

## NAPHTHALINE IM TEER AUS DRUCKGASWERKEN

M. POPL und J. MOSTECKÝ

*Institut für Erdöltechnologie und Petrolchemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 22. Dezember 1971

In dem bei der Vergasung von Braunkohle anfallenden Teer wurden einige Naphthaline qualitativ und quantitativ bestimmt. Zur Bestimmung und Identifizierung der einzelnen Komponenten wurde die Adsorptionschromatographie, die Gaschromatographie, die präparative Gaschromatographie, die massenspektroskopische Analyse und die kernmagnetische Resonanz herangezogen. Relativ zu den übrigen Homologen wurde im Teer eine hohe Konzentration an 1,2,5-Trimethylnaphthalin festgestellt.

Der bei der Vergasung von Braunkohle in Druckgeneratoren in einer Menge von 4–5 Massen-% auf die eingesetzte Kohle anfallende Teer gehört seinem Charakter nach zur Kategorie der Schwelteere. Diese Teere sind ein überaus reiches Gemisch an Stoffen, beginnend von C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen bis zu festen Harzen. Außer Kohlenwasserstoffen enthalten sie neben einer kleineren Menge schwefelhaltiger und stickstoffhaltiger Verbindungen in großer Menge auch sauerstoffhaltige Verbindungen, hauptsächlich Phenole und Ketone. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der qualitativen und quantitativen Bestimmung der einzelnen Naphthaline.

Wie die Arbeiten<sup>1–3</sup> zeigen, die sich mit der Zusammensetzung der Teere in Abhängigkeit von den Karbonisationsbedingungen und der Art der eingesetzten Kohle befassen, enthalten die Braunkohlenschwelteere unter 50% Aromaten, einen hohen Prozentsatz sauerstoffhaltiger Verbindungen und lediglich einige Prozent Naphthaline, von denen die überwiegende Menge zwei und mehr Alkylgruppen enthält. Im Schwelteer wurden auch Tetra- und Pentamethylnaphthaline gefunden<sup>3</sup>. Auch die Arbeiten<sup>4,5</sup> bestätigen, daß der Schwelteer etwa 50% aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, wobei der Alkyl-naphthalin-gehalt in bezug auf den Gehalt des Stammkohlenwasserstoffes Naphthalin relativ hoch ist. Neben 2,3,6,7-Tetranaphthalin wurde auch 2-Phenylnaphthalin festgestellt<sup>5</sup>. Einen relativ hohen Gehalt an Naphthalinen (>20%) fanden Kochloefl und Schneider<sup>6</sup> in der Braunkohlenteerfraktion 220–280°C.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Apparatur und verwendete Stoffe.* Die adsorptionschromatographische Trennung der Teere wurde an einer Aluminiumoxidsäule von 1 m Länge und 10 mm lichter Weite vorgenommen, die mit 75 g Adsorbens gefüllt war. Das Adsorbens war neutrales Aluminiumoxid der Fa. Woelm, Eschwege, das vor der Anwendung bei 400°C calciniert und dann mit 0,5 Massen-% Wasser desaktiviert wurde. Zur Detektion der eluierten Komponenten diente der Argon-Ionisationsdetektor

Liquid Chromatograph, Modell 1, der Fa. W.G. Pye. Die gaschromatographischen Analysen erfolgten in dem mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestatteten Gaschromatographen Chrom 4 (Laboratorní přístroje, Prag) unter Anwendung von zwei Kapillarsäulen, einer Apiezon L enthaltenden Säule von 50 m Länge und einer gleichfalls 50 m langen Säule mit Polyphenyläther (6 Ringe). Die programmierte Arbeitstemperatur bei Ausführung der Analysen betrug 140–210°C bei der Erhitzungsgeschwindigkeit von 1°C/min. Für die präparative gaschromatographische Trennung wurde der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattete präparative Gaschromatograph Fractovap, Modell GV, der Fa. Carlo Erba mit einer Säule von 2 m Länge und 10 mm lichter Weite verwendet, die mit 20% Apiezon L auf Chromosorb W gefüllt war. Die Arbeitstemperatur betrug 220°C. Die massenspektroskopischen Analysen wurden mit dem Gerät LKB 9000 (LKB Produkter AB, Stockholm) bei der Energie der ionisierenden Elektronen 10 und 70 eV ausgeführt. Die kernresonanzspektroskopische Analyse wurde mit dem Gerät Tesla BS 477 bei der Frequenz 60 MHz vorgenommen.

*Arbeitsgang.* Der rohe Teer aus der Druckvergasung wurde durch einfache atmosphärische Destillation in den bis 200°C/760 Torr siedenden Anteil (Fraktion 1) und den Rückstand zerlegt, aus dem dann durch Vakuumdestillation der bis 200°C/20 Torr übergehende Anteil (Fraktion 2) für die weitere Analyse aufgefangen wurde. Dieser Anteil betrug 46,8 Massen-% auf den ursprünglichen Teer. Die Fraktion 2 wurde dann durch Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxid weiter präparativ getrennt. In die vorher mit Pentan befeuchtete Säule wurde 1 g

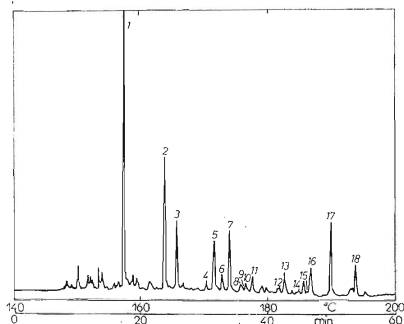


Abb. 1

Chromatogramm des aromatischen Anteils der Fraktion 2

Kapillarsäule mit Polyphenyläther von 50 m Länge

Naphthalin und Alkyl-naphthaline: 1 Naphthalin, 2 2-Methylnaphthalin, 3 1-Methylnaphthalin, 4 2-Äthyl-naphthalin, 5 Diphenyl + 2,6-Dimethylnaphthalin + 2,7-Dimethylnaphthalin + 1-Äthyl-naphthalin, 6 1,7-Dimethylnaphthalin, 7 1,3-Dimethylnaphthalin + 1,6-Dimethylnaphthalin, 8 2,3-Dimethylnaphthalin, 9 1,4-Dimethylnaphthalin, 10 1,5-Dimethylnaphthalin, 11 1,2-Dimethylnaphthalin, 12 1,3,7-Trimethylnaphthalin, 13 Acenaphthen, 14 2,3,6-Trimethylnaphthalin, 15 2,3,5-Trimethylnaphthalin, 16 Diphenylenoxid, 17 1,3,5-Trimethylnaphthalin. 18 Fluoren.

der Probe dosiert und die Elution aufeinanderfolgend mit Pentan, Äther und Methanol bewerkstelligt. Der mit Pentan eluierte Anteil enthielt gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und einen kleinen Teil Monoaromate. Mit Äther wurden Aromate sowie sauerstoff- und schwefelhaltige Analoge, wie Furane, Benzo- und Dibenzofurane oder Thiophene, Benzo- und Dibenzothiophene, eluiert. Schließlich wurden mit Methanol die Phenole, Stickstoffbasen und die übrigen polaren Verbindungen eluiert. Nach Abdunsten der Lösungsmittel wurden die einzelnen Anteile gewogen. Der aus Fraktion 2 mit Äther eluierte Anteil betrug 42,0 Massen-% bzw. 19,65 Massen-%, bezogen auf den ursprünglichen Teer. Dieser mit Äther eluierte aromatische Anteil wurde gaschromatographisch unter Anwendung des Gaschromatographen Chrom 4 in zwei Kapillarsäulen weiter analysiert, und zwar in einer mit Apiezon L gefüllten Säule und in einer Polyphenyläther enthaltenden Säule<sup>7</sup>. Die quantitative Auswertung erfolgte nach der Methode des inneren Standards. In dem unter Anwendung der Säule mit Polyphenyläther erhaltenen Chromatogramm des aromatischen Anteils (Abb. 1) trat aber im Gebiet zwischen Diphenylenoxid und Fluoren ein Peak auf, der in den Chromatogrammen analoger aromatischer Gemische, wie z.B. in Pyrolyseöl oder Steinkohlenteer nicht auftritt. Im Bestreben, diese Komponente zu identifizieren, wurde Fraktion 2 unter vermindertem Druck rektifiziert, wobei die Anreicherung dieser unbekanntes Komponente in einem engen Schnitt gelang, der dann in analoger Weise, wie oben bei der Trennung der Fraktion 2 beschrieben, an Aluminiumoxid getrennt wurde. Der bei dieser Trennung gewonnene aromatische Anteil wurde dann mittels präparativer Gaschromatographie unter Anwendung des Gaschromatographen der Fa. Carlo Erba weiter aufgearbeitet. Mit Hilfe dieser Technik gelang es die unbekanntes Komponente auf einen Gehalt von mehr als 90% zu konzentrieren, und ihre Identifizierung erfolgte dann anhand des Massenspektrums und der NMR- und UV-Spektren. Mittels des Massenspektrums wurde die Molekülmasse bestimmt und die entweder auf ein Trimethylnaphthalin oder Methyläthyl-naphthalin hinweisende Struktur ermittelt. Wie das NMR-Spektrum erwies, handelt es sich um ein Trimethylnaphthalin. Die endgültige Identifizierung erfolgte anhand des UV-Spektrums, wonach die unbekanntes Substanz 1,2,5-Trimethylnaphthalin ist.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die atmosphärische und anschließende Vakuumdestillation wurde eine Probe von 500 g verwendet. Die Probe enthielt 1,10 Massen-% Wasser und 0,14 Massen-% Asche. Für die Analyse, d.i. zur Bestimmung der Naphthaline, wurde bloß Fraktion 2 weiter verarbeitet, von der sich im Hinblick auf den Destillationsbereich voraussetzen ließ, daß in ihr alle im Teer enthaltenen Naphthaline konzentriert sind. Zuerst wurde Fraktion 2 durch Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxid sukzessiv in drei Anteile zerlegt, die nach Abdunsten des Elutionsmittels gewogen wurden. Der aromatische Anteil wurde gaschromatographisch weiter analysiert (Tab. I).

Die in Tabelle I aufgeführten Resultate wurden bei der Analyse von Teer aus dem Druckgaswerk Vřesová erhalten. Zum Vergleich wurde nach dem gleichen Verfahren Teer aus dem Druckgaswerk in Úžín analysiert. Der Vergleich ergab, daß sich sowohl das relative Vorliegen der einzelnen Isomeren als auch der Gesamtgehalt der Naphthaline in den beiden Teeren nur ganz unbedeutend unterscheidet. Diese Tatsache ist umso bemerkenswerter, da diese beiden Gaswerke Kohle verschiedener Provenienz verarbeiten und sich die beiden Kohlenarten durch den Asche- und Wassergehalt

erheblich unterscheiden. Der Naphthalin Gehalt im Teer aus dem Druckgaswerk ist ebenso wie in den übrigen Schwelteeren sehr gering. Auch wenn wir die Tatsache in Betracht ziehen, daß einige Trimethylnaphthaline und höhere Homologe nicht bestimmt wurden, übersteigt die Gesamtkonzentration der Naphthaline im Teer nicht 5 Massen-%. Das mengenmäßige Vorliegen der einzelnen Isomeren weicht im großen und ganzen nicht von dem ähnlicher aromatischer Gemische ab. In maximaler Konzentration ist der Stammkohlenwasserstoff Naphthalin anwesend, und die Konzentration der übrigen Naphthaline nimmt mit dem Alkylierungsgrad und somit auch mit der Zahl der möglichen Isomeren ab. Die relativ hohe Konzentration der Dimethylnaphthaline zeugt dafür, daß die Temperatur, bei der dieser Teer entsteht, der Bildungstemperatur des Pyrolyseöls (etwa 800°C) näher liegt als der des Steinkohlenteers (~1000°C). Die einzige Ausnahme im relativen mengenmäßigen Auftreten der Naphthaline bildet 1,2,5-Trimethylnaphthalin, dessen Konzentration keine Analogie in ähnlichen Gemischen hat und dem thermodynamischen Gleichgewicht nicht entspricht. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache sowie des Befundes,

TABELLE I

Gaschromatographische Analyse der Naphthaline im aromatischen Anteil aus der adsorptionschromatographischen Trennung

Verbindung	Relatives Auftreten	Gehalt in Fraktion 2, Massen-%	Gehalt im ursprünglichen Teer, Massen-%
Naphthalin	32,66	3,180	1,488
2-Methylnaphthalin	17,31	1,685	0,789
1-Methylnaphthalin	9,05	0,881	0,412
2-Äthylnaphthalin	1,80	0,175	0,082
1-Äthylnaphthalin	1,05	0,102	0,048
2,6- + 2,7-Dimethylnaphthalin	5,32	0,518	0,242
1,7-Dimethylnaphthalin	3,40	0,331	0,155
1,6- + 1,3-Dimethylnaphthalin	11,10	1,081	0,506
2,3-Dimethylnaphthalin	1,08	0,105	0,049
1,4-Dimethylnaphthalin	0,75	0,073	0,034
1,5-Dimethylnaphthalin	1,70	0,166	0,078
1,2-Dimethylnaphthalin	2,55	0,248	0,116
1,3,7-Trimethylnaphthalin	0,72	0,070	0,033
2,3,6-Trimethylnaphthalin	0,46	0,045	0,021
2,3,5-Trimethylnaphthalin	0,29	0,028	0,013
1,2,5-Trimethylnaphthalin	10,76	1,048	0,490
<i>Insgesamt</i>	<i>100,00</i>	<i>9,736</i>	<i>4,556</i>

daß dieses Isomer in gleicher Konzentration in beiden Teeren gefunden wurde, kann man voraussetzen, daß die Kohlensubstanz Vorläufer enthält, die die bevorzugte Bildung dieses Isomeren ermöglichen. Diese Vermutung wird auch durch die Tatsache unterstützt, daß sich in der Literatur nur sehr selten Erwähnungen über die Identifizierung dieses Isomeren finden. 1,2,5-Trimethylnaphthalin wurde neben sieben weiteren Trimethylnaphthalinen aus einer zwischen 275–305°C siedenden Erdölfraction isoliert<sup>8</sup>, aber während der Gesamtgehalt der Trimethylnaphthaline 83,1% betrug, war die Konzentration dieses Isomeren bloß 4,2%. Zu den charakteristischen Materialien, in denen die Anwesenheit von 1,2,5-Trimethylnaphthalin bzw. der übrigen Trimethylnaphthaline beschrieben wurde, gehört Öl bzw. Teer aus Ölschiefer. In groben Zügen läßt sich aussagen, daß sofern diese aromatischen Anteile analysiert wurden, in ihnen fast immer die Trimethylnaphthaline und gegebenenfalls auch die übrigen Alkylnaphthaline gefunden wurden, wengleich man von einem vorrangigem Auftreten eines der Isomeren nicht sprechen kann. In der zwischen 200–300°C siedenden Fraktion des Schieferöls<sup>9</sup> wurden neben den Methyl- und Äthylnaphthalinen, Dimethylnaphthalinen und Äthylmethylnaphthalinen acht Trimethylnaphthaline identifiziert und unter ihnen auch 1,2,5-Trimethylnaphthalin. Bemerkenswert ist das Auftreten von 1,2,5-Trimethylnaphthalin in dem bei der Dehydrierung von Polycycloisopren anfallenden Gemisch<sup>10</sup>. In manchen Fällen<sup>11,12</sup> wurde dieses Isomere beim Studium der Zusammensetzung einiger Derivate für medizinische Zwecke identifiziert.

## LITERATUR

1. Karr C. jr., Comberiat J. R., McCaskill K. B., Estep P. A.: U.S. Bur. Mines Rept. Invest., No 6839 (1966).
2. Karr C. jr., Comberiat J. R., Estep P. A., Mapstone J. O.: J. Inst. Fuel 40, 561 (1967).
3. Comberiat J. R., Karr jr, Childers E. E., Mapstone J. O., Estep P. A.: J. Inst. Fuel 43, 147 (1970).
4. André J., Dath P., Mahieu J., Grand'ry E. H.: Brennstoff Chem. 48, 340 (1967).
5. André J., Dath P., Mahieu J., Grand'ry E. H.: Brennstoff Chem. 48, 368 (1967).
6. Kochloeff K., Schneider P.: Brennstoff Chem. 45, 289 (1964).
7. Mostecký J., Popl M., Kříž J.: Anal. Chem. 42, 1132 (1970).
8. Foch Fu-Hsie Yew, Mair B. J.: Anal. Chem. 38, 231 (1966).
9. Eisen O., Raude H.: Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Fuusik. Mat. ja Tehnikateaduste Seer. 14, 623 (1965); Chem. Abstr. 64, 13979 (1965).
10. Wallenberger F. T.: Rubber Chem. Technol. 36, 558 (1963).
11. Panizzi L., Mangoni L., Mekardini M.: Tetrahedron Letters 1961, 376.
12. Godfredsen W. O., Vangedal S.: Tetrahedron 18, 1029 (1962).

Übersetzt vom M. Wichsová.