

UNTERSUCHUNGEN ÜBER HETEROVERBINDUNGEN DES ERDÖLS*

Von

H. W. PRINZLER

Institut für Petrolchemie und organische Zwischenprodukte, Technische Hochschule für
Chemie »Carl Schorlemmer«, Merseburg, DDR

(Eingegangen am 1. November 1967)

Einleitung

Von den im Erdöl enthaltenen Heteroverbindungen haben die des Schwefels auf Grund ihrer hervorstechenden Eigenschaften schon seit langem das Interesse der Mineralölchemiker erregt. Bereits Ende des vergangenen Jahrhunderts konnte MABERY in den USA aus Ohio-Ölen erstmalig Einzelindividuen isolieren und identifizieren. Auf seine Arbeiten geht der älteste, auf eine selektive Umwandlung der im Benzin enthaltenen Mercaptane zielende Raffinationsprozeß, das »Doctor-Verfahren«, zurück. Die vor etwa 45 Jahren sich anbahnende Entwicklung der modernen Erdöltechnologie, durch ein rasches Vordringen katalytischer Raffinations- und Veredelungsprozesse gekennzeichnet, befruchtete nachhaltig die wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der nativen Schwefelverbindungen, wobei vor allem BIRCH in England wichtige Pionierarbeit leistete. Einen weiteren Anstoß, sich intensiv mit diesen unerwünschten Begleitstoffen des Erdöls zu befassen, gab schließlich die etwa seit dem Ende der dreißiger Jahre in der gesamten Welt zunehmende Förderung schwefelhaltiger Rohöle. So entstanden in den USA im Rahmen der API-Projekte und in der UdSSR, hier ausgelöst durch die Entdeckung der riesigen Vorkommen schwefelreicher Erdöle im Wolga-Ural-Gebiet, große Forschungszentren, die unter Einsatz der gleichfalls in diesem Zeitraum entwickelten modernen analytischen Technik sich mit der vielfältigen Problematik der organischen Schwefelverbindungen des Erdöls befassen.

Im Gegensatz hierzu wurden erst relativ spät, vor knapp zwanzig Jahren, in diese Arbeiten über die Heteroverbindungen des Erdöls auch die des Stickstoffs einbezogen, nachdem man erkannt hatte, daß auch sie in zumeist störender Weise in den Ablauf katalytischer Raffinerieoperationen eingreifen oder aber das Qualitätsverhalten der Endprodukte negativ beeinflussen. Erschwerend auf die Bearbeitung dieser Fragen wirkte sich der gegenüber dem Schwefel um etwa eine Größenordnung geringere Stickstoffgehalt der meisten Erdöle aus.

* Vortrag, gehalten am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest am 27. Oktober 1967.

1. Schwefelverbindungen des Erdöls

Der Schwefel tritt im Erdöl ausschließlich in seiner bivalenten Form auf und zwar im wesentlichen in Verbindungen, wie sie durch Abb. 1 charakterisiert werden können. Letzten Endes spiegeln sich hierin die Bedingungen der Erdölgeneese wider, die nach den heutigen Erkenntnissen anaerob, also unter Ausschluß von Sauerstoff vor sich ging. Dabei ist der Schwefel, den wir heute im Erdöl finden, mit Sicherheit zum weitaus überwiegenden Teil allochthoner Herkunft, d. h. er entstammt kaum der Erdölmuttersubstanz selbst, sondern fast ausschließlich dem Milieu, in dem sich die Erdölbildung

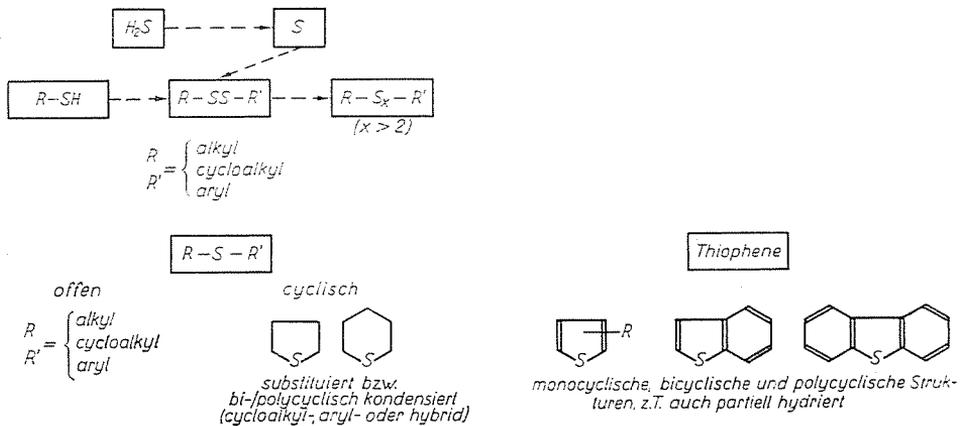


Abb. 1

vollzog. Durch bakterielle oder auch abiotisch ausgelöste Prozesse wurden die im Meerwasser enthaltenen Sulfate zu Schwefelwasserstoff reduziert, der entweder unmittelbar oder mittelbar, d. h. nach einer durch gelösten Sauerstoff bewirkten Oxydation zu Schwefel, mit den Kohlenstoffverbindungen des erdölbildenden Substrates unter Bildung schwefelorganischer Verbindungen reagierte [1]. Auch ein teilweiser Austausch von Sauerstoff oder Stickstoff in der ursprünglichen Muttersubstanz durch Schwefel erscheint nach Untersuchungen sowjetischer Autoren als denkbar, wodurch sich gleichzeitig der relativ niedrige Gehalt der Erdöle an Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen erklären läßt.

Wir haben in einigen experimentellen Untersuchungen die Vorstellungen von der Entstehung der Schwefelverbindungen im Erdöl als Ergebnis der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Kohlenwasserstoffen zu erhärten versucht [2, 3]. Hiernach reagiert Schwefel mit Paraffinkohlenwasserstoffen nach einem Radikalmechanismus (Abb. 2) unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Disulfiden und Thioäthern; bei höheren Temperaturen können Thiophen-

homologe entstehen. Wie wir ferner feststellen konnten, tritt bei dieser Reaktion schon unter recht milden Bedingungen in gewissem Umfang auch eine Oligomerisierung der Kohlenwasserstoffradikale unter Bildung höhermolekularer schwefelhaltiger Verbindungen ein. So fanden wir z. B. bei Modellverbindungen mit Cetan als Reaktionsprodukte nicht nur die erwarteten Cetylsulfide bzw. -disulfide, sondern auch in deutlich nachweisbaren Mengen Verbindungen vom Typus $C_{32}S \dots$ bzw. $C_{48}S \dots$. Dieser Befund stimmt mit den an schwefelreichen Erdölen gemachten Beobachtungen überein, wonach diese stets einen hohen Gehalt an hochmolekularen, schwefelhaltigen Rückstandsprodukten aufweisen; sie dürfte auch im Hinblick auf die Möglichkeit der Gum-Bildung

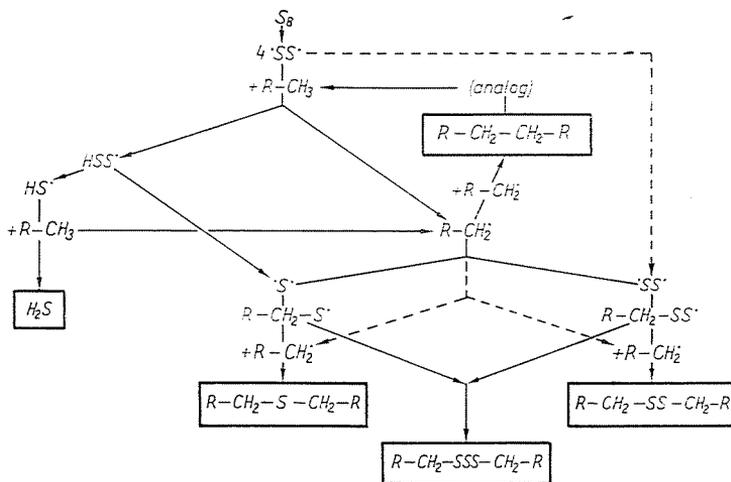


Abb. 2

in schwefelwasserstoffhaltigen, dem Luftzutritt ausgesetzten Hydorraffinaten interessant sein.

Der analytische Nachweis der oben genannten Oligomeren gelang uns mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, die, wie wir erstmalig in einer Reihe von Arbeiten zeigen konnten [4—7], zur Identifizierung modellmäßiger und nativer Schwefelverbindungen hervorragend geeignet ist.

Der im Erdöl enthaltene Schwefel ist in der Regel durchaus nicht gleichmäßig über den gesamten Siedebereich des Öles verteilt, sondern nimmt mit steigender Siedelage der Fraktionen zu, so daß im allgem. die leichten straight-run-Destillate einen niedrigen, die Rückstandsprodukte dagegen den höchsten Schwefelgehalt aufweisen. Auch die Verteilung des Schwefels auf seine einzelnen Verbindungstypen ist bei der Mehrzahl der heute näher untersuchten Öle eine Funktion der Siedelage der betrachteten Erdölfraktion. Während in den Produkten etwa des Benzinbereiches Mercaptane dominieren, treten mit steigender Siedelage immer stärker sulfidische und Thiophenstruk-

turen hervor. Es liegt somit, wenn sowohl die quantitative als auch die qualitative Verteilung des Schwefels berücksichtigt wird, der weitaus größte Teil der im Erdöl enthaltenen Schwefelverbindungen in Form von Thioäthern oder, zumeist kondensierten, Thiophenabkömmlingen vor. Dieser Umstand ist von weittragender Bedeutung für die gesamte auf dem Gebiet der Schwefelverbindungen des Erdöls betriebene wissenschaftliche Forschung und umreißt zugleich deren grundsätzliche Problematik, die letzten Endes im chemischen Charakter der hier zu betrachtenden Schwefelverbindungen begründet liegt.

Es ist eine triviale Feststellung, daß jegliche analytische Differenzierung sowohl bestimmter Verbindungsgruppen als auch definierter Einzelindividuen das Vorhandensein eindeutiger Differenzierungsmerkmale bei den zu untersuchenden Verbindungen voraussetzt. Diese Voraussetzung ist bei den Schwefelverbindungen des Erdöls recht unterschiedlich erfüllt.

Im Falle der *Mercaptane* kann die ihnen charakteristische Sulfhydrylgruppe sowohl zu ihrer quantitativen Bestimmung als auch zu ihrer präparativen Abtrennung aus Kohlenwasserstoffölen ohne grundsätzliche Schwierigkeiten herangezogen werden.

Für die quantitative Bestimmung hat sich die potentiometrische Titration mittels Silbernitrat in der von HAMMERICH und GONDERMANN [8] abgewandelten Form auch im ppm-Bereich gut bewährt. Nach unseren Untersuchungen lassen sich auf diese Weise noch Mercaptangehalte von etwa $5 \cdot 10^{-4} \%$ mit hinreichender Genauigkeit bestimmen, wobei auch Mercaptane mit einer Kettenlänge bis zu C_{20} noch quantitativ erfaßt werden. Olefine und Aromaten stören die Bestimmung nicht.

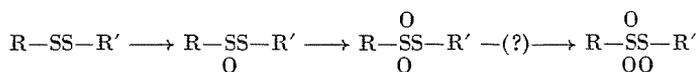
Auch die Individualanalyse der Mercaptane stößt kaum auf grundsätzliche Schwierigkeiten. Die einer Identifizierung von Einzelindividuen z. B. im Benzin- oder Kerosinsiedebereich notwendigerweise vorzuschickende präparative Abtrennung oder Anreicherung der Mercaptane ist auch bei sehr niedrigen Mercaptangehalten durch erschöpfendes mehrfaches Extrahieren des Kohlenwasserstofföles mittels konzentrierter wäßrig-methanolischer Kalilauge möglich [9, 10]. Man muß hierbei gegebenenfalls unter Ausschluß von Sauerstoff arbeiten, um eine Oxydation der Mercaptane zu Disulfiden zu verhindern.

Für die Identifizierung selbst fanden wir die Gas-Chromatographie oder auch die Dünnschicht-Chromatographie der aus dem Mercaptangemisch durch Umsatz mit 2,4-Dinitrochlorbenzol gewonnenen 2,4-Dinitrophenylthioäther geeignet [11]. In diesem Zusammenhang konnten wir bei der Untersuchung des Schwerbenzins aus dem Romaschkino-Erdöl, das einen Mercaptanschwefelgehalt von nur 0,014% aufweist, nicht nur eine größere Zahl von Einzelindividuen identifizieren, sondern auch eine bereits früher von amerikanischen Autoren [12] gemachte Beobachtung bestätigen, wonach die Verteilung der primären n-Alkylthiole im Erdöl ein charakteristisches Alternieren zwischen

gerad- und ungeradzahligen Ketten zeigt. Dieses Phänomen ist zweifellos auf Faktoren zurückzuführen, die bereits bei der Erdölbildung selbst wirksam wurden.

Disulfide, den Mercaptanen genetisch nahe verwandt, können nach ihrer Reduktion zu Mercaptanen analog diesen quantitativ bestimmt werden. Ihre unmittelbare Identifizierung ist zwar grundsätzlich z. B. durch Dünnschicht-Chromatographie möglich [13], setzt jedoch ihre Abtrennung bzw. Anreicherung aus dem Kohlenwasserstofföl voraus, die nur schwierig zu bewerkstelligen ist. Denkbar wäre eine solche durch partielle Oxydation zum Monosulfoxid mit anschließender chromatographischer Zerlegung des Reaktionsgemisches, wie dies z. B. bei den Thioäthern gehandhabt wird. Allerdings dürften bei der Untersuchung nativer Gemische hierbei die stets gleichfalls vorhandenen Thioäther stören. Eine unmittelbare chromatographische Anreicherung von Disulfiden aus Kohlenwasserstoffgemischen ist nicht möglich [14]. Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß auf Grund dieser Schwierigkeiten bis heute kaum Disulfide in nativen Kohlenwasserstoffölen identifiziert wurden.

Bei der Untersuchung des Oxydationsverhaltens von Di- und auch Trisulfiden konnten wir feststellen, daß in Abhängigkeit von der Konzentration des Oxydans und der Reaktionszeit zunächst nur ein Schwefelatom unter Bildung des Sulfoxids bzw. des Sulfons oxydiert wird [15]:



Ein Di- oder Trisulfoxid entsteht demnach auf diesem Wege nicht. Die von BARONI [16] bei der Oxydation von Trisulfiden beobachtete Bildung von Trisulfoxiden bzw. -sulfonen konnten wir nicht bestätigen. Bei der weiteren Oxydation von Trisulfiden fanden wir hingegen im Reaktionsgemisch neben Oxydationsprodukten des analogen Disulfids Alkylschwefelsäure, elementaren Schwefel und Schwefelsäure [15], so daß ein Bruch der S—S-Kette unter gleichzeitiger Eliminierung von Schwefel angenommen werden muß.

Wenn auch die Mercaptane und in gewissem Umfang die Disulfide einer quantitativen und qualitativen Untersuchung relativ leicht zugänglich sind, so muß doch daran erinnert werden, daß damit nur ein sehr geringer Anteil der im Erdöl enthaltenen nativen Schwefelverbindungen erfaßbar ist, da, wie bereits bemerkt, Thioäther und kondensierte Thiophenstrukturen den Hauptanteil dieser Verbindungen darstellen. Hier liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter, und es darf vorweggenommen werden, daß unsere Kenntnisse über diese Erdölinhaltsstoffe auch heute noch recht lückenhaft sind.

Die analytische Bestimmung der Thioäther in Erdölprodukten basiert im Prinzip auf ihrer maßanalytischen Oxydation zum Sulfoxid, wobei vorzugsweise Kaliumjodat als Oxydans Verwendung findet. Auf Grund der Schwierig-

keiten, die wir bei der Anwendung dieser Methode auf native Gemische oder Modellverbindungen immer wieder beobachteten, haben wir die Oxydation der Thioäther in einer Reihe von Arbeiten näher untersucht. Ohne auf Einzelheiten eingehen zu wollen, die bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurden [17], sei hier festgestellt, daß die Meßergebnisse in hohem Maße vom Charakter der beiden am Schwefelatom befindlichen Kohlenwasserstoffreste beeinflußt werden. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei zweifellos die durch die Liganden am Schwefel bewirkte mehr oder minder starke Delokalisierung der beiden freien, in die Oxydationsreaktion eingreifenden Elektronenpaare und die dadurch bewirkte recht unterschiedliche Reaktivität des Schwefelatoms, die in der Reihenfolge Thiacyclen > Dialkylsulfid > Alkyl-arylsulfid > Diarylsulfid deutlich abnimmt. Als Grenzstruktur darf das Dibenzothioaphen angenommen werden. Für diese Tatsache sprechen auch die Ergebnisse unserer Messungen an EDA-Komplexen zwischen definierten Thioäthern unterschiedlichen Strukturtyps und einer Reihe von Acceptoren, die hiermit völlig parallel laufen [18, 19].

Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß sowohl die heute allgemein übliche oxydimetrische Bestimmung der Thioäther als auch das häufig hierzu herangezogene Komplexbildungsvermögen nur mit Einschränkungen und mit Rücksicht auf die in nativen Produkten zu erwartenden unterschiedlichen Strukturtypen, unter Begrenzung etwa auf den Benzinsiedebereich verläßliche Werte ergeben. Für höhersiedende Fraktionen besitzen die Meßergebnisse eher die Bedeutung einer konventionellen Kennzahl.

Auch die Individualanalyse der Thioäther stößt im allgem. auf Schwierigkeiten, die mit steigender Siedelage infolge der rasch zunehmenden strukturellen Variationsmöglichkeiten naturgemäß immer größer werden. Zwar lassen sich die in den niederen Erdölfraktionen bis etwa 180 °C enthaltenen Sulfide noch relativ gut und in fast quantitativer Ausbeute z. B. durch Quecksilber-II-chlorid oder -acetat unter Komplexbildung abtrennen. Die Methode versagt jedoch bei höhersiedenden Fraktionen.

Allerdings gibt es auch hier noch gewisse Möglichkeiten, durch Kombination verschiedener geeigneter Reaktionen zumindest einige Schlüsse auf den grundsätzlichen Bau der höheren Thioäther zu ziehen.

Unter Ausnutzung der oben dargelegten unterschiedlichen Reaktivität von Sulfiden charakteristischer Strukturtypen ist es möglich, durch eine nur partiell durchgeführte Oxydation eine gewisse Fraktionierung nach dominierenden Strukturen zu erzielen. Die hierbei entstehenden Sulfoxide lassen sich auf chromatographischem Wege von den Begleitverbindungen — Kohlenwasserstoffe, nicht oxydierte Sulfide, sonstige Schwefelverbindungen usw. — in relativ hoher Reinheit abtrennen. Anschließend kann das hierbei mit den Kohlenwasserstoffen ausgetragene, noch nicht oxydierte Sulfidgemisch sodann in einem zweiten Schritt erneut partiell oxydiert werden usw.

Es ergeben sich somit Möglichkeiten einer nach der Reaktivität, d. h. dem grundsätzlichen Strukturtyp geordneten fraktionierten Oxydation von Sulfidgemischen [20]. Dabei können die in jeder Stufe gewonnenen Sulfoxidgemische einzeln näher auf ihre grundsätzliche Struktur untersucht werden, ohne daß beigemengte Fremdverbindungen das Ergebnis wesentlich beeinflussen.

Für die Aufarbeitung derartiger Sulfoxidgemische haben wir bisher eine Reihe von Möglichkeiten näher geprüft, auf die hier jedoch nicht im Einzelnen eingegangen werden soll. So erscheint beispielsweise die Dünnschicht-

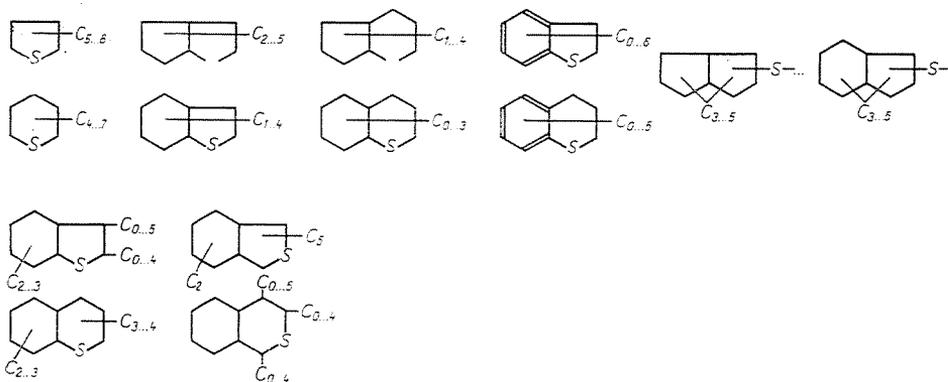


Abb. 3

Chromatographie [4, 5, 6, 7] für diesen Zweck in einigem Umfang recht geeignet, soweit sie eine Unterscheidung spezieller Strukturtypen ermöglicht. Wir halten es jedoch für zweckmäßiger hierfür die schon seit langem übliche Reduktion der Sulfoxide mittels Raney-Nickel heranzuziehen. Hierbei wird die Sulfoxid-Gruppe hydrierend eliminiert, wobei die am Schwefelatom haftenden Liganden in die analogen Kohlenwasserstoffe überführt werden, ohne daß bei Einhaltung geeigneter Arbeitsbedingungen [21] Isomerisierungs- oder andere, die ursprüngliche Struktur wesentlich verändernde Nebenreaktionen in nennenswertem Umfang eintreten. Aus dem Charakter der resultierenden Kohlenwasserstoffe lassen sich schließlich in Kombination mit weiteren Daten (z. B. der Siedelage und sonstigen physikalischen Eigenschaften des Einsatzproduktes) gewisse Schlüsse auf den Bau der ursprünglichen Sulfide ziehen.

Wir konnten auf diesem Wege einen Teil der in der Petroleum- und Kerosinfraktion des Romaschkino-Erdöls enthaltenen sulfidischen Verbindungen strukturell näher beschreiben (Abb. 3), wobei wir fast ausschließlich Thiacyclen fanden [21, 22]. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen sowjetischer Autoren [23]. Auch auf sehr hoch siedende Rückstandsfractionen und ähnliche Produkte ist die Methode anwendbar; allerdings sind

hier nur noch statistische Aussagen über den Charakter der Sulfide etwa im Sinne der n-d-M-Analyse möglich.

Schließlich erlaubt die hier vorgetragene Methode bei geeigneter Kombination der durchschnittlichen Molekulargewichte der Sulfoxide und der daraus gewonnenen Kohlenwasserstoffe eine überschlägliche Berechnung des Anteils thiacyclischer Strukturen an der Gesamtmenge der Sulfide gemäß

$$z = \frac{2 K_w}{S_x - 46} - 1,$$

wobei K_w bzw. S_x die durchschnittlichen Molekulargewichte der Kohlenwasserstoffe bzw. der Sulfoxidgemische bedeuten. Der Wert für z , den wir als Cyclicitätsgrad definiert haben, ist für reine Thiacyclengemische = 1, für solche, die ausschließlich offene Sulfidstrukturen vom Typ $R-S-R'$ darstellen, = 0. Die Anwendung dieser Berechnung auf die von uns bei der Untersuchung eines Rohöles von KIRKUK gefundenen Werte ergab eine bemerkenswerte Übereinstimmung in der Verteilung von Thiacyclen und Cycloparaffinen über einen breiten Siedebereich [24].

Noch schwieriger als die Sulfide sind die im Erdöl enthaltenen kondensierten *Thiophenstrukturen* einer unmittelbaren Untersuchung zugänglich. Im Gegensatz zu den niederen Homologen des *Thiophens*, die jedoch im Erdöl und seinen Primärdestillaten praktisch nicht vorkommen, sind sie der bekannten, zu gut kristallisierenden Verbindungen führenden Reaktion mit Quecksilber-II-salzen nicht fähig. Auch auf chromatographischen Wege, einer häufig genutzten Möglichkeit der Anreicherung von Schwefelverbindungen aus Kohlenwasserstoffgemischen, können sie nur schwierig, wenn überhaupt, von den ihnen analogen Aromaten getrennt werden. Ebenso versagen hier auch extraktive Verfahren.

Neuerdings scheint sich jedoch in einer von MARTIN und GRANT [25] beschriebenen Methode eine Möglichkeit zur Differenzierung von Thiophenstrukturen in Kohlenwasserstoffölen anzubieten. Das Verfahren beruht auf einer Kombination der Reaktions-Gas-Chromatographie und der coulometrischen SO_2 -Bestimmung und erlaubt eine Unterscheidung ein- und mehrkerniger, benzokondensierter Thiophene, wobei die gegenüber den übrigen Schwefelverbindungen hohe thermodynamische Stabilität des Thiophens und seiner Benzologen ausgenutzt wird.

Im Gegensatz hierzu können bekanntlich die mono- bis trisubstituierten Alkylhomologen des Thiophens in relativ einfacher Weise aus Kohlenwasserstoffölen, z. B. Krackbenzinen oder Schwel-Leichtölen, entweder durch Extraktion mit wäßriger Quecksilber-II-acetatlösung unter Bildung wasserlöslicher oder mit Quecksilber-II-chlorid als kristalline Verbindungen abgetrennt werden. Den störenden Einfluß der in diesen Produkten gleichfalls enthaltenen Ole-

fine kann man durch eine chromatographische Vorzerlegung des zu untersuchenden Produktes weitgehend ausschalten. Wir konnten auf diese Weise eine große Zahl mono-, di- und trisubstituierter Alkylthiophene in einem mittel-deutschen Schwelbenzin identifizieren und z. T. auch quantitativ bestimmen [26, 27].

2. Stickstoffverbindungen des Erdöls

Im Widerspruch zu der biogenen Herkunft des Erdöls, dessen Mutter-substanz ursprünglich einen beachtlichen Anteil an Aminosäuren enthielt, steht der im allgem. sehr niedrige Stickstoffgehalt der meisten uns heute

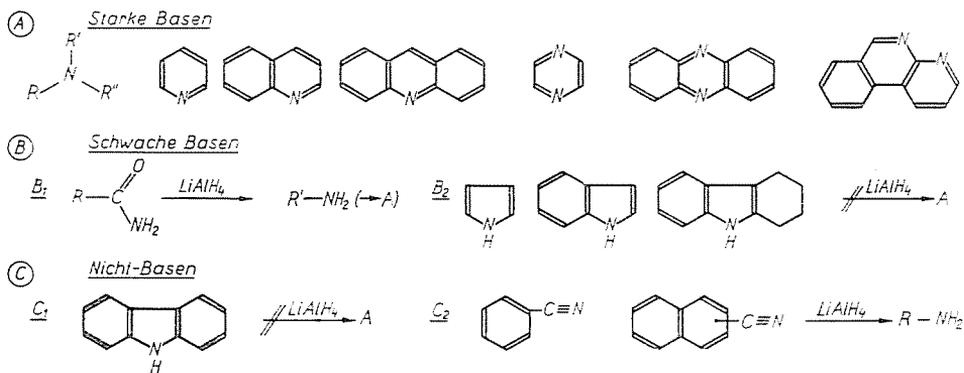


Abb. 4

bekanntem Rohöl. Er beträgt z. B. beim Erdöl von Romaschkino nur etwa 0,15% und überschreitet auch bei Rohölen anderer Provenienz nur selten die Grenze von 0,5%. Man darf daher wohl annehmen, daß im Zuge der Erdöl-genese die in der Muttersubstanz enthaltenen Stickstoffverbindungen zum überwiegenden Teil abgebaut wurden; die im Öl verbleibenden Verbindungen erlitten zudem durch Sekundärreaktionen teilweise erhebliche strukturelle Veränderungen. Wir neigen zu der Auffassung, daß der heute im Erdöl anzu-treffende Stickstoff im Gegensatz zum Schwefel, der, wie eingangs dargelegt wurde, allochthoner Herkunft ist, autochthoner Natur ist.

Wissenschaftliche Arbeiten zur Erforschung der nativen Stickstoffver-bindungen haben erst relativ spät eingesetzt. Die Gründe hierfür mögen in dem soeben erwähnten sehr niedrigen Stickstoffgehalt der Öle liegen, der die Erkennung der negativen Eigenschaften der meisten dieser Verbindungen erschwerte.

Die Untersuchungen beschränkten sich vorerst auf die verhältnismäßig leicht zugänglichen Stickstoffbasen, von denen viele als Pyridin- oder Chinolin-homologe identifiziert werden konnten [28]. Erst vor etwa zehn Jahren sind

nunmehr auch nichtbasische Stickstoffverbindungen in diese Arbeiten einbezogen worden.

Es hat sich vom Standpunkt der Praxis als zweckmäßig und notwendig erwiesen, die grobe Einteilung in Basen und Nichtbasen stärker zu differenzieren. So unterscheiden OKUNO und Mitarb. [29] vier Typen von Stickstoffverbindungen abgestufter Basizität. Allerdings ist diese Unterteilung in Bereichen höherer Molekulargewichte infolge von Substituenteneinflüssen usw. nicht mehr streng gültig. Als weiteres Differenzierungsmerkmal wird das Verhalten gegenüber LiAlH_4 herangezogen (vergl. Abb. 4). Dank der heute zur Verfügung stehenden hochentwickelten Analysetechnik konnten fast alle der hier aufgeführten Verbindungstypen in straight-run-Destillaten bzw. Krackprodukten nachgewiesen werden.

Die Aufgabenstellung unserer eigenen, 1966 begonnenen Arbeiten über Stickstoffverbindungen des Erdöls [30, 31, 32, 33] diente vorerst unmittelbar betrieblichen Interessen. Es interessierten uns hierbei vorzugsweise die folgenden Probleme:

Gesamtstickstoffbestimmung im ppm-Bereich

Bestimmung und Identifizierung starker Basen

Abtrennung und Nachweis bzw. Identifizierung schwach- bzw. nicht-basischer Verbindungen vorzugsweise vom Typ des Indols und des Carbazols bzw. Tetrahydrocarbazols.

Die zunächst an Modellverbindungen erzielten Ergebnisse wurden auf die Untersuchung einer straight-run- bzw. hydroraffinierten DK-Fraktion des Romaschkino-Erdöls übertragen.

Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes

Die neueren Bestimmungsmethoden für den Gesamtstickstoffgehalt von Erdöl und Erdölprodukten basieren auf den klassischen Verfahren nach KJELDAHL, TER MEULEN und DUMAS. Wir entschieden uns für die von GOUVERNEUR [34] vorgeschlagene modifizierte KJELDAHL-Methode, die auch Pyridine, Chinoline, Indole und Carbazole zu erfassen gestattet.

Die Probe wird hierbei zunächst über Bimsstein, der mit konz. Schwefelsäure imprägniert ist, perkoliert und der Bimsstein sodann nach KJELDAHL mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat in Gegenwart eines Katalysators, der HgO , CuSO_4 und Selen enthält, bei Temperaturen zwischen 380—390 °C aufgeschlossen. Die Aufarbeitung des Aufschlusses und die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks erfolgt in bekannter Weise. Besonderer Wert muß auf die Verwendung N-freier Reagentien gelegt werden, um den Blindwert der Bestimmung so gering wie möglich zu halten. Durch geeignete Vorbehandlung der verwendeten Chemikalien gelang es uns, den Blindwert je Bestimmung auf etwa 1,5 ppm N herabzudrücken [30, 33].

Die größten Abweichungen zwischen theoretischem und gefundenem Stickstoffgehalt traten nach unseren Modelluntersuchungen bei Chinolin-homologen auf (s. Tab. 1 [30]). Sie konnten jedoch durch Vergrößerung der Katalysatormenge und Erhöhung der Aufschlußdauer auf 4 bis 5 Stunden wesentlich herabgesetzt werden. Bei der Überprüfung der Methode an einer

Tabelle 1
N-Bestimmung in Testsubstanzen [30]

Verbindung	Einwaage mg N	Gefunden mg N	Abweichung %
Chinolin	4,75	3,23	-32
	4,75	3,46	-27
	4,75	4,56*	-4
Indol	2,39	2,41	+1
	2,39	2,42	+1,2
1.2.3.4-Tetra-hydrocarbazol	2,05	2,03	-1
	2,05	2,05	± 0

* nach Erhöhung der Aufschlußdauer

DK-Fraktion (Romaschkino) mit einem N-Gehalt von 160 ppm ergab sich ein mittlerer Fehler von etwa 2%. Die Grenze der Bestimmung liegt bei etwa 5 ppm.

Gruppen- und Individualanalyse

Von den potentiell in Kohlenwasserstoffölen enthaltenen Stickstoffverbindungen sind die Amine einer analytischen Untersuchung am leichtesten zugänglich. Bei geeigneter Arbeitsweise können hierbei auch primäre, sekundäre und tertiäre Amine nebeneinander bestimmt werden [31]. Durch Zugabe von Phthalsäureanhydrid zu der zu untersuchenden Probe werden die primären Amine in Phthalimine überführt, so daß bei der Titration mit HClO_4 nur sekundäre und tertiäre Amine erfaßt werden. In ähnlicher Weise setzt man in einer weiteren Probe die primären und sekundären Amine mittels Acetanhydrid in die entsprechenden Acetamide um, titriert somit nur die tertiären Amine. Ein eventueller Wassergehalt der Probe ist hierbei zu berücksichtigen. Aus den Ergebnissen läßt sich unter Einbeziehung des Gesamtamingehaltes, der durch Titration der in Eisessig/Chlorbenzol gelösten Probe mit HClO_4 bestimmt wird, der Gehalt an primären, sekundären und tertiären Amine rechnerisch ermitteln. Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß in der von uns untersuchten DK-Fraktion ausschließlich tertiäre Amine, die als Chinolinhomologe identifiziert werden konnten, gefunden wurden [31].

Von Interesse vor allem für die Untersuchung von Produkten der Hydro-raffination schien uns ferner die getrennte Bestimmung von Ammoniak und

niederen Aminen zu sein. Als brauchbares Prinzip haben sich hierbei die relativ hohen Partialdampfdrücke des Ammoniaks und der niederen Amine (bis etwa C₆) erwiesen, die eine restlose Austragung dieser Verbindungen aus höhersiedenden Kohlenwasserstoffölen mit Hilfe eines ammoniakfreien Stickstoff- oder Luftstromes ermöglichen [31]. Eine Trennung Ammoniak—Amin kann durch Waschen des Gasstromes mit einer alkalischen Aufschlammung von Quecksilberoxid* erfolgen, in der nur Ammoniak absorbiert wird. Die Amine werden in einer nachgeschalteten Vorlage in 0,1 N HCl aufgefangen, so daß eine getrennte Bestimmung beider Anteile basischer Stickstoffverbindungen möglich ist. Durch Aufarbeitung der salzsauren Waschlösung und Dünnschichtchromatographie der in die Dinitrobenzamide überführten Amine lassen sich Gruppen unterschiedlicher C-Kettenlänge unterscheiden und gegebenenfalls auch Einzelverbindungen identifizieren.

Bei der Übertragung dieser Methode auf ein Hydrierabgas konnten wir feststellen, daß von dem Gesamtgehalt an basischem Stickstoff 72,5% auf Ammoniak, der Rest auf niedere Amine entfiel, die dünn-schichtchromatographisch als Methyl- und n-Propylamin identifiziert wurden. Der Hydrierabstreifer selbst erwies sich als frei von basischen Stickstoffverbindungen [31].

Ähnlich der Verteilung des Schwefels ist auch die des Stickstoffs im Erdöl sowohl mengenmäßig als auch im Hinblick auf die jeweils dominierenden Verbindungstypen von der Siedelage der betrachteten Fraktion abhängig. So wächst auch hier mit steigender Siedetemperatur der Gesamtstickstoffgehalt unter gleichzeitigem Zurücktreten basischer zugunsten nicht-basischer Verbindungen.

Bei der von uns speziell untersuchten Romaschkinoer DK-Fraktion waren auf Grund des gegebenen Siedebereiches an basischen Stickstoffverbindungen Chinolinhomologe, an Nichtbasen in erster Linie Indole, Carbazole und Tetrahydrocarbazole zu erwarten. Unsere Bemühungen zur Identifizierung einzelner Verbindungen bzw. Verbindungstypen richteten sich demgemäß vornehmlich auf diese Stoffklassen.

Infolge der sehr geringen Konzentration der Stickstoffverbindungen in Erdölprodukten überhaupt ist eine vorherige Abtrennung oder Anreicherung unumgänglich. Sie ist im Falle der basischen Verbindungen, wie bereits erwähnt, relativ einfach durch Extraktion mit verdünnter Mineralsäure durchführbar, wenn auch mit steigender Molekülgröße eine starke Abnahme der Basizität zu erwarten ist.

In dem auf diesem Wege aus der Romaschkinoer DK-Fraktion gewonnenen Basenkonzentrat konnten wir durch Dünnschichtchromatographie der freien Basen Chinolin selbst sowie seine C₁- bis C₆-substituierten Homologen einschl. des Benzochinolins eindeutig nachweisen. Die relative Konzen-

* 80 g HgO, 100 mg NaOH und 100 mg Na₂CO₃ in 100 ml Wasser.

tration war nach visuellem Vergleich der Fleckengröße für die C₅-, C₆- und Benzochinoline etwa siebenmal größer als für die C₁- bis C₄-substituierten Chinoline [31].

Eine Anreicherung bzw. Abtrennung der mit Mineralsäure nicht extrahierbaren nichtbasischen Stickstoffverbindungen ist durch Kombination adsorptiver und extraktiver Operationen möglich (vergl. Abb. 5).

Durch Perkolation an Silikagel bzw. Chromatographie an Aluminiumoxid unter Elution mittels iso-Octan und Methanol gelingt zunächst eine wirk-

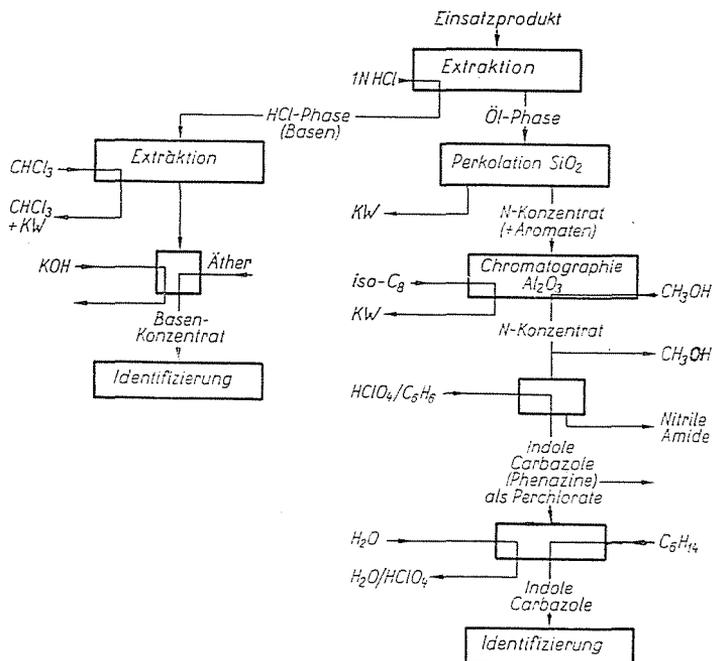


Abb. 5

same Anreicherung der nichtbasischen Verbindungen. Wie unsere Versuche zeigten [33], ist auf diese Weise eine Konzentrierung etwa noch im Produkt enthaltener typischer Basen nicht möglich, da diese zu einem großen Teil (ca. 60%) bereits mit den Kohlenwasserstoffen des iso-Octan-Eluates ausgetragen werden. Sie müssen daher bereits vor der Perkolation durch eine Säurebehandlung abgetrennt werden. Die Nicht-Basen hingegen konnten nahezu verlustlos (> 95%) im Methanol-Eluat der Säulenchromatographie wiedergefunden werden.

Im Zuge der weiteren Aufarbeitung des Konzentrates werden gegebenenfalls zunächst Phenole und Carbonsäuren durch Auswaschen mit verdünntem Alkali entfernt. Anschließend können die Indole und Carbazole entweder

unmittelbar durch Behandlung mit 72%-iger Perchlorsäure in Form ihrer Perchlorate abgetrennt werden, wobei Phenazine als unlösliche Verbindungen ausfallen, oder aber man führt eine noch weitere Konzentrierung durch Extraktion des Methanol-Eluates mittels Natriumaminoäthylat herbei. Indole, Carbazole usw. lösen sich hierbei in dem stark basischen Extraktionsmittel, dessen Reste allerdings nach der anschließenden Hydrolyse sorgfältig durch Wasser- und Benzolextraktion entfernt werden müssen, um nicht Fremdstickstoff in das Konzentrat zu verschleppen. Der gleichfalls hydrolysierte Perchlorsäureextrakt liefert beim Extrahieren mit Hexan ein Konzentrat an schwach- bzw. nichtbasischen Stickstoffverbindungen.

Bei der auf diesem Wege vorgenommenen Aufarbeitung einer DK-Fraktion des Romaschkino-Erdöls [32, 33] untersuchten wir die Konzentrate mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie. Auf Grund der an Modellsubstanzen ermittelten Rf-Werte und unter Ausnutzung der hier gültigen MARTIN-Beziehung ließen sich neben Carbazol selbst seine C₁- bis C₄-substituierten Homologen identifizieren. Auch hier konnten relative Konzentrationen durch visuellen Vergleich annähernd abgeschätzt werden (Carbazol = 1; C₁-Carb. = 2; C₂-Carb. = 7; C₃-Carb. = 6; C₄-Carb. = 4). Sie dürften, wie auch bei den bereits oben erwähnten Chinolin-Abkömmlingen, im wesentlichen durch die Siedelage des untersuchten Produktes bedingt sein und spiegeln zweifellos nicht die tatsächlichen, im Rohöl vorliegenden Konzentrationsverhältnisse wider.

Nicht nachgewiesen wurden Indole und Tetrahydrocarbazole sowie Phenazine.

3. Zusammenfassung

An Hand der Ergebnisse einer größeren Zahl am Institut für Petrochemie der Technischen Hochschule Chemie Merseburg durchgeführter Experimentaluntersuchungen werden einzelne Probleme der Analytik von schwefel- bzw. stickstoffhaltigen Heteroverbindungen des Erdöls dargelegt und erprobte Methoden sowohl zur Gruppen- und Individualanalyse sowie zur präparativen Abtrennung bzw. Anreicherung dieser Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen vorgetragen.

Literatur

1. PRINZLER, H. W., PAPE, D.: Erdöl Kohle **17**, 539—545 (1964)
2. KORN, J.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1965
3. KORN, J., PRINZLER, H. W.: Erdöl Kohle **19**, 651—654 (1966)
4. PRINZLER, H. W., PAPE, D., TEPPKE, M.: J. Chromatog. **19**, 375—381 (1965)
5. PRINZLER, H. W., PAPE, D., TAUCHMANN, H., TEPPKE, M., TZSCHARNKE, C.: Ropa a Uhlie **8** (16), 13—16 (1966)
6. PRINZLER, H. W., TAUCHMANN, H.: J. Chromatog. **29**, 142—150 (1967)
7. PRINZLER, H. W., TAUCHMANN, H., TZSCHARNKE, C.: J. Chromatog. **29**, 151—156 (1967)
8. HAMMERICH, T., GONDERMANN, H.: Erdöl Kohle **17**, 20—22 (1964)
9. PRINZLER, H. W., HÄNEL, R.: Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg **3**, 107—110 (1960/61); Chem. Techn. **13**, 439—442 (1961)
10. Inst. f. Petrochemie, THC Merseburg 1967 (unveröff.)
11. Inst. f. Petrochemie, THC Merseburg 1966 (unveröff.)

12. SMITH, H. M., DUNNING, H. N., RALL, H. T., BALL, J. S.: Preprint API Div. Refining, 24th Midyear Meeting, New York, 29. 5. 1959
13. Inst. f. Petrolchemie, THC Merseburg 1966 (unveröff.)
14. PRINZLER, H. W., OEHLER, R.: Chem. Techn. **15**, 31–33 (1963)
15. LÜDER, CH.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1967
16. BARONI, A.: Atti Acad. naz. Lincei (6) **II**, 905–9 (1938); LEVI, G. R., BARONI, A.: Atti Acad. naz. Lincei (6) **9**, 903 (1929)
17. PRINZLER, H. W., PAPE, D., WEHNERT, K., AUERSWALD, K.: Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg **8**, 201–204 (1966)
18. WITTIG, H. P.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1966
19. HINDEMITH, G.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1967
20. PRINZLER, H. W., PAPE, D.: Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg **8**, 205–209 (1966)
21. INDERJIT: Dissert. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1966
22. WIEGLEB, H.: Dissert. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1967
23. KARAUŁOWA, E. N., GALPERN, G. D., SMIRNOW, B. A.: Tetrahedron **18**, 115 (1962)
24. PENA-CUESTA, E.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1967
25. MARTIN, R. L., GRANT, J. A.: Analytic. Chem. **37**, 644–657 (1965)
26. WINGERTER, K. H.: Dissert. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1963; WINGERTER, K. H., PRINZLER, H. W.: Chem. Techn. **16**, 473–477 (1964)
27. RADTKE, H.: Dissert. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1965
28. LOCHTE, H. L., LITTMANN, M. M.: The petroleum acids and bases: London 1955
29. OKUNO, I., LATHAN, D. R., HAINES, W. E.: Analytic. Chem. **37**, 54 (1965)
30. ALTMANN, F.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1966
31. BERTHOLD, V.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1967
32. KRIPYLO, P.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1967
33. TECHRITZ, K.: Diplomarb. Techn. Hochsch. Chem. Merseburg, 1967
34. GOUVERNEUR, P.: Analytica chim. Acta **26**, 212 (1962)

Prof. Dr. rer. nat. habil. Heinz W. PRINZLER
DDR 42 Merseburg, Geusaer Straße