

Auftrennung von Erdöl mittels Säulenchromatographie

Versuchsziele

- Auftrennung von Erdöl nach Stoffklassen anhand der jeweiligen Adsorptionseigenschaften
- Verständnis des Trennungsprinzips der Säulenchromatographie
- Verständnis des Ordnungsprinzips der elutropen Reihe

Grundlagen

Erdöl ist ein Stoffgemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe. Die Bestandteile des Erdöls lassen sich sowohl anhand der Molekülgröße (Kettenlänge) als auch anhand ihrer Molekülstruktur in Klassen einteilen.

Durch Destillation werden bei der Aufbereitung die Bestandteile von Erdöl anhand ihrer Siedetemperaturen getrennt. Man erhält dabei verschiedene Fraktionen, die nach Siedebereichen klassifiziert werden. Da die Molekülgröße (Kettenlänge) hauptsächlich ausschlaggebend für die Siedeeigenschaften der Bestandteile ist, kann man vereinfacht von einer Trennung nach Molekülgröße sprechen (siehe hierzu Versuch C2.3.3.2).

Es ist aber auch möglich die Bestandteile von Erdöl anhand ihrer Molekülstruktur aufzutrennen. Die Methode, die dazu verwendet wird, ist die Säulenchromatographie.

Erdöl enthält zum einen gesättigte Alkane. Diese können verzweigt, unverzweigt, zyklisch oder kettenförmig sein. Das gleiche gilt für die ungesättigten Alkene und Alkine.

Des Weiteren enthält Erdöl Aromaten verschiedenster Größe, sowie Heteroaromaten in deren Ringstruktur Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff als Heteroatome eingebaut sein können.

Die Kohlenwasserstoffe können polare Gruppen, wie Hydro-

xid-, Carbonyl- oder Säurefunktionen tragen.

All diese Eigenschaften beeinflussen die Adhäsionseigenschaften der Stoffe an Oberflächen sowie die Löslichkeit der Substanzen in bestimmten Lösemitteln.

Dies wird sich bei der Säulenchromatographie zu Nutze gemacht. Die aufzutrennenden Substanzen werden dabei mit einer mobilen Phase (Lösemittelgemisch) durch eine stationäre Phase (in diesem Fall Aluminiumoxid) transportiert. Während die zu trennenden Substanzen die stationäre Phase passieren, werden sie von ihr immer wieder adsorbiert (sie haften daran) oder desorbiert (sie gehen zurück in Lösung). Stoffe mit einer hohen Affinität zur stationären Phase verbringen im Mittel eine längere Zeit im adsorbierten Zustand und weniger Zeit in der Lösung. Sie kommen deshalb langsamer voran als Stoffe mit einer geringen Affinität zur stationären Phase.

Als stationäre Phase werden in der Regel Feststoffe mit polaren Gruppen an der Oberfläche verwendet (z.B. Kieselgel oder Aluminiumoxid). Die Körnchengröße beeinflusst dabei den Durchflusswiderstand der stationären Phase. Je kleiner die Körnchengröße desto höher ist der Durchflusswiderstand und desto stärker werden polare Substanzen zurückgehalten.

Die Laufmittel, die als mobile Phase dienen, werden anhand ihrer Elutionswirkung in der elutropen Reihe geordnet. Die Elutionswirkung ist definiert als die Fähigkeit eines Lösemittels eine Substanz mitlaufen zu lassen. Ein Laufmittel mit



Abb. 1: Versuchsausrüstung zur Säulenchromatographie mit Erdöl





einer hohen Elutionskraft E° ist in der Lage eine polare Substanz schneller durch die Säule zu transportieren als ein Laufmittel mit einer niedrigeren Elutionskraft.








Die Reihenfolge der Lösemittel in der elutropen Reihe hängt mit deren Polarität zusammen, kann aber im Detail für verschiedene stationäre Phasen variieren. Über das Mischen verschiedener Lösemittel lässt sich die Elutionskraft eines Laufmittels einstellen.

Im hier vorgestellten Versuch wird eine Probe Erdöl unter Verwendung verschiedener Laufmittel mit ansteigender Elutionswirkung nach Stoffklassen aufgetrennt. Erhalten werden dabei fünf Fraktionen: Asphaltene, Nichtaromaten, Monoaromaten, Di- und Polyaromaten, sowie polare Bestandteile.

Gefährdungsbeurteilung

Die verwendeten Lösemittel und das Erdöl sind alle gesundheitsschädlich oder giftig. Der Versuch sollte daher unter dem Abzug durchgeführt werden. Bei der Durchführung sind Kittel, Schutzbrille und Handschuhe aus Nitril zu tragen. Besonders vorsichtig ist mit Methanol umzugehen, da es sehr giftig ist und auch Nitrilhandschuhe keinen ausreichenden Schutz davor bieten.

n-Hexan	
   	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.</p> <p>H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.</p> <p>H361f: Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.</p> <p>H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.</p> <p>H315: Verursacht Hautreizungen.</p> <p>H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.</p> <p>H411: Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P240: Behälter und zu befüllende Anlagenerden.</p> <p>P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p>P301+P310: BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p> <p>P331: KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P302+P352: BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p> <p>P403+P235: Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.</p>
<p>Signalwort: Gefahr</p>	

n-Heptan	
   	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.</p> <p>H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.</p> <p>H315: Verursacht Hautreizungen.</p> <p>H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.</p> <p>H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.</p> <p>P301+P310: BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p> <p>P331: KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P302+P352: BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p> <p>P403+P235: Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.</p>
<p>Signalwort: Gefahr</p>	
Toluol	
  	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.</p> <p>H361d: Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.</p> <p>H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.</p> <p>H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.</p> <p>H315: Verursacht Hautreizungen.</p> <p>H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P301+P310: BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p> <p>P331: KEIN Erbrechen herbeiführen.</p> <p>P302+P352: BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p>
<p>Signalwort: Gefahr</p>	

Dichlormethan	
 Signalwort: Achtung	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H315: Verursacht Hautreizungen.</p> <p>H319: Verursacht schwere Augenreizung.</p> <p>H335: Kann die Atemwege reizen.</p> <p>H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.</p> <p>H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen.</p> <p>H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P261: Einatmen von Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol vermeiden.</p> <p>P281: Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.</p> <p>P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>
Methanol	
 Signalwort: Gefahr	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.</p> <p>H331: Giftig bei Einatmen.</p> <p>H311: Giftig bei Hautkontakt.</p> <p>H301: Giftig bei Verschlucken.</p> <p>H370: Schädigt die Organe.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.</p> <p>P233: Behälter dicht verschlossen halten.</p> <p>P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.</p> <p>P302+P352: BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.</p> <p>P309+P310: BEI Exposition oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONEN-ZENTRUM oder Arzt anrufen.</p>

Geräte und Chemikalien

8	Klein-Trennkammer 250 ml.....	665 563ET5
1	Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß	665 754
1	Trichter Boro 3.3, 100 mm Ø.....	665 005
1	Spritzflasche PE, 250 ml.....	661 242
1	Becherglas Boro 3.3, 250 ml, nF.....	664 130
1	Weithalsflasche Klarglas, 50 ml	602 283
1	Messpipette 10 ml.....	665 997
1	Pipettierball (Peleusball)	666 003
1	Warnhinweise nach GHS.....	6610771
1	Kompaktwaage 440-3N, 200 g : 0,01 g...6677977	
1	Chromatographiesäule 235 x 20 mm Ø ..665 592	
1	Tropftrichter Glas, 75 ml, SB 29.....	665 073
1	Stativfuß V-förmig, klein	300 02
1	Stativstange 47 cm, 12 mm Ø.....	300 42
2	Doppelmuffe S	301 09
2	Universalklemme 0...80 mm.....	666 555
1	Pulvertrichter PP, 100 mm Ø	665 025
1	Löffelspatel PP, 180 mm.....	666 966
1	Becherglas Boro 3.3, 100 ml, nF.....	602 022
1	n-Heptan, 250 ml	672 1810
1	n-Hexan, 250 ml.....	672 2210
1	Toluol, 250 ml	675 2100
1	1Methanol, 250 ml	673 2700
1	Dichlormethan, 500 ml	671 6590
1	Aluminiumoxid, 250 g	670 2900
1	Aceton, 1 l.....	670 0410
1	Schliff-Fett, 60 g.....	661 082
1	Rohöl (Erdöl), 500 ml	674 5840

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Hinweis: Vor dem Versuch werden die Hähne der Glasgeräte gefettet und auf ihre Durchlässigkeit überprüft.

Die Laufmittel werden jeweils in Klein-Trennkammern angesetzt. Benötigt werden: (1) 50 ml n-Hexan, (2) eine Mischung aus 90 ml n-Hexan und 10 ml Toluol, (3) 110 ml Toluol und (4) eine Mischung aus 50 ml Methanol und 50 ml Dichlormethan. Der Messzylinder wird nach jeder Verwendung mit Hilfe der mit Aceton gefüllten Spritzflasche gespült. Das dabei entstehende verunreinigte Aceton wird dabei in einem Becherglas gesammelt.

Die Probe wird vorbereitet. Hierzu in einem 50 ml Weithalsflasche 500 mg Erdöl abwiegen. Zur Fällung der Asphaltene 20 ml n-Heptan hinzugeben. Die Probe einige Zeit stehen lassen und mit dem Aufbau des Versuches fortfahren.

Die Chromatographiesäule mit Hilfe einer Doppelmuffe S und einer Universalklemme am Stativ befestigen. Die Säule befüllen. Hierzu immer wieder etwas n-Hexan einfüllen und mit Hilfe des Pulvertrichters und des Löffelspatels Aluminiumoxid einrieseln lassen. Darauf achten, dass keine Lücken oder Brüche entstehen. Diese gegebenenfalls durch Klopfen beheben. Die Säule wird bis ca. 3 cm unter dem Rand befüllt.

Hinweis: Die Säule sollte zu keinem Zeitpunkt trocken laufen, da es sonst zu Rissen kommen kann.

Den Tropftrichter mit Hilfe der Doppelmuffe S und der Universalklemme oberhalb der Säule am Stativ befestigen.

Versuchsdurchführung

Das Lösemittel (n-Heptan) aus der vorbereiteten Erdölprobe in ein 100 ml Becherglas dekantieren. Am Rand des Schraubdeckelglases sollten dabei die Asphaltene zurückbleiben.

Das Lösemittel enthält die Maltene. Diese vollständig auf die Säule geben und einsickern lassen. Darauf achten, dass die Säule dabei nicht trocken läuft.

In den Tropftrichter unter Verwendung eines Trichters nach einander die verschiedenen Laufmittel (1-4) geben. Die Höhe des Tropftrichters und der Säule so einstellen, dass beide etwa gleich schnell tropfen. Gegebenenfalls zwischendurch nachjustieren. Darauf achten, dass die Säulenfüllung nicht aufgewirbelt wird. Gegebenenfalls den Tropftrichter etwas absenken.

Die Eluate der vier Laufmittel jeweils in Klein-Trennkammern für weitere Versuche auffangen.

Beobachtung

1. Bei Elution mit (1) n-Hexan wandert zunächst eine gelbe Phase durch die Säule. Ein brauner Rand bleibt zurück.
2. Bei (2) n-Hexan-Toluol 1:9 wird ebenfalls eine gelbe Phase ausgewaschen.
3. Die Fraktionen von (3) reinem Toluol und (4) 1:1 Methanol-Dichlormethan sind braun.
4. Nach Zugabe des letzten Laufmittels ist die Säule wieder grauweiß.

Ergebnis

Bei den Asphalteneen handelt es sich um die Bestandteile des Erdöls, die in kurzkettigen Alkanen unlöslich sind. Sie müssen vor der Säulenchromatographie durch Ausfällen mit n-Heptan entfernt werden, da sie die Poren der Säule verkleben und somit weiteren Durchfluss verhindern.

Die im n-Heptan gelösten Bestandteile des Erdöls werden als Maltene bezeichnet. Nach dem Aufbringen der Maltene auf die Säule wird zunächst mit n-Hexan eluiert. In dieser Fraktion sind die unpolaren Nichtaromaten enthalten. Sie haben die geringste Affinität zur stationären Phase und werden bereits mit n-Hexan, das nur eine geringe Elutionskraft ($E^\circ = 0,00$) besitzt von der Säule gewaschen.

Die Elutionskraft des Gemisches aus n-Hexan und Toluol liegt zwischen der Elutionskraft der Einzelkomponenten n-Hexan ($E^\circ = 0,00$) und Toluol ($E^\circ = 0,22$). Es werden damit die kleineren Aromaten eluiert, während die größeren Aromaten und die polaren Bestandteile weiterhin an der stationären Phase haften und sich deshalb nur sehr langsam durch die Säule bewegen. Die gelbe Farbe kann von Organoschwefelverbindungen oder kleineren Aromaten stammen.

Mit Toluol ($E^\circ = 0,22$) werden dann die größeren Aromaten von der Säule gewaschen. Die Farbe der Fraktion ist braun, was auf eine Mischung verschiedenfarbiger Aromaten schließen lässt.

Zuletzt werden mit einer Mischung aus Methanol ($E^\circ = 0,73$) und Dichlormethan ($E^\circ = 0,30$) auch die polaren Bestandteile des Erdöls eluiert. Diese Fraktion hat ebenfalls eine braune Farbe, was darauf schließen lässt, dass einige der polaren Bestandteile Aromaten sind.

Die Säule ist danach wieder grauweiß. Die Bestandteile des Erdöls sollten also größtenteils eluiert worden sein.

Zu beachten ist, dass die Säulenchromatographie als Trennungsmethode eine begrenzte Genauigkeit hat. Insbesondere durch Überladungseffekte kann es zur Vermischung der zu trennenden Molekülklassen in den einzelnen Fraktionen kommen. Verlust einiger Bestandteile kann durch irreversible Adsorption oder beim Verdampfen des Lösemittels eintreten.

Anschlussversuche

Die Säulenchromatographie bietet eine grobe Trennung der einzelnen Fraktionen des Erdöls. Es bietet sich an im Anschluss die erhaltenen Fraktionen durch weitere chromatographische Methoden, wie Gaschromatographie (GC), Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Dünnschichtchromatographie (DC) genauer zu untersuchen. Hierzu kann gegebenenfalls mit dem Rotationsverdampfer das Lösemittel abgezogen werden. Zu beachten ist, dass es dabei auch zum Verlust von hochsiedenden Bestandteilen kommen kann.

Die Säulenchromatographie kann auch mit der fraktionierten Destillation kombiniert werden (Versuch C2.3.3.2), um sowohl eine Trennung nach Molekülgröße als auch eine Trennung nach Molekülklassen zu erreichen.

Reinigung und Entsorgung

Die Fraktionen werden zur weiteren Verwendung in verschließbaren Flaschen aufbewahrt. Die Lösemittel können gegebenenfalls durch Destillation wiedergewonnen werden. Andernfalls werden sie in den Behälter für organische Lösemittelabfälle entsorgt. Lösungen, die Dichlormethan enthalten, müssen in einen speziellen Behälter für halogenhaltige organische Lösemittelabfälle entsorgt werden.

Das Säulenmaterial kann nach dem Trocknen unter dem Abzug in den Behälter für anorganische Feststoffe entsorgt werden.