

ノート

遠心液体クロマトグラフィーによる潤滑油基油と添加剤の迅速分離

水城勝美，加藤時信*

Rapid Separation of Lubricating Base Oil and Additives by Centrifugal Liquid Chromatography

Katsumi MIZUKI and Tokinobu KATO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken 271, Japan

A rapid method for separation of lubricating base oil and additives was investigated by using centrifugal liquid chromatography.

A sample of base oil was transferred to the separation disc column packed with silica gel and it was gradually eluted with hexane, hexane-ethylacetate (9:1), or ethylacetate-methyl alcohol (5:5).

The use of hexane as eluent is satisfactory for recovery oils.

The recoveries of oils were 96~98% for neutral type base oil, 96~97% for bright stock type base oil, respectively.

It agreed very closely with that obtained by the continuous elution chromatography using silica gel.

Further, this method was applied to the separation of some additives (metallic sulfonates & etc.) in lubricating oil.

Metallic sulfonates, 2, 4-di-tert.-butyl-p-cresol, chlorinated paraffines, tricresyl phosphates etc. could be separated from the base oil.

It was found that the centrifugal liquid chromatography was useful for the rapid separation of lubricating oil into additives and base oil.

- Received Sep. 7, 1982 -

1 緒 言

潤滑油には清浄分散剤，粘度向上剤，流動点降下剤，酸化防止剤，防錆剤，極圧剤等の添加剤が加えられており，使用目的に応じ，その種類及び配合割合も多種多様である。

このような潤滑油は組成により関税率表上の取扱いが異なるため，輸入に際してはこれらの構成成分を

知る必要がある。

潤滑油中の添加剤の分析法としては，連続溶出カラムクロマトグラフィー，ゴム膜透析法の方法が報告^{1) 2) 3) 4)}されているが，これらの方法には分析に長時間を要する等の難点がある。

ここでは，迅速で簡便な分析法の一つとして遠心液体クロマトグラフィーを利用した潤滑油基油と添加剤の分離について基礎的な検討を行ったのでその結果を報告する。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

2 実験方法

2・1 試薬及び試料

試薬

分離液：石油エーテル、ヘキサン、ベンゼン、エチルエーテル、酢酸エチル、アセトン、クロロホルム、メチルアルコール等で、いずれも和光純薬製の特級のものを用いた。

吸着剤：シリカゲル、KT 2400 及び KT-2401 (マイクロポーラス形、細孔口径、400)、富士ゲル製。

クロマト用シリカゲル(100～200メッシュ)東海ゲル製。

試料

潤滑油基油：Neutral type (軽質潤滑油基油)

5種

bright stock type (重質潤滑油基油)

6種

潤滑油添加剤：金属スルホネート系清浄分散剤、金属フェネート系清浄分散剤、ポリブテン、シリコーンオイル、ラウリルアルコール等。

2・2 装置

遠心液体クロマトグラフィー：CLC-5形
(日立工機製)

紫外吸収モニター；CLC-5-UV 5形
(日立工機製)

フラクションコレクター；CLC-5-FC 5形
(日立工機製)

ソックスレー抽出器

2・3 分離操作

2・3・1 遠心液体クロマトグラフィー

遠心液体クロマトグラフィー (Fig.1) の分離盤 (厚さ 3mm, 直径 300mm) を回転させながら、分離盤内にヘキサンを加えスラリー状にしたシリカゲルを充てんしたのち、試料約 1g を正確に計りとったものをヘキサンで完全に分離盤へ流し込む。次に分離盤を回転させながら自動補給器から、ヘキサン、ヘキサン-酢酸エチル (9:1), 酢酸エチル-メチルアルコール (5:5) を段階的に注入して試

料の構成成分を溶出させた。溶出した成分を紫外吸収モニター (254nm) で検知し、各成分ごとにフラクションコレクターで回収後、溶出物の重量を求めた。

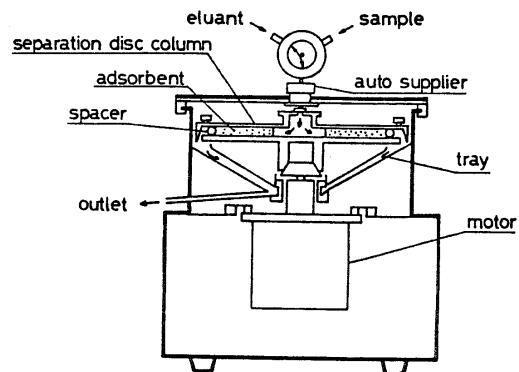


Fig.1 Diagram of centrifugal liquid chromatography

2・4 連続溶出カラムクロマトグラフィー

文献記載の方法^{1,2)}に従い、シリカゲルを充てんしたソックスレー抽出器に試料約 1g を正確に計りとったものを石油エーテルで完全に流し込む。石油エーテル、ベンゼン及びエチルエーテルを溶出溶剤として用い、溶出後溶出物の重量を求めた。

3 結果と考察

3・1 潤滑油基油の溶出曲線

潤滑油基油中の石油分を溶出させるために、まず分離液及び分離盤の回転速度について検討した。分離液はヘキサン、分離盤の回転速度は 600 r.p.m. (この時の溶出速度は 10ml/min) で分離すると、再現性も良く、良好な結果が得られた。この条件で得られた潤滑油基油中の石油成分の溶出曲線を Fig.2 に示した。

Neutral type の潤滑油基油及び Bright stock type の潤滑油基油は、溶出量 80ml (約 7～8 分) 付近から溶出する。Neutral type の潤滑油基油はヘキサンを 300ml 流出させると石油分がほぼ完全に流出されるが、Bright stock type の潤滑油基油では、Neutral type の潤滑油基油よりもシリカゲルに

ノート 遠心液体クロマトグラフィーによる潤滑油基油と添加剤の迅速分離

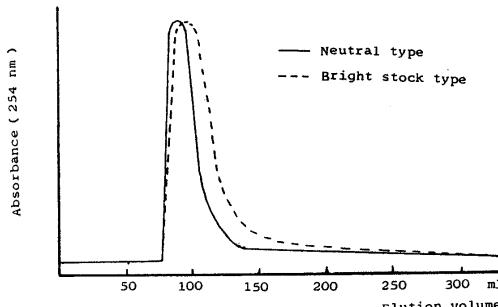


Fig.2 Elution curves of base oils by centrifugal liquid chromatography
Absorbent : silica gel KT-1401 (400)
Eluent : hexane

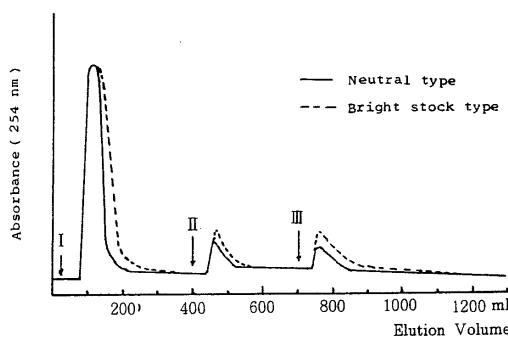


Fig.3 Elution curves of base oils by centrifugal liquid chromatography
Absorbent : silica gel KT-1401 (400)
Eluent : .hexane, . hexane-ethyl acetate (9 : 1), . ethyl acetate-methyl alcohol (5 : 5)

対する吸着性がやや強く、ヘキサン 350ml でほぼ完全に石油分が溶出される。

さらに、ヘキサン - 酢酸エチル (9 : 1) 及び酢酸エチル - メチルアルコール (5 : 5) で溶出すると、Fig.3 のような溶出曲線が得られた。これらの成分は連続溶出カラムクロマトグラフィーにおいてベンゼン及びエチルエーテルで溶出されたレジン分と同様な物質であった。

3・2 遠心液体クロマトグラフィー及び連続溶出カラムクロマトグラフィーによる潤滑油中の石油分の定量

Neutral type の潤滑油基油を遠心液体クロマトグラフィー及び連続溶出カラムクロマトグラフィーで溶出した石油分の回収率を Table 1 に示した。

連続溶出カラムクロマトグラフィーで溶出した石油分の回収率を 100 とすると、遠心液体クロマトグラフィーで溶出した石油分の回収率は、平均 99 であり、両者はほぼ近似した値が得られた。連続溶出カラムクロマトグラフィーは、石油エーテル溶出が 16 時間、ベンゼン溶出が 6 時間、エチルエーテル溶出が 3 時間と、石油分及びレジン分の溶出に長時間を要するのに対し、遠心液体クロマトグラフィーは、ヘキサン溶出が 40 分、ヘキサン - 酢酸エチル (9 : 1) 溶出が 40 分、酢酸エチル - メチルアルコール (5 : 5) が 40 分と非常に分析時間を短縮することができた。

Bright stock type の潤滑油基油を遠心液体クロマトグラフィー及び連続溶出カラムクロマトグラフィーで溶出した石油分の回収率を Table 2 に示した。連続溶出クロマトグラフィーによる石油分の回収率を 100 とすると、遠心液体クロマトグラフィーによる石油分の回収率は平均 99 であり、Neutral Type の潤滑油基

Table 1 Recovery of neutral type base oil by continuous elution chromatography and centrifugal liquid chromatography

Sample	Recovery (Wt%)	Continuous elution chromatography				Centrifugal liquid chromatography			
		Pet. ether	Benzene	E. ether	Total	Hexane	Hexane 9 E.acetate 5	E.acetate 1 M.alcohol 5	Total
Neutral 150 A	97.1	0.8	2.1	100.1	97.0	1.5	1.3	99.8	
Neutral 150 B	99.4	0.1	0.7	100.2	98.2	0.4	0.4	99.0	
Neutral 450	99.0	0.6	0.7	100.3	97.1	1.0	1.4	99.5	
Neutral 500 A	97.2	0.7	2.0	99.9	96.2	1.6	1.9	99.7	
Neutral 500 B	98.9	0.4	0.2	99.5	97.9	0.7	0.5	99.1	
Average	98.3	0.5	1.1	100.0	97.3	1.0	1.1	99.4	

Table 2 Recovery of bright stock base oil by continuous elution chromatography and centrifugal liquid chromatography

Sample	Continuous elution chromatography				Centrifugal liquid chromatography			
	Pet. ether	Benzene	E. ether	Total	Hexane	Hexane E. acetate 1	9 E. acetate 5	Total
Naphtene	98.6	0.9	0.0	99.5	96.6	2.0	1.0	99.6
Base 25	98.1	0.3	0.6	99.0	96.0	1.7	1.1	98.8
Bright 150 - A	95.8	1.8	1.6	99.2	95.7	2.3	1.3	99.3
Bright 150 - B	96.8	1.6	0.6	99.0	97.1	1.5	0.7	99.3
Bright 150 - C	96.6	1.2	0.6	98.4	96.9	1.1	1.1	99.1
Stanco base 2500	97.4	1.4	0.3	99.1	97.1	1.6	0.8	99.5
average	97.2	1.2	0.6	99.0	96.6	1.7	1.0	99.3

油の回収率と同様な傾向を示した。これらの結果から、両者の分析結果はほとんど差がないものと考えられ、潤滑油製品の石油分の定量分析に連続溶出カラムクロマトグラフィーと同様に遠心液体クロマトグラフィーが利用できるものと考えられる。

3・3 金属スルホネート系清浄分散剤の溶出曲線
ヘキサン、ヘキサン-酢酸エチル(9:1)、ヘキサン-酢酸エチル(5:5)及びクロロホルム-メチルアルコール(5:5)を分離液として潤滑油及び金属スルホネート系清浄分散剤を溶出した。その溶出曲線をFig.4, 5に示した。

中性カルシウムスルホネートは、石油分を完全に

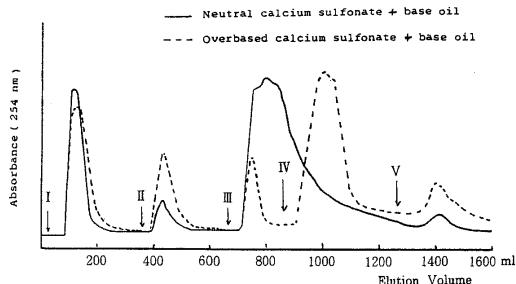


Fig.4 Elution curves of Ca-sulfonate + base oil by centrifugal liquid chromatography

Absorbent : silica gel KT-1401 (400)
Eluent : I. hexane, . hexane-ethyl acetate (9 : 1), . hexane-ethyl acetate (5 : 5), . ethyl acetate-methyl alcohol (5 : 5), V. chloroform-methyl alcohol (5 : 5)

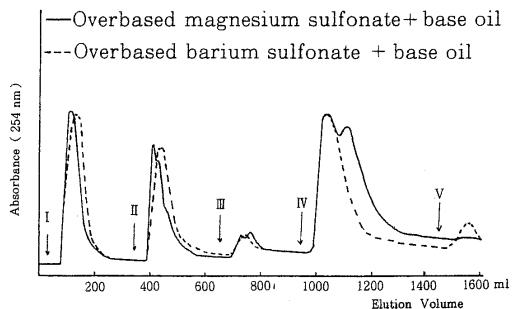


Fig.5 Elution curves of overbased magnesium sulfonate + base oil and overbased barium sulfonate + base oil by centrifugal liquid chromatography

Absorbent : silica gel KT-1401 (400)
Eluent : I. hexane, . hexane-ethyl acetate (9 : 1), . hexane-ethyl acetate (5 : 5), . ethyl acetate-methyl alcohol (5 : 5), V. chloroform-methyl alcohol (5 : 5)

溶出した後、ヘキサン-酢酸エチル(5:5)で溶出されるが、溶出速度が遅い。

過塩基性カルシウムスルホネートは、塩基性カルシウムと異なり、酢酸エチル-メチルアルコール(5:5)で溶出される。これらの溶出の違いは、金属に結合している置換基の極性の相違によるものと考えられる。

過塩基性マグネシウムスルホネート及び過塩基性バリウムスルホネートも過塩基性カルシウムスルホネートと同様な吸着挙動を示した。

バリウムフェネートの溶出曲線をFig.6に示した。

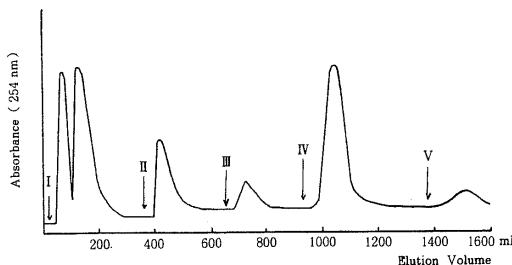


Fig.6 Elution curve of barium phenate + base oil by centrifugal liquid chromatography
 Absorbent : silica gel KT-1401 (400)
 Eluent : I. hexane, . hexane-ethyl acetate (9 : 1), . hexane-ethyl acetate (5 : 5), . ethyl acetate- methyl alcohol (5 : 5), V. chloroform- methyl alcohol (5 : 5)

バリウムフェネートはシリカゲルに吸着されないもの及び酢酸エチル-メチルアルコール(5:5)で溶出されるものがある。これらは充てん剤にアルミナを用いることにより、分離できるものと考えられる。

3・4 その他の添加剤の分離

本法で数種の潤滑油添加剤について検討した結果 2 , 6 - di - tert - butyl - p - cresol, chlorinated paraffines, tricresyl phosphate, silicone oils, metallic soap of fatty acids, lauryl alcohol はヘキサンで溶出されず、石油分とほぼ完全に分離することができた。

一方、この方法では polyisobutylene , polymethyl-

thacrylate は、シリカゲルに吸着されず、石油分と同様な挙動を示すため、分離液や他の充てん剤を検討する必要がある。

4 要 約

シリカゲルを吸着剤とする遠心液体クロマトグラフィーにより潤滑油添加剤の分離について検討した。

潤滑油中の石油分は、ヘキサンを分離液として用い、分離盤(厚さ 3mm, 直径 300mm)を 600r.p.m で回転させる方法により、40 分程度で石油分が完全に溶出された。

シリカゲルを用いた連続溶出カラムクロマトグラフィーで得られた石油分の回収率を 100 とすると、本法で得られた石油分の回収率は 99 であり、両者の分析結果にはほとんど差がないものと考えられる。

また、潤滑油と添加剤を分離する場合、分離液としてヘキサン、ヘキサン-酢酸エチル(9:1)、ヘキサン-酢酸エチル(5:5)、酢酸エチル-メチルアルコール(5:5)及び他の分離液を適当に組合合わせて段階的に溶出させることにより、金属スルホネート類、2,6-di-tert-butyl-p-cresol, chlorinated paraffines, tricresyl phosphate, silicone oils, metallic soap of fatty acids, lauryl alcohol は石油分とほぼ完全に分離することができた。しかし、この方法では、金属フェネート、polymethacrylate は石油分と共に溶出し、分離が困難であった。

遠心液体クロマトグラフィーは潤滑油中の石油分の分離定量及び添加剤の分離に、簡便で迅速な分析法として有効であることがわかった。

文 献

- 1) 大野幸雄：本誌，No19, 1 (1978).
- 2) 關税中央分析所：参考分析法 No12 “潤滑油中の石油分の定量法”(1976).
- 3) 桜井俊男：石油製品添加剤，幸書房，(1974).
- 4) 藤田稔，大掛亮次，杉浦健介：潤滑油の実用性能，幸書房，(1975).