

Über den Struktureinfluß von Kieselgelen auf die Trennung von flüssigen Kohlenwasserstoffen

VON F. WOLF und A. TERNOW

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Der Einfluß der Struktur verschiedenartiger Kieselgele auf die chromatographische Trennung typischer flüssiger Kohlenwasserstofftestgemische wird beschrieben und die Wirkung von Oberfläche, Porengröße und Korngröße auf den Trenneffekt diskutiert. Eine vollständige Auftrennung läßt sich bei den gewählten Testgemischen mit Kieselgelen mittleren Porendurchmessers (50–60 Å) erzielen. Im Gegensatz dazu ist die Trennwirkung eng- und weitporiger Kieselgele deutlich abgeschwächt.

Einleitung

In der Fest-Flüssig-Chromatographie werden zahlreiche Stoffe, wie Aktivkohle, Aluminiumoxyde, Kieselgele und andere als Adsorbentien verwendet. Auch liegen Aussagen darüber vor, welche dieser Adsorbentien sich zur Trennung bestimmter Stoffgemische am besten eignen¹⁾²⁾³⁾.

Untersuchungen über den Struktureinfluß eines Adsorbens gegebener chemischer Zusammensetzung auf den chromatographischen Trenneffekt wurden dagegen unseres Wissens noch nicht ausgeführt.

Um diese Verhältnisse zu untersuchen, wählten wir als feste Phase das Kieselgel, da gerade bei dieser Verbindung zahlreiche Möglichkeiten zur Veränderung der inneren Struktur durch Variation der Herstellungsbedingungen bestehen. Zu diesem Zweck stellten wir vier charakteristische Kieselgele definierter Struktur her und prüften ihre Trennwirkung an Hand mehrerer Kohlenwasserstofftestgemische.

Die Struktur der Kieselgele wurde durch Bestimmung der Größe der inneren Oberfläche, Porengröße und -verteilung sowie Porosität und Dichte festgelegt.

¹⁾ G. SPENGLER, Erdöl und Kohle **3**, 120 (1950).

²⁾ A. E. HIRSCHLER u. S. AMON, Ind. Engng. Chem. **39**, 1585 (1947).

³⁾ P. HARTECK u. K. L. A. SÜHR, Angew. Chem. **56**, 120 (1943).

Experimentelles

Die verwendeten Kieselgele wurden durch Neutralisieren einer 10proz. Schwefelsäure mit Natronwasserglas ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,35$) und anschließendem Auswaschen der Gallerten mit destilliertem Wasser bis zur Sulfatfreiheit gewonnen.

Kieselgel Typ A wurde aus einer bei pH 4 erstarrten Gallerte erhalten. Das Behandeln dieser Gallerte mit 2–3proz. wäßrigen Ammoniak bei 20°C lieferte das Kieselgel Typ B.

Super-Gel bildet sich bei einem pH -Wert von 4,5 durch Neutralisieren von Schwefelsäure der Dichte 1,07 mit Natronwasserglas der Dichte 1,23. Aus der elektrolytfrei gewaschenen Gallerte des Super-Gels wurde das Internicellarwasser durch Methanol vollständig ausgetauscht. Daraus entsteht das Methanolgel. Die Trocknung aller Gallerten erfolgte 24 Stunden bei 95°C im Dampftrockenschrank.

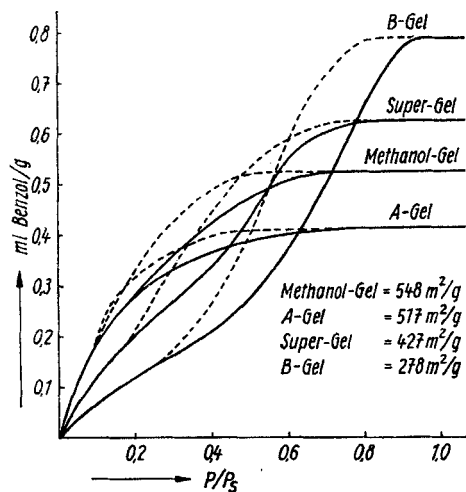


Abb. 1. Benzoladsorptions- und -desorptionsisothermen

Die Benzoladsorptions- und Desorptionsisothermen dieser vier Kieselgele befinden sich auf Abb. 1. Die Größen der inneren Oberflächen wurden nach der BET-Methode unter Zugrundelegung eines Flächenbedarfs von 31 \AA für das Benzolmolekül errechnet. Aus dem Verlauf der einzelnen Isothermen ist die unterschiedliche Struktur der vier Kieselgele deutlich zu erkennen.

Abb. 2 und 3 veranschaulichen die Porenverteilungskurven der Kieselgele. Sie wurden aus den Benzol-desorptionsisothermen mit Hilfe der KELVINSCHEN Beziehung errechnet und auf Wahrscheinlichkeitspapier aufgetragen, bei dem die Ordinate nach dem GAUSSSCHEN Fehlerintegral unterteilt ist. Jedes auftretende Maximum umschließt ein Porenkollektiv. Je kleiner der dem Maximum entsprechende Hauptkapillarendurchmesser

ist, um so steiler wird das Maximum und um so homogener die Struktur. Dieser Fall liegt beim A-Gel und Methanol-Gel vor. Die häufigsten Poren des A-Gels liegen bei einem Durchmesser von 22 \AA , die des Methanol-Gels bei 23 \AA .

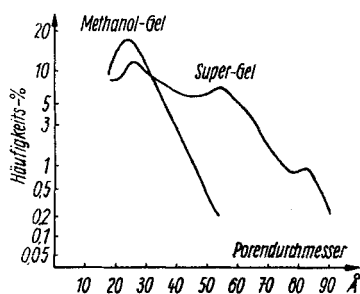


Abb. 2. Porenverteilung

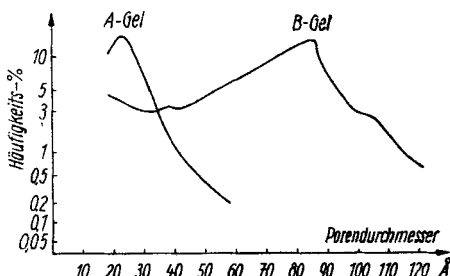


Abb. 3. Porenverteilung

wird, um so steiler wird das Maximum und um so homogener die Struktur. Dieser Fall liegt beim A-Gel und Methanol-Gel vor. Die häufigsten Poren des A-Gels liegen bei einem Durchmesser von 22 \AA , die des Methanol-Gels bei 23 \AA .

Das Super-Gel setzt sich aus 3 Porenkollektiven zusammen, wobei der häufigste Porendurchmesser im Gebiet der mittleren Porendimensionen bei 54 Å liegt. Bei 26 Å befindet sich noch ein kleines Porenkollektiv und ein weiteres im Bereich großer Poren bei 82 Å. Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, umschließt die Porenverteilungskurve des B-Gels einen sehr weiten Bereich, wobei der häufigste Porendurchmesser bei 86 Å liegt.

Zusammenfassend befinden sich die wichtigsten physikalisch-chemischen Kennwerte der vier Kieselgele in folgender Tabelle.

Tabelle 1

	Oberfläche m ² /g	durchschn. Poren- \varnothing in Å	Porenvolumen ml/ml Gel in %	scheinbare Dichte
Methanol-Gel	548	23	49,6	0,942
A-Gel	517	22	47,8	1,158
Super-Gel	427	54	57,6	0,940
B-Gel	278	86	64,1	0,817

Beschreibung der Trennsäule

Die chromatographische Analyse der Kohlenwasserstoffgemische wurde in der in Abb. 4 dargestellten Kolonne durchgeführt. Im Prinzip gleicht sie der von MAIR⁴⁾ zur Trennung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen verwendeten Säule in etwas abgeänderter Form. Sie besteht im wesentlichen aus einem zur Aufnahme des Absorbens abgestuften Rohr aus Jenaer Glas, in dessen unterem verengten Teil sich eine Glasfrittenkugel befindet, die auf 3 Dornen aufliegt. Diese Frittenkugel hat sich als besonders günstig zum Festhalten des feinkörnigen Kieselgels in der Säule erwiesen, da sie ein Ausfließen verhindert. Gegenüber eingeschmolzenen Fritten besitzt sie außerdem den Vorteil, daß beim Erhitzen der Säule keine Spannungen hervorgerufen werden. Zum Ableiten der auftretenden Adsorptionswärme kann das Chromatographierohr durch einen Kühlmantel mit Wasser gekühlt werden.

Am oberen Ende der Säule befindet sich ein zylindrisches Gefäß zur Aufnahme des Verdrängungsmittels sowie eine Vorrichtung zur Erzeugung von Überdruck. Die getrennten flüssigen

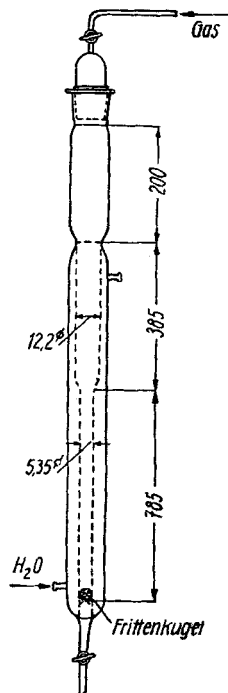


Abb. 4. Säule für chromatographische Trennungen Fest-Flüssig

⁴⁾ B. J. MAIR, I. Research Nat. Bur. Standards **34**, 435 (1946).

Kohlenwasserstoffe werden am unteren Ende der Kolonne durch ein graduiertes Gefäß aufgefangen.

Arbeitsweise

Das Kieselgel wurde durch Sieben auf Korngrößen von 0,1–0,2 mm und 0,3–0,4 mm gebracht und 3 Stunden bei 300° C aktiviert. Durch leichtes Klopfen und Drehen der Kolonne wurde das Kieselgel bis zum Punkt A (Abb. 4) in die Säule eingefüllt und das Klopfen so lange fortgesetzt, bis sich der obere Rand des Kieselgels nicht mehr senkte, so daß die Versuche bei gleichen Schichthöhen durchgeführt wurden. Die Grammengen der einzelnen Kieselgele schwankte infolge der unterschiedlichen Dichten zwischen 30 und 45 g. Durch den Kühlmantel wurde Wasser von 20° C geleitet und 10 ml des zu trennenden Gemisches auf die Säule gegeben. Nachdem das Gemisch unter Verwendung eines geringen Überdruckes von 100 mm Hg-Säule in das Adsorbens eingetreten war, wurde noch eine dünne Schicht Kieselgel aufgegeben, um eine vorzeitige Vermischung der Probe mit dem Verdrängungsmittel zu verhindern. Dann wurde das Vorratsgefäß mit Isopropylalkohol gefüllt.

Der Druck wurde bei den Kieselgelen der Korngröße von 0,3–0,4 mm auf 120 mm Hg-Säule und bei Korngrößen von 0,1–0,2 mm auf 340 mm Hg-Säule erhöht, entsprechend einer jeweils konstanten Durchlaufgeschwindigkeit von 0,25 ml in der Minute für beide Korngrößen. Jeder Versuch dauerte 2–3 Stunden. Während der 1. Stunde erreichte die Lösung den Boden der Kolonne, während der folgenden sammelten sich die getrennten Komponenten in einem graduierten Gefäß. In Fraktionen von 0,5 ml wurde der Brechungsindex bei 20° C mit einem АBBЕ-Refraktometer bestimmt und die Brechungszahl graphisch gegen das Volumen des desorbierten Gemisches aufgetragen. Das Entleeren des Kieselgels aus der Säule erfolgte sehr einfach in der Art, daß Dampf durch den Kühlmantel geleitet wurde. Dabei verdampft der Alkohol, und das Adsorbens wird stoßartig aus der Säule entfernt. Nach kurzem Ausblasen mit Luft ist die Säule wieder gebrauchsfertig.

Als Testgemische dienen:

	Mol-Gew.	Kp.	n_{D20}	Menge
I				
Heptan	100,2	98,4	1,3876	3,5 ml
Diisobutylen	110,19	102,6	1,4122	3,5 ml
Toluol	92,13	110,8	1,4955	3,0 ml
II				
Heptan	100,2	98,4	1,3876	3,5 ml
Methylcyclohexan	98,18	100,8	1,423	3,5 ml
Toluol	92,13	110,8	1,4955	3,0 ml
III				
Cetan	226,43	287,5	1,4352	3,5 ml
Dekalin	138,24	193,5	1,476	3,0 ml
Methylnaphthalin-(1)	142,19	244,8	1,6095	3,5 ml

Diese Kohlenwasserstoffgemische wurden nach bestimmten Gesichtspunkten zusammengestellt, wie später noch erläutert wird. Als Verdrängungsmittel fand in jedem Falle Isopropylalkohol Verwendung (n_{D20} 1,3775).

Meßergebnisse

Abb. 5 zeigt einige Chromatogramme des Testgemisches I am Super-Gel, A-Gel und B-Gel bei Korngrößen von 0,1–0,2 mm. Der Brechungsindex bei 20° C ist gegen die Volumensumme des Filtrates in ml aufgetragen. Da das Methanol-Gel sich vom A-Gel nicht wesentlich unterscheidet, sei hier auf die bildliche Darstellung verzichtet.

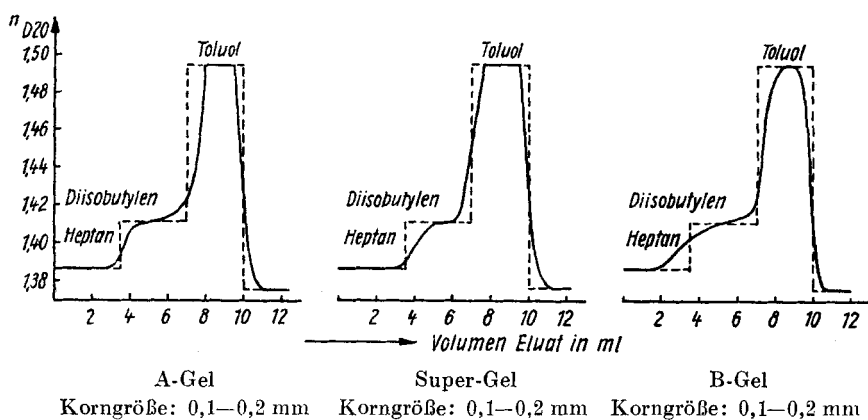


Abb. 5

Die gestrichelten Kurven zeigen den idealen, die ausgezeichneten den tatsächlichen Trennverlauf. Die Angabe in Prozenten in Tab. 2 und 3 bezieht sich auf den ursprünglich im Testgemisch vorhandenen Anteil. Es ist deutlich zu erkennen, daß Heptan und Toluol an diesen Kieselgelen mit Ausnahme des B-Gels bei Korngrößen von 0,1–0,2 mm sehr gut voneinander getrennt werden, während Diisobutylene am A-Gel, Methanol-Gel und B-Gel fast gar nicht, am Super-Gel nur unvollständig von Heptan und Toluol abgetrennt wird. Die Reihenfolge in der Trennwirkung an den vier verschiedenen Gelen verläuft in folgender Abstufung:

Korngrößen von 0,3–0,4 mm trennen dieses Gemisch sehr unvollständig.

A-Gel, Methanol-Gel und Super-Gel zeigen bei der Auftrennung des Testgemisches II eine ähnliche Wirkung wie beim Testgemisch I, während das B-Gel stark davon abfällt. Methylcyclohexan wird an allen

Tabelle 2

Die Abhängigkeit der Trennung des Testgemisches I von der Gelstruktur und der Korngröße

	Heptan Korngröße		Diisobutylen Korngröße		Toluol Korngröße	
	0,1—0,2 mm	0,3—0,4 mm	0,1—0,2 mm	0,3—0,4 mm	0,1—0,2 mm	0,3—0,4 mm
Super-Gel	91,5%	74,0%	20%	—	66,0%	6,7%
Methanol-Gel	85,8%	57,2%	5%	—	66,0%	—
A-Gel	85,8%	74,4%	5%	—	50,0%	—
B-Gel	51,4%	45,7%	0%	—	16,6%	—

vier Kieselgelen von Heptan nicht abgetrennt, das Toluol dagegen an den drei erstgenannten Gelen zu 66%, am B-Gel nur zu 6,7%.

Abb. 6 zeigt als Beispiel die Auftrennung dieses Gemisches am Super-Gel bei einer Korngröße von 0,1—0,2 mm.

Korngrößen von 0,3—0,4 mm trennen dieses Gemisch fast nicht. Die selektiven Eigenschaften der verwendeten Kieselgele reichten auch

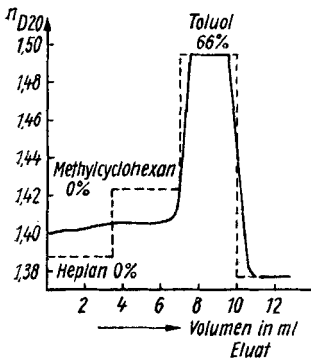


Abb. 6. Testgemisch II. Adsorbens: Super-Gel, Korngröße: 0,1—0,2 mm

Tabelle 3
Die Abtrennung des Methylnaphthalins aus dem Testgemisch III

Korngröße	0,1—0,2 mm	0,3—0,4 mm
Super-Gel	65,7%	34,5%
B-Gel	28,0%	0%
Methanol-Gel	11,0%	30,0%
A-Gel	0%	0%

zur Trennung von Cetan und Dekalin im Testgemisch III nicht aus. Die Abtrennung des Methylnaphthalins aus diesem Gemisch erfolgte an den einzelnen Kieselgelen gemäß Tab. 3.

Diskussion

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich die relative Adsorbierbarkeit der flüssigen Kohlenwasserstoffe weniger nach den Siedepunkten richtet, sondern eher nach den Molekulargewichten und Strukturunterschieden²⁾.

Weiterhin steht fest, daß bei strukturell sehr einheitlichen Gemischen, aber mit sehr weitem Molekulargewichtsbereich die Trennung der Komponenten ausschließlich nach der Molekülgröße verläuft; das Kieselgel adsorbiert dabei die Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht bevorzugt. Bei Gemischen von sehr kleinem Molekulargewichtsbereich, aber mit strukturell sehr unterschiedlichen Komponenten, erfolgt die Trennung dagegen hauptsächlich nach Stoffklassen:

Paraffine und Naphthene — Olefine — Aromaten, Sulfo- und Nitroverbindungen^{5) 6)}.

In den drei bei vorliegender Arbeit verwendeten Testgemischen sind jeweils 3 strukturell unterschiedliche Komponenten mit annähernd gleichem Molekulargewicht vertreten. Während sich in den ersten beiden Testgemischen hauptsächlich Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht befinden, sind im Gemisch III solche mit hohem, aber ebenfalls untereinander annähernd gleichem Molekulargewicht vorhanden. Für die Auftrennung der Testgemische können aus diesem Grunde also nicht die Molekulargewichte von ausschlaggebender Bedeutung sein, sondern lediglich die Strukturunterschiede. Bei allen Chromatogrammen ist eine Trennwirksamkeit gemäß folgender Abstufung: Paraffine und Naphthene — Olefine — Aromaten zu beobachten. Während Paraffine und Aromaten im allgemeinen sehr gut getrennt werden, lassen sich unter den gewählten Adsorptionsbedingungen die Olefine nur unvollständig, die Naphthene überhaupt nicht von den Paraffinen abtrennen. Wie schon von anderen Autoren beschrieben, reichen auch hier die verwendeten Gele zur Abtrennung der Paraffine von den Naphthenen nicht aus⁵⁾. Da sie sehr geringe Adsorptionsunterschiede aufweisen, wurden sie bisher auch immer als eine Gruppe betrachtet.

Mit Hilfe der Gas-Flüssig-Verteilungs-chromatographie dagegen konnten F. T. EGGERTSEN und H. S. KNIGHT⁷⁾ eine gute Trennung von Paraffinen und Naphthenen erzielen. G. N. DINNEEN und C. W. BALLEY⁵⁾ geben an, daß für die Auftrennung dieser beiden Stoffgruppen bei der Fest-Flüssig-Chromatographie weniger der Charakter

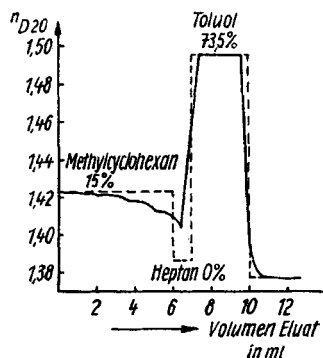


Abb. 7. Adsorbens: Super-Gel, Korngröße: 0,1–0,2 mm

⁵⁾ G. N. DINNEEN, C. W. BALLEY, J. R. SMITH u. J. S. BALL, Ind. Engng. Chem. 19, 992 (1947).

⁶⁾ G. GEISELER u. W. JUNGHANS, Erdöl u. Kohle, 8, 786 (1955).

⁷⁾ F. T. EGGERTSEN u. H. S. KNIGHT, Analyt. Chem. 1958, 15.

der Stoffe maßgebend ist, als vielmehr ihre relativen Konzentrationen und Molekulargewichte. Bei einer Änderung der Konzentrationsverhältnisse fanden sie, daß Naphthene geringer als Paraffine adsorbiert werden müssen und deshalb zuerst aus der Säule treten.

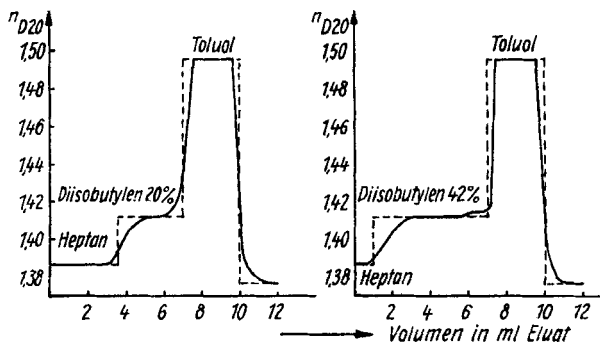


Abb. 8. Adsorbens: Super-Gel, Korngröße: 0,1—0,2 mm

Aus dem Abfall der Methylcyclohexan—Heptan-Kurve (vgl. Abb. 7) ist ersichtlich, daß in den ersten Filtraten das im Überschuß vorhandene Methylcyclohexan (Molekulargewicht 98,1) bevorzugt enthalten ist, während in den nächstfolgenden Fraktionen die Konzentration des Heptans (Molekulargewicht 100,2) steigt. Eine vollständige Trennung konnten wir aber auch hier allein durch Variation der Konzentrationsverhältnisse im Testgemisch nicht erreichen. Dagegen läßt sich der Trenneffekt beim Testgemisch I auf diese Weise steigern. Wie Abb. 8 zeigt, läßt sich Diisobutylene am Super-Gel zu 20% rein abtrennen, wenn es zu 3,5 ml/10 ml Testgemisch vorhanden ist, dagegen zu 42%, wenn es zu 6 ml/10 ml Testgemisch vorliegt.

Der Einfluß der Gelstruktur auf die Trennung

Neben den vorher genannten allgemeinen Gesichtspunkten läßt sich ein deutlicher Einfluß der verschiedenen Gelstrukturen auf die Trennung der Testgemische feststellen. Aus der Abstufung der Wirksamkeit beim Testgemisch I in Richtung Super-Gel > Methanol-Gel > A-Gel > B-Gel ist ersichtlich, daß nicht allein die Größe der inneren Oberfläche, verbunden mit einer ausreichenden Adsorptionskapazität und -intensität eine Rolle spielt, sondern daß sich noch andere Vorgänge überlagern. Andernfalls sollten Kieselgele mit der größeren inneren Oberfläche, wie z. B. das Methanol-Gel und das A-Gel die besten Trennergebnisse zeigen. Für eine gute Trennwirkung ist aber zusätzlich eine Diffusion in den

Poren maßgebend (Partikeldiffusion)⁸⁾. Es ist zu vermuten, daß die gute Trenneigenschaft des Super-Gels aus diesen Gründen an eine Porenverteilung bestimmter Art gebunden sein muß.

Das Super-Gel ist dadurch gekennzeichnet, daß es kleine, hauptsächlich aber mittlere Poren (56 Å) und daneben auch große Poren besitzt, die für Diffusionsvorgänge geeignet sind. Diffusionsvorgänge werden mit steigendem — Adsorptionsvorgänge mit fallendem Porendurchmesser begünstigt. Deshalb müßte die geeignetste Kombination beider Vorgänge im mittleren Bereich liegen, wie es offenbar beim Super-Gel der Fall ist. Das B-Gel läßt auf Grund seines großen Porendurchmessers (86 Å) und geringer innerer Oberfläche, also auch durch das Fehlen von ausgeprägten Adsorptionseigenschaften im wesentlichen nur Diffusionsvorgänge zu und trennt deshalb am schlechtesten. A-Gel und Methanol-Gel besitzen ausgezeichnete Adsorptionseigenschaften. Die Trennwirkung dieser Gele tritt aber hinter das Super-Gel zurück, da beiden Absorbentien die für den schnellen Transport der getrennten Komponenten verantwortlichen mittleren Poren fehlen. Bei Testgemisch II liegen grundsätzlich die gleichen Verhältnisse vor, jedoch treten die Unterschiede der Kieselgele nicht so deutlich in Erscheinung.

Die Auftrennung des Testgemisches III an den vier Kieselgelen läßt sich unter Berücksichtigung der Molekülgröße deuten. Die Komponenten dieses Gemisches bestehen aus relativ großen Molekülen, die durch ihre Raumbeanspruchung nicht in die engen Kanäle des A-Gels und Methanols-Gels hineinpassen. Die für die Adsorption verfügbare Oberfläche beider Gele wird dadurch stark verringert und sie rücken in ihrer Trennwirkung hinter das B-Gel. Eine ähnliche Erscheinung ist bei Ionenaustauscherharzen auf Kunstharzbasis bekannt, bei denen das Diffusionsvermögen in das Austauscherkorn durch Molekülgröße und Vernetzungsgrad sehr merklich beeinflußt wird.

Die größeren Porendurchmesser des Super-Gels und des B-Gels reichen dagegen auch zur Aufnahme der größeren Moleküle aus, so daß diese in ihrer Trennwirkung nicht beeinträchtigt werden.

Der Einfluß der Korngröße auf die Trennung

Die Auftrennung der einzelnen Kohlenwasserstoffgemische an den verwendeten Kieselgelen mit Korngrößen von 0,3—0,4 mm ist im Vergleich zu Korngrößen von 0,1—0,2 mm sehr gering. Wahrscheinlich

⁸⁾ E. GLUECKAUF, Disc. Faraday Soc. **51**, 1540 (1955).

wird hier die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes nicht erreicht. Von Vorteil können diese Korngrößen nur bei Verwendung sehr langer Säulen sein, wo kurze Durchlaufzeiten bei Verwendung geringer Drucke von Wichtigkeit sind.

*Halle (Saale), Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und
Wolfen, wissenschaftl. Laboratorium des VEB Farbenfabrik Wolfen.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juni 1959.