

ZUR BESTIMMUNG VON ADSORPTIONSENTHALPIEN MIT HILFE DER GASCHROMATOGRAPHIE

HELMUT KNÖZINGER UND HANS SPANNHEIMER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Februar 1964)

Im Rahmen heterogen katalytischer Untersuchungen ist es immer von Interesse, Aussagen auch über den mit der Adsorption verbundenen Energieumsatz zu gewinnen, Bekanntlich können die interessierenden Grössen auch mittels der Gaschromatographie gewonnen werden. CREMER und Mitarbeiter haben sich zuerst eingehend mit dieser Aufgabe befasst¹⁻⁴. Da kommerzielle Geräte im allgemeinen wegen der zu geringen Genauigkeit besonders der darin verwendeten Manometer und Strömungsmesser und eventuell auftretender Temperaturgefälle längs der Säule für die Bestimmung physikalischer Grössen nicht geeignet sind⁵, haben wir ein diese Voraussetzungen berücksichtigendes Gerät gebaut. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt nach einem gegenüber den aus der Literatur bekannten Methoden etwas abgewandelten und vereinfachten Verfahren.

DER GASCHROMATOGRAPH

Der Gesamtanordnung wurde das allgemein bekannte Bauprinzip eines Gaschromatographen zu Grunde gelegt. Als Druckmesser konnte bei den kleinen benötigten Säulenvordrücken ein Quecksilbermanometer verwendet werden, an dem der Druck auf ± 0.1 Torr abgelesen werden konnte. Die Strömungsmesser am Ende von Vergleichs- und Messgasweg waren zwei Seifenblasenströmungsmesser, die eine Messgenauigkeit von ± 0.1 ml/min zuließen.

Es wurde ein Betrieb auch bei Temperaturen bis 800°C angestrebt. Einmal hat man dann die Möglichkeit, das Adsorbens in der Säule selbst bei erhöhter Temperatur zu reinigen und zu sintern, zum anderen kann man den gesamten katalytisch interessanten Temperaturbereich überstreichen. Zu diesem Zweck wurden spiralförmige Säulen aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 7 mm, einem Spiraldurchmesser von 80 mm und einer Länge bis zu 750 mm hergestellt. Diese Säulen wurden in einem ringförmigen Hohlraum in einem aus zwei Teilen bestehenden, zylinderförmigen Metallblock aus hitzbeständigem Spezialstahl* beheizt. (Fig. 1). Die Säulentemperatur wurde mit einem im Zentrum des Metallblocks angebrachten Thermoelement bestimmt, nachdem festgestellt war, dass nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts kein radialer Temperaturgradient auftrat. Längs der Säule wurde eine Temperaturkonstanz besser als 1°C erreicht. Der Säulenofen wurde mittels eines Regeltransformators

* AZ 18 der Stahlwerke Südwestfalen AG, Geisweid, Kreis Siegen.

mit Spannung versorgt. Eine Zweipunktregelung mit Grundlast (Fallbügelregler) ergab bei 250°C eine Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ\text{C}$.

Als Detektor diente eine Wärmeleitfähigkeitsbrücke*. Die Beheizung des Zellenblocks erfolgte elektrisch. Die Wicklung wurde auf einen an den Stirnflächen verschlossenen Messingzylinder gebracht. Die Wände des Zylinders hatten vom Zellenblock einen Abstand von 50 mm. Der so entstandene Luftraum dient zur Dämpfung

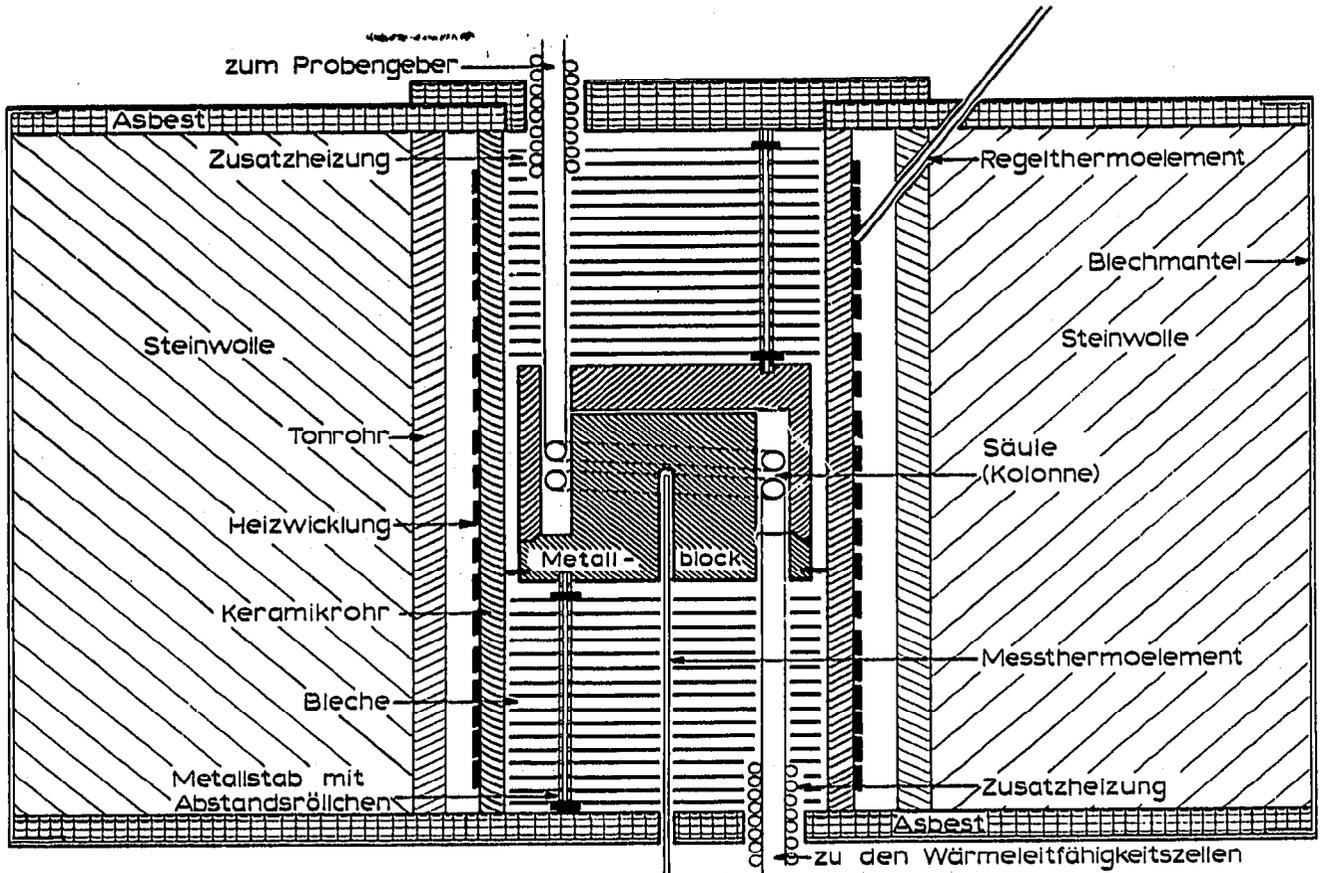


Fig. 1. Der Kolonnenofen.

kurzzeitiger, asymmetrischer Temperaturschwankungen, gegen die die Nulllinienkonstanz sehr empfindlich ist. Diese Anordnung wurde noch in ein gut verschlossenes Gehäuse aus Wärmedämmplatten eingesetzt. Die Heizspannung wurde durch einen Magnetstabilisator konstant gehalten. Der Messgasanschluss wurde unmittelbar mit dem Säulenausgang verbunden und zur Kondensationsverhütung mit einer Zusatzheizung versehen. Um eine lineare Anzeige des Detektors zu erhalten, sollte die Wärmeleitfähigkeitsbrücke mit konstantem Strom gespeist werden. Eine verhältnismässig einfache Rechnung zeigt jedoch, dass im Bereich der auftretenden Konzentrationen auch Spannungskonstanz (Akkumulator) noch Linearität liefert, was auch experimentell bestätigt wird.

Die Aufgabe der flüssigen Proben erfolgte in der üblichen Weise mit einer 1 μl bzw. 10 μl Hamiltonspritze.

* Fa. Beckman Instruments, Inc.

AUSWERTUNG DER CHROMATOGRAMME

Die Verwendung der bekannten Beziehung^{1,6,7}:

$$\ln V_g^m = \Delta H/RT_s + \text{const.}^* \quad (1)$$

zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie ΔH birgt wesentlich drei Nachteile. Erstens: das spezifische Retentionsvolumen des Bandenmaximums hängt in unbekannter Weise von der Probenmenge ab. Zweitens: bei breiten Banden lässt sich das Maximum oft nur mit grosser Unsicherheit feststellen. Drittens: die Belegungsdichte des Adsorbens bleibt unbekannt, wenn auch in der Literatur berichtet wird, die so gewonnenen Werte entsprächen einer gegen Null gehenden Bedeckung⁸. Es ist deshalb eine von CREMER UND HUBER⁴ eingeführte und auch von HUBER UND KEULEMANS⁹ diskutierte Methode vorzuziehen, die zunächst aus dem Eluierungsdiagramm mit Hilfe der Gleichung:

$$V_g = f'(c) \quad (2)$$

die Adsorptionsisothermen und daraus über die Adsorptionsisosteren die Adsorptionseenthalpien bei einer bestimmten Belegung ergibt. Die Rechnung liefert die beiden Gleichungen:

$$f'(c) = \frac{\lambda_r \cdot f_k \cdot F_m \cdot T_s}{\dot{\lambda} \cdot W \cdot T_m} \quad (3)$$

und

$$c = \frac{T_m \cdot n \cdot \dot{\lambda}}{f_k \cdot F_m \cdot T_s \cdot A} \cdot h \quad (4)$$

bzw. in analoger Weise für den Druck:

$$p = \frac{T_m \cdot n \cdot R \cdot \dot{\lambda}}{f_k \cdot F_m \cdot A} \cdot h \quad (4a)$$

die im wesentlichen auch CREMER UND HUBER⁴ und HUBER UND KEULEMANS⁹ zu Grunde legen. Die letzteren allerdings beziehen im Laufe der Rechnung die Empfindlichkeit auf Detektortemperatur, was nur richtig ist, wenn diese gleich der Säulentemperatur ist. Die beiden Gleichungen (3) und (4a) sind eine Parameterdarstellung der Funktion $f'(p)$ mit den Parametern λ_r und h , die selbst einander durch den Rücken der Durchbruchzacke zugeordnet sind. Man kann $f'(p)$ als Funktion von p auftragen, die graphische Integration von $f'(p)$ liefert die Adsorptionsisotherme. Nach dieser Methode verfahren CREMER UND HUBER⁴. Die Auswertung lässt sich vereinfachen, wenn man den Rücken der Durchbruchzacke als eine Funktion $f'(p)$ auffasst. Denn es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen p und h einerseits und λ_r und $f'(p)$ andererseits. Die p -Achse ist eine Senkrechte auf die Nulllinie, der Nullpunkt ist derjenige Punkt, an dem eine Inertgasbande erscheint, die Nulllinie bildet die f' -Achse. Die Integration der Rückfront liefert direkt $h(p)$. Der Masstab für die p -Achse ist durch die Gleichung (4a) gegeben. Es gilt:

$$f(p) = \int_0^p (V_g \cdot dp')/RT_s \quad (5)$$

* Die verwendeten Symbole sind auf S. 5 zusammengestellt.

Mit:

$$V_g = \frac{t_r \cdot f_k \cdot F_m \cdot T_s}{W \cdot T_m} \quad (6)$$

und Gleichung (4a) ergibt sich:

$$f(p) = \frac{n}{W \cdot A} \int_0^p \lambda_r \cdot dh = \frac{n}{W} \frac{\int_0^p \lambda_r \cdot dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} h \cdot d\lambda_r} \quad (7)$$

Die Gleichungen (4a) und (7) liefern die Adsorptionsisotherme. Dabei werden die beiden auftretenden Integrale als Flächen mit Hilfe eines Planimeters bestimmt. Dieser Weg der Auswertung der Chromatogramme bringt gegenüber der Methode von CREMER UND HUBER⁴ den Vorteil geringeren Zeitaufwands und der Verringerung der Fehlerquellen, da nur vier direkt gemessene Größen an Stelle der sonst notwendigen acht eingehen.

Da die Ausgangsgleichung (2) nur für ideale Chromatographie gilt⁹, sind die auf diesem Wege gewonnenen Ergebnisse im allgemeinen noch von vielfach diskutierten^{5,10,11} sekundären zur Bandenverbreiterung führenden Effekten (insbesondere Diffusionseffekten) verfälscht. BACHMANN, BECHTOLD UND CREMER¹² geben zur Eliminierung der Diffusionseinflüsse zwei mögliche Korrekturen an. Die dabei notwendigen Voraussetzungen (z.B. Gleichheit der Verbreitungsgeschwindigkeit an Front und Rücken) gelten jedoch nur für wenige Sonderfälle. Überdies wird bei der Korrektur die Bedingung konstanter Bandenfläche offensichtlich nicht immer eingehalten. Es erscheint deshalb vorteilhafter, den von HUBER UND KEULEMANS⁹ vorgeschlagenen Weg zu verfolgen. Demnach hat man alle chromatographischen Bedingungen so zu wählen, dass sich in der Kolonne flache Konzentrationsprofile mit nur kleinen Konzentrationsgradienten ausbilden. Unter Verwendung kleiner Proben-

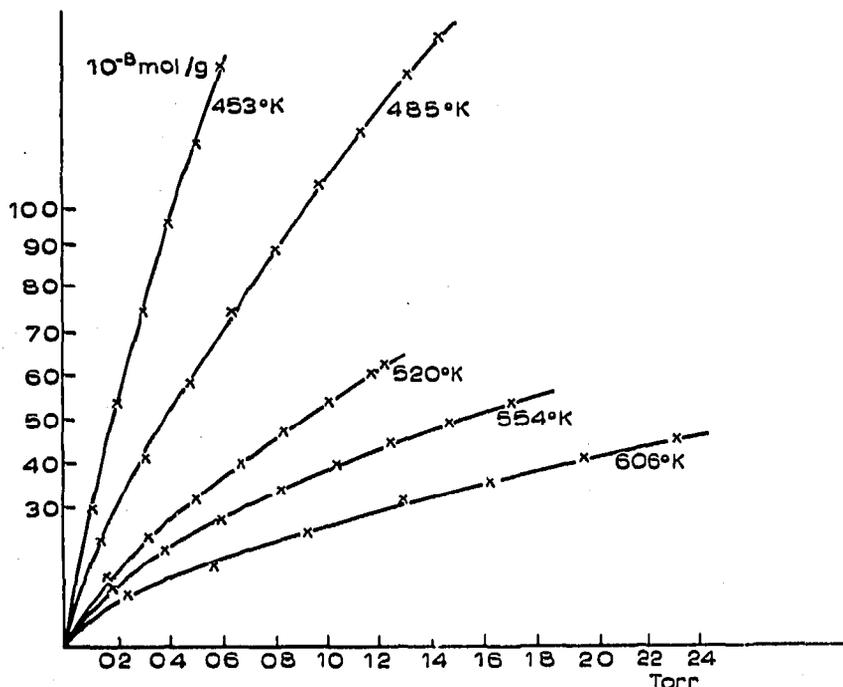


Fig. 2. Adsorptionsisothermen von Benzol an Silikagel.

mengen und langer Kolonnen (grosser wirksamer Oberfläche) lassen sich mit statischen Experimenten gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten⁹.

BEISPIEL

Es sei ein nach dem geschilderten Verfahren gewonnenes Ergebnis angeführt. In eine 750 mm lange Kolonne wurden 16.3 g Silikagel (Beckman Instruments Inc.) eingefüllt. Die Korngrösse lag zwischen 0.3 und 0.5 mm, die spezifische Oberfläche (BET) betrug $620 \text{ m}^2/\text{g} \pm 10\%$. Die Reinigung des Adsorbens erfolgte im Heliumstrom (5 ml/min) über 20 Stunden bei 550°C . Als Adsorbend wurden $1-2 \mu\text{l}$ Benzol aufgegeben. Fig. 2 zeigt die Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen. Die Adsorptionenthalpien lagen bei Bedeckungen von $5 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/g}$ im Temperaturbereich von 200° bis 320°C zwischen 8 und 11 kcal/Mol. Die Schwankungen der Einzelmessungen lagen bei etwa 5 %, hervorgerufen insbesondere durch die schlechte Reproduzierbarkeit der Einspritzmenge. Die Fehler aller übrigen Messwerte sind kleiner.

ZUSAMMENSTELLUNG DER VERWENDETEN SYMBOLE

V_g	Spezifisches Retentionsvolumen in ml
V_g^m	Spezifisches Retentionsvolumen des Bandenmaximums in ml
ΔH	Adsorptionenthalpie
$t_r = \frac{\lambda_r}{\dot{\lambda}}$	Reine Retentionszeit (Aufenthaltszeit) in min
R	Allgemeine Gaskonstante
T_s	Säulentemperatur in $^\circ\text{K}$
T_m	Temperatur des Strömungsmessers in $^\circ\text{K}$
$f'(c)$	1. Ableitung der Adsorptionsisothermen nach der Konzentration
λ_r	Retentionszeit in cm Papiervorschub des Schreibers
λ	Papiervorschubgeschwindigkeit des Schreibers
f_k	Martinfaktor zur Korrektur für die Kompressibilität des Trägergases
F_m	Volumengeschwindigkeit des Trägergases bei der Temperatur des Strömungsmessers in ml/min
W	Menge des Adsorbens in g
c	Konzentration des Adsorbenden im Trägergas in Mol/ml
p	Partialdruck des Adsorbenden im Trägergas in Torr
n	Menge des Adsorbenden in Mol
A	Bandenfläche in cm^2
h	Höhe eines Punktes über der Nulllinie in cm

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond Chemie sei für Sachbeihilfen zu dieser Arbeit gedankt, Herrn Prof. Dr. G.-M. SCHWAB für sein Interesse und seine Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird der Aufbau eines Gaschromatographen zur Bestimmung von Adsorptionenthalpien, sowie die Auswertung der gewonnenen Chromatogramme geschildert.

SUMMARY

The construction of a gas chromatograph with which heats of adsorption can be determined, is described, as well as the evaluation of the chromatograms obtained.

LITERATUR

- ¹ E. CREMER UND F. PRIOR, *Z. Elektrochem.*, 55 (1951) 66.
- ² E. CREMER, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 512.
- ³ E. CREMER, *Monatsh. Chem.*, 92 (1961) 112.
- ⁴ E. CREMER UND H. HUBER, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 461.
- ⁵ R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. 1 und 3, Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1960.
- ⁶ A. B. LITTLEWOOD, C. S. G. PHILLIPS UND D. T. PRICE, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1480.
- ⁷ D. AMBROSE, A. I. M. KEULEMANS UND J. H. PURNELL, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1582.
- ⁸ S. ROSS, J. K. SAELENS UND P. OLIVIER, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 696.
- ⁹ J. F. K. HUBER UND A. I. M. KEULEMANS, *4. Intern. Gas Chromatography Symposium, Hamburg, 1962*, Butterworths, London, 1962, S. 255.
- ¹⁰ A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromatography*, Reinhold, New York, 1957.
- ¹¹ P. C. VAN BERGE, P. HARHOFF UND V. PRETORIUS, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 2272.
- ¹² L. BACHMANN, E. BECHTOLD UND E. CREMER, *J. Catalysis*, 1 (1962) 113.

J. Chromatog., 16 (1964) 1-6