

Beiträge zur Analytik von Erdölprodukten. III

## Zerlegung eines Schmierölextraktes aus Tuimasa-Rohöl

### Herstellung des Rohproduktes und dessen chromatographische Gruppentrennung<sup>1)</sup>

Von M. FINKE und G. HEINZE

Mit 1 Abbildung

#### Inhaltsübersicht

Im Zuge der ständig ansteigenden Rohölverarbeitung in der DDR begannen umfassende analytische Arbeiten an den anfallenden Erdölprodukten, wie sie in den großen Erdölförderländern bereits seit langem durchgeführt werden.

Die Analytik der hochmolekularen Produkte der Erdölverarbeitung ist wegen des komplexen Charakters dieser Produkte außerordentlich schwierig. Bei der Sichtung der umfangreichen Literatur fallen neben vielen Einzelveröffentlichungen besonders die Arbeiten einer Reihe von Arbeitsgruppen auf, die intensive Untersuchungen durchgeführt haben, wie z. B. SSERGIJENKO<sup>2)</sup>, TSCHERNOSCHUKOW<sup>3)</sup>, FREUND<sup>4)</sup>, VAMOS<sup>5)</sup>, ROSSINI<sup>6)</sup> und TERRES<sup>7)</sup>.

Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der Zerlegung des an Aromaten reichen Phenolextraktes der Neutralöl-I-Fraktion des Tuimasinsker Rohöls (UdSSR). Da zur Zer-

<sup>1)</sup> 2. Mitt.: M. FINKE u. G. HEINZE, Chem. Technik **14**, 299 (1962).

<sup>2)</sup> S. R. SSERGIJENKO, Trudy Inst. Nefti, Akad. Nauk SSR **12**, 102, 117, 136, 147, 156, 168 (1958); **13**, 97, 127 (1959). Izvest. Akad. Nauk SSR, Otdel. Xim. Nauk **1954**, 716; **1960**, 279. Izvest. Akad. Nauk Turkmen. SSR **1959**, Nr. 4, S. 10; Nr. 5, S. 16; Nr. 6, S. 49.

<sup>3)</sup> N. J. TSCHERNOSCHUKOW, Petrol.-Wirtsch. **32**, Nr. 10, S. 57 (1954); **33**, Nr. 8, S. 75 (1955); Doklady Akad. Nauk SSR **91**, 103 (1953); Chim. i Technol. Topl. i Masel **1957**, Nr. 1, S. 27; Trudy Moskov. Neft. Inst. **1958**, Nr. 23, S. 70; Neft i Gas **1960**, Nr. 5, S. 93.

<sup>4)</sup> M. FREUND, Paliva **35**, 12 (1955); Ungar. Akad. Wiss., Ber. Abt. Chem. Wiss. **5**, 193 (1954).

<sup>5)</sup> E. VAMOS, Z. Ver. Ung. Chem. **10**, 144 (1955); **11**, 286 (1956); Mag. Kem. Fol. **64**, 173 (1958); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **31**, 257, 267 (1962).

<sup>6)</sup> F. D. ROSSINI, „Hydrocarbons from Petroleum“, Reinhold Publ. Co., New York 1953, Kap. 32. Analyt. Chem. **21**, 2224 (1949); **28**, 1924 (1956); **30**, 276, 393, 1814 (1958); Ind. Engng. Chem. **47**, 1062 (1955); **50**, 115 (1958); ASTN-Spec., Techn. Publ. **224**, 1 (1957).

<sup>7)</sup> E. TERRES, Brennstoff-Chem. **31**, 193 (1950); **39**, 97 (1958).

legung derartiger Produkte nur substanzschonende Methoden brauchbar sind, wurde vorzugsweise die Adsorptionschromatographie an Silicagel angewendet. Zur Methodik sowie zum Trennschema siehe<sup>8)</sup>.

### Herstellung des Ausgangsproduktes

Zu Beginn der Untersuchungen mußte eine größere Menge eines einheitlichen Phenolextraktes hergestellt werden. Das dazu zur Verfügung stehende Rohprodukt war ein in einem 5000 t-Großversuch im VEB Mineralölwerk Lützkendorf hergestelltes paraffinhaltiges Schmieröledestillat des Tuimassinsker Rohöls mit der Siedelage 420–480 °C (Neutralöl I). Von diesem Produkt wurden etwa 35 l in einer kontinuierlichen Laborgegenstromextraktionsapparatur (Abb. 1) mit Phenol extrahiert. Öl und Phenol wurden durch zwei kleine Kolbenpumpen in die 1 m lange und 25 mm weite Extraktionskolonne eingespeist, die mit 3 mm-Sattelfüllkörpern beschildet und auf 58 °C beheizt war. Das Verhältnis Öl:Phenol schwankte zwischen 1:1,5 bis 1:2; das Phenol enthielt 3% H<sub>2</sub>O. Vom Extrakt wurde die Hauptmenge Phenol abdestilliert, der Rest mit Wasserdampf ausgeblasen.

Die auf diese Weise gewonnene Extraktmenge betrug etwa 15 kg, was etwa der Hälfte des eingesetzten Öls entspricht. Dieser hohe Extraktanteil, der im allgemeinen nicht den betrieblichen Werten entspricht, wurde angestrebt, um einen möglichst hohen Anteil der aromatischen Verbindungen zu erfassen. Der Extrakt ist durch die in Tab. 1 zusammengestellten Kennzahlen charakterisiert; die Kennzahlen des Ausgangsproduktes wurden zum Vergleich mit aufgenommen.

Tabelle 1  
Kennzahlen und E-Analyse von Einsatzmaterial und Rohextrakt

	Einsatzmaterial Neutralöl I paraffinhaltig	Rohextrakt
Refraktion	1,4895 (70°)	1,5202 (20°)
Dichte (DIN 51757)	0,8781 (70°)	0,9426 (20°)
MG (VAN NES)	388	322
Stockpunkt (DIN 51583) [°C]	31,2	5,0
Bromzahl (ASTMD-D 1158–57 T)	30,3	11,8
C [%]	86,48	85,40
H [%]	12,61	11,54
S [%]	1,70	2,39
N [%]	0,12	0,17
C:H	1:1,75	1:1,62

<sup>8)</sup> P. BORNEMANN, M. FINKE u. G. HEINZE, Chem. Technik 14, 292 (1962).

Die Kennzahlen und das C—H-Verhältnis deuten auf einen hohen Gehalt an cyclischen Verbindungen, vor allem Aromaten, hin. Daß durch die Extraktion auch polare Verbindungen angereichert werden, beweist das Ansteigen

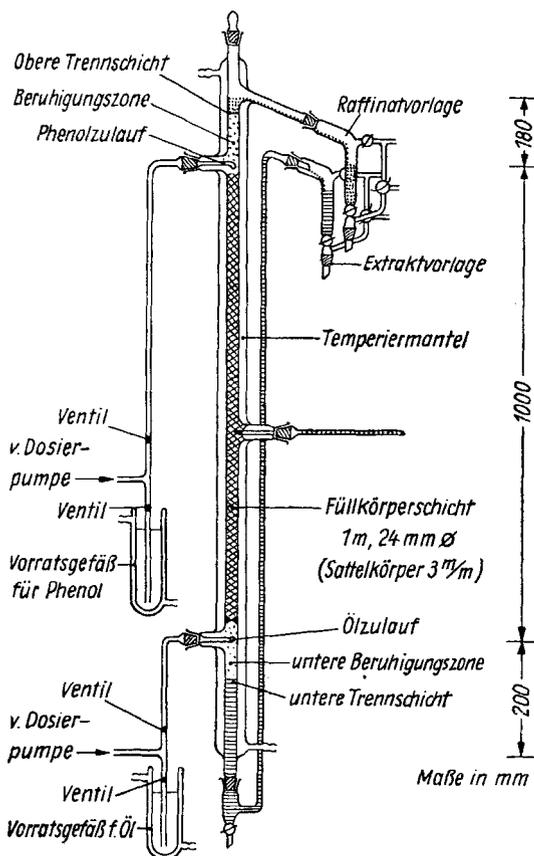


Abb. 1. Laborapparatur zur Gegenstromextraktion

von den aromatischen Anteilen Isooktan am besten geeignet war. Deshalb wurde das bei 400 °C aktivierte Adsorbens (Supergel 0,1—0,4 mm  $\varnothing$ ) in Isooktan eingeschlämmt und in die Säule gefüllt. Eine solche Säulenfüllung (etwa 47 l  $\triangleq$  11,5 kg Silicagel) wurde mit 2 kg Produkt belastet, die in 5000 ml Isooktan gelöst wurden. Dann wurde mit folgenden Lösungsmittelmengen eluiert: Isooktan 65 l, Benzol 40 l und Aceton 20 l. Die Geschwindigkeit der Elution schwankte zwischen 3—6 l/Std. = 0,6—1,2 ml/cm<sup>2</sup> · Min.

Das am Säulenende austretende Eluat wurde durch ein Kapillarrohr einem Durchlaufverdampfer zugeführt<sup>3)</sup>, in dem bei 180 °C und einem Stickstoffstrom von 10 l/Std. das Lösungsmittel kontinuierlich abgetrieben

des S- und N-Gehaltes. Da jedoch ein paraffinhaltiger Destillationsschnitt zur Extraktion eingesetzt wurde, enthält der Extrakt auch paraffinische Anteile, die als erstes durch eine präparative Chromatographie an Silicagel abgetrennt wurden.

### Chromatographische Gruppentrennung des Rohextraktes

Um einerseits eine gute Trennung der paraffinischen von den aromatischen Anteilen zu erreichen, andererseits eine genügend große Menge Extrakt für die weiteren Untersuchungen zu zerlegen, wurde die chromatographische Gruppentrennung des Rohextraktes in einer Glassäule von 6 m Länge und 10 cm  $\varnothing$  durchgeführt. Voruntersuchungen hatten ergeben, daß zur Abtrennung der paraffinischen

wurde. Die am Auslauf des Verdampfers abtropfende Lösungsmittelfreie Substanz wurde in einer beheizten Vorlage gesammelt und in Fraktionen zu 50 ml abgenommen. Ein solcher Ansatz konnte mit Füllen und Entleeren der Säule in 35–40 Stunden durchgeführt werden. Insgesamt wurden so 12 kg Extrakt in 6 Ansätzen zerlegt. Von allen erhaltenen Fraktionen wurde der  $n_D^{70}$  gemessen, bei den paraffinischen Produkten auch der Erstarrungspunkt [ $E_{p_{rot}}$ ]. Ein solches Chromatogramm wurde als Beispiel in <sup>8)</sup>, Abb. 2, angeführt. Mit Isooktan werden zunächst feste weiße Paraffine mit einem  $E_{p_{rot}}$  von 45 °C eluiert. Die weiteren Fraktionen sind halbfest bis flüssig, aber farblos (JO I). In diesen Fraktionen fehlen im IR-Spektrum Banden aromatischer Struktur, während sie in den dann folgenden Fraktionen (JO II) mehr und mehr in Erscheinung treten. Gleichzeitig macht die Refraktionskurve einen deutlichen Sprung nach oben, die eluierten Produkte sind flüssig mit zunehmender gelber Farbe. Danach wurde der Substanzeanfall pro Zeit sehr gering, so daß mit der Aufgabe von Benzol begonnen wurde.

Mit dem Durchbruch des Benzoleluates (BE) am Säulenende steigt die Refraktion nochmals sprunghaft an, die eluierten Produkte sind rot- bis dunkelbraune klare Öle mit intensiver grüner Fluoreszenz. Bei den letzten Fraktionen des BE sinkt die Refraktion wieder ab, bis schließlich das Acetoneluat als zähe schwarzbraune Schmiere eluiert wird, von der sich keine Refraktion bestimmen läßt.

Die aus den 6 Parallelansätzen erhaltenen Einzelfraktionen wurden zu den 4 Hauptgruppen vereinigt und diese gut homogenisiert. Die Ausbeuten bei dieser präparativen Chromatographie sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2  
Ausbeuten bei der präparativen Chromatographie des Phenolextraktes aus NÖ I-Tuimasa

Ansatz	Isooktan-eluat I		Isooktan-eluat II		Benzol-eluat		Aceton-eluat		Dauer der Chromatographie
	g	%	g	%	g	%	g	%	
1	662	33,1	300	15,0	982	49,1	80	4,0	35
2	642	32,1	251	12,6	1029	51,5	80	4,0	26
3	632	31,5	184	9,2	1060	53,0	71	3,5	43
4	698	34,9	340	17,0	830	41,5	102	5,1	43
5	674	33,7	382	19,1	792	39,6	72	3,6	43
6	660	33,0	342	17,1	902	45,1	78	3,9	40
Durchschnitt	—	33,1	—	15,0	—	46,6	—	4,0	—

Die durchschnittliche Gesamtausbeute lag somit bei 98,7%.

Von den erhaltenen drei Kohlenwasserstoffgruppen (die Harze wurden nicht weiter untersucht) sind in Tab. 3 die Kennzahlen und die Ergebnisse der Strukturgruppenanalyse zusammengefaßt. Man erkennt die starken Verschiebungen der Anteile aromatisch, naphthenisch und paraffinisch gebundenen Kohlenstoffs innerhalb der drei Fraktionen. Außerdem fallen die

Tabelle 3  
Kennzahlen und Strukturgruppenanalyse der drei Hauptgruppen und des Rohextraktes

	Rohextrakt	JO I	JO II	BE
$n_{D,1}^{21}$	1,5202	1,4697	1,5109	1,5762
$d_4^{20}$	0,9426	0,8429	0,9103	1,0061
MG	322	410	382	324
$E_{p_{rot}}$	18 °C bis 3 °C	35,4 °C	- 0,4 °C	flüssig
BrZ	11,8	3,2	19,9	53,5
% C	85,43	85,57	86,54	85,11
% H	11,54	14,09	11,94	9,78
% S	2,39	—	1,18	4,20
% N	0,17	—	0,08	0,14
C:H	1:1,64	1:1,97	1:1,65	1:1,38
n-d-M: % C <sub>A</sub>	20,78	5,44	22,82	53,83
% C <sub>N</sub>	37,04	17,24	15,73	—
% C <sub>P</sub>	42,18	77,32	61,45	46,17
R <sub>A</sub>	0,83	0,27	1,09	2,20
R <sub>N</sub>	1,89	1,17	0,99	0,16
E-d-M: % C <sub>A</sub>	21,50	1,80	22,45	36,07
% C <sub>N</sub>	35,00	21,78	17,83	34,10
% C <sub>P</sub>	43,50	76,42	59,72	29,83
TERRES: $n_{D,1}^{20}/d_4^{20}$	1,6128	1,7436	1,6598	1,5664
Bruttoformel	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> S <sub>0,23</sub> (N)	C <sub>29</sub> H <sub>58</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> (S, N)	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> S <sub>0,4</sub> (N)
$\frac{1}{c}$	0,0435	0,0345	0,0357	0,0435
Lage im Strahlendiagramm	nahe Octahydrophenanthrenstrahl	nahe Cyclohexanstrahl	zwischen Zwei- und Dreiringgebiet	zwischen Drei- und Vierringgebiet

starken Differenzen zwischen E-d-M- und n-d-M-Methode beim Benzol-eluat auf. Bekanntlich ist ja die n-d-M-Methode für Produkte mit >2% S nicht brauchbar, was hier deutlich zum Ausdruck kommt. Bei der weiteren Zerlegung dieses Produktes wurde deshalb an Stelle der n-d-M-Methode die  $\delta_{s_{1.ez}}$ -d-M-Methode von MARTIN und SANKIN<sup>9)</sup> benutzt. Auch die Ein-

<sup>9)</sup> C. C. MARTIN u. A. SANKIN, *Analyt. Chem.* **25**, 206 (1953).

ordnung der drei Produkte in das Strahlendiagramm nach TERRES<sup>10)</sup> zeigt eine starke Aufspaltung, jedoch ist die Aussage dieser Methode bei den noch sehr komplexen Grundfraktionen mit Vorsicht zu betrachten, da die Zuordnungen sich offensichtlich additiv aus entgegengesetzten Strukturelementen erhalten lassen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es durch präparative Chromatographie an Silicagel gelungen ist, den Extrakt einwandfrei in eine aliphatische Gruppe (Paraffine, Isoparaffine und Naphthene), eine Gruppe von Aromaten mit durchschnittlich einem Aromatenring (Isooktaneluat II) und eine Gruppe von Aromaten mit durchschnittlich zwei Aromatringen (Benzol-eluat) zu zerlegen, über deren weitere Zerlegung in einer nachfolgenden Veröffentlichung berichtet wird.

Fräulein M. FICHTNER möchten wir für die Mithilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten an dieser Stelle herzlich danken.

---

<sup>10)</sup> E. TERRES, Brennstoff-Chem. **39**, 97 (1958).

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwissen., techn. und med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1962.