

Versuche zur Trennung von Gasgemischen u. Dehydrierung von
Propan mit Hilfe einer Palladiumzelle.

G

333

Ausgehend von der Voraussetzung, daß Palladium die Einstellung des Hydrierungsgleichgewichts katalysiert, wurde im folgenden eine Palladiumzelle zu verschiedenen Versuchen verwendet, die über die dehydrierenden Eigenschaften der Zelle und die Wasserstoffdiffusionsvorgänge an derselben Aufschluß geben sollten. Es ist bekannt, daß Pd wohl bei niederen Temperaturen dehydrierend wirkt, jedoch in den höheren Temperaturbereichen ebenso den Bruch der C-H-Bindung katalysiert (s. u. C. L. Thomas, G. Egloff, H. C. Morrell: Catalytic Effect of Metals on Paraffin Hydrocarbons; Ind. Eng. Chem. Sept. 1939).

Es wurde nun angenommen, daß das Gleichgewicht $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ schon bei niederen Temperaturen weitgehend nach rechts verschoben werden könnte, falls eine Entfernung des H_2 durch Absaugen desselben mit Hilfe einer Pd-Zelle möglich wäre.

Zu den Versuchen wurde ein kleiner Ofen ~~xxxxxxxxxxxx~~ (Anlage I) benutzt, in den die Pd-Zelle von 19 cm Länge u. 1,5 cm $\varnothing \approx 90$ cm² Oberfläche mit Hilfe eines Flanschs gasdicht eingebaut wurde.

Der Raum zwischen Zelle und Mantel betrug 238,5 cm³ bei einem Abstand von 1 cm zwischen Ofenwandung und Zelle. Zunächst wurde mit einem Ofen aus Remanitstahl gearbeitet, der sich jedoch infolge der starken C-Abscheidung (Fe bzw. Fe_xO_y) bald als ungeeignet erwies und durch einen Stahlofen mit eingezogenem Pythagorasrohr ersetzt wurde. Die Pd-Zelle mit ca 1/10 mm Wandstärke wurde zum Schutze gegen den auf ihr lastenden Druck innen durch ein eingeschobenes poröses Tonrohr gestützt.

Der erste Versuch sollte zeigen, wie weit es möglich ist, bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten eines Gasgemisches ($N_2:H_2=1:1$) mit Hilfe der Zelle eine Trennung der beiden Gaskomponenten vorzunehmen. Hierbei ergab sich eine Diffusionsgeschwindigkeit des H_2 , die unter Berücksichtigung der kleineren Wandstärke der benutzten Palladiumzelle im Bereiche der Richardson'schen Formel lag. Diese ergab zwischen 250° und 650° bei einem Wasserstoffdruck von 760 mm Hg auf 1 cm² Pd mit 1 mm Stärke folgende Abhängigkeit der diffundierten Menge H_2 ($D = \frac{q_{cm} H_2}{Std. q_{cm}}$)

$$D = 27,75 \sqrt{T} \cdot e^{-2165/T}$$

Nach dieser Formel erhielt man für $T = 618^\circ$ (345°C) für die Zelle (90 qcm^2) als Maximum der Wasserstoffdiffusion $16,4 \text{ l/Std.}$ Für das $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gemisch konnte also maximal eine Strömungsgeschwindigkeit von $12,8 \text{ l/Std.}$ eingehalten werden. Praktisch wurde mit $\sim \frac{1}{3}$ dieser Strömungsgeschwindigkeit (s. Anmerkung^x) gearbeitet. Der Wasserstoff wurde durch eine Quecksilber-Diffusionspumpe abgesaugt und mittels einer Töpferpumpe in eine Hg-Bürette und von dort zur gasanalytischen Untersuchung in die Gasmaus überführt. Das Gemisch $\text{N}_2\text{-H}_2$ ($48,5 \% \text{H}_2$, $50,1 \% \text{N}_2$) leitete man mit $4,5 \text{ Ltr./Std.}$ Strömungsgeschwindigkeit in den Ofenraum (I) und entnahm am Ausgang (II) die Gasproben. Die Temperatur steigerte man in der Zeit von 3 Std. von 285° auf 585° um nach $3\frac{1}{2} \text{ Std.}$ zur Prüfung der Reversibilität nochmals bei 455° zu messen.

Strömungsgeschw. l/Std.	Temperatur	Analyse (Ofenraum II)	
		%H ₂	% N ₂
4,5	285°	4	96
"	345°	1,7	98,3
"	410°	1,5	98,5
"	520°	1,5	98,5
"	585°	1,2	98,8
"	455°	0,6	99,4

Nun wurde der Versuch unternommen, ein Gemisch von Propan, Propylen und Wasserstoff durch Diffusion von letzterem zu befreien und hierdurch das Gleichgewicht zu verschieben; die Zelle wurde mit einer Ölpumpe auf $4 - 5 \text{ mm}$ evakuiert, während bei 300°C und verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Verweilzeiten das Gasgemisch folgender Zusammen^{setzung} in den Ofenraum eingeleitet wurde.

CO ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂
0,0	23,3	0,0	0,0	0,0	21,8	51,6	3,3

x) Es muss praktisch mit einer wesentlich kleineren Pd-Oberfläche gerechnet werden, da beim Vorbeiströmen des Gasgemisches nur ein Teil der Stöße zur Diffusion führen dürften.

Strömungs- geschw.	Gasproben	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	C-Z.
4 1/Std.	Zellenraum	-	-	-	-	-	94,5	1,5	4,3	-
	Ofenraum	3,5	0,8	0,2	0,0	6,8	0,6	82,0	6,1	2,83
6 1/Std.	Zellenraum	-	-	-	-	-	95,7	-	-	-
	Ofenraum	1,7	0,3	-	-	5,8	5,9	80,7	5,6	2,86
8 1/Std.	Zellenraum	-	-	-	-	-	90,7	-	-	-
	Ofenraum	0,9	23,1	0,2	-	2,6	7,7	61,3	4,2	2,92

Aus den Analysen geht hervor, dass bei 300° und hoher Verweilzeit im wesentlichen eine Hydrierung des C₃H₆ stattfindet und die Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist als die Diffusionsgeschwindigkeit des H₂. Dementsprechend ist bei hoher Strömungsgeschwindigkeit die Verweilzeit am Palladium zu gering, um eine Einstellung des Gleichgewichtes zu erreichen, wobei die absolute diffundierende H₂-Menge relativ zum Durchsatz des Gemisches noch geringer wird. Ausserdem tritt bei 3 Gaskomponenten die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen "Diffusionsstösses" des H₂-Molekels noch mehr zurück.

Zu den letzten Versuchen, wie auch zum nächsten Versuch, wurde noch der Remanitofen benutzt, jedoch zeigte die Ofenwandung, wie auch die Pd-Zelle eine starke C-Abscheidung, sodaß am Ende des folgenden Versuchs die Zelle mit C legiert war und damit unbrauchbar wurde.

Temp.	Strömungs- geschw. l/h	Analyse			Ausgang Ofenraum II				Bemerkung
		CO ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	
219°	8	0,2	13,5	-	-	1,9	78,5		Hydrierung des C ₃ H ₆
250°	8	0,3	15,7	-	-	0,3	3,5	nicht best.	
280°	8	0,5	17,0	-	-	0,5	4,8	" "	
300°	8	0,7	17,4	-	-	1,4	7,1	" "	
320°	8	0,1	6,5	0,5	-	2,9	26,6	" "	Beginn der C-Abscheidg. am Fe.
335°	8	0,4	9,7	-	-	3,6	21,2	" "	
355°	4	0,3	-	-	-	3,7	40,6	" "	Vergiftg. des Pallad. zur Diffusion
355°	6	0,4	0,9	-	-	3,8	37,1	" "	
355°	8	0,3	4,1	-	-	3,9	33,6	" "	Zelle legiert
355°	4	0,5	0,8	-	-	4,2	33,6	" "	

Nach diesem Versuch war der Raum zwischen Ofen- und Zellenwandung vollkommen mit Kohlenstoff(amorph) ausgefüllt. Die Analysenwerte lassen erkennen, daß zunächst zwischen 220° und 300°C wieder Hydrierung des C₃H₆ eintritt, während über 300° C-H-Spaltung d.h. Kohlenstoffabscheidung (hohe H₂-Werte) noch hinzukommt. Jedenfalls war die Pd-Zelle nicht wirksam und erwies sich der Stahlofen als vollkommen ungeeignet. Die ansteigenden CO-Werte weisen auf eine erhöhte Umsetzung des Eisenoxyds mit steigender Temperatur hin. Die Richtigkeit dieser Annahme bestätigte der nächste Versuch, bei dem ein Ofen mit eingezogenem Pythagorasrohr verwendet wurde und sich kein CO mehr im Ausgang des Ofenraumes nachweisen ließ. Ausserdem lagen die Wasserstoffwerte trotz der höheren Temperatur (440°) weit mehr im Bereich der Reaktion.

Temp.	Strömungsgeschw. l/Std.			Analyse Ausgang Ofenraum II.								
	Eing. I	Ausg. II	Zelle III H ₂	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2} N ₂	C-Zahl	
270°	5,4	4,3	0,5	0,4	15,4	0,2	-	-	2,4	80,0	1,6	2,97
440°	5,7	4,8	0,55	0,5	26,3	0,2	-	-	11,9	58,9	2,2	2,91
440°	6,6	5,8	0,56	0,3	26,0	0,2	-	-	14,6	56,0	2,8	2,93

Bei 270° trat hierbei zunächst wieder Hydrierung ein, während ein Teil des H₂ durch die Zelle diffundierte. Eine wesentliche Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der C₃H₆-bildung wurde auch bei 440° nicht erreicht. Ausserdem benötigte man zur genauen Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung eine bedeutend grössere Apparatur.

In folgenden wurde nun anstatt des Propan-Propylen-Wasserstoffgemisches direkt Propan bei 440° u. 500° zu einem Dehydrierungsversuch verwendet und zwar zunächst ohne Vakuum im Zellenraum bei 440° und 7,4 Liter Propan. Die Analyse Ausgang Ofen(II) ergab folgende Werte:

CO	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	O ₂	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	C-Zahl
-	4,5	0,3	-	-	93,2	2,0	2,84(?)

Bei diesem kleinen H₂-prozentsatz, der 4,5% nicht übersteigen konnte, war es also möglich, den H₂ quantitativ aus dem Gemisch

zu entfernen, jedoch trat eine günstige Verschiebung des Gleichgewichts nicht ein, wie aus folgender Berechnung der theoretischen Gleichgewichtslage für 440°, 500° und 600° hervorgeht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Kp-werte nach Frey u. Muppke (Landolt-Börnstein, 3. Teil, Bg. III S. 2611) erhält man folgende Werte für die Gleichgewichtskonstanten:

T	Kp
440°	0,007
500°	0,03
600°	0,25

Zur einfachen rechnerischen Ermittlung der, den Kp-werten entsprechenden, prozentualen Verteilung (Gasanalyse) der 3 Komponenten Paraffin, Olefine und Wasserstoff wurde folgende Formel abgeleitet:

(1) $p_{\text{Paraffin}} = 1 + 2 Kp = \sqrt{(1 + 2 Kp)^2 - 1}$
 nun ist
 (2) $100 \times p_{\text{Paraffin}} = \% \text{ Paraffin}$

aus (1) und (2) erhielt man für die theoretische Gleichgewichtslage des C₃H₈, + C₃H₆ -, H₂-Gemisches:

Temp.	% Propan	% Propylen	% H ₂
440°	84,0	8,0	8,0
500°	71,0	14,5	14,5
600°	38,0	31,0	31,0

Weitere Versuche bei 440° u. 510° liessen als Höchstwert nur noch 2,0% C₃H₆ erreichen; auch schien eine Diffusion des entsprechenden H₂ nicht mehr stattzufinden. Die Zelle war nach diesen Versuchen wieder mit C legiert und musste zur Reparatur eingesandt werden. Zum nächsten und letzten Versuch wurde nun ein Chromkontakt verwendet, der in den senkrechten Ofen zwischen Pd-zelle und Ofenwandung eingefüllt wurde und zwar mengenmässig entsprechend einem Parallelversuch bei 600° im Sillimanitrohr. Die Verweilzeit bei beiden Versuchen betrug 1,7 sec. und die Temperatur im Pd-ofen

500°, wie vorauszusehen, war bei dieser hohen Strömungsgeschwindigkeit (53 l/Std.) die zur H₂-Diffusion freie Oberfläche der Pd-Zelle zu gering, um einen zur Verschiebung des Gleichgewichts notwendigen und wirksamen Abtransport des Wasserstoffs zu ermöglichen. Ausserdem trat sehr bald sowohl in der katalyt. Wirksamkeit als in der Diffusionsfähigkeit der Zelle Vergiftung ein, die in einer lokalen Überhitzung des geschlossenen Teils der Zelle (S. Zeichnung) u. einer hierdurch bedingten C-Abscheidung ihre Ursache hatte. Die Zelle war nach diesem Versuch wieder legiert.

Resultat:

Die Palladiumzelle ist für Dehydrierungsversuche sowohl allein als auch kombiniert mit Dehydrierungskontakten ungeeignet, da ihre Durchlässigkeit für H₂ bei den erforderlichen, kleinen Verweilzeiten zu gering ist (s. Richardson'sche Formel). Ausserdem muss zur Erreichung guter Olefinausbeuten eine Temperatur von 400 - 500° mindestens eingehalten werden, in welchem Temperaturbereich eben ein Abfall des Palladiums in seiner Durchlässigkeit für Wasserstoff eintritt. (W. Baukloth, Berlin). Ebenso ist bekannt, daß Palladium bei höherer Temperatur den Bruch der C-H-Bindung katalysiert und durch die hierdurch bedingte C-Abscheidung Vergiftungserscheinungen in seiner katalytischen- und seiner Diffusionsaktivität auftreten.

Schema des Ofens.

3333

