EINIGES ÜBER DEN SCHWEFEL IM ESTLÄNDISCHEN ÖLSCHIEFER (KUKERSIT) UND DESSEN VERSCHWELUNGSPRODUKTEN

VON

M. WITTLICH

DORPAT 1925

Druck von C. Mattiesen, Dorpat.

In fossilen Brennstoffen findet sich der Schwefel hauptsächlich als organisch-gebundener Schwefel, als Pyrit-Schwefel (mitunter als Markasit) und als Sulfatschwefel. Der grössere Teil des Schwefels der Brennstoffe ist wahrscheinlich organischer Herkunft und stammt aus den Proteinen der tierischen und pflanzlichen Organismen, die das Material zur Entstehung der Brennstoffe geliefert haben.

Bei der langsamen Umwandlung der organischen Substanzen in fossile Brennstoffe verbleibt ein Teil des organisch gebundenen Schwefels in organischer Bindung, während der andere durch vermittelnde biologische Prozesse und wohl zumeist auf dem Umwege über Schwefelwasserstoff in anorganische Verbindungen übergeführt wird.

Eisen- und Schwefelverbindungen im besonderen entstehen ja bekanntlich überall dort, „wo eisenhaltige Wasser mit nicht basischen, reduzierenden, schwefelabgebenden Mitteln zusammenkommen oder eisenhaltige nicht basische Gesteine mit Wassern zusammenkommen, welche reduzierende und schwefelabgebende Substanzen enthalten“ (Bischoff). Die Frage, ob der Schwefel den Sinn der Umwandlungsprozesse der organischen Substanz irgendwie beeinflusst und so mitbestimmend ist für die Natur des entstandenen Brennstoffs, ist bisher kaum diskutiert worden. Der verhältnismässig hohe Schwefelgehalt der fossilen Brennstoffe berechtigt zur Annahme eines höheren Proteingehalts speziell der pflanzlichen Organismen früherer Zeitperioden, und besondere Beachtung verdient auch der Umstand, dass die Schwefelverbindungen, die sich in den Verschwelungsprodukten der verschiedenen fossilen Brennstoffe finden, recht voneinander abweichender Art zu sein scheinen. Von besonderer Art sind die Schwefelverbindungen in den einzelnen Erdölsorten, und wiederum zum Teil anderer Art die Schwefelverbindungen, die sich in den Verschwelungsölen der festen Brennstoffe vorfinden.

In der Literatur finden sich über diese Schwefelverbindungen und ihre Untersuchung nur spärliche Mitteilungen, für ihre Verschiedenheit spricht aber ihr Verhalten gegenüber den mannigfaltigen Entschwefelungsverfahren.

In den Ölen ist der Schwefel allemal ein wertvermindernder Faktor, weil der Verbraucher schwefelhaltigen Ölen mit Misstrauen begegnet. Beim Verbrennen geben ja schwefelhaltige Brennstoffe SO_2, event. SO_3, die stark korrodierend wirken können, sobald sie in wässriger Lösung auf Metall oder Mauerwerk einwirken; solche gefährdete Orte wären bei Dampfkesselanlagen der Ekonomiser, bei Motoren der Karburator und das Auspuffrohr. Bei richtiger Anlage und aufmerksamer Bedienung dürften allerdings derartige Kondensationserscheinungen nach Meinung der Fachleute überhaupt nicht statthaben.

Beim Destillieren und Aufbewahren der Öle begünstigt die Gegenwart von Schwefel Verharzungen und Polymerisationen; beim Veredeln der Öle durch Hydrieren wirkt der Schwefel vergiftend auf die gebräuchlichen metallischen Katalysatoren sowie auf Metalloxyde. Nach den Untersuchungen von A. Fürth und M. Jaenicke[1]) wird die Hydrierung erst von einem minimalen Schwefelgehalt an überhaupt technisch durchführbar, während die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens noch nicht erwiesen ist.

Verständlicherweise ist so heute die Frage der Entschwefelung der flüssigen Brennstoffe ein Problem, das dringend eine ausreichende Lösung erheischt. Bei der Reinigung der Erdölprodukte verwendet man bekanntlich Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen und flüssige schweflige Säure, — leider sind diese vortrefflichen Mittel bei Ölen, die viel ungesättigte oder durch Schwefelsäure absorbierbare Verbindungen enthalten, nicht anwendbar, da der Säureverbrauch zu gross und der Verlust an Ölen zu hoch wird. Zur völligen oder teilweisen Entschwefelung der Öle zweiter Art und besonders der Tieftemperaturöle scheint es zur Zeit ein wirtschaftlich befriedigendes Verfahren nicht zu geben. Die diesbezüglichen Untersuchungen und Versuche sind in den verschiedensten Richtungen ausgeführt worden, und besonders hervorzuheben wären: das Verfahren „Frasch", das viel verwandt wird bei Reinigung von Erdölprodukten; die Behandlung mit Silica-Gel; Spaltung der Schwefelverbindung bei hohem Druck

1) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1925. pag. 173.

und Temperatur, Behandlung mit Aluminiumchlorid bei Siedetemperatur; Behandlung mit Hypochloritlösungen, Extrahieren der Schwefelverbindung und weiter deren Abbau durch Oxydations- und Reduktionsverfahren. Im allgemeinen erfordern die verschiedenen Öltypen eine spezifische Behandlungsweise; ganz wesentlich unterscheiden sich in dieser Hinsicht auch Kracköle und Tieftemperaturöle, und eine Hauptschwierigkeit liegt darin, dass viele Mittel, die an sich gut entschwefeln, gleichzeitig auch sehr energisch auf Ölbestandteile einwirken.

Zu einer allseitig befriedigenden Lösung der Entschwefelungsfrage wird man wohl erst nach Aufhellung des Wesens der Schwefelverbindungen in den Ölen kommen, und das gilt für eine Aufgabe, an der noch viele und schwierige Arbeit zu leisten ist.

Weil auch der estländiche Ölschiefer bei der Verschwelung schwefelhaltige Öle gibt, so ist für die eben erstehende Ölschieferindustrie die Entschwefelungsfrage der Öle von ganz erheblicher Bedeutung, und als Beitrag und Material zur Discussion der Angelegenheit mögen die folgenden Untersuchungen dienen, die 1924 und 1925 im technologischen Laboratorium der Universität Tartu-Dorpat ausgeführt wurden.

1. Schwefelbestimmung im estländischen Ölschiefer (Kukersit).

Der estländische Ölschiefer findet sich bekanntlich in Flözen als besondere Facies der Kukerschen Stufe des Ordoviciums, und die einzelnen Schichten sind voneinander getrennt durch Zwischenlagen von Kalkstein, bituminösem Kalkgestein oder tonigem Kalkgestein. Es gibt keinen Kukersit von sozusagen mittlerer normaler Beschaffenheit, jede Schicht ist besonders charakterisiert, aber auch in sich nicht von völlig homogener Zusammensetzung.

Zur Herstellung von Mittelproben wurden in den staatlichen Gruben „Kohtla-Järve“ aus den einzelnen Schichten an je 12 Stellen Proben entnommen, und entsprechenderweise auf Mittelproben verarbeitet. In diesen Proben wurde einmal der Gesamtschwefel bestimmt und des weiteren der organisch und anorganisch gebundene Anteil. Die Bestimmung des Gesamtschwefels wurde nach den Methoden „Parr“ und „Eschka“ ausgeführt.

Die Methode Eschka ergab etwas höhere Werte, so dass sie für das vorliegende Material als die geeignetere anzusprechen ist.

Für die Einzelbestimmung von anorganisch und organisch gebundenem Schwefel fand sich keine zuverlässige Methode, da es kein einwandfreies Verfahren zur Trennung von organischer und anorganischer Substanz des Kukersits gibt. Es wurde daher nach einer Differenzmethode gearbeitet, und zwar der anorganische Schwefel nach J. Wibant[1]) bestimmt und der organische Anteil aus der Differenz: Gesamt S — anorganischer S ermittelt. Die Tab. I enthält neben den Analysenresultaten die errechneten Werte des Prozentgehaltes von Gesamtschwefel und organ. gebundenem Schwefel bezogen auf die organ. Substanz des Ölschiefers, und von anorgan. gebundenem Schwefel bezogen auf den organ. gebundenen; zu besserer Veranschaulichung der Beziehungen ist das Diagramm I angeschlossen.

Tabelle 1.

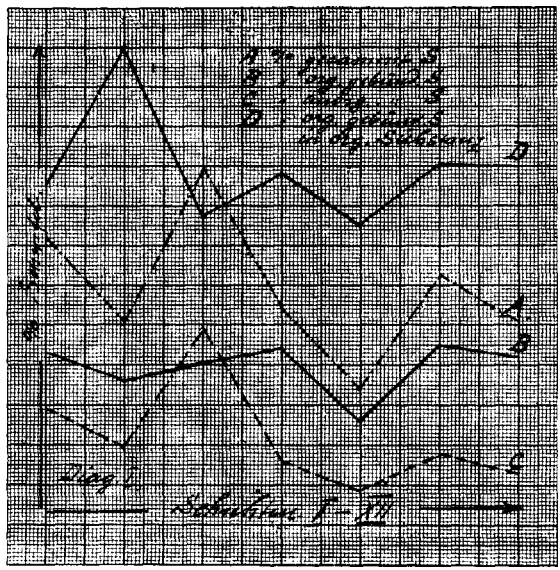
	№ der Schichten:						
	I	III	V	VII	IX	XI	XII
Gesamtschwefel	1.44%	1.11%	1.78%	1.19%	0.69%	1.25%	1.10%
Organ. gebundener S. . . .	0.86	0.72	0.80	0.88	0.52	0.90	0.84
Anorgan. „ „ . . .	0.58	0.39	0.98	0.31	0.17	0.35	0.26
Gesamts. in org. Sub. . .	2.80	3.70	3.40	2.40	2.00	2.40	2.30
Organ. gebund. „ „ . .	1.70	2.40	1.54	1.76	1.50	1.80	1.80
Anorgan. gebundener S. bezogen auf organ. geb. S.	67.0	54.0	122.0	36.0	33.0	31.0	31.0
Organische Substanz. . . .	49.80	29.80	51.70	50.20	35.70	51.50	47.50

In einer früheren Mitteilung vertraten wir die Ansicht, dass der grössere Teil des Schwefels in anorganischer Form vorliege: es war damals zufälligerweise die Schicht V in Untersuchung, in der ja überraschenderweise die Verteilung des Schwefels eine von den anderen Schichten durchaus abweichende ist. In den übrigen Schichten überwiegt org. gebund. Schwefel. Eine Ursache der Eigenheiten der V-ten Schicht mag das massenhafte Vorkommen von Bryozoen in ihr sein, deren Leibessubstanz zu dem höheren S-Gehalt beigetragen haben mag und vielleicht auch zu seiner rascheren Mineralisierung. Bryozoen finden sich reichlicher

1) Brennstoffchemie 1922. pag. 273.

auch in den Schichten I und III, in denen das Verhältnis von organischem zu anorganischem Schwefel gleichfalls ein wesentlich anderes ist als in den oberen Schichten.

Anschliessend an die Schwefelbestimmungen in den Schieferproben wurden dann Schwefelbestimmungen im — nach üblichem



Verfahren gewonnenen — Koks ausgeführt. Bei der Verbrennung des Kokses nach „Parr" wurde zur Probe reiner Rohrzucker hinzugegeben, um eine vollständige Verbrennung der an sich brennstoffarmen Substanz zu erzielen.

2. Schwefelbestimmung im Koks.

Tabelle 2.

	№ der Schichten:						
	I	III	V	VII	IX	XI	XII
% Koks	43.3 %	63.8 %	39.9 %	45.8 %	57.3 %	43.4 %	49.6 %
Schwefel im Koks	0.86	0.79	1.40	0.73	0.38	0.90	0.66
Vom Gesamtschwefel verbleiben im Koks	25.7	44.1	31.4	26.6	31.8	31.2	49.6

Aus den Analysenresultaten ersieht man, dass sich der Gehalt von Gesamtschwefel in den einzelnen Schichten in relativ

weiten Grenzen bewegt, und zwar auch dann, wenn man ihn auf die organische Substanz bezieht. Wenn nun ein bestimmter Teil des Schwefels von Gloeocapsamorpha prisca und anderen Algen herstammt, so liessen sich die Abweichungen allenfalls erklären durch die recht wechselnden Beilagen faunistischer Herkunft, wie z. B. die Bryozoen in der fünften Schicht. Verhältnismässig nahe beieinander liegende Zahlen erhält man bei Bezug des organisch gebundenen Schwefels auf die organische Substanz — freilich mit Ausnahme der Schicht III. Obschon dann der Anteil von anorganischem Schwefel in den älteren Schichten bedeutend höher ist als in den oberen, jüngeren, so lassen sich die Werte doch nicht ohne weiteres zu einer Stützung der Ansicht von einer allmählichen Mineralisierung des organischen Schwefels heranziehen, es sei denn mit der zusätzlichen Annahme, dass gewisse schwefelhaltige organische Substanzen langsamer, andere rascher durch biologische oder chemische Prozesse ihren Schwefel verlieren.

Aus den Zahlen der Schwefelbestimmung im Koks ersieht man, dass in einigen Fällen offenbar ein Teil des Pyritschwefels beim Verkoken flüchtig geworden, und andererseits auch die organischen Schwefelverbindungen wechselnde Beiträge von Schwefel in den Koks abgegeben haben. Die Einzelbestimmungen von organ. und anorg. gebundenem Schwefel im Koks sind leider nicht zum Abschluss gekommen.

Ist der Ölschiefer längere Zeit atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt gewesen, so lassen sich erhebliche Veränderungen seines Zustandes infolge stattgefundener Verwitterungsreaktionen nachweisen, die sich natürlich auch auf den Schwefel erstrecken. Nach vorläufigen Untersuchungen scheint die Neigung zum Verwittern bei den einzelnen Schichten eine verschiedene zu sein, und zwar ist es wieder Schicht V, die ein besonderes Verhalten aufweist.

3. Schwefelbestimmungen in Ölen.

Der in Untersuchung genommene Schwefelteer stammte aus der staatlichen Versuchsanlage bei Kochtel und war vermutlich erhalten aus einem zufälligen Gemisch von Schiefer aus verschiedenen Schichten. Aus dem Rohteer mit 1.08 % S wurden durch zweimalige Destillation acht Fraktionen Öl gewonnen und in diesen der Schwefelgehalt bestimmt.

Die Bestimmung wurde wieder nach Methode „Parr" gemacht, die leichteren Öle wurden in Glaskirschen eingeschmolzen, gewogen und zur Verbrennung genommen. Die aus dem Glase ins Reaktionsprodukt eintretende lösliche Kieselsäure wurde berücksichtigt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Fraktion: -175^0; $\frac{175^0}{200}$; $\frac{200^0}{225}$; $\frac{225^0}{250}$; $\frac{250^0}{275}$; $\frac{275^0}{300}$; $\frac{300^0}{325}$;

% Schwefel: 1.34% 0.98% 0.87% 1.06% 1.08% 0.97% 1.18%.

Die Gesamtölausbeute in den acht Fraktionen betrug 34% des Rohteers, vom Schwefel im Rohteer waren 27% in die durch zweimalige Fraktionierung erhaltenen Öle übergegangen. Abweichend von den Ölen aus Schwefelteeren anderen Ursprungs ist hier der Schwefelgehalt in den leichteren Ölen nicht geringer als in den höheren Fraktionen. In drei Jahre alten Ölproben konnte eine Beziehung zwischen den Veränderungen der spez. Gewichte und dem jeweiligen Schwefelgehalt nicht erkannt werden.

Weiterhin wurde Fraktion 1 (-175^0) über metall. Natrium umdestilliert, um ungesättigte und Sauerstoffverbindungen möglichst abzuscheiden, und danach, wiederum über Natrium, in fünf Fraktionen zerlegt, die, qualitativ geprüft, alle Schwefel enthielten. Die Untersuchung dieser Proben auf Thiophene mit Hilfe von Phenanthrenchinon gab bei der ersten Fraktion ein negatives Resultat, während die vier höheren positiv reagierten. Der überaus unangenehme Geruch der drei ersten Fraktionen erinnerte an Mercaptane.

Wie bereits erwähnt, stammte der verarbeitete Rohteer aus einem willkürlichen Gemisch von Schiefer aus verschiedenen Schichten, und überdies fehlten genauere Zahlen über die Teerausbeute. Um nun eine allgemeine Übersicht zu gewinnen über die Verteilung des Schwefels bei der Verschwelung und weiteren Fraktionierung des Rohteers, wurde im Laboratorium eine Reihe von Verschwelungen in der Fischer'schen Aluminiumretorte ausgeführt. Der bei einer Verschwelungstemperatur von 520^0 erhaltene Teer wurde durch einmaliges vorsichtiges Destillieren in acht Fraktionen und Pech nebst Gasen geschieden, und endlich wurden in allen festen Produkten Schwefelbestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse die Aufstellung einer allgemeinen Schwefelbilanz erlaubten.

*

Die Ölschieferprobe stammte aus der wertvollsten Schicht V, der Schwefelgehalt war 2.07%, die Verschwelungen wurden parallel mit Dampf- und ohne Dampfzutritt ausgeführt.

Ergebnis der Verschwelung:

Tabelle 3.

	Rohteer			Koks	Gase
	Ausbeute	spez. Gew.	% S.		
Ohne Dampf	33.23%	0.9483	1.16%	52.52%	14.25%
Mit Dampf	35.77	0.9557	1.02	50.85	13.38

In Prozenten ausgedrückt, verteilt sich der Schwefel auf die Verschwelungsprodukte folgenderweise:

im Rohteer ohne Dampf 18.62% mit Dampf 17.63%
„ Koks „ „ 44.40 „ „ „ 44.71 „
„ Gasen „ „ 36.98 „ „ „ 37.66 „.

Die Resultate der an den einzelnen Fraktionen vorgenommenen Untersuchungen sind in der Tab. 4 zusammengestellt, wo A die Ausbeute in Gramm %, und S die Prozente Schwefel bedeuten.

Tabelle 4.

	ohne Dampf			mit Dampf		
	A	S	spez. G.	A	S	spez. G.
Frakt. —175°	12.32%	1.26%	0.7557	11.74%	1.20%	0.7526
„ 175—200°	2.49	1.11	0.8438	2.35	1.08	0.8022
„ 200—225°	2.86	1.08	0.8808	3.84	1.02	0.8787
„ 225—250°	5.04	0.97	0.9017	4.74	0.99	0.8989
„ 250—275°	6.59	0.80	0.9224	4.55	0.87	0.9013
„ 275—300°	8.13	0.74	0.9509	6.87	0.76	0.9428
„ 300—325°	10.59	0.78	0.9589	13.87	0.92	0.9840
„ 325—350°	12.28	0.99	0.9904	18.35	0.90	0.9935

Die Fraktionierung wurde bei gewöhnlichem Druck durchgeführt unter möglichster Vermeidung von Zersetzungserscheinungen. Zusammengefasst war das Ergebnis in Prozenten des Rohteers folgendes:

Öle in den Fraktionen ohne Dampf 60.23% mit Dampf 66.31%
Pech „ „ 35.98 „ „ „ 30.87 „
Gase und Verluste „ „ 3.79 „ „ „ 2.82 „.

Die Laboratoriumausbeute an Rohteer beträgt fast das Doppelte der Ausbeute im Grossbetrieb, die Unterschiede im Schwefelgehalt sind hier und dort unbedeutend und der Ertrag an Ölen bei einmaliger Destillation ebenfalls zweimal höher als bei wiederholter Fraktionierung, infolge der hohen Temperaturempfindlichkeit gewisser Komponenten der Öle.

Der Schwefelgehalt der Rückstände war

im Koks ohne Dampf 1.75% mit Dampf 1.82%
im Pech „ „ 0.68% „ „ 0.76%.

Die Menge der Gase von der Fraktionierung und Verschwelung ist nicht bestimmt worden, in der folgenden Bilanz ist der auf die Gase entfallende Anteil an Schwefel aus der Differenz ermittelt worden.

Setzt man den Schwefelgehalt im verarbeiteten Ölschiefer gleich „100", so ergibt sich nun folgende Bilanz:

S im	Koks	ohne	Dampf	44.4%	mit	Dampf	44.7%
„ „	Pech	„	„	3.9 „	„	„	4.1 „
„ „	Ölen	„	„	9.3 „	„	„	11.0 „
„ „	Gasen	„	„	42.4 „	„	„	40.2 „.

Der grösste Teil des ursprünglichen Schwefels verbleibt beim Laboratoriumsversuch im Koks, im Grossbetriebe wird das Verhältnis ein anderes sein, und wohl auch ein verschiedenes bei jeder Verschwelungsmethode.

Fast die gleiche Menge von Schwefel geht in die Gase, und es wäre wohl zu erwägen, ob sich nicht eine Wiedergewinnung dieses Schwefels in wirtschaftlicher Weise ermöglichen liesse.

Die Mitbenutzung von Dampf bei der Verschwelung übt auf die Schwefelverteilung in den Produkten einen geringen Einfluss aus.

Zusammenfassung: Im estländischen Ölschiefervorkommen haben die einzelnen Schichten verschiedene Schwefelgehalte, was sich zum Teil erklären lässt aus den wechselnden Mengen von Fossilien faunistischer Herkunft in den einzelnen Schichten. Von besonderem Interesse ist die Schicht V.

Die beim Verarbeiten des Rohteers anfallenden leichten Öle haben den höchsten Schwefelgehalt.

Beim Verschwelen von Schiefer aus der Schicht V in der Fischer'schen Retorte gehen vom Gesamtschwefel etwas weniger

als 20% in den Rohteer und rund 10% in die Fraktionen — bei nur einmaliger Destillation.

Jede neue Destillation vermindert bedeutend die Ölausbeute. Wasserdampfbenutzung erhöht bei der Verschwelung die Teerausbeute, beeinflusst aber nur in geringem Masse die Verteilung des Schwefels in den einzelnen Produkten.

Der Hauptteil der experimentellen Arbeit ist von meinen geschätzten jungen Mitarbeitern Magg. chem. K. Kask und K. Leinbaum geleistet worden.

Dorpat, August 1925.