

CHROM. 5945

SCHNELLE ANALYSE KOMPLIZIERTER KOHLENWASSERSTOFF-
MISCHUNGEN MITTELS REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHIE

A. IWANOW UND O. EISEN

Institut für Chemie, Akademie der Wissenschaften der Est. S.S.R., Tallinn (U.S.S.R.)

SUMMARY

Rapid analysis of complex hydrocarbon mixtures by reaction gas chromatography

Narrow-boiling fractions, obtained by preparative gas chromatography, are directly analysed by reaction gas chromatography. Identification of the components is based on the known differences in retention index values during hydrogenation and dehydrogenation processes on 5 % Pd/Chromosorb W, 5 % Pt/silica gel and 5 % Pd/silica gel at 90°, 190° and 325°. The analyses of shale oil fractions by the proposed method agree well with those obtained by capillary gas chromatography. The reaction gas chromatographic method is more simple and less laborious.

EINLEITUNG

Systematische Forschung der Konversion von vielen Kohlenwasserstoffen an Platin- und Palladiumkatalysatoren^{1,2} ermöglichte die Ausarbeitung einer Schnellmethode zur Feststellung der Zusammensetzung von komplizierten Kohlenwasserstoffmischungen. Die vorgeschlagene reaktionsgaschromatographische Methode ermöglicht die Identifizierung von vielen ungesättigten und zyklischen Verbindungen ohne vorherige Trennung der Mischung nach ihrer Gruppenangehörigkeit.

Unter den zahlreichen Methoden, die in der analytischen Praxis für die Fraktionierung der Mischungen verwendet werden, sind besonders Rektifikation³ und Flüssigkeits-Adsorption-Chromatographie verbreitet⁴. Die genannten Methoden sind praktisch vielfach erprobt und geben sichere und vollkommen gute Ergebnisse für die Trennung der Mischungen^{5,6}. Doch muss man bemerken, dass die Ausführung der beiden Operationen ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt und dabei sind auch relativ grosse Mengen von untersuchbaren Proben erforderlich.

In dieser Arbeit analysierte man eine bis zu 200° siedende Teerfraktion, die man durch Schwellung des grusinischen Liptobiolit⁷ erhalten hat. Die Trennung der breitsiedenden Fraktion führte man mittels der präparativen Gaschromatographie durch.

EXPERIMENTELLES

Die präparative Trennung wurde am Gaschromatographen PGK-1 (hergestellt im Konstruktionsbüro der Akademie der Wissenschaften der Est. S.S.R.) durch-

geführt. Die Probe (1 ml) führte man mit einer Injections-Spritze ein. Die präparative Säule (6×0.01 m) war mit dem auf Celit 545 (60–30 Mesh) aufgetragenen Apiezon L (20 %) gefüllt. Die Temperatur der Säule betraf 135° , und die Durchflussgeschwindigkeit von Stickstoff war 100 ml pro Minute.

Die reaktionsgaschromatographische Analyse führte man an einem mit Mikroreaktor ausgerüsteten Gaschromatographen UH-1 (Lit. 8) durch. Der Verlauf der Analyse, die verwendeten Katalysatoren und die entsprechenden Temperaturen sind auf dem hinzugefügten Schema zu sehen. Die Füllung der analytischen Säule (6×0.004 m) war Polyäthylenglykol 4000 (20 %) auf Chromosorb W (60–80 Mesh). Die Durchflussgeschwindigkeit des als Trägergas gebrauchten Wasserstoffes war 50 ml/min.

DISKUSSION

Die Analyse verläuft durch die Vergleichung der Chromatogramme der Ausgangsmischung und der entsprechenden Katalysate (Fig. 1). Die Identifikation der Komponente ist durch die Bestimmung der Retentionsindex der Peaks, durch die Bestimmung der bei der Katalyse entstandenen Differenz der Retentionsindex⁴ und, drittens, durch das Vergleichen der Werte von Peakflächen der Ausgangs- und Reaktionsverbindungen.

Bei der Analyse verwendete man die Hydrierungs- und Dehydrierungsreak-

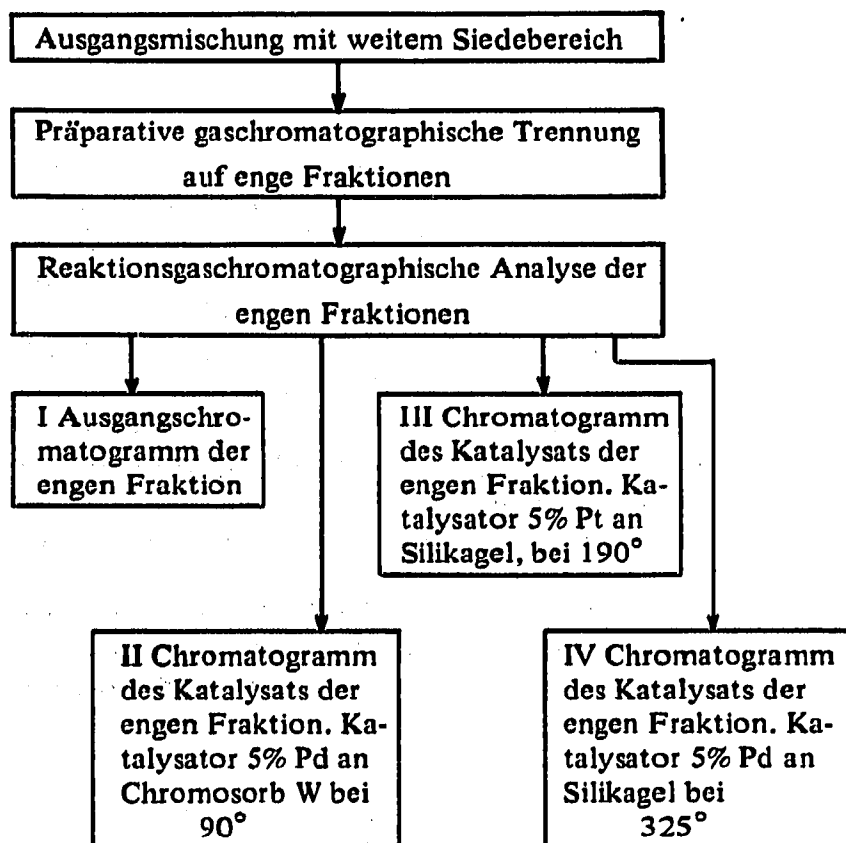


Fig. 1. Schema der reaktionsgaschromatographischen Analyse der komplizierten Kohlenwasserstoffmischungen.

tionen der Kohlenwasserstoffe an Pt- und Pd-Katalysatoren, die man bei unterschiedlichen Bedingungen durchführte.

In der Tabelle I sind in zusammengefasster Form die Differenzen der Retentionsindexe ($dI = 0, +, -$) gebracht, die bei der Verwandlung gewisser Kohlenwasserstofftypen entstehen. Minuswerte entsprechen in unserem Falle der Hydrierung und Pluswerte der Dehydrierung. Bestimmte stationäre Phasen liefern dabei sehr wertvolle Information über die Natur der analysierenden Verbindungen⁹. Die Reaktion führt man bei 90° , 190° und 325° durch an den in der Fig. 1 angewiesenen Katalysatoren. Die Alkene werden in dem ganzen Temperaturbereich hydriert, Alkane bleiben dabei unverändert. Zum Unterschied von den Alkenen werden die Zyklohexene nur bei 90° und 190° hydriert, bei 325° verläuft ihre Aromatisierung.

TABELLE I

DIE VERÄNDERUNGEN DER DIFFERENZEN DER RETENTIONSINDEXE (dI) EINIGER KOHLENWASSERSTOFFGRUPPEN BEI DER REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE

Die Katalysatoren sind in Fig. 1 angegeben.

| Ausgangskohlenwasserstoffe | dI | | |
|--------------------------------|------------|-------------|-------------|
| | 90° | 190° | 325° |
| Normale und Isoalkane | 0 | 0 | 0 |
| Normale und Isoalkene | — | — | — |
| Zyklohexene | — | — | + |
| Zyklohexane | 0 | 0 | + |
| Aromatische Kohlenwasserstoffe | 0 | — | 0 |
| Zyklopentene | 0 | — | — |
| Zyklopentane ^a | 0 | 0 | 0 |

^a Bei 325° verläuft an Platinkatalysator die Hydrogenolyse der Zyklopentane.

Um den Unterschied zwischen den Benzolderivaten und Zyklohexenen festzustellen, musste man einen selektiv wirkenden Katalysator und solche Bedingungen aussuchen, bei denen die Zyklohexene hydriert sind, die Benzolderivate aber unverändert bleiben. Für den genannten Zweck erwies sich als tauglich der 5 % Pd-Katalysator an einem inerten Träger, zum Beispiel Chromosorb W bei 90° . Es ist bemerkenswert, dass dabei nicht nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe unverändert bleiben, sondern auch die Zyklopentene verändern sich zu den Zyklopentanen in sehr geringem Masse ($< 10\%$). Der letzte Umstand liefert die Möglichkeit der einstelligen Identifikation der Zyklopentene, da sie bei höheren Temperaturen an Pt/Silikagel Katalysator völlig hydriert werden.

Die Zyklohexane, die bei 90° und 190° unverändert bleiben, werden bei 325° aromatisiert.

Wenn man die Hydrierung der Olefine bei 90° an einem Katalysator von geringer Aktivität (5 % Pd/Chromosorb W) durchführt, so ist bei 190° die Verwendung von hochaktiven Pt-Katalysatoren (5 % Pt/Silikagel) für die Hydrierung der Aromatik notwendig. Die Aromatisierung der Zyklohexane und Zyklohexene kann auch an einem "eingearbeiteten" Pt-Katalysator durchgeführt werden¹². Doch muss man bei der Anwesenheit von Zyklopentane ihre Hydrogenolyse berücksichtigen, und in diesem Falle ist es zweckmässig den Pd-Katalysator (5 % Pd/Silikagel) zu verwenden.

Die vorläufige Analyse grusinischen Liptobiolit-Teers zeigte die Anwesenheit aller normalen Alkane von C_6 bis C_{10} . Infolgedessen trennte man die breitsiedende Fraktion so, dass jede neuerhaltene enge Fraktion zwei nebenstehende n -Alkane enthielt. Der Vorteil solch einer Trennungsweise bestand in der Möglichkeit der Berechnung der Retentionsindex, ohne dass man zusätzliche Chromatogramme der Fraktionen mit den zugefügten n -Alkanen als Testsubstanzen benötigte.

Der Anzahl der Peake auf den Ausgangschromatogrammen der schmalen Fraktionen und der entsprechende Anzahl der identifizierten Komponente sind in der Tabelle II vorgeführt. Wie man sieht, sind die letzten Zahlen grösser. Identifizierung der grösseren Menge der Verbindungen, vergleichend mit dem Ausgangschromatogramm, wurde infolge der Anwendung von Reaktionsgaschromatographie möglich.

TABELLE II

CHARAKTERISTIK DER FRAKTIONEN DES SCHWELTEERS VON GRUSINISCHEM LIPTOBIOLIT, ERHALTEN MITTELS PRÄPARATIVER GASCHROMATOGRAPHIE

| <i>Fraktion</i> | <i>n-Alkane</i> | <i>Die Zahl der Peaks an dem Ausgangschromatogramm</i> | <i>Die Zahl der identifizierten Komponente</i> |
|-----------------|-----------------------|--|--|
| I | bis C_6 (inklusive) | 9 | 12 |
| II | C_6 - C_7 | 13 | 18 |
| III | C_7 - C_8 | 19 | 27 |
| IV | C_8 - C_{10} | 16 | 25 |
| V | C_{10} und weiter | 21 | 25 |

Die Zahl der identifizierten Komponente und die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgruppen in der genannten Teerfraktion, erhalten mittels der reaktionsgaschromatographischen Methode, sind in der Tabelle III gezeigt. Ebenso sind auch die entsprechenden Werte gegeben, die man zur Vergleichung mittels der kapillargaschromatographischen Analyse erhalten hat. Um die eindeutige Identifizierung der Komponente zu erreichen, war vor der Durchführung der Kapillaranalyse der breitsiedenden Fraktionen eine vorläufige Trennung nach der Gruppenzusammensetzung notwendig.

Obwohl die Zahl der mittels der reaktionsgaschromatographischen Methode identifizierten Komponente um 44 Verbindungen kleiner war als bei der Kapillarmethode, muss man bemerken, dass die nichtidentifizierten Komponente in der analysierten Fraktion nur in Mengen von 0.01 bis 0.5 % anwesend waren. Dabei bildeten die 72 identifizierten Komponenten laut der Ergebnisse der Kapillaranalyse 94 % von allen identifizierten Kohlwasserstoffen. Die Tatsache, dass in den Ergebnissen der reaktionsgaschromatographischen Analyse keine unidentifizierten Komponenten notiert sind (6 % Kapillaranalyse), ist mit der Überlappung der Peake erklärbar, die im Falle der gaschromatographischen Trennung mit der weniger effektiven gefüllten Säule zur Vergleichung mit der hocheffektiven Kapillarsäule stattfindet.

Die in der Tabelle III angegebenen Daten erlauben zu schliessen, dass die vorgeschlagene reaktionsgaschromatographische Analysenmethode eine Möglichkeit gibt,

TABELLE III

DIE KOHLENWASSERSTOFF-GRUPPENZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTION DES SCHWELTEERS (S.t. BIS 200°) DES GRUSINISCHEN LIPTOBIOLITS

| Kohlenwasserstoffe | Die Zahl der identifizierten Komponente | | Die Gruppenzusammensetzung (%) | |
|--------------------------------|---|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| | Reaktionsgaschromatographische Methode | Kapillargaschromatographische Methode | Reaktionsgaschromatographische Methode | Kapillargaschromatographische Methode |
| <i>n</i> -Alkane | 9 | 9 | 34.0 | 31.0 |
| 1-Alkene | 7 | 8 | 19.0 | 17.5 |
| 2- und 3-alkene | 16 | 19 | 8.2 | 8.7 |
| 4- und 5-alkene | — | 7 | — | 0.7 |
| Isoalkane | 11 | 24 | 5.0 | 3.5 |
| Zyklopentane | 4 | 4 | 1.8 | 1.8 |
| Zyklohexane | 4 | 6 | 2.4 | 2.1 |
| Zyklopentene | 6 | 13 | 2.9 | 2.0 |
| Zyklohexene | 3 | 8 | 3.0 | 2.0 |
| Aromatische Kohlenwasserstoffe | 12 | 18 | 11.9 | 13.1 |
| Insgesamt | 72 | 116 | 88.5 | 82.2 |
| Nicht identifiziert | | | — | 6.0 |
| Sauerstoffverbindungen | | | 11.5 | 11.8 |
| Insgesamt | | | 100.0 | 100.0 |

befriedigend genaue Angaben über die Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung solcher komplizierten Mischungen, wie es die beschriebene Teerfraktion war, schnell zu erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine rasche reaktionsgaschromatographische Analyse der Kohlenwasserstoffmischungen ist beschrieben. Die notwendige vorläufige Trennung zu engeren Fraktionen wurde mittels der präparativen gaschromatographischen Methode durchgeführt. Die Hydrierung und Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe führt man bei 80°, 190° und 325°, entsprechend an 5 % Pd/Chromosorb W, 5 % Pt/Silikagel und 5 % Pd/Silikagel Katalysatoren durch. Man identifizierte die Kohlenwasserstoffe auf Grund der Bestimmung der Retentionsindexe der Ausgangs- und Reaktionsverbindungen. Die Ergebnisse der reaktionsgaschromatographischen Analyse einer Teerfraktion sind mit der Kapillargaschromatographischen Methode, einschliessend die vorläufige Trennung nach der Gruppenzusammensetzung, bestätigt worden.

LITERATUR

- 1 S. RANG, O. EISEN UND K. KUNINGAS, *Izv. Akad. Nauk Est. SSR Khim., Geol.*, 17 (1968) 217.
- 2 O. EISEN, A. IWANOW UND A. JAGOMÄGI, *Izv. Akad. Nauk Est. SSR Khim., Geol.*, 20 (1971) 187.
- 3 E. KRELL, *Handbuch der Laboratoriums-Destillation*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1958.
- 4 W. N. ZRELOW UND G. I. KITSCHKIN, *Chromatography in Paraffin and Petrochemical Industries*, Verlag Gostoptechizdat, Moskau, 1963.

- 5 G. S. LANDSBERG, B. A. KAZANSKYI, P. A. BAŽULIN, T. F. BULANOWA, A. L. LIBERMAN, E. A. MICHAILOWA, A. F. PLATE, H. E. STERIN, M. M. SUSCHTSCHINSKYI, G. A. TARASOVA UND S. A. UCHOLIN, *Determination of the Individual Compositions of the Petrols by Direct Distillation*, Verlag Akademija Nauk S.S.S.R., Moskau, 1959.
- 6 F. D. ROSSINI, B. J. MAIR UND A. J. STREIFF, *Hydrocarbons from Petroleum*, Reinhold, New York, 1953.
- 7 I. KLESMENT UND J. RIKKEN, *Khim. Tverd. Topl.* im Druck.
- 8 K. A. GOLBERT UND M. S. WIGDERGAUS, *Course on Gas Chromatography*, Verlag Khimija, Moskau, 1967, S. 340.
- 9 O. EISEN UND A. IWANOW, *Izv. Akad. Nauk Est. SSR, Khim., Geol.*, 19 (1970) 297.
- 10 B. A. KAZANSKYI, A. Z. DOROGOTCHINSKYI, M. I. ROSENGART, Z. F. KUZNETSOVA, A. W. LUTER UND M. G. MITROFANOW, *Kinet. Katal.*, 4 (1963) 768.

J. Chromatogr., 69 (1972) 53-58