

# Feinreinigung von Gasen mit einem hochaktiven Kupferkatalysator

Von Dr. M. SCHÜTZE

Aus dem Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- &amp; Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen am Rhein

Ein neuartiger, sehr aktiver Kupferkatalysator eignet sich zur Entfernung von Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Acetylen, Schwefelverbindungen u. a. aus den verschiedensten Gasen durch katalytische Umsetzung oder Absorption. Die Verunreinigungen werden bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen beseitigt, in den meisten Fällen bis zur Grenze der Nachweisbarkeit.

Um den immer höheren Anforderungen an die Reinheit chemischer Erzeugnisse zu genügen, müssen die für die Umsetzungen benötigten Gase weitgehend frei von Verunreinigungen sein. Schutzgase, die in steigendem Maße bei der Metallverarbeitung verwendet werden, unterliegen ebenfalls strengen Reinheitsforderungen. Für die Analyse kommen erst recht nur reinste Gase in Frage.

Hierfür ist seit kurzer Zeit ein hochaktiver kupferhaltiger Katalysator im Handel<sup>1)</sup>; er war zunächst als Hydrierkatalysator zur Anwendung bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen entwickelt worden, bewährte sich aber auch ausgezeichnet bei der Feinreinigung von Gasen in Laboratoriumsapparaturen und in technischen Anlagen. Es zeigte sich, daß er nicht nur als äußerst vielseitiger Katalysator, sondern auch als Absorptionsmittel und in einigen Fällen auch als Adsorptionsmittel verwendbar ist.

Der neue Kupferkatalysator eignet sich für die Feinreinigung von Stickstoff, Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Ammoniak, Methan, Äthan, Propan, Äthylen, Propylen und Gasgemischen verschiedenster Zusammensetzung.

Verunreinigungen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Acetylen, flüchtige anorganische und organische Schwefelverbindungen und andere mehr sind leicht zu beseitigen. Auch können verschiedene Verunreinigungen gleichzeitig entfernt werden.

Der hochaktive Kupferkatalysator wird in Form von zylindrischen 5 mm-Preßkörpern von hoher Bruchfestigkeit geliefert; sein Schüttgewicht beträgt etwa 800 g/l, die spezifische Wärme 0,264  $\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$ . Über den Strömungswiderstand gegenüber Luft von 22 °C bei 1 m Füllhöhe in einem Rohr von 80 mm lichter Weite gibt folgende Übersicht Aufschluß:

Strömungsgeschwindigkeit in cm/sec	Strömungswiderstand in mm Wassersäule
10	26
20	42
30	186
40	335

Bei Arbeiten mit geringen Mengen Katalysator ist eine Zerkleinerung der Preßkörper auf 0,5–2 mm Korngröße zu empfehlen. Je nach den Erfordernissen kann der Katalysator im Originalzustand, in an- bzw. durchreduzierter oder in aktivierter Form verwendet werden. Beispielsweise entfernt er in reduzierter Form katalytisch Sauerstoff aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd und in nicht reduzierter Form Wasserstoff und Kohlenmonoxyd aus Sauerstoff. Reaktion, Reduktion und Regeneration werden im allgemeinen drucklos vorgenommen; jedoch kann auch bei erhöhtem oder verminderter Druck gearbeitet werden. Staubförmige, ölige und verharzende Beimengungen sowie größere Mengen Schwefel führen zu einem vorzeitigen Ak-

<sup>1)</sup> BTS-Katalysator der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rh.; vgl. DBP. 869052 und 965634.

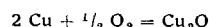
tivitätsverlust des sehr robusten Katalysators. Beim Ausbau von reduziertem bzw. gebrauchtem Katalysator ist Vorsicht geboten, da er sich an der Luft bis zum Glühen erhitzen kann. Befeuchten mit Wasser hilft nur vorübergehend, beim Trocknen wird er wieder pyrophor. Der Katalysator arbeitet im Temperaturbereich von etwa –20 ° bis +200 °C mit einer Belastung von durchschnittlich 1000:1, d. h. in der Stunde 1000 Liter Gas pro Liter Katalysator. Unter Umständen kann der Gasdurchgang beträchtlich erhöht werden. Die Reinigung geht im allgemeinen so weit, daß mit den herkömmlichen Prüfmethoden keine störenden Anteile mehr feststellbar sind.

Wegen der Vielfalt technischer Gase und ihrer schwankenden Zusammensetzung gerade hinsichtlich der Verunreinigungen kann keine allgemeine Anweisung für die Feinreinigung gegeben werden, doch soll an Hand einiger Anwendungsbeispiele auf verschiedene Möglichkeiten hingewiesen werden.

## Anwendungsbeispiele

### Stickstoff und Edelgase

Stickstoff und Edelgase in größter Reinheit herzustellen, war bislang auf einfache Weise nicht möglich. Eine Beseitigung des Sauerstoffs bis auf 0,1 ppm<sup>2)</sup> gelingt mit dem neuen Katalysator in reduziertem Zustand schon bei 20 °C. Dieser Wert wird weder bei der Reinigung dieser Gase an metallischem Kupfer bei 650 °C, noch mit einem für Laboratoriumszwecke vorgeschlagenen Sauerstoffabsorptionsmittel aus Kupfer auf Infusoriererde bei 200 °C erreicht<sup>3)</sup>. Durch die Reduktion geht das ursprünglich im neuen Katalysator vorhandene fein verteilte Kupferoxyd in metallisches Kupfer über. Dieses nimmt bei Temperaturen bis 150 °C den Sauerstoff etwa nach der Gleichung



auf; hierbei tritt ein Farbumschlag nach grau auf, der allerdings schlecht zu erkennen ist. Aus den Kurven (Abb. 1)

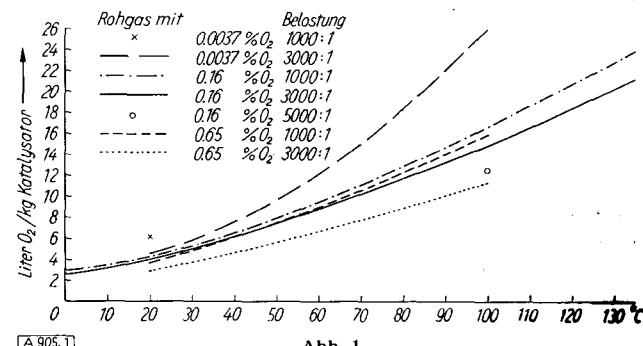


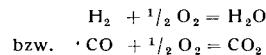
Abb. 1  
Sauerstoffgehalt-Temperaturkurve für den Kupferkatalysator

<sup>2)</sup> A. Klemenc: Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1948, S. 140.

<sup>3)</sup> F.-R. Meyer u. G. Ronge, diese Ztschr. 52, 637 [1939].

können die Liter Sauerstoff abgelesen werden, die von 1 kg Katalysator in Abhängigkeit von Temperatur, Belastung und Sauerstoffgehalt des zu reinigenden Gases absorbiert werden. Die Regenerierung verläuft schneller als die erstmalige Reduktion des Katalysators. Ein Nachlassen der Wirksamkeit war nach 30 Regenerationen noch nicht festzustellen. Dieses Reinigungsverfahren wird schon seit Jahren in den Laboratorien der BASF angewendet<sup>4)</sup>.

Im Gegensatz zu diesen stöchiometrischen Umsetzungen können geringe Sauerstoffmengen aus Stickstoff und Edelgasen auch rein katalytisch entfernt werden. Man fügt dem Gas etwa 1 Vol.% Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd zu und führt das Gemisch bei 100–120 °C über den reduzierten Katalysator, wobei der Sauerstoff nach den Gleichungen



entfernt wird. Falls die Reaktionsprodukte Wasser bzw. Kohlendioxid stören, können sie in üblicher Weise abgetrennt werden.

Andererseits ist es möglich, Wasserstoff und Kohlenmonoxyd bei 120 ° bis 150 °C mit unreduziertem Katalysator aus Stickstoff und Edelgasen zu beseitigen. Die Reaktivierung findet mit Luft bei denselben Temperaturen statt.

#### Kohlenmonoxyd und Wasserstoff

Mit dem reduzierten Katalysator können Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in hohen Konzentrationen schon bei 30 bis 50 °C und einer Belastung von 1000:1 katalytisch von Sauerstoff befreit werden.

Schwefelwasserstoff nimmt schon der unreduzierte Katalysator bei Zimmertemperatur bis zu 10 Gew.% auf, bei 250 °C bis zu 15 Gew.%. Auch organischer Schwefel wird gebunden. Aus diesem Grund ist die Sauerstoffentfernung aus schwefelhaltigen Gasen schwieriger, doch kann z. B. in einem aus hauptsächlich Kohlenmonoxyd und Wasserstoff bestehenden Gasgemisch mit ~ 160 ppm Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff ein Sauerstoffgehalt von 0,2% immer noch um 50 bis 90% bei Temperaturen zwischen 130 und 180 °C herabgesetzt werden; dies ist drucklos mit anreduziertem Katalysator bei einer Belastung von 800:1 zu erreichen. Die Schwefelaufnahme beträgt etwa 9 Gew.%, die gereinigte Gasmenge etwa 4500 cbm pro kg Katalysator.

Eine Charge, die bereits 6 Gew.% Schwefel aufgenommen hat, kann beispielsweise bei 130–140 °C noch gut zur Sauerstoffentfernung aus schwefelfreiem Kohlenmonoxyd herangezogen werden.

Aus Wasserstoff können bei Zimmertemperatur, 220 atü Druck und einer Belastung von 16000:1 (entspannt) mit dem reduzierten Kupferkatalysator geringe Mengen Kohlenoxysulfid weitgehend beseitigt werden. Der Katalysator bleibt ziemlich lange wirksam; in einem Fall war erst nach 85 Tagen eine Temperatursteigerung nötig.

#### Sauerstoff

Aus Sauerstoff lassen sich mit Hilfe des unreduzierten Katalysators geringe Mengen Wasserstoff bei 200 °C entfernen, für Kohlenmonoxyd in Sauerstoff genügen etwa 100 °C.

#### Kohlendioxid

Kohlendioxid mit einem Gehalt von 5 ppm Kohlenoxysulfid lässt sich drucklos bei 95 °C und einer Belastung des

reduzierten Katalysators mit 750:1 entschwefeln. Im Laufe von 85 Tagen wurden 1850 cbm Gas pro kg gereinigt und dabei etwa 1,3 Gew.% Schwefel vom Katalysator aufgenommen. Ein Nachlassen der Aktivität kann zu diesem Zeitpunkt durch Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen werden.

#### Organische Verbindungen

Thiophen lässt sich aus Benzol in Gegenwart von Wasserstoff bei 160 °C entfernen.

Leitet man Äthylen über reduzierten, an- bzw. unreduzierten Katalysator bei 120 bis 150 °C und einer Belastung von 250:1, dann werden vorhandenes Acetylen und Sauerstoff gleichzeitig entfernt. Vorübergehend darf die Temperatur auf 20 °C absinken; steigt die Temperatur über 190 °C, so kann sich Cupren bilden und die Apparatur verstopfen. Wenn etwa 300 m³ Äthylen mit 70 ppm Acetylen und 30 ppm Sauerstoff pro kg durchgesetzt sind, ist in der Regel eine Regeneration erforderlich, die mit Wasserstoff bzw. Luft bei 150 °C vorgenommen wird. Wenn das Gas etwas Wasserstoff enthält, kann die Leistung des Katalysators wesentlich höher liegen.

#### Reinigung durch Adsorption

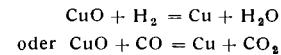
Durch Adsorption können bei Zimmertemperatur an dem Kupferkatalysator Kohlendioxid, Ammoniak, Wasser und Thiophen in kürzeren Perioden aus Gasen entfernt werden. Hierbei ist es angebracht, mit aktiviertem Katalysator zu arbeiten, d. h. man erhitzt ihn vor dem Gebrauch etwa 3–6 Stunden im Luftstrom oder Vakuum auf 200 °C. Auf dieselbe Weise lässt sich das Adsorbat wieder austreiben.

#### Experimentelles

Die Ergebnisse wurden in den verschiedensten Apparaturen erhalten. Drucklose Versuche wurden z. B. in 8 mm-Glasrohren mit 10 m³ Katalysatorfüllung vorgenommen, Druckversuche in halbtechnischen Druckapparaten. Es liegen aber auch Versuche in größeren Apparaturen z. B. mit 1 m³ Katalysatorfüllung vor. In der Regel wurden technische Gase für die Versuche verwendet. Die Temperaturen wurden im Laboratorium durch Thermostaten, Schwefelsäure- und Paraffinbäder, durch die Dämpfe siedender Flüssigkeiten oder durch elektrische Außenheizung, im größeren Maßstab durch Gasvorheizung gehalten.

#### Reduktion

Das im Katalysator enthaltene Kupferoxyd wird mit Wasserstoff, Kohlenmonoxyd oder deren Gemischen nach den Gleichungen:



am besten bei 100 bis 150 °C reduziert. Bei der Reduktion größerer Mengen (über 100 ccm) kann die Temperatur so stark ansteigen, daß die Bildung des inaktiven roten Kupfers statt der hochaktiven schwarzen, leicht rötlichen Form begünstigt wird. Man kann natürlich die Temperatur durch vorsichtige Zugabe bzw. zeitweise Wegnahme des Wasserstoffs zügeln, doch dürfte folgender Weg sicherer sein: Der Katalysator wird zunächst im Stickstoffstrom auf 100–120 °C erhitzt, hierauf gibt man dem Stickstoff reduzierendes Gas in dem Maße zu, daß 150 °C nicht überschritten wird. Zuletzt sollte bei dieser Temperatur mit unverdünntem Gas die Reduktion beendet werden. Unter Druck ist die Gefahr der Überhitzung noch größer. Eine unbeabsichtigte kurze Temperatursteigerung auf 250 °C beeinträchtigt gewöhnlich die Wirksamkeit nicht.

#### Regeneration

Die Regeneration des erschöpften Katalysators wird bei 120 bis 150 °C mit Wasserstoff, Kohlenmonoxyd oder deren Gemischen in wesentlich kürzerer Zeit als die erste Reduktion erreicht.

<sup>4)</sup> Z. B. zur Entfernung von Sauerstoff aus Stickstoff bei der direkten Sauerstoffbestimmung nach M. Schütze, Z. analyt. Chem. 118, 245 [1939]; auch bei der Mikrausführung nach W. Zimmermann, ebenda 118, 258 [1939].

## Analysis

Mit den klassischen Gasanalysenmethoden kommt man bei der Auswertung der Feinreinigung selbstverständlich nicht zum Ziel. Auch konnte die chemische Analyse nur in untergeordnetem Maße herangezogen werden, z. B. genügt Ilosvay-Reagens für die Prüfung des Äthylens auf Acetylen-Freiheit.

Bei den Dauerversuchen konnte die Wirksamkeit des Katalysators im wesentlichen nur mit Hilfe von automatischen Gasanalysenschreibern für Spurenmessung verfolgt werden, die in der

Betriebskontrolle der BASF entwickelt wurden. Die Nachweisempfindlichkeiten dieser Geräte liegen für Sauerstoff bei 0,1 ppm, für Kohlenmonoxid bei 0,5 ppm, für Schwefel bei 0,01 ppm und für Wasserstoff bei 100 ppm<sup>5</sup>).

Eingegangen am 29. August 1958 [A 905]

<sup>5)</sup> Näheres s. J. Hengstenberg, B. Sturm, O. Winkler: Messen und Regeln in der Chemischen Technik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, S. 504, 546, 691.

# Bestimmung von Siedetemperaturen unter verminderter Druck

Von Prof. Dr. H. BÖHME, Dr. R.-H. BÖHM und Dr. W. SCHLEPHACK

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Eine statische Methode mit direkter Temperaturmessung zur Bestimmung von Siedepunkten unter verminderter Druck erlaubt es, ausgehend von 0,5 ml Substanz Siedekurven für den Bereich zwischen 10 und 760 Torr aufzunehmen.

Bei präparativen oder analytischen Arbeiten ist es schwierig, den Siedepunkt einer Substanz unter verschiedenen Drucken zu ermitteln, z. B. beim Vergleich der Eigenschaften einer Verbindung mit den Angaben anderer Autoren, wenn geringe Substanzmengen vorliegen. Für Methoden, mit deren Hilfe Siedetemperaturen bei beliebigen Drucken – zumeist zwischen 20 und 760 Torr – sehr genau ermittelt werden können<sup>1)</sup>, werden 30 ml und mehr Untersuchungsmaterial benötigt. Bei den Verfahren, die das Arbeiten mit geringeren Substanzmengen erlauben, wird hingegen die Phasengleichgewichtstemperatur nicht direkt bestimmt, sondern indirekt, d. h. außerhalb des im Phasengleichgewicht befindlichen Systems gemessen, wobei man durch Flüssigkeitsbäder und andere Hilfsmittel versucht, die hier kaum vermeidbaren Fehler bei der Ermittlung der Temperatur möglichst klein zu halten.

Zur Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch haben wir kürzlich eine Methode zur Siedepunktsbestimmung bei Atmosphärendruck vorgeschlagen<sup>2)</sup>, die durch geringfügige Abwandlungen auch für Messungen bei verminderter Druck brauchbar schien.

Die Apparatur besteht aus drei konzentrisch angeordneten Glasrohren. Das unten halbrund abgeschmolzene, 50–60 cm lange Innenrohr dient in seinem oberen Teil als Luftkühler, während die untere Hälfte zur Wärmeisolierung mit dem 30 cm langen mittleren Rohr an dessen beiden Enden fest durch einige Windungen Asbestschur verbunden ist. Das etwa 24 cm lange Außenrohr schließlich soll die heißen Flammengase des als Heizquelle verwendeten Bunsenbrenners kaminähnlich am mittleren Rohr entlang leiten, das dadurch – besonders bei höher siedenden Substanzen – auf der erforderlichen Temperatur gehalten wird. Das Thermometer wird mit einem V2A-Draht so im Innenrohr aufgehängt, daß sein unteres Ende 4–6 cm vom Rohrboden entfernt ist. Zur Bestimmung der Siedetemperatur bringt man in das Innenrohr 0,5 ml der zu untersuchenden Substanz sowie einen Siedestein und erhitzt. Wenn die allmählich aufsteigende Rückflußgrenze die Höhe des Thermometerfadens erreicht hat, hält man diesen Zustand durch Verkleinern der Flamme aufrecht und liest die Temperatur ab. Mit einem in Fünftelgraden geteilten Anschütz-Thermometer lassen sich Siedepunkte mit einem mittleren Fehler von  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  bestimmen.

Von Vorteil sind die geringen Substanzmengen, die direkte Temperaturmessung mit Quecksilber-Thermometern sowie das Entfallen einer Korrektur für den heraushängenden Faden.

Für Siedepunktsbestimmungen bei Unterdruck wurde zur Vermeidung von Siedeverzügen in den Boden des Innenrohrs ein 8–10 mm langes Stück Vacovitdraht<sup>3)</sup> einge-

geschmolzen, der eine örtliche Überhitzung bewirkte. Außerdem wurden 5–6 kleine Kugeln aus V2A-Stahl in das Innenrohr gebracht<sup>4)</sup>, dessen oberes Ende mit einem Aufsatz verbunden war, der einen Schliffstopfen mit Öse zum Einhängen des Thermometer-Haltdrahtes hatte sowie Stutzen zum Anschluß von Manometer und Pumpe. Mit

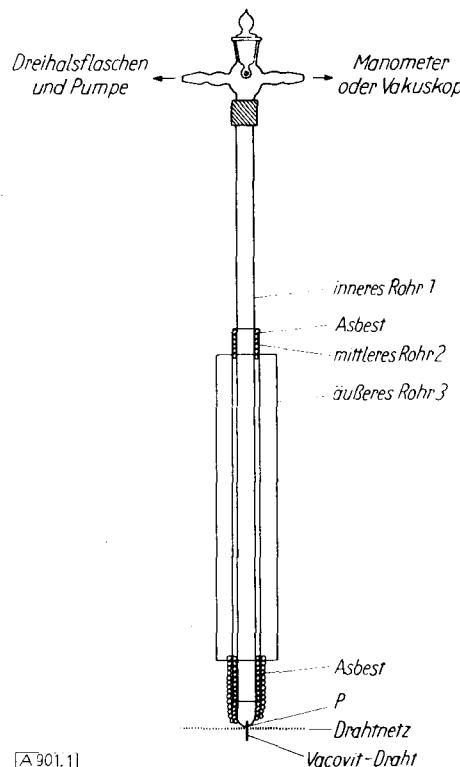


Abb. 1. Siedepunktsbestimmungsapparatur (Maßstab 1:6)

dieser Apparatur (vgl. Abb. 1) haben wir die Siedepunkte einiger Substanzen bestimmt, die zuvor durch Destillation über eine mit Braunschweiger Wendeln aus V2A-Stahl gefüllte Kolonne gereinigt worden waren. In Tabelle 1 (s. S. 700) sind die von drei verschiedenen Untersuchern gefundenen Siedepunkte von Anilin, Nitrobenzol und Pyridin für Drücke zwischen 20 und 760 Torr aufgeführt, die mit den Literaturangaben gut übereinstimmen. Die Siedekurven von vier

<sup>1)</sup> Vgl. H. Kienitz in *Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie*, Bd. II, 4. Aufl., Stuttgart 1953, S. 815.

<sup>2)</sup> H. Böhme u. R.-H. Böhm, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291/63, 514 [1958].

<sup>3)</sup> Hersteller Vacuumschmelze, Hanau-Frankfurt/M.

<sup>4)</sup> Bei einem Teil der Versuche wurde stattdessen eine 6–7 mm dicke Glaskugel mit rauher Oberfläche verwendet; diese führte, besonders beim gleichzeitigen Klopfen an das Glasrohr, eine tanzende Bewegung auf dem Drahtende aus und hob damit Siedeverzüge auf.