

CHROMSYMP. 1378

## ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG HETEROVERBINDUNGSHALTIGER KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHE AUS DER STOFFWANDLUNG VON BRAUNKOHLE

HENNING ZOBEL\* und MANFRED HELMS

*Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für chemische Technologie, Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin (D.D.R.)*

ANDREAS LEHMANN

*Zentralinstitut für physikalische Chemie, Analytisches Zentrum, Rudower Chaussee 6, 1199 Berlin (D.D.R.)*  
und

DETLEF RADECK und MANFRED GUTMANN

*Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für chemische Technologie, Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin (D.D.R.)*

---

### SUMMARY

*Analytical characterisation of hydrocarbon and hetero compounds mixtures from reactions of brown coal*

The composition of structure types of hydrocarbon and hetero compounds mixtures, such as tars from pyrolysis and hydrolysis and brown coal hydrogenation products, are analyzed by an on-line method of semipreparative high-performance liquid chromatography. The fractions of structure types are the basis for the calibration and the characterization of individual hydrocarbons by capillary gas chromatography and mass spectrometry. Monocyclic aromatics with unsaturated aliphatic substituents and unsaturated naphthenic cycles are isolated and identified from tars of brown coal pyrolysis.

---

### EINLEITUNG

Die analytische Charakterisierung heteroverbindungshaltiger Kohlenwasserstoffgemische, wie Kohlehydrierprodukte, Kohlepyrolyseprodukte, Erdöl und deren Verarbeitungsprodukte, erfordert eine Auftrennung dieser Stoffgemische in Stoffgruppen ähnlicher Struktur, den Strukturtypen. Nach Berthold<sup>1</sup> werden die Kohlenwasserstoffe in die gesättigten Kohlenwasserstoffe und Olefine (GKW), die Einkernaromaten (1K-Ar), die Zweikernaromaten (2K-Ar), die Dreikernaromaten (3K-Ar) und die Mehrkernaromaten (MK-Ar) und die Heteroverbindungen (HV) in die neutralen (NHV), die sauren (SHV) und die basischen Heteroverbindungen (BHV) eingeteilt. Die in der Literatur beschriebenen Methoden der Strukturtypentrennungen stellen Trennverfahren dar, die in mehreren aufeinanderfolgenden Arbeitsschritten

("off-line") ausgeführt werden<sup>1-5</sup>, wobei der Säulenchromatographie wenig selektive Fällungs- und Extraktionsstufen vorgeschaltet sind. Die dabei erhaltenen quantitativen Analysendaten enthalten systematische Fehler infolge von Substanzverlusten und wenig selektiver Trennschritte<sup>6</sup>.

Hohe Trennselektivitäten der Strukturtypen werden durch Anwendung der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) erreicht. Von Blümer<sup>7</sup> und Szepesy<sup>8</sup> wird zusammenfassend dazu berichtet und von Matsunaga und Kusayanagi<sup>9</sup> werden die zur Strukturtypentrennung geeigneten Trennphasen diskutiert. Liphard *et al.*<sup>10</sup> beschreiben die qualitative Strukturtypenanalyse von Leicht- und Mittelölfractionen aus Kohlehydrierprodukten mittels HPLC an NH<sub>2</sub>-Phasen und die anschliessende Individuencharakterisierung durch "off-line"-Kopplung mit der Kapillargaschromatographie (KGC). Durch Anwenden einer polaren NH<sub>2</sub>-CN-Phase (PAC-Phase) konnten Szepesy *et al.*<sup>11</sup> Stoffgruppenauftrennungen innerhalb der Strukturtypen erreichen. Analoge Auftrennungen wurden durch Trennphasenkopplung auch durch Zobel *et al.*<sup>12</sup> erzielt. Die von Szepesy *et al.*<sup>11</sup> angegebene HPLC-Methode der halbquantitativen Auswertung der Chromatogramme vernachlässigt die deutlichen Unterschiede der Brechungsindices der Strukturtypen und führt zu Analyseergebnissen mit sehr grossen systematischen Fehlern. Die analytische HPLC von komplexen Kohlenwasserstoffgemischen ermöglicht auf Grund der fehlenden repräsentativen Kalibriersubstanzen keine quantitativen Analyseergebnisse.

Durch Zobel *et al.*<sup>6</sup> wurde ein "on-line"-Analyseverfahren für die Strukturtypentrennung mittels semipräparativer HPLC vorgestellt, das patentiert wurde<sup>13</sup>. In Fig. 1 ist der Trennungsgang dieses Analyseverfahrens dargestellt. Es beruht auf einer Trennung der Heteroverbindungen von den Kohlenwasserstoffen in einer Vorsäule mit einer Trennphasenschichtung und anschliessender Strukturtypenauftrennung der Kohlenwasserstoffe an einer Aminophase. Die erhaltenen aufgetrennten Strukturtypenfractionen sind repräsentative Kalibriersubstanzen, da sie mit der In-

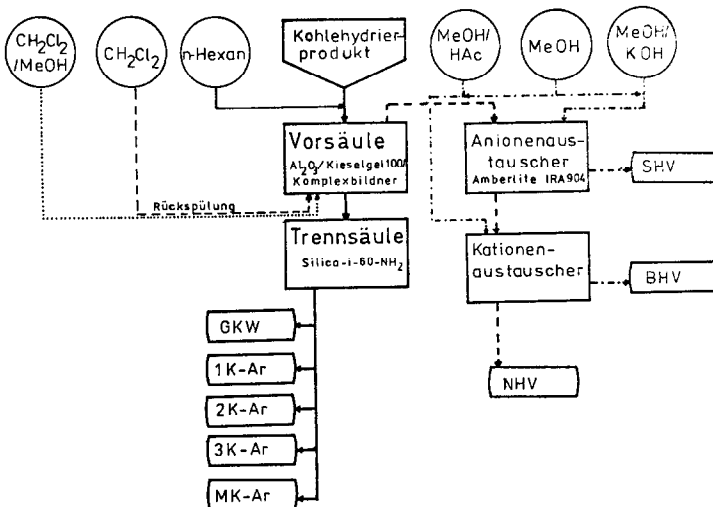


Fig. 1. Trennungsgang für die Strukturtypenanalyse von flüssigen Stoffwandlungsprodukten der Kohlen mittels semipräparativer HPLC.

dividuenzusammensetzung der Analysenprobe identisch sind, und sind die Grundlage für eine Individuenanalyse mittels KGC gegebenenfalls in Kopplung mit der Massenspektrometrie (MS) und für eine Strukturgruppenanalyse mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrometrie<sup>6</sup>. Dadurch werden zuverlässige quantitative Analysenergebnisse erreicht.

Die Anwendbarkeit dieses Analysenverfahrens zur Charakterisierung von flüssigen Erdöl- und Kohleprodukten unterschiedlicher Genese wurde durch Zobel *et al.*<sup>12</sup> nachgewiesen. Im folgenden sollen die Analysenergebnisse eines Kaltabstreiferproduktes der Hydrierung von Braunkohle (A), eines Hydroxyrolyseteeres (B) und einer Siedefraktion 308–593 K eines Teeres aus der Fischer-Schwelung von Braunkohle (C) im Vergleich dargestellt werden.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *Semipräparative HPLC*

Als Vor- und Trennsäulen wurden selbstgefertigte Kühlmantelsäulen mit der folgenden Dimensionierung verwendet: Vorsäulen, 100 × 10 mm I.D.; Trennsäulen, 300 × 10 mm I.D. Als stationäre Phase wurde in der Vorsäule eine Trennphasenschichtung aus basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Kieselgel 100 (beides E. Merck, Darmstadt, B.R.D.) und Ag-präpariertes Kieselgel (Komplexbildungsphase)<sup>13</sup> verwendet.

In der semipräparativen Trennsäule wurde Silica-60- $\text{NH}_2$ , Teilchengröße 30  $\mu\text{m}$ , als stationäre Phase eingesetzt (Hersteller, AdW - ZIOC). Die Kohlenwasserstoffe wurden mit wasser- und aromatenfreiem *n*-Hexan bzw. *n*-Pentan eluiert. Aus den Eluaten wurde das Lösungsmittel bei  $-20^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom abgedunstet. Die Heteroverbindungen wurden durch Rückspülung mit Dichlormethan und anschließend mit Dichlormethan–Methanol (1:1) eluiert. Zur Detektion wurde ein Differentialrefraktometer RIDK 101 von LP Prag eingesetzt.

### *Analytische HPLC*

Pumpe: Flüssigchromatograph Typ 302 (Elpan); Trennsäule: KGC-Säulen Separon-SIX- $\text{NH}_2$  (150 × 3 mm I.D.) oder Kopplung Separon-SIX- $\text{NH}_2$  (150 × 3 mm I.D.) + Separon-SIX-CN (150 × 3 mm I.D.) (LP Prag) (Teilchengröße: 5  $\mu\text{m}$ ); Eluent: wasser- und aromatenfreies *n*-Hexan bzw. *n*-Pentan; Fluss: 0.54 ml/min; Dosierung: 5  $\mu\text{l}$ .

### *KGC-MS-Kopplung*

Gerät: GC-MS-System 5100 (Finnigan MAT); Säule: 30 m × 0.25 mm I.D. SE 54, Fused-silica Nordibond); Druck: 0.275 bar He; Injektortemperatur:  $300^\circ\text{C}$ ; Temperaturprogramm: 40– $300^\circ\text{C}$ ; Aufheizrate:  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ; Scangeschwindigkeit: 1 Spektrum/0.5 s; Massenbereich: 10–500 u; Elektronenstossionisierung +  $\text{NH}_3$ -CI.

### *Quantitative Auswertung*

Die quantitative Bestimmung der Strukturtypen erfolgt durch Auswägen der Fraktionen, Rechromatographie im analytischen Massstab und Bestimmen der Kalibrierquotienten. Von der Analysenprobe wurden Lösungen definierter Konzentration bereitet und analytische Chromatogramme der Kohlenwasserstoffstrukturtypen aufgenommen, die mit Hilfe der Kalibrierquotienten quantitativ ausgewertet wurden.

Dadurch wurden die beim Abdunsten der Eluenten im Anschluss an die semipräparative HPLC auftretenden systematischen Fehler korrigiert.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Fig. 2–4 sind die analytischen Chromatogramme der zu analysierenden Produkte A, B und C dargestellt. Die quantitative Strukturtypenzusammensetzung dieser Produkte nach der semipräparativen HPLC und die aus den analytischen Chromatogrammen sowie der KGC–MS-Kopplung resultierenden qualitativen Strukturaussagen zu den Strukturtypen sind in den Tabellen I–III zusammengestellt.

Die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe des Produktes A ist frei von Olefinen und besteht überwiegend aus *n*-Paraffinen, während diese Fraktion der Produkte B und C daneben die paraffinanalogen Olefine enthält.

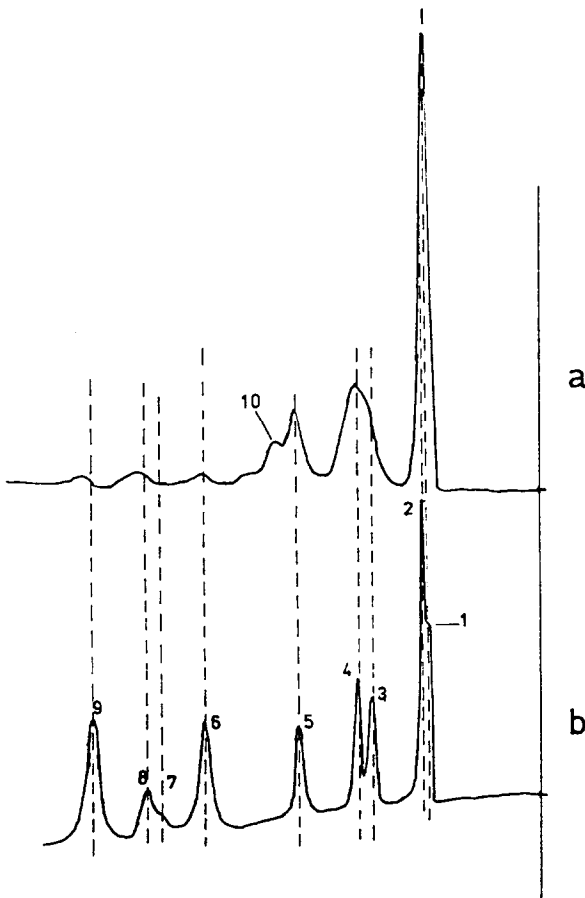


Fig. 2. HPLC-Analyse des Kaltabstreiferprodukts AS (a) im Vergleich mit einem Testgemisch (b). Trennsäule: Separon-SIX-NH<sub>2</sub> + Separon-SIX-CN. Peaks: 1 = *n*-Paraffine; 2 = Dekalin; 3 = Benzen-Toluen-Xylen; 4 = Tetralen; 5 = Naphthalen; 6 = Fluoren-Diphenyl-Dibenzothiophen; 7 = Anthracen; 8 = Phenanthren; 9 = Pyren; 10 = Acenaphthene.

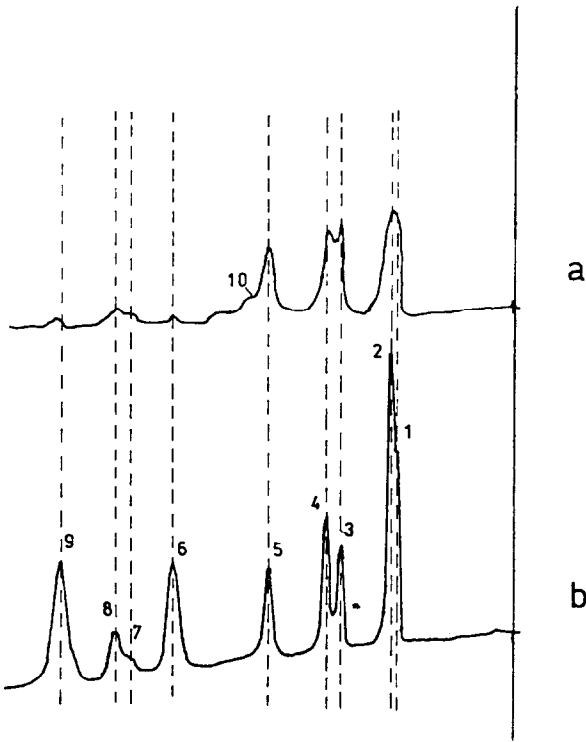


Fig. 3. HPLC-Analyse des Braunkohlehydroxyrolyseprodukts B (a) im Vergleich mit einem Testgemisch. Trennsäule: Separon-SIX-NH<sub>2</sub> + Separon-SIX-CN (Legende s. Fig. 2).

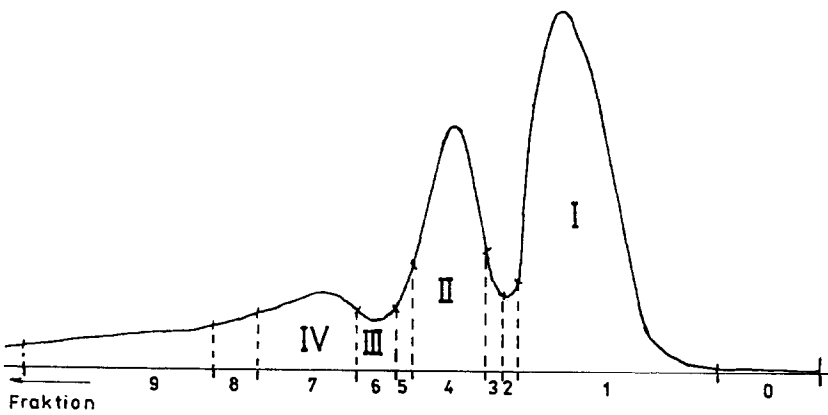


Fig. 4. HPLC-Analyse des Braunkohlepyrolyseprodukts C. Trennsäule: Silica-i-60-NH<sub>2</sub> I = Gesättigte Kohlenwasserstoffe + Olefine; II = Einkernaromaten mit 6  $\pi$ -Elektronen; III = Einkernaromaten mit 8  $\pi$ -Elektronen; IV = Zweikernaromaten mit 10  $\pi$ -Elektronen.

TABELLE I

## STRUKTURTYPENZUSAMMENSETZUNG DES KALTABSTREIFERPRODUKTES A

Strukturtyp	Prozentsatz	Qualitative Strukturaussage
GKW	39,2	Überwiegend <i>n</i> -Paraffine
1K-Ar	10,9	Alkylbenzene > Tetralene, Indane
2K-Ar	13,7	Naphthalene > Acenaphthene ≧ Fluorene
3 + MK-Ar	6,7	Phenanthrene, Pyrene
NHV	16,4	
SHV	11,0	
BHV	2,2	

TABELLE II

## STRUKTURTYPENZUSAMMENSETZUNG DES BRAUNKOHLEHYDROLYSEPRODUKTES B

Strukturtyp	Prozentsatz	Qualitative Strukturaussage
GKW + Olefine	22,0	<i>n</i> -Paraffine, <i>n</i> -Olefine
1K-Ar	12,7	Alkylbenzene, Tetralene/Indane
2K-Ar	10,6	Naphthalene, Acenaphthene ≧ Fluorene
3K-Ar	4,0	Anthracene ≪ Phenanthrene
MK-Ar	3,1	Pyrene, Chrysene
NHV	32,2	
SHV	13,7	
BHV	2,1	

TABELLE III

## STRUKTURTYPENZUSAMMENSETZUNG DES PRODUKTES C

Strukturtyp	Prozentsatz	Qualitative Strukturaussage
GKW + Olefine	39,2	<i>n</i> -Paraffine, <i>n</i> -Olefine
1K-Ar (6 $\pi$ -Elektronen)	20,6	Alkylbenzene, Tetralene/Indane
1K-Ar (8 $\pi$ -Elektronen)	6,1	Indene > Alkenylbenzene
2K-Ar	6,5	Naphthalene > Acenaphthene
NHV	20,1	
SHV	7,8	
BHV	0,2	

Die Fraktion der Einkernaromaten (1K-Ar) (Verbindungen mit 6 aromatischen  $\pi$ -Elektronen im Strukturaufbau des Moleküls) enthält Alkylbenzene mit Methyl- oder länger-kettigen Alkylsubstituenten, Tetralene mit ein bis vier Methylsubstituenten und methylsubstituierte Indane. Der Mengenanteil der Tetralene und Indane dominiert in dieser Fraktion.

Bei der HPLC-Aufnahme des Chromatogramms des Produktes C unter Anwendung einer Separon-SIX-NH<sub>2</sub> Trennphase wurde ein Peak gefunden, der sich

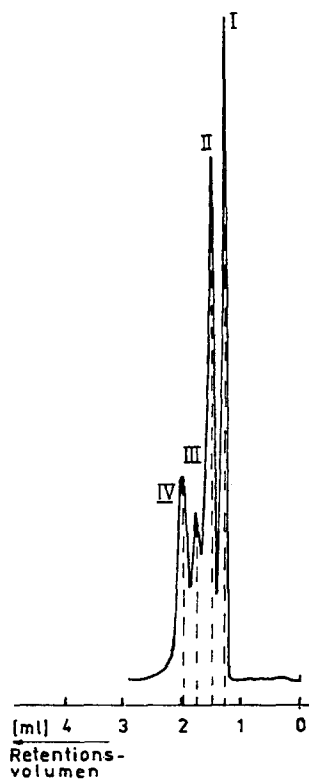


Fig. 5. Semipräparative HPLC-Analyse des Produktes C. Trennsäule: Separon-SIX-NH<sub>2</sub> (Legende s. Fig. 4).

zwischen den ein- und Zweikernaromaten einordnet (Fig. 4). Mittels semipräparativer HPLC wurde diese fraktion im Minimum zwischen den Peaks der Ein- und Zweikernaromaten isoliert (Fig. 5), analytisch rechromatographiert (Fig. 6) und mittels KGC-MS-Kopplung die Individuencharakterisierung durchgeführt. In dieser Fraktion, deren Anteil in der Analysenprobe 6,1% beträgt, wurden 98 Komponenten

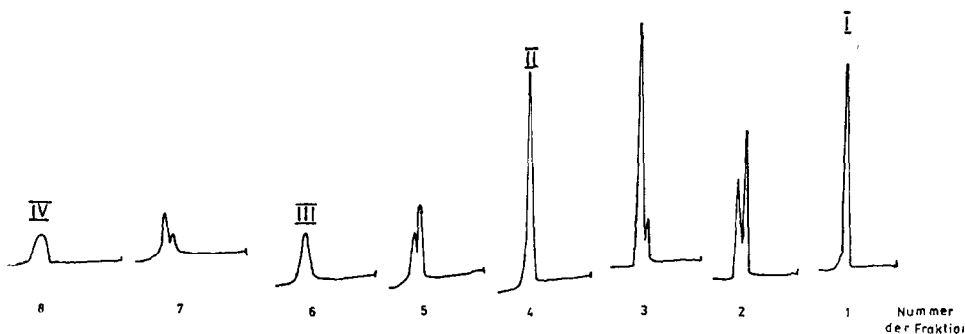


Fig. 6. Analytische Rechromatogramme der Fraktionen aus der semipräparativen HPLC des Produktes C. Trennsäule: Separon-SIX-NH<sub>2</sub> (Legende s. Fig. 4).

TABELLE IV

INDIVIDUENZUSAMMENSETZUNG DER EINKERNAROMATEN MIT  $8\pi$ -ELEKTRONEN DES PRODUKTES C

Zusammenfassung der GC-MS-Analyse.

	Zahl der Strukturisomeren	Anteil an der Fraktion (%)*
C <sub>3</sub> -Alkenylbenzene	6	6,7
C <sub>4</sub> -Alkenylbenzene	14	10,4
C <sub>5</sub> -Alkenylbenzene	8	3,2
C <sub>6</sub> -Alkenylbenzene	7	3,0
C <sub>7</sub> -Alkenylbenzene	5	1,0
C <sub>8</sub> -Alkenylbenzene	5	2,2
Inden		13,0
Methylindene	5	33,0
C <sub>2</sub> -Alkylindene	11	17,0
C <sub>3</sub> -Alkylindene	9	5,8
C <sub>4</sub> -Alkylindene	6	0,4
C <sub>5</sub> -Alkylindene	4	Spur
C <sub>6</sub> -Alkylindene	2	Spur
C <sub>3</sub> -Alkenylthiophene	9	0,8
C <sub>4</sub> -Alkenylthiophene	4	2,5
C <sub>5</sub> -Alkenylthiophene	3	0,2

\* Aus den Massenintensitäten der Peaks bestimmt.

gefunden (Tabelle IV). Als Hauptkomponenten wurden Inden und die C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>-Alkylindene identifiziert. Daneben sind die C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenylbenzene und die C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub>-Alkenylthiophene nachweisbar. Dieser oben genannte HPLC-Peak konnte damit einem Strukturtyp der Einkernaromaten mit  $8\pi$ -Elektronen zugeordnet werden. Beim Vergleich mit den Zusammensetzungen der Kohlehydrier- und Hydroxylyseprodukte (Fig. 2 und 3, Tabelle I und II) wurde festgestellt, dass dieser Peak typisch für Pyrolyseprodukte, die in Abwesenheit von Wasserstoff gebildet wurden, ist.

Die Fraktion der 2K-Ar enthält bei allen Produkten Naphthalene und methylierte Naphthalene als Hauptanteil. Daneben konnten methylierte Acenaphthene nachgewiesen werden. Fluorene und methylierte Benzothiophene sind mit geringen Anteilen zu finden.

In der Fraktion der 3K-Ar sind die Phenanthrene gegenüber den Anthracenen vorherrschend und in den Mehrkernaromaten befinden sich hauptsächlich Pyren und seine methylierten Ankömmlinge.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Strukturtypenzusammensetzung heteroverbindungshaltiger Kohlenwasserstoffgemische, resultierend aus Stoffwandlungsreaktionen der Braunkohle, wie Pyrolyse- und Hydroxylyseprodukte und Kohlehydrierprodukte, wird nach einem "online"-Verfahren der semipräparativen HPLC qualitativ und quantitativ bestimmt. Die Strukturtypenfractionen sind die Grundlage für das Kalibrieren und die Individuencharakterisierung der Kohlenwasserstoffe mittels Kapillargaschromatographie und Massenspektrometrie. Monocyclische Aromaten mit ungesättigten aliphatischen



Substituenten und ungesättigten naphthenischen Ringen wurden aus den Pyrolyse-  
teeren isoliert und identifiziert.

## LITERATUR

- 1 P. Berthold, *Dissertation*, Freiburg, 1978.
- 2 D. E. Hirsch, R. L. Hopkins, H. J. Coleman, F. D. Cotton und C. J. Thompson, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 915.
- 3 H.-H. Oelert und H. J. Neumann, *DGKM-Projekt 4508*, Hamburg, 1974.
- 4 H.-H. Oelert, *DGKM-Projekt 81-04*, Hamburg, 1979.
- 5 K. G. Liphard, *Chromatographia*, 13 (1980) 603–605.
- 6 H. Zobel, H. Klare und M. Gutmann, *Freiberg. Forschungsh. A*, 763 (1987) 72–84.
- 7 G. P. Blümer, *DGKM-Projekt 289-03*, Hamburg, 1980.
- 8 L. Szepesy, *Trends Anal. Chem.*, 4 (10) (1985) 258–261.
- 9 A. Matsunaga und S. Kusayanagi, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 26 (2) (1981) 59–67.
- 10 K. G. Liphard, M. Gade, K. Handrik, B. Strobel, W. Riepe und G. Kölling, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.*, 34 (11) (1981) 488–491.
- 11 L. Szepesy, M. Horvath und K. Lakszner, *Chromatographia*, 19 (1984) 431–436.
- 12 H. Zobel, D. Radeck, und M. Gutmann, *Freiberg Forschungsh. A*, 781 (1986) 28–43.
- 13 H. Zobel, K. Dittberner, D. Radeck, M. Gutmann und G. Keil, *DDR-Wirtschaftspatent*, 247078.