

ANALYSE VON KREOSOTÖL

M. POPL und M. KURAŠ

*Institut für synthetische Treibstoffe und Erdöl,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 14. Mai 1970

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoff-Anteils des Kreosotöls wurde massenspektrometrisch bestimmt. Im niedersiedenden Teil wurde mittels dieser Methode auch die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Basen und Phenole bestimmt, während die individuelle Analyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch erfolgte. Zur Zerlegung des Kreosotöls wurde neben der Destillation in Kombination mit der Extraktion der Phenole und stickstoffhaltigen Basen mit guten Ergebnissen auch die Adsorptionschromatographie angewendet.

Kreosotöl, das hauptsächlich als Imprägnierungsmittel für Holz gegen Witterungseinflüsse Verwendung findet, ist die zwischen 200–400°C destillierende Fraktion des Steinkohlenteers. Der Holzschutz von Kreosotöl beruht im wesentlichen auf der fungiziden Wirkung der hochsiedenden aromatischen Verbindungen, die den Hauptteil des Kreosotöls bilden. Die Analyse von Kreosotöl ist ein schwieriges Problem, da es neben Kohlenwasserstoffen auch sauerstoffhaltige, stickstoffhaltige und schwefelhaltige Verbindungen enthält. In der kommerziellen Praxis genügen zur Bewertung von Kreosotöl bloß einige technische Kennzahlen¹. Eine Übersicht der zu Analyse von Teerfraktionen angewandten klassischen Isolierungs- und Identifizierungsmethoden gaben kürzlich Franck und Collin². Sauerland und Zander³ beschrieben die Anwendung der Gaschromatographie, UV-Spektroskopie und Fluoreszenzanalyse bei der Analyse von Steinkohlenteerfraktionen. Ähnlich wurde die Gaschromatographie auch von Kabot und Etre⁴ zur Analyse von Steinkohlenteerfraktionen herangezogen. Schulz, Friedel und Sharkey⁵ analysierten Steinkohlenteer unter Anwendung der Massenspektrometrie, deren hauptsächlichster Vorteil in der möglichen Analyse auch der hochsiedenden Fraktionen besteht, deren gaschromatographische Analyse sehr schwierig ist.

In dieser Arbeit beschreiben wir die bei der massenspektrometrischen Analyse des Kohlenwasserstoff-Anteils, der Phenole und einiger stickstoffhaltiger Substanzen aus Kreosotöl erhalten Resultate. Beim Kohlenwasserstoff-Anteil wurde die massenspektrometrische Analyse durch die gaschromatographische Analyse ergänzt. Das analysierte Kreosotöl enthielt der Elementaranalyse nach neben aromatischen Koh-

lenwasserstoffen in kleiner Menge auch stickstoffhaltige, schwefelhaltige und sauerstoffhaltige Verbindungen. Für die massenspektrometrische und zum Teil auch für die gaschromatographische Analyse war die Gewinnung des Kohlenwasserstoff-Anteils in möglichst reiner Form wünschenswert.

Bei der massenspektrometrischen Analyse aromatischer Kohlenwasserstoffe (und anderer ungesättigter Verbindungen) wird vorteilhaft eine niedrigere Ionenenergie der Elektronen angewendet, da man so neben den einzelnen Gruppen auch die Verteilung der Stoffe nach dem Molekulargewicht (Anzahl der Kohlenstoffatome) bestimmen kann. Die massenspektrometrische Analyse aromatischer Kohlenwasserstoffgemische kann man aber bei kleiner Ionisierungsenergie unter Anwendung der üblichen Massenspektrometer mit einem Auflösungsvermögen um 1000 bloß dann ausführen, wenn sie nicht mehr als sieben Kohlenwasserstoffgruppen des Typs C_nH_{2n+z} enthalten. Die Molekül-Ionen der Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n+z} haben nämlich den gleichen nominellen m/e -Wert wie die Molekül-Ionen der Kohlenwasserstoffe des Typs $C_{n+1}H_{2(n+1)+(z-14)}$. Da Kreosotöl infolge seines breiten Destillationsintervalls einige Kohlenwasserstoffe dieses Typs enthält, muß man eine derartige Auftrennung des Kohlenwasserstoff-Anteils vornehmen, die die gegenseitige Überdeckung der beiden Typen im Spektrum ausschließt. Zur Entfernung der Nicht-Kohlenwasserstoffkomponenten und zur Auftrennung des Kohlenwasserstoff-Anteils wurden zwei verschiedene Verfahren untersucht, die destillative Trennung und die Adsorptionchromatographie.

EXPERIMENTELLER TEIL

Substanzen und Geräte

Kreosotöl. Das für die Analyse verwendete Kreosotöl war das Handelsprodukt der Urx-Werke in Ostrava, dessen qualitative Kennzahlen bekannt sind¹. Elementaranalyse: 91,64% C, 6,15% H, 1,15% N, 0,46% S. Sdp. 200—400°C.

Massenspektrometrische Analysen wurden im Massenspektrograph LKB 9000 (LKB Produkter AB, Stockholm) bei der Energie der ionisierenden Stoßelektronen 10 eV ausgeführt. Die Analysenproben wurden mit einer Mikrospritze in einer Menge von 1 µl in den 0,5 l fassenden, auf 150°C erhitzten und auf 10^{-4} Torr evakuierten Vorratsbehälter eingespritzt. Die Temperatur der Wärmequelle betrug 290°C. Bei der Analyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die von Lumpkin und Aczel⁶ angegebenen Empfindlichkeitskoeffizienten angewendet, deren Gültigkeit für das Gerät LKB 9000 bereits früher mit guten Resultaten überprüft wurde⁷. Für die Analyse der stickstoffhaltigen Substanzen und Phenole wurden die Empfindlichkeitskoeffizienten durch Messung einer Reihe reiner Substanzen ermittelt.

Gaschromatographische Analysen wurden im Chromatograph Chrom 2 (Laboratorní přístroje, Prag) durchgeführt. Es wurden zwei Kapillarsäulen verwendet; die eine mit Apiezon L gefüllte hatte eine Länge von 100 m und die Arbeitstemperatur 180°C, die andere, mit *m*-Bis(*m*-phenoxyphenoxy)benzol gefüllte, war 50 m lang, und ihre Arbeitstemperatur betrug 200°C. Als Trägergas diente Stickstoff.

TABELLE I

Massenspektrometrische Analyse (Massen-%) der Destillationsfraktionen 1 2 und 3
Kreosotöl = 100 Massen-%.

Anzahl der C-atome	C_nH_{2n-6} Alkylbenzole ^a	C_nH_{2n-8} Indane + Tetraline	C_nH_{2n-10} Indene + Dihydro- naphthaline	C_nH_{2n-12} Alkyl- naphthaline	C_nH_{2n-14} Diphenyle + Acenaph- thene
C ₁₀	0,6	2,6	0,5	10,9	—
C ₁₁	0,4	0,4	0,2	8,2	—
C ₁₂	0,3	0,3	1,3	4,5	5,0
C ₁₃	0,1	0,1	0,5	0,9	4,3 ^b
C ₁₄	—	—	—	1,8	2,4 ^b
C ₁₅	—	—	—	0,4	1,4 ^b
C ₁₆	—	—	—	0,1	0,4 ^b
C ₁₇	—	—	—	—	—
C ₁₈	—	—	—	—	—
<i>Insgesamt</i>	<i>1,4</i>	<i>3,4</i>	<i>2,5</i>	<i>26,8</i>	<i>13,5</i>

^a Einschließlich Thionaphthen und seiner Homologen. ^b Einschließlich Diphenylenoxid und seiner Homologen.

Trennung des Kreosotöls

Destillative Trennung: 250 g Kreosotöl wurden durch azeotrope Destillation mit Benzol entwässert und dann unter einem Druck von 12 Torr destilliert. Es wurden drei Fraktionen abgenommen, von denen die erste Fraktion flüssig und die beiden weiteren fest waren. Fraktion 1 Sdp. 80—190°C/12 Torr (54,1 Massen-%), Fraktion 2 Sdp. 190—215°C/12 Torr (18,3 Massen-%) Fraktion 3 Sdp. 215—235°C/12 Torr (12,8 Massen-%); Rückstand, Verluste und Wasser betragen 14,8 Massen-%. Fraktion 1 wurde vor der weiteren Verarbeitung durch Ausschütteln mit 10%iger Natronlauge von Phenolen und durch Ausschütteln mit 30%iger Schwefelsäure von Pyridinbasen befreit. Die Phenole und Pyridinbasen wurden isoliert und gewogen.

Die adsorptionschromatographische Trennung wurde an einer Säule mit Alumina Woelm mit 2% Wassergehalt bewerkstelligt; Säulenlänge 1 m, lichte Weite 10 mm. Die Elution wurde durch Stufenelution mit Pentan und Äther unter Anwendung einer programmierten Stufenpumpe ISCO, Modell 190 vorgenommen. Die Detektion der eluierten Komponenten erfolgte mit dem Argon-Ionisationsdetektor PYE, Modell 1 (PYE, Cambridge). Die Elutionsgeschwindigkeit betrug 200 ml/h. Auf die mit Pentan benetzte Aluminasäule wurden 0,500 g Kreosotöl dosiert. Die Elution erfolgte mit n-Pentan-Äther-Mischung in einem zweistündigen Intervall. Zu Beginn wurde reines n-Pentan angewendet, und allmählich wurde der Äthergehalt im Elutionsmittel erhöht, bis er schließlich 100% erreichte. Die erste aufgegangene Fraktion enthält aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem, zwei und drei Ringen, die zweite Fraktion höhere Aromaten und die dritte Fraktion stickstoffhaltige Verbindungen. Nach Abdunsten der Lösungsmittel wurden alle Fraktionen gewogen und massenspektrometrisch analysiert. Fraktion 1 wurde auch gaschromatographisch analysiert. Vor der eigentlichen Messung wurde ein Testversuch

TABELLE I
(Fortsetzung)

C_nH_{2n-16} Fluorene + Acenaphthylene	C_nH_{2n-18} Anthracene + Phenanthrene	C_nH_{2n-20} Dihydro- pyrene u. a.	C_nH_{2n-22} Pyrene + Fluoranthene	C_nH_{2n-24} Chrysene + + Tetracene	
—	—	—	—	—	14,6
—	—	—	—	—	9,2
—	—	—	—	—	11,4
3,9	—	—	—	—	9,8
1,5	12,4	—	—	—	18,1
0,5	5,7	—	—	—	8,0
0,3	0,7	1,5	5,3	—	8,3
—	—	0,4	0,6	—	1,0
—	—	—	0,2	0,5	0,7
6,2	18,8	1,9	6,1	0,5	81,1

TABELLE II

Massenspektrometrische Analyse (Massen-%) der aus der ersten Destillationsfraktion isolierten Phenole

Anzahl der C-atome	Phenole	Indanole	Naphthole	Phenole des Typs $C_nH_{2n-14}O$ (Acenaphthole)
C_6	0,7	—	—	—
C_7	7,2	—	—	—
C_8	13,8	—	—	—
C_9	5,2	3,2	—	—
C_{10}	1,2	1,8	27,9	—
C_{11}	0,7	0,6	17,6	—
C_{12}	0,2	—	2,8	6,4
C_{13}	—	—	—	8,5
C_{14}	—	—	—	2,2
<i>Insgesamt</i>	29,0	5,6	48,3	17,1

ausgeführt, bei dem man ein aus Diphenyl, Phenanthren, Pyren, Chrysen und Carbazol bereitetes Gemisch auf die mit Alumina gefüllte Säule dosierte, wobei die experimentellen Bedingungen der Adsorptionschromatographie so modifiziert wurden, daß eine möglichst vollständige Trennung der Verbindungspaare Phenanthren-Pyren und Chrysen-Carbazol erfolgte.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus der Destillationsfraktion 1 wurden durch Extraktion 2,6 Massen-% Pyridinbasen und 1,5 Massen-% Phenole, bezogen auf das Kreosotöl, erhalten. Die Fraktionen 1, 2 und 3 wurden dann massenspektrometrisch analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse

TABELLE III

Massenspektrometrische Analyse (Massen-%) der stickstoffhaltigen Basen aus der ersten Destillationsfraktion

Anzahl der C-Atome	Pyridine	Benzopyridine	Dibenzopyridine
C ₆	1,9	—	—
C ₇	5,6	—	—
C ₈	1,5	—	—
C ₉	1,5	43,5	—
C ₁₀	0,7	17,0	—
C ₁₁	—	7,2	—
C ₁₂	—	2,3	—
C ₁₃	—	0,9	15,0
C ₁₄	—	—	2,4
C ₁₅	—	—	0,5
<i>Insgesamt</i>	<i>11,2</i>	<i>70,9</i>	<i>17,9</i>

TABELLE IV

Trennung des Kreosotöls an Al₂O₃

Fraktion	1	2	3	Rückstand
Gewicht, g	0,342	0,085	0,051	0,022
Massen-%	68,4	17,0	10,2	4,4

sind in Tabelle I zusammengefaßt. Auch die isolierten Phenole und Pyridinbasen wurden massenspektrometrisch analysiert, und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II und III aufgeführt.

Die Gewichtsausbeuten der einzelnen Fraktionen bei der adsorptionschromato-

TABELLE V

Massenspektrometrische Analyse (Massen-%) der bei der Trennung an Al_2O_3 erhaltenen Fraktionen I und 2

Kreosotöl = 100 Massen-%.

Anzahl der C-Atome	C_nH_{2n-6} Alkylbenzole ^a	C_nH_{2n-8} Indane + Tetraline	C_nH_{2n-8} Indene + Dihydro- naphthalene	C_nH_{2n-12} Alkyl- naphthalene	C_nH_{2n-14} Diphenyle + Acenaph- thene
C_{10}	0,7	2,7	0,3	11,3	—
C_{11}	0,4	0,5	0,2	9,0	—
C_{12}	0,2	0,3	0,1	3,3	5,1
C_{13}	—	—	—	0,8	3,6 ^b
C_{14}	—	—	—	1,6	2,3 ^b
C_{15}	—	—	—	0,4	1,3 ^b
C_{16}	—	—	—	0,1	0,4 ^b
C_{17}	—	—	—	0,1	0,1 ^b
C_{18}	—	—	—	—	—

^a Einschließlich Thionaphthen und seiner Homologen. ^b Einschließlich Diphenylenoxid und seiner Homologen.

C_nH_{2n-16} Fluorene + Acenaphthylen	C_nH_{2n-18} Anthracene + Phenanthrene	C_nH_{2n-20} Dihydro- pyrene u. a.	C_nH_{2n-22} Pyrene + Fluoranthene	C_nH_{2n-24} Chrysene + Tetracene	
—	—	—	—	—	15,0
—	—	—	—	—	10,1
—	—	—	—	—	9,0
3,3	—	—	—	—	7,7
1,6	13,9	—	—	—	19,4
0,6	5,0	—	—	—	7,3
0,5	0,8	1,7	9,0	—	12,5
0,1	0,2	1,2	1,2	—	2,9
—	0,2	0,4	0,3	0,6	1,5

graphischen Trennung an Al_2O_3 sind in Tabelle IV aufgeführt. Die Resultate der massenspektrometrischen Analysen der Fraktionen 1 und 2 sind in Tabelle V zusammengefaßt. Fraktion 3, die auch massenspektrometrisch analysiert wurde, enthielt neben Substanzen vom Typus des Pyrrols und Pyridins auch in kleiner Menge höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Hauptpeaks entsprachen dem Molekulargewicht nach Chinolin bzw. Isochinolin, Indol, Carbazol und Acridin. Eine detaillierte Analyse dieser Fraktion wurde nicht ausgeführt. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der Fraktion 1 sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Die destillative Trennung des Kreosotöls verläuft nicht vollständig und außerdem können dabei Krack- und Polymerisationsprozesse auftreten. Die gaschromatographische Analyse bringt wieder die Gefahr, daß ein Teil der höhersiedenden Komponenten nicht eluiert wird.

TABELLE VI

Gaschromatographische Analyse der bei der Trennung an Al_2O_3 erhaltenen ersten Fraktion

Komponente	Massen-%, bezogen auf das Kreosotöl
Naphthalin	11,0
1-Methylnaphthalin	3,1
2-Methylnaphthalin	5,3
1-Äthyl-naphthalin	0,12
2-Äthyl-naphthalin	0,60
2,6-+ 2,7,-Dimethylnaphthalin	1,05
1,7-Dimethylnaphthalin	0,45
1,3-Dimethylnaphthalin	0,52
1,6-Dimethylnaphthalin	0,70
2,3-Dimethylnaphthalin	0,19
1,4-Dimethylnaphthalin	0,10
1,5-Dimethylnaphthalin	0,10
1,2-Dimethylnaphthalin	0,12
Diphenyl	1,4
Acenaphthen	3,6
Fluoren	3,3
Phenanthren	9,5
Anthracen	2,4
Thionaphthen	0,3
Diphenylenoxid	2,0
Übrige Komponenten	22,15
<i>Insgesamt</i>	<i>68,40</i>

Bei Anwendung der Adsorptionschromatographie wurde der aromatische Anteil nach der Zahl der aromatischen Ringe in zwei Fraktionen zerlegt, und ferner fiel eine Fraktion stickstoffhaltiger Substanzen an. Ein weiterer Vorteil dieser Trennmethode ist die kleine erforderliche Probemenge, da für die komplette Analyse 1 g Substanz ausreicht. Die Trennung der Aromaten nach der Ringzahl verhindert die Verunreinigung der einzelnen Fraktionen durch höhersiedende Komponenten. Die Trennung ist relativ schnell, und die gesamte Operation einschließlich der Zubereitung der Säule und des Abdunstens der Proben erfordert etwa 3 Stunden. Die Probe wird nicht hohen Temperaturen ausgesetzt, und an neutralem Alumina besteht keine Gefahr für das Auftreten struktureller Veränderungen. Die Isolierung des Teils der Probe, der die Mono-, Di- und Triaromaten enthält, ermöglichte die übliche gaschromatographische Analyse dieser Fraktion ohne weitere Schwierigkeiten. Bei der adsorptionschromatographischen Isolierung der stickstoffhaltigen Substanzen wurden nicht bloß Pyridinbasen erhalten, sondern auch Stoffe vom Typus des Pyrrols. An der Aluminasäule kommt es aber nicht zur Abtrennung der schwefelhaltigen Verbindungen vom Typus des Benzthiophens und der sauerstoffhaltigen Verbindungen vom Typus des Diphenylenoxids, wie dies von anderen Autoren bereits früher beobachtet wurde⁸. Unter den angewandten Bedingungen erfolgt aber die Abtrennung der Phenole, die erst nach den stickstoffhaltigen Verbindungen eluiert werden.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate zeigen, daß die adsorptionschromatographische Behandlung der Kreosotöl-Probe vergleichbare Ergebnisse wie das destillative Trennverfahren liefert. Unterschiede in der Zusammensetzung treten bloß bei den Kohlenwasserstoffgruppen des Typus C_nH_{2n-10} und C_nH_{2n-22} auf. Der niedrige Gehalt der Stoffe vom Typus C_nH_{2n-22} bei der destillativen Trennung wird wahrscheinlich durch unvollständige Destillation dieser am höchsten siedenden Anteile verursacht.

Auch die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse in Tabelle VI zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der massenspektrometrischen Analysen in den Tabellen I und V. Diese Übereinstimmung ist besonders augenscheinlich bei Naphthalin, den Methylnaphthalinen und bei der Summe von Phenanthren und Anthracen, welche Komponenten in höchster Konzentration vorliegen. Es erwies sich, daß sich die massenspektrometrische Methode unter Anwendung der angeführten Empfindlichkeitskoeffizienten⁶ zur Analyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Kreosotöl gut eignet. Der in Tabelle VI aufgeführte Gehalt der einzelnen isomeren Alkyl-naphthaline C_{12} stimmt mit den von Kabot und Etre⁴ erhaltenen Resultaten gut überein.

Die Autoren danken Dr. V. Kubelka aus dem Zentrallaboratorium, Technische Hochschule für Chemie, Prag, für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. Komora F.: *Drevo* 24, 66 (1969).
2. Franck H. G., Collin G.: *Steinkohleteer*. Springer, Berlin 1968.
3. Sauerland H. D., Zander M.: *Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochemie* 19, 502 (1966).
4. Kabot F. J., Ettore L. S.: *Anal. Chem.* 36, 250 (1964).
5. Schultz J. L., Friedel R. A., Sharkey A. G.: *Fuel* 44, 55 (1965).
6. Lumpkin H. E., Aczel T.: 11th Annual Meeting of ASTM Committee E-14, San Francisco 1963.
7. Kuraš M., Hála S.: *Ropa a uhlíe* 13, 76 (1971).
8. Snyder L. R.: *Anal. Chem.* 36, 774 (1964).

Übersetzt von M. Wichsová.