

000561

30(19)-(2)

ZEA-Bericht Nr. 77/43

Inhaltsanalyse von Naturachsmorölen
durch selektive Adsorption

Verfasser :

Dr. Höter

Datum:

23. Juli 1943

Abt. :

ZEA - Wfr

I n h a l t .

Nachdem wir im ZEA-Bericht 55/41 bereits gezeigt haben, dass man Naturmineralöle durch selektive Adsorption weitgehend in Komponente einheitlicher chemischer Konstitution zerlegen kann, haben wir die damaligen Erkenntnisse nunmehr zu einer Inhaltsanalyse für Mineralöle ausgebaut, worunter wir Aussagen ver stehen, die angeben, welche Anteilsmengen einheitlicher chemischer Konstitution in einem Öl enthalten und welche Ausbeuten an Raffinat einer bestimmten Qualität aus dem Grundstoff zu erhalten sind. Unsere Versuchsergebnisse haben wir mit denen einer Inhaltsanalyse auf Basis selektiver Extraktion nach Tijmstra verglichen. Wir fanden:

1. Eine für eine Inhaltsanalyse praktisch ausreichende Trennschärfe der Zerlegung durch selektive Adsorption erhält man, wenn man das in der gleichen Menge Petroläther gelöste Öl über vorher bei 120° getrocknete Bleicherde im Verhältnis 1:10 chromatografiert. Die Trennschärfe ist dann grösser als nach der Tijmstra-Methode.
2. Mischt man die einzelnen Eluatfraktionen auf und vergleicht die Ausbeuten der Aufmischungen (Raffinate) mit entsprechenden Aufmischungen der Tijmstra-Extrakte, ergibt auch hierbei die selektive Adsorption eine schärfere Trennung und damit eingehendere Auskunft über die erzielbaren Ausbeuten an Raffinat einer bestimmten Qualität.
3. Zwischen dem Brechungsindex und VI. eines Öles und seiner Fraktionen bestehen enge Zusammenhänge. Es wurde eine Graphik ermittelt, die es gestattet, aus dem Brechungsindex einer Aufmischung der Fraktionen den dazugehörigen Viskositätsindex abzulesen.
4. Eine Analysenvorschrift zur Aufstellung einer Inhaltsanalyse durch selektive Adsorption wird gegeben.

A. Einführung

Die aus Erdöl gewonnenen natürlichen Schmieröle bestehen zur Hauptsache aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen verschiedenster chemischer Konstitution und - je nach ihrer Viskosität - verschiedener Molekülgrösse. Zu ihrer Verädlung werden die Rohschmieröle Raffinationsprozessen auf chemischer und physikalischer Basis unterworfen mit dem Ziel, die Anteile aus den Schmierölen zu entfernen, die den Schmiervorgang, den sie in der Praxis beherrschen sollen, ungünstig beeinflussen.

Während man sich früher damit begnügte, die Raffination mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration und anschliessender Behandlung mit Bleicherde vorzunehmen, ging man später dazu über, die "Schmierfäulnis" mit selektiven Lösungsmitteln zu extrahieren, um die steigenden Ansprüche, die an die Schmierfähigkeit der Öle gestellt wurden, zu befriedigen. Zur Beurteilung, welche Raffinationmethoden bei der Vielzahl von Ausgangsstoffen verschiedenster Zusammensetzung sich in qualitativer und quantitativer Hinsicht am besten zur Herstellung eines hochwertigen Endproduktes eignen, ist es Voraussetzung, zu wissen, in welchen Mengen das gesuchte Endprodukt in dem Ausgangsgemisch enthalten ist, d.h., welche theoretisch günstigste Ausbeute und Qualität an gesuchten hochwertigen Schmierölen man überhaupt aus dem Ausgangsmaterial gewinnen kann. Das Ergebnis solcher Untersuchungen bezeichnen wir im Nachfolgenden als "Inhaltsanalyse".

Da der Weg zu einer Inhaltsanalyse in einer schonenden Zersetzung des Ausgangsmaterials in Anteile weitgehend einheitlicher chemischer Konstitution bestehen muss, gibt diese gleichzeitig einen Gesamtüberblick über die chemische Zusammensetzung eines Schmieröles und die analytischen Merkmale sowie Schmiereigenschaften der einzelnen Gemischkomponenten von verschiedenem chemischem Aufbau.

Zur Aufstellung einer Inhaltsanalyse stehen zur Zeit zwei Analysemethoden zur Diskussion:

1. die selektive Extraktion
2. die selektive Adsorption (Chromatographie)

Die selektive Extraktion beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen in bestimmten Lösungsmitteln, deren Lösungs-Selektivität durch Extraktionstemperatur, der Lösungsmittelart- und menge usw. variiert werden kann.

Bei der selektiven Adsorption bedient man sich der unterschiedlichen Adsorptions-Affinität an einem bestimmten Adsorptionsmittel, bedingt durch die verschiedene chemische Konstitution der in einem Gemisch vorhandenen Kohlenwasserstoffverbindungen. Durch Art und Menge des angewandten Adsorptionsmittels, sowie durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel für das Untersuchungsmaterial kann man die Adsorptionsanalyse bezüglich Genauigkeit und Trennschärfe dem infragekommenden Untersuchungsgemisch weitgehend anpassen und - wie wir im Nachfolgenden zeigen werden - Ergebnisse erzielen, wie sie durch Extraktionsmethoden nicht erreichbar sind.

Grundsätzlich unterscheiden sich die beiden oben genannten Trennungsmethoden dadurch, dass bei der selektiven Extraktion vorwiegend die aromatischen Verbindungen in das Lösungsmittel (Extrakt) übergehen und - wenn man die Extraktion erschöpfend durchführt - ein von Aromaten freies Gemisch (Raffinat) zurückbleibt. Durch Gleichgewichts-Verschiebungen bei erschöpfender Behandlung mit Lösungsmitteln ist es dabei unvermeidlich, dass gewisse, - wenn auch nur geringe - Mengen von Nichtaromaten in den Extrakt übergehen. Bei der Selektivextraktion erhält man also den aromatischen Anteil des Gemisches in nicht völlig einheitlicher Form.

Bei der selektiven Adsorption werden demgegenüber die Aromaten - weil sie grössere Affinität zum Adsorptionsmittel haben - in reinerer Form gewonnen. Ähnliche Trennungen erreicht man bei den Verbindungsgemischen mit geringerer Adsorptionsaffinität, wenn man genügend grosse Mengen an Adsorptionsmitteln bei optimalen Arbeitsbedingungen anwendet.

Unsere nachfolgenden Untersuchungsergebnisse, die wir mit einem entparaffinierten leichten und schweren Maschinenöl (Ostmark) durchführten und mit Ergebnissen verglichen, die mit demselben Ausgangsmaterial im Amsterdamer Labor durch

- a) analytische Extraktion und
- b) durch Extraktion nach Rijmstra

erhalten worden waren, bestätigen das oben Gesagte.

Es sei vorweggenommen, dass man auf Grund der nachfolgenden Untersuchungen unter geeigneten Arbeitsbedingungen durch selektive Adsorption ein Schmieröl einwandfrei in einem Umfange in Verbindungsgruppen einheitlicher chemischer Konstitution mit einer Trennschärfe zerlegen kann, wie sie nach anderen Methoden bisher noch nicht erreicht wurde. Die Versuchsergebnisse kann man zum Aufbau einer Inhaltsanalyse benutzen, die darüber Auskunft gibt, mit welchen Ausbeuten aus einem Rohschmieröl hochwertige Endprodukte einer erwünschten Qualität gewonnen werden können. Gegenüber der Extraktionsmethode hat die Adsorptions-Inhaltsanalyse neben grösserer Trennschärfe noch den Vorteil, dass sie in kurzer Zeit ohne grossen apparativen Aufwand und mit nur sehr geringen Mengen Ausgangsmaterial ausgeführt werden kann, während man bei der Inhaltsanalyse durch Extraktion z.B. auf dem Prinzip der kontinuierlichen Querstrom-Selektivextraktion (Tijstra-Methode) grosse Mengen Ausgangsstoff komplizierte Apparaturen und lange Zeit benötigt.

B. Versuche.

1. Ausgangsmaterial:

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir ein entparaffiniertes Leicht- und Schwer-Maschinenöl auf Ostmarkbasis (TL D408 a und b), deren Analysendaten in Tabelle 1 (Anlage 1) zusammengestellt sind. Unsere Versuchsergebnisse verglichen wir mit den Ergebnissen der Extraktion derselben Öle nach Tijstra (Bericht Labor Amsterdam Nr. 8661 vom 16. Juli 1941*).

2. Arbeitsweise:

Die Arbeitsweise der selektiven Adsorption ist in Anlage 2 und die der analytischen und Tijstra-Extraktion in Anlage 3 im Prinzip genau beschrieben.

*) Extraktionsanalyse von Leicht- und Schwermaschinenöledestillaten (entparaffiniert) TL D408 a und b, Verfasser E. Sweeny, v. 16.7.1941

Die nachfolgende Zusammenstellung über die ausgeführten Versuche gibt den Ausmaße der Säule an, wieviel Öl, Lösungsmittel, Erde und Aluminiumoxyd für die einzelnen Versuche verwandt wurde.

Ausgeführte Versuche:

Vers.Nr.	Ausgangsmaterial	<u>angewandte Mengen</u>		<u>Säule</u>	
		Öl g	Petroläther ccm	Ø Erde m g	Füllung Al ₂ O ₃ cm
1	L.Na.Öl-Dest. (TL 8408 a)	200	200	7,5 600 LL1*	2
2		100	100	7,5 500 LL1	2
3		20	20	4,5 200 LL2**	2
4	S.Na.Öl-Dest. (TL 8408 b)	200	200	7,5 600 LL1	2
5		50	50	7,5 500 TL80 Sicc.	2

+) LL1 = LL-Erde mit 3,8% H₂O

++) LL2 = LL-Erde wasserfrei.

Die Öle zerlegten wir in der Regel in 10 bis 12 Petroläther-Fraktionen (Ö1) und 2 Chloroform-Methanol-Extrakte (Harz). Die nach der erschöpfenden Eluierung mit Petroläther auf der Säule verbleibenden dunklen Harze wurden mit einem Chloroform-Methanol-Gemisch 70:30 verdrängt und in zwei Fraktionen aufgefangen, von denen die erste sowohl in Lösung als auch Lösungsmittelfrei, klar, durchsichtig rot-braun, die zweite in beiden Fällen undurchsichtig, braun-schwarz war. Das Lösungsmittel wurde durch Abdampfen im Vakuum auf dem Dampfbad bis zur Gewichtskonstanz entfernt.

G. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Im ZEA-Bericht 55/42 haben wir bereits genau über die relative Adsorption von Ostmark-Destillaten an Bleicherde berichtet und waren zu folgenden Ergebnissen gekommen:

1. Die Öle setzen sich aus folgenden Anteilen zusammen;

- a) farblosen, wasserklaren, aromatenfreien Ölen;
 - b) farblosen, im auffallenden Licht blau fluoreszierenden aromatenarmen Ölen;
 - c) gelbgrünen bis grünen aromatenreichen Ölen;
 - d) zähflüssigen, fadenziehenden, grünlich bis schwarzen Harzen.
2. Mit steigender Viskosität der Destillate nimmt die Menge der farblosen Komponenten ab, diejenigen der gefärbten Öle und Harze zu.
 3. Die massgeblichen Träger der Viskosität der Destillate sind die gefärbten Anteile, an erster Stelle die Harze.
 4. Neben ihrer Eigenschaft als Viskositätsträger bestimmen die Harze und Harzwildner massgeblich den CXT und den VI eines Öles, den sie mit zunehmenden Gehalt verschlechtern.

Wir begnügen uns deshalb im nachfolgenden damit, lediglich die Ergebnisse herauszuschälen, die zur Klarstellung der Trennungsvorgänge mit Bezug auf die Inhaltsanalyse erforderlich sind. Im Übrigen haben wir selbstverständlich von unserem Untersuchungsmaterial sämtliche Daten entsprechend dem ZSA-Bericht 55/42 festgelegt. Hierüber mögen die in 20 Anlagen beigefügten Tabellen und Kurvenbilder für sich sprechen.

1. Zerlegung von L.- und S.Ma.Öl-Destillat.

Zunächst haben wir in einer Versuchsreihe mit L.Ma.Öl die Ausgangsmaterial die Versuchsbedingungen ermittelt, die zu einer höchsten Trennungsschärfe führen; dann haben wir unter denselben Arbeitsbedingungen S.Ma.Öl zerlegt. Die Trennschärfe, die unter den einzelnen Arbeitsbedingungen erzielt wurde, haben wir anhand der Brechungsindizes mit den Versuchsergebnissen verglichen, die durch selektive Extraktion derselben Öle nach Titmetra erhalten wurden.

a) Leichtes Maschinenöl.

Versuch 1

Untervirft man 200 g leichtes Maschinenöl-Destillat einer selektiven Adsorption mit 600 g Mtl-erde (1,8% Wassergehalt),

also im Verhältnis 1:3, erhält man die in Tabelle 2 (Anlage 4) und dem Kurvenbild 1 (Anlage 14) zusammengestellten Versuchsergebnisse. Erhalten wurden in 11 Fraktionen 91% mit Petroläther eluierbare Öle und ca. 9% rote bzw. rotbraune Harze.

Neben den Werten der Tabelle 2 zeigt insbesondere auch das Kurvenbild¹, dass in den einzelnen Eluat-Fractionen mit fortschreiten der Eluierung die Bestandteile aromatischen Charakters zunehmen, und dass infolgedessen die Brechungsindizes und die Dichte ansteigen, der V.I. und das Mol.Gewicht dagegen abfallen.

Aus der graphischen Darstellung des Kurvenbildes 1 (Anlage 14) geht hervor, dass schon der Verlauf einer dieser Kurven genügt, um die Zusammensetzung des Ausgangsöles und die Trennschärfe der Selektiv-Adsorption zu kennzeichnen. Da von den eingetragenen Analysendaten der Brechungsindex am einfachsten, am genauesten und mit der geringsten Substanzmenge zu bestimmen ist, haben wir in Kurvenbild 2 (Anlage 15) den Verlauf der Brechungsindizes unserer Eluat-Fractionen mit denen verglichen, die als Extrakt-Fractionen bei der Tjmastra-Extraktion erhalten wurden. Den Brechungsindex haben wir auch deshalb als besonders wertvolle Kennzahl gewählt, weil - wie wir weiter unten zeigen werden - so enge Zusammenhänge zwischen Brechungsindex und V.I., der von der Praxis heute als Qualitätsbewertungszahl angesehen wird, bestehen, dass man aus dem Brechungsindex mit einer Genauigkeit, die innerhalb der Fehlergrenze einer V.I.-Bestimmung liegt, ohne weiteres den V.I. ermitteln kann. Da für Öl-Mischungen eine strenge Additivität des Brechungsindex besteht, lässt sich aus den n_D -Werten der Fraktionen und deren mengenmässigen Anteilen, der Brechungsindex aller Aufmischungen errechnen, so dass man sich eine Aufmischung der Fraktionen ersparen kann. In Zahlentafel 5 bzw. 10 (Anlagen 7 und 10) sind die gefundenen und errechneten Werte für die Eluatfraktions-Aufmischungen einander gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung des n_D aller Aufmischungen bestätigt die strenge Additivität einwandfrei. Die Gesamtaufmischung der Fraktionen zeigt praktisch denselben

Wert wie das Ausgangsöl, was beweist, dass durch die selektive Adsorption eine schonende Zerlegung der Öle erfolgt ist.

Der Vergleich der nD-Eluatkurve des Versuches 1 mit der ebenfalls im Kurvenbild 2 eingetragenen nD-Extraktkurve nach Tjmetra zeigt, dass die Trennung des Versuches 1 im aromatischen Teil schärfer verläuft, während im paraffinischen Teil die Extraktkurve eine bessere Trennung aufweist.

Versuch 2

Die Arbeitsbedingungen gemäss Versuch 1 waren also bezüglich ihrer Trennschärfe nicht ausreichend. Wir haben deshalb diesen Versuch unter Anwendung von 500% Erde (statt 300% bei Versuch 1) mit 100 g Öl wiederholt und die erste Fraktion (17,3%) nach Bestimmung der Viskosität in einer kleinen Säule (2 cm Durchmesser, Länge 16 cm, Füllung 50 g Bleicherde LL1) in 3 Fraktionen weiter zerlegt. Von den Fraktionen wurde lediglich Ausbeute, sowie Brechungsindex bei 20 und 60° bestimmt. (Siehe Tabelle 3, Anlage 5).

Vergleicht man den Kurvenverlauf der Brechungsindizes dieser Eluate gemäss Kurvenbild 2 wieder mit den Extraktfraktionen nach Tjmetra, findet man, dass durch Erhöhung des Verhältnisses Erde zu Öl von 3:1 auf 5:1 die Eluatfraktionen von 25 bis 60% aromatenärmer waren als bei Versuch 1. Im paraffinischen Teil trat dagegen nur eine geringe Verbesserung der Brechungsindizes gegenüber Versuch 1 ein.

bedingungen

Um zu sehen, ob man bei weiterer Verschärfung der Adsorption durch Anwendung noch grösserer und aktiverer Bleicherdenmengen eine noch weitergehendere Trennung erhält, haben wir als

Versuch 3

20 g Öl gelöst in 20 cm Petroläther über eine Säule von 200 g LL2-Erde, das ist eine LL1-Erde, deren Adsorptionskraft durch Gehändiges Trocknen bei 120° noch erhöht war, filtriert. Das Erde

Öl-Verhältnis betrug danach 10 : 1 (Versuchsergebnisse siehe Tabelle 4 (Anlage 5). Vergleicht man auch die Brechungsindexkurve der Eluat-Fractionen dieses Versuches mit der der Tjmsstra-Extraktion (Kurvenbild 2), beobachtet man eine Verbesserung der Trennung im ganzen paraffinischen Teil neben einer entsprechend grösseren Ausbeute an Aromaten.

Abchliessend ergaben obige Versuche somit, dass man eine praktisch ausreichend scharfe Trennung erzielt, wenn man das Erde-Öl-Verhältnis 10 : 1 wählt und als Adsorbens eine Bleicherde verwendet, die durch Trocknen bei 120° praktisch wasserfrei gemacht war. Die Trennschärfe ist dann grösser als bei der selektiv-Extraktion nach Tjmsstra.

Infolge des bereits erwähnten engen Zusammenhanges zwischen n_D und V_I der Fractionen desselben Oles bestätigt auch der in Kurvenbild 3 gegenübergestellte V_I -Kurvenverlauf obige anhand der Brechungsindizes gemachten Feststellungen.

b) schweres Maschinenöl.

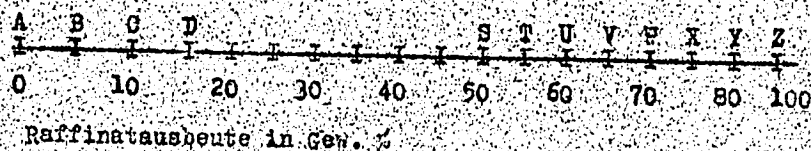
Bei Wiederholungen von Versuch 1 und 3 unter Anwendung von schwerem Maschinenöl als Grundstoff ergibt sich dasselbe Bild. Es erübrigt sich daher, über die Versuchsergebnisse, die in der gleichen Weise wie die aus leichtem Maschinenöl als Versuch 4 und 5 in den Zahlentafeln 8 bis 11 (Anlagen 10 - 13) tabellarisch und in den Kurvenbildern (Anlage 20 - 25) graphisch dargestellt sind, nochmals zu diskutieren.

2. Aufstellung einer Inhaltsanalyse.

Zur Bestimmung der für die Aufstellung einer Inhaltsanalyse erforderlichen Ausbeute an Raffinat einer gewissen Qualität wurden die einzelnen Eluat-Fractionen entsprechend dem für die Tjmsstra-Methode angewandten Schema wie folgt aufgemischt:

Stellt man das Ausgangsöl durch die Linie n_Z die Eluat-Fractionen

durch AB, BC, CD usw. dar



und mischt nun AB mit BC, diese Mischung wieder mit CD usw. und bestimmt von allen Mischungen den V.I., nD 60 usw., so können anhand dieser Daten Graphiken aufgestellt werden, die den Verlauf dieser Eigenschaften als Funktion der Ausbeute an Raffinat wiedergeben.

a) Brechungsindex als Funktion der Raffinatausbeute.

Mischt man die einzelnen Eluat-Fractionen nach obigem Schema auf, zeigen die Aufmischungen für die Leicht-Maschinen-Öl-Versuche die in den Zahlentafeln 5 - 7 (Anlage, für Schwer-Maschinenöl die in den Zahlentafeln 10 und 11 (Anlage), zusammengestellten Werte.

Stellt man den Verlauf der Brechungsindizes als Funktion der Ausbeute an Raffinat graphisch dar, wie es in Kurvenbild 4 für Leicht-Maschinen-Öl und in Kurvenbild 10 für Schwer-Maschinen-Öl dargestellt ist, und vergleicht man den Kurvenverlauf mit der nD-Kurve, die durch entsprechende Aufmischung der Tijmatra-Extrakt-Fractionen erhalten wurde, bestätigt sich erwartungsgemäß die bei dem nD-Vergleich für die einzelnen Fractionen gemäss Kurvenbild 2 bzw. 8 gemachte Beobachtung. Eindeutig zeigt für Leicht-Maschinen-Öl Versuch 3 die schärfste Trennung und damit beste Ausbeute an Anteilen von bestimmtem nD, die bis zu 40% an paraffinischem Raffinat mit der Tijmatra-Extraktion übereinstimmt, in aromatischen Teil jedoch mit weit höhere Raffinatausbeuten ergibt. Ähnlich liegen die Verhältnisse für Schwer-Maschinen-Öl gemäss Kurvenbild 10, bei dem die Trennung durch selektive Adsorption, Versuch 2, auf der ganzen Linie günstiger liegt.

b) Zusammenhänge zwischen Brechungsindex und VI.

Wir haben bereits erwähnt, dass für Fraktionen desselben Ausgangsöls ein enger Zusammenhang zwischen n_D und VI besteht. Die Kurvenbilder 1 bzw. 7 (Anlage 14 und 20), in denen die VI-Kurven über den grössten Bereich praktisch im Spiegelbild zu den n_D -Kurven verlaufen, zeigen diese Zusammenhänge bereits auffällig. Für Fraktionen, die beim Leicht-Maschinen-Öl einen VI von 50 beim Schwer-Maschinen-Öl von 30 und höher aufweisen, besteht praktisch ein linearer Zusammenhang zwischen VI und n_D . Bei Fraktionen mit niedrigem VI gilt diese Gesetzmässigkeit nicht mehr; der VI fällt stärker als der n_D ansteigt. Die Abweichungen sind umso grösser je näher man den Harz-Fraktionen kommt, wo sie ihr Maximum erreichen. Für Leicht- und Schwer-Maschinen-Öl, in denen auf der Abszisse der VI, auf der Ordinate der n_D der Aufmischungen der entsprechenden Eluat-Fraktionen (Raffinate) eingetragen ist, haben wir die Zusammenhänge zwischen VI und n_D so dargestellt, dass man aus der Graphik den sich für jede Aufmischung aus dem Brechungsindex ergebenden VI direkt ablesen kann. Den Graphiken liegen die bei Versuch 2 mit Leicht-Maschinen-Öl und Versuch 1 mit Schwer-Maschinen-Öl experimentell ermittelten Werte zu Grunde.

Die Graphik wurde wie folgt aufgebaut:

Die von der Eluat-Fraktion 1 ermittelten n_{D20}/VI -Werte (als dicker Ring eingezeichnet), sowie die n_D/VI -Werte, die man erhält, wenn man das Grundöl durch Behandeln mit Bleicherde von Harzen befreit* (ebenfalls als dicker Ring) eingezeichnet) werden durch eine Gerade als Hilfslinie verbunden und diese über beide Seiten hinaus verlängert. (Wir haben als zweiten Punkt die $n_{D20}-VI$ -Werte des harzfreien Öles benutzt, um die oben erwähnten Abweichungen, die durch den Harzgehalt auftreten, auszuschalten und somit auf ein Mindestmass zu beschränken.) Trägt man dann die für die einzelnen Aufmischungen experimentell ermittelten n_{D20}/VI -Werte (als dünne Ringe gezeichnet) in das Kurvenbild ein, liegen diese Punkte linear und so nahe bei der eingezeichneten Hilfslinie, dass man den VI innerhalb der selben Fehlergrenze erhält, wie er experimentell bestimmt werden kann. (Fehlergrenze ± 3).

*) Die Behandlung mit Bleicherde nimmt man so vor, dass man das in der 10fachen Menge Petroläther gelöste Öl mit 100% Bleicherde schüttelt, filtriert, die Bleicherde erschöpfend mit Petroläther auswäscht und das Öl im Vakuum vom Petroläther befreit.

c) V.I. als Funktion der Raffinatsausbeute.

Aufgrund obiger Erkenntnisse haben wir in Kurvenbild 6 (Anlage) für Leichtmaschinöl, und in Kurvenbild 12 (Anlage) für Schwermaschinölen mit Hilfe der graphischen Darstellungen 5 bzw. 11 aus den Brechungsindizes abgeleiteten V.I. für alle Aufmischungen als Funktion der Ausbeute an Raffinat graphisch dargestellt.

Wenn man die Fehlergrenze mit der der V.I. als willkürlich aufgetaute Bewertungszahl gegenüber dem physikalisch exakten n_D behaftet ist, berücksichtigt, stimmt die V.I.-Inhaltsanalyse mit der n_D -Inhaltsanalyse recht gut überein und bestätigt erwartungsgemäß die Überlegenheit der Selektiv-Adsorption gegenüber der Selektiv-Extraktion.

d) Zusammenfassung:

- 1.) Eine für eine Inhaltsanalyse praktisch ausreichende Trennschärfe der Zerlegung durch selektive Adsorption erhält man, wenn man das in der gleichen Menge Petroläther gelöste Öl über vorher bei 120°C getrocknete Bleicherde im Verhältnis 1:10 chromatografiert. Die Trennschärfe ist dann grösser als nach der Tjmastra-Methode.
- 2.) Mischt man die einzelnen Klutfractionen auf und vergleicht die Ausbeuten der Aufmischungen (Raffinate) mit entsprechenden Aufmischungen der Tjmastra-Extrakte, ergibt auch hierbei die selektive Adsorption eine schärfere Trennung und damit eingehendere Auskunft über die erzielbaren Ausbeuten an Raffinat einer bestimmten Qualität.
- 3.) Zwischen dem Brechungsindex und V.I. eines Oeles und seiner Fractionen bestehen enge Zusammenhänge. Es wurde eine graphische Darstellung ermittelt, die es gestattet, aus dem Brechungsindex einer Aufmischung der Fractionen den dazu gehörigen Viskositätsindex abzulesen.

B) Analysenvorschrift für Inhaltsanalyse.

Die Lösung von 50 g des zu untersuchenden Oeles in 50 cm Petroläther wird durch eine Säule von 7,5 cm $\varnothing$ aus 500 g wasserfreier Aktiv-Bläicherde (die Bläicherde wird durch Trocknen bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz entwässert) und 2 cm Al_2O_3 (standardisiert nach Brockmann) mittels CO_2 -Überdruck von 15 cm Hg in schneller Tropfenfolge filtriert.

Nach erschöpfender Klüierung mit Petroläther (wenn in der Regel ca. 2 ltr. benötigt werden) werden die auf der Säule noch verbleibenden Harzanteile mit einem Gemisch von Chloroform-Methanol (70:30) verdrängt. Die Petroläther-Abflüsse werden so geleitet, dass nach Befreiung vom Lösungsmittel durch Abdampfen auf dem Dampfbad unter Überleiten von Luft und anschließender Entfernung des Lösungsmittels im Vacuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz insgesamt etwa 10 - 15 möglichst gleichgroße Fraktionen erhalten werden.

Ausbeute und n_D der Eluat-Fractionen werden bestimmt, daraus der Brechungsindex der Aufmischungen der Fraktionen (1; 1 + 2; 1 + 2 + 3; $\frac{1}{2}$ Frakt) berechnet.

Von den ersten Fraktionen (bis ca. 25 %) wird eine anteilmäßige Aufmischung bereitet. (Zur Kontrolle wird deren n_D^{20} Wert bestimmt und mit dem berechneten verglichen). Die Menge soll zur Viskositätsbestimmung im Vogel-Ossag-Apparat ausreichen. Aus den ~~hierbei~~ bei 3 Temperaturen bestimmten Viskositäten wird der V.I. berechnet.

Durch Schütteln einer Lösung von ca. 50 g Destillat in der 10-fachen Menge Petroläther mit 100 g der zur selektiven Adsorption verwendeten Bläicherde werden dem Destillat die Harzanteile entzogen und ein Raffinat erhalten, von dem ebenfalls n_D^{20} und Viskositätsindex sehr genau bestimmt werden.

Die beiden n_D - V.I.-Verteure werden - wie in der graphischen Darstellung 5 bzw. 11 - in ein Koordinatensystem eingezeichnet, auf dessen einer Achse die n_D^{20} und auf dessen anderer die V.I.-Werte eingetragen sind. Die Gerade durch die beiden Punkte gestattet, den zu einem bestimmten n_D gehörigen V.I. abzulesen.

000575

Tabelle 1

Anlage 1

Analyse der Versuchsöle

	Leicht.Ms.Dest. TL 8408 a	! Schw.Ms.öl Dest. ! TL 8408 b
$\bar{g}^{\circ}/20$	20,0	-
50	3,895	18,8
75	1,985	5,40
100	-	2,47
m	4,06	3,87
V.P.	2,67	2,90
Vk 100 $^{\circ}$ F	51,5	320
Vk 200 $^{\circ}$ F	5,95	17,0
V.I.	+44	+40
n_D^{60}	1,4910	1,5025
n_D^{20}	1,5058	1,5178
d 20	0,9110	0,9302
r_D^{20}	0,3260	0,3257
A.P. $^{\circ}$ C	82,0	83,3
Mol.Gew.	350	455
% in Aromaten	13,8	17,6
Naphthenen	32,1	26,5
Paraffinen	54,1	55,9
CKT %	0,15	1,15
B.P. $^{\circ}$ C	-29	-33

Anlage 2Arbeitsweise beim Chromatographieren von Mineralölen

Das Wesen der Chromatographie besteht in der Filtration des Untersuchungsmaterials durch eine hohe Schicht (Säule) oberflächenaktivem Material in einer Glasröhre, dem sogenannten 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 Elutionen durchgemacht zu haben.

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

Das Material wird trocken mit Hilfe eines Siebes eingerüttelt und durch gleichzeitiges Klopfen an der Rohrwand in der jeweiligen Höhe der Erdoberfläche festgerüttelt. (Dabei kann man gleichzeitig leichten Unterdruck am unteren Säulenende anlegen). Auf die glatte Erdoberfläche wird eine genau passende Scheibe Filtrierpapier gelegt und hierauf das Al_2O_3 vorsichtig geschüttet. Auf die Oberfläche des Al_2O_3 wird wiederum eine Scheibe Filtrierpapier 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_2 -Bombe entnommen. Im einzelnen wird folgendermassen verfahren:

Nachdem das Adsorptionsrohr gefüllt ist, wird die Lösung in den Scheidetrichter Soh. gebracht. Dessen obere Öffnung wird durch den Gummistopfen St. verschlossen, der Quetschhahn H_2 geöffnet und die Lösung durch Öffnung des Hahnes H 1 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 1 und H 2 geschlossen, der Überdruck in Soh. durch Lüften des Stopfens St. ausgeglichen und nur der Scheidetrichter mit dem zum Auswaschen dienenden reinen Lösungsmittel beschickt, das auf dieselbe Art wie zuerst in die Cellulose nach B gelangt.

d) Auswaschen der Säule - Entwickeln des Chromatogramms:

Es ist ausserst 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 ein Vorrutschen eines Teiles derselben entlang der Gefässwand verursachen würde. Es wird solange mit dem jeweiligen Lösungsmittel nachgewaschen, bis die ablaufende Lösung nach Abdampfen des Lösungsmittels praktisch keinen Rückstand mehr hinterlässt.

e) Eluieren der Säule:

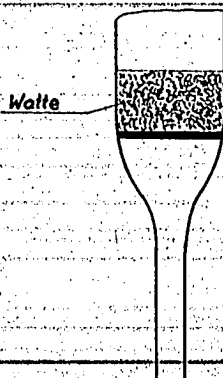
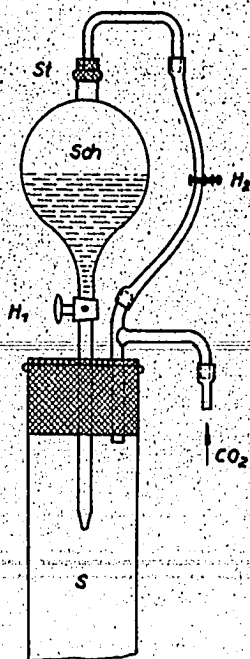
Die auf der Säule haftenden Stoffe (Harze) können mit geeigneten Lösungsmitteln von dieser verdrängt werden. Durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel ist eine fraktionierende Elution durchführbar. Eine andere Möglichkeit der Isolierung der Harzstoffe besteht in der Elution des Adsorbens nach Herausdrücken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

000578

- 3 -

f) Aufarbeitung der Filtrate bzw. Klüfte

Nach dem Filtrieren durch ein Papierfilter werden die Öl- bzw. Harzlösungen durch Abdestillieren im CO_2 -Strom vom Lösungsmittel befreit. Dabei erhitzt man zuerst bei gewöhnlichem Druck im Dampfbad und weiter im Ölbad bei 120° im Wasserstrahlvacuum.



Beschreibung der analytischen Extraktion.

Die analytische Extraktion ist eine Querstromextraktion, wobei also das Öl mehrere Male nacheinander mit frischem Lösungsmittel extrahiert wird.

Als Lösungsmittel wurde von uns über Kalk destilliertes Furfurol verwendet; die Lösungsmittelmenge in jeder Extraktionsstufe betrug 100 Vol.%, berechnet auf Öl. Um eine möglichst selektive Extraktion zu gewährleisten, wird die Extraktionstemperatur in jeder Stufe derart gewählt, dass die Ölkonzentration in der Extraktphase niedrig ist, z.B. von 2 bis 4 Gew.%. Beim Beginn der Extraktion, wenn die Mischbarkeit von Öl und Lösungsmittel noch gross ist, wird die Extraktionstemperatur also niedrig sein. Je nach dem aber die Extraktion fortschreitet und mehr Aromaten aus dem Öl entfernt sind, nimmt die Mischbarkeit von Öl und Lösungsmittel ab und soll die Extraktionstemperatur gesteigert werden.

Schliesslich erhält man also eine grosse Anzahl Extraktfraktionen und das s.g. Endraffinat. Aus den Extraktphasen wird das Lösungsmittel durch Abdampfen bei 150 bis 170°C unter Überleiten von Stickstoff und aus der Raffinatphase durch Ausschütteln mit gesättigter Disulfitlösung entfernt.

Die analytische Extraktion wird meistens mit kleineren Ölmenngen verrichtet. Aus diesem Grunde kann von den erhaltenen Extraktfraktionen nur der Brechungsindex ($n_D^{60^\circ}$) bestimmt werden. Aus dem Verlauf der Brechungsindizes der aufeinanderfolgenden Extraktfraktionen erhält man eine Einsicht in die Zusammensetzung des Oeles.

Jedesmal wenn einige Extraktfraktionen erhalten worden sind, wird von dem restierenden Raffinatöl auch der Brechungsindex und der V.I. bestimmt. Hieraus wird der Zusammenhang zwischen der Ausbeute an Raffinat erster Qualität und der $n_D^{60^\circ}$ bzw. der V.I. geschlossen. Weitere Daten ergibt die analytische Extraktion nicht.

Beschreibung der Extraktion im Tijmstra-Apparat.

Im Grunde ist diese Extraktionsmethode vollständig der analytischen Extraktion ähnlich. Nur wird hierbei die Selektivität noch mehr gesteigert (und es werden daher bessere Ergebnisse erzielt) indem man die Extraktphase in Gegenstrom mit dem wenigst aromatischen Teil des Extraktes auswäscht (Backwash-Prinzip). Dieser wenigst aromatische Teil wird erhalten indem man von der Extraktphase das Lösungsmittel teilweise abdestilliert und dann kühlt bis Entmischung in zwei Phasen auftritt. Diejenige Phase, die das wenigst aromatische Öl enthält, wird zum Auswaschen in Gegenstrom benutzt, während die Phase, in der das meist aromatische Öl gelöst ist (d.h. die Lösungsmittelreiche Phase), aus der Apparatur abgelassen wird. Beim Auswaschen in Gegenstrom wird auch noch ein Temperaturgradient benutzt.

Auch bei der Extraktion im Tijmstra Apparat wurde Furfurol als Lösungsmittel verwendet.

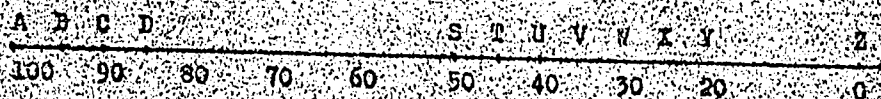
Die Entfernung des Furfurols aus den Extraktphasen erfolgte durch Abdestillieren bei 1 bis 2 cm Hg-Druck bis zu einer maximalen Bodentemperatur von 120°C . Danach wurde das restierende Furfurol, eventuell nach Verdünnung des Oeles mit Benzol oder aromatischem Benzin 60/80, durch Ausschütteln mit gesättigter Bisulfidlösung entfernt. Aus der Raffinatphase wurde das Furfurol direkt durch Ausschütteln mit gesättigter Bisulfidlösung entfernt.

Diese Art und Weise von Lösungsmittelentfernung wurde angewendet um die Verharzung des Furfurols auf ein Minimum zu beschränken.

Bei der Extraktion im Tijmstra Apparat geht man von Oelmengen von eins bis zwei kg aus. Hierbei können also von den erhaltenen Extraktionen mehrere Eigenschaften bestimmt werden, wie V.I., Brechungsindex ($n_D^{60^{\circ}\text{C}}$) und Dichte ($d_{40}^{60/4}$). Der Verlauf dieser Eigenschaften bei fortschreitender Extraktion gibt wieder eine Einsicht in die Zusammensetzung des Oeles.

Folgende Figur stellt dar wie bei der Bestimmung der Ausbeute an Raffinat erster und zweiter Qualität vorgegangen wurde. Wir stellen

das Ausgangsöl durch die Linie AX, die Extraktfraktionen durch AB, BC, CD, usw. und das Endraffinat durch YZ vor.



←-----
Raffinationsausbeute in Gew. %

Man mischt nun YZ mit XY, diese Mischung wieder mit WX, usw. und bestimmt von allen Mischungen den V.I., $n_D^{60^\circ C}$ und $d_{40}^{60^\circ C}$. An Hand dieser Daten können Graphiken zusammengestellt werden, die den Verlauf dieser Eigenschaften als Funktion der Ausbeute an Raffinat erster Qualität wiedergeben.

Da man nach Aufmischen aller Fraktionen ein Öl erhalten muss, das dieselben Eigenschaften besitzen soll wie das Ausgangsöl, kann man die Richtigkeit dieser Aufmischmethode immer kontrollieren.

Bei der Bestimmung der Ausbeute an Raffinat zweiter Qualität soll erst festgestellt werden welche Anforderungen man an die Eigenschaften des Raffinates erster Qualität stellt. Vorausgesetzt wird, dass ein Raffinat erster Qualität einen V.I. von +100, +95 oder +90 haben soll. Angenommen, dass die Ausbeute an Raffinat erster Qualität mit V.I. = +100 wiedergegeben wird durch VZ, so wird zur Bestimmung der Ausbeute an Raffinat zweiter Qualität UV gemischt mit TD, diese Mischung wieder mit ST, usw. Von allen Mischungen bestimmt man wieder den V.I. und den $n_D^{60^\circ C}$; an Hand dieser Zahlen werden Graphiken gemacht, die den Verlauf dieser Eigenschaften als Funktion der Ausbeute an Raffinat zweiter Qualität wiedergeben.

Das Aufmischen wurde solange fortgesetzt bis ein Raffinat zweiter Qualität mit V.I. = 0 erhalten wurde.

Nach der gleichen Arbeitsweise wurde bei Raffinaten erster Qualität mit einem V.I. +95 bzw. +90 vorgegangen.

Tabelle 2

Chromatographische Zerlegung von Leicht-Ma.Ol-Destillat
(entparaff.), TL 3408-a

Versuch 1

Versuchsbedingungen: Säule: $\varnothing$ 7,5 cm, Füllung: 600g LL 1-Erde, 2 cm Al_2O_3 , Angewandte Mengen: 200 g Öl + 200 cm Petroläther

Frak- tion 1	Anabente 1. Gew.	Viskositäten			n	V.P.	V.I.	V.A.	C ₁₀	C ₁₁	n _D ²⁰	n _D ⁶⁰	d ₂₀	s _D ²⁰	A.P.	[η] ₂₀	°C in			
		E bei	E bei	E bei													Arom.	Napht.	Paraff.	
Nr.	Fraktion	Gesamt	20°C	50°C	75°C															
1	10,59	10,59	9,32	2,70	1203	326	1,77	+105	106	4,95	29,7	1,4751	1,4808	0,8670	0,3249	106,2	375	0	38,6	61,4
2	7,58	18,17	10,53	2,83	1234	381	1,90	+93	97,5	5,10	32,5	1,4794	1,4851	0,8738	0,3248	100,8	373	2,3	37,7	60,0
3	8,57	26,74	11,25	2,95	1266	380	1,90	+93	93	5,22	34,0	1,4814	1,4871	0,8767	0,3250	98,7	368	2,9	37,4	59,7
4	9,75	36,49	11,37	2,98	1266	380	1,91	+92	91,5	5,22	34,2	1,4823	1,4878	0,8762	0,3248	98,0	367	3,5	37,3	58,6
5	8,45	44,94	11,99	2,99	1264	382	2,09	+85	87	5,20	35,0	1,4848	1,4703	0,8825	0,3247	95,5	365	5,1	37,6	57,3
6	7,41	52,35	13,59	3,12	1339	357	2,10	+79	80	5,58	40,0	1,4882	1,4738	0,8880	0,3247	82,0	363	7,2	36,9	55,9
7	6,98	59,33	13,59	3,12	1361	400	2,42	+64	71	5,55	42,3	1,4930	1,4785	0,8955	0,3248	87,0	359	9,0	37,3	52,8
8	7,34	66,67	19,24	3,38	1375	398	2,45	+54	55,5	6,06	51,0	1,5012	1,4865	0,9073	0,3249	79,5	334	14,4	35,6	50,0
9	8,69	75,36	20,6	3,93	1386	406	2,78	+43	45,5	6,00	52,3	1,5065	1,4918	0,9138	0,3254	75,7	347	17,1	33,6	49,5
10	9,38	84,74	29,3	4,73	2116	421	3,31	+14	-	6,48	67,0	1,5177	1,5028	0,9282	0,3259	65,4	340	23,9	30,9	45,2
11	6,83	91,57	-	11,5	3,14	467	6	-120	-	9,4	207	1,5739	1,5885	-	-	300	-	-	-	-
12	5,95	97,32	-	37,4	7,15	-	-	-880	-	58	25000	1,630	1,615	-	-	348	-	-	-	-
13	4,62	101,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Die Fraktionen 1-9 sind farblose Öle, 10 u. 11 grüne Öle, 12 rotes Harz und 13 dk. rotbraunes Harz.

Tabelle 3

Chromatograph. Zerlegung von Leicht.Masch.öl-DestillatVersuch 2

Versuchsbedingungen: Säule: ϕ 7,5 cm, Füllung: 500 g LL 1 2 cm Al_2O_3
 Angew.Mengen: 100 g Öl, 100 cm Petroläther

Fraktion	Ausbeute	1.Gew.%	n_D^{20}	n_D^{60}	$\rho_{4/20}^{20}$	$\rho_{4/20}^{50}$	$\rho_{4/20}^{75}$	$\eta_{4/20}^{20}$
Nr.	Fraktion Gesamt		n_D^{20}	n_D^{60}	$\rho_{4/20}^{20}$	$\rho_{4/20}^{50}$	$\rho_{4/20}^{75}$	$\eta_{4/20}^{20}$
1	17,26	17,26	1,4765	1,4619	9,50	2,75	1,719	104
a	5,11		1,4745	1,4600				aus n_D 107
b	6,38		1,4764	1,4618				103
c	5,69		1,4768	1,4641				98,5
2	7,00	24,26	1,4809	1,4662				95
3	7,50	31,76	1,4809	1,4663				95
4	7,32	39,08	1,4816	1,4671				93
5	6,78	45,86	1,4829	1,4683				91
6	5,82	51,68	1,4844	1,4700				88
7	6,04	59,72	1,4861	1,4717				84,5
8	7,67	67,39	1,4918	1,4771				73,5
9	5,59	72,98	1,5000	1,4853				58
10	6,59	79,57	1,5168	1,5009				
11	5,05	84,62	1,5609	1,5457				
12	2,83	87,50	1,5828	1,5674				
13	3,58	96,08	1,6235	1,6079				
14	4,70	100,78	-	ca. 1,655				

000585

Anlage 6Tabelle 4Chromatograph. Zerlegung von Leicht.Masch.öl -DestillatVersuch 3

Versuchsbedingungen: Säule $\varnothing$ 4,5 cm, Füllung: 200 g LL 2-Erde, 2 cm Al_2O_3
 Angew.Mengen: 20 g Öl, 20 ccm Petroläther.

Fraktion Nr.	Ausbeute i. Gew. %		n_D^{20}		V.I. aus n_D
	Fraktion	Gesamt	n_D	n_D	
1	7,16	7,16	1,4697	1,4548	118
2	6,80	15,96	1,4737	1,4590	108,5
3	10,33	26,29	1,4753	1,4608	105,5
4	8,35	34,64	1,4765	1,4620	103
5	7,40	42,04	1,4784	1,4639	99,5
6	7,21	49,25	1,4803	1,4657	96
7	11,79	61,04	1,4847	1,4700	87
8	11,44	72,48	1,4939	1,4792	89,6
9	6,27	78,75	1,5163	1,5016	
10	6,20	84,95	1,5721	1,5572	
11	8,96	93,91	1,620	1,605	
12	6,62	100,53	-	-	

Tabelle 5

Chromatograph. Zerlegung von Leicht. Masch.-öl - Destillat (entparaff.) TL 8408 m

Versuch 2

Ausbeute an Raffinat in Gew.-% auf Ausgangsöl	n_D^{20}		n_D^{60}		V.I.		Viskositäten					C _{st} 210°P	0 at 100°P
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	E°/20	E°/50	E°/75	η	V.P.			
5,11	1,4745	1,4745	1,4600	107	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17,26	1,4766	1,4766	1,4620	103	105	9,50	2,78	1,719	3,72	1,74	5,02	30,3	
24,26	1,4778	1,4778	1,4631	100,5	102	10,03	2,78	1,734	3,77	1,81	5,06	31,2	
31,76	1,4785	1,4785	1,4639	99	100	10,20	2,81	1,738	3,76	1,80	5,12	32,0	
39,08	1,4791	1,4791	1,4648	98	98,5	10,39	2,80	1,730	3,75	1,79	5,19	32,0	
45,86	1,4797	1,4797	1,4651	97	97	10,61	2,89	1,755	3,77	1,85	5,18	33,0	
51,68	1,4803	1,4803	1,4657	96	95	10,99	2,82	1,750	3,83	1,95	5,15	33,0	
59,72	1,4811	1,4811	1,4665	94	93	11,0	2,83	1,780	3,82	1,92	5,20	33,8	
67,39	1,4822	1,4822	1,4676	92	90	11,22	2,94	1,761	3,84	2,00	5,18	34,0	
72,98	1,4836	1,4836	1,4689	89,5	88	11,84	3,00	1,775	3,86	2,03	5,25	35,0	
79,57	1,4882	1,4862	1,4715	84	82,5	12,61	3,13	1,808	3,88	2,05	5,40	37,5	
84,86	1,4904	1,4906	1,4757	76	78,6	13,72	3,23	1,824	3,91	2,16	5,45	39,0	
87,50	1,4930	1,4938	1,4783	70	69	14,52	3,30	1,824	3,86	2,27	5,50	40,8	
98,08	1,5033	1,5048	1,4886	51,5	53	18,09	3,70	1,926	4,02	2,53	5,80	47,5	
100,78	1,5058	1,5058	1,4910	47	42,5	21,1	4,05	2,00	4,05	2,67	6,10	54,0	
Ausgangsöl	1,5058	-	1,4910	47	43,8	20,0	3,90	1,965	4,03	2,67	5,95	51,5	

Chromatograph. Zerlegung von Leicht Masch.öl-Destillat 000587
(entp.) TL 8408 a

Versuch 1

Ausbeute an Raffinat in Gew. % auf Ausgangsöl	n_D^{20} ber.	n_D^{60} ber.	v.l. ber.
10,59	1,4752	1,4608	106
18,17	1,4766	1,4622	102,5
28,74	1,4783	1,4637	99,5
36,49	1,4794	1,4648	97,6
44,94	1,4804	1,4658	95,5
52,35	1,4816	1,4670	93,5
59,33	1,4828	1,4682	91
66,67	1,4848	1,4701	87
75,36	1,4873	1,4726	83
84,74	1,4903	1,4756	78,6
91,37	1,4964	1,4818	65
97,32	1,5043	1,4895	50
100(Ausgangsöl)	1,5056	1,4910	47

000588

Anlage 5Tabelle 7

Chromatograph, Zerlegung von Leicht Masch.öl - Destillat
(entp.) TL 84089

Versuch 3

Ausbeute an Raffinat	n ₂₀	n ₆₀	V.I.
in Gew.% auf Ausgangsöl	ber.	ber.	ber.
7,18	1,4697	1,4548	116
18,96	1,4719	1,4571	111,5
26,29	1,4732	1,4586	109,5
34,64	1,4740	1,4594	108
42,04	1,4748	1,4602	106,5
49,25	1,4766	1,4610	105
61,04	1,4774	1,4627	101,5
72,48	1,4800	1,4653	96
78,75	1,4829	1,4682	91,5
84,85	1,4894	1,4757	76,5
93,91	1,5016	1,4869	57,5
100(Ausgangsöl)	1,5058	1,4910	47

Chromatograph. Zerlegung von Schwerem Knoch.öl - Destillat (entparaff.) 7L 8408 b

Versuch 4

Versuchsbedingungen: (Skala: 0 7,5 cm, Füllung: 600 g LL I-Srde, 2 cm Al₂O₃
 Angew. Mengen: 200 g Öl, 200 ccm Petroläther)

Fraktion Nr.	Ausbeute i. Gew. %		Viskositäten			m	V.P.	V.T.	V.I.	C ₂₀	C ₁₀₀	n _D ²⁰	n _D ⁶⁰	d ₂₀	r _D ²⁰	A.P.	Z. C. in			
	Fraktion	Gesamt	° bei														100%	Arom.	Harz	Wachs
			50°	75°	100°															
1	5,90	5,90	6,45	2,78	1,792	3,57	1,88	100	100	9,90	87	1,4799	1,4655	0,8748	0,3247	117,2	485	0	33,9	65,2
2	7,02	12,92	6,59	2,77	1,794	3,61	1,90	99	97	9,90	90	1,4818	1,4673	0,8779	0,3246	116,0	486	0	34,1	65,9
3	6,88	19,80	6,78	2,83	1,810	3,61	1,91	97	97	10,05	92,5	1,4820	1,4676	0,8790	0,3243	115,5	487	0	35,2	64,8
4	6,12	25,92	7,22	2,99	1,870	3,54	1,90	98	94	10,77	100	1,4840	1,4697	0,8818	0,3244	113,4	498	1,0	34,8	64,6
5	6,48	32,40	7,76	3,11	1,91	3,56	1,94	95	90,5	11,2	107	1,4862	1,4719	0,8856	0,3243	111,1	485	2,4	34,7	62,9
6	7,31	39,71	8,26	3,16	1,90	3,58	2,17	84	87	11,1	118	1,4893	1,4751	0,8911	0,3240	107,8	476	3,7	35,6	60,7
7	6,43	46,14	9,32	3,40	1,97	3,70	2,26	78	79	11,9	136	1,4937	1,4792	0,8983	0,3239	102,8	468	6,8	35,9	57,5
8	6,87	53,01	10,7	3,77	2,07	3,71	2,32	74	72	13,0	162	1,4983	1,4839	0,9051	0,3240	97,8	483	9,9	34,4	65,9
9	6,64	59,65	12,0	4,01	2,13	3,78	2,62	65	66	13,6	186	1,5022	1,4879	0,9108	0,3241	94,5	460	12,1	33,8	64,1
10	7,18	66,83	14,8	4,68	2,28	3,86	2,75	48	58	15,0	241	1,5089	1,4943	0,9204	0,3244	87,6	451	16,6	31,7	51,7
11	6,84	72,67	23,1	8,14	2,65	3,96	3,15	28	18,8	415	1,5234	1,5090	0,9410	0,3249	76,2	436	24,5	28,8	48,8	
12	7,67	80,34	35,1	12,0	3,87	4,26	-	-63	29,8	1510	1,5536	1,5391	0,9790	0,3272	48,2	411	43,2	15,5	41,5	
13	9,38	82,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5988	1,5813	-	-	-	379	-	-	-
14	5,80	88,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6127	1,6029	-	-	-	469	-	-	-
15	13,41	101,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5861	-	-	-	-	510	-	-	-

Frakt. 1-8 farbloses Öl
 " 9-12 gelb bis grünes Öl
 " 13 grünes Harz
 " 14 rotes Harz
 " 15 schwarz-braunes Harz

000589

Anlage 10

000590

Anlage 11Tabelle 9Chromatograph. Zerlegung von Schw. Masch.öl-Destillat, TL 8486Versuch 5

Versuchsbedingungen: Säule: $\varnothing$ 7,5 cm, Füllung: 500 g Terrana L 80 sioc.,
 2 cm Al_2O_3
 Angewandte Mengen: 50 g Öl - 50 cm Petroläther

Fraktion Nr.	Ausbeute in Gew. %		n_D^{20}		V.I. aus n_D
	Fraktion	Gesamt			
1	2,18	2,18	1,4733	1,4589	110
2	4,34	6,50	1,4764	1,4621	105,5
3	6,40	11,90	1,4784	1,4640	102,5
4	6,46	18,36	1,4796	1,4652	101
5	8,64	27,00	1,4811	1,4668	98
6	9,08	36,08	1,4839	1,4696	94
7	11,42	47,50	1,4887	1,4745	86,5
8	2,60	49,50	1,4934	1,4792	79,5
9	5,60	55,10	1,4941	1,4798	78,5
10	10,94	66,04	1,5061	1,4916	60
11	4,22	70,26	1,5233	1,5087	35
12	9,48	79,74	1,5633	1,5485	-
13	2,32	82,04	1,6020	1,5870	-
14	5,92	87,98	1,6203	1,6060	-
15	13,00	100,98	-	-	-

Tabelle 10

Chromatograph. Zerlegung von Schwer. Masch. Öl - Destillat (entparaff.) TL 8408 b

Versuch 4													
Ausbeute an Raffinat in Gew. % auf Ausgangsöl	n _D ²⁰		n _D ⁶⁰	V.I.		Viskositäten			m	V.P.	C ₁₀ ¹⁰⁰	C ₈ ¹⁰⁰	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	E°/50	E°/75	E°/100					
5,90	1,4799	1,4799	1,4655	100	100	6,45	2,76	1,792	3,57	1,88	9,90	87	
12,92	1,4809	1,4809	1,4667										
19,80	1,4812	1,4813	1,4671										
25,92	1,4818	1,4818	1,4677										
32,40	1,4827	1,4827	1,4686	96	97	6,84	2,84	1,813	3,57	1,92	10,20	94	
39,71	1,4838	1,4838	1,4698	94	93	7,12	2,90	1,827	3,61	1,99	10,25	97	
46,14	1,4852	1,4852	1,4710	92	92	7,31	2,96	1,850	3,63	2,04	10,40	101,5	
53,01	1,4869	1,4869	1,4729	89,5	90	7,66	3,03	1,884	3,65	2,08	10,75	106,5	
59,65	1,4885	1,4886	1,4744	87	88	8,02	3,13	1,90	3,64	2,08	11,0	112	
66,83	1,4907	1,4908	1,4766	83	83	8,31	3,15	1,90	3,68	2,15	11,15	117,5	
72,67	1,4933	1,4934	1,4790	80	81	9,01	3,34	1,95	3,69	2,20	11,65	129	
80,34	1,4988	1,4990	1,4847	71	71	10,1	3,53	2,02	3,73	2,33	11,3	150	
82,72	1,5013	1,5016	1,4870	67,5	65,5	10,9	3,73	2,05	3,79	2,53	12,7	167	
88,32	1,5079	1,5085	1,4939	57,5	60,5	13,2	4,24	2,19	3,79	2,56	14,2	205	
101,73	1,5182	-	1,5040	42	45	22,4	6,14	2,71	3,82	2,80	19,2	380	
Ausgangsöl	1,5178	-	1,5034	42	40	18,8	5,4	2,47	3,87	2,90	17,0	320	

000591

Anlage 13

000592 Anlage 13Tabelle 11Chromatograph. Zerlegung von Schwer, Masch.öl - DestillatVersuch 8

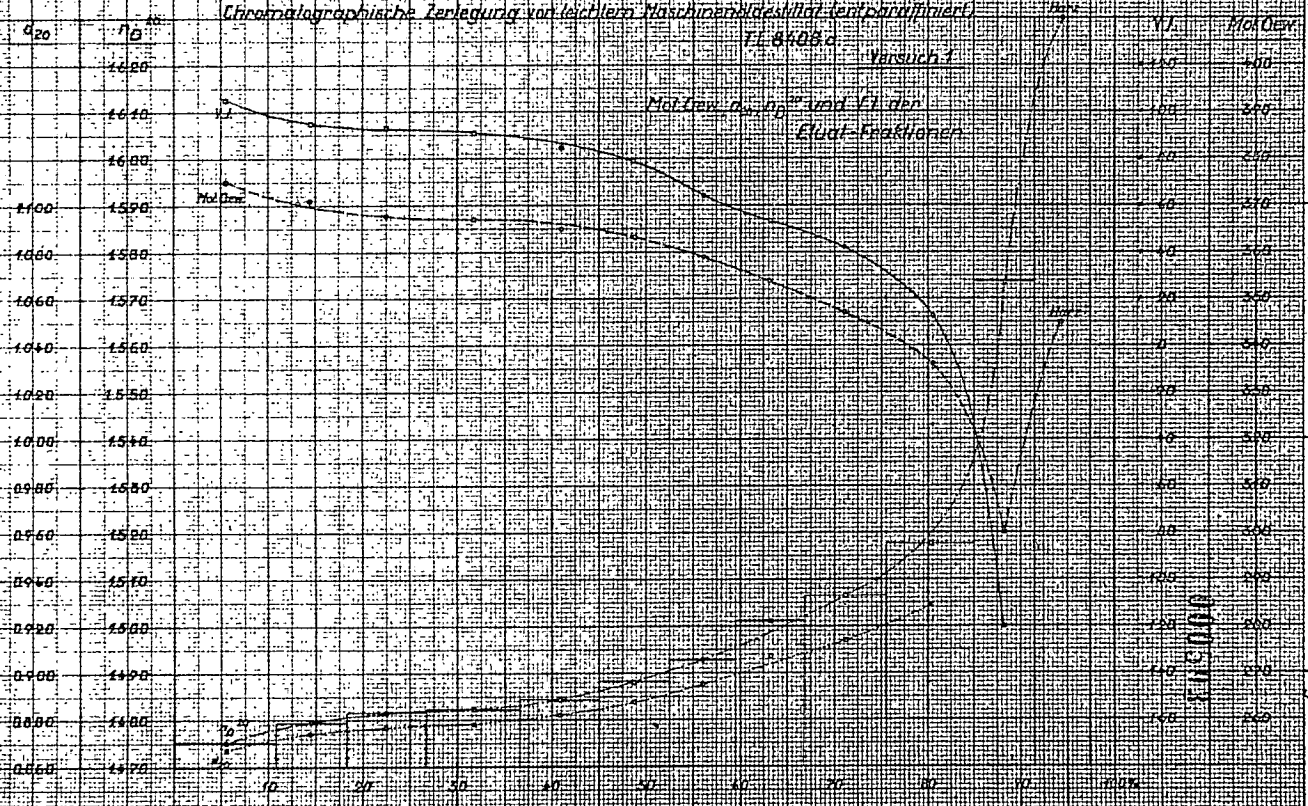
Ausbeute an Raffinat	n_D^{20}	n_D^{60}	V.I.
in Gew.% auf Ausgangsöl	n_D	n_D	
	ber.	ber.	ber.
2,16	1,4733	1,4639	110
6,50	1,4764	1,4610	107
11,90	1,4788	1,4624	105
18,36	1,4777	1,4634	103
27,00	1,4788	1,4645	101,5
36,08	1,4800	1,4658	100
47,50	1,4821	1,4678	97
49,50	1,4826	1,4683	96
55,10	1,4837	1,4695	94
66,04	1,4875	1,4731	88,5
70,26	1,4896	1,4752	85
78,74	1,4984	1,4839	72
82,04	1,5013	1,4868	67
87,96	1,5093	1,4947	55
100,96	-	-	-

Chromatographische Zerlegung von leichtem Maschinenöldestillat (entparaffiniert)

TL 8408 a

Versuch 1

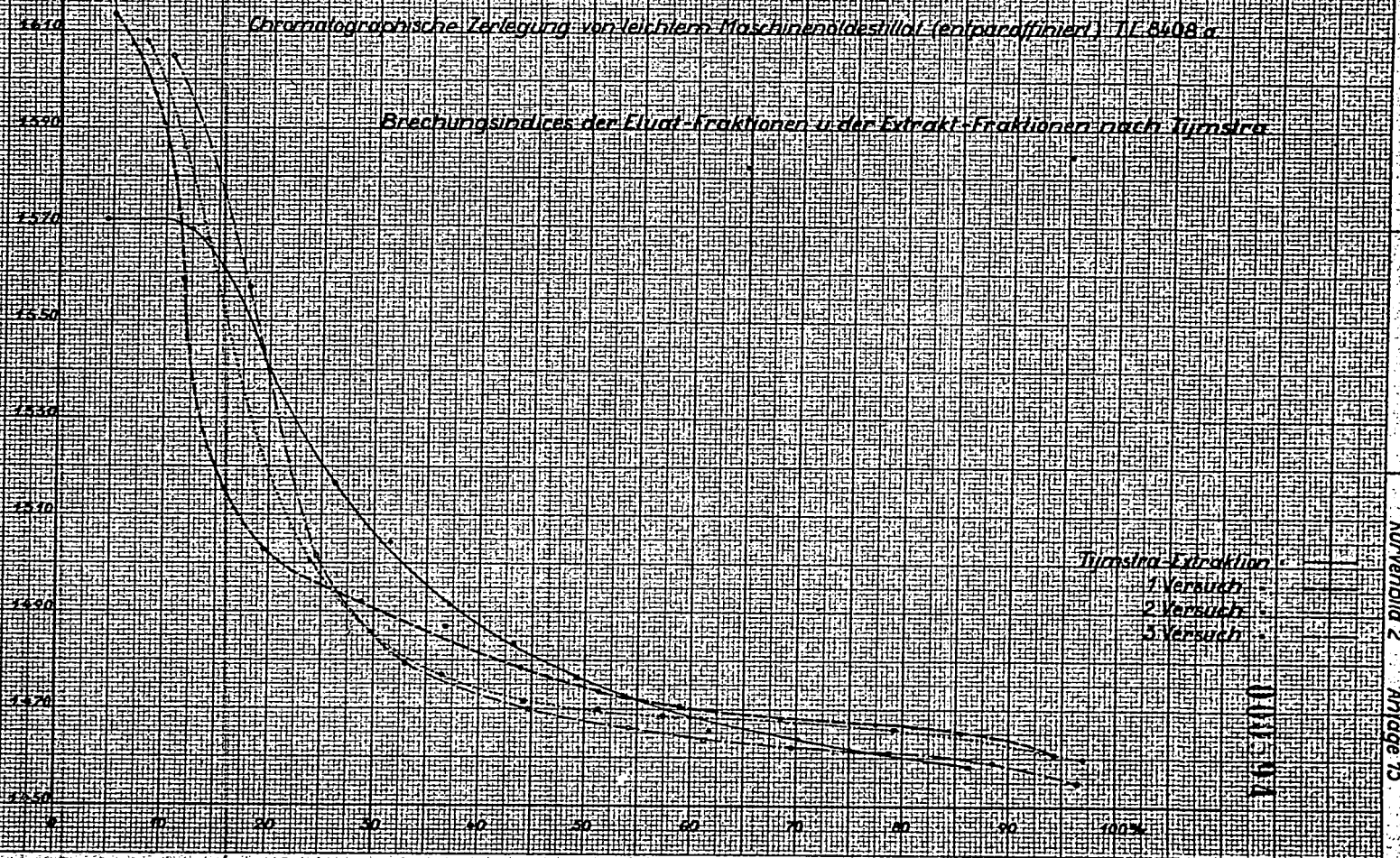
Molfrak. n_D^{20} und η der
Fl.-Fraktionen



Chromatographische Zerlegung von leichtem Maschinenödestillat (entparaffiniert) Tl 8408 a

Brechungsindizes der Eluat-Fractionen u. der Extrakt-Fractionen nach Tjmsstra

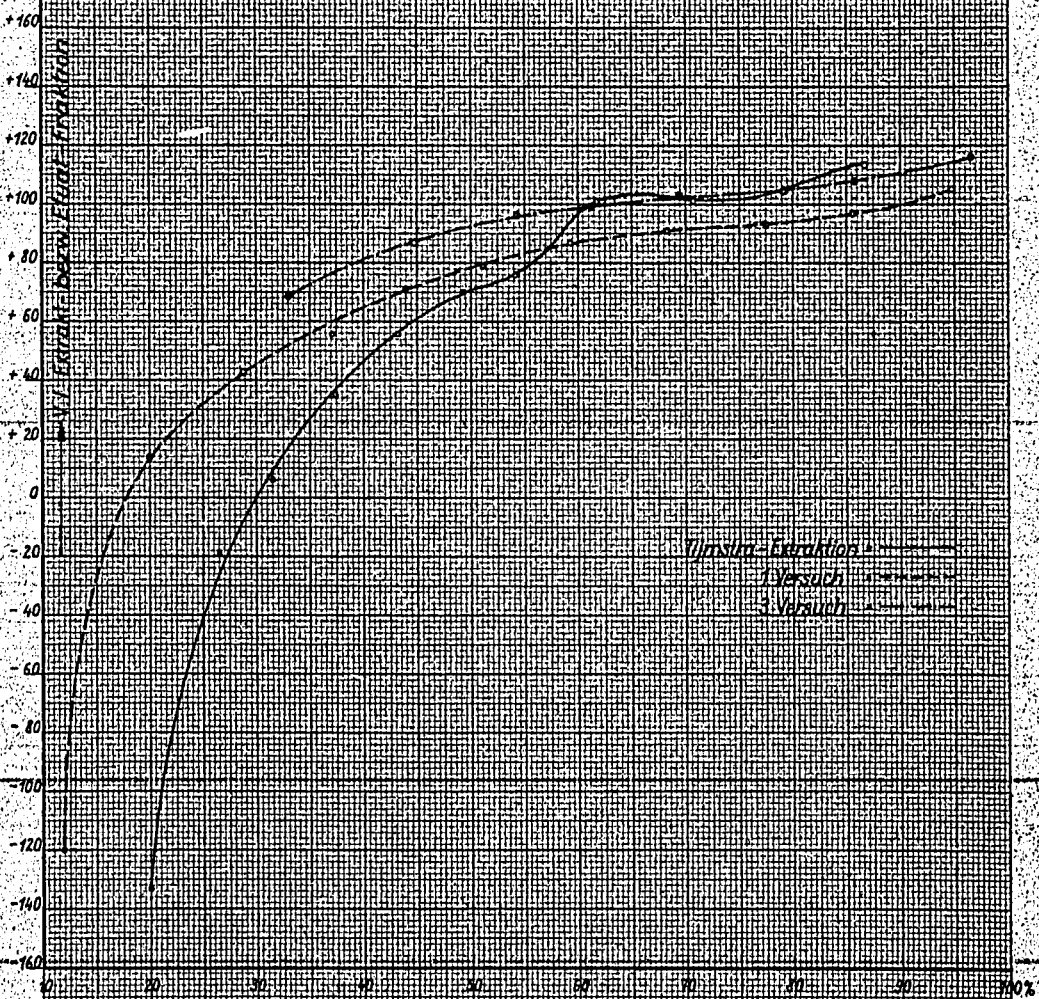
n_D 20°C Extrakt-Fraktion



000-93

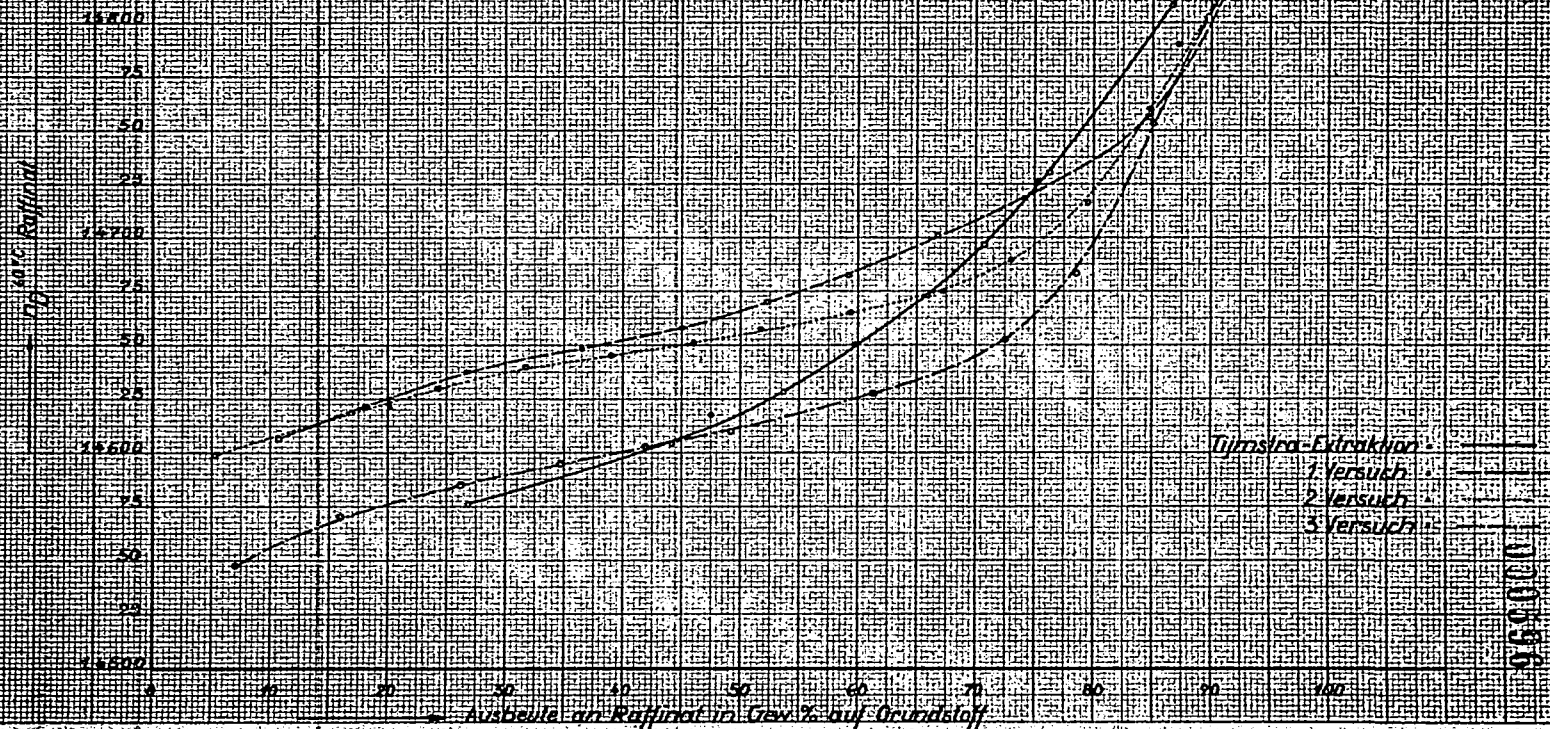
Ordnungsbezogene Verteilung von leichtem Maschinenöldestillat
(entparaffiniert) i. d. 8402 a

VI der Fluid-Fractionen u. der Extrakt-Fractionen nach Tjmsin



Chromatographische Zerlegung von leichtem Maschinenölschlack (eniparaffiniert) T. 8608 a

ng^{60} - Werte der aufgemischten Eluat-Fractionen u. der aufgemischten
Extrakt-Fractionen nach Tjmsira (Raffinate)

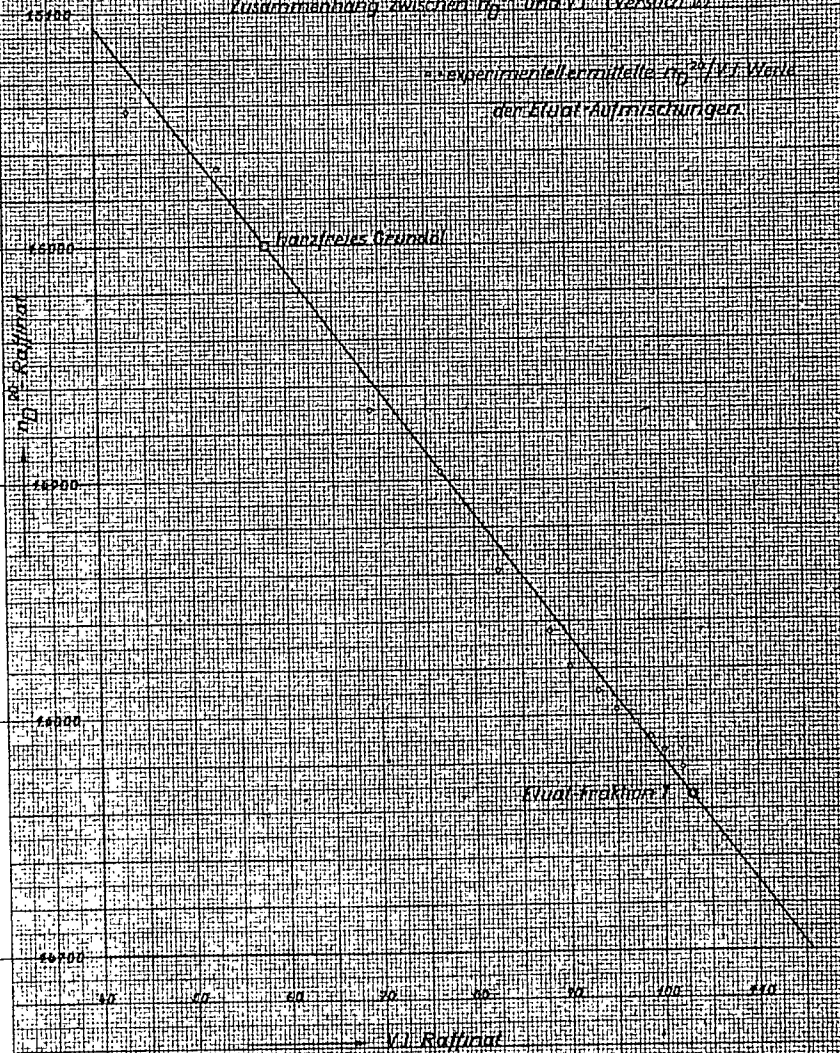


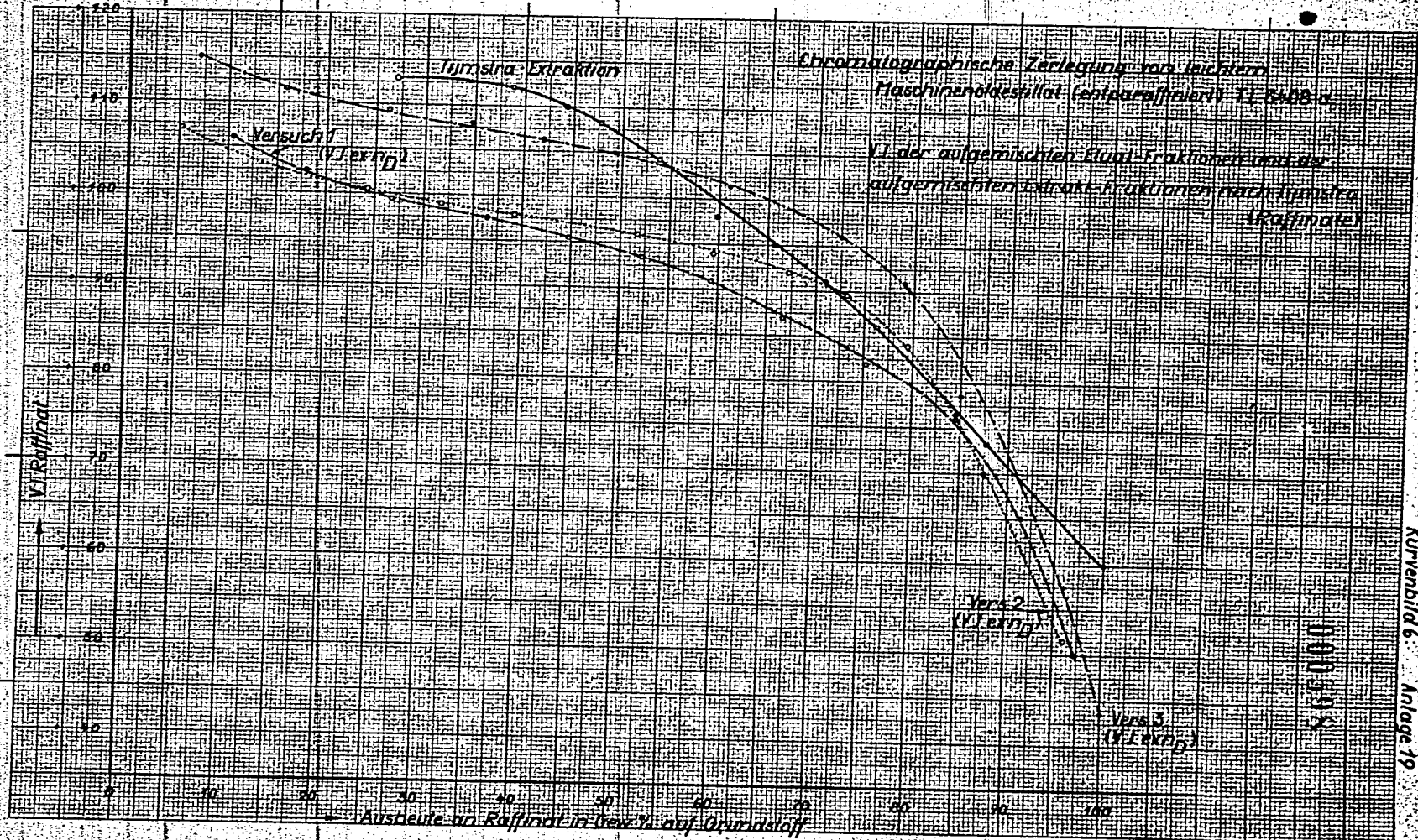
000597

Chromatographische Zerlegung von leichtem Maschinenöldestillat
(entparaffiniert) T1.8403 a

Zusammenhang zwischen n_D^{20} und V.I. (Versuch II)

= experimentell ermittelte n_D^{20} /V.I. Werte
der Eluat-Aufmischungen

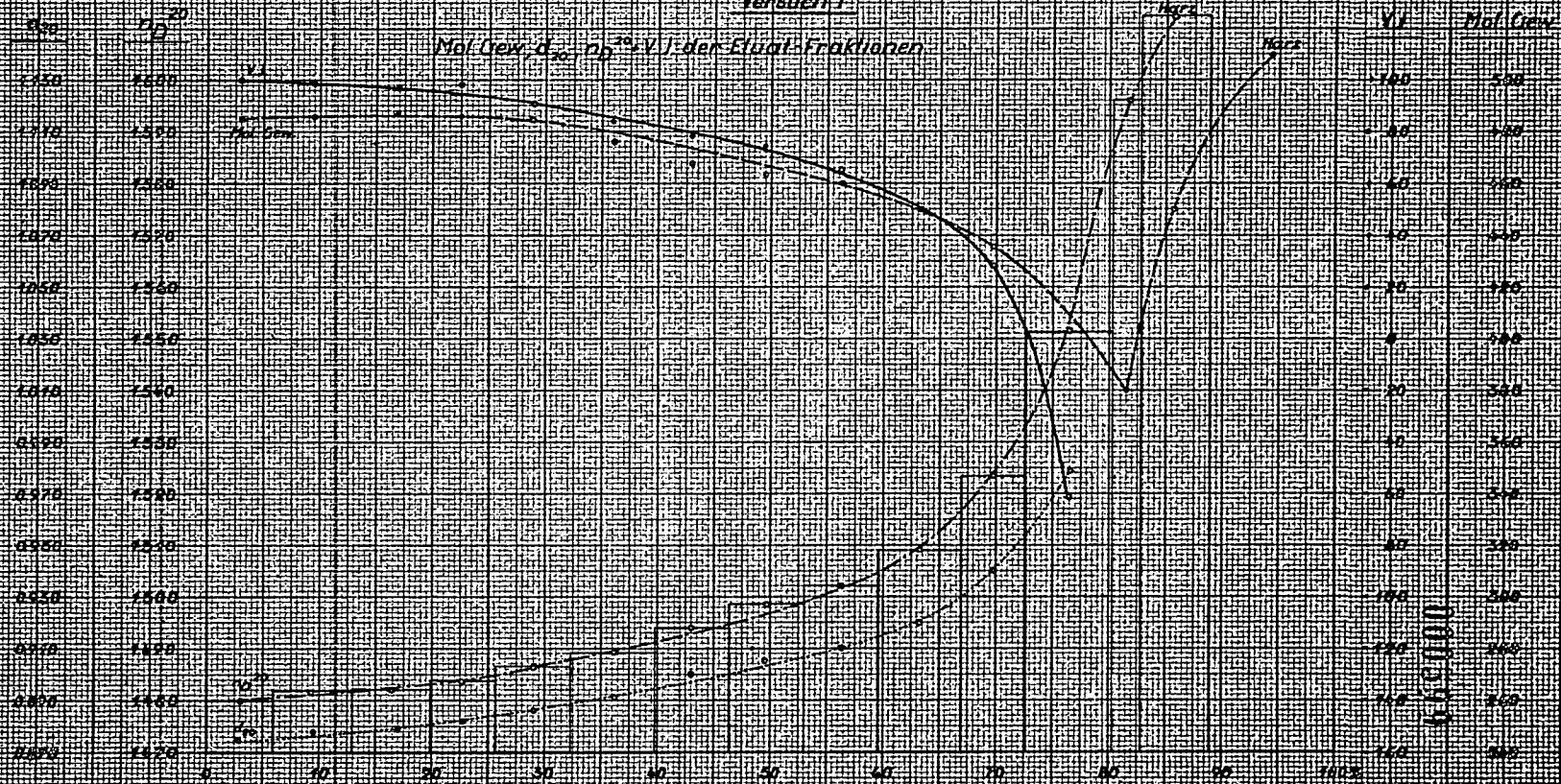




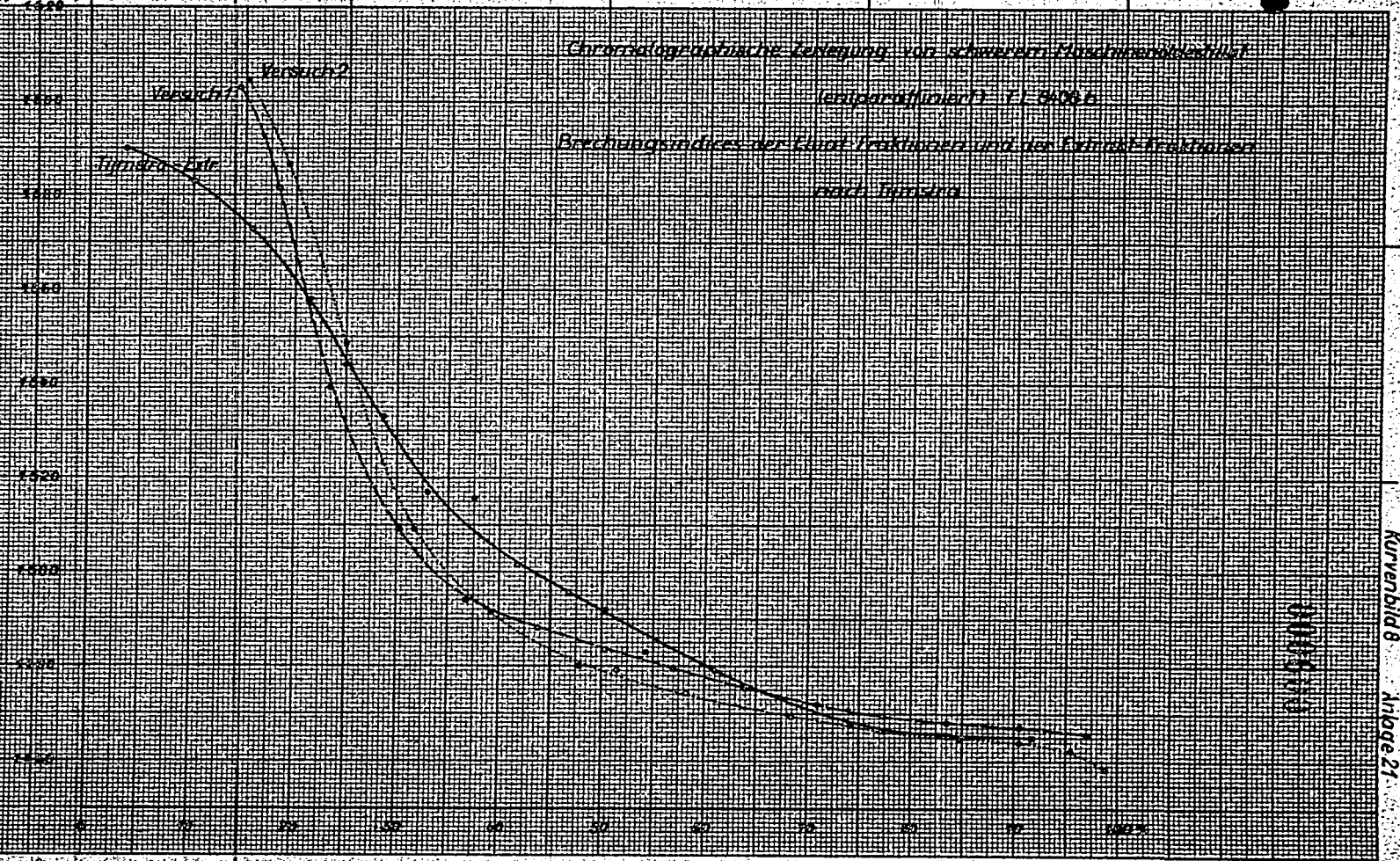
Chromatographische Zerlegung von schwerem Maschinenölschlack (enisparaffiniert) T.L. 8408 b

Versuch 1

Mol. Gew. d_{40}^{20} d_0^{20} V.J. der Eluat-Fractionen



Werte Extrakt- bzw. Futtermittel-Fraktion

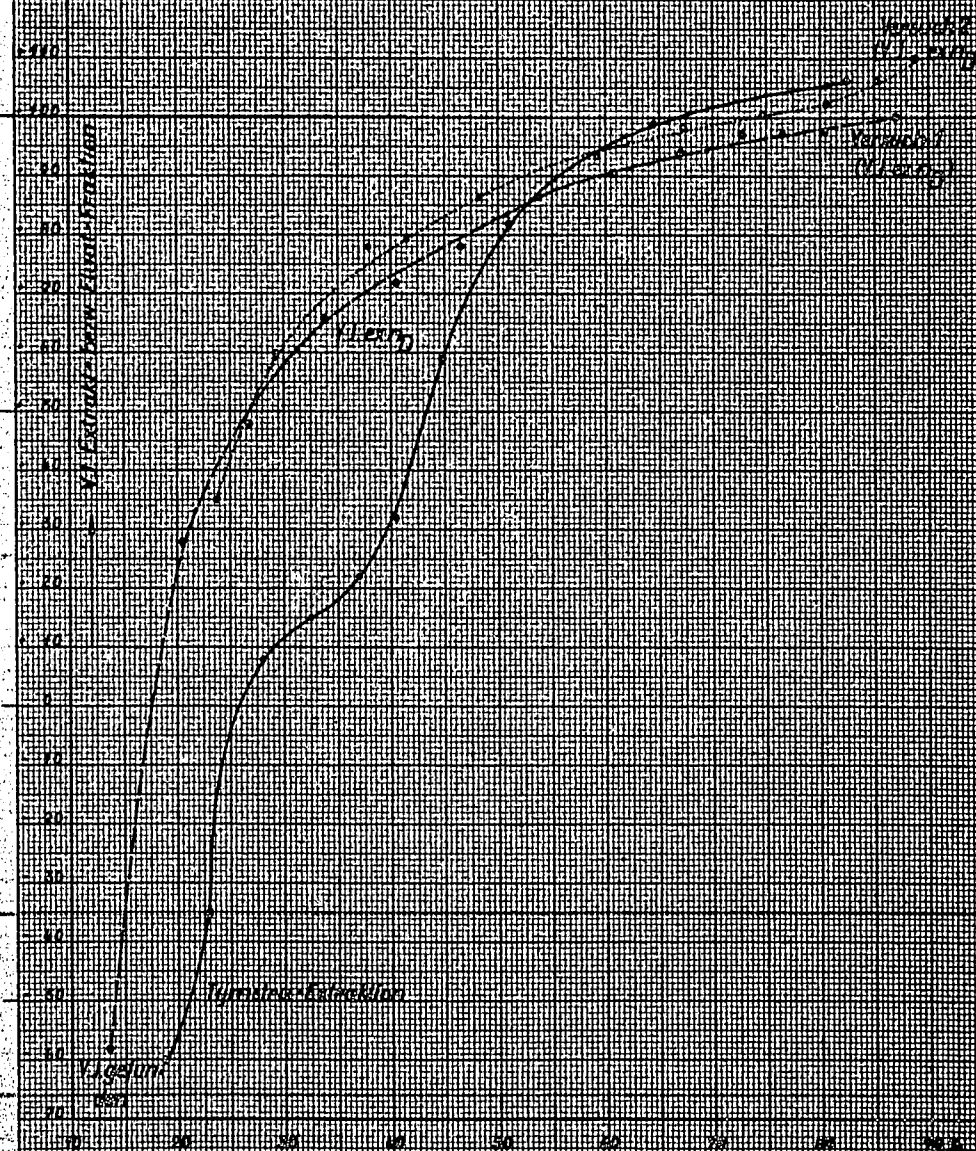


000611

Chromatographische Zerlegung von normalem Phosphorsäureäthylester

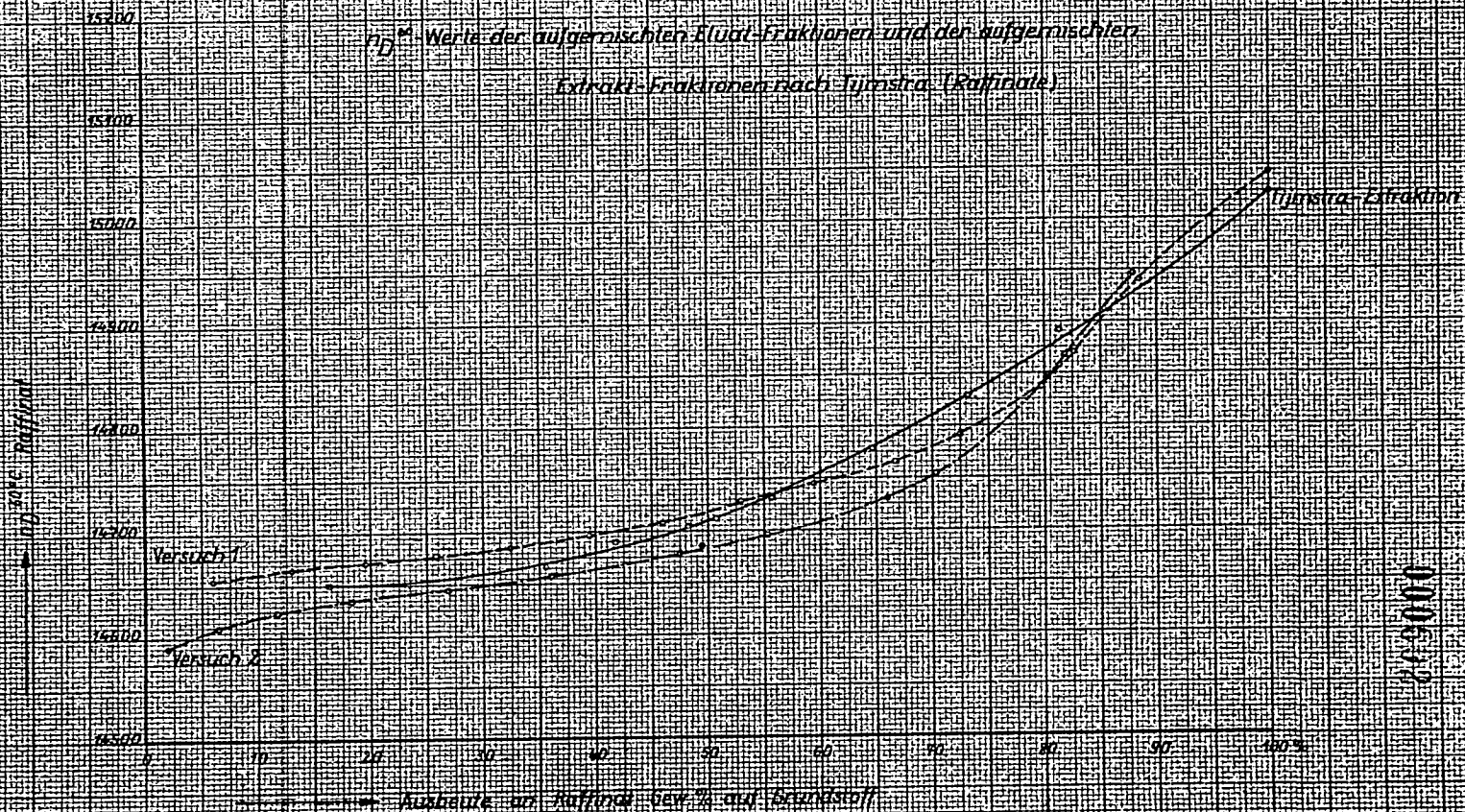
(entparaffiniert) 11. 0.08.6

Vl der fünf Fraktionen und der Extraktfraktionen nach Typen



Chromatographische Zerlegung von schwerem Maschinendestillat
(eniparaffiniert) TL 8408 b

n_D^{20} Werte der aufgemischten Eluat-Fractionen und der aufgemischten
Extrakt-Fractionen nach Tjymstra (Raffinate)



000643

Optisch-optische Zerlegung von Schmelzen

Maschinenöl (entparaffiniert) TL 1803h

Zusammenhang zwischen n_D^{20} und V_1 (Versuch IV)

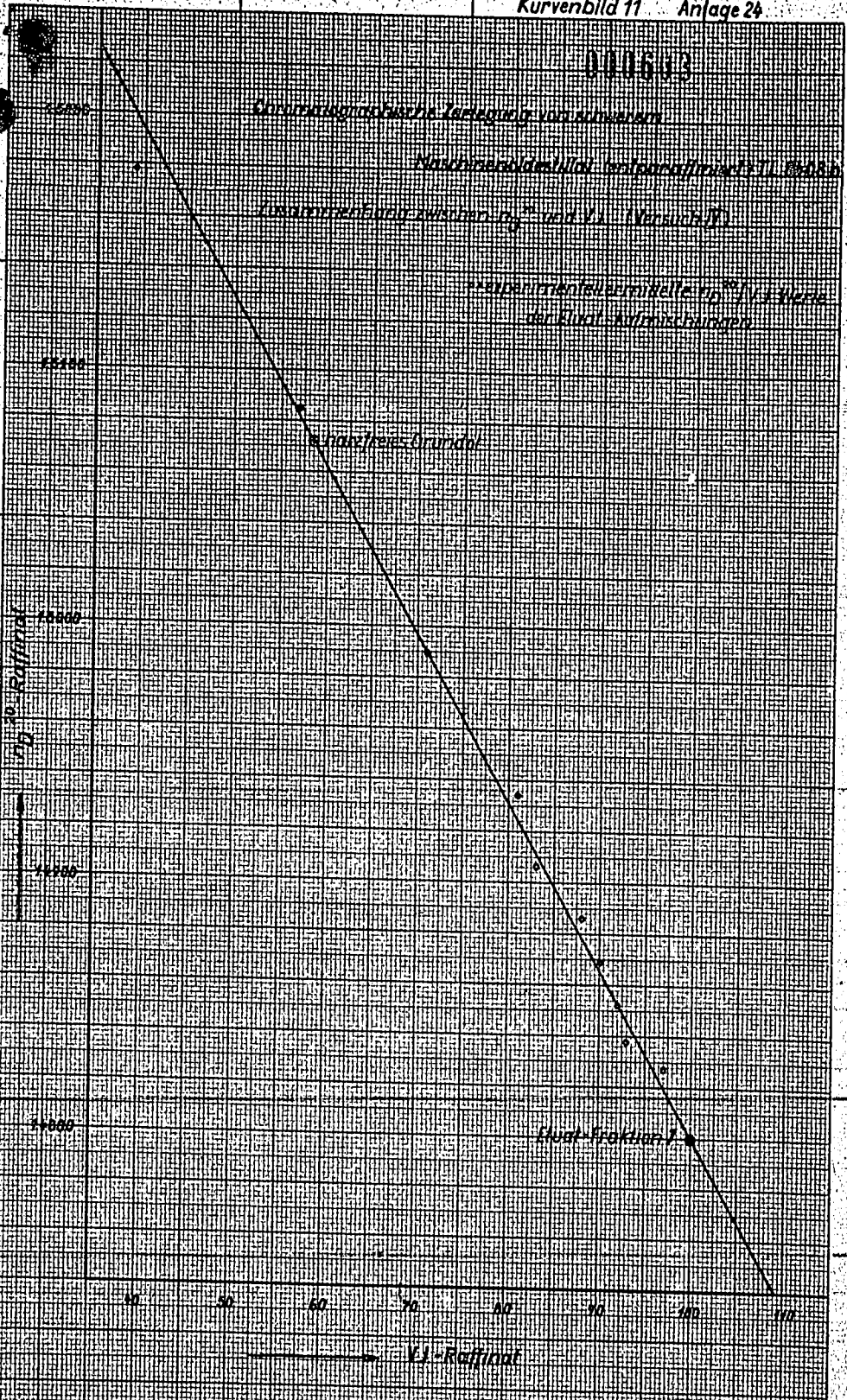
experimentell ermittelte n_D^{20} / V_1 Werte
der Klut-Aufmischungen

Schmelzgrundöl

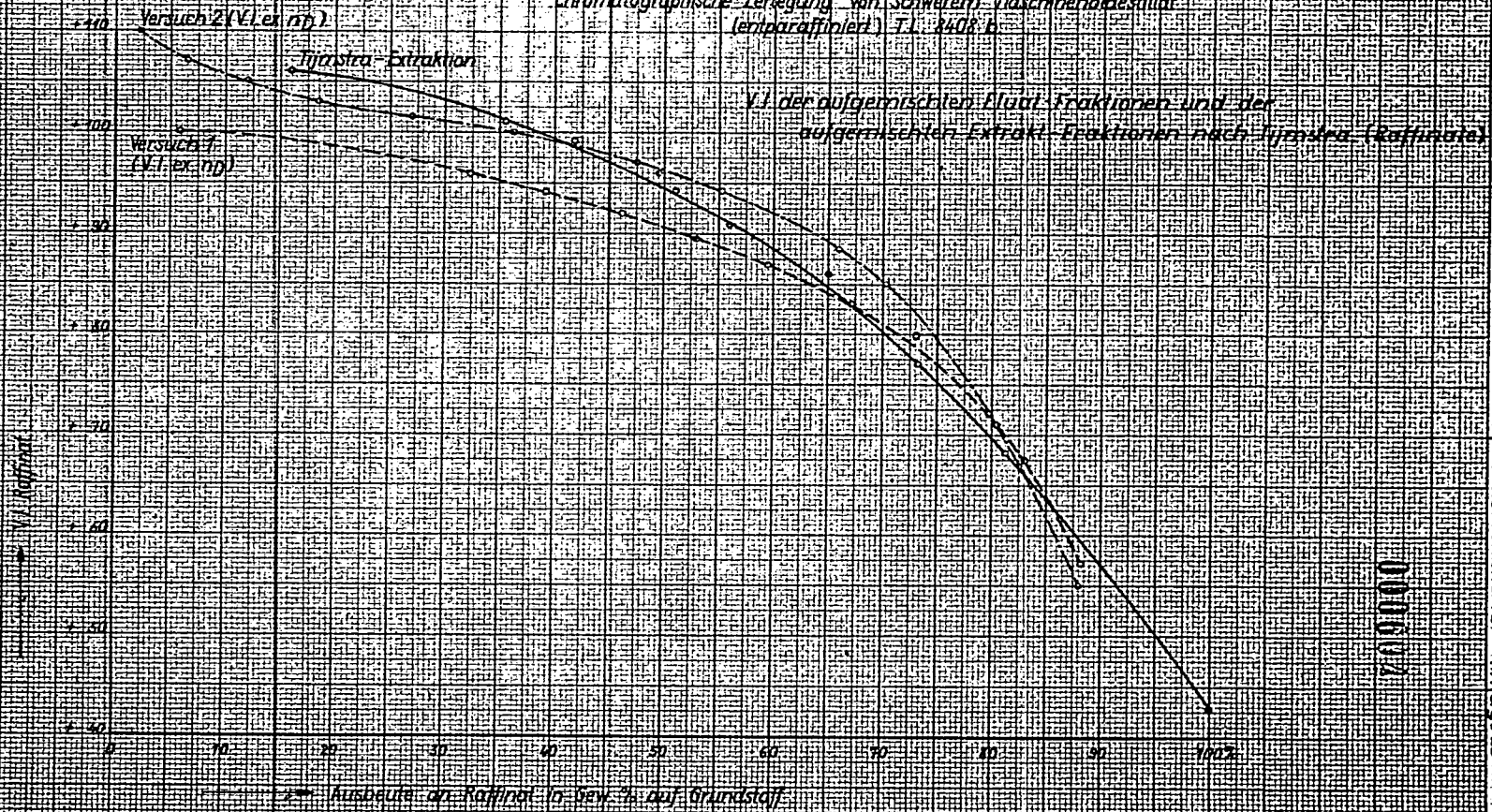
n_D^{20} Raffinat

Klut-Fraktion 1

V_1 -Raffinat



Chromatographische Zerlegung von schwerem Maschinenöldestillat
(entparaffiniert) T.L. 4408 b



000602