

# NEUE ERGEBNISSE AUF DEM GEBIET DER PAPIERTHERMODIFFUSION

Von

E. VÁMOS\* und E. NEUMANN

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 1. Juli 1976)

Vorgelegt von Assoc. Prof. Dr. I. SZEBÉNYI

## Einleitung

Das Prinzip der von uns entwickelten Papierthermodiffusion besteht darin, daß das Substrat in einem chromatographischen Papierstreifen aufgetränkt und in einen aus Aluminiumfolie hergestellten Umschlag zwischen zwei flachen Wänden verschiedener Temperatur geklämmt wird. Nach einer Wartezeit von 40–100 Stunden wird der Folienumschlag quer auf die Längsachse zerschnitten, der Inhalt extrahiert und analysiert. Üblicherweise wurden von uns bisher zur Feststellung der Konzentrationsänderung bzw. der Zusammensetzung der Fraktionen die refraktometrische Methode eingesetzt. Einzelheiten der Methode wurden von uns bereits veröffentlicht [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

Es wurden von uns bisher mit dieser Methode reine Kohlenwasserstoffe und petrochemische Produkte mit Erfolg getrennt und untersucht. Trennungsfaktoren wurden in Gemischen 1 : 1 der Modellsubstanz bestimmt. Es wird nun versucht neuere Erkenntnisse auf diesem Gebiet zu gewinnen, und die Anwendbarkeit auf Schmieröladditivs auszudehnen.

## Untersuchung der Wirkung der Konzentration und der Temperatur auf den Trennungsfaktor

Als Grundsubstanzen für diese Untersuchungen wurden die reinen Kohlenwasserstoffe n-Cetan,  $\alpha$ -Methylnaphthalin und Tetralin (Tetrahydronaphthalin) zugezogen. Der Trennungskoeffizient wurde aufgrund refraktometrischer Messungen nach der folgenden Gleichung berechnet.

$$\alpha = \frac{n_{0D}^{20} - n_{uD}^{20}}{n_{aD}^{20} - n_{bD}^{20}}$$

hier ist:  $\alpha$  der Trennungsfaktor

$n_{0D}^{20}$  der Refraktionsindex der obersten Fraktion

$n_{uD}^{20}$  der Refraktionsindex der untersten Fraktion

$n_{aD}^{20}$  der Refraktionsindex der reinen Komponente a

$n_{bD}^{20}$  der Refraktionsindex der reinen Komponente b

\* Forschungsinstitut für Hochdruck (NAKI) – Százhalombatta.

Es wurden Trennungen von binären Gemischen bei Wandtemperaturen 150 °C/20 °C und 100 °C/20 °C ausgeführt. Die Konzentration der Komponenten wurde zwischen 1 : 4 bis 4 : 1 variiert. Die Trennungszeit war in jedem Falle 76 Stunden.

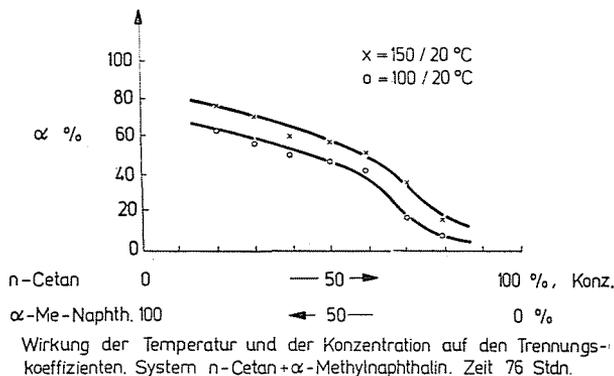


Abb. 1

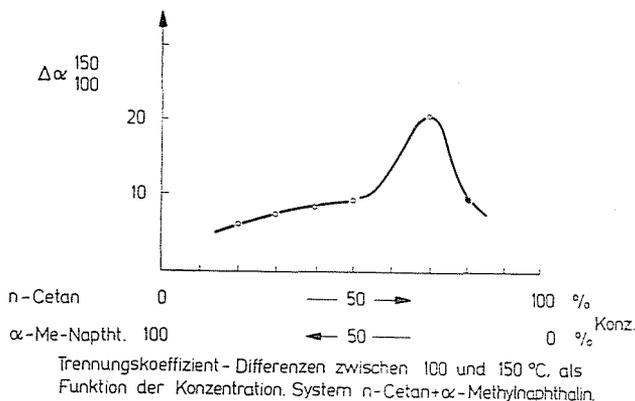


Abb. 2

Abb. 1 zeigt die Änderungen des Trennungsfaktors  $\alpha$  mit der Konzentration der Substratkomponenten und der Zeit. Es ist ersichtlich, daß der Trennungsfaktor mit wachsender Konzentration des n-Cetans bis 60% allmählich und bei höheren Werten jäh abnimmt. Die Erhöhung des Temperaturgradienten (der Differenz der Wandtemperaturen) von 100 °C/20 °C ( $\Delta t = 80$  °C) auf 150 °C/20 °C ( $\Delta t = 130$  °C) erhöht den Trennungsfaktor in allen Konzentrationsbereichen.

Diese Erhöhung ist aber ebenfalls konzentrationsabhängig. Abb. 2 zeigt die Änderungen von  $\Delta \alpha_{150}^{100}$  mit der Konzentration des Gemisches. Es zeigt sich, daß die Kurve im Gebiete der n-Cetan-Konzentration ein bedeutendes Maximum besitzt.

Abb. 3 zeigt analoge Kurven für das System n-Cetan-Tetrahydronaphthalin, welche in den wesentlichen Tendenzen mit den Kurven des Systems n-Cetan- $\alpha$ -Methylnaphthalin übereinstimmen.

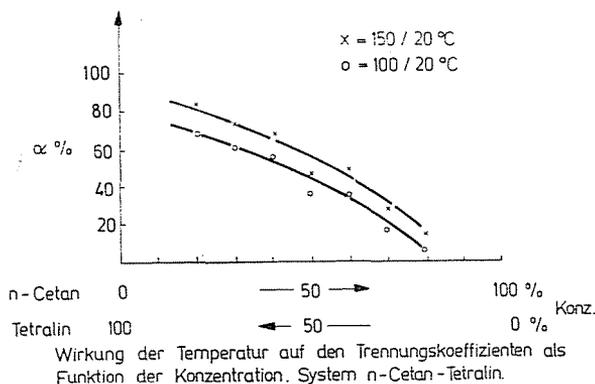


Abb. 3

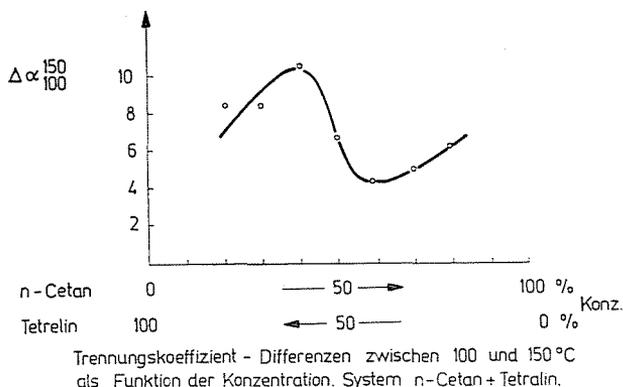


Abb. 4

Abb. 4 zeigt die Änderungen von  $\Delta \alpha_{t_2}^{t_1}$  des Systems n-Cetan-Tetralin. Diese Kurve besitzt eine Inflexion, sie weicht also von der Tendenz des aromatischen Systems ab. Die Inflexion kann vielleicht mit dem, in der Literatur oft erwähnten »forgotten effect« (dessen Gründe übrigens ungeklärt sind) in Zusammenhang gebracht werden.

Die Abb. 5 und 6 zeigen die analogen Kurven für das System  $\alpha$ -Methylnaphthalin — Tetrahydronaphthalin. Obgleich die absoluten Werte in diesem Falle erwartungsmäßig viel niedriger liegen als in den übrigen gezeigten Fällen, ist die Tendenz im großen und ganzen dieselbe. Auch der »forgotten effect« kann, wenn auch schwächer, nachgewiesen werden.

Im weiteren wurden noch die Trennungskoeffizienten einiger weiterer binärer Systeme im Konzentrationsverhältnis 1 : 1 untersucht. Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse, mit dem Endresultat, daß auch hier eine Erhöhung des Trennungseffektes mit erhöhtem Temperaturgradienten zu erreichen war.

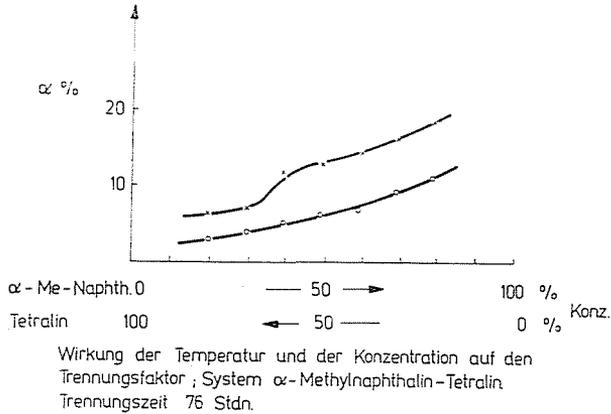


Abb. 5

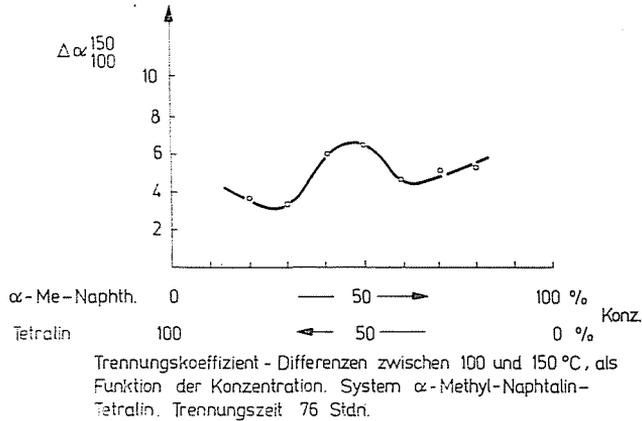


Abb. 6

Tabelle 1

Wirkung der Temperatur auf den Trennungskoeffizienten. Trennungszeit 76 Stunden. Mischungen

Kohlenwasserstoffe	$\alpha_{10^\circ}$	$\alpha_{15^\circ}$	$\Delta\alpha_{15^\circ}$
n-C <sub>9</sub> /Dekalin	31	—	—
n-C <sub>9</sub> / $\alpha$ -Me-Naphth.	15	—	—
n-C <sub>11</sub> /Dekalin	32	35	3
n-C <sub>11</sub> / $\alpha$ -Me-Naphth.	17	19	2

## Untersuchung der Trennbarkeit und Anreicherung von Additivs

Aufgrund bisheriger Erfahrungen bietet die Papierthermodiffusion eine Möglichkeit zur Anreicherung relativ polarer Verbindungen in Kohlenwasserstoffen bzw. Ölen. Es lag daher auf der Hand, daß die Methode zur Trennung oder Anreicherung von Additivs in Schmierölen eingesetzt werden könnte. Zur Prüfung dieser Möglichkeit wurden vorerst polare organische Verbindungen in n-Cetan Gemischen (Verhältnis 1 : 1) untersucht. Die Trennungsfaktoren wurden in Tabelle 2 zusammengestellt. Amylacetat, Oktylacetat und Triäthanolamin haben relativ niedrige Trennungsfaktoren, die eine gute Anreicherung nur schwer ermöglichen. Die übrigen Trennungswerte sind so hoch, daß sie zu einer Übertragung der Methode auf Additivs ermutigen.

Tabelle 2

*Trennungskoeffizienten polarer Substanzen (Additivs) im Gemisch mit n-Cetan. Verhältnis 1:1, Zeit 76 Stunden*

Polare Substanz	$\alpha_{20}^{50}$
Dibutylphthalat	46
Diethylphthalat	34
Amylacetat	9
Oktylacetat	20
Triäthanolamin	10
Metakresol	79
n-Oktylmerkaptan	55

Es wurde vor allem versucht, ein Policetylmethakrylat von reinen Kohlenwasserstoffen und Schmierölen zu trennen. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse. Hier konnte das von uns zur Prüfung des Trennungskoeffizienten meistens angewendete Mischungsverhältnis 1 : 1 nicht eingehalten werden, da die Löslichkeit des Additivs in den Kohlenwasserstoffen begrenzt war. Es wurden also in jedem Fall gesättigte Lösungen untersucht. Es ist interessant zu sehen, daß der Trennungsfaktor von der Ringstruktur des Kohlenwasserstoffmediums stark abhängig ist. Auffallend hohe Werte werden in naphthenischen Systemen (Dekalin, kosmetisches Vaselineöl) erzielt, doch auch die technischen Schmieröle scheinen eine gute Anreicherung des Polymers zu erlauben.

In der Folge wurde es versucht Antioxydantien nach unserer Methode zu trennen.

Vorerst wurde eine Anzahl verschiedener Inhibitoren in Gemischen mit n-Cetan untersucht. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse. Es zeigt sich, daß die

Tabelle 3

Trennungsfaktoren gesättigter PCMA-Lösungen, nach 76 Std.

Gemisch	$\alpha_{20}^{150}$
n-Cetan PCMA 38%	11
Tetralin PCMA 19%	31
Dekalin PCMA 16%	77
$\alpha$ -Methylnaphthalin PCMA 14%	11
Kosmetisches Vaselineöl PCMA 34%	71
Motorenölraffinat SAE-20 PCMA 33%	34
Motorenölraffinat SAE-30 PCMA 32%	35

Trennbarkeit sehr von der Art des Inhibitors abhängig ist, daß aber in gewissen Fällen verhältnismäßig gute Trennungsfaktoren erreicht werden können. Da es aber bereits aus den Erfahrungen mit Polymeren bekannt war, daß die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffmediums den Wert des Trennungsfaktors stark beeinflusst, wurde es untersucht, wie weit dies für Antioxydantien zutrifft. Tetra-*i*-Oktyl-Zn-Dithiophosphat wurde als Modellsubstanz für diese Versuchsreihe ausgewählt. Vorerst wurde der Trennungskoeffizient nach der üblichen Brechungsindexmethode bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden in Tabelle 5 aufgrund von Gemischen 1:1 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Trennungskoeffizienten verschiedener Antioxydantien im Gemisch mit *n*-Cetan. Verhältnis 1:1, Zeit 76 Std.

Antioxydant	$\alpha_{20}^{150}$
Diisobutyl-Diisoamyl-Zn-Dithiophosphat	8
Oxo-isoamyl-Dithiophosphorsäures- Äthylenoxyd	10
Terpentin-Dialkylphenol-Dithiophosphor- säures-Äthylenoxyd	11
Diisobutyl-Di-oxo- Dithiophosphorsäures-Äthylenoxyd	19
Tetraisooktyl-Zn-Dithiophosphat	27
Additiv-Montogear	28

Tabelle 5

Trennungskoeffizienten verschiedener Kohlenwasserstoffe im 1 : 1 Gemisch mit Tetra-*i*-Oktyl-Zn-Dialkyl-Dithiophosphat, 76 Stdn.

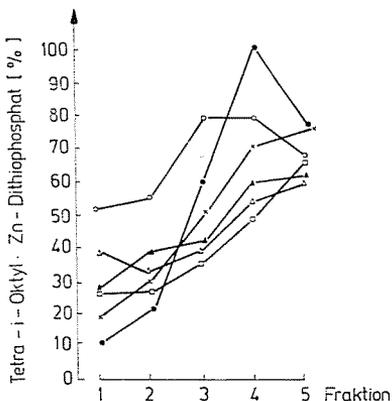
Kohlenwasserstoff	$\alpha_{10}^{100}$
$\alpha$ -Methylnaphthalin	33
n-Cetan	34
Tetralin	8
Dekalin	8
Motorenölraffinat SAE-20	27
Kosmetisches Vaselineöl	23
Paraffinum liquidum	17
Maschinenöl	23

Es geht aus dieser Tabelle hervor, daß der Trennungskoeffizient, wie vorauszusehen war, von der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffmediums abhängig ist. Es ist jedoch ersichtlich, daß — im Gegensatz zu dem Policetylmethakrilat — hier die schlechteste Trennung im naphthenischen Medium erzielt wurde. Die Trennungskoeffizienten scheinen auch gar nicht hoch zu sein. Da aber die Brechungsindizes der reinen Modellsubstanzen in vielen Fällen sehr nahe aneinander liegen, konnte es angenommen werden, daß in Wirklichkeit nicht eine unzulängliche Trennung vorlag, sondern die Detektierungsmethode mit großen Fehlern behaftet war. Es wurde daher versucht anstelle der Brechungsindexmethode ein anderes empfindlicheres Verfahren, u. zw. die IR-Spektrometrie zur Detektierung zuzuziehen.

Zu diesem Zweck wurde das reine Tetra-*i*-Oktyl-Zn-Dithiophosphat in n-Heptan gelöst, und das IR-Spektrum der 1%-igen Lösung gegenüber reinem n-Heptan in einem UNICAM SP-200 Gerät aufgenommen. Das Spektrum ergab bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  eine sehr scharfe Bande, die höchstwahrscheinlich der P-O-C-aliphatischen Bindung zuzuordnen ist. Die spezifische Extinktion in dem untersuchten Bande konnte in Kenntnis der Konzentration (1%) und der Bandintensität berechnet werden und ergab  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 9,28$ . Das Spektrum der Thermodiffusionsfraktion konnte auf dieser Grundlage (ebenfalls aufgrund der Grundlinienmethode) ausgewertet werden.

Die Änderung der Additivkonzentration entlang dem Papierstreifen nach der Thermodiffusion wurde aufgrund der IR-spektrographischen Messungen in Abb. 7 zusammengestellt.

Es geht aus Abb. 7 hervor, daß die Papierthermodiffusion im Falle der Antioxydantien sehr hochkonzentrierte Präparate und gute Trennung liefert. Es geht aber auch eindeutig hervor, daß in einzelnen Fällen die höchste Konzentration und die beste Trennung nicht in der untersten, sondern in der



Änderung der Konzentration des Zn-Dithiophosphats entlang des Thermodiffusionsstreifens nach 76 Stunden, bei 150 / 20 °C.

Δ = n-Cetan                      ○ = Paraffinum Liquidum  
 ◻ = Tetralin                      ● = Kosmetisches Weissol  
 × = Öl SAE-20                    ▲ = Maschinöl G-50

Abb. 7

ritten oder vierten Fraktion vorliegt. Dies hängt sicher wieder mit dem »foggott effect« zusammen. Wird aber dies in Betracht gezogen, so ergibt sich, daß u. a. (z. B. im Falle der vierten Fraktion der Lösung in kosmetischem Öl) 100%-ige, reine Additivs aus dem Öl separiert werden können. Es geht ferner aus diesen Versuchen hervor, daß die IR-Methode zur Detektierung in manchen Fällen der Refraktionsmethode überlegen ist.

### Zusammenfassung

Es wurden Kohlenwasserstoffgemische, polare organische Substanzen und Schmieröladditivs im Papierthermodiffusionsverfahren getrennt und untersucht. Es wurden Zusammenhänge zwischen Ausgangskonzentration und Temperatur einerseits und dem Trennungsfaktor andererseits festgelegt. Es konnte gefunden werden, daß PCMA durch Papierthermodiffusion von Kohlenwasserstoffölen gut getrennt werden kann, und daß der Trennungsfaktor vom Kohlenwasserstoffmedium sehr abhängig ist. Sehr gute Trennungsergebnisse konnten mit Antioxydantien erreicht werden. Im System Tetra-i-Oktyl-Zn-Dithiophosphat – Kosmetisches Öl konnte eine 100%-ige Trennung des Additivs erreicht werden. Es wurde ferner festgestellt, daß neben der bewährten Refraktionsmethode zur Detektierung oft die IR-Methode mit Erfolg zugezogen werden kann.

### Literatur

1. VÁMOS, E.: Ztschr. für. Chemie 2, 3, 61 (1961).
2. VÁMOS, E.—MAJOR, GY.: MÁFKI Közl. 2, 85 (1961).
3. VÁMOS, E.—MAJOR, GY.: Acta Chimica A-S-H. 27, 1—4, 193 (1961).
4. VÁMOS, E.—MAJOR, GY.: Mittlg. der Chemikerkonferenz 1962 B-IV-1. (1962).
5. VÁMOS, E.—MAJOR, GY.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 65, 6, 506 (1963).
6. VÁMOS, E.—MAJOR, GY.: Petrolkémiai Konferencia Közl. 953 (1968).
7. VÁMOS, E.—NEUMANN, E.: Ropa a Uhlie 12, 12, 652 (1970).

Dr. Endre VÁMOS H-2440 Százhalombatta

Dr. Ernő NEUMANN H-1521 Budapest