

Dr. Feinert
Oberhausen-Holten, den 20. Nov. 1936

000142

Bestimmung der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe.

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Polymerisation von Naphthalin und Fischer-Naphthalin wurde auch die Frage der Analyse der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe untersucht. Die bisher bekannten Trennungsmethoden beruhen sämtlich auf fraktionierter Destillation bzw. Kondensation oder Absorption mittels A-Kohle und selektiver Absorption. Die haben verschiedene Nachteile z.T. erfordern sie recht kostspielige Apparaturen und die Dauer einer Einzelanalyse ist sehr groß.

Wir untersuchten die Frage, ob es nicht möglich ist, die Trennung im Gang der normalen Gasanalyse durchzuführen. Die Auftrennung von C_3 und C_4 mittels A-Kohle war mit einfachen Mitteln wegen mangelhafter Selektivität nicht durchführbar. Bei Untersuchung flüssiger Absorptionsmittel, von denen bekannt ist, daß sie im Gang der Gasanalyse durch Aufnahme höherer Paraffinkohlenwasserstoffe zu Kohlern Veranlassung geben, z.B. Silber-sulfat-Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, mit Silber-sulfat aktivierte rauchende Schwefelsäure u.a., die sämtlich Propan und Buten nur ungenügend absorbierten, fanden wir in einem zur Bestimmung vorgeschlagenen Absorptionsmittel, einer Aufschlammung von Jodpentoxyd in rauchender Schwefelsäure, ein Mittel, Propan- und Buten schnell und vollständig aus Gasen zu entfernen.

Nach Dittrich (Z.f. angew. Chem. 43(1930) 170) ist bekannt, daß C_3 in Anwesenheit höherer Paraffinkohlenwasserstoffe nicht mittels J_2O_5 -rauchender Schwefelsäure bestimmt werden kann, da Buten, Propan und in kleinem Umfange auch Athan absorbiert werden. Im Verlaufe unserer Untersuchungen erschien eine weitere Arbeit von Dittrich (Brennstoffchemie 17 (1936) 245) über gasanalytische Methoden, in der ausdrücklich angegeben ist, daß J_2O_5 -rauchende Schwefelsäure nicht zur Bestimmung der Paraffine benutzt werden könnte, da die Absorption bis zum Endpunkt zu lange Zeit erforderte. Wir stellten demgegenüber fest, daß es durch geeignete Wahl der J_2O_5 - und SO_3 -Konz., möglich ist, so zu arbeiten, daß Buten und Propan in verhältnismäßig kurzer Zeit absorbiert werden, während man für Athan durch Konstanthaltung

der Absorptionsdauer zu einem konstanten Absorptionsfaktor kommt. Man kann daher, wie bei der Propylen-Äthylen-Trennung mittels konz. Schwefelsäure auf den Anfangspunkt der Absorption extrapolieren und die absorbierte Äthylmenge graphisch oder rechnerisch ermitteln. Bei der anschließenden Verbrennung findet man die Hauptmenge des Äthan und das gesamte Methan, das ebenso wie Wasserstoff von Jodpentoxyd rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen wird. An einem Beispiel wird weiter unten der genaue Gang der Analyse dargelegt.

Infolge der Viskosität der Lösung ist es nicht möglich mit dem normalen Pipetten zu arbeiten, da die Gase nicht mehr durch die engen Öffnungen und Kapillaren durchgepreßt werden können. Wir haben daher, wie auch für die CO_2 -Bestimmung vorgeschlagen, mit Glasperlen gefüllte Pipetten angewandt, die wir in der in Fig. 1 dargestellten Form benutzen. 1 ist ein Ablaufhahn, damit die Lösung nach Beendigung der Analysen abgelassen werden kann, da sie bei langsamen Stehen in der Pipette der Misstand herausstellt, daß das Jodpentoxyd sich so fest an die Glasperlen anlagert, daß die Lösung nicht mehr bewegt werden kann. 2 ist der Einfüllstutzen für die Glasperlen. Es ist unbedingt erforderlich, daß die Glasperlen den gesamten Raum der Pipette anfüllen, da die Absorption nur bei Berührung mit festem J_2O_5 mit genügender Schnelligkeit abläuft. Beim Einfüllen der Glasperlen muß daher konsequent darauf geachtet werden, daß die Glasperlen die dichteste Lagerung erhalten, damit sie nicht nachträglich nach auswärts rutschen können.

Für die Durchführung der Analyse hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Gemenge in die Pipette hineinzudrücken, zwei Minuten in Berührung mit der Flüssigkeit zu halten und dann wieder herauszuleiten. Anschließend zweimaliger Durchgang durch Kalilauge zur Absorption von CO_2 -Dämpfen. Die Jodpentoxyd-Aufschlammung hat folgende Konzentration: 10 g J_2O_5 auf 250 g 2,5 - 3 fache rauchende Schwefelsäure.

Wir haben auch höhere Konzentrationen an rauchender Schwefelsäure untersucht, fanden dabei aber, daß vermutlich durch aktivierte Absorption, Äthan nicht gleichmäßig absorbiert wird, sondern bei der Anfangsaufnahme von Propan und Butan ebenfalls in größerem Umfange aufgenommen wird, als sich später bei dem konstanten Faktor ergibt. Dadurch findet man stets zu viel Propan und Butan und entsprechend weniger Äthan. Diese Schwierigkeit trat bei der

angegebenen Konzentration nicht mehr auf. Die Jodpentoxydmenge wurde so gewählt, daß die Viskosität der Lösung nicht zu hoch wird. Zur Herstellung werden 10 g feingepulvertes Jodpentoxyd mit 125 g 2,5 %iger rauchender Schwefelsäure (pro 100 g : 46 g 96 %ige H_2SO_4 , 54 g 20 %ige rauchende H_2SO_4) in einer Reibschale gut verrieben, dann der Rest der Säure zugegeben und 1 Stunde gut geschüttelt.

In Tabelle 1 und 2 sind die mit der ^{neue} geklärten Lösung erhaltenen Resultate zusammengestellt. Bei Mischungen der drei Bestandteile Propan, Ethan, Methan wird die Trennung in einem Analysengang erreicht. Die Übereinstimmung zwischen angegebenen und gefundenen Mengen ist gut. Enthält das Gas noch Butan, so muß in einer zweiten Analyse die C-Zahl der Mischung ermittelt werden, damit auch Propan und Butan getrennt werden können. Wie man sieht, ist die Bereinigung bei den Vierer-Gemischen noch nicht so gut, wie bei den Dreier-Gemischen, doch sollen darüber noch einige ~~Versuche~~ ^{Versuche} ausgeführt werden. Die Genauigkeit läßt sich steigern, wenn an Stelle der C-Zahl die mit der Gaswaage bestimmte Dichte tritt, die wesentlich genauer als die C-Zahl ermittelt werden kann. Bei der Benutzung der C-Zahl muß der Korrekturfaktor beachtet werden, ~~da~~ ^{der} sich aus der verschiedenen Größe der Volumina von Kohlensäure und Butan, Propan usw ergibt. D. B. entspricht eine

gefundene C-Zahl	1	einer wahren C-Zahl	1,01
"	2	"	1,982
"	3	"	2,939
"	4	"	3,904

ber die bei den Versuchen verwendeten Eichgase ist folgendes zu sagen:

Die Gase Methan, Propan und Butan lagen in Stahlflaschen vor, während Ethan aus dem Betriebe ^{aus dem Betriebe} ~~des Betriebes~~ ^{der Concordia} ~~der Concordia~~ ^{der Concordia} - Methan enthielt 99 % CH_4 ; höhere H_2 -Stoffe waren nicht vorhanden; das ~~Ethan~~ ^{Ethan} enthielt ca 3-4 % Propan und 7-8 % Propylen + Ethylen. Der Hauptteil der Olefine wurde mit Silbersulfatschwefelsäure herausgewaschen und der Rest verflüssigt. Zur Analyse wurden nur die von -95 bis ca -85° übergehenden Anteile verwendet, so daß das Propan restlos entfernt war; dagegen enthielt das ~~Ethan~~ ^{Ethan} immer noch etwa 7-8 % Methan. Propan und Butan wurden direkt verwendet; die Analysen der Flüssigkeiten ergaben:

Propan

Verbrennung: 99,2 % C_nH_{2n+2}

C-Zahl gefunden: 2,985

" korr. 2,925

Analyse mit J_2O_5 - rauch. H_2SO_4

C_3H_8 96,0 %

C_2H_6 2,7 %

CH_4 0,5 %

konst. Faktor: 0,0

C-Zahl aus Analyse 2,940

Differenz : 0,015

Butan

Verbrennung: 99,2 % C_nH_{2n+2}

C-Zahl gefunden: 3,938

" korr. 3,850

Analyse mit J_2O_5 - rauch. H_2SO_4

	I	II
C_4H_{10}	85,8	86,0
C_3H_8	11,8	11,8
C_2H_6	0,2	0,4
CH_4	0,8	0,8
C-Zahl	3,855	3,848
Diff.	+0,005	-0,002

Die einzelnen Gase wurden in verschiedenen Mengen zusammengemischt und analysiert. Bei der Analyse eines unbekanntes Gasgemisches ist folgendermaßen zu verfahren: Das Gas wird normal analysiert und die C-Zahl bestimmt. Man findet beispielsweise 65 % gesättigte Kohlenstoffe mit korr. C-Zahl 2,755. In der zweiten Probe wird bis 00 normal analysiert, dann in die $J_2O_5-H_2SO_4$ -Lösung eingeleitet, bevor H_2 verbrannt wird. Man findet nach 20 Absorptionen (je 2 Min.) , daß 35 Volumteile in der Lösung aufgenommen werden sind bei einem konst. Faktor von 0,15 (5 x gefunden), d.h. es sind 20 x 0,15 = 3 Vol. Teile Methan absorbiert worden. Der Rest wird über Kupferoxyd verbrannt und H_2 und die gesättigten Kohlenstoffe, die nur noch aus Methan und Ethan bestehen, bestimmt. Man findet eine C-Zahl (korr.) von 1,833 bei einer Verbrennung von 30 Vol. Teilen. In 30 Vol. Teilen sind also $0,833 \cdot 30 = 25,0$ Durchschrift

Vol Teile C_2H_6 enthalten und demnach 5,0 Vol Teile Methan. Insgesamt ergibt sich also.

Ges. C_nH_{2n+2}	65 cm ³	C-Zahl	2,755
davon Propan + Butan	52,0 cm ³	(35-3)	
Athan	28,0 "	(25+3)	
Methan	5,0 "		

65 cm ³ C_nH_{2n+2}	=	170,2 cm ³ CO_2
- 28 " C_2H_6	=	-56,0 " CO_2
- 5 " CH_4	=	- 5,0 " CO_2
<u>32 cm³</u>	=	<u>118,2</u>

Rest C-Zahl 3,69

d.h. Butan 22,1 cm³ (0,69x32)

Propan 9,9 "

Insgesamt ergibt sich also

65 cm ³ C_nH_{2n+2}	C-Zahl 2,755
davon Butan	22,1 cm ³
Propan	9,9 "
Athan	28,0 "
Methan	5,0 "

Enthält ein Gas weniger als 15 % Athan und Methan, ist es zweckmäßig, bei der Absorption in $J_2O_5 - H_2SO_4$ mit H_2 zu verdünnen. Der Verdünnungseffekt macht sich weniger bemerkbar als die Vergrößerung der aktiven Oberfläche.

Die vorliegenden Ergebnisse sind noch nicht endgültig und sollen noch ergänzt werden. Einerseits bedarf es dazu einiger Analysen mit Gasen von möglichst hoher Reinheit, damit die eingegebenen Mengen noch genauer angegeben werden können als es bisher möglich war, andererseits sind noch einige Fragen hinsichtlich der Haltbarkeit der Lösung, der Wiedergewinnung des Jodes und des gesamten Reaktionsmechanismus zu klären. Das Jodpentoxyd wird sehr rasch verbraucht und bei gealterten Lösungen ist die Absorptionsgeschwindigkeit unter Umständen wesentlich geringer. Es ist noch nicht ganz klar, ob sich die Alterung der Lösung ev. durch Zugabe von neuem J_2O_5 oder SO_3 vermeiden läßt und wie lange die Lösung brauchbar ist. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus ist noch zu klären, in welcher Weise Butan und Propan mit J_2O_5 reagieren; die Gase werden absorbiert, ohne daß die

äquivalente Menge CO_2 entsteht. Wahrscheinlich werden sie unter intermediärer Olefinbildung sulfuriert; als Oxydationsprodukt mußte dann Wasser entstehen und Jod zurückgebildet werden. Diese Frage ist für die Aufarbeitung der Lösung wichtig, da man wegen des Preises von Jod und Jodpentoxyd versuchen kann muß, aus den ausgebrauchten Lösungen das Jod wiederzugewinnen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, um die gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe im Gang der normalen Gasanalyse zu bestimmen. Eine Aufschlammung von C_2O_5 - in rauchender Schwefelsäure absorbiert Butan und Propan in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig, Athan wird so langsam aufgenommen, daß ein Absorptionsfaktor bestimmt werden kann, während Methan und Wasserstoff überhaupt nicht angegriffen werden.--

2 Anlagen.

Edr.:V.:

Tabolle 1

Analyse von Propan-Athen-Methan-Mischungen.

Analyse		1	2	3	4	5
C_3H_8	Einges. cm^3	26,8	9,6	67,2	85,0	48,0
	Gefund.	29,1	9,9	67,2	84,8	48,2
	Diff.	+ 0,3	+ 0,3	± 0	- 0,2	+ 0,2
C_2H_6	Einges.	55,0	69,9	25,2	11,3	37,4
	Gefund.	54,2	69,7	24,7	11,3	37,3
	Diff.	- 0,8	- 0,2	- 0,5	± 0	- 0,1
CH_4	Einges.	5,5	7,0	2,7	1,3	3,9
	Gefund.	5,0	6,8	3,1	1,1	3,5
	Diff.	- 0,5	- 0,2	+ 0,4	- 0,2	- 0,4
<i>g-Zahl</i>	Einges.	2,26	2,031	2,675	2,856	2,496
	Gefund.	2,27	2,034	2,670	2,861	2,503
	Diff.	+ 0,01	- 0,003	- 0,005	+ 0,005	+ 0,007
Konst. Faktor für C_2H_6		0,30	0,433	0,0	0,0	0,2
Zahl der Absorpt. bis zur Erreichung des konst. Faktore		7	4	10	18	11

Analyse von Ethen-, Propan-, Athan-, Methan-Mischungen.

Analyse		1	2	3
C_4H_{10}	Einges.	33,2	27,8	25,5
	Gefund.	32,1	29,7	23,6
	Diff.	- 1,1	+ 1,9	- 1,9
C_3H_8	Einges.	33,7	39,1	32,4
	Gefund.	34,8	36,5	34,9
	Diff.	+ 1,1	- 2,6	+ 2,5
C_2H_6	Einges.	25,6	25,6	8,8
	Gefund.	27,9	24,5	6,6
	Diff.	+ 2,3	- 1,1	- 2,2
CH_4	Einges.	3,3	3,3	31,2
	Gefund.	1,3	4,8	30,8
	Diff.	- 2,0	+ 1,5	- 0,4
<i>C-diff</i>	Einges.	3,015	2,952	2,531
	Gefund.	3,020	2,956	2,535
	Diff.	+ 0,005	+ 0,004	+ 0,004
Konst. Faktor für C_2H_6		0,175	0,15	0,0
Zahl der Absorpt. bis zur Erreichung des konst. Faktors		5	6	10

RauChemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

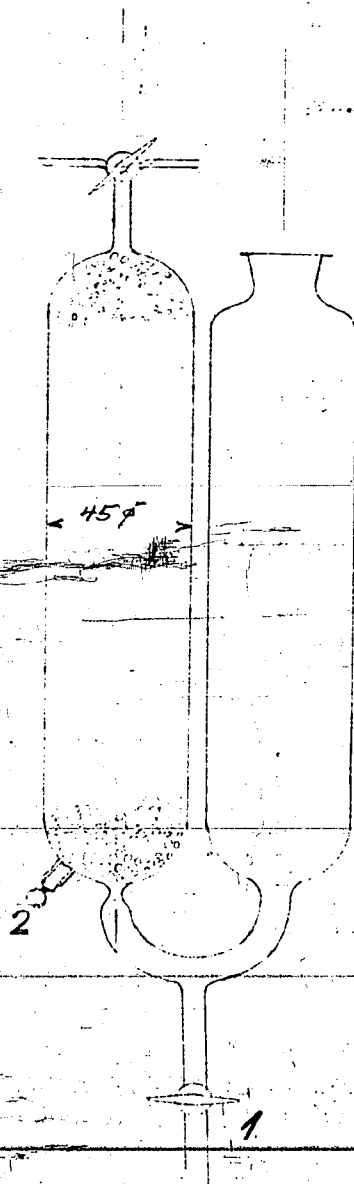
Absorptionspipette für Propan-Butan-
Absorption mittels 92,05 rauch. Schwefelsäure

Fig. 1
Modell 1:

Bemerkung:

000150

Zug bM
und
zurückziehen!



EINLAGE
№ 804

Datum	Nam
18.11.36	