und die Lösung durch Öffnung des Hahnes H<sub>1</sub> derart auf die Säule fliessen lassen, dass deren Oberfläche möglichst gleichmässig benetzt wird. Nachdem die gesamte Lösung den Scheidetrichter verlassen hat, werden die Hähne H<sub>1</sub> und H<sub>2</sub> geschlossen, der Überdruck in Sch. durch Lüften des Stopfens St. ausgeglichen und nun der Scheidetrichter mit dem zum Auswaschen dienenden reinen Lösungsmittel beschickt, das auf dieselbe Art wie zuerst in die Lösung nach S gelangt.

d) Auswaschen der Säule - Entwickeln des Chromatogramms

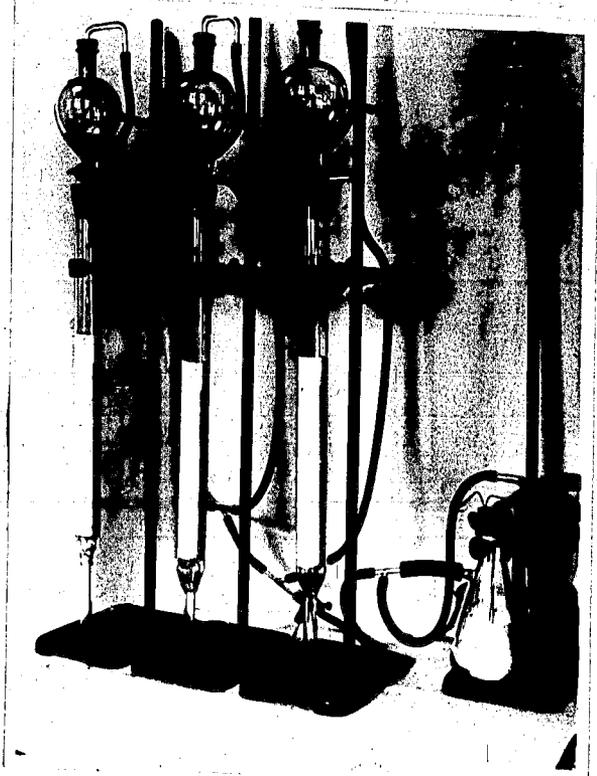
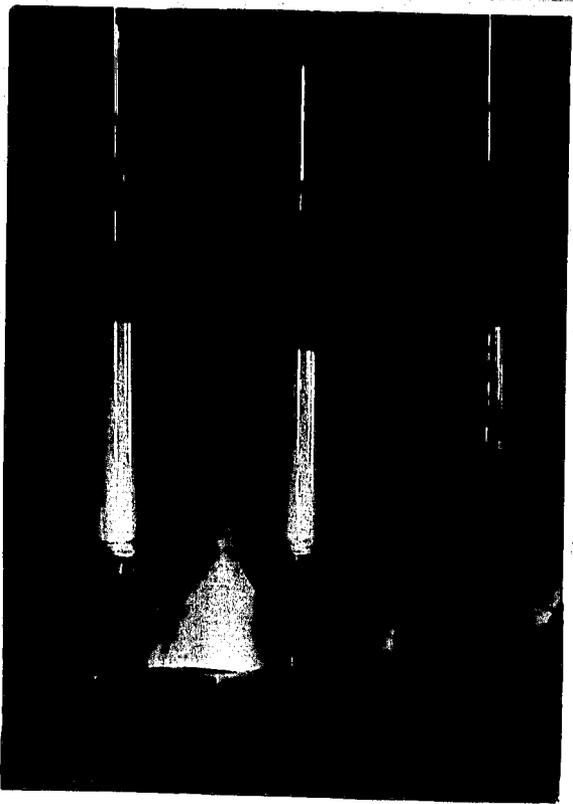
Es ist äusserst wichtig, dass während der ganzen Analysendauer die freie Oberfläche der Säule mit Lösungsmittel bedeckt bleibt, da im anderen Falle die durch Austrocknen bedingte Schrumpfung der Säule beim erneuten Nachgeben von Flüssigkeit im Vorausziehen eines Teiles derselben entlang der Gefässwand verursachen würde. Es wird so lange mit dem jeweiligen Lösungsmittel nachgewaschen, bis die ablaufende Lösung nach Abdampfen des Lösungsmittels praktisch keinen Rückstand mehr hinterlässt.

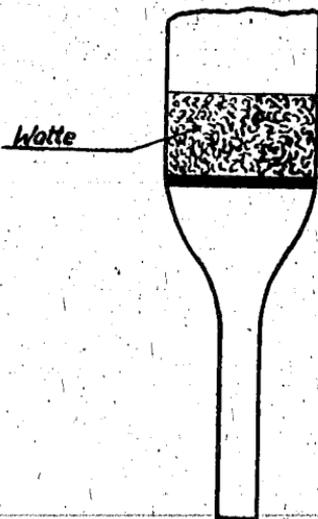
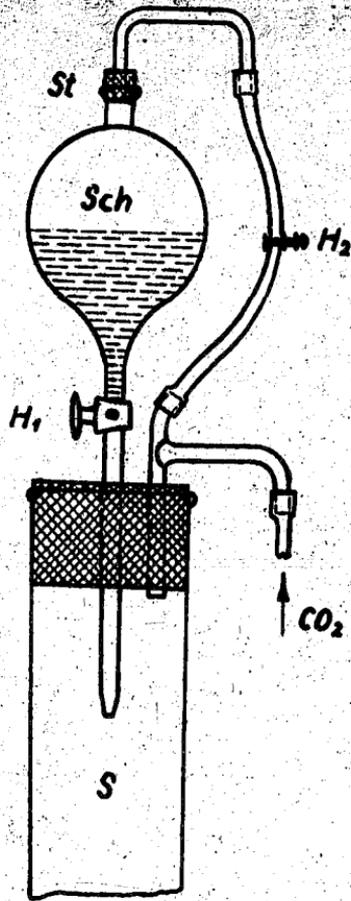
e) Eluieren der Säule

Die auf der Säule haftenden Stoffe (Harze) können mit geeigneten Lösungsmitteln von dieser verdrängt werden. Durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel ist eine fraktionierende Elution durchführbar. Eine andere Möglichkeit der Isolierung der Harzstoffe besteht in der Elution des Adsorbens nach Herausdrücken der Säule (am besten mittels Druckluft) durch wiederholtes Ausschütteln mit denselben Lösungsmitteln wie oben.

f) Aufarbeitung der Filtrate bzw. Eluate

Nach dem Filtrieren durch ein Papierfilter warden die Öl- bzw. Harzlösungen durch Abdestillieren im  $\text{CO}_2$ -Strom vom Lösungsmittel befreit. Dabei erhitzt man zuerst bei gewöhnlichem Druck im Dampfbad und weiter im Ölbad bei  $120^\circ$  im Wasserstrahlvakuum.





Zahlentafel 1Anlage 1aAnalysen der Ausgangsöle

	Spindelöl K.N.2806	! Leicht.Ma.Öl ! K.N.2845	! Schw.Ma.Öl ! K.N.2817
d <sub>20</sub>	0,8952	0,9105	0,9326
E/50	1,87	4,13	23,98
E/75	1,42	2,04	6,53
E/100	1,25	1,50	2,75
NZ	0,07	0,07	0,07
E.P.	-23	-25	-23
C.K.T.	0,04	0,17	1,88
S	0,24	0,27	0,34
Cst/50		30,6	183
m		3,97 50/75	3,92
S/100		252	1970
S/270		47,3	98,0
Wp		2,48	3,08
V.I.		66	42
n <sub>D</sub> <sub>20</sub>	1,4970	1,5059	1,5200
r <sub>D</sub>	0,3269	0,3261	0,3260
A.P.	75,5	82,4	88,2
Mol.G.	292,0	354,3	459,3
% Cin.Arom.	12,9	14,0	18,2
Napht.	33,4	31,0	25,0
Paraff.	53,7	55,0	56,8

(66)

Herstellung von Erde I und Erde II - Raffinat

a. Erde I Raffinat

100 g Öl werden in Petroläther gemäss nachfolgender Tabelle gelöst, und werden durch eine Säule von 16 cm Länge und Durchmesser von 4 cm, die mit 100 g trockener Bleicherde LL + 2 1/2 cm Schicht Aluminiumoxyd ( ) gefüllt ist, geschickt. Die Lösung wird von der Säule absorbiert. Dann wird mit Petroläther so lange nachgewaschen bis das Filtrat nach Verdampfen des Lösungsmittels < 0,05 Liter Rückstand hinterlässt. In der Regel benötigt man ca. 10 l.

Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wird dann in CO<sub>2</sub>-Strom bei 130° bei 5 von den letzten Lösungsmittelspuren befreit. Der so behandelte Rückstand stellt das Erde I Raffinat dar.

b. Erde II Raffinat

Wie I, nur unter Verwendung von fetter Bleicherde LL (Wassergehalt 10 %)

Die für die einzelnen Ölsorten angewendeten Lösungsmittel bzw. Erdemengen sind in der nachfolgenden Zahlentafel zusammengestellt:

Zahlentafel

Bereitung von Erde I- und Erde II - Raffinaten

Angewandte Mengen	Öl g	Petroläther ccm	Erde g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Durchmesser der Säule cm	Länge der Säule cm
Spindelöl	100	100	100	2,5	4,0	16
l.Masch.Öl	100	150	150	2,5	4,0	24
s.Masch.Öl	100	200	200	2,5	5,5	23



Anlage 3

Chromatographie von Spindelöl  
Analyseendaten der einzelnen Fraktionen

	Destillat	Frakt. 1	Frakt. 2	Fraktion 3	Fraktion 4
$d_{20}$	0,8952	0,8578	0,8783	0,8950	0,9034
E/50	1,87	1,74	1,88	1,90	2,00
E/75	1,42	1,38	1,43	1,43	1,46
E/100	1,25	1,22	1,255	1,245	1,26
N.Z.	0,07				
E.P. °C	-23	-26	-26	-23	-24
C.K.T.	0,04				
S %	0,24	0,04	0,09	0,16	0,30
$n_{D20}$	1,4970	1,4706	1,4835	0,4950	1,5020
$n_D$	0,3269	0,3256	0,3255	0,3258	0,3267
A.P. °C	75,5	97,0	82,8	73,5	69,3
Mol.G.	292	309	305	294	292
%Cl.Arom.	12,9	0	8,1	13,4	16,9
Napht.	33,4	40,7	38,9	36,6	32,8
Paraff.	53,7	59,3	53,0	50,0	50,3

Chromatographie von leichtem Maschinenöl  
Analyseendaten der einzelnen Fraktionen

Destillat	!Frakt.1	!Frakt.2	!Frakt.3	!Frakt.4	! Frakt.5	
d <sub>20</sub>	0,9105	0,8654	0,8742	0,8817	0,8965	0,9336
E/50	4,13	2,78	3,06	3,29	3,78	5,79
E/75	2,04	1,74	1,82	1,87	1,94	2,35
E/100	1,50	1,40	1,45	1,46	1,47	1,60
N.Z.	0,07					
E.P.	-25	-19	-19	-19	-21	-26
C.K.T.	0,17					
S	0,27	0,11	0,14	0,17	0,20	0,29
Cst	30,6	19,3	21,7	23,6	27,7	43,6
m	3,97	3,68	3,63	3,70	3,96	4,15
S/100	252	144	163	181	224	391
S/210	47,3	42,8	44,8	45,5	46,0	50,9
np	2,48	1,68	1,66	1,80	2,38	3,21
V.I.	66	97	107	98	65	33
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,5059	1,4745	1,4791	1,4840	1,4931	1,5191
r <sub>D</sub> <sup>20</sup>	0,3261	0,3250	0,3244	0,3245	0,3242	0,3252
A.P.	82,4	107,7	103,3	97,8	87,7	63,7
Mol.G.	354	376	375	375	359	339
%Cl.Arom.	14,0	0	0	4,0	0,1	24,4
Napht.	31,0	37,3	40,0	38,1	39,1	32,5
Paraff.	55,0	62,7	60,0	57,9	51,8	43,1

664

Anlage 5

Chromatographieren von schw.Ma.01

Analysendaten der einzelnen Fraktionen

Destillat	Fraktion 1	Frakt. 2	Frakt. 3	Frakt. 4	Frakt. 5	Frakt. 6	Frakt. 7	
d <sub>20</sub>	0,9326	0,8801	0,8828	0,8880	0,9074	0,9512	0,9993	1,0613
E/50	23,98	7,61	8,28	8,79	13,19		2,10	890
E/75	6,53	3,06	3,29	3,37	4,39		25,5	61,4
E/100	2,75	1,88	1,96	1,96	2,22		6,30	11,3
CKT %	1,88							
S %	0,34							
Gst/50	1,83	57,5	62,8	66,5	101		1600	
m	3,92	3,61	3,54	3,62	3,75		4,50	
S/100	1970	485	530	580	1140			
S/210	98,0	62,2	63,2	66,0	77,0			
Wp	3,08	2,00	1,94	2,08	2,43			
V.I.	42	95	90	89	45		-191	
n <sub>D20</sub>	1,5200	1,4821	1,4838	1,4867	1,4990	1,5286	1,5671	1,5947
r <sub>D20</sub>	0,3260	0,3240	0,32395	0,3237	0,3236	0,3240	0,3269	0,3200
A.P. °C	88,2	118,1	116,8	113,3	99,6	69,1	36,1	<0
Mol.G.	459	495,5	491	491	479	443,5	408,5	404
%C in Arom.	18,2	0	0	0,5	9,2	28,2	51,1	
Napht.	25,0	35,9	36,2	37,1	35,6	30,8	14,3	
Paraf.	56,8	64,1	63,8	62,4	55,2	41,2	34,6	
Farbe							gelbes Harz	rötl. braun Harz



Anlage 6

Vergleich der Analysendaten von Schwefelsäure, E-Halbraffinat, E-Raffinat  
swie E I u. E II-Raffinat

Spindel 81

Destillat	S-Raffin.	E-Halbraff.	E-Raffin.	Erde I Raff.	Erde II Raff.	
d <sub>20</sub>	0,8952	0,8923	0,8767	0,8758	0,8873	0,8928
E/50	1,87	1,86	1,86	1,86	1,795	1,85
E/75	1,42	1,41	1,42	1,42	1,40	1,41
E/100	1,25	1,24	1,25	1,25	1,23	1,24
N.Z.	0,07	0,06	0,12	0,02	0,04	0,04
E.P. °C	-23	-25	-23	-25	-24	-24
C.K.T. %	0,04	0	0,01	0	0	
S %	0,24	0,24	0,11	0,19	0,18	0,19
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4970	1,4952	1,4829	1,4824	1,4920	1,4960
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	0,3269	0,3269	0,3257	0,3258	0,3270	0,3272
A.P. °C	75,5	77,3	84,9	85,7	78,0	77,0
Mol.G.	292	295	307	308	292	296
%Ci.Arom.	12,9	12,1	7,1	6,7	11,4	12,6
Napht.	33,4	33,2	38,1	38,1	33,6	32,4
Paraff.	53,7	54,7	54,8	55,2	55,0	55,0
Farbe		-1½		1	0	-2
Verlust % Harz, Lubex etc.	-	3,6	15,7	16,1	5,0	2,06

666

Anlage 7

Vergleich der Analysendaten von Schwefelsäure, E-Halbraffinat, E-Raffinat sowie E I u. E II-Raffinat

LeichtNa.Öl

	Destillat	S-Raffin.	E-Halbraff.	E-Raffin.	Erde I Raffinat	Erde II Raffinat
$n_{20}$	0,9105	0,9063	0,8944	0,8927	0,9027	0,9065
E/50	4,13	3,96	3,745	3,745	3,68	3,89
E/75	2,04	2,00	1,97	1,97	1,94	1,99
E/100	1,50	1,50	1,495	1,493	1,465	1,49
N.Z.	0,07	0,05	0,13	0,03	0,04	0,04
E.P.	-25	-24	-23	-23	-23	-23
C.K.T.	0,17	0,12	0,12	0,04	0,04	0,07
S	0,27	0,32	0,19	0,19	0,19	0,20
Cst/50	30,6	29,2	27,4	27,4	26,9	28,6
m	3,97	3,94	3,80	3,80	3,90	3,90
S/100	252	237	216	216	214	230
S/210	47,3	46,8	46,8	46,8	46,0	46,8
Wp	2,48	2,37	2,05	2,05	2,24	2,28
V.I.	66	70	87	87	75	75
$n_{D20}$	1,5059	1,5028	1,4931	1,4923	1,5003	1,5031
$r_D$	0,3261	0,3261	0,3250	0,3247	0,3260	0,3262
A.P.	82,4	85,0	80,2	91,2	86,9	85,2
Mol.G.	354	360	366	370	351	361
%Ci.Arom.	14,0	12,9	8,8	8,2	10,5	12,9
Napht.	31,0	30,5	35,7	36,1	32,6	30,5
Paraff.	55,0	56,6	55,5	55,7	56,9	56,6
Farbe		-2		+1/2	1	-2
% Verlust Harz, Lubex etc.		5,6	14,6	17,3	6,65	4,24

667

Anlage 8

Vergleich der Analysendaten von Schwefelsäure, E-Halbraffinat, E-Raffinat sowie E I u. E II-Raffinat

38 Schwer Ma. 01

-3

	Destillat	S-Raffin.	E-Halbraff.	E-Raff.	Erde I Raffin.	Erde II Raffin.
d <sub>20</sub>	0,9326	0,9226	0,9212	0,9151	0,9129	0,92245
E/50	23,98	17,73	18,76	12,15	12,42	16,61
E/75	6,53	5,25	5,49		4,05	5,05
E/100	2,75	2,51	2,53	2,15	2,14	2,44
N.Z.	0,07	0,06		0,02	0,06	0,06
E.P.	-23	-24	-24	-24	-24	-24
C.K.Z.	1,88	0,93	1,43	0,87	0,31	1,06
S	0,34	0,33	0,26	0,24	0,20	0,30
Gst/50	183	135	143	9,5	94	126
m	3,92	3,76	3,80	3,80	3,80	3,76
S/100	1970	1330	1430	1125	880	1240
S/210	98,0	87,2	88,9	80,2	73,0	84,0
Wp	3,08	2,58	2,56	2,63	2,55	2,56
V.I.	42	61	57	70	66	60
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,5200	1,5125	1,5109	1,5064	1,5053	1,5129
r <sub>D</sub> <sup>20</sup>	0,3260	0,3255	0,3251	0,3249	0,3252	0,3258
A.P.	88,2	93,8	93,3	97,4	97,4	93,9
Mol.Gew.	459	469	480	475	454	471
%C in Arom.	18,2	14,4	14,5	11,7	10,8	14,7
Napht.	25,0	27,7	29,2	30,4	30,9	26,6
Paraf.	56,8	57,9	56,3	57,9	58,3	58,7
Farbe		-4½		-3½	-1½	-3
Verlust Harz, Lubex etc.	-	10,8	9,5	26,8	14,85	9,55

668

Anlage 9

Bereitung der S-Raffinate aus den Destillaten

	Destillat	Säure	Temp.	Saueröl	Verlust	Erde VL	Kalk	Temp.
	g	%	°C	g	%	%	%	°C
Spindelöl	500	1,8	20	482	3,6	1,5	0,5	60-70
l.Ma.öl	500	2,2	25	472	5,6	2,3	0,5	70-75
s.Ma.öl	500	4,4	30	446	10,8	4,5	0,8	75-80

Bereitung der E-Halbraffinate aus dem Destillaten -8

Die entp. Destillate wurden im Labor wgr. edeleanisiert je mit 2x100 % SO<sub>2</sub>. (Notiz v. 3.2.42)

	E-Halbraffinat			Lubex		
	Ausbeute	d <sub>20</sub>	Viskos.	Ausbeute	d <sub>20</sub>	Viskos.
	%		E	%		E
Spindelöl	84,3	0,876	4,52/20	15,7	1,011	2,64/50
l.Ma.öl	85,4	0,894	3,73/50	14,6	1,033	24,0/50
s.Ma.öl	90,5	0,924	18,8/50	9,5	1,077	31,9/100

Bereitung der E-Raffinate aus den Halbraffinaten

Die E-Halbraffinate wurden mit je 1/2 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 % IG), das s.Ma.öl nochmals dann mit 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gesäuert. Temperaturen, Erde und Kalksätze wie bei der Säureraffination der Destillate.

Die Säuerungsverluste waren folgende:

Spi.öl 1,43 % , l.Ma.öl 2,66 % , s.Ma.öl 6,72 bzw. 11,27 %

Anlage 10

Herstellung von Erde I und Erde II - Raffinat

a) Erde I-Raffinat

100 g Öl werden in Petroläther gemäss nachfolgender Tabelle gelöst, und werden durch eine Säule, die mit trockener Bleicherde II beschickt ist und deren Ausmasse ebenfalls der Tabelle zu entnehmen sind, <sup>filtriert</sup> Es wird mit Petroläther so lange nachgewaschen bis das Filtrat nach Verdampfen des Lösungsmittels  $< 0,05$  g Rückstand hinterlässt. In der Regel benötigt man dazu ca. 10 - 15 Liter.

Nachdem der grösste Teil des Lösungsmittels vom Filtrat abdestilliert worden ist, wird der Rückstand <sup>durch</sup> nach Erhitzen im  $CO_2$ -strom bei  $120 - 130^\circ$  (Ölbad) bei 15 mm Druck vom letzten Lösungsmittel befreit. Der so behandelte Rückstand stellt das Erde I-Raffinat dar.

b) Erde II-Raffinat

Wie 1, nur unter Verwendung von feuchter Bleicherde II (Wassergehalt 10 %)

Die für die einzelnen Ölsorten angewendeten Lösungsmittel bzw. Erdemengen sind in der nachfolgenden Zahlentafel zusammengestellt:

Zahlentafel

Bereitung von Erde I- und Erde-II-Raffinaten

Angewandte Mengen	Öl	Petroläther	Erde I	$Al_2O_3$	Durchmes- ser der Säule	Lauge der Säule
✓	g	ccm	g	cm	cm	cm
Spindelöl	100	100	100	2,5	4,0	16
l.Masch.Öl	100	150	150	2,5	4,0	24
s.Masch.Öl	100	200	200	2,5	5,5	23