

Messung von Adsorptionsisothermen an Katalysatoren bei hohen Temperaturen mit Hilfe der Gas-Festkörper-Eluierungschromatographie

Von Prof. Dr. ERIKA CREMER und Dr. HANS HUBER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck

Die Hochtemperatur-Gaschromatographie an Festkörpern wird zur Messung von Adsorptionsisothermen für Benzol und Hexan an Silicagel, Tonerdegel und einem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Crack-Katalysator im Temperaturbereich von 300–550°C herangezogen. Aus den Adsorptionsisothermen werden die Adsorptionswärmen berechnet. Es wird gezeigt, daß die Eluierungs-Gaschromatographie ein auch bei hohen Temperaturen brauchbares Hilfsmittel zur Untersuchung der Adsorption an Katalysatoren ist. Die obere Temperaturgrenze wird allein durch die thermische Beständigkeit des Adsorbenden bestimmt.

Die Gaschromatographie kann neben ihrer bisher erfolgreichsten Verwendung als Mikro-Analysenmethode¹⁾ auch zur Messung von physikalisch-chemischen Größen herangezogen werden^{2–4)}. Das Hauptinteresse galt hier anfangs der Bestimmung von Adsorptionsenergien, wobei die Differenzen freier Adsorptionsenergien aus einem einzigen Chromatogramm, die Absolutwerte der Adsorptionsenthalpien aus der Temperaturabhängigkeit der Retentionszeiten — also aus mehreren Chromatogrammen — erhalten werden konnten²⁾.

Es ist bereits aus der Flüssigkeits-Chromatographie bekannt, daß die Form der Eluierungskurve durch die Verteilungsisotherme (im besonderen Falle der Festkörper-Chromatographie durch die Adsorptionsisotherme) bestimmt wird: Bei differentieller Anzeige entspricht ein symmetrischer Berg einer linearen Verteilungsisotherme, ein Berg mit flacher Front und steilem Rücken einer zur Druck- bzw. Konzentrationsachse konvexen Isotherme und schließlich ein Berg mit steiler Front und flachem Rücken der bei Adsorption gewöhnlich auftretenden, zur Druckachse konkaven Isotherme⁵⁾. Diese Tatsache wurde u. a. von James und Phillips⁶⁾ zur gaschromatographischen Messung von Adsorptionsisothermen mit Hilfe der Frontalanalyse verwendet. Dieselben theoretischen Überlegungen liegen auch dem Verfahren von Mills, Boedeker und Oblad⁷⁾ zu Grunde, die schon 1950 Adsorptionsisothermen für Stickstoffbasen, wie Pyridin und Chinolin, an Crack-Katalysatoren bis zu Temperaturen von 475°C gemessen haben.

Will man die Adsorptionsisotherme mit sehr kleinen Substanzmengen gewinnen, so benutzt man zweckmäßig statt eines Frontalchromatogramms ein normales Eluierungschromatogramm.

Die Rechnung⁸⁾ geht dabei von denselben Ansätzen aus wie die theoretische Behandlung der Flüssigkeitschromato-

graphie (Aufstellung einer Massenbilanzgleichung⁹⁾, die von Wicke¹⁰⁾ sowie von van Deemter, Zuiderweg und Klinkenberg¹¹⁾ auf die Gaschromatographie übertragen wurden. Unter vereinfachenden Annahmen erhält man eine Proportionalität zwischen der zu einer bestimmten Konzentration (c) gehörigen Durchbruchszeit und der Ableitung der Adsorptionsisotherme $f'(c)$. Da die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes an jedem Punkt der Säule zu den Grundvoraussetzungen der Ableitung gehört, kann man auch von Gleichgewichtsbetrachtungen ausgehen¹²⁾ und erhält dann auf direktem Wege die sehr einfache Beziehung

$$(1) \quad V_g = f'(c)$$

wobei V_g das auf 1 g bezogene Verzögerungsvolumen bei Säulentemperatur bedeutet.

Vernachlässigt wurde bei der Ableitung allerdings die durch die (effektive) Diffusion verursachte Verbreiterung der Zacke und alle ein Tailing hervorrufenden Effekte, die nicht von der Krümmung der Adsorptionsisotherme herrühren. Man muß an den gemessenen Werten also noch eine Korrektur anbringen. Dies geschieht unter der Annahme, daß die Verbreiterung an der Vorder- und an der Rückfront gleich groß ist. Messungen von J. F. K. Huber⁸⁾ und Dörscheidt mit CO_2 an Kohle zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit statisch gemessenen Adsorptionswerten¹²⁾,

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen bei hohen Temperaturen wäre eine statische Parallelmessung nur unter großem apparativem Aufwand möglich, doch ist anzunehmen, daß auch hier die mit der beschriebenen Methode erhaltenen Werte mindestens eine gute Näherung darstellen. Die Diffusionskorrektur wurde in der von J. F. K. Huber vorgeschlagenen Weise vorgenommen⁸⁾. Ein eventueller Fehler von einigen Prozent kann in Kauf genommen werden, da die Bestimmung exakter Absolutwerte zunächst nicht angestrebt wurde. Es sollte vor allem gezeigt werden, daß die Eluierungschromatographie gut reproduzierbare Werte ergibt, die eine rasche Orientierung über die Lage der Adsorptionsisothermen einer Substanz, auch unter extremen Bedingungen und bei Verwendung sehr kleiner Mengen, erlaubt. Als Meßanordnung benötigt man nur einen gewöhnlichen Gaschromatographen.

¹⁾ Vgl. A. I. M. Keulemans: Gas-Chromatographie (übers. v. E. Cremer), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959; s. auch E. Cremer u. L. Roselius, Angew. Chem. 70, 42 [1958].

²⁾ F. Prior, Dissertation, Innsbruck 1947. E. Cremer u. F. Prior, Z. Elektrochem. 55, 66 [1951].

³⁾ E. Cremer u. R. Müller, Internat. Mikrochem. Tagung, Graz 1950, vgl. Mikrochim. Acta 36/37, 533 [1951]; Z. Elektrochem. 55, 217 [1951].

⁴⁾ E. Cremer, Z. analyt. Chem. 170, 219 [1959].

⁵⁾ Vgl. C. S. G. Phillips: Gas-Chromatography, Butterworths Scientific Publications, London 1956, S. 18.

⁶⁾ D. H. James u. C. S. G. Phillips, J. chem. Soc. [London] 1954, 1066; vgl. auch S. J. Gregg u. R. Stock, in D. H. Desty: Gas-Chromatography, Butterworths, London 1958, S. 90.

⁷⁾ G. A. Mills, E. R. Boedeker u. A. G. Oblad, J. Amer. chem. Soc. 72, 1554 [1950].

⁸⁾ J. F. K. Huber, Dissertation, Innsbruck 1960; E. Cremer, Vortr. Hauptversammlung GDCh, Stuttgart, April 1960.

⁹⁾ D. De Vault, J. Amer. chem. Soc. 65, 552 [1943]; E. Glueckauf, J. chem. Soc. [London] 1947, 1302; Nature [London] 156, 798 [1945]; 160, 301 [1947].

¹⁰⁾ E. Wicke, Angew. Chem. B 19, 15 [1947]; Kolloid-Z. 86, 167 [1939]; 93, 129 [1940].

¹¹⁾ J. J. Van Deemter, F. J. Zuiderweg u. A. Klinkenberg, Chem. Engng. Sci. 5, 271 [1926].

¹²⁾ E. Cremer, Mh. Chemie 92, 112 [1961].

Meßergebnisse

Isothermen

In Fortführung einer Arbeit von Rightmire¹³⁾ wurden die Adsorptionsisothermen für Benzol und Hexan an Silicagel, Tonerdegel und einem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Crack-Katalysator im Temperaturbereich von 300 bis 550 °C gemessen (Abb. 1-6) und aus den daraus konstruierten Adsorptionsisothermen die Adsorptionswärmen berechnet.

Wie zu erwarten, wird Benzol wegen seiner größeren Polarisierbarkeit bedeutend stärker adsorbiert als Hexan. Die Auftragung der gemessenen Werte in einem $\log a$ - $\log p$ -Diagramm ergibt über eine Druckvariation von zwei Zehnerpotenzen Gerade, d. h. die Isothermen gehorchen der Ostwald-Freundlich'schen Gleichung. Nur bei kleinen Partialdrucken (< 5 Torr) treten Abweichungen nach höheren Adsorptionswerten auf, die aber leicht durch Meßungsnauigkeiten verursacht sein können.

¹³⁾ R. A. Rightmire, Privatmitteilung.

In Abb. 7 bis 9 sind die in Abb. 2, 3 und 6 wiedergegebenen Isothermen in logarithmischer Auftragung gezeichnet, wobei die eingezeichneten Meßpunkte sich auf willkürlich herausgegriffene Wertepaare beziehen.

Isosteren und berechnete Adsorptionswärmen

Die Adsorptionsisosteren ergaben im $\log p$ - $1/T$ -Diagramm keine Geraden; die Adsorptionswärmen zeigen also eine starke Temperaturabhängigkeit. Es wurden Mittelwerte zwischen den einzelnen Meßpunkten berechnet. Die Isosteren, die den in Abb. 1 bis 6 wiedergegebenen Isothermen entsprechen, sind in Abb. 10 bis 15 dargestellt.

Apparatur

Zu den Messungen wurde ein nur geringfügig modifizierter Gaschromatograph verwendet^{1).}

Trägergasquelle: Wasserstoffbombe.

Probeneinlaß: Serumkappe, Beckman-Präzisionsspritze 5 bis 50 μl = 4,4 bis 40 mg Benzol.

Säule: 50 cm Länge. Lichte Weite für die Messungen an Silicagel 5 mm, für die Messungen an Tonerdegel und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 9 mm.

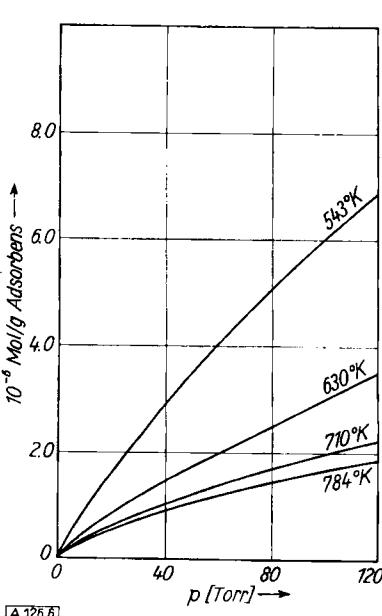
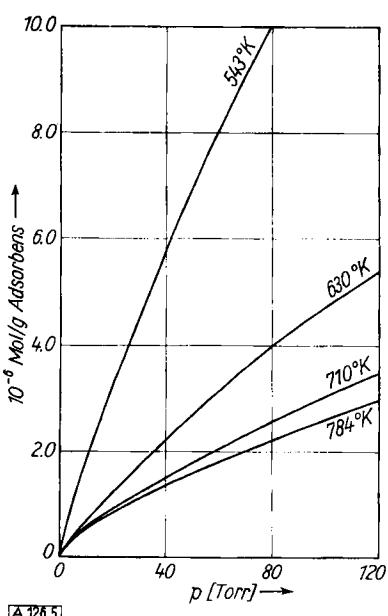
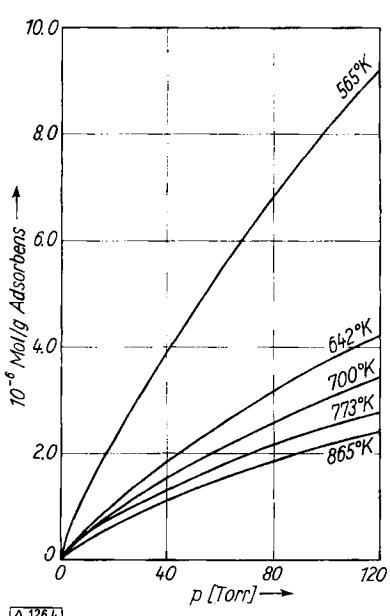
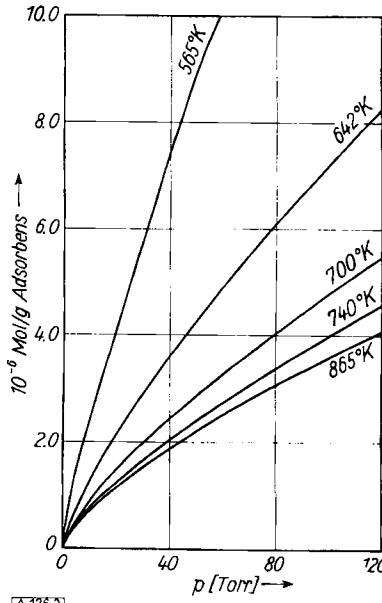
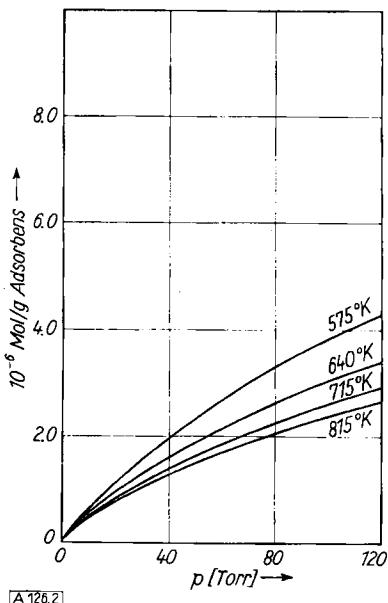
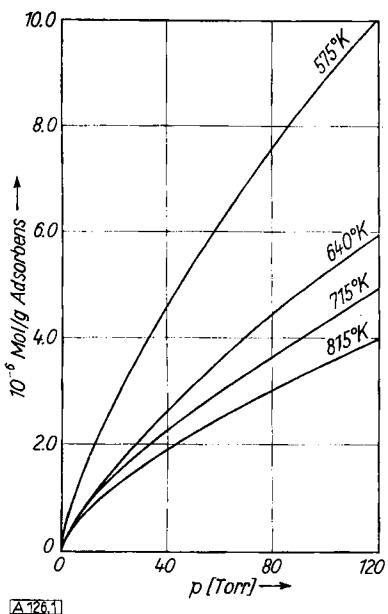
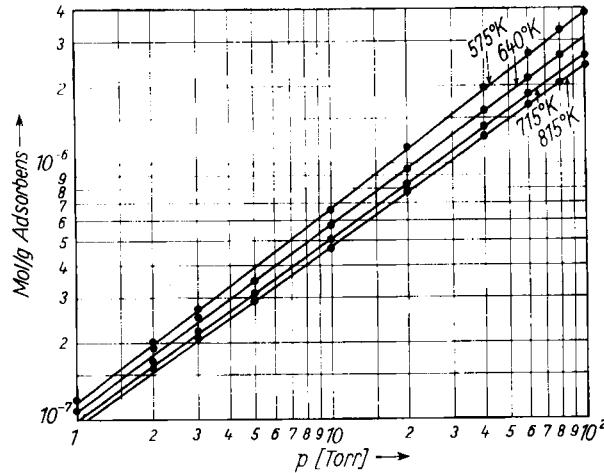
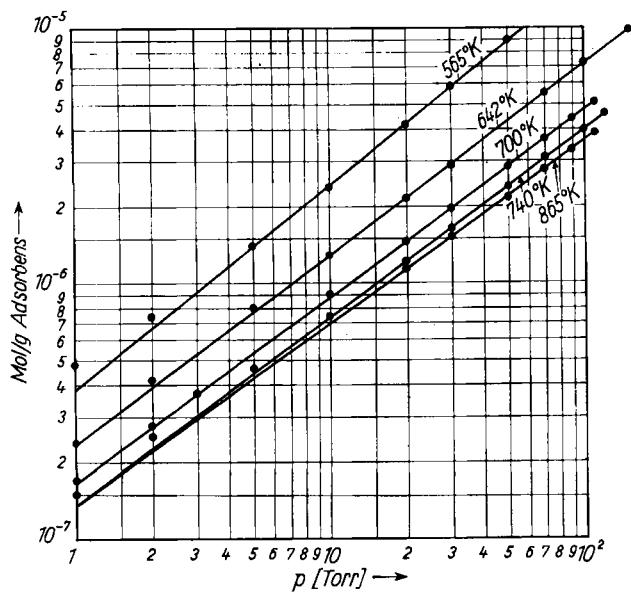


Abb. 1-6. Aus den Rückfronten des Eluierungschromatogramms bestimmte Adsorptionsisothermen



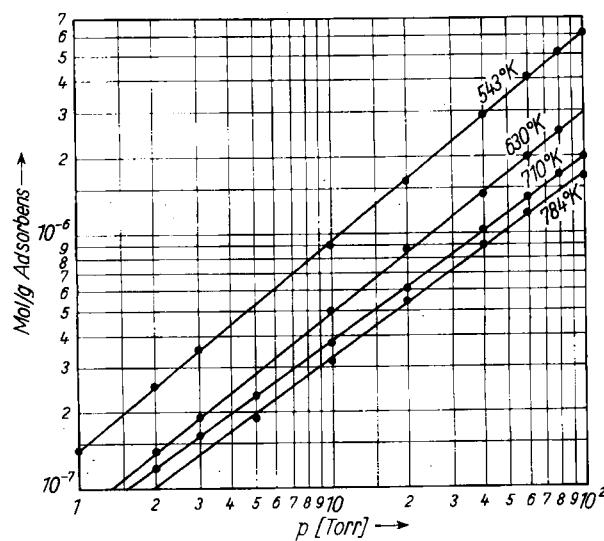
A 126.7

Abb. 7. Adsorptionsisothermen in logarithmischer Auftragung: Hexan an Silicagel



A 126.8

Abb. 8. Adsorptionsisothermen in logarithmischer Auftragung: Benzol an Tonerdegel



A 126.9

Abb. 9. Adsorptionsisothermen in logarithmischer Auftragung: Hexan an $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Als Detektor diente eine empfindliche Hitzdraht-Wärmeleitfähigkeitszelle nach Kaiser¹⁴⁾. Der als Thermostat für die Säule verwendete elektrische Ofen hatte einen Temperaturabfall längs der Säule von höchstens 2 °C. Als Thermostat für die Zelle diente ein Paraffinbad (92 °C). Die Verbindung zwischen Säule und Zelle wurde durch eine geheizte Kapillare hergestellt.

Adsorbentien

Die Adsorbentien wurden vor den Messungen mehrere Stunden bei 500 °C getrocknet (Analysenwerte beziehen sich auf das Gewicht nach der Trocknung).

Silicagel: Präparat für Gaschromatographie der Fa. Virus K.G., Bonn.

Tonerdegel: Fast reines Al_2O_3 mit 0,5 % SiO_2 und Spuren Fe_2O_3 .

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Crack-Katalysator: Socony T.C.C. Durabeat Cracking Catalyst, 87 % SiO_2 , 13 % Al_2O_3 , Spuren Cr_2O_3 . Bei allen Adsorbentien wurde eine Siebfraktion von 0,6 bis 0,8 mm verwendet.

Liste der verwendeten Symbole

- c molare Konzentration des Adsorbenden im Trägergasstrom
- E_p Empfindlichkeit der Anzeige in mm/Torr
- f Korrekturfaktor für mittleren Säulenenddruck
- F Fläche unter der Eluierungscurve in mm^2
- h Höhe des Schreiberausschläges in mm (Index max bezieht sich auf das Maximum)
- m Menge Adsorbens in g
- n Menge des Adsorbenden in Mol
- p Partialdruck des Adsorbenden in Torr
- PB Barometerstand in Torr
- p_0 Gasdruck hinter der Säule in Torr
- R Gaskonstante ($6,24 \cdot 10^{-4}$ ml-Torr/Mol·Grad)
- t_c Zeit von der Probenaufgabe bis zum Durchbruch einer bestimmten Konzentration in sec
- $t_{c'}$ Unter Berücksichtigung der Diffusionsverbreiterung korrigierte Durchbruchszeit t_c in sec
- t_m Durchbruchszeit des Maximums in sec
- t_0 Totzeit in sec
- T absolute Temperatur (°K), mit den Indices 0 = 273,15 °K, s = Temperatur der Säule, z = Temperatur der Wärmeleitfähigkeitszelle und r = Raumtemperatur.
- V_R Gebräuchliche Angabe des „Retentionsvolumens“ = Verzögerungsvolumen beim Durchbruch des Maximums.
- V_g Verzögerungsvolumen (ml) bezogen auf 1 g Adsorbens (bei Säulentemperatur und zu einer bestimmten Konzentration c gehörig)
- V_g^p V_g / RT_s , bezogen auf Durchbruchszeiten $t_c \geq t_m$
- v_e Vorschubgeschwindigkeit des Schreiberpapiers in mm/sec
- w Volumengeschwindigkeit des Trägergases in ml/sec (Index r bei Raumtemperatur, s bei Säulentemperatur, z bei Zellen-temperatur).

Auswertung⁸⁾

Während man in der Gaschromatographie i. allg. unter dem Retentionsvolumen V_R den zur Durchbruchszeit des Maximums (t_m) gehörigen Wert

$$(2) \quad V_R = (t_m - t_0) \cdot w$$

versteht, interessieren in diesem Falle alle Retentionsvolumina, die zu den Zeiten $t_c \geq t_m$ gehören, in denen der Ausschlag von h_{\max} auf $h = 0$ sinkt (vgl. Abb. 16).

Der Partialdruck berechnet sich als:

$$(3) \quad p = \frac{h}{E_p}$$

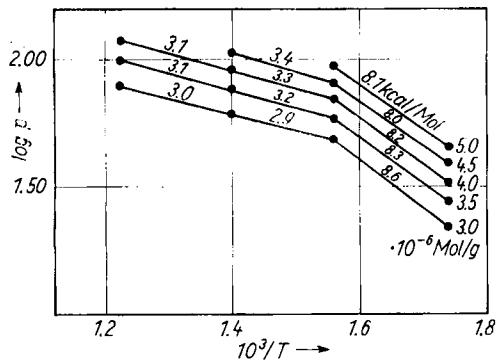
Um E_p zu ermitteln, muß man die Fläche F unter der Eluierungscurve ausplanimetrieren. Man erhält dann

$$(4) \quad E_p = \frac{F \cdot w_z}{v_e \cdot n \cdot RT_z}$$

Für die Volumengeschwindigkeit des Trägergases in der Wärmeleitfähigkeitszelle gilt Gl. (5), wobei angenommen wird, daß der Druck im Strömungsmesser und in der Zelle gleich groß ist. w_r ist die im Seifenhäutchenströmungsmesser bei der Raumtemperatur T_r gemessene Strömungsgeschwindigkeit.

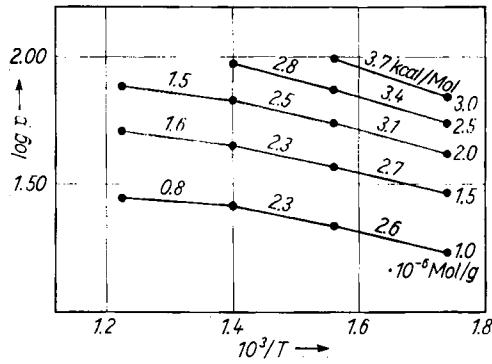
$$(5) \quad w_z = w_r \cdot \frac{T_z}{T_r}$$

¹⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. R. Kaiser für die Überlassung einer solchen Zelle. Beschreibung in R. Kaiser: Gas-Chromatographie, Akad. Verlagsges., Leipzig 1960.



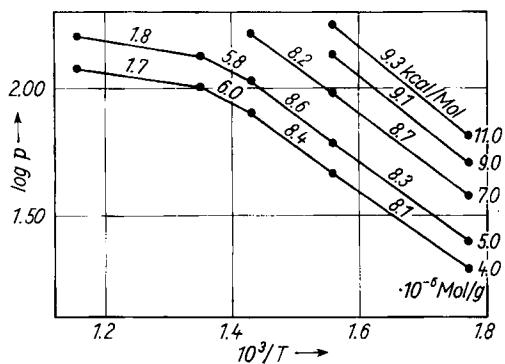
A 126.10

Abb. 10. Benzol an Silicagel



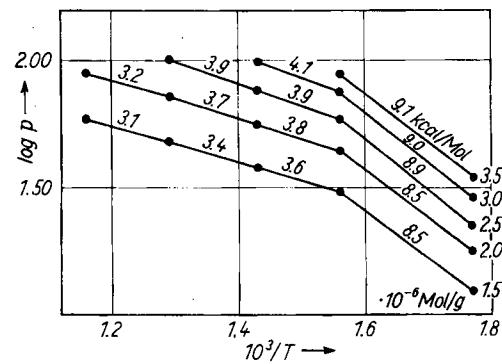
A 126.11

Abb. 11. Hexan an Silicagel



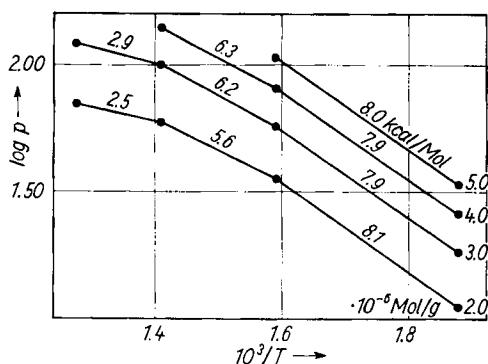
A 126.12

Abb. 12. Benzol an Tonerdegel



A 126.13

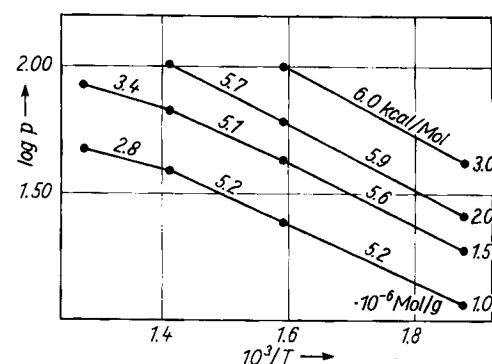
Abb. 13. Hexan an Tonerdegel



A 126.14

Abb. 14. Benzol an $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Abb. 10–15. Adsorptionsisothermen, gewonnen aus den Adsorptionsisothermen der Abb. 1–6



A 126.15

Abb. 15. Hexan an $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Zur Berechnung des zu einer bestimmten Konzentration des Adsorbenden gehörigen (spezifischen) Retentionsvolumens V_g ist die Bestimmung der Zeiten t_c und t_0 notwendig (vgl. Abb. 16). Letztere erhält man, wie üblich, als Durchbruchszeit einer Substanz, die unter den Versuchsbedingungen kaum adsorbiert wird. Im allgemeinen wird man hierzu Helium verwenden, bei Temperaturen über 400 °C erhält man auch mit Luft gute Werte. Das Retentionsvolumen V_g wird ganz analog zu den auf das Maximum bezogenen Werten berechnet (vgl.¹) sowie¹⁵, Gl.(14)):

$$(6) \quad V_g = (t_c - t_0) w_r \frac{T_s}{T_r} \cdot \frac{p_B}{p_0} \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{m}$$

Bei den hohen Säulentemperaturen fällt hauptsächlich der Temperaturfaktor T_s/T_r ins Gewicht. Die Druckkorrektur p_B/p_0 konnte in unserem Falle vernachlässigt, d. h. ≈ 1 gesetzt werden. Zur Berechnung der Druckisotherme (Auftragung von Mol pro g gegen p) muß die Größe V_g

¹⁵⁾ E. Cremer, Angew. Chem. 71, 512 [1959].

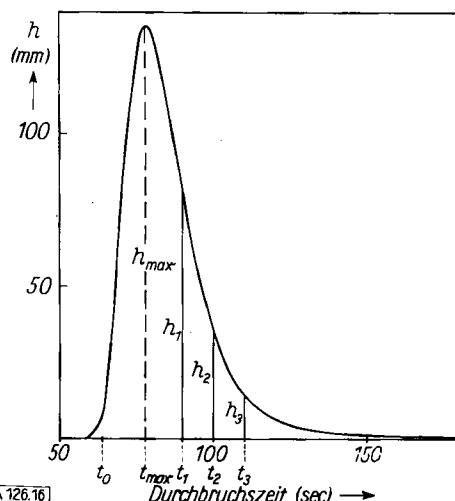


Abb. 16. Beispiel für die Auswertung. Durchbruchzacke von Benzol an Silicagel mit Einzeichnung verschiedener h - und t -Werte.
 $T_s = 640^\circ\text{K}$, $w_r = 0.354 \text{ ml/sec}$, $t_0 = 64 \text{ sec}$

noch durch RT_s dividiert und die bezüglich der Diffusion korrigierte Zeit t_c' statt t_c eingesetzt werden (Gl. 7).

$$(7) \quad \frac{V_g}{RT_s} = V_g^p \approx \frac{(t_c' - t_0) w_r}{m R T_r}$$

Die Auftragung von V_g^p gegen den Partialdruck p ergibt dann die erste Ableitung der Adsorptionsisothermen $f'(p)$.

Durch graphische Integration erhält man daraus die Adsorptionsisotherme (vgl. Abb. 1 bis 6).

Wir danken der Standard Oil Company (Ohio) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Eingegangen am 29. September 1960 [A 126]

Mikro-Molgewichtsbestimmung durch isotherme Destillation

Von Priv.-Doz. Dr. H. HOYER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Eine Apparatur für Molgewichtsbestimmungen auf Grund des Prinzips der isothermen Destillation und die Arbeitsweise werden beschrieben. Wegen der kleinen Einwaagen, der Vielzahl verwendbarer Lösungsmittel und teils auch wegen niedriger Arbeitstemperaturen hat die Methode einen großen Anwendungsbereich.

Wir haben eine Mikromethode zur Molgewichtsbestimmung entwickelt, die sich durch geringen Substanzbedarf ($\sim 0,4$ mg) und Verwendbarkeit vieler Lösungsmittel auszeichnet. Der Methode liegt das Prinzip der isothermen Destillation zu Grunde.

Zwischen zwei gleichtemperierten Lösungen zweier nichtflüchtiger Verbindungen im gleichen, leicht flüchtigen Lösungsmittel, die einen gemeinsamen Dampfraum besitzen, vollzieht sich ein Lösungsmittelaustausch so, daß im Gleichgewichtszustand beide Lösungen gleiche molare Konzentrationen haben. Dies folgt aus dem Raoult'schen Gesetz über die Dampfdruckerniedrigung von Lösungsmitteln beim Lösen nichtflüchtiger Verbindungen. Sind für zwei Lösungen a_1, a_2 die Einwaagen der gelösten nichtflüchtigen Stoffe, M_1, M_2 deren Molgewichte, v_1, v_2 die Volumina der Lösungen, so gilt

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{a_1 \cdot v_2}{a_2 \cdot v_1}$$

wenn isotherme Destillation zur Gleichheit der molaren Konzentrationen der beiden Lösungen geführt hat. Aus bekannten Einwaagen und Lösungsvolumina sowie aus einem bekannten Molgewicht läßt sich danach ein unbekanntes Molgewicht ermitteln.

Apparatur

Die Bestimmungen werden mit einer Apparatur (Abb. 1)¹⁾ ausgeführt, in der sich die isotherme Destillation bis zur Gleichgewichtseinstellung wegen der Kleinheit der Lösungsmittelmengen und bei hohen Lösungsmitteldampfdrucken schnell vollzieht und die es erlaubt, die Lösungsmengen während des Ablaufs der Gleichgewichtseinstellung wiederholt zu messen. Für die Lösungsvolumina, die größtenteils 10 mm³ betragen, werden Glaskapillaren (6) als Meßgefäß verwendet. Diese Kapillaren mit angeschmolzenen trichterförmigen Erweiterungen (9) sind das Kernstück der Apparatur. Am unteren Ende ist jeweils ein Platinrohr (5) eingeschmolzen. Auch nach oben schließt sich eine Glas-Metall-Verschmelzung an; sie bildet den Übergang zu einem Metallhohlkörper, auf den mit Hilfe einer Mutter (12) und eines Dichtungsringes (z. B. aus Blei) ein metallenes Verschlußstück vakuumdicht aufgepreßt werden kann. Das Verschlußstück ist axial durchbohrt und trägt ein kleines Hochdruckventil (15).

Eine seitwärts gerichtete Bohrung (13) im Verschlußstück ist durch eine Gummplatte abgedichtet. Die Mutter, welche diese Platte anpreßt, ist hohl. Sie enthält ein Gewinde, in dem eine Madenschraube läuft. Diese Bohrung samt der Dichtungsanordnung dient zum Einspritzen von Lösungsmitteln in die Apparatur, die Madenschraube zum Dichten der Einstichstelle im Gummischeiben.

¹⁾ Zu beziehen durch Firma G. Kortz, Selters (Oberlahnkreis).

Unterhalb der Kapillaren befindet sich ein Metallblock (2), der zweifach durchbohrt ist. Über Dichtungen (3) sind die Platin-Kapillaren mit diesen Kanälen verbunden. Sie führen zu einem unten am Metallblock befindlichen Stopfbüchsenpaar (1), das zwei in Gewinden drehbare Metallzylinder abdichtet. Um die Sicherheit dieser Dichtung zu erhöhen, werden die Stopfbüchsen über seitlich herangeführte Bohrungen zusätzlich evakuiert. Die Bodenplatte

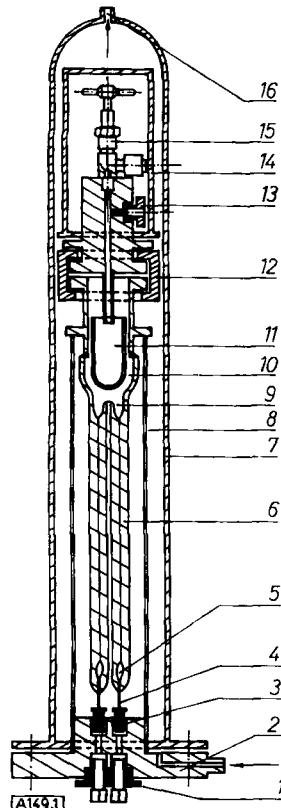


Abb. 1

Aufbau der Apparatur. 1 Stopfbüchse mit drehbarem Zylinder zur Quecksilberverdrängung, 2 Grundplatte mit Wassereinlaß, 3 Dichtungsanordnung, 4 Platinrohr, 5 Erweiterung der Kapillaren, 6 Glaskapillare, 7 Glasmantel, 8 Halterung, 9 trichterförmige Kapillarerweiterung, 10 Dampfraum, 11 Glasgefäß, 12 Dichtungsmutter, 13 Einspritzanordnung, 14 Schutzkappe, 15 Hochdruckventil, 16 Wasserabfluß

des Metallblocks enthält überdies eine Bohrung, durch die während der Messung eine Thermostatenflüssigkeit (Glykol) geleitet wird. Hinter den Kapillaren ist eine Skala. Auf die Bodenplatte des Metallblocks kann ein Glasmantel (7) dicht aufgeschraubt werden, der während des Versuchs von Glykol durchströmt wird. Eine Schutzkappe (14) auf dem Verschlußstück verhindert den Zutritt des Glykols zum Hochdruckventil und zur Einspritzanordnung.

Die Kapillaren sind mit Quecksilber gefüllt. Die Quecksilbermanometer lassen sich durch die drehbaren Spindeln verstehen.