



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 128 447

Wirtschaftspatent

Teilweise aufgehoben gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

Patentbibliothek
des AfEP

(11) 128 447 (45) 29.04.81 Int. Cl.³ 3(51) G 01 N 23/02
(21) WP G 01 n / 195 768 (22) 15.11.76
(44)¹ 16.11.77

(71) siehe (72)

(72) Berthold, Peter, Dr. Dipl.-Phys.; Lauterbach, Manfred,
Dipl.-Chem.; Jänicke, Helmut, Dipl.-Phys.; Frank, Christel,
DD

(73) siehe (72)

(74) Horst Börner, VEB Hydrierwerk Zeitz, 4900 Zeitz 2

(54) Verfahren zur Charakterisierung komplexer Vielstoffgemische

¹⁾ Ausgabetag der Patentschrift für das gemäß § 5 Absatz 1 ÄndG zum PatG erteilte Patent

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kennzeichnung der Molmassenverteilung komplexer Vielstoffgemische, insbesondere von Mineralölprodukten, mit Hilfe der Molekülmassenspektroskopie, speziell der Elektronenanlagerungs-Massenspektroskopie, mit dem Voraussagen über solche Eigenschaften der Vielstoffgemische getroffen werden können, die ausschließlich oder überwiegend von der Molmassenverteilung der Produkte abhängen. Dazu gehören vor allem die strukturelle Zusammensetzung und die Homogenität der Untersuchungsprodukte, die beispielsweise die Hydrierbarkeit von Erdölvakuumdestillaten beeinflussen können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Ermittlung der Molmassenverteilung komplexer Vielstoffgemische erfolgt bisher in an sich bekannter Weise durch solche massenspektroskopischen Verfahren, bei denen nur Molekülionen entstehen und in erster Näherung jede Komponente durch nur einen Peak vertreten ist. Diese Anforderungen werden weitestgehend vom Low-Voltage-Verfahren, der Feldionen-Massenspektroskopie erfüllt. Die nach diesen Verfahren erhaltenen Massenspektren stellen ein zweidimensionales Modell der Molmassenverteilung dar, dessen Abszisse eine im allgemeinen nicht-lineare Massenskala und dessen Ordinate eine von mehreren Faktoren abhängige Funktion der Häufigkeit jeder Masse darstellt. Die Normierung und Objektivierung dieser Massenspektren erfolgt mittels manueller oder maschineller Auswertungsverfahren, wobei jeder Peak zur Ermittlung der Intensität

als Maß für die Massenhäufigkeit eine Isotopenkorrektur, Linearisierung und Normierung durch Bezug auf den stärksten Peak des Spektrums erfahren muß. Zur Ermittlung der Molmasse ist eine Auszählung bzw. Berechnung unter Berücksichtigung der Abweichung der Molmassenskala von der Linearverteilung erforderlich. Aus den erhaltenen abgeleiteten Massenspektren ist die Häufigkeit jeder Massenzahl ablesbar. Die Nachteile der bisher üblichen Verfahrensweisen bestehen darin, daß die zur Normierung und Objektivierung notwendige Auswertung aufwendig und zeitraubend ist, so daß ein Massenspektroskop je nach Bauart 6 bis 20 mal soviel Spektren zu liefern vermag, wie ein Bearbeiter auszuwerten in der Lage ist. Die Anwendung der EVD erfordert einen teuren Gerätepark, dessen Auslastung nicht immer abgesichert werden kann und dessen Verfügbarkeitsquotient mit zunehmender Komplizität sinkt. Außerdem kommt es zu einer Fülle von Informationen, die besonders in der Mineralölanalytik kaum genutzt werden können, während eine quantifizierbare Kenngröße zur umfassenden Charakterisierung der Molmassenverteilung fehlt.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Verfahren zu finden, mit dem schnell und unkompliziert die Molmassenverteilung komplexer Vielstoffgemische ermittelt werden kann, um beispielsweise in der Mineralölanalytik Aussagen über spezielle Eigenschaften der Untersuchungsprodukte, wie Siedelage, Siedeschnittbreite und Homogenität, die beispielsweise die Hydrierbarkeit von Erdölvakuumdestillaten beeinflussen können, mit erforderlicher Genauigkeit treffen zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, bei Anwendung der Molekülmassenspektroskopie, speziell der Elektronenanlagerungsmassenspektroskopie, zur Kennzeichnung der Molmassenverteilung komplexer Vielstoffgemische eine Verfahrensweise zu entwickeln, mit der mit möglichst geringem Aufwand und auf einfache, schnelle Art und Weise unter Verzicht auf die Normierung und Korrektur jedes einzelnen Peaks Aussagen über die Hydrierbar-

keit von Erdölvakuumdestillaten unter gegebenen technologischen Bedingungen getroffen werden können.

Gegenüber der bekannten Verfahrensweise sollen mit dem vorgeschlagenen Verfahren Inhomogenitäten in der Molmassenverteilung eines Vielstoffgemisches mit einer Empfindlichkeit aufgedeckt werden, wie sie bisher nicht möglich ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das vom Elektronenanlagerungsmassenspektrographen in bekannter Weise erhaltene Spektrum als Ganzes als charakteristisch für die Molmassenverteilung angesehen wird und deshalb auch als Ganzes und in einem Schritt normiert und standardisiert wird. Auf die übliche Normierung und Korrektur jedes einzelnen Peaks und auch auf eine Isotopenkorrektur kann verzichtet werden. Der Inhalt des Spektrums wird zunächst innerhalb der von der Grundlinie und der Umhüllenden zwischen dem Peak mit der niedrigsten und dem Peak mit der höchsten Massenzahl gebildeten Fläche durch Planimetrieren oder auf andere geeignete Weise bestimmt. Einzelne herausragende Peaks werden als zufällige Abweichungen betrachtet und vernachlässigt. Der erhaltene Wert für die vom Spektrum eingenommene Fläche ist für sich allein betrachtet jedoch noch nicht aussagekräftig, da er u. a. noch die Einflüsse des benutzten Gerätes, der Aufnahmetechnik, der Expositionsdauer und der Entwicklung bei photographischer Registrierung bzw. der Verstärkung und Empfindlichkeit bei photoelektrischer Registrierung enthält. Zur gleichzeitigen Normierung und Standardisierung wird die Spektrenfläche bei einer geeigneten Grenzmassenzahl M_G geteilt und der Quotient Q_F aus der Fläche des hochmolekularen Anteils F_H und des niedermolekularen Anteils F_N gebildet. Die Wahl der Massengrenze zwischen hoch- und niedermolekularem Teil des Spektrums richtet sich nach dem jeweiligen Massenbereich und der gewünschten Aussage. Zum Vergleich der "Verteilungsquotienten" oder "Flächenquotienten" Q_F verschiedener Produkte, beispielsweise einer Untersuchungsreihe, muß natürlich die Flächenteilung bei der gleichen Massenzahl erfolgen. Der Quotient Q_F ist damit ein objektives Maß für die Molmassenverteilung von zu vergleichenden Vielstoffgemischen. Als zusätzliche charakteristische Größe können die "minimale

Massenzahl" $M_{\min}$ oder der "Molmassenanfang", das "Häufigkeitsmaximum" M_S oder der "Spektrenschwerpunkt" und die "maximale Massenzahl" $M_{\max}$ oder das "Molmassenende" angegeben werden.

Um den Aufwand bei der Auswertung des Spektrums so gering wie möglich zu halten, kann zur Ermittlung von Q_F auf eine Linearisierung der Massenskala verzichtet werden. Allerdings bringt die Auswertung massenzahllinearer Spektren eine wesentliche Steigerung der Ansprechbarkeit der standardisierten Verteilungsquotienten, die dann allerdings wieder nur untereinander und nicht mit solchen aus nichtlinearisierten Spektren verglichen werden können.

Die alleinige Angabe des Quotienten Q_F , evtl. noch ergänzt durch $M_{\min}$, M_S und $M_{\max}$, charakterisiert mittels einer Größe die Molmassenverteilung in komplexen Vielstoffgemischen eindeutig, wobei solche mit vorwiegend niedermolekularem Anteil niedrige und solche mit vorwiegend hochmolekularem Anteil hohe Werte für Q_F besitzen, gleiche M_G vorausgesetzt.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, zur Erhöhung der Aussagekraft den Flächenquotienten Q_F als Funktion der Verdampfungstemperatur T_V im Massenspektroskop anzugeben. Es wird dadurch im Prinzip eine hochempfindliche Vakuumsiedeanalyse simuliert und die "Fraktionen" werden durch Angabe des Verteilungsquotienten charakterisiert. Mit dieser Verfahrensweise können einerseits Unterschiede in der Molmassenverteilung vergleichbarer Vielstoffgemische noch deutlicher hervorgehoben werden als mit dem Q_F -Wert des Untersuchungsproduktes selbst, und andererseits können Inhomogenitäten in der Molmassenverteilung der Untersuchungsprodukte mit einer Empfindlichkeit aufgedeckt werden, wie es mit keinem bisher bekannten Verfahren möglich ist.

Ausführungsbeispiel:

Es sollen die strukturellen Ursachen des unterschiedlichen Hydrierungsverhaltens zweier Vakuumdestillate unter gleichen technologischen Bedingungen ermittelt werden. Die konventionellen Kenndaten, wie Dichte, Viskosität und mittlere Molmasse, und auch die spektrometrisch ermittelte Strukturgruppenzusammensetzung beider Untersuchungsprodukte wiesen keine signifikanten Unterschiede auf. Mit Hilfe eines Elektronenanlagerungs-Massenspektrographen werden nach dem bekannten Verfahren der photographischen Akkumulation repräsentative Spektren aufgenommen und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgewertet. Als Grenzmassenzahl zwischen niedrig- und hochmolekularem Bereich wird bei beiden Proben $M_G = 310$ gewählt. Es wird für das gut hydrierbare Erdölvakuumdestillat EVD I ein Q_F -Wert von 0,91 und für das schlecht hydrierbare EVD II ein solcher von 1,36 gefunden. Vergleichsproben mit bekanntem Hydrierverhalten brachten analoge Ergebnisse.

Zusätzlich werden von beiden Untersuchungsprodukten die Elektronenanlagerungs - Massenspektren für jeweils 18 linear gesteigerte Verdampfungstemperaturen T_V zwischen 50 und 350°C unter Gerätebedingungen aufgenommen. Von allen Spektren werden die Q_F -Werte ermittelt. Beim Auftragen von Q_F gegen T_V ergeben sich bei beiden Erdölvakuumdestillaten deutlich strukturierte Kurven, wobei EVD I nur 2 relativ eng benachbarte Maxima bei mittleren Verdampfungstemperaturen, EVD II dagegen 3 Maxima aufweist, von denen das erste im niedrigen, das zweite im mittleren und das dritte in einem so hohen T_V -Bereich auftritt, bei dem EVD I bereits vollständig verdampft ist. Durch diese Verfahrensweise wird deutlich, daß die gut hydrierbare Probe im Verhältnis zur schlecht hydrierbaren eine engere Molmassenverteilung mit dem Schwerpunkt im niedrigen Massenbereich aufweist und außerdem wesentlich homogener zusammengesetzt ist, womit die bessere Hydrierbarkeit begründet wird. Bei der Übertragung dieser Erkenntnisse auf andere Erdölvakuumdestillate kann also durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Einsatz ungeeigneter Produkte von vornherein verhindert werden.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

Pkt. 1 Verfahren zur Charakterisierung komplexer Vielstoffgemische, beispielsweise Erdölvakuumdestillate, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß unter Anwendung der an sich bekannten Molekülmassenspektroskopie der Inhalt des Massenspektrums innerhalb der Grundlinie und der Umhüllenden zwischen dem Peak mit der niedrigsten und dem mit der höchsten Massenzahl gebildeten Fläche in üblicher Weise bestimmt und die Fläche bei einer Grenzmassenzahl M_G , die bei gleichgearteten Untersuchungsprodukten jeweils gleich sein muß, geteilt wird, wobei M_G so gewählt wird, daß beide erhaltenen Flächen annähernd gleich sind, beispielsweise bei Erdölvakuumdestillaten ist $M_G=310$, und daß ein Quotient Q_F aus den Flächen des hochmolekularen Anteils F_H bzw. des niedermolekularen Anteils F_N gebildet wird und der Quotient Q_F bei gleichgearteten Untersuchungsprodukten als Maßzahl für die Molmassenverteilung eingesetzt wird, die als Kenngröße beispielsweise für die Hydrierbarkeit von Erdölvakuumdestillaten in der Form angewendet wird, daß Q_F -Werte unter 1 gute und Q_F -Werte über 1 schlechte Hydrierbarkeit kennzeichnen.

Pkt. 2 Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß ein Quotient Q_F aus Molekülmassenspektren mit nichtlinearisierter oder linearisierter, für geringe Unterschiede in der Molmassenverteilung vorzugsweise mit linearisierter, Massenskala und aus durch photographische Akkumulation erhaltenen Spektren ermittelt wird.