

CHROM. 4982

DAS GELCHROMATOGRAPHISCHE TRENNVERMÖGEN VON
VINYLACETATGEL FÜR KOHLENWASSERSTOFFE UND MINERALÖLE

H. H. OELERT

*Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik der Technischen Universität Clausthal,
3392 Clausthal (B.R.D.)*

(Eingegangen am 7. August 1970)

SUMMARY

Gel chromatographic separation characteristics of vinyl acetate gel for hydrocarbons and petroleum

After a discussion on the impact of chemical structure on the separation of small molecules on porous gels, the elution is described of forty hydrocarbons from cyclohexane, methylene chloride and isopropanol on vinyl acetate gel Merckogel OR-500. Different linear relationships of log molecular volume *versus* elution volume are shown to exist for different types of hydrocarbons, depending on the structure of the compounds and the nature of the vehicle. For certain structures the exclusion effect is masked by other effects. Experiments on model compounds indicate that there exists a relationship between the speed of the vehicle and zone broadening. This leads to the conclusion that the speed of the vehicle is dependent on the effects of axial dispersion, mass transfer, eddy diffusion and time dependence of equilibrium. Zone width is shown to increase with sample size. To demonstrate the possibilities of application some crude oils and aromatic parts of vacuum cuts are investigated by means of analysis by liquid chromatography. From the distribution curves recorded petroleum samples may be characterised.

EINLEITUNG

Die als Molekülgrössentrennung für Makromoleküle entwickelte Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wird in neuerer Zeit verstärkt zur Trennung kleinerer Moleküle eingesetzt. Hierfür sind verschiedene Geltypen erhältlich. Während an diesen Gelen für Substanzen einer homologen Reihe in bestimmten Grenzen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Molvolumen V_M und dem Elutionsvolumen V_e mit $V_e = a \cdot \log V_M + b$ gegeben ist, bleibt für Substanzreihen unterschiedlicher Struktur der Typ der Beziehung zwar erhalten, jedoch erweist sich die Steigung a oft als klassenspezifisch. Selbst für Klassen geringer Polaritätsunterschiede, wie verschiedene Kohlenwasserstofftypen, sind diese Unterschiede beträchtlich und hängen für ein gegebenes Gel oft auch von der Natur des Elutionsmediums ab. Die Zusammenhänge sind in der neueren Literatur für organophiles Dextrangel¹⁻³, für Polystyrol-

gel⁴⁻⁷ sowie für Glasgele^{8,9} aufgezeigt worden. Jeder Versuch, die GPC für Kohlenwasserstoffgemische und im Mineralölbereich anzuwenden, muss aber diese Unterschiede berücksichtigen, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Für die seit kurzem verfügbaren Polyvinylacetatgele sind diese Zusammenhänge bisher nicht bekannt. Die vorgelegte Arbeit untersucht das Elutionsverhalten von verschiedenen Kohlenwasserstoffen am Polyvinylacetatgel Merckogel OR-500 aus verschiedenen Elutionsmedien. Die Auswirkungen von Probenmenge und Elutionsgeschwindigkeit auf die Trennleistung werden an einer Modellsubstanz nachgewiesen. Zur Anwendung wird versucht, eine Methode zur schnellen Charakterisierung von Mineralölen auszuarbeiten.

EXPERIMENTELLES

Der Aufbau der für alle Versuche benutzten Apparatur ergibt sich aus dem Weg des Elutionsmediums: Reservoir, Entgaser, Dosierpumpe (Telab Minidos BF 411/200; Telab, Homberg/Ndrh.), Pulsationsdämpfer, Vergleichszelle des Differentialrefraktometers (Modell R-4, Waters, Framingham, Mass.), Probeneingabeventil, Trennsäule, Messzelle des Differentialrefraktometers, Syphon. Der Verlauf der Differenz im Brechungsindex wurde mit einem Kompensationsschreiber registriert. Zugleich wurde das Elutionsvolumen über Kontakte am Syphon mitregistriert.

Mit der Dosierpumpe konnte die Elutionsgeschwindigkeit zwischen 0.08 und 1.2 cc/min eingestellt werden. Die dabei anliegenden Gegendrücke stellten sich zwischen 0 und 4 atm ein.

Entgaser, Dämpfer und Dosierventil sind selbstgefertigt. Das Dosierventil arbeitet als versetzter Vierwegehahn und erlaubt die ein- oder mehrmalige Einspeisung von jeweils 12.5 μ l Probenlösung.

Die Säule ist ein Glasrohr, 60 cm \times 10 mm I.D., mit Gewinde an beiden Enden. Das gemessene Leervolumen beträgt bei einer Effektivlänge von 59.5 cm 46.8 cc. An den Gewindeenden halten Schraubkappen die mit Teflondichtungen eingesetzten Endstücke. Eingelegte 400-mesh Edelstahlsiebe sichern das Gelbett ab. Alle Verbindungen in der Apparatur sind in Edelstahlrohren und Polyäthylenschläuchen mit 1 mm I.D. ausgeführt.

Alle Versuche wurden bei $22 \pm 1^\circ$ für die Gesamtapparatur durchgeführt. Als Elutionsmedien wurden Cyclohexan, Methylenchlorid und Isopropanol verwendet. Das Gel wurde jeweils 24 h im Medium gequollen und in Suspension unter Vibration bei einem Druck von 4 atm in die Säule eingefüllt. Die Säule wurde vor den Messungen mindestens 12 h unter Versuchsbedingungen mit dem jeweiligen Elutionsmedium gespült.

ERGEBNISSE AN KOHLENWASSERSTOFFEN

Modellsubstanzen der Klassen *n*-Paraffine, Polyphenyle, katakondensierte Aromaten, perikondensierte Aromaten sowie einige andere wurden mit jeweils 12.5 μ l in Substanz oder als gesättigte Lösung aufgegeben. Die Elutionsvolumina wurden im Maximum der eluierten Zone gemessen und um die Volumina in der Proben- eingabe und im Detektor korrigiert. Die gemessenen Werte gibt Tabelle I. Die mitt-

TABELLE I

ELUTIONSVOLUMINA VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN MERCKOGEL OR-500 AUS CYCLOHEXAN, METHYLENCHLORID UND ISOPROPANOL

a = Cyclohexan; b = Methylenchlorid; c = Isopropanol.

Substanz	log Mol- volumen	Elutionsvolumen (cc)		
		a	b	c
<i>n</i> -Hexatriacontan	2.79	17.5	7.7	16.8
<i>n</i> -Hexadekan	2.47	19.3	16.2	22.0
<i>n</i> -Dodekan	2.36	19.9	17.6	22.9
<i>n</i> -Heptan	2.17	20.8	21.6	25.0
Squalan	2.72		10.9	19.7
<i>p</i> -Sexiphenyl	2.59		13.1	
<i>m</i> -Quinquephenyl	2.52	19.1	14.8	18.4
<i>p</i> -Quaterphenyl	2.43	19.6	16.8	20.8
<i>p</i> -Terphenyl	2.32	20.5	19.0	22.0
Diphenyl	2.17	20.9	21.4	24.6
Benzol	1.95	22.0	26.3	27.8
Picen	2.37	20.8	20.9	36.3
Chrysen	2.29	21.1	21.8	33.4
Phenanthren	2.21	21.6	22.2	31.6
Naphthalin	2.10	22.8	23.3	29.6
Rubren	2.64	19.0	15.8	
Truxen	2.47		19.1	
Pyren	2.24	19.0	23.6	47.8
Coronen	2.36	29.9	32.8	51.8
Dekacyclen	2.51		45.5	
Cyclohexan	2.03			21.3
Dekalin	2.20	20.7	21.1	22.8
Indan	2.09	21.4		
Tetralin	2.14	21.1	22.9	22.0
Fuoren	2.29		22.7	
Fluoranthen	2.35		22.1	
Dihydrophenanthren	2.26		21.3	25.6
Oktahydrophenanthren	2.26		21.4	26.0
Dihydrotetracen	2.42		21.0	
Diocylbenzol	2.57	18.5	14.5	19.3
Tridecylbenzol	2.48	19.3	15.8	20.0
Diisopropylbenzol	2.28	20.6	19.3	
Äthylbenzol	2.10		22.7	
Dimethylnaphthalin	2.20		22.3	
Trimethylnaphthalin	2.24		21.8	
Methylantracen	2.25		22.0	
Cholesterylstearat			12.2	
Cholesterylpalmitat			12.6	
Cholesteryllaureat			13.2	
Cholesterin			18.3	

leren Elutionsgeschwindigkeiten betragen dabei: Cyclohexan 0.2; Methylenchlorid 0.3; Isopropanol 0.1 mm/sec.

Fig. 1 zeigt die Verhältnisse für Paraffine, Polyphenyle und alkylsubstituierte

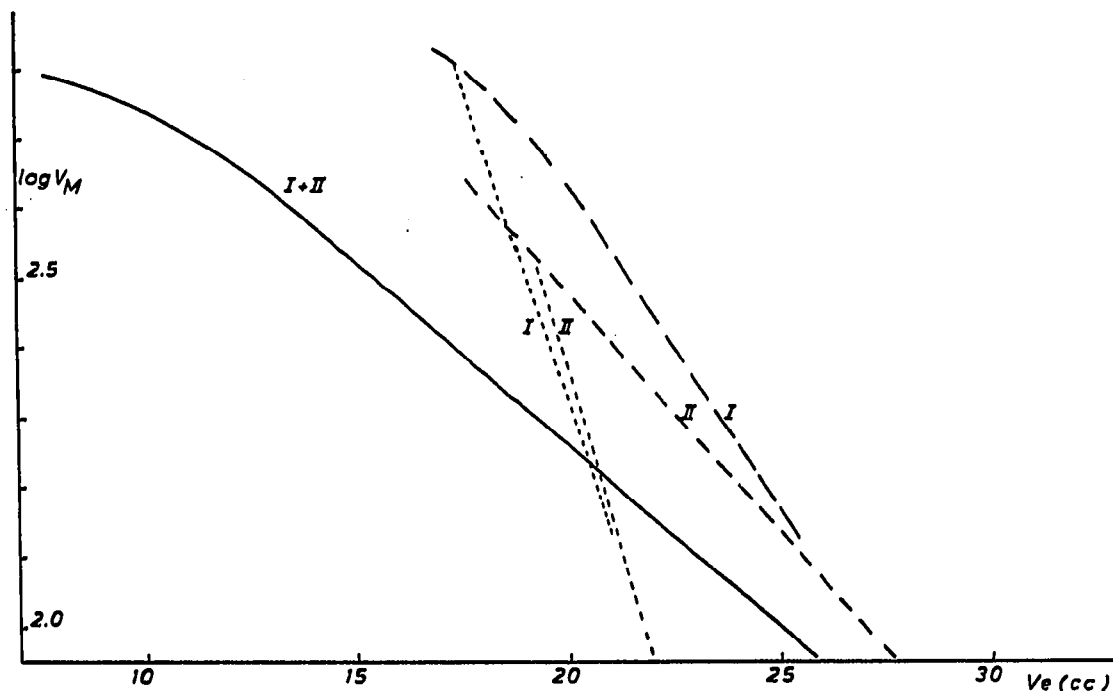


Fig. 1. Logarithmus des Molvolumens (V_M) über dem Elutionsvolumen (V_e) für Paraffine (I) und Polyphenyle (II) aus Cyclohexan (. . .), Methylenechlorid (—) und Isopropanol (---).

Polyphenyle in der Darstellung $\log V_M$ über V_e . Abgesehen von einem geringen Abweichen in der Nähe der Ausschlussgrenze (vom Hersteller des Gels ist hierfür ein Molekulargewicht von 750 angegeben) liegen alle untersuchten Substanzen bei Geraden. Die Lage und Neigung der Geraden sind vom Substanztyp und vom Elutionsmedium abhängig. Alle Geraden haben infolge des eindeutig dominierenden Ausschlusseffektes eine negative Neigung. Für Cyclohexan liegen beide Substanztypen sehr dicht beieinander. Für dieses Elutionsmedium liegt die Raumauffüllung des Gels im gequollenen Zustand aber nur um 0.35 cc/g über dem Schüttvolumen des trockenen Gels. Das erklärt den geringen Winkel gegen die Ordinate und das damit sehr schlechte Auflösungsvermögen. Beim Methylenechlorid fallen die Substanzen beider Typen in einer Geraden zusammen, die die Ordinate unter etwa 45° schneidet. Damit ist aber eine brauchbare Auflösungserwartung gegeben. Für Methylenechlorid liegt die Raumauffüllung des Gels im gequollenen Zustand um 2.1 cc/g über dem Schüttvolumen des trockenen Gels. Für Isopropanol ergibt sich eine deutliche Differenzierung des Elutionsverlaufes bei beiden Typen. Demnach sollte bei gleichem Molvolumen ein Polyphenyl vor dem entsprechenden Paraffin eluieren. Dieser Befund steht im Gegensatz zu allen bisher bei solchen Untersuchungen gemachten Erfahrungen^{2,6,9}. Für Isopropanol liegt die Raumauffüllung des gequollenen Gels um 0.7 cc/g über dem Schüttvolumen im trockenen Zustand. Wertet man die Neigungen der Geraden für Paraffine als Differentialquotienten dV_e/dV_M so sind diese dem Volumenzuwachs bei der Quellung in den verschiedenen Elutionsmedien annähernd proportional. Demnach bewirkt aber ein geringerer Quellungsgrad nicht etwa eine Verschiebung des Arbeitsbereiches, sondern lediglich eine Veränderung des Differentialquotienten im Sinne einer Erniedrigung des Auflösungsvermögens. Wenn die in der Darstellung angegebenen effektiven Arbeitsbereiche für V_e um das Volumen der mobilen Phase korrigiert, d.h.

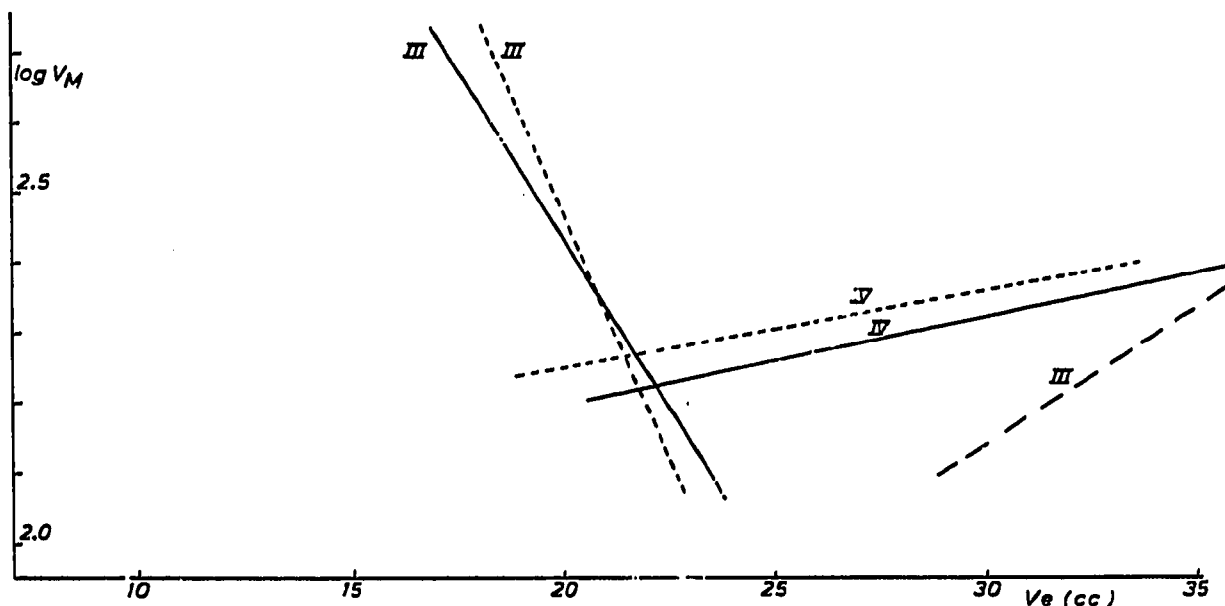


Fig. 2. Logarithmus des Molvolumens (V_M) über dem Elutionsvolumen (V_e) für katakondensierte Aromaten (III) und perikondensierte Aromaten (IV) aus Cyclohexan (. . .), Methylenchlorid (—) und Isopropanol (— · —).

linksverschoben, werden, so schneiden sich die Geraden im Bereich der Ausschlussgrenze. Damit ergibt sich mit Ausnahme der Polyphenyle in Isopropanol insgesamt übereinstimmendes Verhalten und die beobachteten Unterschiede beruhen lediglich auf mechanischen Effekten des Zusammenwirkens von Gel und Quellungsmittel.

In Fig. 2 sind die Verhältnisse für kata- und perikondensierte Aromaten dargestellt. Alle untersuchten Substanzen liegen wiederum dicht bei Geraden. Die Verhältnisse für katakondensierte Substanzen sind in Cyclohexan und Methylenchlorid ähnlich. Im Vergleich zu Fig. 1 sind damit die Unterschiede beim Cyclohexan insgesamt gering. Für Mischungen von Kohlenwasserstoffen verschiedenster Typen darf daher ein annähernd einheitliches Trennverhalten nach der Molekülgrösse erwartet werden. Das geringe Auflösungsvermögen verbietet jedoch eine praktische Anwendung. Beim Methylenchlorid sind die Unterschiede gegenüber Fig. 1 bereits so gross, dass nur auf Grund der Molekülgrösse kein vergleichbares Trennverhalten erwartet werden darf. Dies zeigt sich besonders deutlich am Beispiel des Rubrens, das mit gleichstarken Strukturanteilen eines katakondensierten Molekülkerns und anhängender Phenylreste etwa in der Mitte zwischen den Linien II und III liegt. Das entspricht Beobachtungen an Polystyrolgel aus Methylenchlorid^{4,5}. Dagegen lassen die Neigungen der Geraden auf eine brauchbare Trennchance innerhalb der einzelnen Substanzreihen schliessen.

Ganz anders ist das Verhalten der perikondensierten Aromaten. Alle bis hier diskutierten Zusammenhänge zeigen mit der negativen Neigung ein eindeutiges Dominieren des Ausschlusseffektes. Nunmehr wechselt die Neigung ins Positive. Dabei sind die Unterschiede so gross, dass sie nicht aus einem falschen Wert für das Molvolumen erklärt werden können. Auch die unterschiedliche Gestalt der Moleküle reicht zu einer Deutung nicht aus. Offenbar kommen Wechselwirkungen zwischen der Geloberfläche und dem π -Elektronensystem der aromatischen Moleküle ins Spiel,

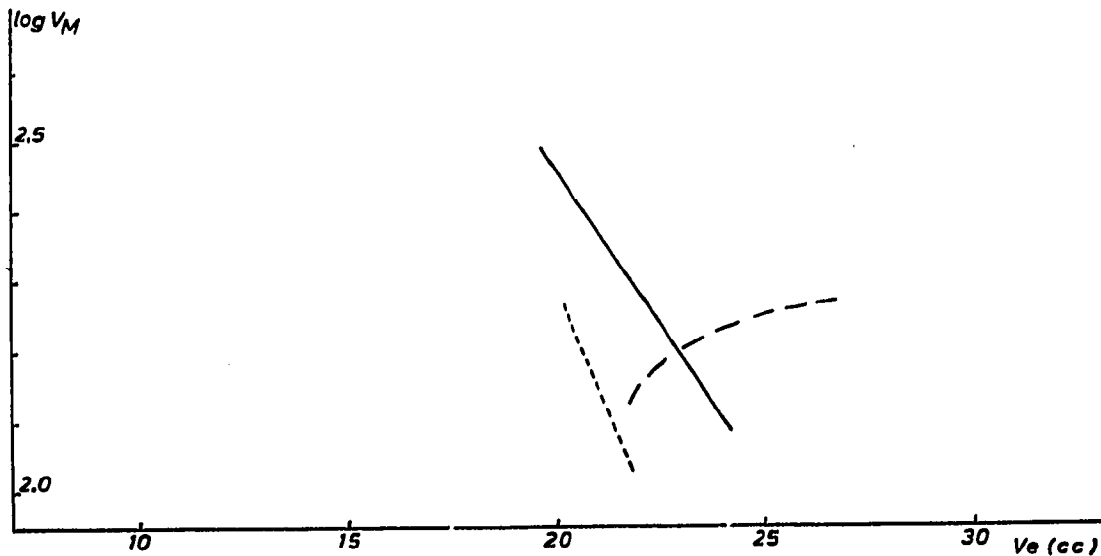


Fig. 3. Logarithmus des Molvolumens (V_M) über dem Elutionsvolumen (V_e) für Naphthene und Naphthenaromaten mit 2 und mehr Ringen aus Cyclohexan (. . .), Methylenchlorid (—) und Isopropanol (— — —).

die sich bei den speziellen Resonanzbedingungen in perikondensierten Aromaten besonders stark im Sinne einer zusätzlichen Retention auswirken. Dass hierbei auch die Wechselwirkung Gel-Elutionsmedium eine Rolle spielen kann, zeigt schon der Verlauf der katakondensierten Aromaten aus Isopropanol. Vermutlich belädt dies stark polare Elutionsmedium die Geloberfläche mit einer Schicht mit erhöhter Wechselwirkungsneigung gegenüber resonanzstabilisierten π -Elektronensystemen. Dieses Verhalten wurde auch an organophilen Dextrangelen beobachtet^{1,3}.

In Fig. 3 sind einige Werte für Naphthene und Naphthenaromaten dargestellt. Die Tendenzen entsprechen im ganzen den in Fig. 2. gezeigten. Vor allem aus Methylenchlorid sind die Unterschiede nicht beträchtlich und es darf ein für katakondensierte Ringsysteme vom Ungesättigtheitsgrad weitgehend unabhängiges Elutionsverhalten erwartet werden. Aus Isopropanol weisen die Ergebnisse insgesamt darauf hin, dass für die praktische Anwendung eine Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen erwartet werden darf, bei der die Substanzen in der Reihenfolge: Paraffine, nicht- und alkylsubstituierte Polyphenyle fallender Molekülgröße, und danach alle kondensierten Ringverbindungen in der Reihenfolgen steigender Molekülgröße und zunehmender Ungesättigtheit eluiert werden. Im Molekulargewichtsbereich ab 170 dürfte die Trennung bei nicht zu starker Alkylsubstitution der Ringsysteme eindeutig sein.

DIE AUSWIRKUNG VON OPERATIONSVARIABLEN

Von den für die Versuchsdurchführung in Grenzen frei wählbaren Variablen sind für eine gegebene Trennsäule die Geschwindigkeit und die Probenmenge am wichtigsten. Sie sollen hier am Beispiel des Benzols für das System Merckogel OR-500/Methylenchlorid in ihrer Auswirkung auf die Trennleistung näher untersucht werden. Hierzu wurden wechselnde Mengen Benzol in einem Probenvolumen von jeweils $12.5 \mu\text{l}$ bei verschiedenen Elutionsgeschwindigkeiten untersucht. Aus den registrierten

Elutionsvolumina im Zonenmaximum (V_e) und der Basisbreite der Zone (b) wurde nach $N = (4 V_e/b)^2$ die Zahl der theoretischen Trennstufen formal berechnet und auf die Säulenlänge und die lineare Elutionsgeschwindigkeit bezogen. Einen Teil der Ergebnisse gibt Tabelle II wieder. Für eine gegebene Geschwindigkeit bleiben die Elutionsvolumina mit einer relativen Standardabweichung von etwa $\pm 1\%$ konstant und im untersuchten Bereich unabhängig von der Probenmenge. Mit wachsender Geschwindigkeit nimmt das Elutionsvolumen im Mittel etwas zu und zwar von 0.1 zu 0.8 mm/sec um etwa 7%. Für die Zonenbreite ist keine Konstanz mehr gegeben. Es liegt für jede Geschwindigkeit eine deutliche Zunahme mit der Probenmenge vor. Da die gewählten Probenmengen einander für die drei Geschwindigkeiten entsprechen, dürfen in erster Näherung die Mittelwerte der Zonenbreiten auf die Geschwindigkeiten

TABELLE II

ELUTIONSVOLUMEN, ZONENBREITE UND TRENNSTUFENZAHL FÜR BENZOL AN MERCKOGEL OR-500 AUS METHYLENCHLORID

Abkürzungen: V_e = Elutionsvolumen, in cc; b = Zonenbreite, in cc; N = Trennstufenzahl je min; N' = Trennstufenzahl je sec. Probenvolumen jeweils 12.5 μ l.

Benzol (mg)	$v = 0.10$ mm/sec				$v = 0.37$ mm/sec				$v = 0.81$ mm/sec			
	V_e	b	N	N'	V_e	b	N	N'	V_e	b	N	N'
0.44	24.7	1.8	$5.1 \cdot 10^3$	0.5	26.0	1.5	$8.1 \cdot 10^3$	3.0	26.8	2.2	$4.0 \cdot 10^3$	3.2
0.88	24.9	1.7	5.8	0.6	26.1	1.6	7.2	2.6	26.1	2.1	4.1	3.4
1.76	24.3	1.7	5.2	0.5	26.3	1.7	6.4	2.4	26.3	2.0	4.6	3.8
2.64	24.9	2.2	3.4	0.4	26.3	1.9	5.2	1.9	26.8	2.1	4.4	3.5
3.52	25.0	2.4	2.9	0.3	26.4	2.1	4.3	1.6	26.3	2.2	3.8	3.1
4.40	24.6	2.4	2.8	0.3	26.4	2.1	4.2	1.5	26.1	2.1	3.4	2.7
11.0	24.8	2.7	2.3	0.2	26.5	2.3	3.7	1.4	26.6	2.9	2.3	1.8

bezogen werden. Sie nehmen von 0.1 zu 0.37 mm/sec ab und dann zu 0.8 mm/sec verstärkt zu. Das entspricht aber dem normalen Minimumsverlauf der Trennstufenhöhe über der Geschwindigkeit. So gesehen darf im Bereich bei 0.1 mm/sec noch auf eine Beeinflussung durch axiale Dispersion, bei 0.8 mm/sec aber bereits auf ein Auswirken der Einstellzeit des Austauschgleichgewichtes, des radialen Massentransportes und/oder der Streudiffusion an den Packungsgrenzflächen in der mobilen Phase geschlossen werden. Der Hinweis auf die Einstellzeit wird dabei noch durch ein leichtes Tailing der nachlaufenden Flanke bei höherer Beladung gestützt. Im Bereich von 3 bis 4 mm/sec darf demnach annähernd optimales Arbeiten in Bezug auf die Auflösung angenommen werden. Hier wird bei geringerer Belastung mit etwa 100 μ Trennstufenhöhe ein Wert erreicht, der bereits in der Größenordnung des Durchmessers der gequollenen Gelpartikel liegt. Für höhere Beladungen mit komplexen Gemischen darf aber ein Arbeiten bei etwas niedrigerer Geschwindigkeit als optimal vorausgesetzt werden. Die Zahlen der in der Zeiteinheit angesprochenen Trennstufen (N') sind bei 0.1 mm/sec um nahezu eine Größenordnung niedriger als bei den beiden anderen untersuchten Geschwindigkeiten. Das dürfte sich bei den sehr verschiedenen Einstellzeiten und Diffusionskonstanten der Komponenten eines breiten Gemisches positiv auswirken.

ANWENDUNG

Die Beurteilung der Anwendungsmöglichkeiten soll hier auf den Bereich des Mineralöls beschränkt bleiben. Die GPC wird als Trenn- und Charakterisierungsmethode für höhersiedende Schnitte, Einsatzöle, Bitumina, und auch Rohöle selbst, immer häufiger zitiert. Ohne auf die Literatur im einzelnen eingehen zu können, sei hier auf eine neuere Sammlung von Originalarbeiten verwiesen¹⁰.

Zweifellos kann die hier vorgestellte Methodik auch für bestimmte präparative Trennungen von Nutzen sein. Die Darstellung der in dieser Richtung bereits erzielten Ergebnisse würde aber hier zu weit führen. Es soll dagegen gezeigt werden, wie mit den Mitteln der analytischen Flüssigkeitschromatographie eine reproduzierbare, relativ schnelle Charakterisierung von Mineralölanteilen höheren Molekulargewichtes möglich ist. Ähnliche Bemühungen wurden kürzlich in der Literatur angegeben^{4,11}.

Die folgenden Versuche wurden, wie zuvor angegeben, mit Methylenchlorid als Elutionsmedium durchgeführt. Zunächst war auch für den praktischen Einsatz die Frage des Einflusses von Probenmenge und Geschwindigkeit zu klären. Versuche mit zwischen 10 und 80 mg variiertes Probenmenge eines Rohöls ergaben eine konstante Elutionsbreite der Gesamtverteilung zwischen 11 und 25 cc, die sich lediglich bei 80 mg Öl zu höheren Elutionsvolumina hin verbreiterte. Die Lage des Maximums der Verteilung und das Verteilungsbild blieben aber nur bis zu etwa 35 g Probenmenge konstant. Bei grösserer Menge trat ein vorlaufendes Maximum bei etwa 12 cc auf, das

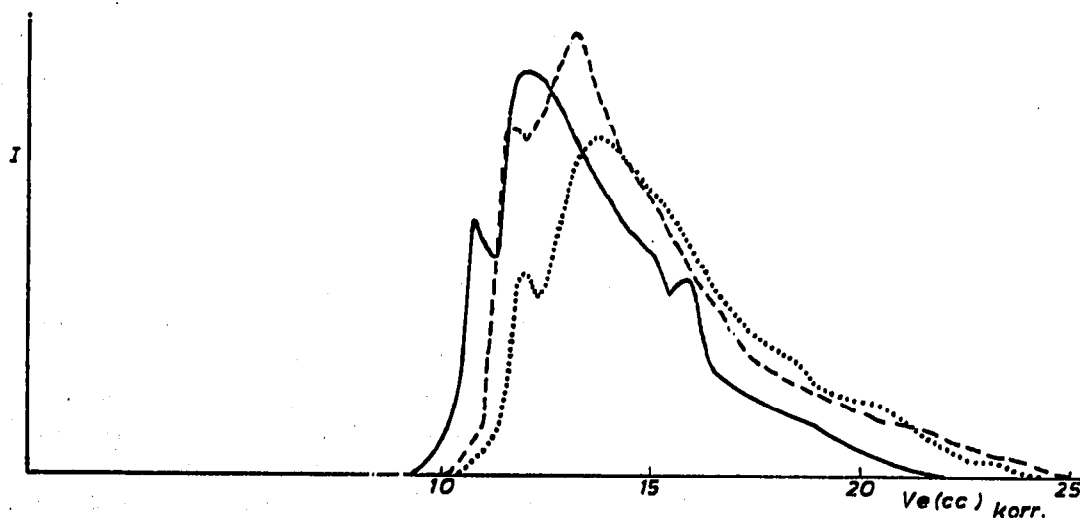


Fig. 4. Relative Änderung des Brechungsindex (I) über dem Elutionsvolumen (V_e) für 30 mg Proben eines Rohöls bei verschiedenen Geschwindigkeiten: —, 0.07 mm/sec; ---, 0.36 mm/sec; . . ., 0.81 mm/sec.

mit wachsender Probenmenge deutlicher hervortrat. Das kann eigentlich nur mit der kürzlich von ALTGELT¹² nachgewiesenen Sekundärexclusion gedeutet werden. Diese Befunde lassen eine Probenmenge von 30 mg als einen sinnvollen Kompromiss zu. Das entspricht etwa einem Substanzverhältnis von $1 \cdot 10^{-3}$ Probe/Gel. Die in Fig. 4 für ein Rohöl gezeigten Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss der Geschwindigkeit. In Übereinstimmung mit den bereits für Benzol diskutierten Befunden ergibt sich für das Hauptmaximum von 0.07 zu 0.81 mm/sec eine Verschiebung um 1.7 cc zu

höheren Elutionsvolumina. Verschiebungen dieser Grössenordnung sind aber für Vergleiche und für Umeichungen bereits bedeutungsvoll. Wichtiger ist, dass die Auflösung in dem Verteilungsbild mit zunehmender Geschwindigkeit deutlich schlechter wird. Zwar ergibt die bei der höchsten angegebenen Geschwindigkeit über 17 min laufende Verteilung noch brauchbare Informationen, doch gehen die bei niedrigerer Geschwindigkeit erwartbaren Detailinformationen verloren. Bei der niedrigsten angegebenen Geschwindigkeit läuft die Verteilung allerdings schon über 160 min. Für einmal festgelegte Probenmenge und Geschwindigkeit sind die Verteilungskurven in engen Toleranzen reproduzierbar.

Für eine Charakterisierung von Ölen sind experimentell erhaltene Angaben von Schreiberausschlag und Elutionsvolumen wenig sinnvoll und nur für unmittelbare phänomenologische Vergleiche geeignet. Es wurde daher versucht, die Achsen der Darstellung in sinnvolle Dimensionen umzueichen. Für die Ordinate wurde zunächst durch Messungen an Verdünnungsreihen bekannter Substanzen eine Kalibrierung des Refraktometers vorgenommen. Für die Übertragung dieser Brechungsindexskala in Massenprozent sind aber gewisse Annahmen erforderlich. Es darf angenommen werden, dass die Mehrheit der in einem höhersiedenden Mineralölschnitt vorliegenden Kohlenwasserstoffe prinzipiell als stark alkylsubstituierte Naphthene, Aromaten und Naphthenaromaten aufgebaut sind, und dass andere Strukturtypen daneben nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der Verlauf des Brechungsindex dieser Substanztypen ist zwar stark unterschiedlich, nähert sich aber ab einer Molekülgrösse von etwa 30 C-Atomen jeweils einem Grenzwert. Für ein gewähltes Molekulargewicht von 450 ergeben sich somit Richtwerte des Brechungsindex von 1.465 für Naphthene und 1.478 für Aromaten. Unter Annahme von Additivität ergeben sich daraus zwei Eichgeraden. Davon wurde die zweite direkt für die Beurteilung von Aromatenkonzentraten herangezogen. Für die Beurteilung gemischter Öle, wie z.B. Rohöle, wurde eine mittlere Eichgerade angenommen. Schreiberausschlag und umgerechnete %-Vol.-Skala sind in den folgenden Figuren gemeinsam angegeben.

Für die Umeichung der Abzisse wurden zunächst die in Fig. 1 und 2 ermittelten Zusammenhänge auf das Molekulargewicht als Bezugsbasis umgestellt und daraus unter der Annahme stark alkylsubstituierter Ringverbindungen in erster Näherung eine Mittelung der für reine Substanzen vorliegenden Verhältnisse vorgenommen, wobei die Ergebnisse an einer Reihe von Cholesterinderivaten mit einbezogen wurden. Die gemittelte Beziehung ergibt sich zu

$$\log M = -0.059 \cdot V_e + 3.525$$

Auf dieser Grundlage sind auf der Abzisse neben den Elutionsvolumina auch Richtwerte des Molekulargewichtes mit angegeben. Eine Bereichsauswertung ist dann angenähert möglich, indem in den Achsen Vol % (cc/cc) über Elutionsvolumen (cc) integriert wird. Die ermittelten Flächenanteile haben dann die Dimension eines Volumens und beziehen sich auf den gewählten Molekulargewichtsbereich. Hierbei wird allerdings die Zonenausbreitung nicht berücksichtigt, und die so ermittelten Angaben bleiben in ihrer Bedeutung eingeschränkt.

Es wurden sechs Rohöle, sechs sorptionschromatographisch aus Vakuumdestillaten abgetrennte Aromatenkonzentrate und ein Dieselöl bei verschiedenen Geschwindigkeiten untersucht. Die bei 0.09 mm/sec erhaltenen Ergebnisse geben die

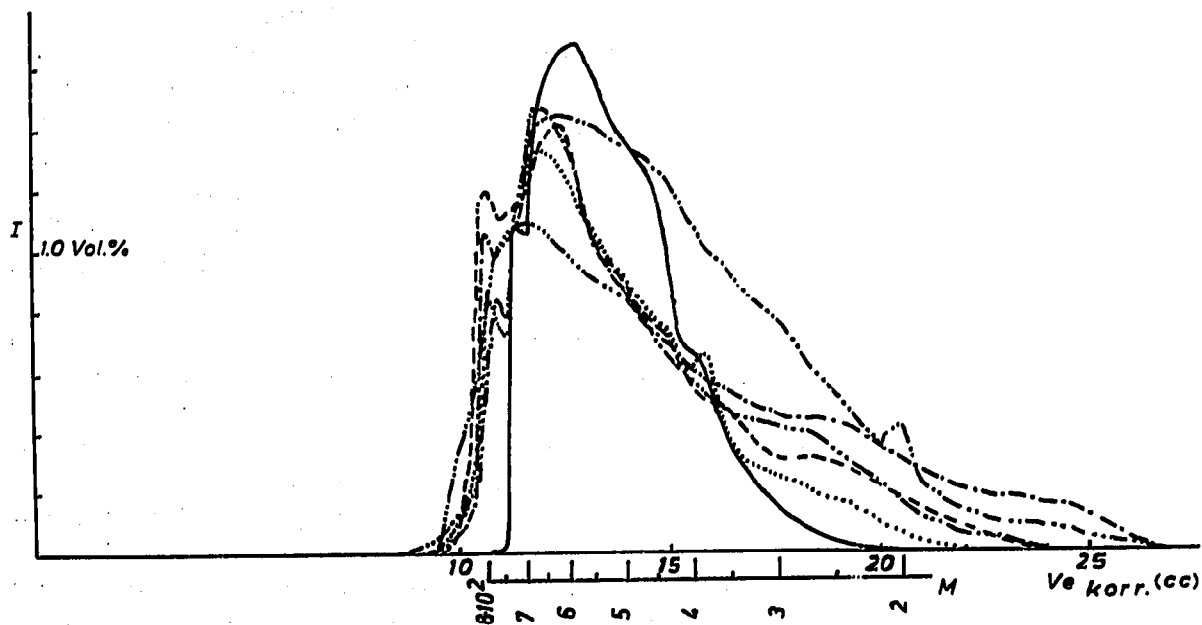


Fig. 5. Relative Änderung des Brechungsindex (I) bzw. Volumenprozent über dem Elutionsvolumen (V_e) bzw. Molekulargewicht (M) für verschiedene Rohöle (30 mg Probe, $v = 0.09$ mm/sec). —, Rohöl I; - - - - -, II; ·····, III; —·—·—, IV; ·····, V; —·—·—, VI.

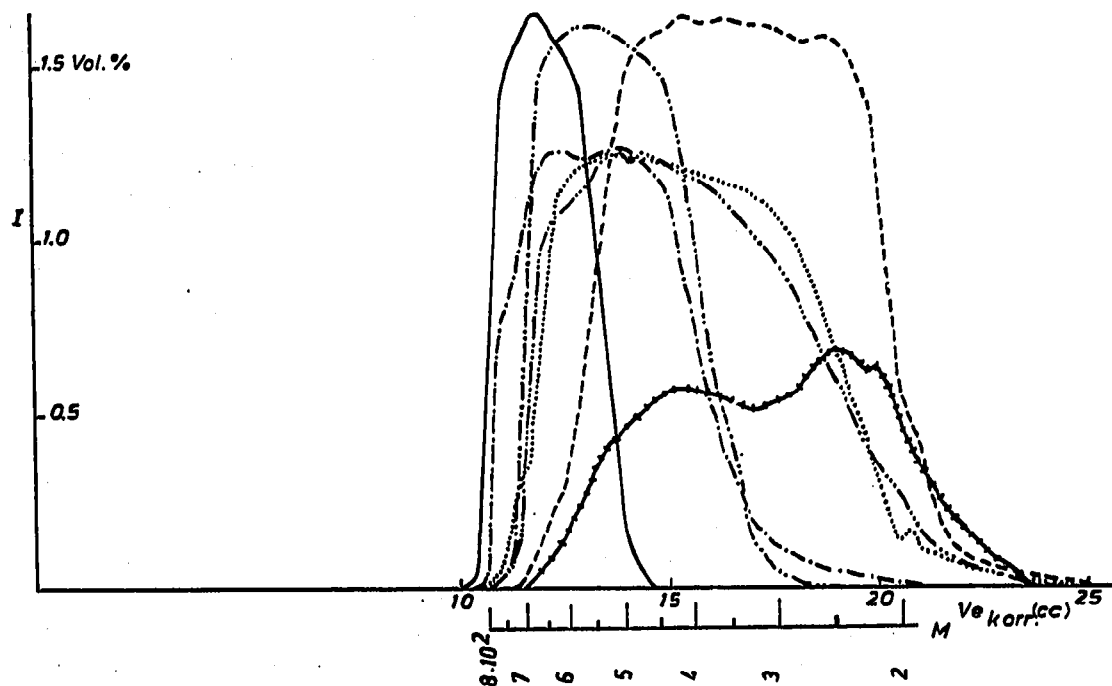


Fig. 6. Relative Änderung des Brechungsindex (I) bzw. Volumenprozent über dem Elutionsvolumen (V_e) bzw. Molekulargewicht (M) für verschiedene Aromatenkonzentrate aus Vakuumschnitten und ein Dieselöl (30 mg Probe, $v = 0.09$ mm/sec). —·—·—, Öl Nr. 31; —, 65; —·—·—, 66; - - - - -, 68; —·—·—, 70; ·····, 85; —|—|—|—, Dieselöl.

Fig. 5 und 6. Diese und ähnliche Öle wurden auch in anderen Arbeiten von uns untersucht^{13,14}.

In den Verteilungen der Rohöle bestehen deutliche Unterschiede. Es war bisher nicht möglich, eine eindeutige Korrelation der Verteilung mit anderen kennzeichnenden Grössen zu erhalten. Wahrscheinlich sind die Zusammenhänge komplex und können nicht über eine Grösse allein gesehen werden. Kritisch anzumerken ist, dass mit der niedrigen Ausschlussgrenze des Gels die höhermolekularen Anteile nur unzureichend beurteilt werden können. Die Nebenmaxima bei etwa 10.5 cc in den Ölen II, III und V dürfen jedoch als starke Anteile an Asphalthenen gedeutet werden und sind in diesem Sinne auch durch andere Ergebnisse bestätigt¹³. Für diesen Bereich wären die Geltypen OR-1500 oder OR-5000 zweifellos geeigneter. Untersuchungen hierüber wurden inzwischen begonnen.

Ebenfalls stark differenziert sind die Verteilungen der Aromatenkonzentrate. Die gemessenen mittleren Molekulargewichte fallen in der Reihenfolge No. 65, 70, 66, 31, 85, 68, was etwa den Mittellagen der Verteilungskurven entspricht. Auch die Verteilungsbreiten dürften im ganzen zuverlässig beurteilt werden. Lediglich bei den Ölen 85 und 68, deren mittlere Molekulargewichte mit 385 und 345 deutlich niedriger als die der anderen Öle liegen, können gemäss Fig. 2 spezielle Aromatenanteile eine Ausweitung der Verteilung zu höheren Elutionsvolumina bewirken. Wie kritisch die Verhältnisse bei Mischungen niederen Molekulargewichtes beurteilt werden müssen, zeigt der Verlauf für das Dieselöl mit einem gemessenen mittleren Molekulargewicht von 220. Dieser Wert wird nur von dem zweiten Maximum in der Verteilung hinreichend erfüllt. Im ersten Maximum dürfte es sich dagegen vorwiegend um paraffinische Substanzen handeln, die mit der angenommenen Kalibrierungsmethode falsch beurteilt werden. Bezieht man jedoch den Elutionsbereich des ersten Maximums gemäss Fig. 1 allein auf kettenförmige Verbindungen, so ergibt sich unter Beachtung der Dichten ein Molekulargewichtsbereich zwischen 200 und 300 mit dem Maximum bei etwa 240, was wiederum im Einklang mit dem gemessenen Mittelwert steht.

Trotz der diskutierten Einschränkungen sollten dieses hier vorgestellte oder ähnliche Verfahren vor allem für höhermolekulare Mineralölanteile eine relativ schnelle und einfache Möglichkeit zur serienmässigen Charakterisierung bieten. Das gilt natürlich ebenso für andere technische Substanzgemische dieses Molekulargewichtsbereiches. Es wird eines breiteren Erfahrungsmaterials bedürfen, um zuverlässige Korrelationen zu technisch interessierenden Parametern zu finden.

DANK

Der Verfasser dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für finanzielle Unterstützung und der Firma Merck AG, Darmstadt, für die Überlassung von Gelmustern.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer Diskussion der prinzipiellen Struktureinflüsse bei der Trennung niedermolekularer Substanzen an porösen Gelen wird das Elutionsverhalten von vierzig Kohlenwasserstoffen an Vinylacetatgel Merckogel OR-500 aus Cyclohexan, Methylenchlorid und Isopropanol angegeben. Für die verschiedenen Kohlenwasser-

stoffklassen ergeben sich lineare Zusammenhänge von log Molvolumen gegen Elutionsvolumen, die in ihrer Lage durch die Struktur der Substanzen und die Art des Elutionsmediums bestimmt sind. Für gewisse Strukturen wird dabei der Ausschlusseffekt durch andere Effekte überdeckt. Der Einfluss der Probenmenge und der Elutionsgeschwindigkeit an einer Modells substanz untersucht, zeigt eine Abhängigkeit der Zonenausbreitung von der Geschwindigkeit. Dies lässt abhängig von der Geschwindigkeit auf Auswirkungen der axialen Dispersion, des radialen Massentransportes, der Streudiffusion und der Einstellzeit des Austauschgleichgewichtes schließen. Die Zonenbreite nimmt mit der Beladung zu. Zur Demonstration der Anwendungsmöglichkeiten werden Rohöle sowie die aromatischen Anteile von Vakuumsdestillaten mit den Methoden der analytischen Flüssigkeitschromatographie untersucht. Die registrierten Verteilungen bieten die Möglichkeit zur Charakterisierung von Mineralölproben.

LITERATUR

- 1 M. WILK, J. ROCHLITZ UND H. BENDE, *J. Chromatog.*, 24 (1966) 414.
- 2 B. C. B. HSIEH, R. E. WOOD, L. L. ANDERSON UND G. R. HILL, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1066.
- 3 H. H. OELERT, *Z. Anal. Chem.*, 244 (1969) 91.
- 4 H. H. OELERT, D. R. LATHAM UND W. E. HAINES, *Div. Petrol. Chem., ACS, Preprints*, Vol. 15, No. 2 (1970) A-204.
- 5 H. J. WEBER UND H. H. OELERT, *Div. Petrol. Chem., ACS, Preprints*, Vol. 15, No. 2 (1970) A-212.
- 6 H. H. OELERT UND J. H. WEBER, *Erdöl Kohle*, 23 (1970) 484.
- 7 J. G. BERGMANN UND L. J. DUFFY, *Div. Petrol. Chem., ACS, Preprints*, Vol. 15, No. 2 (1970) A-217.
- 8 *American Petroleum Institute, Res. Proj. 60, Spring Meeting, Bartlesville, Okla., 1970.*
- 9 H. H. OELERT, *Westdeutsche Chemiedozententagung, Köln, 1970, Vortrag A-42.*
- 10 *Div. Petrol. Chem., ACS, Preprints*, Vol. 15, No. 2 (1970) pp. A-1 to A-267.
- 11 J. N. DONNE UND W. K. REID, *Div. Petrol. Chem., ACS, Preprints*, Vol. 15, No. 2 (1970) A-242.
- 12 K. H. ALTGELT, *Div. Petrol. Chem., ACS, Preprints*, Vol. 15, No. 2 (1970) A-115.
- 13 H. H. OELERT, *Erdöl Kohle*, 22 (1969) 19.
- 14 H. H. OELERT, *Erdöl Kohle*, 22 (1969) 536.

J. Chromatog., 53 (1970) 241-252