

Analytisch-technische Untersuchungen

Analyse von Gasgemischen durch die Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode

Von R. EDSE und Prof. Dr. P. HARDECK

Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg

Eingeg. 7. Dezember 1938

Da wir uns mit Problemen des Zerfalls von Kohlenwasserstoffen beschäftigten, war es für uns eine notwendige Voraussetzung, ein Analysenverfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe man ein beliebiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen zunächst einmal bis zum Butan analysieren kann. Die Literatur über Analysenmethoden von Kohlenwasserstoffen ist sehr reichhaltig; den meisten Methoden haftet jedoch der Nachteil an, daß sie entweder nur für eine Mischung von 2—3 Komponenten anwendbar sind, oder aber daß bedeutende Substanzmengen — z. B. für die fraktionierte Destillation — gegeben sein müssen. Eine prinzipielle Verbesserung in dieser Richtung bedeuten die Arbeiten von K. Peters, welcher mit Hilfe der Desorption von Aktivkohle Gasgemische trennt und mit Hilfe der Gaswaage aus der Dichte auf die chemische Natur des Gases schließt. An 2 g Aktivkohle werden ungefähr 100 cm^3 Gas adsorbiert. Durch Verwendung geeigneter Kältebäder wird bewirkt, daß stoßweise die verschiedenen Gase abgegeben werden, die durch eine geeignete Analysenmethode identifiziert und gemessen werden können¹⁾.

Auf Grund unserer Institutserfahrung (Parawasserstoff) im Messen von Wärmeleitfähigkeiten lag es nahe, die Methode von Peters in dem Sinne auszubauen, daß an Stelle der Gaswaage eine Wärmeleitfähigkeitszelle (W. L. Z.) verwendet wird.

Die W. L. Z. arbeitet in der Weise (Pirani-Manometer), daß in einem Glasrohr ein Wollastondraht von etwa 4μ Dicke und 5 cm Länge möglichst in der Mitte gespannt ist. An einem kleinen Manometer kann man den Druck, welcher zweckmäßigerweise etwa 50 mm beträgt, auf $\frac{1}{10}$ mm genau ablesen. Eine genaue Druckeinstellung ist aus dem Grunde erforderlich, da bei Verwendung eines so dünnen Meßdrahtes die Wärmeleitfähigkeit unter unseren Versuchsbedingungen noch druckabhängig ist. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäß wird in einer Wheatstoneschen Brückenordnung geschaltet, und zwar so

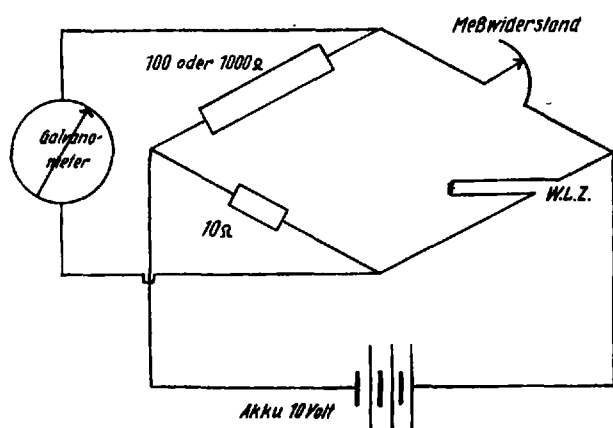


Abb. 1.

(s. Abb. 1), daß durch den Meßdraht und die eine Seite der Brücke 10 oder 100mal so viel Strom fließt wie durch die Vergleichswiderstände. Das Meßgefäß befindet sich in einem Dewar-Gefäß, gefüllt mit einer Mischung von reinem Eis und Wasser. Als Spannungsquelle wird eine sehr gute Akkumulatorbatterie von 10 V benutzt, welche zur Vermeidung von Temperaturschwankungen und damit verbundenen Spannungsänderungen in einer mit Schlackenwolle thermisch isolierten Kiste

¹⁾ Wegen der Einzelheiten vgl.: K. Peters u. W. Lohmar, diese Ztschr. 50, 40 [1937], sowie Beiheft 25.

steht. Fließt der Strom durch die Brückenordnung, so überhitzt sich der Meßdraht je nach der Zusammensetzung des Gases zwischen 50 und 150° , was natürlich eine Widerstandsänderung des Drahtes bewirkt, die man an der Brücke ablesen kann.

Es ist nicht schwer, eine Meßzelle von nur 15 cm^3 Inhalt (oder auch weniger) zu bauen. Das ergibt bei 50 mm Fülldruck 1 cm^3 Gas von normalen Bedingungen. Man sieht daraus, daß die Gasmenge, die für eine Messung nötig ist, etwa den 10. Teil derjenigen für eine Dichtemessung mit der Gaswaage beträgt. Dazu kommt, daß, wie sich im Verlauf der Arbeit zeigen wird, die Genauigkeit der Wärmeleitfähigkeitsanalyse die der Gaswaage übertrifft, und daß ferner keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen, wie z. B. Temperatur Konstanz im Raum, erforderlich sind, wie das bei der Gaswaage der Fall ist, da sich ja bei uns die temperaturempfindliche Meßanordnung im Dewar-Gefäß mit Eis-Wasser befindet.

Daß für die Analysenmethode mit der W. L. Z. um eine Größenordnung weniger Gas zur Analyse benötigt wird, bringt insofern einen weiteren Vorteil, als sich dann die Desorption an der Kohle genauer durchführen läßt. Bei der Desorption und Adsorption an der Kohle macht sich sehr unangenehm bemerkbar, daß — abgesehen von der kinetisch bedingten Adsorptionszeit — die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Aktivkohle eine verhältnismäßig lange Einstelldauer erfordert, und es ist klar, daß bei Verwendung einer 10fachen Kohlemenge die Einstelldauer entsprechend größer ist. Für gute Analyseergebnisse ist es jedoch wichtig (worauf Peters hingewiesen hat), daß das ganze Kohlesystem dieselbe Temperatur besitzt, und wir glauben, daß die Verwendung geringer Kohlemengen mit dafür verantwortlich ist, daß wir in einem Analysengang die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe bestimmen können, während Peters die ungesättigten durch Hydrieren in gesättigte überführen muß. Ferner ist unserer Ansicht nach von Vorteil, daß wir die Temperatur kontinuierlich ansteigen lassen, indem in das Kältebad (Äther-Kohlensäureschnee u. dgl.) ein Aluminiumrohr eintaucht, welches aus dem Dewar herausragt. Das bewirkt ein schnelles Erwärmen bei gleichmäßiger Temperatur des Kältebades. Die Versuchsdauer einer Desorptionsanalyse, welche Wasserstoff, Methan, Äthylen, Äthan, Propylen, Propan enthält, beträgt bei sorgfältigster Durchführung etwa 24 h. Die Apparatur kann sich selber überlassen werden, und man mißt, wenn eine genügende Gasmenge desorbiert ist. Eine so langsame Arbeitsweise ist nur erforderlich, wenn eine größere Anzahl verschiedener Gase vorhanden ist; handelt es sich jedoch z. B. nur um ein Methan-Äthan-Propan-Gemisch, so kann die Analyse in 1—2 h durchgeführt werden. Bei Verzicht auf größte Trennschärfe kann natürlich mit kürzeren Zeiten gearbeitet werden, und wenn man die qualitative Zusammensetzung des Gases kennt, können gewisse Temperaturintervalle durch geeignete Maßnahmen übersprungen werden.

Die Eichung der W. L. Z. wird empirisch vorgenommen, indem die reinen Gase durchgemessen werden. Um die letzte Genauigkeit herauszuholen, ist es zweckmäßig, während des Analysenganges ein oder das andere Mal ein reines Gas zu messen, um die Anordnung zu kontrollieren. Der Widerstand des Meßdrahtes wird immer nach einer Überhitzungsdauer von genau 1 min gemessen, und zwischen zwei Messungen wird

3 min gewartet. In der folgenden Tabelle sind die Widerstände des überhitzten Wollastondrahtes angegeben:

	Gesamtwiderstand Ω	Widerstand bei 0° Ω	Differenz Ω
H ₂	304,80	201,10	43,70
OH ₂	373,80	261,10	112,70
C ₂ H ₄	398,95	261,10	137,85
C ₂ H ₆	405,90	261,10	144,80
C ₃ H ₈	406,82	261,10	145,72
C ₃ H ₆	410,68	261,10	149,58

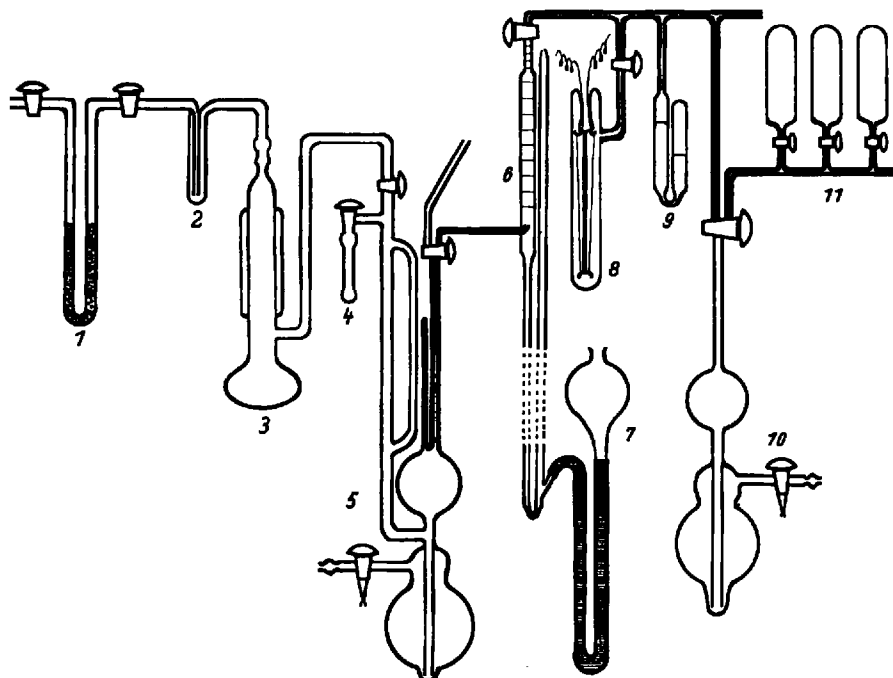


Abb. 2. Das Gasgemisch wird von der Kohle im U-Rohr (1) mit Hilfe der Hg-Pumpe (3) in die Töpler-Pumpe (5), welche gleichzeitig Drucke zu messen gestattet, gepumpt. Ausfrierbare Gase können in der Ausfrierfalle (2) bzw. (4) ausgefroren werden. Mit Hilfe der Hubpumpe (5) wird das Gas zur Volumenmessung in die Gasbürette (6) gedrückt und kann durch Heben der Niveaubirne (7) zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in die W. L. Z. (8) und darauf zur Aufbewahrung in die Gefäße (11) gebracht werden.

Die Meßgenauigkeit ist so groß, daß die hundertstel Ohm auf eine Einheit sicher angegeben werden können. Daraus kann man ohne weiteres entnehmen, daß schon sehr geringe Mengen einer der angegebenen Komponenten nicht entgehen können. Bei den Gasen, die bei nahe aneinanderliegenden Temperaturen desorbieren, wird kein scharfer Trennpunkt erreicht, sondern es desorbiert ein Gemisch aus 2 Gasen (Propan-Propylen). Die Zusammensetzung des Gases kann nur für angenäherte Messungen linear interpoliert werden. Für genaue Messungen muß mit Mischungen bekannter Zusammensetzung die Wärmeleitfähigkeit empirisch festgestellt werden.

Die Analysengenauigkeit liegt bei einem Methan-Äthan-Gemisch — dieses läßt sich gut messen — bei unter 0,1% und bei Propan-Propylen, das sich ziemlich schlecht messen läßt, je nach aufgewandter Mühe bei 0,1—1,0%. Im folgenden Diagramm ist das Analysenergebnis eines Gasgemisches von Wasserstoff, Methan, Äthylen, Äthan, Propylen und Propan graphisch dargestellt.

Wir haben auch Versuche mit Silicagel gemacht. Dieses hat unter anderem der Kohle gegenüber den Vorteil, daß die Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Silicagelkörner in sich selber offenbar viel besser ist, und daß sich daher der Gleichgewichtsdruck viel schneller einstellt. Ferner ist in manchen Fällen (z. B. Propan-Propylen) die Trennschärfe ganz bedeutend größer, so daß bei einer Gasmischung von 6,1 cm³ Propan und 5,3 cm³ Propylen bei Desorption die ersten 5,1 cm³ Gas aus absolut reinem Propan bestehen und die letzten 4,0 cm³ absolut reines Propylen sind. Es sei

darauf hingewiesen, daß von der Aktivkohle das Propylen leichter und das Propan schwerer desorbiert, während das Umgekehrte am Silicagel der Fall ist.

Die Wärmeleitfähigkeits-Meßmethode arbeitet so genau, daß sie auch Isotopenverschiebungen von wenigen Promillen nachzuweisen gestattet. Solche Versuche hat Dr. W. Groth in unserem Institut am Xenon ausgeführt (noch nicht veröffentlicht).

Die Desorption von Gasen steht noch in ihren Anfängen, und es besteht kein Zweifel, daß bei einigem Suchen sich für bestimmte binäre Gemische stark trennende Adsorber finden lassen, wie es z. B. das Silicagel für das Propan-Propylen-Gemisch ist.

Durch die Kombination der beiden Methoden läßt sich daher eine anderweitig kaum erreichbare Analysengenauigkeit erzielen. Eine weitere Annehmlichkeit bedeutet es, daß die Gase nicht wie bei einer Verbrennungsanalyse verlorengehen, sondern erhalten bleiben, und so die Analyse im Zweifelsfalle wiederholt werden kann.

Analysergebnis.				
	Gemessener Widerstand cm ³	Widerstand Ω	cm ³	cm ³
1. Fraktion	2,5	304,79	6,5 H ₂	0,4 C ₂ H ₄
2. Fraktion	4,0	304,80		
3. Fraktion	2,7	373,07		
4. Fraktion	2,7	373,74	5,4 OH ₂	1,7 C ₂ H ₆
5. Fraktion	2,4	404,09		
6. Fraktion	3,6	400,73		
7. Fraktion	2,5	400,16	1,2 C ₂ H ₄	1,8 C ₂ H ₆
8. Fraktion	3,4	399,28		
9. Fraktion	2,5	408,76		
10. Fraktion	2,2	408,23	1,2 C ₂ H ₄	1,0 C ₂ H ₆
11. Fraktion	2,5	408,12		
12. Fraktion	3,5	407,13		

Analyse.		
Gefundene Gasmenge cm ³	Theoretische Zusammensetzung cm ³	
H ₂	6,5	6,5
CH ₄	5,4	5,4
C ₂ H ₄	0,0	0,0
C ₂ H ₆	5,9	5,9
C ₃ H ₈	5,0	5,0
C ₃ H ₆	5,7	5,7

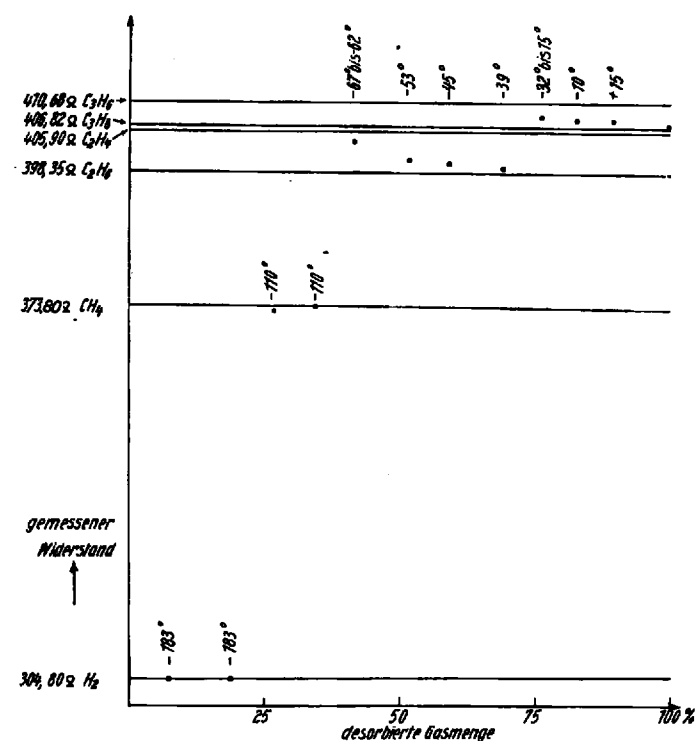


Abb. 3.

Die in dem Diagramm angegebenen Desorptionstemperaturen der einzelnen Gase hängen stark von der Beschaffenheit der Aktivkohle und der adsorbierten Gasmenge ab und sollen nur zur Orientierung dienen und keine absolut festen Werte darstellen.