

Feintrennung von Kohlenwasserstoffgemischen.

Dozent Dr. G. R. Schultze,

Universität Berlin.

Der Zweck und die Bedeutung der Feintrennung von Kohlenwasserstoffgemischen liegen so klar zutage, daß es auf den ersten Blick kaum notwendig erscheint, darüber ein Wort zu verlieren. Die Industrie verfügt heute, besonders bei der Destillation des Alkohols und der Benzinkohlenwasserstoffe, aber auch in anderen Zweigen, über ausgezeichnete Trennverfahren, deren Wirkungsgrad im Laboratorium nicht oder nur sehr schwer erreicht werden kann. Auch von der theoretischen Seite her ist es — aufbauend auf thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere der Duhem-Margulesschen Gleichung — möglich geworden, sich ein klares Bild über den Verlauf des Destillationsvorganges zu verschaffen. So kann man beispielsweise ohne weiteres die Zahl der theoretischen Böden einer Destillationskolonne mit Hilfe graphischer oder rechnerischer Verfahren angeben.

Schlägt man aber in den vorhandenen, z. T. recht guten Spezialwerken nach, so wird man zumeist auf irgendwelche Spezialfragen keine Antwort finden. Die Anforderungen, die an eine Feintrennung zu stellen sind, sind in den letzten Jahren ungeheuer gewachsen. Das gilt für die präparative und analytische Chemie in Industrie und Wissenschaft. Nur einige Beispiele aus unserem Fachgebiet: wir arbeiten zur Zeit an der Durchführung eines einfachen Trennverfahrens für Propan-Propylen-Gemische, denn die Gewinnung von Propylen aus Spalt- und Hydriergasen ist mit der Glycerinsynthese aus Propylen zu einem dringenden Problem geworden. Wir bemühen uns um die Trennung von Paraffinen und Isoparaffinen, was wissenschaftlich für die Klärung des Isomerisationsvorganges notwendig und technisch für die Herstellung hochklopffester Flugbenzine von größter Wichtigkeit ist. Es gelang festzustellen, daß bei den niedrigen Methankohlenwasserstoffen, d. h. besonders beim Butan, eine Isomerisation zu Isobutan durch ausschließlich thermische Behandlung, also ohne Katalysatoren, nicht ausgelöst werden kann. Sollte sich dieses Ergebnis verallgemeinern lassen, so ist damit der Schwerpunkt weiterer Arbeit zur Gewinnung von isoparaffinreichen Benzinien von vornherein auf das Gebiet der Katalyse verschoben, d. h. auf einen Weg, den die Technik zur Zeit ohnehin bevorzugt. Und weiter: wenn wir über Verfahren zur wirklichen Feintrennung von Kohlenwasserstoffen verfügen, so werden wir endlich ein bereits vor mehreren Jahren in Angriff genommenes Problem wirklich erfolgreich bearbeiten können, das vorerst immer noch durch die Schwierigkeiten der Feintrennung gehemmt wird. Unter Berücksichtigung der stattfindenden Austauschreaktionen wird sich der Mechanismus thermischer Spalt- und Hydrierungsreaktionen mit Hilfe von Deutero-Kohlenwasserstoffen weitgehend klären lassen. Wenn wir nämlich in der Lage sind, einen bestimmten Teil einer Kohlenwasserstoffmolekel mit einer festen Markierung durch den Einbau von D-Atomen zu versehen, so bedarf es nur entsprechend feiner Trennverfahren, um das deuteriumhaltige Bruchstück unter den Produkten der Spaltung wiederzuerkennen.

Was ich mit diesen knappen Hinweisen auf eigene Arbeitsgebiete sagen will, ist also folgendes: Wir brauchen dringend exakte Methoden zur Feintrennung von Kohlenwasserstoffgemischen, nicht bloß unter dem Gesichtswinkel einer verbesserten Betriebskontrolle oder einer verfeinerten Laboratoriumspraxis, sondern als neuartiges Werkzeug zur Lösung neuer dringender Aufgaben.

Wir selbst haben, das muß ich offen gestehen, die Feintrennung lange Jahre hindurch nicht in der Absicht der Entwicklung neuer Präzisionsmethoden betrieben, sondern als bloßes Hilfsmittel zur Aufklärung der bei Spaltungs- und Hydrierungsreaktionen stattfindenden Reaktionsabläufe. Hieraus erklärt sich, daß im Rahmen unserer Arbeiten die analytische Feintrennung von Kohlenwasserstoffen von ungleich größerer Bedeutung ge-

wesen ist als die präparative Abtrennung reiner Stoffe. Wir gingen davon aus, daß die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe chemischer Reagenzien¹⁾ durchzuführen sei. Die Arbeitsweise wurde in früheren Jahren mehrfach von uns veröffentlicht und ist heute veraltet. Ihr wesentliches Ergebnis war die weitgehende Abkehr von allen rein chemischen Trennverfahren, und zwar auf Grund folgender Feststellungen:

1. Die häufig benutzte Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe von Schwefelsäure¹⁾ verschiedener Konzentration ist in keiner Weise spezifisch und genügt kaum den heute an eine technische Analyse zu stellenden Ansprüchen, weder bei niedrigen noch bei hohen Kohlenwasserstoffen. Erschwert wird die Verwendung von Schwefelsäure selbst bei einfachen Kohlenwasserstoffgemischen durch die Möglichkeit des Auftretens induzierter Reaktionen bei Kohlenwasserstoffen, die für sich allein gegen Schwefelsäure beständig zu sein scheinen.
2. Was von der Schwefelsäure gesagt werden kann, gilt mutatis mutandis auch vom Bromwasser. Bei Gegenwart von Sauerstoff tritt im Licht unter Umständen eine bromsensibilisierte Oxydation zu CO_2 auf, und Substitutionen an gesättigten Kohlenwasserstoffen sind keinesfalls selten. Diese und alle zur Peroxydbildung neigenden Stoffe lassen sich nur unter völligem Luftausschluß einigermaßen quantitativ bestimmen, oder es kommt zu störenden Nebenreaktionen. Obwohl hierüber bereits von uns vor längerer Jahren in der Fachliteratur²⁾ berichtet worden ist, muß erneut auf diese Schwierigkeiten hingewiesen werden, denn namentlich der Peroxydeffekt, der bei der analytischen Bestimmung von Dienen entscheidend ist, wird selten oder nie beachtet.
3. Gegen alle flüssigen Reagenzien läßt sich ins Feld führen, daß sie ein mehr oder minder großes Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe haben und daß bei man gelnder Vorsicht stets Spuren störender Dämpfe (Wasserdampf, Bromdampf usw.) aus dem Absorbens in das Kohlenwasserstoffgemisch gelangen.

Zeit und Gelegenheit gestatten nicht, auf andere Absorbentien näher einzugehen. Wenn man auch manche von den gegen die chemische Analyse erhobenen Einwendungen durch geschicktes Arbeiten beseitigen kann, also etwa den durch die Löslichkeit bedingten Fehler durch Verwendung geringer Mengen Absorbens, so darf man trotz ihrer weiten Verwendung behaupten, daß die rein chemischen Trennverfahren gerade noch für die qualitative Identifizierung, kaum für eine quantitative Bestimmung, keinesfalls aber für eine Feintrennung von Kohlenwasserstoffen in Frage kommen. Es liegt in der nahen Verwandtschaft der Kohlenwasserstoffe begründet, daß das Gebiet ihrer analytischen und präparativen Feintrennung in den Bereich der physikalisch-chemischen oder rein physikalischen Methoden gehört. In dieser Richtung haben wir dann auch seit etwa 1934 gearbeitet.

An chemischen Verfahren — natürlich zur Identifizierung und nicht zur Trennung von Kohlenwasserstoffen — wurden lediglich folgende beibehalten:

- a) die bereits 1931 benutzte katalytische Hydrierung³⁾ an hochaktivem nickel- oder palladiumhaltigen Kieselgel in einem als Thermosyphon ausgebildeten Hydriergerät, dessen einer Schenkel zur Beschleunigung der bereits bei Zimmertemperatur glatt verlaufenden Hydrierung auf etwa 60° bis 70° beheizt wird. (Abb. 1).

Bei exakter Vermessung der Gase mit Hilfe einer Ramsay-Pipette (Abb. 2) läßt sich diese Methode bei niedrigen Olefinen als Halbmikromethode ebensogut wie zur katalytischen Hydrierung großer Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe verwenden.

- b) die Verbrennungsanalyse⁴⁾.

¹⁾ Dobzjanski: Neft. Khoz., **9**, 565 (1925). C 1926, I 2220. Glund u. Schneider: Ber. dtsch. Chem. Ges. **57**, 254 (1924). Davis u. Quiggle: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **2**, 39 (1930).

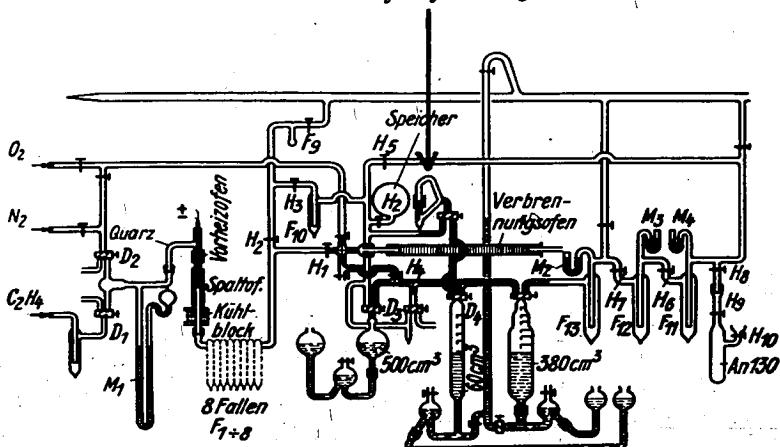
²⁾ Angew. Chem. **45**, 573 (1932). J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3561 (1931) und **56**, 1532 (1934).

³⁾ Angew. Chem. **45**, 573 (1932). — Vgl. Peters u. Lohmar: Zitat 13.

⁴⁾ Z. analyt. Chem. **84**, 14 (1931).

Wir haben in der Zeitschrift für analytische Chemie eine exakte Methode zur Bezeichnung der Komponenten eines Kohlenwasserstoff-Gas-Gemisches angegeben, so daß hier nur die höchst einfache Apparatur gezeigt zu werden braucht (Abb. 3), die die Identifizierung kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen möglich macht. Es muß aber hervorgehoben werden, daß die Verbrennungsanalyse, besonders bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, nicht immer völlig eindeutige Ergebnisse zeitigt. Da sie überdies den großen Nachteil hat, daß die zu analysierenden Kohlenwasserstoffe zerstört werden, haben wir auch hier weitgehend im Laufe der Jahre physikalische Methoden an ihre Stelle gesetzt.

Abb. 1
Katalyt. Hydrierung



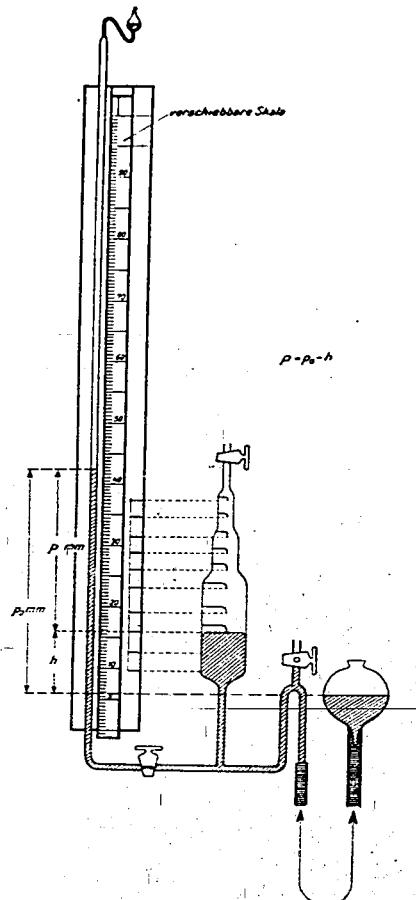
Als wichtigstes physikalisches Verfahren zur analytischen Feintrennung von Kohlenwasserstoffen verwandten wir seit 1929 die Destillation, und zwar zunächst in der Form der Tieftemperaturanalyse in Anlehnung an die Arbeiten von Stock. Das Wesen dieses Verfahrens ist gut bekannt. Als Tieftemperatur-Thermostaten benutzten wir einen in ein Dewar-Gefäß eingesetzten Aluminiumblock von etwa 5 kg, der mit flüssiger Luft leicht auf konstanter Temperatur gehalten werden kann. Das Verfahren arbeitet bei hinreichender Erfahrung gut und zuverlässig, hat aber folgende große Nachteile:

1. Es erfordert große Mengen an flüssiger Luft; ist also teuer.
2. Es ist sehr zeitraubend: eine Vollaralyse niedriger Kohlenwasserstoffe verlangt nahezu 24 Stunden ununterbrochene Arbeit.
3. Sehr lästig wirkt die gegenseitige Löslichkeit der bei tiefen Temperaturen flüssigen Kohlenwasserstoffe. Zur sauberen Abtrennung der einzelnen Komponenten ist es unerlässlich, das Gemisch mehrfach auf beträchtlich höhere Temperaturen zu erwärmen und wieder abzukühlen. Das stört das Arbeiten mit dem schweren und thermisch trügen Aluminiumblock außerordentlich und verlängert die Dauer der Analyse beträchtlich.

Grundsätzlich ist es denkbar, die Analysendauer dadurch abzukürzen, daß man nicht Einzelkomponenten, sondern die Gruppen C₂, C₃, C₄ usw. abtrennt und dann durch Verbrennung, Hydrierung oder Messung der Wärmeleitfähigkeit oder aber mittels des Gasinterferometers oder der Stockschen Schwebewaage identifiziert. Oder man kann auch das Gasgemisch in zwei Teile teilen und in dem einen Teil die ungesättigten Verbindungen durch chemische Reagenzien entfernen, in dem anderen aufhydrieren,

so daß in beiden Fällen nur gesättigte Kohlenwasserstoffe zur Analyse kommen; aus den beiden Teilanalysen wird dann die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches bestimmt. Alle diese Möglichkeiten haben wir im Verlauf von Jahren durchprobiert. Bei der Tief-temperaturanalyse halten wir es auf Grund dieser Versuche für das zweckmäßigste, die Gruppenanalyse durchzuführen und in den C₂-, C₃- oder C₄-Gemischen den Gehalt an ge-

Abb. 2



Verbesserte Ramsaypipette

sättigten Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung oder mittels der Schwebewaage zu bestimmen. Wir haben zahlreiche Analysenergebnisse in den Veröffentlichungen der letzten Jahre mitgeteilt⁵⁾. Trotz aller Abänderungen haben wir die Tieftemperaturtrennung stets als unsympathisch empfunden, dabei ist die Genauigkeit des Verfahrens nicht einmal sonderlich gut. Die Fehler der Methode liegen meist bei etwa 3%, und nur in günstigen Fällen bei etwa 1/2% bis 1%.

⁵⁾ Öl u. Kohle 12, 922 (1936) u. 14, 998 (1938) u. 15, 193, 215, 233 (1939).

Durchweg zu einer größeren Genauigkeit als bei der Tiefsttemperaturanalyse kommt man durch Verwendung der Normaldruckdestillation in Kolonnen, die den Podbielnickschen⁴⁾ nachgebildet sind. Nachdem wir keine übermäßig zufriedenstellenden Ergebnisse in den

Abb. 3

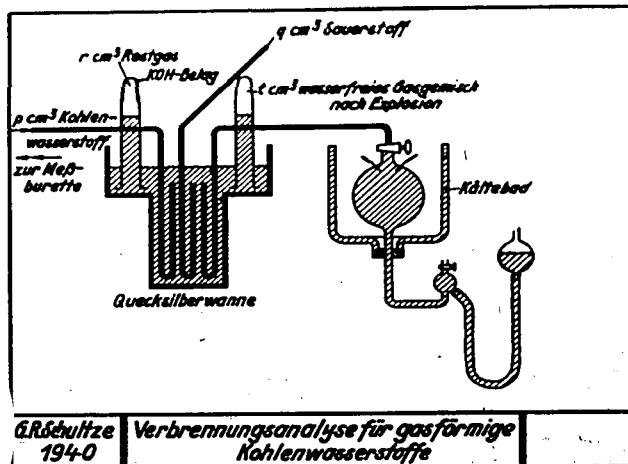
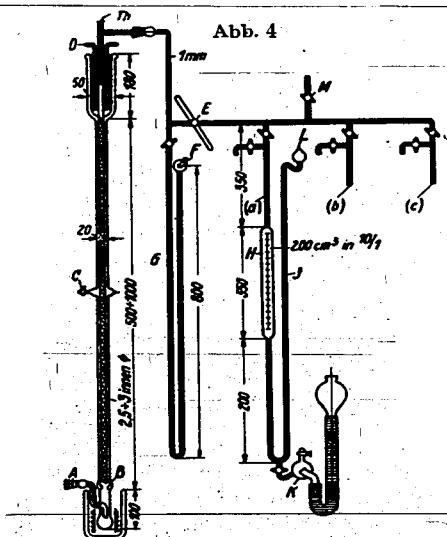


Abb. 4



Destillationskolonne nach Podbielniack

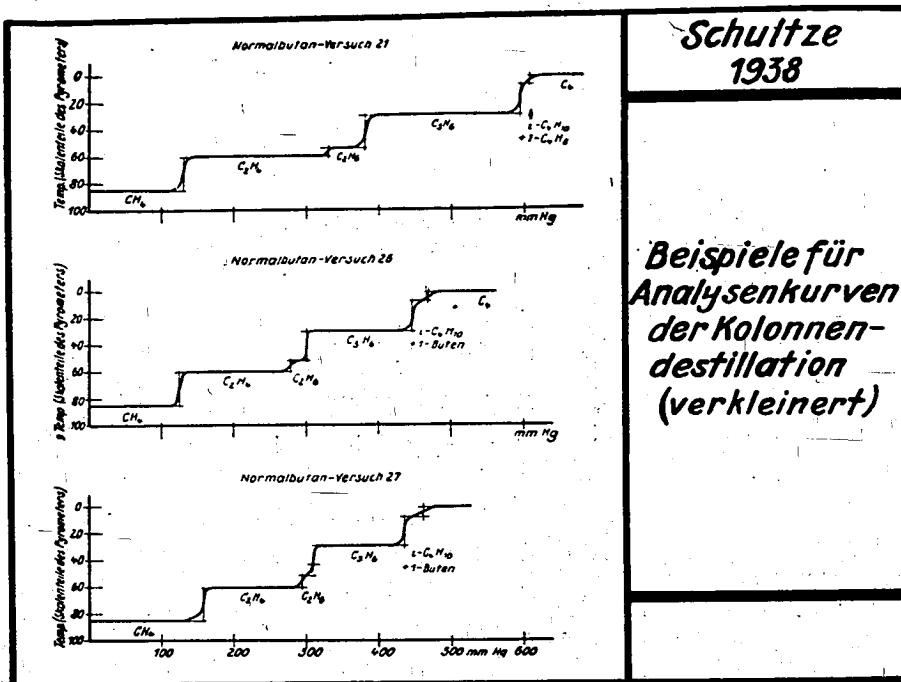
von H. S. Davis⁷⁾ entwickelten Spiralkolonnen erhalten hatten, haben wir uns erst vor etwa $2\frac{1}{2}$ Jahren — hauptsächlich auf das Anraten von Herrn Prof. Jost — entschlossen, die Podbieliacksche Versuchsanordnung zu probieren. Die ursprüngliche Anordnung geht aus Abb. 4 hervor. Mit Hilfe des Kühlkopfes wird ein Rückfluß erzeugt, dessen Oberfläche

⁶⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 3, 177 (1931) u. 5, 172 (1933).

⁷⁾ H. S. Davis: Ebenda 1, 61 (1929) u. 4, 193 (1932).

und Temperaturgradient durch den Einbau einer Hartmessingspirale günstig beeinflußt wird. Man hält während der Destillation den am Manometer G ablesbaren Druck konstant durch Feinregulierung des Hahnes E, der die Kolonne von den drei evakuierten Gasbüretten H trennt. Die Analyse erfolgt durch gleichzeitige Vermessung der Temperatur am Thermoelement Th und des Gasdruckes am Manometer I in der volumenkonstanten Bürette H. Voraussetzung für die Richtigkeit der Ergebnisse ist, daß man bei Gasen, wie Butan, oder den höheren Homologen den Druck in den Auffangbüretten nicht wesentlich über $\frac{1}{2}$ Atmosphäre steigen läßt, da die Vermessung die Gültigkeit der idealen Gasgesetze voraussetzt. Man muß also gegebenenfalls auf eine neue Bürette umschalten. Destillationskurven, die mit dieser Kolonne erhalten wurden, bringt die folgende Abb. 5.

Abb. 5



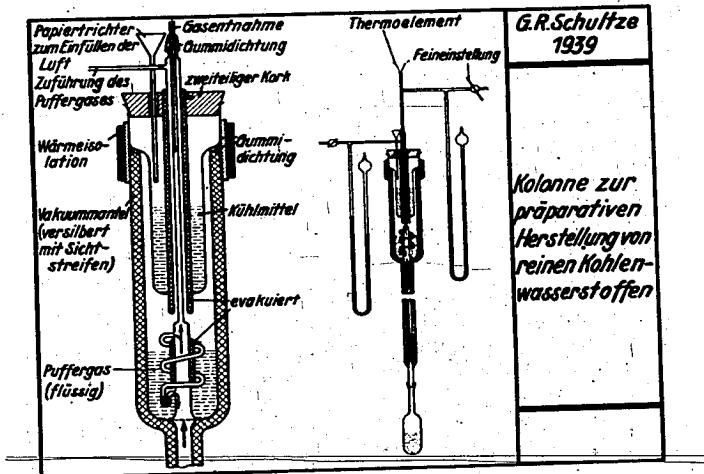
Auch Normal- und Isobutan lassen sich in diesen Kolonnen trennen, ohne daß man die von den Amerikanern vorgeschlagene vollautomatische Arbeitsweise anwendet. Wir haben eine Reihe von Verbesserungen an der Kolonne angebracht, die z. T. noch im Entwicklungsstadium stehen. So scheint der Einbau eines zweiten Kühlkopfes in den Vakuummantel in etwa 70 cm Höhe und eine entsprechende Zweiteilung der Messingspirale besondere Vorzüge zu bieten. Es ist selbstverständlich, daß die so entstehende Doppelkolonne noch etwas höher als die alte Kolonne wird.

Für ganz genaue Analysen empfiehlt es sich, den durch das Totvolumen der Kolonne bedingten Fehler durch Verwendung eines »Vor- und eines Nachgases« zu eliminieren. Für die richtige Arbeitsweise kommt es außerdem auf die Stellung des Thermoelements an, das durch eine magnetische Vorrichtung beweglich angeordnet werden kann.

Die Vorteile dieser Normaldruckdestillation liegen in der größeren Genauigkeit gegenüber der Tieftemperaturdestillation. Wir trennen ein Gemisch von 100 cm³ gasförmig vermessener Kohlenwasserstoffe, bestehend aus etwa 7 Komponenten mit einer (vom Totvolumen etwas abhängigen) Genauigkeit von etwa 1%. Der wesentlichste Vorteil dieser Arbeitsweise aber liegt in der beträchtlichen Zeit- und Geldersparnis: Für die eben erwähnte Analyse braucht man etwa 2 Stunden Zeit und nur 1½ bis 2 Liter flüssige Luft. Eine weitere Verbesserung der reinen Destillationskolonnen erscheint sehr wohl möglich. Ich erinnere nur an die in der Literatur erschienenen Vorschläge von Stedman¹⁰⁾ und an die Kolonnen mit rotierenden Einsätzen¹¹⁾, über die wahrscheinlich Herr Prof. Jost hernach ausführlicher berichten wird, und an den Zentrifugalseparator von Podbielniack, über den auf der Essener Arbeitstagung im Vorjahr berichtet¹⁰⁾ worden ist.

Vielleicht darf ich an dieser Stelle über eine Destillationskolonne berichten, die von Herrn Dr. Maess und mir entwickelt wurde und die der präparativen Reindarstellung niedriger Kohlenwasserstoffe dient. Das Wesentliche an dieser Kolonne ist der Gedanke¹¹⁾, ein Puffergas (am besten einen Teil des zu destillierenden unreinen Kohlenwasserstoffs) in flüssiger Form als thermostatisierenden Kälteüberträger im Kopf der Kolonne zu verwenden. Der eigentliche Kühlinsatz ist abnehmbar; das ist konstruktionstechnisch ein großer Vorteil. Im Betriebe wird der Kühlinsatz durch eine Motorradschlauch-Manschette mit der Kolonne luftdicht verbunden; hierdurch wird die Einstellung eines bestimmten Dampfdruckes für das Puffergas und damit eine Variation der Destillationstemperatur innerhalb enger Grenzen möglich. Selbstverständlich darf das Puffergas nicht bei der Temperatur des Kühlmittels erstarren, da es sonst zu Verstopfungen im Kopf der Kolonne kommt.

Abb. 6



⁸⁾ Nat. Petrol. News 29, 125 (1937) A. P. 2047444. — L. B. Bragg: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11, 283 (1939). — Chem. Fabrik 12, 516 (1939).

⁹⁾ Lésesne u. Lochte: Ind. Eng. Chem., analyt. Edit. 10, 450 (1938). — Maiz u. Willingham: Baltimore, Tagung der A.C.S., Petrol. Division »Abstracts« S. 11.

¹⁰⁾ Beiheft Nr. 33 zur Angew. Chem. 1939, S. 20. — Angew. Chem. 52, 539 (1939).

¹¹⁾ Übrigens ohne unsere Kenntnis bereits vor uns von der Linde-Gesellschaft empfohlener Gedanke. Vgl. Klemenc: Reindarstellung von Gasen, Leipzig 1938, S. 66.

Trotz aller Verbesserungen, die die reine Destillation in den letzten Jahren aufzuweisen¹²⁾ hat, glauben wir, daß für eine Feintrennung die Adsorptions- und Desorptionsverfahren in Zukunft eine besondere Bedeutung erlangen werden. Denn die Kräfte, die hierbei im Spiele sind, sind noch viel spezifischer als die, die sich im Dampfdruck der Kohlenwasserstoffe auswirken. Der Gedanke, die Adsorptionen zur Feintrennung zu verwenden, ist mir erstmalig während meiner Danziger Assistentenzeit von Prof. v. Wartenberg 1929 nahegelegt worden. Eine Trennung durch Desorption habe ich im Lindschen Laboratorium in Amerika 1931 versucht. Beide Versuche mißlangen völlig, weil die uns zur Verfügung stehenden Aktivkohlen ihre Aktivität von Versuch zu Versuch änderten und überdies nicht in gleichbleibender Beschaffenheit zu beziehen waren. Wir haben dann die Adsorption und Desorption beiseite gelassen, bis die ausgezeichnete Arbeit von Dr. Peters¹³⁾ erschien. Richtungweisende Arbeiten sind gerade in jüngster Zeit von den Laboratorien von Prof. Eucken¹⁴⁾, Harteck¹⁵⁾ und Ferber¹⁶⁾ veröffentlicht worden. Hierbei wird entweder der Adsorption oder Desorption der Vorzug gegeben. Infolge der Ungunst äußerer Umstände können wir leider zur Zeit noch nicht über definitive Ergebnisse berichten. Unsere Absichten gehen allerdings nicht in der einen oder der anderen Richtung, sondern wir hoffen, durch gleichzeitige Adsorption und Desorption eine Art chromatographischen Verfahrens entwickeln zu können. Eine wenig beachtete Arbeit von Henjas¹⁷⁾ bringt bereits Ansätze in dieser Richtung. Ich hoffe, daß die Debatte Gelegenheit geben wird, hierüber wie über manche weitere Einzelheit, auf die ich in diesem kurzen Referat nicht eingehen kann, noch ausführlicher zu berichten.

Aus Gründen der Vollständigkeit sei betont, daß wir uns auch mit der analytischen Trennung der Benzin- und Schmierölkohlenwasserstoffe befaßt haben; doch kann über diese Dinge hier nicht berichtet werden.

Wenn ich zum Schluß meines Vortrages noch einer Überzeugung Ausdruck geben darf, so scheint es mir, als ob den Möglichkeiten der Kombination zweier oder mehrerer physikalischer Effekte zwecks Durchführung einer Feintrennung bisher viel zu wenig Beachtung geschenkt worden ist. Ähnlich wie Prof. Clusius in seinem Trennrohr durch die Kombination zweier physikalischer Effekte eine ungeahnte Trennwirkung erreichen konnte, sollten sich auch andere physikalische Vorgänge in gleicher Weise koppeln lassen: Adsorption und Desorption, Diffusion und Destillation, Flüchtigkeit und Zentrifugalwirkung und die Löslichkeit mit selektiven Lösungsmitteln bieten so viele verschiedene Möglichkeiten der Interkombination, daß es erstaunlich ist, wie wenig bisher an einer Potenzierung von Trennwirkungen auf diesem Wege gedacht worden ist. Ich hoffe, mit diesen Hinweisen nicht nur einen kurzen Abriß über unsere Arbeiten, sondern auch einige Anregungen gegeben zu haben.

¹²⁾ Vgl. z. B. einige Angaben in Chem. Fabrik 13, 75 u. 77 (1940).

¹³⁾ Peters u. Lohmar: Angew. Chem., Beiheft Nr. 25 (1937).

¹⁴⁾ L. Küchler u. Weller: Mikrochem. 26, 44 (1939).

¹⁵⁾ Harteck u. Edse: Z. physik. Chem. A 182, 220 (1938). Angew. Chem. 52, 32 (1939).

¹⁶⁾ Angew. Chem. 53, 31 (1940).

¹⁷⁾ Öl und Kohle 14, 1079 (1938).