

HYDRIERUNG UND DEHYDRIERUNG GAS-CHROMATOGRAPHISCH GETRENNTER SUBSTANZEN IN EINEM ZWEIKOMPONENTEN-TRÄGERGAS

BESTIMMUNG DER KONZENTRATION DES REAGIERENDEN GASES

ILMAR KLESMENT

Institut für Chemie der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR, Tallinn (UdSSR)

(Eingegangen den 29. Mai 1967)

EINLEITUNG

Von der grossen Menge der in der Literatur veröffentlichten gas-chromatographischen Reaktionsmethoden¹ haben bei der Kohlenwasserstoffanalyse diejenigen besondere Bedeutung, bei denen *vor* der Trennung eine Reaktion der Verbindungen mit Wasserstoff erfolgt: Olefine und aromatische Verbindungen werden hydriert, Naphthene dehydriert². Da die Zahl der Doppelbindungen in Kohlenwasserstoffen einen wesentlichen Einfluss auf ihre Retentionszeit hat, ermöglicht der Vergleich der Chromatogramme des Ausgangsstoffes und des Katalysats die Bestimmung der Zugehörigkeit einzelner Komponenten zu Gruppen. Ferner wird ihre Identifizierung erleichtert. Weniger bekannt sind Methoden, bei denen die Reaktion erst *nach* der gas-chromatographischen Trennung der Substanzen durchgeführt wird. Bei Benutzung des Schemas: gas-chromatographische Säule→Reaktor→Adsorptionssäule ist es möglich festzustellen, aus welchen Komponenten bei den Hydrogenolysereaktionen niedrigmolekulare Stoffe abgespalten werden. Die Adsorptionssäule hat die Aufgabe, alle unveränderten Substanzen sowie Reaktionsprodukte mit relativ höherem Molekulargewicht vollständig zurückzuhalten^{3,4}.

In der vorliegenden Untersuchung wurde bei der Durchführung der Reaktion und der Erfassung der Ergebnisse ein neues Verfahren benutzt: Gas-chromatographische Trennung und die darauf folgende Reaktion wurden in einem Trägergas aus zwei Komponenten durchgeführt. Eine Komponente, in unserem Falle Wasserstoff, hatte eine niedrige Konzentration und war in Bezug auf das Analysiergemisch reaktionsfähig.

An Hand des Schemas: Säule→Reaktor→Säule wurden die gas-chromatographisch getrennten Komponenten den Reaktionen unterworfen, die mit einer Veränderung der Wasserstoffkonzentration im Trägergas verbunden waren. In der Adsorptionssäule, die dem Reaktor nachgeschaltet war, wurden alle in die Apparatur eingespritzte Verbindungen vollständig adsorbiert. Man bemerkte nur in der Zusammensetzung des Trägergases Veränderungen, die von den Reaktionen der Komponenten verursacht wurden. Da bei der Hydrierung Wasserstoff *verbraucht*, bei Dehydrierung aber *erzeugt* wird, war die erste Reaktion mit einer Abnahme, die zweite aber mit der Zunahme der Wasserstoffkonzentration verbunden.

Wenn man einen Chromatograph mit Wärmeleitzelle benutzt, ist es zweck-

mässig, als Hauptgas (Trärgas mit hoher Konzentration) ein Gas mit niedriger Wärmeleitfähigkeit, in dem Wasserstoff gut erkennbar ist, zu benutzen. Bei unveränderter Wasserstoffkonzentration ist die Bezugslinie des Registriergeräts stabil. Bei der Hydrierung oder Dehydrierung entstehen dagegen diesseits oder jenseits der Bezugslinie Abweichungen (Zacken).

BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Es wurde ein Chromatograph sowjetischen Ursprungs (UKh-1) benutzt. Der Apparat hat zwei Säulen, die man nacheinander bzw. separat einschalten kann. In unseren Versuchen wurde statt der zweiten Säule, der Reaktor und dann die Adsorptionssäule eingebaut. Ähnliche Geräte haben wir schon in früheren Arbeiten^{3,4} benutzt. Als Trärgas diente Argon, dem Wasserstoff durch einen nach dem Seifenblasenprinzip arbeitenden Strömungsmesser beigemischt wurde. Es wurde auch ein fertiges Gasgemisch aus einer Stahlflasche benutzt. Die Substanzen wurden in einer 6 m langen Säule (\varnothing 6/4 mm) mit 20 % Polyäthylenglykol 4000 auf Silocel 22 (0.2–0.3 mm) getrennt. Die Temperatur der Säule betrug in unseren Experimenten 100°, der Gasverbrauch 50 ml pro Min.

Als Hydrierungs-Dehydrierungsreaktor diente ein 25 cm langes Glasrohr, mit einem Innendurchmesser von 5 mm. In den Reaktor wurde 2 ml eines Katalysators (5 % Pt/Kieselguhr 0.2–0.3 mm) eingesetzt. Zur Herstellung des Katalysators wurde der Träger mit einer wässrigen Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure geimpft, getrocknet und bei 300° im Wasserstoffstrom reduziert. Zur Erhitzung des Reaktors benutzte man einen kurzen Rohrofen.

Als Adsorptionssäule, in der Kohlenwasserstoffe zurückgehalten wurden, diente ein Glasrohr (Länge 30 cm, Innendurchmesser 4 mm), das mit Aktivkohle (0.2–0.3 mm) gefüllt war. Die Säule wurde auf Zimmertemperatur gehalten. Da in der Säule ziemlich viel Kohlenwasserstoffe adsorbiert wurden, wurde sie periodisch regeneriert. Dazu erhitzte man das Rohr auf dem Gasbrenner bei gleichzeitigem Gasdurchfluss.

EXPERIMENTE MIT EINEM MODELLGEMISCH

Bei der Ausarbeitung der Methode wurde ein Gemisch aus individuellen Verbindungen benutzt, dessen Chromatogramm in Fig. 1-I dargestellt ist. Ausser Naphtenen und Olefinen befinden sich im Gemisch noch Verbindungen aus anderen Gruppen.

Weil die Wärmeleitfähigkeit der Substanzen der des Argons nahe liegt, ist es nicht zweckmässig, dieses Gas beim Chromatographieren des Ausgangsgemisches zu benutzen. Es wurde daher im Wasserstoffstrom getrennt.

In den folgenden Chromatogrammen, die bei der Reaktion erhalten wurden, sind die Zacken des von den Substanzen abgespaltenen Wasserstoffs (Dehydrierung) negativ, aber die wegen der Abnahme der Wasserstoffkonzentration (Hydrierung) entstandenen positiv.

In den ersten Versuchen wurde als Trärgas Argon ohne Beimengung Wasserstoffs benutzt, deshalb konnten nur Dehydrierungsreaktionen ablaufen. In Fig. 1-II ist ersichtlich, dass Naphthene schon bei 220° merklich dehydriert werden, wobei

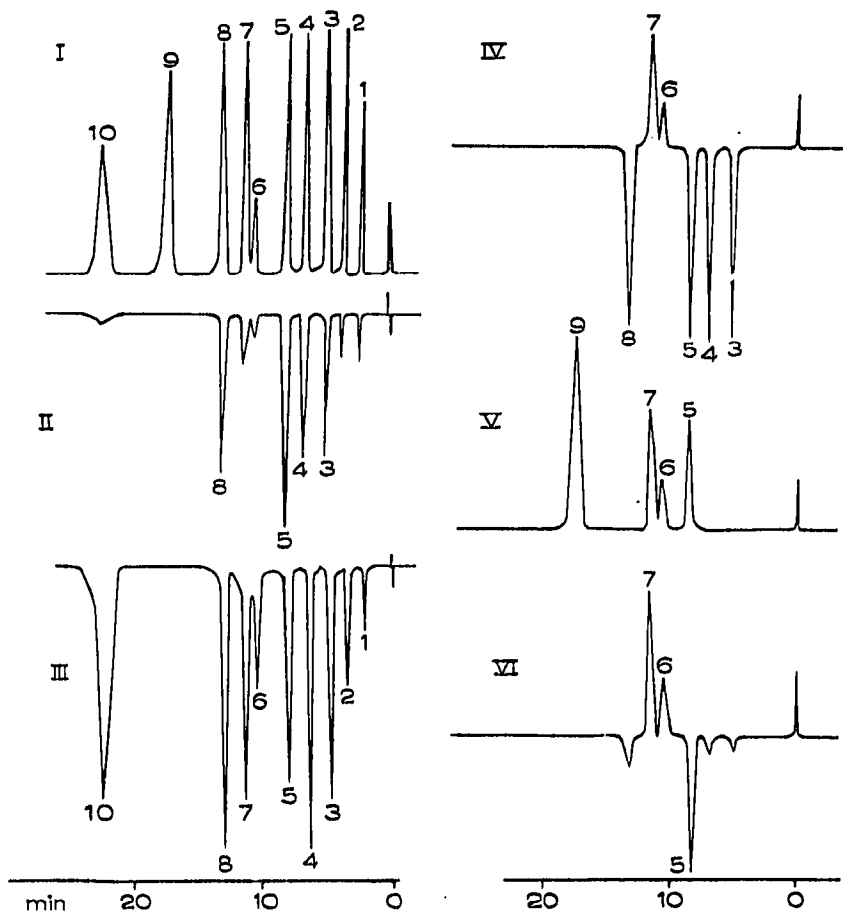
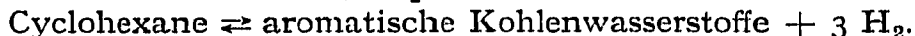
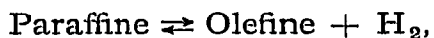


Fig. 1. Untersuchung der Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen mit einem der Säule nachgeschalteten Reaktor. Den positiven Zacken in Fig. II-VI entspricht bei der Hydrierung verbrauchter Wasserstoff, den negativen bei der Dehydrierung abgespaltener Wasserstoff. (I) Chromatogramm des ursprünglichen Gemisches, Trägergas H_2 ; (II) Dehydrierung bei 220° , Trägergas Ar; (III) Dehydrierung bei 300° , Trägergas Ar; (IV) Hydrierung und Dehydrierung bei 300° , Trägergas 95% Ar, 5% H_2 ; (V) Hydrierung bei 200° , Trägergas 95% Ar, 5% H_2 ; (VI) Hydrierung und Dehydrierung bei 300° auf passivem Katalysator, Trägergas 95% Ar, 5% H_2 . Die Komponenten des Modellgemisches: (1) *n*-Hexan; (2) Methylcyclopentan; (3) Cyclohexan; (4) Methylcyclohexan; (5) Cyclohexen; (6) *n*-Okten-2(*trans*); (7) *n*-Okten-2(*cis*); (8) Äthylcyclohexan; (9) Benzol; (10) *n*-Dekan.

auch Verbindungen mit geraden Ketten nicht ganz beständig sind. Bei der Erhöhung der Katalysentemperatur bis auf 300° (Fig. 1-III) wird von den letztgenannten Verbindungen so viel Wasserstoff abgespalten, dass die Unterscheidung der Naphthene von anderen Typen nicht mehr möglich ist. Der Katalysator wird dabei schnell vergiftet. In unseren früheren Untersuchungen², mit dem Reaktor vor der Säule, war im Heliumstrom für die vollständige Aromatisierung der Cyclohexane erst 300° genügend. Paraffine wurden aber auch bei 400° nicht dehydriert.

Kohlenwasserstoffe werden nach folgenden Gleichgewichtsreaktionen dehydriert:



Man kann vermuten, dass die Abspaltung des Wasserstoffs von den getrennten Komponenten durch ihre niedrige Konzentration begünstigt wurde. Bei Experimenten stellte sich heraus, dass von den *n*-Paraffinen ebensoviel Wasserstoff abgespalten wurde wie von den Cyclohexanderivaten gleicher Molekulargröße. Daraus folgt,

dass aus den Paraffinen nicht Olefine, sondern wegen der fortschreitenden Dehydrocyclisation aromatische Verbindungen entstehen. Diese Vermutung wurde durch den Umstand gestützt, dass Isoparaffine, deren Cyclisation erschwert ist (beispielsweise Isooktan), bei der Katalyse sehr wenig Wasserstoff abgaben.

Die Dehydrierung mehrerer *n*-Paraffine zeigte, dass ihre Wasserstoffabgabe stark vom Molekulargewicht abhängt und mit diesem zunimmt. Diese Beobachtung ist in voller Übereinstimmung mit Literaturdaten, nach denen längere Kohlenstoffketten leichter der Dehydrocyclisation unterliegen als kürzere⁵.

Um Dehydrierung der Paraffine, die vom analytischen Standpunkt aus nicht empfehlenswert ist, zu unterdrücken und Olefine zu hydrieren, wurde in den folgenden Versuchen dem Trägergas Wasserstoff beigemischt. Es stellte sich heraus, dass Wasserstoffkonzentrationen von weniger als 2 % nicht ausreichten, um die Dehydrierung der Paraffine zu verhindern. Aber schon bei 3 % verlief die Reaktion in entgegengesetzter Richtung, und die Olefine wurden gesättigt. Höhere Wasserstoffkonzentrationen (bis 8 %) hatten auf den Ablauf der Hydrierung-Dehydrierung keine wesentliche Wirkung, auch eine Abnahme der Nachweisempfindlichkeit des Detektors war nicht zu beobachten. In den folgenden Experimenten wurde die Konzentration des Wasserstoffs auf 5 % eingestellt.

In Fig. 1-IV ist ein Chromatogramm dargestellt, das bei der Katalysentemperatur 300° bei Anwesenheit von Wasserstoff erhalten wurde. Unter diesen Bedingungen werden Cyclohexane dehydriert und Olefine gesättigt; Paraffine, Cyclopentane und aromatische Verbindungen reagieren nicht.

Bei Erniedrigung der Katalysentemperatur verlangsamt sich die Dehydrierung der Naphthene, und unter 200° herrscht schon die Gegenreaktion vor. Aromatische Verbindungen werden zu Cyclohexanderivaten hydriert. Die Ergebnisse einer unter hydrierenden Bedingungen vollgezogenen Katalyse sind in Fig. 1-V dargestellt.

Es wurde oben bemerkt, dass im Argonstrom ohne Beimengung von Wasserstoff der Katalysator schnell vergiftet wurde. In den Experimenten mit dem Reaktor vor der Säule² haben wir das nicht beobachtet. Der passivierte Katalysator wurde im Luftstrom bei 300° regeneriert. Der Zusatz von Wasserstoff erhielt den Katalysator längere Zeit (10-20 Experimente) aktiv. Die Vergiftung des Katalysators kann man nicht mit der Flüchtigkeit der flüssigen Phase in der Säule begründen; die Qualität des Katalysators verschlechterte sich nur beim Durchgang der Proben; Leerveruche hatten keine Veränderungen zur Folge.

Die Vergiftung äusserte sich in der Verlangsamung der Dehydrierungsreaktionen. Olefine wurden auch bei vergiftetem Katalysator vollständig gesättigt. Es stellte sich heraus, dass olefinische Doppelbindungen die Dehydrierung der Naphthene ausserordentlich begünstigen. Cyclohexenderivate reagierten bei vergiftetem Katalysator genügend, wie auch Fig. 1-IV zeigt. Aktivierende Einwirkung der olefinischen Bindungen hat man schon früher bei Mikroreaktor-Reaktionen beobachtet^{6,7}. Die Erscheinung ist auch bei industriellen Reformingvorgängen bekannt⁸.

QUANTITATIVE AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

Die dehydrierenden Eigenschaften des Katalysators sind nicht ganz stabil: Die in Parallelversuchen von den einzelnen Naphthenen erhaltenen Wasserstoffmengen waren nicht konstant. Anders ist die Lage bei den olefinischen Doppel-

bindungen, bei 5 % Wasserstoff im Trägergas verlief die Hydrierung quantitativ.

In Fig. 2-I ist das Chromatogramm eines Gemisches aus Diolefinen und einem Monoolefin dargestellt, ebenso das Chromatogramm, das bei der Hydrierung erhalten wurde (Fig. 2-II). Auf dem letzteren Chromatogramm bezeichnen die Zacken den

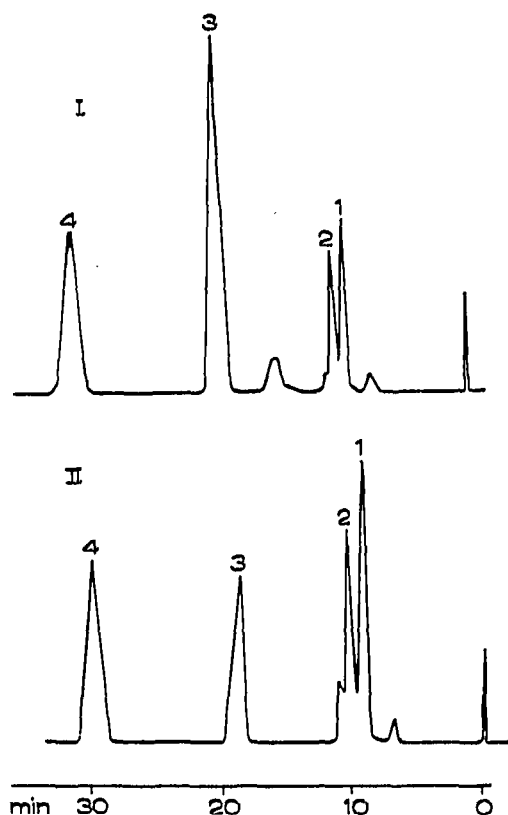


Fig. 2. Wasserstoffverbrauch bei Hydrierung olefinischer Doppelbindungen. (I) Chromatogramm des ursprünglichen Gemisches. Trägergas H_2 ; (II) Hydrierung bei 300° . Die Zacken deuten Wasserstoffverbrauch an. Die Komponenten des Gemisches: (1) Hexadien-2,4(*trans*); (2) Hexadien-2,4(*cis*); (3) *n*-Nonen-1; (4) 2,5-Dimethylhexadien-2,4.

Wasserstoffverbrauch der betreffenden Substanzen. Beim Vergleich der Chromatogramme stellt sich heraus, dass—wie zu erwarten war—Diene zweimal mehr Wasserstoff brauchen als Monoolefine. Ebenso ist ersichtlich, dass der Wasserstoffverbrauch vom Molekulargewicht abhängig ist. In den folgenden Versuchen wurde untersucht, ob es möglich ist, auf Grund eines Vergleichs der Chromatogramme die Molekülgrösse der Substanzen zu bestimmen. Unser Ziel war, die Zahl der Kohlenstoffatome, die im Molekül auf eine Doppelbindung kommen, zu bestimmen. Die Ergebnisse mit dem Modellgemisch sind in Tabelle I dargestellt. Bei den Berechnungen ging man von der Annahme aus, dass auf dem Chromatogramm des Ausgangsgemisches die Grösse der Zacken dem Kohlenstoffgehalt der betreffenden Komponenten proportional ist. Bei den Auswertungen benutzte man die Hilfe einer Schlüsselkomponente (*n*-Nonen-1). Die Zahl der Kohlenstoffatome pro Doppelbindung wurde berechnet nach der Beziehung: $a = b \cdot e \cdot f / c \cdot d$.

Darin ist:

- a – die Zahl der Kohlenstoffatome pro Doppelbindung,
- b – die Konzentration der Substanz im Gemisch,

TABELLE I

BESTIMMUNG DES VERHÄLTNISSSES DER KOHLENSTOFFATOME UND DOPPELBINDUNGEN FÜR KOM-
NENTEN DES MODELLGEMISCHES

Die Rechnungen wurden auf Grund der Flächen (I) und Höhen (II) der Zacken durchgeführt.

Katalysatortemperatur (C°)	Hexadien-2,4- (trans)		Hexadien-2,4- (cis)		n-Nonen-1		2,5-Dimethyl- hexadien-2,4	
	I	II	I	II	I	II	I	II
300	2.83	2.87	2.85	2.86	9	9	3.71	3.84
300	3.18	2.91	2.64	2.62	9	9	4.40	4.15
250	3.05	2.94	2.83	2.93	9	9	4.07	3.90
250	2.94	3.15	3.04	3.14	9	9	4.21	4.15
200	2.92	2.20	2.70	2.25	9	9	4.17	3.80
150	2.60	2.23	2.21	2.20	9	9	3.61	3.25
Mittlere Ergebnisse, Ver- suche bei 250–300°	3.00	2.94	2.84	2.89	9	9	4.10	4.01
Theoretisches Ergebnis	3	3	3	3	9	9	4	4

c – die Konzentration des Wasserstoffs für die Hydrierung der betreffenden Komponente,

d – die Konzentration der Schlüsselkomponente im Gemisch,

e – die Konzentration des Wasserstoffs für die Hydrierung der Schlüsselkomponente,

f – die Zahl der Kohlenstoffatome pro Doppelbindung in der Schlüsselkomponente (bei Nonen ist sie 9).

Die Konzentrationen der Substanzen und des Wasserstoffs wurden auf zweierlei Weise gemessen: auf Grund der Flächen (I) und auf Grund der Höhen (II) der Zacken. Die Ergebnisse (beide Methoden) sind in Tabelle I dargestellt. Die Hydrierung wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wenn man bei 250–300° hydriert, sind die Ergebnisse gleich, auch die Messweise hat keinen Einfluss. Bei den niedrigeren Temperaturen fingen die Resultate an zu streuen. Das kann durch stärkere Adsorption der Substanzen auf dem Katalysator oder durch die Verlangsamung der Hydrierung verursacht sein.

Mittels Schlüsselkomponenten für Diolefine errechnete mittlere Daten (Versuche bei 250–300°) liegen den theoretischen nahe. Die Fehler der einzelnen Experimente sind grösser, überschreiten aber selten $\pm 5\%$.

PRAKTISCHE ANWENDUNG

In welchem diese Methodik in der analytischen Arbeit brauchbar ist, zeigen die in Fig. 3 dargestellten Chromatogramme. Es wurde eine Crackbenzin-Fraktion (Siedebereich 90–120°) analysiert, die neben einer grösseren Menge Olefinen auch Cyclohexanderivate enthielt. Zur Identifizierung der Substanzen wurden auch Reinstoffe und Literaturdaten benutzt. Ebenso wurde die Struktur der Komponenten mit der reaktion-gas-chromatographischen Zackenverschiebungsmethode bestimmt²: Die im Wasserstoffstrom im Mikroreaktor hydrierten-dehydrierten

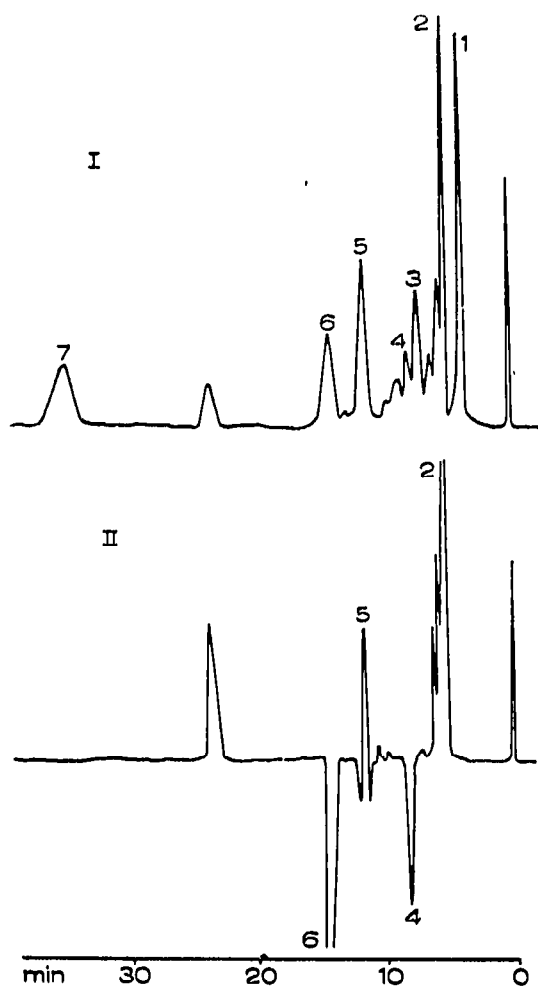


Fig. 3. Ermittlung der hydrierbaren und dehydrierbaren Komponenten einer Crackbenzinfraction. (I) Chromatogramm der ursprünglichen Fraction; (II) Ergebnisse der Katalyse bei 300° . Identifizierte Verbindungen: (1) *n*-Heptan; (2) *n*-Heptene; (3) *n*-Oktan; (4) Methylcyclohexan; (5) *n*-Okten-1 und 1,4-Dimethylcyclohexan(*trans*); (6) 1,4-Dimethylcyclohexan(*cis*); (7) Toluol.

Komponenten passierten zur Trennung die Säule. Bei dem Vergleich des erhaltenen Chromatogramms mit dem des Ausgangsstoffs verdeutlichten sich die verschobenen Zacken, und ihre Struktur wurde klar.

In Fig. 3 sind die Ergebnisse der Analyse dargestellt: Fig. 3-I zeigt das Chromatogramm der Fraction und Fig. 3-II die Veränderungen der Wasserstoffkonzentration, verursacht durch Reaktionen bei 300° . Ebenfalls aufgeführt sind die Namen der identifizierten Substanzen. Eine merkwürdige Erscheinung beobachtete man bei der Substanz No. 5: Bei 300° entstand aus ihr eine negative, W-förmige Zacke, bei niedrigen Temperaturen aber eine positive, auf eine olefinische Struktur hinweisende. Die Erscheinung kann durch gleichzeitige Anwesenheit eines Cyclohexanderivats und einer ungesättigten Verbindung verursacht sein.

DISKUSSION

Die beschriebene Methode ermöglicht festzustellen, welche von den gas-

chromatographisch getrennten Substanzen olefinische und aromatische Doppelbindungen enthalten oder Cyclohexanstruktur haben. Meistens sind aber die erhaltenen Angaben für die vollständige Identifizierung der Verbindungen nicht genügend. Es ist daher zweckmässig, als Ergänzung das Schema: Reaktor→gas-chromatographische Säule zu benutzen. Wenn Monoolefine voneinander gut getrennt sind, kann man auf Grund ihres Wasserstoffverbrauches bei der Hydrierung die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül feststellen (bis C₈).

Wenn man an Stelle der Kohlenwasserstoffe die Wasserstoffkonzentrationen bestimmt, wird die Empfindlichkeit der Wärmeleitzone bedeutend erhöht. In unseren Versuchen brauchte man 3–4 μ l Probe, um aus dem ursprünglichen Stoff ein Chromatogramm zu erhalten. Bei der Katalyse war weniger als 1 μ l nötig. Dieselbe Erscheinung benutzt man in den Verbrennungsdetektoren, wo das entstandene Wasser zu Wasserstoff reduziert wird⁹.

Die Reaktionen der aufgetrennten Komponenten unterscheiden sich von denen, die im vorgeschalteten Reaktor durchgeführt werden. Naphthene werden leicht dehydriert, die Reaktion verläuft auch auf Platinkatalysatoren mit solchen Trägern wie Chromosorb W und poröses Glas. Vor der Säule sind diese Katalysatoren passiv¹⁰. Im Inertgasstrom werden auch *n*-Paraffine intensiv aromatisiert. Man kann vermuten, dass alle diese Erscheinungen von der niedrigen Konzentration der aufgetrennten Komponenten verursacht sind. Bei der Anwesenheit des Wasserstoffs werden Paraffine nicht dehydriert und Cyclopentanderivate isomerisieren sich nicht. Die letztgenannte Reaktion kann im Argonstrom ablaufen. Auch ROWAN¹¹ hat bei gaschromatographischer Dehydrierungsreaktion beobachtet, dass kleine Mengen Wasserstoff Isomerisierungsreaktionen stören.

Man kann annehmen, dass das in dieser Untersuchung dargestellte Prinzip ausser den analytischen Arbeiten auch bei physikalisch-chemischen Untersuchungen verwendbar ist z.B. bei der Bestimmung der Reaktionskinetik, Eigenschaften der Katalysatoren und Reaktionsfähigkeit der Verbindungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein gas-chromatographisches Reaktionsverfahren ausgearbeitet, bei dem die Komponenten im Inertgasstrom, der eine kleine Menge Wasserstoff enthält, chromatographiert werden. Die getrennten Substanzen passieren zunächst den Reaktor, wo Hydrierungs-Dehydrierungsreaktionen stattfinden, und werden dann vollständig adsorbiert. Die Reaktionsergebnisse werden als Veränderungen der Wasserstoffkonzentration registriert.

SUMMARY

A reaction gas-chromatographic technique, using a carrier gas with two constituents (inert gas containing a small quantity of hydrogen), was elaborated. Chromatographically separated compounds pass a post column reactor, where hydrogenation and dehydrogenation reactions proceed. After that they are completely adsorbed. The results of reactions are registered as changes of hydrogen concentration.

LITERATUR

- 1 M. BEROZA UND R. A. COAD, *J. Gas Chromatog.*, 4 (1966) 199.
- 2 I. R. KLESMENT, S. A. RANG UND O. G. EISEN, *Neftekhimiya*, 3 (1963) 864.
- 3 I. KLESMENT UND A. KASBERG, *Mikrochim. Acta*, im Druck.
- 4 I. R. KLESMENT UND A. F. KASBERG, *Gazovaja Khromatografija*, im Druck.
- 5 H. STEINER, in P. H. EMMETT (Herausgeber), *Catalysis*, Vol. 4, Reinhold, New York, 1956, S. 543.
- 6 I. C. NIGAM, *J. Chromatog.*, 24 (1966) 188.
- 7 I. MIZRAHI UND I. C. NIGAM, *J. Chromatog.*, 25 (1966) 230.
- 8 F. G. CIAPETTA, R. M. DOBRES UND R. W. BAKER, in P. H. EMMETT (Herausgeber), *Catalysis*, Vol. 6, Reinhold, New York, 1958, S. 495.
- 9 G. E. GREEN, *Nature*, 175 (1957) 295.
- 10 S. SALUSTE, I. KLESMENT UND O. EISEN, *Eesti NSV Teaduste Akad. Toimetised, Füüsik.-Mat. Seer.*, 14 (1965) 605.
- 11 R. ROWAN, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 658.

J. Chromatog., 31 (1967) 28-36