

Reindarstellung und Trennung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der Desorption.

Prof. Dr. P. Harteck,
Universität Hamburg.

Meine beiden Vorredner haben soeben allgemeinere Gesichtspunkte entwickelt, welche die Anwendung von Adsorptionsmitteln für die Trennung von Kohlenwasserstoffen betreffen. Ich selbst möchte noch das Verdienst meines Vorredners, des Herrn Dr. Peters, unterstreichen, welcher als erster erfolgreich mit Hilfe von Adsorptionskohle homologe Kohlenwasserstoffe trennte.

Wir hatten die Desorptionsanalyse in Hamburg aufgegriffen, um womöglich mit ihrer Hilfe Isotopengemische zu trennen. Es kam uns daher natürlich nicht so sehr darauf an, eine einfache Arbeitsweise zu entwickeln, sondern eine solche mit möglichst hohem Wirkungsgrad. Der Lauf der Ereignisse hat es dann mit sich gebracht, daß wir diese Methode zur Trennung von Kohlenwasserstoffen benutzten. Die Trennung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe führte Herr-Dr. Edse aus. Mit der Trennung der Kohlenwasserstoffe von der Flüchtigkeit des Hexans aufwärts ist zur Zeit Herr Dipl.-Chem. Suhr beschäftigt.

Die Arbeitsweise bei der Trennung von Kohlenwasserstoffen bestand darin, daß etwa auf je 1 g Silicagel 0,1 g Kohlenwasserstoffe adsorbiert wurden. Hierauf wird das mit dem Kohlenwasserstoffgemisch beladene Silicagel auf eine solche Temperatur gebracht, daß der Partialdruck des Kohlenwasserstoffes weniger als 0,1 mm beträgt. Pumpt man unter diesen Umständen die Kohlenwasserstoffe ab bzw. friert man sie in einer Falle mit flüssiger Luft aus, so werden die Kohlenwasserstoffe mit einer erstaunlich hohen Trennschärfe der Reihe nach abgegeben. Diese Methode hatten wir zunächst auch mehr als Mikromethode ausgearbeitet. Wir überzeugten uns jedoch bald, daß eher das Bedürfnis dafür besteht, größere Mengen zu trennen, und wir arbeiteten daher mit Silicagelmengen zwischen 50 g und einigen 100 g.

Nach unserer Ansicht ist für viele Zwecke dem Silicagel gegenüber der Adsorptionskohle bei weitem der Vorzug zu geben. Wie schon Herr Peters erwähnte, kann man keine größeren Gefäße mit Adsorptionskohle beschicken, ohne daß bei Ad- bzw. Desorption in den äußeren und tieferen Schichten der Kohle beträchtliche Temperaturunterschiede auftreten, was natürlich zu einer Verschlechterung der Trennung führen muß. Das Silicagel hat eine so gute Wärmeleitfähigkeit in sich, daß Rohre mit einigen Zentimeter Durchmesser unbedenklich damit gefüllt werden können. Damit hängt zusammen, daß beim Silicagel sich der Gleichgewichtsdruck schneller einstellt.

Ferner kommt noch eine weitere, sehr günstige Eigenschaft des Silicagels hinzu. Es besitzen zwar praktisch alle Adsorber Stellen mit höherer und geringerer Adsorptionskraft. Die Adsorptionskräfte des Silicagels sind anscheinend jedoch homogener Natur, während die der Adsorptionskohle es nicht sind, wie z. B. schon Messungen im Zusammenhang mit paramagnetischen Eigenschaften zeigen. Die praktische Auswirkung ist nun die, daß Silicagel z. B. Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen bedeutend stärker adsorbiert und überhaupt für Konstitutionsunterschiede spezifischer reagiert, während dies bei der Adsorptionskohle nicht in dem Ausmaße der Fall zu sein scheint.

Wir untersuchten unter anderem folgende Silicagelarten auf ihr Trennvermögen.

- Silicagel Nr. 1 Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte A
- » Nr. 2 Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal, Sorte E, engporig
- » Nr. 5 I. G. Farbenindustrie, Sorte B
- » Nr. 8 Adsorptionskohle, Supersorbon IV Lurgi.

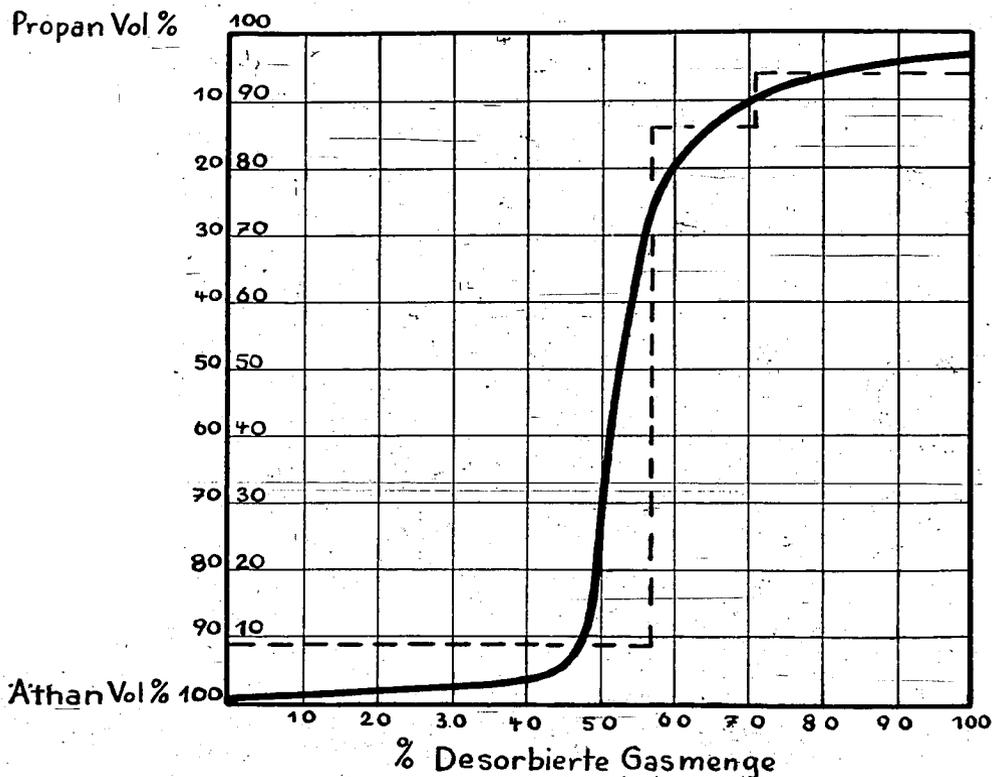
Das Ergebnis war, daß größenordnungsmäßig alle untersuchten Silicagele eine spezifisch bessere Trennwirkung als die Adsorptionskohle ergeben. Die Adsorptionskohle ist jedoch bisweilen bei der Trennung einer homologen Reihe wirksamer, also z. B. bei der Trennung von Aethan-Propan-Gemischen.

Nach unserer Erfahrung wendet man jedoch dann am zweckmäßigsten eine Desorptionsanalyse an, insbesondere, wenn es sich um die Aufarbeitung größerer Substanzmengen handelt, wenn man zunächst mit einer Kolonne die Substanz in Gemische mit engerem Siedeintervall unterteilt hat.

Durch Testversuche hatten wir festgestellt, daß bei etwa gleichem Siedepunkt die Festigkeit mit der die Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden, von der Konstitution im folgenden Sinne abhängig ist. Es werden am stärksten die Aromaten gebunden, dann folgen die unverzweigten Paraffine, dann die verzweigten Paraffine und am leichtesten lassen sich die Naphthene desorbieren. Die Identifizierung der Desorbate bestand darin, daß wir die Sättigungsdrucke der einzelnen Desorptionsfraktionen bei 0° C sehr genau bestimmten. Zu diesem Zweck wurde ein verkürztes Quecksilbermanometer von 2,5 cm Durchmesser gebraucht, welches mit einem Präzisionskathetometer auf einige tausendstel Millimeter abgelesen werden konnte.

Wir waren daher in der Lage festzustellen, was für Stoffe wir vor uns hatten, sobald wir die Möglichkeit hatten, uns die entsprechenden Vergleichssubstanzen zu verschaffen.

Fig. 1



1. 50% Aethan — 50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1g Silicagel
3. Desorptionstemp. —109° bis +20°

4. Zeitdauer der Desorption: 10 Stunden
5. Silicagel Nr. 1
6. Kölbchen

Die praktische Unmöglichkeit, die diversen Kohlenwasserstoffe zu erhalten, verhinderte bisweilen die sichere Identifizierung derartiger Stoffe.

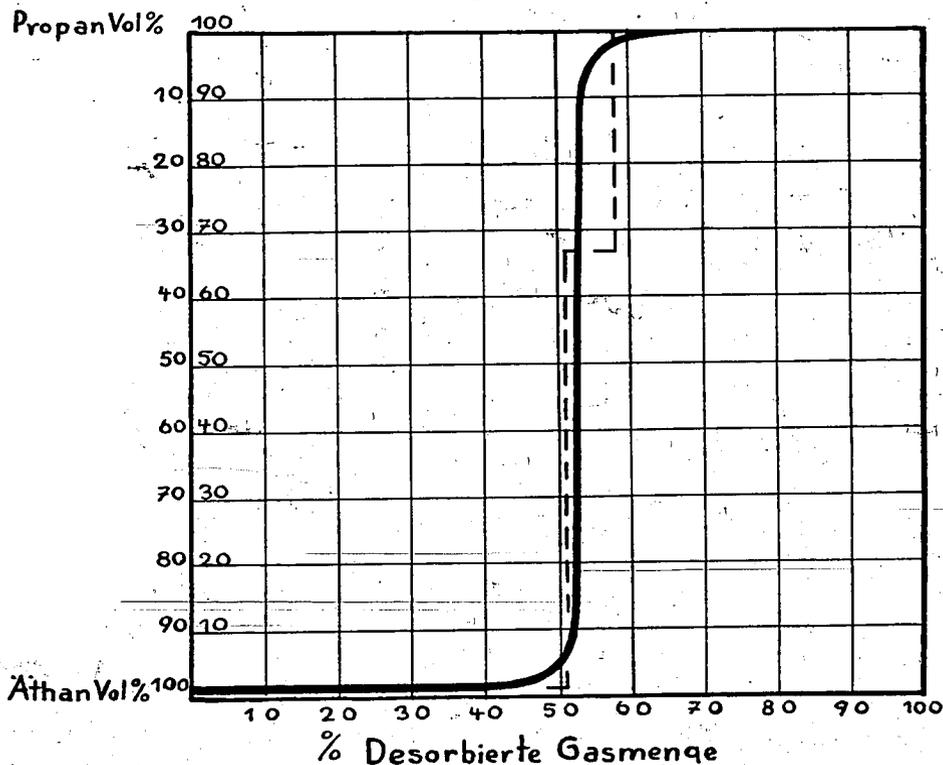
Durch stichweise Verbrennungen überzeugten wir uns von der Richtigkeit unserer Analyse. Die Identifizierung durch den Sättigungsdruck läßt sich für alle die Stoffe bequem anwenden, welche bei 0° C einen Sättigungsdruck zwischen 1 mm und 200 mm besitzen.

Bei noch flüchtigeren Stoffen wird dann zweckmäßigerweise die Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode verwendet (vgl. R. Edse und Prof. Dr. P. Harteck, *Angew. Chem.* 52, 32 [1939]).

Im folgenden gestatte ich mir eine Reihe von Versuchsergebnissen zu diskutieren (in meinem Vortrag konnte ich die Abbildungen nicht alle zeigen, da kein Epidiaskop zur Verfügung stand).

In Fig. 1¹⁾ und 2 sieht man die Trennwirkung, welche erzielt wird, wenn man eine 50%ige Aethan-Propan-Mischung der Desorptionsanalyse unterwirft. Bei Fig. 1 wurde Silicagel verwendet, bei Fig. 2 Adsorptionskohle. Man sieht, daß die Adsorptionskohle in diesem Falle wirksamer ist. Allerdings sind die beiden Versuche nicht unmittelbar

Fig. 2



1. 50% Aethan — 50% Propan-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1g Kohle
3. Desorptionstemp. —65° bis +100°
4. Zeitdauer der Desorption: 24 Stunden
5. Aktivkohle Nr. 8
6. U-Rohr

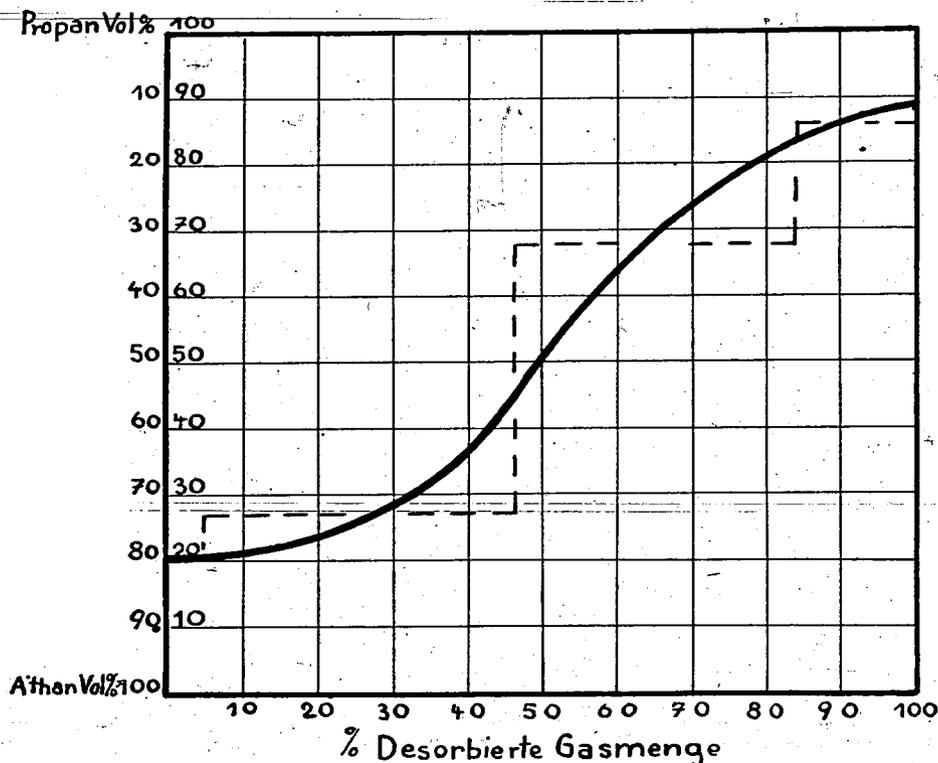
¹⁾ Aus den Meßergebnissen der desorbierten Gasproben, welche mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode gemessen wurden, wurden die Kurven so gewonnen, daß die Zusammensetzung der abgepumpten Gasmengen treppenförmig in die Diagramme eingetragen wurden. Die Kurven für die Trennwirkung wurden so gezogen, daß über und unter den Treppenstufen von der Kurve gleiche Flächen abgetrennt wurden.

miteinander zu vergleichen, da das Silicagel sich in einem Kölbchen und die Aktivkohle sich in einem U-Rohr befand. Im letzten Fall tritt eine Kolonnenwirkung ein, welche das Resultat verbessert.

Bei allen Desorptionsanalysen tritt ein störender Nebeneffekt auf. Die starke Trennwirkung der Desorptionsmittel wird zum Teil dadurch bewirkt, daß gerade die Stellen des Adsorbers, welche stärkere van der Waalsche Kräfte ausüben, sich mit denjenigen Molekülen beladen, die auch ihrerseits stärkere Kräfte ausüben. Dies hat aber zur Voraussetzung, daß an der Oberfläche des Adsorbers die Moleküle beweglich sind. Ist dies jedoch innerhalb der Versuchszeit nicht der Fall und werden z. B. leichter desorbierbare Moleküle von stärkst bindenden Stellen des Adsorbers bis ans Ende der Desorption festgehalten, so muß mit zunehmender Desorption die effektive Trennwirkung des Adsorbers nachlassen. Diesen Effekt konnte Herr Dr. Groth in unserem Institut mit Hilfe von getrennten Xenonisotopen einwandfrei feststellen. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Desorptionen so zu leiten, daß dieser Nebeneffekt möglichst wenig stört.

Der nämliche Effekt der irreversiblen Bindung bewirkt auch ferner, daß es nicht gleichgültig ist, ob man eine Mischung adsorbiert oder die reinen Komponenten in verschiedener Reihenfolge. Es ist offenbar sehr ungünstig (siehe Fig. 3), wenn man zuerst den leichter

Fig. 3



1. Zuerst 50% Äthan adsorbiert dann 50% Propan adsorbiert
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1g Silicagel
3. Desorptiontemp. -115° bis +60°

4. Zeitdauer der Desorption: 24 Stunden
5. Silicagel Nr. 5
6. Kölbchen

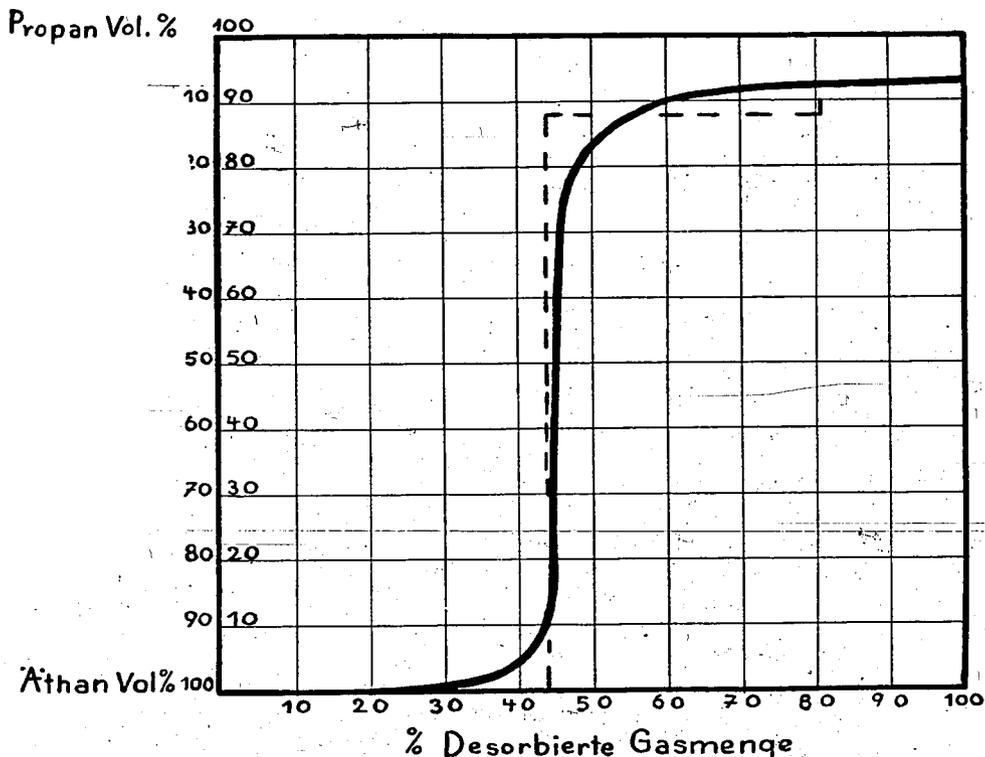
desorbierbaren Stoff adsorbiert (Aethan) und dann den schwerer desorbierbaren Stoff (Propan), da ja dann das Aethan in der Lage ist, alle stärkst bindenden Stellen irreversibel zu belegen. Die umgekehrte Reihenfolge muß natürlich ein günstigeres Ergebnis zeigen (vgl. Fig. 4).

In Fig. 5 und 6 sieht man die Trennwirkung für Aethan-Aethylen- und Propan-Propylen-Mischungen. In diesem Falle ist das Silicagel größenordnungsmäßig der Adsorptionskohle überlegen. Kurven mit Adsorptionskohle wurden daher gar nicht angegeben. Wie anderweitige Versuche gezeigt hatten, ist für den verschiedenartigen Kurvenverlauf in Fig. 5 und 6 nicht das adsorbierte Stoffpaar, sondern das verschiedene Silicagel verantwortlich zu machen.

Ich möchte besonders bei Fig. 5 darauf hinweisen, daß trotz der außerordentlichen guten Trennwirkung zu Beginn, gegen Ende der Effekt der irreversiblen Bindung sich störend bemerkbar macht.

Bei der Trennung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe war Belegung mit Molekülen relativ gering im Vergleich mit den nunmehr zu besprechenden Benzinbestandteilen, wo die Belegung bei noch guter Trennwirkung 10 Gew. % betragen darf.

Fig. 4



1. Zuerst 50% Propan adsorbiert dann 50% Aethan adsorbiert
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1g Silicagel
3. Desorptionstemp. -120° bis +20°

4. Zeitdauer der Desorption: 24 Stunden
5. Silicagel Nr. 5
6. U-Rohr

Zunächst war die Tatsache für uns verwunderlich, daß die Trennwirkung für die schwereren Kohlenwasserstoffe praktisch ebenso gut ist, wie bei den leichteren, stellenweise sogar noch besser. Die Trennwirkung bei einem Gemisch von Cyclohexan und Benzol ist mindestens ebenso groß, wie z. B. bei einer Propan-Propylen-Mischung.

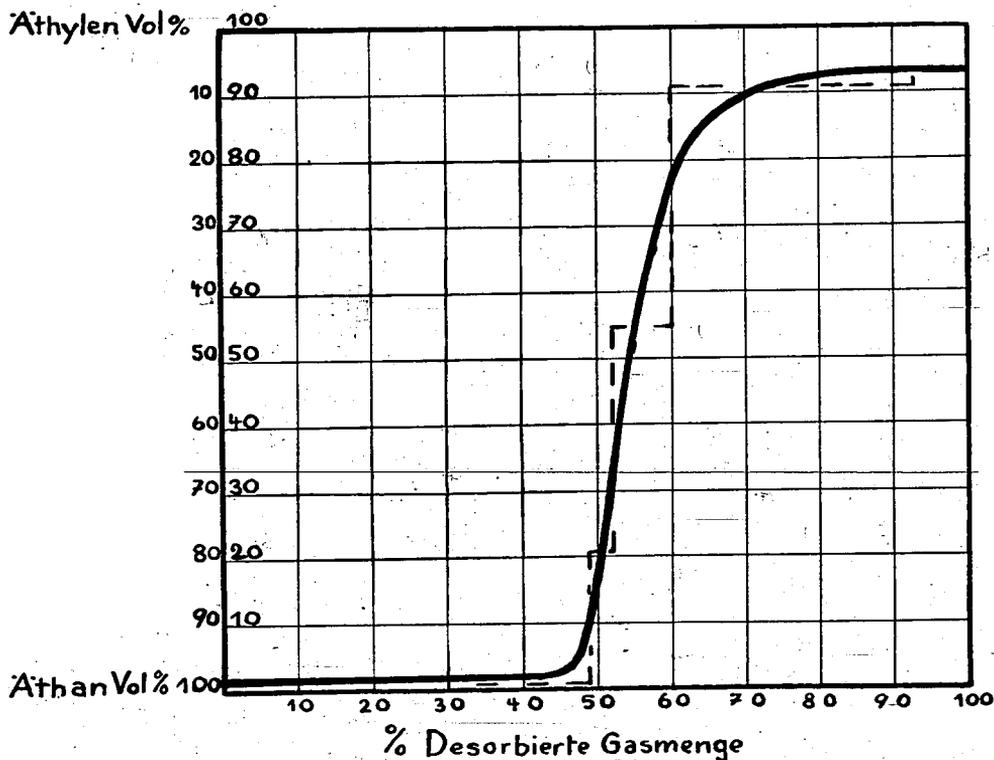
Bei Hexan-Cyclohexan-, Toluol-n-Octan- oder Toluol-Mischungen ist die Spezifität in der Adsorption so groß, daß Cyclohexan (Kp. 80°) vor dem Hexan (Kp: 69°) und das n-Octan (Kp. 126°) vor dem Toluol (Kp. 111°) desorbiert.

Wir untersuchten ferner ein Benzin, dessen Zusammensetzung uns völlig unbekannt war. Wir zerlegten es zunächst durch Destillation in Fraktionen mit Siedeeintervallen von etwa 10° und unterwarfen die einzelnen Fraktionen einer Desorptionsanalyse. Wir waren in der Lage, reproduzierbar den Toluol-Benzol-Methylcyclopentan-Gehalt auf Bruchteile von Prozenten anzugeben, wiewohl insbesondere beim Toluol eine Anzahl weiterer Komponenten mit praktisch gleichem Siedepunkt vorhanden war.

Bis jetzt haben wir noch keine Kohlenwasserstoffmischung kennen gelernt, die wir nicht mit Hilfe unseres Trennverfahrens hätten auseinanderlegen können.

Ich wäre jedoch denjenigen Herren zu großem Dank verpflichtet, die mir eine Mischung oder reine Isomere von Kohlenwasserstoffen mit etwa gleichem Siedepunkt zur Verfügung stellen könnten.

Fig. 5



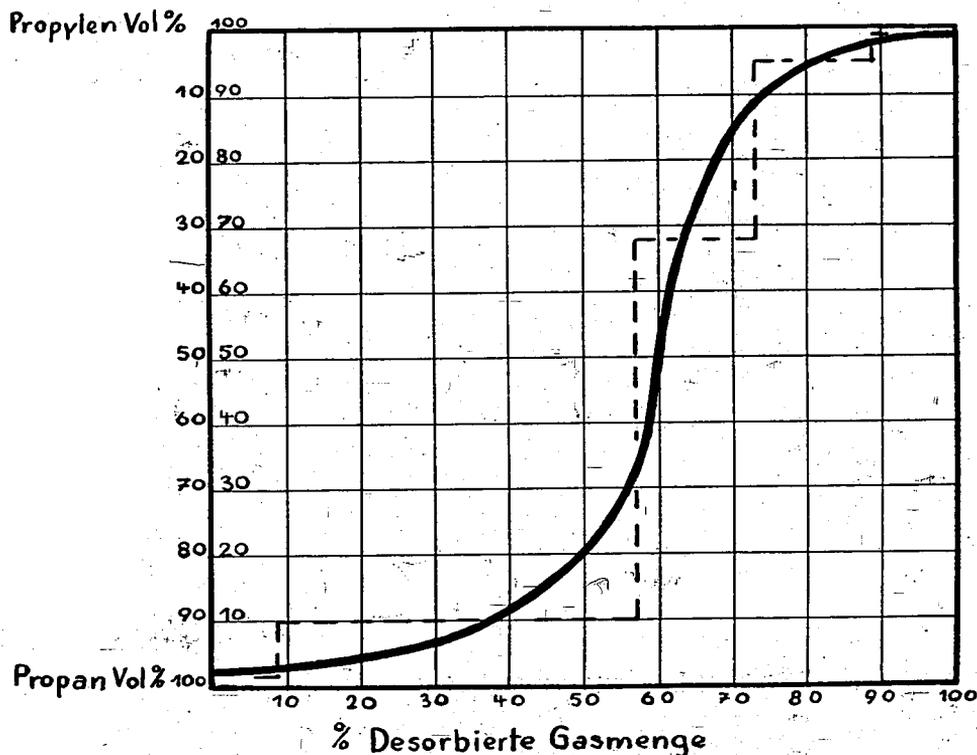
1. 50% Aethan — 50% Aethylen-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1g Silicagel
3. Desorptiontemp. —115° bis +18°
4. Zeitdauer der Desorption: 5 Stunden
5. Silicagel Nr. 1
6. Kölbchen

Für die Anwendung des Desorptionsverfahrens in großem Maßstabe sehe ich keine prinzipiellen Schwierigkeiten, insbesondere, da die Trennung von Benzinbestandteilen, die bei rund 100° sieden, gerade günstig bei Zimmertemperatur oder etwas darüber erfolgt. Es wird daher nur Energieaufwand für das Abpumpen erforderlich sein, während bei einer Destillierkolonne von ähnlicher Trennwirkung mehr als die 12fache Verdampfungswärme aufgewendet werden muß.

Die einzige Schwierigkeit für die Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der Desorption in einem Arbeitsgang sehe ich in der teilweisen irreversiblen Bindung der leichter desorbierbaren Moleküle. Man müßte daran denken, die Desorption so zu leiten, daß alle irreversibel gebundenen Moleküle durch Temperaturerhöhung desorbiert werden und nur über den Adsorber streichen, bei dem die stärkst bindenden Stellen von der stärker adsorbierenden Komponente schon belegt sind.

Das kann man entweder so erreichen, daß von Haus aus der eine Teil des Silicagels auf bedeutend höheren Temperaturen gehalten wird, dieser Teil auf die entsprechende Temperatur heruntergebracht wird und umgekehrt der Teil des Silicagels, der zunächst auf der Desorptionstemperatur war, hochgeheizt wird (siehe Fig. 7).

Fig. 6



1. 50% Propan — 50% Propylen-Mischung
2. 3 cm³ Gasbeladung auf 1g Silicagel
3. Desorptionstemp. —95° bis +20°
4. Zeitdauer der Desorption: 16 Stunden
5. Silicagel Nr. 2
6. Kölbchen

Natürlich kommt man zu demselben Ergebnis, wenn man das Silicagel entsprechend bewegt. Allerdings müßte es dann in durchlöchernten (Metall-)Kapseln mechanisch geschützt werden.

Fig. 7

