

NEUERE ERGEBNISSE DER AKTIVIERUNGSANALYTISCHEN BESTIMMUNG VON SPURENELEMENTEN IN VERSCHIEDENEN IN UNGARN ZUR VERARBEITUNG GELANGENDEN ERDÖLEN

Von

L. VAJTA, GY. PÁLMAI, I. SZEBÉNYI und G. TÓTH

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 18. April, 1967)

Zur Bestimmung des Gehaltes der in Ungarn zur Verarbeitung gelangenden Erdöle an Verunreinigungen durch Spurenelemente bedienten wir uns, wie in einer früheren Mitteilung bereits berichtet [1], der Aktivierungsanalyse. Wir haben damit ein Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung des Vanadiumgehaltes von Erdölen in der Hand, welches die Durchführung solcher Analysen bei einigen Erdölarten und deren Fraktionen ermöglichte. Die vorliegende Arbeit behandelt unsere weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet, die Bestimmung des Vanadiumgehaltes einiger weiterer ungarischer Erdöle und ihrer Fraktionen, ferner unsere Forschungen über die aktivierungsanalytische Bestimmung von Aluminium in Erdölen.

Da wir auch die Verteilung der Spurenelemente auf die einzelnen Fraktionen zu prüfen wünschten, zerlegten wir die Erdöle ähnlich, wie in unserer früheren Arbeit bereits beschrieben [1], durch Destillation in einer normgemäßen Engler-Apparatur in die Fraktionen Benzin, Petroleum, Gasöl und Rückstände. Als Siedepunktgrenzen für die einzelnen Fraktionen wählten wir folgende Temperaturwerte:

Benzin	bis 180 °C
Petroleum	von 180 bis 250 °C
Gasöl	von 250 bis 350 °C
Rückstand	über 350 °C.

Jedes Rohöl wurde zweimal destilliert. Die Ausbeuten sind — gesondert für die einzelnen Provenienzen — in *Tabelle 1* angeführt.

Bestimmung des Vanadiumgehaltes

Die Proben aktivierten wir im ungarischen Atomreaktor mit Hilfe seiner pneumatischen Fördereinrichtung mit Bestrahlungszeiten, die zwischen 10 und 60 sec schwankten. Das Gammaskpektrum der aktivierten Proben wurde nach zwei Minuten langem Kühlen mit dem 512-Kanal-Analysator (NTA—512) Type KFKI untersucht. Die Meßzeit betrug jeweils 50 sec. (Detektor $3,5 \times 3$ inch NaJ(Tl). Gamma). Den Vanadiumgehalt ermittelten wir aus dem Gamma-

Tabelle 1

Mengenmäßige Ergebnisse der fraktionierten Destillation von Rohölen nach Engler

Rohöl-Provenienz	Fraktionsvolumen in ml				
	Rohöl	Benzin	Petroleum	Gasöl	Rückstand
Algyó	100	28	18	28	26
Battonya	100	14	14	35	37
Biharnagybajom	100	10	18	33	39
Demjén	100	30	10	20	40
Hahót	100	10	17	21	52
Kardoskút	100	3	5	27	65
Lispe	100	31	17	26	26
Mezőkeresztes	100	17	18	23	42
Nagykörös	100	—	1	20	79
Szolnok	100	11	9	35	45
Üllés	100	65	18	5	12

spektrum durch Messung der Fläche unter dem 1,44-MeV-Photopeak des ^{52}V , u. zw. bezogen auf Standards mit bekanntem Vanadiumgehalt.

Den Vanadiumgehalt der untersuchten Proben veranschaulicht die *Tabelle 2*.

Tabelle 2

Vanadiumgehalt einiger ungarischer Rohöle, ihrer Fraktionen und Destillationsrückstände

Rohöl-Provenienz	Vanadiumgehalt in ppm				
	Rohöl	Benzin	Petroleum	Gasöl	Rückstand
Algyó	0,28	0,02	0,04	0,05	0,95
Battonya	0,60	0,04	0,04	0,05	1,5
Biharnagybajom	0,37	0,03	0,03	0,04	0,87
Demjén	0,51	0,03	0,04	0,04	1,2
Hahót	32	0,06	0,06	0,09	61
Kardoskút	0,45	0,04	0,04	0,04	0,65
Lispe	1,3	0,03	0,07	0,08	4,6
Mezőkeresztes	0,31	0,03	0,04	0,05	0,64
Nagykörös	0,96	—	0,03	0,04	1,2
Szolnok	0,64	0,04	0,05	0,05	1,3
Üllés	0,33	0,03	0,05	0,06	2,4

Aus der bekannten Vanadiumkonzentration der Erdöle, ihrer Fraktionen und Rückstände sowie aus den bekannten Mengen der durch Destillation gewonnenen Fraktionen können unsere Ergebnisse durch Erstellung der Mengenzbilanz auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Durch Abzug der in den Destillaten gefundenen Vanadiummengen von den im Rohöl bestimmten Mengen ergeben sich die Verluste.

Setzt man dagegen die Summe der in den Fraktionen bestimmten Vanadiummengen in Beziehung zum Vanadiumgehalt des Rohöles, dann erhält man den Anteil der bei der Destillation übergehenden Vanadiumverbindungen.

Dividiert man die in den Destillaten gefundenen Gesamtvanadiummengen durch das Gesamtvolumen der Destillate, so erhält man jene Vana-

Tabelle 3

Auf Grund der Stoffbilanz berechnete prozentuelle Vanadiumverluste, bei der Destillation übergehende Vanadiummengen in Prozenten des Gesamtvanadiumgehaltes der Rohöle und mit der Einheit des Destillatvolumens übergehende Vanadiummengen

Rohöl-Provenienz	Vanadiumverlust, berechnet aus der Stoffbilanz in Prozenten	Übergehendes Vanadium in Prozenten des Gesamtvanadiumgehaltes des Rohöls	Mit der Einheit des Destillatvolumens übergehende Vanadiummenge $\mu\text{g/ml}$
Algyó	2,2	9,6	0,036
Battonya	2,7	4,8	0,046
Biharnagybajom	2,5	5,8	0,035
Demjén	1,8	4,1	0,035
Hahót	0,8	0,1	0,073
Kardoskút	3,0	3,1	0,040
Lispe	4,4	3,2	0,057
Mezőkeresztes	5,6	7,7	0,039
Nagykőrös	0,4	0,9	0,040
Szolnok	4,5	4,1	0,048
Üllés	3,2	9,5	0,036

diummengen, die durchschnittlich in 1 ml Destillat übergehen. (Die Angaben beziehen sich stets auf eine Ausgangsmenge von 100 ml Rohöl.)

Aufschluß über die Vanadiumverluste und die bei der Destillation übergehenden Vanadiummengen — jeweils in Prozenten ausgedrückt — sowie über die je Milliliter übergehenden Vanadiummengen gibt *Tabelle 3*.

Ferner prüften wir, ob sich die in den Erdölen vorhandenen Vanadiumverbindungen nicht etwa absetzen. In einem 10 l fassenden Kanister bewahrten wir Rohöl aus Hahót auf, das wir durch Erwärmen und Rühren sorgfältig homogenisiert hatten. Nach einjähriger Lagerung entnahmen wir aus den unteren und den oberen Schichten je eine Probe und bestimmten deren Vanadiumgehalt. Im Durchschnitt von 5 parallelen Messungen ergab die Bestimmung für die Probe aus den oberen Schichten einen Vanadiumgehalt von 31,6 ppm, für die Probe aus den unteren Schichten hingegen einen solchen

von 31,8 ppm. Aus diesen unter den geschilderten Untersuchungsbedingungen ermittelten Daten kann auf keine Sedimentation geschlossen werden.

Versuche wurden auch zur Klärung der Frage angestellt, ob die in den Destillaten vorgefundenen geringen Vanadiummengen nicht durch Tröpfchen-Transport aus dem hochsiedenden Anteil in die Destillate geraten. Zu diesem Zweck destillierten wir Rohöl aus Algyő mit einer 500 mm langen Vigreux-Kolonne von 30 mm Durchmesser und prüften das hierbei bis 180 °C übergegangene Benzin. Die Benzinausbeute und ihr Vanadiumgehalt waren die gleichen wie bei Destillation in der Engler-Apparatur, woraus gefolgert werden kann, daß die in der Benzinfraction anwesende minimale Vanadiummenge nicht durch Tröpfchen aus dem hochsiedenden Anteil mitgerissen wurde.

Bestimmung des Aluminiumgehaltes

Bei Aktivierung im Atomreaktor eignen sich zur Bestimmung des Aluminiumgehaltes im Prinzip folgende Kernreaktionen [2]:

	Wirkungsquerschnitt (barn)
$^{27}\text{Al} (n, \gamma) ^{28}\text{Al}$	0,21
$^{27}\text{Al} (n, p) ^{27}\text{Mg}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
$^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Ein Vergleich der Wirkungsquerschnitte läßt deutlich erkennen, daß die erste dieser drei Kernreaktionen die höchste Empfindlichkeit bietet.

Die nuklearen Kennwerte des ^{28}Al sind folgende:

Halbwertszeit	2,24 min
Energie der Gammastrahlung	1,78 MeV.

Als störende Kernreaktionen kommen in Frage:

	Wirkungsquerschnitt (barn)
$^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$^{31}\text{P} (n, \alpha) ^{28}\text{Al}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Wie hieraus hervorgeht, können die angeführten störenden Kernreaktionen vernachlässigt werden.

Für die routinemäßige Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Mineralen und Gesteinen — sofern er zwischen 0,1 und 10% liegt — haben RHODES und MOTT [3] ein zerstörungsfreies, mit pneumatischer Fördereinrichtung arbeitendes Verfahren ausgearbeitet. (Die der Photoneutronenquelle des van de Graaf-Generators entstammenden thermischen Neutronen haben einen

Fluxus von $2 \cdot 10^8$ n/cm² sec.) Ähnlich prüften GUINN und WAGNER Katalysatoren der Reformierung auf ihren Aluminiumgehalt [4]. THOMPSON und Mitarb. bestimmten den Gehalt von reinem Silizium an Verunreinigungen durch Spurenelemente nach Aktivierung im Atomreaktor. Sie vermochten auf diese Weise Aluminium bei Konzentrationen über 0,1 ppm nachzuweisen [5]. Schließlich bestimmte LIGHTOWLERS durch zerstörungsfreie Aktivierungsanalyse den Aluminiumgehalt natürlicher Diamanten. Er lag bei den untersuchten Proben zwischen 0,1 und 20 ppm [6].

Tabelle 4

Aluminiumgehalt einiger in Ungarn zur Verarbeitung gelangender Erdöle, ihrer Fraktionen und Destillationsrückstände

Rohöl-Provenienz	Aluminiumgehalt in ppm				
	Rohöl	Benzin	Petroleum	Gasöl	Rückstand
Anastasjewka	3,5	1,8	0,8	0,8	6,4
Algyó	1,6	0,5	1,4	1,2	3,3
Biharnagybajom	1,8	0,8	0,9	1,0	3,1
Kardoskút	1,7	0,8	0,8	1,0	2,1
Lispe	2,7	1,0	1,6	0,9	7,2
Mezőkeresztes	3,7	0,6	0,5	1,2	7,1
Nagykörös	2,7	—	0,7	0,6	3,1
Szolnok	2,7	0,7	1,0	0,7	4,8
Üllés	1,8	0,6	0,9	1,0	9,5

Zur Bestimmung des Aluminiumgehaltes unserer Rohöle, ihrer Fraktionen und Rückstände bedienen auch wir uns der zerstörungsfreien Aktivierungsanalyse. Wir füllten die Proben in Plastfolienbeutel, die wir verschweißten. Auf ähnliche Weise wurden auch die Standards aus wäßrigem Aluminiumsulfat vorbereitet. Die Aktivierung der Proben erfolgte im mit pneumatischer Fördereinrichtung ausgestatteten Atomreaktor bei Bestrahlungszeiten von 30 bis 60 sec. Die Gammasppektren der aktivierten Proben untersuchten wir mit dem 512-Kanal-Analysator (NTA—512), Fabrikat KFKI nach jeweils zwei Minuten langem Kühlen. Die Meßdauer betrug fallweise 50 sec (Detektor $3,5 \times 3$ inch, NaJ(Tl) Gamma).

Den Aluminiumgehalt ermittelten wir aus dem Gammasppektrum auf Grund des 1,78-MeV-Photopeaks von ²⁸Al. Die Fläche unter dem für die Auswertung maßgebenden Photopeak ist im untersuchten Bereich eine lineare Funktion des Aluminiumgehaltes.

Die gleichfalls vorgenommene Überprüfung der Halbwertszeit ergab einen Wert von 2,31 Minuten.

Der Aluminiumgehalt der einzelnen Fraktionen geht aus *Tabelle 4* hervor. Bemerkt sei hier, daß die Erdöle aus Nagylengyel, Barabásszeg und

Romaschkino einen so hohen Vanadiumgehalt aufweisen [1], daß wir bei ihnen das Verfahren der zerstörungsfreien Analyse zur quantitativen Aluminiumbestimmung für ungeeignet hielten.

Ähnlich wie bei der Vanadiumbestimmung haben wir auch für das Aluminium die Daten der Verluste und der bei der Destillation übergehenden Aluminiummengen — jeweils in Prozenten — sowie die Daten der je Milliliter übergehenden Aluminiummenge in der *Tabelle 5* zusammengefaßt. Die

Tabelle 5

Auf Grund der Stoffbilanz berechnete prozentuelle Aluminiumverluste, bei der Destillation übergehende Aluminiummengen in Prozenten des Gesamtaluminiumgehaltes der Rohöle sowie mit der Einheit des Destillatvolumens übergehende Aluminiummengen

Rohöl-Provenienz	Aluminiumverlust, berechnet aus der Stoffbilanz in Prozenten	Übergehendes Aluminium in Prozenten des Gesamtaluminiumgehaltes des Rohöls	Mit der Einheit des Destillatvolumens übergehende Aluminiummenge $\mu\text{g/ml}$
Anastasjewka	3,4	14,3	0,91
Algyő	0,9	45,5	0,98
Biharnagybajom	1,1	31,8	0,94
Kardoskút	0,1	19,7	0,95
Lispe	0,4	30,2	1,10
Mezőkeresztes	6,8	12,7	0,81
Nagykörös	3,1	4,7	0,60
Szolnok	4,7	15,3	0,76
Üllés	3,2	33,2	0,67

Empfindlichkeit der Aluminiumbestimmung kann unter den gegebenen Untersuchungsbedingungen mit $0,1 \mu\text{g/ml}$ angesetzt werden.

Das durch Destillieren mit der Vigreux-Kolonne aus dem Algyőer Erdöl gewonnene Benzin wies auch an Aluminium den gleichen Gehalt auf wie jenes, das wir mit der Engler-Apparatur destilliert hatten. Hieraus darf geschlossen werden, daß das in den leichten Fraktionen anwesende Aluminium nicht aus den schweren Fraktionen durch Tröpfchen-Transport mitgerissen wurde.

Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den Ergebnissen unserer früheren Arbeit [1] und aus *Tabelle 2* ersichtlich, bestehen im Vanadiumgehalt der Ausgangserdöle wesentliche Unterschiede. Der Großteil der im Rohöl vorhandenen Vanadiumverbindungen gelangt im Zuge der atmosphärischen Destillation in deren Rückstände, während die Benzin-, die Petroleum- und die Gasölfraktion vergleichsweise verschwin-

dend kleine Vanadiummengen enthalten. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Beobachtung, daß bei Verwendung dieser Fraktionen keine durch Vanadium bedingte Korrosion droht, während eine solche bei der Verfeuerung der Destillationsrückstände allenthalben in der Welt gleicherweise aufzutreten pflegt.

Schließt man die Möglichkeit des Tröpfchen-Transportes aus, dann gelangt man auf Grund der Daten der Tabelle 3 zu der Feststellung, daß das Vanadium im Rohöl in sehr wenig flüchtigen Verbindungen vorkommt, wogegen die Daten der Tabellen 4 und 5 darauf hinweisen, daß das Aluminium im Rohöl in leichter flüchtigen Verbindungen anwesend ist. Dies geht auch daraus hervor, daß die Aluminiumverbindungen bei der Destillation des Rohöls mit einem prozentuell höheren Anteil in die einzelnen Fraktionen übergehen als die Vanadiumverbindungen.

Zusammenfassung

Verfasser bestimmten den Vanadium- und den Aluminiumgehalt der in Ungarn zur Verwendung gelangenden Erdöle und der aus diesen gewonnenen Fraktionen und Destillationsrückstände auf aktivierungsanalytischem Wege, wobei sie ein zerstörungsfreies Verfahren ausarbeiteten. Die Auswertung erfolgte durch Messung der Flächen unter dem 1,44-MeV-Photopeak des Isotops ^{52}V bzw. unter dem 1,78-MeV-Photopeak des Isotops ^{28}Al . Unter den gegebenen Versuchsbedingungen ermittelten die Verfasser bei der Vanadiumbestimmung eine maximale Empfindlichkeit von 0,01 $\mu\text{g/ml}$, bei der Aluminiumbestimmung hingegen eine solche von 0,1 $\mu\text{g/ml}$.

Unser verbindlichster Dank gilt der *Chemisch-Technischen Hauptabteilung des Ministeriums für die Schwerindustrie* für die Förderung unserer Arbeit sowie der *Direktion des Zentralforschungsinstituts für Physik* und Herrn *Dr. Elek Szabó*, wissenschaftlichem Abteilungsleiter, für die Ermöglichung der Aktivierungsanalyse und für die Unterstützung unserer Versuche.

Literatur

1. VAJTA, L.—PÁLMAI, GY.—SZE BÉNYI, I.—TÓTH, G.: *Periodica Polytechnica, Chem. Eng.* **10**, 269 (1966).
2. LENGYEL, T.—JÁSZ, Á.: *Isotopenlabor-Taschenbuch* (ungarisch), Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1966, p. 398.
3. RHODES, D. F.—MOTT, W. E.: *Anal. Chem.* **34**, 1507 (1962).
4. GUINN, V. P.—WAGNER, C. G.: *Anal. Chem.* **32**, 313 (1960).
5. THOMPSON, B. A.—STRAUSE, B. M.—LEBOEUF, M. B.: *Anal. Chem.* **30**, 1023 (1958).
6. LIGHTOWLERS, E. C.: *Anal. Chem.* **34**, 1398 (1962).

Prof. Dr. László VAJTA
Doz. Dr. Imre SZE BÉNYI
György PÁLMAI
Dr. Géza TÓTH

Budapest XI., Budafoki út 8, Ungarn