

CHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG EINES TURBINENÖLES

Von

E. NEUMANN und E. VÁMOS*

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 15. Juli, 1974

Vorgelegt von Doz. Dr. I. SZEBÉNYI

Einleitung

Die Anwendbarkeit und Einsatzfähigkeit von Schmierölen und ähnlichen Produkten steht in engem Zusammenhang mit der chemischen Struktur. Es sind aber wenig Angaben über die Struktur derartiger Produkte bekannt um eine Korrelation mit den Gebrauchswerten zu erlauben. Es wurde daher ein Programm vorgesehen, im Laufe dessen Schmieröle und ähnliche Produkte verschiedener Siedegrenzen und verschiedenen Raffinationsbereiche näher untersucht werden sollen. Ergebnisse über die chromatographische Untersuchung der Zusammensetzung von hochsiedenden Gasölfractionen, Transformatorölen und kosmetischen Weißölen wurden bereits von VÁMOS und KÁNTOR, VÁMOS und LENCSE sowie NEUMANN und VÁMOS veröffentlicht [1, 2, 9].

In dieser Arbeit wird über die Untersuchung der Zusammensetzung eines ungarischen Turbinenöles Ta-30-K berichtet. Zur Untersuchung wurden überwiegend chromatographische und spektroskopische Methoden eingesetzt.

Eigenschaften des Grundöles

Das Turbinenöl Ta-30-K wurde im Großbetrieb aus einem hochparaffinischen Rohöl der ungarischen Tiefebene durch Vakuumdestillation, Solventraffination, Solventparaffinierung und Kontaktbleichung hergestellt. Die Eigenschaften des fertigen Produktes gehen aus Tabelle 1 hervor.

Trennungsmethoden

Das Öl wurde nach zwei Trennungsschemata in Kohlenwasserstoffgruppen zerlegt. Der Verlauf der beiden Trennungsschemata geht aus Abb. 1 und Abb. 2 hervor. Es ist aus diesen ersichtlich, daß chromatographische

* Institut für Hochdruckforschung, Budapest.

Tabelle 1
Kennzahlen des Turbinenöles Ta-30-K

Kennzahlen	Werte
Viskosität, cSt bei 50°C	36,07
Viskositätsindex	90
Flammpunkt, Marcusson °C	241
Säurezahl, mg KOH/g	0,14
Verseifungszahl, mg KOH/g	0,26
Dampfemulsionsprobe, sec	55
Brechungsindex, n_D^{20}	1,4815
Dichte, D_4^{20}	0,8787
Durchschnittsmolekulargewicht, M	308

Tabelle 2
Ergebnisse der Entparaffinierung des Turbinenöles Ta-30-K mit Harnstoff

	Trennung No 1	Trennung No 2
Einwaage		
Turbinenöl, g	100	100
Harnstoff, g	200	200
Azeton, g	100	100
Ausbeuten		
Harnstoffaddukt (n-Paraffinkonzentrat) g bzw. %	29	34
entparaffiniertes Turbinenöl, g bzw. %	68	70

Methoden auf Kieselgel, Aluminiumoxyd und Aktivkohle sowie Molekularsiebmethoden im flüssigen Zustand und Adduktbildungsmethoden zur Trennung eingesetzt werden.

Harnstoffadduktmethode zur Trennung der n-Paraffine

Die Entfernung der Normalparaffine geschah nach der aus der Literatur bereits zur Genüge bekannten Harnstoffaddukt-Methode [3]. Einwaagen und Ausbeuten für zwei parallele Trennungen gehen aus Tabelle 2 hervor.

Trennung der i-Paraffine

Das entparaffinierte Produkt wurde vorerst auf Kieselgel in gesättigte und aromatische Anteile zerlegt. Die Methode ist konventionell, die Versuchsparameter und Ergebnisse werden in Tab. 3 mitgeteilt.

Zur Trennung bzw. Anreicherung der i-Paraffine aus der gesättigten Fraktion der Kieselgel-Chromatographie wurde die Thioharnstoffmethode herangezogen. Das mit Harnstoff entparaffinierte und chromatographisch entaromatisierte Turbinenöl wurde in einer Azetonlösung mit Thioharnstoff

Tabelle 3

Trennung der gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe auf Kieselgel

	Chromatogramme I—IV	Chromatogramm V
Kolonnenlänge, m/m	1130—1270	1155
Kolonnen Durchmesser, m/m	20	20
Kolonnenbelastung, %	15	5
Einwaage		
Entparaffiniertes Öl, g	je 30	10
Kieselgel, g	je 200	200
Lösungsmittel zum Auftragen (Benzin), ml	je 100	100
Lösungsmittel zur Elution (Benzin), ml	je 150—200	170
Azeton, ml	je 200	200
Gesamtausbeute aus I—V		117
Gesättigte Fraktion, g		12,9
Aromaten, g		

Tabelle 4

Ergebnisse der Anreicherung der i-Paraffine mit Thioharnstoff

	Trennung No.		
	I	II	III
Einwaage			
Thioharnstoff, g	100	100	60
Öl, g	50	50	30
Azeton, g	50	100	30
Bentonit, g	—	1	—
Ausbeuten			
angereichertes i-Paraffin, g	17	19	11
Alizyklischer Anteil, g	33	31	19

In der Spalte III sind die Ergebnisse des mit Molekularsieb Linde 5A entparaffinierten Produktes zu sehen, es ergibt sich aber kein wesentlicher Unterschied.

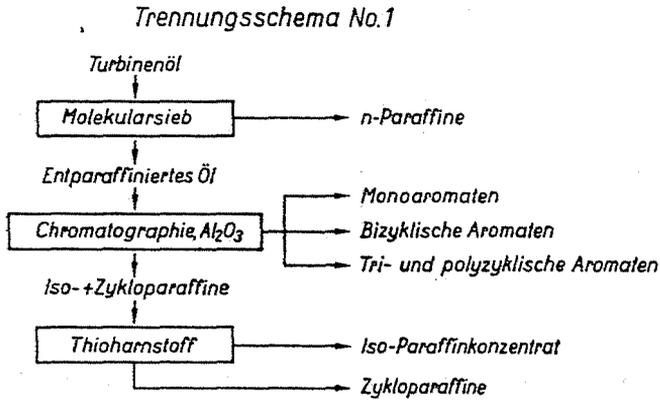


Abb. 1

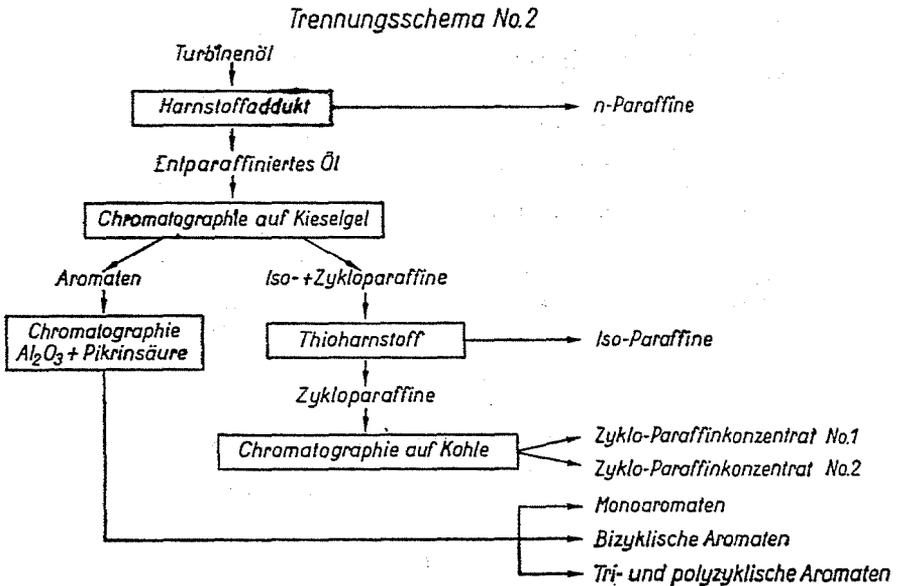


Abb. 2

versetzt [4]. Das Addukt wurde mit dreifacher Lösungsmittelmenge gewaschen, und die nicht reagierende Substanz aus den vereinten Reaktions- und Waschlösungen nach Destillation zurückgewonnen.

Da bei wäßriger Zerlegung des Adduktes das System zur Emulsionsbildung neigt, wurden zur Beseitigung dieser Tendenz dem Addukt 5% Bentonit zugesetzt.

Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Thioharnstoffbehandlung.

Trennung der Naphthene

Der auf solche Weise von i-Paraffinen befreite, gesättigte Anteil wurde zur Zerlegung der Naphthene auf Aktivkohle chromatographiert. Hier wurde die in der Kieselgelchromatographie bereits beschriebene Kolonne (~1200 mm lang, Ø 20 mm) mit einer Aktivkohle der Marke »Norit« gefüllt [1, 5]. Die Kohle wurde 3 Stunden lang bei 200°C aktiviert und mit Testbenzin befeuchtet. Hiernach wurde erst mit Testbenzin, dann mit Benzol eluiert. Es wurden zwei Fraktionen mit den folgenden Ausbeuten gewonnen:

Fraktion I Gew.%	63
Fraktion II Gew.%	37

Zerlegung der Aromaten

Die auf Kieselgel gewonnenen Aromatenfraktionen wurden UV-spektrometrisch mit einem Spektrophotometer MOM-203 in 2 mm Quarzküvetten untersucht und es konnte die in Tabelle 5 gezeigte Aromaten-Ringverteilung festgelegt werden.

Um der tatsächlichen Zusammensetzung näher zu kommen, wurde es versucht, die Aromaten auf einer mit Pikrinsäure imprägnierten Al_2O_3 Kolonne zu trennen [6]. Es wurden die in Tabelle 6 gezeigten Versuchsparemeter angewendet.

Eine auswertbare Trennung ergab sich nicht, wahrscheinlich wegen der komplizierten Zusammensetzung der Aromatenfraktion. Es mußte daher ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Es ist unlängst eine Methode bekannt geworden, nach welcher eine Kolonne mit einer Doppelfüllung von Kieselgel und Al_2O_3 für die Zerlegung eingesetzt wird [7]. Es konnte aber aus eigenen Erfahrungen vermutet werden, daß die Selektivität des Al_2O_3 allein zur Trennung der Gemische gesättigter Kohlenwasserstoffe von verschiedenen Aromaten genügt. Dadurch könnte das Verfahren bedeutend vereinfacht werden.

Tabelle 5

Aromatenverteilung in der aromatischen Fraktion

Typ des Ringes	Menge in Gew.-%
Monozyklische	75—76,5
Bizyklische	15—17
Tri- und polyzyklische	8— 8,5

Es wurde ein neutrales Al_2O_3 gewählt und 6 Stunden lang bei 260°C aktiviert. Zur Elution der gesättigten Kohlenwasserstoffe wurde n-Hexan verwendet. Die Monoaromaten wurden mit Testbenzin, die vermuteten Diaromaten mit CCl_4 , die vermuteten Tri- und Polyaromaten mit Azeton eluiert. Die Versuchsparemeter gehen aus Tabelle 7 (zwei Varianten) hervor.

Tabelle 6

Trennung der Aromaten auf mit Pikrinsäure impregnierter Al_2O_3 Kolonne

Al_2O_3 , g	100
Pikrinsäure, g	2
Aromatenkonzentrat, g	3,9
Eluenten	
n-Hexan, ml	70—80
CCl_4 , ml	100—110
Benzol, ml	120—130
Azeton, ml	100

Tabelle 7

Versuchsparemeter der Al_2O_3 -Chromatographie

	I	II
Al_2O_3 , g	250	120
Kolonnenlänge, mm	1300	300
Kolonnenlängedurchmesser, mm	20	30
Öleinwaage, g	27	10
Eluenten		
n-Hexan, ml	2500	750
Testbenzin, ml	1600	500
CCl_4 , ml	850	350
Azeton, ml	1000	300

Es geht aus der Tabelle hervor, daß zu ziemlich kleinen Mengen des Öles verhältnismäßig große Lösungsmittelmengen erforderlich sind, die Einzelkomponenten besitzen also ziemlich hohe Retentionszeiten. Trotzdem kann diese Methode — besonders bei Anwendung einer mitteldruckchromatographischen Einrichtung — als günstiger als die zweistufige (Kieselgel + Al_2O_3) angesehen werden.

Nach dieser Methode konnten die Aromaten in drei Fraktionen, mit den in Tabelle 8 angegebenen Ausbeuten zerlegt werden.

Die gesamte Stoffbilanz der vollständigen Trennung geht aus Tabelle 9 hervor.

Tabelle 8

Aromatenausbeute bei der Al₂O₃ Chromatographie

Fraktion	Gew.-%
Monoaromaten	62
Polyzyklische Aromaten I	20
Polyzyklische Aromaten II	18

Tabelle 9

Gesamtstoffbilanz der Trennung

Stoffgruppe	Harnstoff Adduktbildung, Gew.-%		Kieselgel Chromatographie, Gew.-%		Thioharnstoff Adduktbildung, Gew.-%		Aktivkohle Chromatographie, Gew.-%		Al ₂ O ₃ Chromatographie, Gew.-%		Endprodukt, Gew.-%
	P*	T*	P	T	P	T	P	T	P	T	T
Turbinenöl	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Harnstoffaddukt	30	30	—	—	—	—	—	—	—	—	30
Entparaffiniertes Öl	70	70	100	70	—	—	—	—	—	—	—
Iso+Zykloverbindungen	—	—	90	63	100	63	—	—	—	—	—
Gesamtaromaten	—	—	10	7	—	—	—	—	100	7	—
Thioharnstoffaddukt	—	—	—	—	36	23	—	—	—	—	23
Gesamtnaphthene	—	—	—	—	64	40	100	40	—	—	—
Naphthenkonz. I.	—	—	—	—	—	—	63	25	—	—	25
Naphthenkonz. II.	—	—	—	—	—	—	37	15	—	—	15
Monozykl. Aromaten	—	—	—	—	—	—	—	—	62	4,4	4,4
Dizykl. Aromaten I.	—	—	—	—	—	—	—	—	20	1,4	1,4
Harze	—	—	—	—	—	—	—	—	18	1,2	1,2

Insgesamt 100,0

* Hierbei bedeutet: P = Ausbeute bezogen auf den Prozeß
 T = Ausbeute bezogen auf das Turbinenöl

Endergebnis der Trennung

Es wurden auf diese Weise 7 Hauptfraktionen gewonnen, deren Zusammensetzung aber nur dadurch festgelegt wurde, daß die Trennungsvorgänge laut Literatur angeblich die bekannten Stoffgruppen zu isolieren fähig sind. Tatsächlich ist es aber z. B. unmöglich, daß ein handelsübliches Turbinenöl

mit einem Stockpunkt unter -10°C 30 Gew. % n-Paraffine beinhalte. Es mußte also kontrolliert werden, was die gewonnenen Fraktionen tatsächlich beinhalten.

Die Struktur der Fraktionen wurde mit Hilfe der Ringanalyse (n-D-M), der UV- und IR-Spektroskopie ermittelt und nach bekannten Methoden ausgewertet [8].

Spektroskopische Ergebnisse

UV-spektroskopische Messungen wurden in dem bereits erwähnten MOM-Gerät durchgeführt.

IR-Spektren wurden in einem Gerät UR-20 (Zeiß, Jena) im Bereich $400-5000\text{ cm}^{-1}$ ($= 25-2,0\ \mu$) in $78\ \mu$ Küvetten aufgenommen.

Wegen des zu umfangreichen Materials können die einzelnen Spektren nicht gezeigt werden. Es sollen nur die Schlußergebnisse diskutiert werden.

Nach den IR-Spektren ist die Ringanalyse des Grundöles wie folgt:

$$C_P = 57\ \text{Gew.}\%$$

$$C_N = 38\ \text{Gew.}\%$$

$$C_A = 6\ \text{Gew.}\%$$

Die Summe beträgt zwar 101% doch liegt das noch im Fehlerbereich der Bestimmungen.

Die IR-Analyse des Harnstoffadduktes zeigt, daß in diesem Produkt trotz dem Abwaschen des Adduktes noch zyklische Verbindungen zurückblieben.

Wir haben bereits in anderen chromatographischen Arbeiten festgestellt, daß Harnstoff auch mit zyklischen Molekülen, welche lange Seitenketten haben, Addukte liefert [1].

Da es sich in gegebenem Falle um ein mit Lösungsmittel entparaffiniertes hochraffiniertes Öl handelt, ist es anzunehmen, daß das Harnstoffaddukt aus solchen Molekülen besteht.

Es wurden die in Tabelle 10 gezeigten charakteristischen Absorptionswerte gewonnen (bei 725 cm^{-1} bzw. 1605 cm^{-1}).

Da die Absorption im aromatischen Gebiet fast zu vernachlässigen ist, kann angenommen werden, daß dieses Produkt fast ausschließlich aus langkettigen Naphthenen besteht.

Die IR-Analyse des mit Thioharnstoff reagierenden Anteils zeigt folgende Absorptionswerte:

$$\varepsilon_P = 0,343$$

$$\varepsilon_{N_1} = 0,192$$

$$\epsilon_{N_1} = 0,228$$

$$\epsilon_A = 0,009$$

Aus diesen Werten geht hervor, daß im Thioharnstoff-Addukt der Paraffingehalt (i-Paraffine) sehr hoch ist, jedoch noch immer ein geringerer Anteil an Naphthenen vorhanden blieb, während die Aromaten praktisch völlig eliminiert werden konnten. Es muß festgestellt werden, daß der i-Paraffingehalt des Turbinenöles erstaunlich hoch ist (siehe Tabelle 9), was gewiß auf eine Eigenart des Grundöles (hochparaffinische Rohöl aus der Ungarischen Tiefebene) zurückzuführen ist.

Die Untersuchung der auf Aktivkohle getrennten Naphthene zeigt recht unvermutete Ergebnisse. Die Absorptionswerte gehen aus Tabelle 11 hervor.

In der Benzolfraktion wurden sehr hohe Werte für die $-\text{CH}_2$ -Absorption gemessen, was auf das Vorhandensein von $C > 4$ Substituentketten an den Naphtenringen schließen läßt. Was die Banden ϵ_{N_1} bzw. ϵ_{N_2} betrifft, so muß daraus geschlossen werden, daß beide Fraktionen Gemische von Naphthenen sind. Es konnte also nur eine mäßige Trennung der Naphthenringe erreicht werden, was mit Literaturangaben und früheren eigenen Erfahrungen im Einklang steht. Der Aromatengehalt ist so klein, daß er vernachlässigt werden kann.

In Hinsicht auf die Aromatenfraktionen muß vor allem auf die Ergebnisse der UV-Spektren eingegangen werden. Aufgrund dieser konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz zur Literatur die Elutionsbanden durchaus nicht homogenen Substanzen entsprechen, und daß es unrichtig ist, die drei Banden

Tabelle 10

Absorptionswerte des Turbinenöles und des Harnstoffadduktes

	ϵ_P	ϵ_N	ϵ_A
Turbinenöl	0,302	0,158	—
n-Paraffin-Konzentrat (Harnstoffaddukt)	0,332	0,152	0,034

Tabelle 11

	N_1	N_2
ϵ_P	0,269	0,395
ϵ_{N_1}	0,208	0,233
ϵ_{N_2}	0,252	0,222
ϵ_A	0,012	0,033

Tabelle 12

Zusammensetzung der aromatischen Fraktionen aufgrund der UV-Spekttra

	Fraktion I „Monoaromaten“ in Gew.-%	Fraktion II „Diaromaten“ in Gew.-%	Fraktion III „Polyaromaten“ in Gew.-%
Benzolderivate	85	34	—
Naphthaline	12	56	78
Phenanthrene	3	4	12
Anthrazene	—	6	10

den Mono-, Di- und Triaromaten zuzuordnen. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der UV-spektroskopischen Analyse der Aromatenfraktionen.

Es zeigt sich, daß die erste Fraktion in großen und ganzen tatsächlich verunreinigte Monoaromaten enthält. Die zweite Fraktion enthält zwar einen hohen Prozentsatz an Naphthalinen, doch ist der Gehalt an Benzolen noch zu hoch. Darauf soll im weiteren noch eingegangen werden. Die Fraktion III kann durchaus nicht als polyaromatisch bezeichnet werden, denn sie enthält überwiegend Naphthaline.

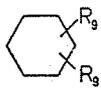
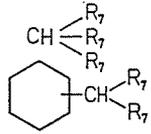
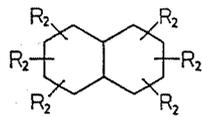
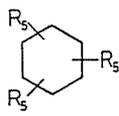
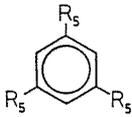
Fraktion	Ausbeute Gew. %	Molmasse \bar{M}	Kohlenstoffzahl	Durchschnittsformel*
Harnstoffaddukt	30	~340	~24	
Thioharnstoffaddukt	23	~315	~22	
Naphthene I	25	~300	~21	
Naphthene II	15	~300	~21	
Monoaromaten	4,4	~270	~19	

Abb. 3

Die gleichen Fraktionen wurden auch noch IR-spektroskopisch untersucht. Die Fraktion I zeigte eine große Anzahl von Substitutionsbanden. Substitutionen sind vor allem an den 1, 3, 5 Kohlenstoffatomen befindlich, sind also Seitenketten, unter welchen einige länger als C_4 sind. Napthenringe sind kaum vorhanden.

Die Fraktion II zeigt eine bedeutend kleinere Anzahl von Substituenten und das Vorhandensein von Napthenringen. Hierzu sollen noch zwei Erfahrungen erwähnt werden. Erstens, daß erfahrungsgemäß die schwachsubstituierten Tetrahydronaphthaline beim Chromatographieren stets die Naphthaline begleiten, zweitens, daß auch Diphenyle (welche im Spektrum als Benzolringe erscheinen) im Chromatogramm mit den Naphthalinen laufen [1].

Die Fraktion III zeigt eine sehr niedrige Substitution, jedoch Banden von $-N=$, $=C-O$ und OH Gruppen, sie ist also ein Gemisch, welches kaum identifiziert werden kann und dem Begriff »Harze« zugeordnet werden muß.

Aufgrund der vorhandenen Daten können für die Fraktionen die in Abb. 3 gezeigten Durchschnittsmoleküle als charakteristisch und der Zusammensetzung nahekommend betrachtet werden.

Fraktion	Ausbeute Gew. %	Molmasse \bar{M}	Kohlenstoffzahl	Durchschnittsformel
Diaromaten	1,4	~260	~18	<p>alternativ</p>
Triaromaten (Harze)	1,2	~250	~17	<p>alternativ</p>

* In den Durchschnittsformeln bedeuten: R eine Seitenkette, der Index die ungefähre Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Kette ±1.

Abb. 3a

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann zur Methode folgendes bemerkt werden: Es zeigt sich, daß durch die Harnstoffmethode aus hochraffinierten, entparaffinierten Ölen langkettige cyclische Verbindungen entfernt werden. Die Thioharnstoffmethode gibt angereicherte i-Paraffine. Die Kieselgelchromatographie gibt eine sehr gute Trennung der gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe, doch erübrigt sich dieser Schritt in Schema und man kann auf Al_2O_3 gesättigte, mono- und biaromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Harze gut in einem Schritt trennen. Die Trennung der Naphthene auf Kohle gibt beschränkte Ergebnisse, während die AlO_3 -Pikrinsäure-Methode völlig versagt. Die obengenannte Trennung auf reinem Al_2O_3 ergibt eine verhältnismäßig reine Monoaromatenfraktion. Die häufigste Substitution ist die 1, 3, 5 Lage der Ketten. Die sog. Diaromatenfraktion enthält neben Naphthalinen Diphenyle und Tetraline.

Die sog. Triaromatenfraktion ist ein Harzgemisch. Dies konnte aufgrund weniger klassischer Analysedaten (Dichte, Brechungsindex, Molmasse) und durch IR- sowie UV-Spektroskopie ermittelt werden und es konnten auch annähernde Durchschnittsformeln der Fraktionen angegeben werden.

Literatur

1. VAMOS, E.—KÁNTOR, E.: Erdöl und Kohle 17, 11, 908 (1964) und 17, 12, 992 (1964)
2. NEUMANN, E.—BIACS, P.—VAMOS, E.: Transzformátorolaj szerkezetvizsgálata. 3. Kromatográfiás vándorgyűlés előadásai 181—184. Esztergom. (1973)
3. BÁTHORY, J.: Magy. Kém. Lapja 13, 10—12, 380—383 (1958)
4. NYUL, GY.—JUHOS, A.—FÜREDI, L.: MÁFKI Közl. 4, 13 (1962)
5. VAMOS, E. und Mitarb.: Kromatográfia (Chromatographie). Budapest, 1960.
6. BÁLINT, T.: MÁFKI Közl. 3, 222 (1961)
7. HIRSCH, D. C.—HOPKINS, R. L.—COLEMAN, H. J.—COTTON, F. O.—THOMPSON, C. J.: Analytical Chem. 44, 915 (1972)
8. BERTHOLD, P. H.—RÖSNER, H.—WILDE, G.: Strukturgruppenanalyse natürlicher und technischer Kohlenwasserstoffgemische. Leipzig (1967)
9. VAMOS, E.—LENCSE, I.: Magy. Kém. Lapja XXVI. 12, 630 (1971)

Dr. Ernő NEUMANN } H-1521 Budapest
 Dr. Endre VAMOS }