

Gaschromatographische Untersuchung der Adsorptionseigenschaften von Silicalit und ZSM-5

Luise Wennrich*, Werner Engewald und Hansjörg Herden

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-7010 Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 17. September 1984. Angenommen 25. Februar 1985)

Gas Chromatographic Investigations of Adsorption Properties of Silicalit and ZSM-5

High silica molecular sieves (silicalite, ZSM-5) were tested as adsorbents for gas chromatographic trace analysis. Therefore the retention behaviour of low-boiling organic compounds (hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, amines, alcohols and ethers) on these materials was investigated. The specific retention volumes at different temperatures have been determined and elution orders and peak shapes were studied. The retention data allow a simple calculation of the breakthrough volumes (dynamic adsorption capacity) and the chromatographic characterisation of the adsorbents. Both nitrogen and oxygen containing compounds could not—or at least unreproducibly—be eluted up to 300°. The elution order and the peak shape of compounds with the same number of carbon atoms but different geometric and electronic structure (e.g. *n*-butenes; *n*-hexane, cyclohexane, benzene) can be explained by the action of exclusion effects and different diffusion barriers.

On the basis of calculated breakthrough volumes we conclude that silicalite should be useful in the preconcentration of both saturated C₃—C₆ hydrocarbons and C₁—C₂ chlorinated hydrocarbons from gaseous streams.

(Keywords: Gas solid chromatography; High silica molecular sieves; Low-boiling organic compounds; Preconcentration; Specific retention volumes)

Einleitung

Die neuartigen siliciumreichen Molekularsieve Silicalit¹ und ZSM-5² gewinnen wegen ihrer formselektiven Adsorptionseigenschaften sowie ihres hydrophoben Oberflächencharakters zunehmendes technisches Interesse als selektive Katalysatoren und Adsorbentien.

Nach RKSA-Messungen am Einkristall des Silicalits¹, das isostrukt-

rell zum ZSM-5 ist, bilden 96 tetraedrisch von Sauerstoff koordinierte Siliciumatome die Einheitszelle, die in einer Richtung von zickzackförmigen Zehnringkanälen mit annähernd kreisförmigem Querschnitt (Durchmesser 0.54 ± 0.02 nm) und senkrecht dazu von linearen Zehnringkanälen mit elliptischem Querschnitt (Durchmesser 0.52 und 0.58 nm) durchzogen wird.

Während bereits mehrere Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse und Adsorption an diesen Molekularsieben bekannt sind³⁻⁶, liegen zum gaschromatographischen Verhalten dieser Adsorbentien in der Literatur bisher nur wenige Angaben vor⁷. In dieser Arbeit sollen neben der gaschromatographischen Charakterisierung dieser Adsorbentien deren Eignung zur adsorptiven Anreicherung von niedermolekularen Verbindungen aus Luft mit anschließender thermischer Desorption der angereicherten Komponenten untersucht werden. Von besonderem Interesse waren dabei niedrigsiedende polare Verbindungen, die sich an den bisher verwendeten Adsorbentien nicht quantitativ anreichern bzw. thermisch desorbieren lassen.

Experimentelles

Adsorbentien

Tabelle 1 enthält Angaben zur Zusammensetzung und Charakterisierung der verwendeten Adsorbentien.

Die feinkristallinen Molekularsiebe (Korngröße etwa 2 bis $7 \mu\text{m}$) wurden m. H. einer Dezimalpresse zu Tabletten verpreßt, grob gemahlen und ausgesiebt. Zur Reinigung und Aktivierung wurde das Silicalit anschließend in einem Muffelofen etwa 10 h auf ca. 750°C erhitzt. Mit den Korngrößenfraktionen 0.2—0.315 mm wurden U-förmige Glassäulen von 42 cm Länge und 2.5 mm I.D. gefüllt. Die Aktivierung bzw. Alterung des H-ZSM-5 erfolgte nach dem Füllen der Säule im Gaschromatographen bei Temperaturen bis 350°C im Stickstoffstrom.

Geräte

Die Bestimmung der Retentionsdaten (spezifische Retentionsvolumina V_g) erfolgte an einem Gaschromatographen 18.3—4 (VEB Chromatron, Berlin) mit FID. Zur Erfassung der Bruttoretenionszeiten diente ein Digitalintegrator 3370 B (Fa. Hewlett & Packard, U.S.A.).

Der Gasmengenstrom wurde m. H. eines Seifenblasenströmungsmessers am FID-Ausgang gemessen. Die Totzeit wurde durch Dosieren von Methan bestimmt.

Methode

Da der Anreicherungsprozeß bekanntlich einer Frontalchromatographie entspricht, kann die dynamische Adsorptionskapazität eines Adsorbens für eine gegebene Komponente durch das sogenannte Durchbruchvolumen (break-through volume *BTV*) charakterisiert werden. Der Zusammenhang zwischen

Tabelle 1. Charakterisierung der verwendeten Adsorbentien

Adsorbens	Zusammensetzung der Elementarzelle	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ - Verhältnis	Adsorptionskapazität		Mikroporen- volumen ³ (ml/g)
			<i>n</i> -Hexan ¹	N ₂	
H-ZSM-5 Silicalit	H _{3,84} Al _{3,84} Si _{2,16} O ₉₂	48	1.283	6.607	0.172
	Na _{2,34} Al _{2,34} Si _{1,93,33} O ₁₉₂	80	1.456	5.714	0.190

¹ Gravimetrisch bestimmt bei $T = 293\text{ K}$ und $p/p_S = 0.333$.

² Volumetrisch bestimmt bei $T = 77\text{ K}$.

³ Berechnet aus der *n*-Hexan-Kapazität unter Verwendung der Dichte des flüssigen *n*-Hexans bei 293 K.

diesem Durchbruchsvolumen und elutionschromatographischen Größen kann nach^{8,9} durch folgende Beziehungen wiedergegeben werden:

$$BTV = V_R - (\omega/2) \quad (1)$$

$$BTV = V_g \cdot m_A/j + V_M - (\omega/2) \quad (2)$$

V_R	Bruttoretentionsvolumen
V_g	spezifisches Retentionsvolumen
V_M	Totvolumen
ω	Basispeakbreite in Volumeneinheiten
m_A	Adsorbensmenge
j	Druckkorrekturfaktor

Für den Fall, daß Totvolumen und Basispeakbreite der Komponente auf der Speichersäule wesentlich kleiner als das spezifische Retentionsvolumen sind und der Druckabfall vernachlässigt werden kann, läßt sich Beziehung (2) folgendermaßen vereinfachen:

$$BTV \simeq V_g \cdot m_A \quad (3)$$

Da das spezifische Retentionsvolumen der meisten Verbindungen bei Umgebungstemperatur (oder tieferen Temperaturen) nicht ohne weiteres bestimmt werden kann, muß dieses bei mehreren höheren Temperaturen gemessen und, ausgehend von dem linearen Zusammenhang zwischen $\lg V_g$ und $1/T$, auf die Umgebungstemperatur sowie auf die angenommene Desorptionstemperatur extrapoliert werden.

Ergebnisse und Diskussion

H-ZSM-5

Tabelle 2 enthält gemessene und extrapolierte Retentionsvolumina von gesättigten, olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen im C-Zahl-Bereich 2 bis 8 sowie einiger Chlorkohlenwasserstoffe an H-ZSM-5. Aus diesen Werten geht hervor, daß innerhalb der homologen Reihe der *n*-Alkane bis zur C-Zahl 6 die Retention zunimmt. Dieser Sachverhalt steht somit in Übereinstimmung mit kalorimetrisch bestimmten Immersionswärmern¹⁰.

Von den unverzweigten Kohlenwasserstoffen haben die gesättigten die kleinste Retention, wobei die Retentionsunterschiede zu den ungesättigten Verbindungen ganz beträchtlich sind (vgl. Propan und Propen bei 75 °C). Messungen der Immersionswärmern von unverzweigten 1-Alkenen und *n*-Alkanen¹⁰ ergaben, daß die Werte der Alkene deutlich über denen der Alkane liegen. Diese Befunde weisen auf starke spezifische Wechselwirkungen zwischen den Olefinen und den OH-Gruppen des Adsorbens hin. Ergänzende infrarotspektroskopische und gaschromatographische Untersuchungen zeigten, daß beispielsweise eine Verlagerung der Doppelbindung innerhalb des Kohlenstoffgerüsts in Betracht gezogen werden muß. Das Auftreten von mehreren Peaks beim Dosieren der einzelnen

Tabelle 2. Spezifische Retentionsvolumina V_g (in ml/g) organischer Verbindungen an H-ZSM-5

Verbindung	ge-messen										extra-poliert 250°	
	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	V_g 25°		
Ethin	17.2		7.26		2.05						37	0.54
Ethen	9.89		3.55		1.65						19	0.41
Ethan	9.71		3.61		1.69						19	0.41
Propen		48.7		11.4		4.43					230	1.45
Propan		19.9		7.93		3.68					70	1.62
1-Buten			102	28.0	19.9	8.58	6.50				1.5*	2.45
<i>trans</i> -2-Buten				69.8	42.6	19.8	12.1				3.0*	4.89
<i>cis</i> -2-Buten				25.0	15.2	8.00	5.90				800	2.10
<i>n</i> -Pentan						45.1	15.9	8.50			100*	4.25
<i>n</i> -Hexan							63.7	27.1	13.8		600*	
Benzen					20.4	8.81	2.82				28*	0.76
Toluen						23.4	7.66		1.58		>100*	
<i>m</i> -Xylen					30.6		3.83		0.80		60*	
<i>p</i> -Xylen						34.4	9.61		2.46		>100*	
<i>o</i> -Xylen					28.8		3.94		0.97		60*	
1,3,5-Trimethylbenzen					60.3		6.35		1.57		>100*	
Dichlormethan						55.0	24.3	13.6			60*	7.23
Trichlorethen						45.1	15.3	10.0			36*	5.74

* V_g -Werte in 1/g.

Olefine weist auf solche Umwandlungsreaktionen hin, wobei deren Ausmaß stark von den gewählten chromatographischen Bedingungen (Gasmengenstrom bzw. Verweilzeit, Temperatur) abhängig ist.

Von den unverzweigten Butenen konnte für das *trans*-2-Buten eindeutig der größte V_g -Wert gemessen werden, wohingegen die Retention von 1-Buten und *cis*-2-Buten von ähnlicher Größe ist. Diese Befunde weisen eine

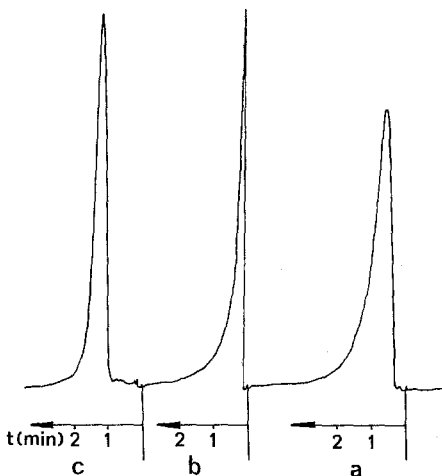


Abb. 1. Chromatogramm von *a* Benzen; *b* Cyclohexan; *c* *n*-Hexan an H-ZSM-5. Trennsäule: 42 cm × 2.5 mm I.D. Glas, H-ZSM-5 (0.2—0.315 mm). Säulentemperatur: 275 °C. Trägergas: Stickstoff, 0.064 MPa Vordruck

bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem Sorptionsverhalten der Butene an engporigen 4 A-Zeolithen auf¹¹. Von den genannten Butenen besitzt das *cis*-2-Buten den größten kritischen Durchmesser von 0.558 nm, so daß eine Behinderung der Diffusion ohne weiteres erklärbar ist. 1-Buten und *trans*-2-Buten weisen jedoch den gleichen kritischen Durchmesser von 0.495 nm auf, wobei das unterschiedliche gaschromatographische Verhalten auf das permanente Dipolmoment des 1-Buten zurückzuführen sein sollte. Vermutlich tritt auf Grund der größeren spezifischen Wechselwirkungen von 1-Buten mit den OH-Gruppen des Adsorbens eine stärkere Diffusionshemmung gegenüber *trans*-2-Buten auf.

Ein Vergleich der Retention von *n*-Hexan und Benzen sowie der höheren Aromaten bis zur C-Zahl 9 (vgl. entsprechende Werte bei 200 °C) zeigt, daß das unverzweigte Alkan im Kanalporensystem des ZSM-5 weitaus stärker sorbiert wird als die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Während das *n*-Hexan auf Grund seines kleinen kritischen Durchmessers

von 0.43 nm in beiden Kanalsystemen ohne Diffusionsbehinderung adsorbiert werden kann, passieren Benzen, Toluol und *p*-Xylen (kritische Durchmesser 0.585 nm) vermutlich nur die größeren Poren mit einem Durchmesser von 0.52–0.58 nm. Dabei ist, wie aus Abb. 1 und 2 hervorgeht, die Diffusion der genannten aromatischen Verbindungen im ZSM-5-Kanalsystem stark gehindert. Moleküle mit größerem kritischen Durchmesser, wie *o*- und *m*-Xylen und 1,3,5-Trimethylbenzen (0.68 nm), werden vermutlich nur an der äußeren Oberfläche des kristallinen Molekularsiebs adsorbiert. Diese „ausgeschlossenen“ Moleküle erschei-

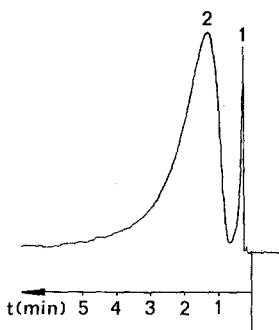


Abb. 2. Chromatogramm der Xylene an H-ZSM-5; 1) *m*- und *o*-Xylen; 2) *p*-Xylen. Trennsäule: s. Abb. 1. Säulentemperatur: 250 °C. Vordruck: 0.062 MPa

nen im Chromatogramm als schlanke Peaks mit relativ kurzen Retentionszeiten.

Unsere Beobachtungen zum Retentionsverhalten der unterschiedlich substituierten Aromaten an ZSM-5 bestätigen somit die bisherigen Aussagen, die aus Adsorptionsuntersuchungen¹² abgeleitet wurden. Des weiteren kommt bei den gaschromatographischen Untersuchungen sehr anschaulich die *m-p*-Selektivität (siehe Abb. 2) dieser Molekularsiebe zum Ausdruck.

Neben den in Tabelle 2 genannten Verbindungen wurden in unsere Untersuchungen auch einige niedere Alkohole, Ester, Ketone und Amine einbezogen. Es zeigte sich jedoch, daß alle sauerstoff- bzw. stickstoffhaltigen Verbindungen einschließlich Wasser von diesem Molekularsieb bei Säulentemperaturen zwischen 50 und 250 °C nicht eluiert werden konnten. Möglicherweise findet eine Chemisorption bzw. chemische Umwandlung der genannten Verbindungen zu spät eluierenden, nicht erfaßbaren Komponenten statt.

Nach Janowski und Bergk¹² verfügen H-ZSM-5-Formen über eine starke Acidität und sind aus diesem Grunde zur Adsorption von Basen

Tabelle 3. Spezifische Retentionsvolumina V_g (in ml/g) organischer Verbindungen an Silicalit

Verbindung	V_g gemessen					V_g extrapoliert		
	100°	150°	200°	225°	250°	275°	25°	300°
Ethin	37.1	15.5	7.47				251	2.66
Ethen, Ethan	40.4	15.5	8.30		4.63		259	2.90
Propan	200	59.1	19.8		9.68		3.45*	4.65
<i>n</i> -Pentan			183	99.6	59.2	30.8	350*	20.0
<i>n</i> -Hexan				235	126	57.7	7150*	32.7
Cyclohexan				234	122	73.3	1200*	43.5
Dichlormethan			107	55.5		25.7	42*	16.9
Trichlormethan			116	62.8	50.5	23.1	80*	17.1
Tetrachlormethan			258	117	88.4	33.3	990*	22.6
Trichlorethen			272	101	69.3	33.3	1400*	19.4
Tetrachlorethen				498	245	61.5	200000*	12.7

* V_g -Werte in l/g.

befähigt. Mikrokalorimetrische NH_3 -Adsorptionsmessungen¹² ergaben für die irreversible Adsorption an H-ZSM-5 Adsorptionenthalpien von 150—163 kJ mol^{-1} . Messungen der Immersionswärmern von unverzweigten Alkanen und Alkoholen an H-ZSM-5¹⁰ erbrachten erheblich größere Werte für die Alkohole. Diese Ergebnisse stimmen somit mit den von Janowski et al.¹² gefundenen Resultaten überein und weisen auf stärkere spezifische Wechselwirkungen zwischen O- und N-haltigen Verbindungen und den aciden Zentren des aluminiumhaltigen Molekularsiebs hin.

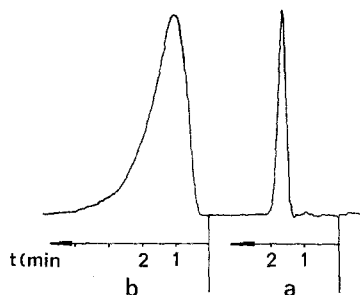


Abb. 3. Chromatogramme von *a* *n*-Hexan; *b* Cyclohexan an Silicalit. Trennsäule: 42 cm × 2.5 mm I.D. Glas, Silicalit (0.2—0.315 mm). Säulentemperatur: 275 °C. Vordruck: 0.147 MPa

Silicalit

Das verwendete Silicalit mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 80 ließ einen stärker ausgeprägten hydrophoben Charakter im Vergleich zum H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 48) erwarten. Dementsprechend konnten bei Säulentemperaturen bis 275 °C neben niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen (siehe Tabelle 3) auch niedermolekulare sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole und Amine, chromatographiert werden.

Aus den Daten in Tabelle 3 geht hervor, daß die Retentionsvolumina von Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen an Silicalit erheblich größer sind als an H-ZSM-5. Die unterschiedlich ungesättigten C_2 -Kohlenwasserstoffe weisen vergleichbare Retentionen auf, was auf ausschließlich unspezifische Wechselwirkungen zu diesem Adsorbens schließen läßt. Die höheren Olefine konnten jedoch wegen ausgeprägten Umwandlungsreaktionen nicht vermessen werden.

Obwohl *n*-Hexan und Cyclohexan vergleichbare Retentionsdaten aufweisen, unterscheiden sie sich in ihrer Peakform ganz erheblich (siehe Abb. 3). Der stark verbreiterte Cyclohexan-Peak weist auf eine große Diffusionshinderung hin. Ein kritischer Durchmesser von 0.6 nm sowie

ein effektiver Diffusionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ (für *n*-Hexan: $4.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) machen diesen Effekt verständlich. Wie bereits erwähnt, konnten niedrigere Alkohole und Amine von der Silicalit-Säule eluiert werden. Umfangreiche Untersuchungen ergaben jedoch, daß die genannten Verbindungen nicht reproduzierbar (hinsichtlich Retentionszeit und Peakfläche) chromatographiert werden konnten.

Benzen, die niederen Alkylbenzene sowie verschiedene O-haltige Verbindungen (Diethylether, niedrigere Ketone und Ester) konnten erst bei Säulentemperaturen von 300°C und mehr chromatographiert werden. Jedoch waren bei diesen Bedingungen verstärkt Isomerisierungen bzw. Umwandlungsreaktionen auf der Säule zu beobachten, weshalb auf die Vermessung der genannten Verbindungen verzichtet wurde. Es konnte jedoch eindeutig festgestellt werden, daß an Silicalit Benzen nach *n*-Hexan eluiert.

Zur dynamischen Adsorptionskapazität von Silicalit und H-ZSM-5

Für die Spurenanalyse in gasförmigen Proben sollte erfahrungsgemäß das Probenvolumen, aus dem die Spurenkomponenten angereichert werden, mindestens 0.5 bis 1 Liter betragen, um in den für das gaschromatographische System erfäßbaren Bereich zu gelangen. Da Speicherröhrchen, wie sie in ¹³ beschrieben sind, ca. 500 mg der untersuchten Adsorbentien fassen, lassen sich die Durchbruchvolumina nach Beziehung (3) durch Multiplikation der auf 25°C extrapolierten spezifischen Retentionsvolumina (siehe Tabellen 2 und 3) mit dem Faktor 0.5 abschätzen. Daraus ergibt sich, daß von den untersuchten Verbindungen nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe der C-Zahlen 3 bis 6 sowie die C₁- und C₂-Chlorkohlenwasserstoffe quantitativ an Silicalit angereichert werden können.

An H-ZSM-5 sind, wie bereits erwähnt, die Retentionen erheblich kleiner, so daß dieses Material prinzipiell zur Anreicherung von höhersiedenden Verbindungen, wie der C₄- bis C₈-Kohlenwasserstoffe (einschließlich Alkylbenzene) sowie der niederen Halogenkohlenwasserstoffe geeignet sein sollte. Bei den nicht „ausgeschlossenen“ aromatischen Verbindungen, wie Benzen, Toluol und *p*-Xylen, könnten auf Grund der beobachteten Diffusionshemmung möglicherweise Probleme bei der thermischen Desorption auftreten.

Zur Anreicherung von O- und N-haltigen Verbindungen sollten nach unseren Untersuchungen beide Molekularsiebe nicht in Frage kommen. Bei Adsorptionskapazitäten für *n*-Hexan (siehe Tabelle 1) von 1.456 mmol/g an Silicalit und 1.283 mmol/g an H-ZSM-5 sollte keine wesentliche Beeinflussung der Durchbruchvolumina durch höhere Spurenkonzentrationen störender Verbindungen und Luftfeuchtigkeit zu erwarten sein.

Literatur

- ¹ *Flanigen E. M., Bennett J. M., Grose R. W., Cohen I. P., Patton R. L., Kirchner R. M., Smith J. V.*, *Nature* **271**, 512 (1978).
- ² *Kokotailo G. T., Lawton S. L., Olson D. H., Meier W. M.*, *Nature* **272**, 437 (1978).
- ³ *Bremer H., Michael N., Reschetilowski W., Wendtlandt K.-P.*, *Wiss. Ztschr. TH Leuna-Merseburg* **25**, 205 (1983).
- ⁴ *Derouane E. G.*, in: *Catalysis by Zeolites*, S. 5. Amsterdam: Elsevier. 1980.
- ⁵ *Lohse U., Fahlke B., Kabus H.*, *Chem. Techn.* **33**, 370 (1981).
- ⁶ *Lohse U., Fahlke B.*, *Chem. Techn.* **35**, 350 (1983).
- ⁷ *Shultz-Sibbel G. M. W., Gjerde D. T., Chriswell C. D., Fritz J. S.*, *Talanta* **29**, 447 (1982).
- ⁸ *Raymond A., Guiochon G.*, *J. Chromatogr. Sci.* **13**, 173 (1975).
- ⁹ *Wennrich L., Engewald W., Welsch T., Wenzel B.*, *Chem. Techn.* **33**, 203 (1981).
- ¹⁰ *Messow U., Quitzsch K., Herden H.*, *Zeolites*, im Druck.
- ¹¹ *Läbisch L., Schöllner R., Michel D., Rössiger V., Pfeifer H.*, *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **255**, 581 (1974).
- ¹² *Janowski F., Bergk K.-H.*, *Z. Chem.* **22**, 277 (1982).
- ¹³ *Wennrich L., Kliche R., Engewald W., Welsch T., Efer J., Mehlhorn G.*, *Z. ges. Hyg.* **29**, 750 (1983).