

## 225. Kontinuierliche Gas-Chromatographie

(Verfahren zur kontinuierlichen Trennung eines Gemisches mit mehreren Komponenten in einem Zweiphasen-Gegenstrom mit Temperaturgefälle)

1. Mitteilung

von **W. Kuhn, A. Narten** und **M. Thürk**

(19. IX. 58)

### 1. Einleitung

Die Grundlage der bisher zur Anwendung gebrachten Verfahren einer Gas-chromatographischen Trennung von Gemischen flüchtiger Stoffe ist die Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten, also die Verschiedenheit der Verteilung der Gemischkomponenten zwischen einer Flüssigkeit und dem Strom eines inerten, relativ zur Flüssigkeit bewegten Gases. Die Flüssigkeit ist dabei in der Regel ruhend auf der Oberfläche einer festen Trägersubstanz verteilt. Durch Thermostatisierung der Chromatographiersäule auf *eine* bestimmte Temperatur wird dabei für gute Reproduzierbarkeit gesorgt und die Präzision der Trennung gewährleistet.

Solche Chromatographiersäulen, welche sowohl für analytische als auch für präparative Zwecke gebaut werden, ermöglichen eine *absatzweise*, jedoch *keine kontinuierliche Trennung von Gemischen*.

Die folgenden Überlegungen und Versuche sollen zeigen, dass es möglich ist, ein kontinuierlich arbeitendes, auf dem Prinzip der Gas-Chromatographie beruhendes Verfahren zu verwirklichen, und zwar dadurch, *dass anstelle einer isothermen Chromatographiersäule eine Säule, an welcher ein Temperaturgefälle aufrecht erhalten wird*, angewendet wird, und dass anstelle einer ruhenden flüssigen Phase eine im Gegenstrom zum Gas bewegte flüssige Phase verwendet wird. Es ist festzustellen, dass eine kontinuierliche chromatographische Trennung nach diesem Prinzip nicht nur im Falle der Gas-Chromatographie möglich ist, sondern allgemeiner überhaupt durch Austausch des zu trennenden Gemisches zwischen zwei in einem Temperaturgefälle einander entgegenströmenden, nicht mischbaren Phasen, von denen wenigstens die eine flüssig oder gasförmig sein muss.

Die Überlegung wird nachstehend für den allgemeinen Fall wiedergegeben, dass die Trennung eines Gemisches mit Hilfe der Verteilung zwischen zwei mit den Indices 1 und 2 bezeichneten Phasen durchgeführt wird, während im anschließenden experimentellen Teil der Fall einer Trennung durch Verteilung zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase zugrunde gelegt wird.

### 2. Transport eines Stoffes oder mehrerer Stoffe, welche sich zwischen zwei in einem Temperaturgefälle einander entgegenströmenden Phasen verteilen

a) *Verteilungsgleichgewicht für eine hervorgehobene, im Gemisch enthaltene Komponente zwischen den beiden Phasen*. Für die Verteilung einer bestimmten,

im Gemisch vorhandenen Komponente zwischen zwei miteinander in Kontakt stehenden Phasen, z. B. für die Verteilung zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten oder zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasphase, gilt bekanntlich

$$\xi = c_1/c_2. \quad (1)$$

$c_1$  und  $c_2$  sind die Konzentrationen des hervorgehobenen Stoffes in der ersten und in der zweiten Phase und  $\xi$  der, im allgemeinen von der Temperatur abhängige, *Verteilungskoeffizient*.

In unkomplizierten Fällen und solange  $c_1$  und  $c_2$  klein sind, ist  $\xi$  von der Konzentration *unabhängig*; in komplizierteren Fällen, d. h. dann, wenn Assoziationen oder Dissoziationen des gelösten Stoffes im Lösungsmittel auftreten sowie bei höheren Absolutwerten der Konzentration, kann aber  $\xi$  auch mehr oder weniger von den gewählten Konzentrationen abhängig werden.

Für die für das Folgende wichtige Temperaturabhängigkeit gilt, da der Verteilungskoeffizient  $\xi$  eine Gleichgewichtskonstante ist, die bekannte Beziehung

$$\frac{d \ln \xi}{dT} = \frac{U}{RT^2}. \quad (2)$$

Dabei ist T die KELVIN-Temperatur, R die universelle Gaskonstante und U der Energiebedarf für den Übertritt des betrachteten Stoffs aus der zweiten in die erste Phase.

Wir nehmen an, dass die beiden Phasen, zwischen denen der hervorgehobene Stoff sich gemäss Gleichung (1) und (2) verteilt, in einer in Fig. 1 wiedergegebenen Vorrichtung im Gegenstrom zueinander geführt werden. Die Vorrichtung besteht aus einem Kanal K mit der Länge L und dem Querschnitt  $Q = Q_1 + Q_2$ , und es wird längs des Kanals K ein Temperaturgefälle der Grösse  $(T_1 - T_2)/L$  aufrecht erhalten. Wir nehmen an, dass pro Sek. durch den Teilquerschnitt  $Q_1$  des Gesamtquerschnitts  $v_1'$  ml der ersten und durch den Querschnitt  $Q_2$   $v_2'$  ml der zweiten Phase hindurchbefördert werden. Da es sich um einen Gegenstrom handelt, nehmen wir an, dass  $v_1' < 0$  und  $v_2' > 0$  sei. Wir nehmen weiter an, dass  $v_1'$  und  $v_2'$  längs der gesamten Ausdehnung des Kanals K ( $0 < z < L$ ) konstant seien.

Das ist eine vereinfachende Annahme, welche nicht immer erfüllt zu sein braucht, wobei aber Abweichungen, ohne dass das den folgenden Überlegungen Wesentliche verloren geht, leicht berücksichtigt werden können.

b) *Effektiver Transport eines hervorgehobenen Stoffes im Gegenstrom*. Wenn, etwa an der Stelle z in Fig. 1, der Austausch des hervorgehobenen Stoffes zwischen den beiden Phasen gemäss Gleichung (1) verwirklicht ist, so erkennt man, dass die Menge  $m'$  an hervorgehobenem Stoff, welche pro Zeiteinheit in der ersten bzw. zweiten Phase nach unten, bzw. nach oben befördert wird, gleich ist

$$|v_1'| c_1 \quad \text{und} \quad v_2' c_2$$

zusammen also

$$m' = v_1' c_1 + v_2' c_2 \quad (3)$$

oder unter Berücksichtigung der Beziehung (1) und unter Berücksichtigung davon, dass  $v_1' < 0$  ist,

$$m' = c_2 (v_1' \xi + v_2') = c_2 (v_2' - \xi |v_1'|). \quad (4)$$

Wie erwähnt, gilt die Beziehung (4) an *jedem* Punkte  $z$  der Vorrichtung Fig. 1, wobei jedoch der Verteilungskoeffizient  $\xi$  auf Grund von (2) und wegen des längs  $L$  vorausgesetzten Temperaturgefälles von  $z$  *abhängt*.

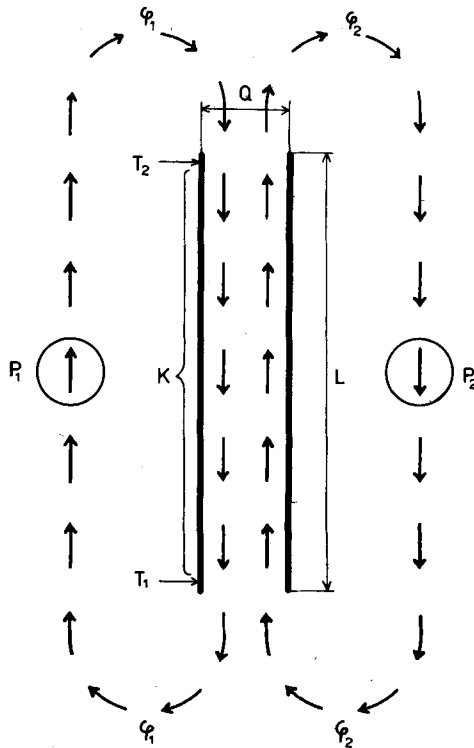


Fig. 1

Schematische Darstellung eines Gegenstromes zwischen zwei Phasen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  in einem Kanal  $K$  mit der Länge  $L$ , dem Querschnitt  $Q$  und dem Temperaturgefälle  $(T_1 - T_2)/L$ . Die Pumpen  $P_1$  und  $P_2$  dienen zur Förderung der beiden Phasen. Die Strömung der beiden Phasen erfolgt in der negativen und positiven  $z$ -Richtung [Vertikale der Figur]

Wir nehmen nun an, dass die Temperatur  $T_2$  am oberen Ende der Vorrichtung Fig. 1 so gewählt sei, dass dort

$$\xi > v_2' / |v_1'| \tag{5}$$

und  $T_1$  am unteren Ende der Vorrichtung so, dass dort

$$\xi < v_2' / |v_1'| \tag{6}$$

ist, d. h.: Verteilungskoeffizient am oberen Ende zugunsten der nach unten strömenden, am unteren Ende zugunsten der nach oben strömenden Phase.

Nach (4) ist dann  $m'$  am oberen Ende negativ, am unteren Ende positiv. Unter diesen Bedingungen wird die hervorgehobene Substanz durch die gegenströmenden Phasen *von den Enden her gegen die Mitte des Kanals  $K$  von Fig. 1 hin transportiert*. Es ist ersichtlich, dass sich diese Substanz irgendwo bei  $0 < z < L$  ansammeln muss. Bei monotonem Verlauf der Temperatur längs

des Kanals K geschieht dies, wiederum gemäss Gleichung (4), an *einer* bestimmten Stelle, nämlich an der Stelle, an welcher der Verteilungskoeffizient  $\xi$  den Betrag

$$\xi_k = v_2' / |v_1'| \quad (7)$$

besitzt. An dieser Stelle der Vorrichtung wird der durch die erste und zweite Phase zusammen bewirkte Stofftransport

$$m' = 0. \quad (8)$$

Die hervorgehobene Substanz bleibt an dieser Stelle  $z = z_k$  liegen, während sie für  $z > z_k$  effektiv nach unten, für  $z < z_k$  effektiv nach oben transportiert wird.

Wie erwähnt, setzt der beschriebene Stofftransport *Gleichgewicht* hinsichtlich der Verteilung des hervorgehobenen Stoffes zwischen der ersten und zweiten Phase voraus. Da sich die Gleichgewichtskonstante für diese Verteilung in der  $z$ -Richtung von Fig. 1 infolge des Temperaturgefälles von Punkt zu Punkt *ändert* und da für die jeweilige Einstellung des Gleichgewichtes eine bestimmte *Zeit* erforderlich ist, wird die durch (1) beschriebene Verteilung zwar *im wesentlichen*, aber mit einer gewissen örtlichen bzw. zeitlichen *Verschiebung* zutreffen. Die Verschiebung ist dadurch gegeben, dass die strömenden Phasen in der für die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes erforderlichen *Zeit* einen gewissen Weg zurücklegen. In ähnlicher Weise, wie es für den Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit im Falle der *Destillation* der Fall ist, lässt sich auch bei der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei strömenden Phasen eine Strecke  $\lambda$  definieren und in Abhängigkeit von den Diffusionskonstanten und den Querabmessungen der Phasenströme angeben, auf welcher bei gegebenen Strömungsgeschwindigkeiten und gegebener Konstante  $\xi$  eine vorhandene Abweichung der Konzentrationen vom Gleichgewichtswert Gleichung (1) auf den  $e$ -ten Teil absinken würde. Die diesbezügliche quantitative Behandlung wird in einer nachfolgenden Arbeit gegeben. Für das erste genügt es, die Notwendigkeit des Auftretens einer Stelle  $z_k$ , an welcher die hervorgehobene Substanz sich anreichert, zu erkennen.

c) *Stoffverteilung bzw. Stofftrennung bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Mehrzahl von zwischen den beiden Phasen sich verteilenden Stoffen*. Gelangen anstatt eines einzigen Stoffes mehrere verschiedene Stoffe zur Verteilung zwischen den beiden gemäss Fig. 1 in einem Temperaturgefälle strömenden Phasen, so wird sich jeder der verschiedenen Stoffe zufolge des vorhandenen Temperaturgefälles an derjenigen Stelle ansammeln, an welcher für ihn die zur Erfüllung der Beziehung (7) erforderliche Temperatur vorhanden ist. Diese Temperatur und demgemäss die  $z$ -Koordinate in Fig. 1, an welcher die Anreicherung stattfindet, wird für die im Gemisch vorhandenen Komponenten verschieden sein, d. h. es ist möglich, mit Hilfe der in Fig. 1 beschriebenen Vorrichtung ein Zwei- oder Mehrstoffgemisch in *einem* Arbeitsgange intermittierend oder auch *kontinuierlich* zu trennen. Es ist lediglich notwendig, an denjenigen Stellen des Kanals K (Fig. 1), an welchen für die Gemischkomponenten die Beziehung (7) erfüllt ist, die dort sich anreichernde Substanz aus dem Gegenstrom zu entnehmen.

Bei der Tätigung dieser Entnahmen muss darauf geachtet werden, dass das Verhältnis  $v_2^*/|v_1^*|$  im Kanal *nicht verändert* wird, da sonst eine Störung in den zur Erfüllung von Gl. (7) notwendigen Bedingungen eintritt. Eine Entnahmeverrichtung, welche diesem Anspruch weitgehend Rechnung trägt, ist an der in Kapitel 3, Fig. 3, beschriebenen Vorrichtung angebracht worden. In Fig. 2a ist eine auf dem beschriebenen Prinzip beruhende Stofftrennanlage schematisch dargestellt, während Fig. 2b die im stationären Zustande vorhandene Verteilung von drei im Ausgangsgemisch vorgegebenen Bestandteilen wiedergibt.

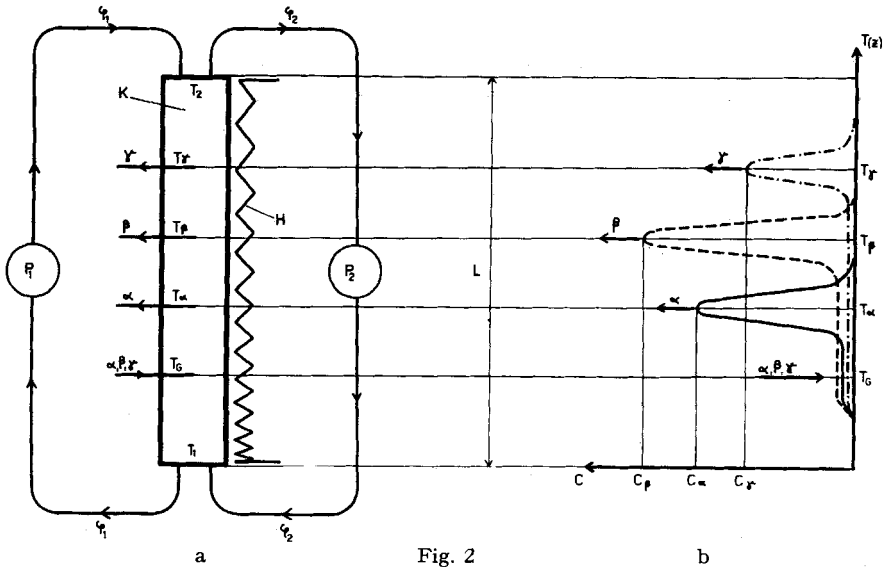


Fig. 2

- a) Schematische Darstellung einer kontinuierlich arbeitenden Stofftrennanlage, die auf dem Prinzip des temperaturabhängigen 2-Phasengegenstromes beruht. Die Anlage ist zur Trennung eines 3-Stoff-Gemisches mit den Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  gedacht.
- b) Konzentrationsverlauf der Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ , wie er im Inneren des Gegenstromkanales K als Funktion des Ortes ( $z$ ) auftreten kann. Auf der Ordinate ist die Temperatur  $T(z)$  als Funktion der  $z$ -Koordinate und auf der Abszisse die Konzentration  $C$  der Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  aufgetragen.

Im Gegenstromkanal K wird mit Hilfe der Heizung H, deren Leistungsdichte von oben nach unten zunimmt, das Temperaturgefälle  $(T_1 - T_2)/L$  aufrechterhalten. Die Pumpen  $P_1$  und  $P_2$  fördern pro Zeiteinheit die Volumina  $v_1^*$  (negativ) und  $v_2^*$  der ersten und zweiten Phase unter Bildung eines Gegenstroms durch den Kanal. Das zu trennende Stoffgemisch mit den Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  wird an der Stelle mit der Temperatur  $T_G$  zugeführt. Diese Temperatur ist so gewählt, dass die Bedingung (6) für alle drei Komponenten gilt, das heisst, dass von dort aus alle drei Komponenten im Kanal nach oben transportiert werden. Die zwischen  $T_1$  und  $T_2$  liegenden Temperaturen  $T_\alpha$ ,  $T_\beta$  und  $T_\gamma$  genügen je für die Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  der Bedingung (7), so dass sich die betreffenden Komponenten an diesen Orten anreichern und da-

selbst entnommen werden können. Zwischen den Temperaturen  $T_\gamma$  und  $T_2$  ist die Bedingung (5) für alle drei Komponenten erfüllt, so dass in diesem Bereich ein Transport aller Komponenten von oben nach unten, also in den Kanal hinein, stattfindet.

In Fig. 2b ist, wie erwähnt, der Konzentrationsverlauf der Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  dargestellt, wie er sich im Innern des Gegenstromkanales bei der kontinuierlichen Trennung eines aus den Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bestehenden Gemisches einstellen wird. Als Ordinate ist die Temperatur  $T(z)$  anstelle von  $z$  selber aufgetragen. Die an der Stelle mit der Temperatur  $T_G$  herrschenden Konzentrationen  $c_\alpha$ ,  $c_\beta$  und  $c_\gamma$  hängen einerseits vom Mischungsverhältnis der Komponenten und andererseits von der Geschwindigkeit, mit der das Komponentengemisch in den Gegenstrom eingeführt wird, ab. An den Stellen mit den Temperaturen  $T_\alpha$ ,  $T_\beta$  und  $T_\gamma$  werden die Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  zufolge der durch die Gleichungen (4), (5), (6) und (7) beschriebenen Stofftransportbilanz konzentriert. Selbstverständlich muss durch stetige oder in geeigneten zeitlichen Abständen durchgeführte Entnahmen an den Stellen  $T_\alpha$ ,  $T_\beta$  und  $T_\gamma$  dafür gesorgt werden, dass der Gültigkeitsbereich der Bedingungen (4), (5), (6) und (7) nicht etwa durch Erreichung allzu hoher Konzentration überschritten wird. Ebenso darf, damit der Trennvorgang stationär bleibt, an den Stellen  $T_\alpha$ ,  $T_\beta$  und  $T_\gamma$  nicht mehr von den Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  entnommen werden, als davon an der Stelle  $T_G$  zugeführt wird.

d) *Bemerkung über die zu erreichende Trennschärfe.* Schon im Zusammenhang mit Gleichung (7) wurde festgestellt, dass die Anreicherung der hervorgehobenen Substanz an der Stelle  $z_k$  durch Konvektion und dabei als Folge eines von  $z$  abhängigen Verteilungskoeffizienten der Substanz zwischen den beiden strömenden Phasen zustande kommt, dass die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes jedoch ein Vorgang ist, welcher *Zeit* erfordert. Zu dieser, die Trennschärfe beschränkenden Ursache kommt, wiederum in ähnlicher Weise wie im Falle der Destillation, ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion in der  $z$ -Richtung der Vorrichtung Fig. 1 oder 2 hinzu. Unter Vorwegnahme der in einer nachfolgenden Arbeit zu begründenden quantitativen Beziehung sei angegeben, dass die im Anschluss an Gleichung (7) beschriebene Strecke  $\lambda$ , welche der Trennstufenhöhe im Falle der Destillation entspricht, gegeben ist durch

$$\lambda = \frac{u_1 a_1^2}{2D_1} + \frac{D_1}{u_1} + \frac{u_2 a_2^2}{2D_2} + \frac{D_2}{u_2}. \quad (9)$$

Es bedeuten dabei  $u_1 = v_1'/Q_1$ ;  $u_2 = v_2'/Q_2$  [Translationsgeschwindigkeit der ersten bzw. der zweiten Phase in  $\text{cm sec}^{-1}$ ];  $D_1$  und  $D_2$  die Diffusionskoeffizienten der hervorgehobenen Substanz in der ersten und zweiten Phase,  $a_1/2$  und  $a_2/2$  die Dicke der Schicht, welche die hervorgehobene Substanz in der ersten bzw. zweiten Phase durch Diffusion im Mittel zurücklegen muss, um aus dem Innern der Phase an die Grenzfläche zu gelangen. Ausser der Trennstufenhöhe  $\lambda$  ist für die in der Vorrichtung Fig. 2 oder 3 zu erreichende Trennschärfe die Grösse des in der  $z$ -Richtung der Vorrichtung aufrecht erhaltenen Temperaturgefälles und die Grösse der durch Gleichung (2) ange deuteten Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $\xi$  massgebend.

Es sei in der Umgebung des Punktes  $z_k$  [siehe Gl. (8)] oder der Punkte  $T_\alpha$ ,  $T_\beta$  und  $T_\gamma$  von Fig. 2 die  $z$ -Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $\xi$  beschrieben durch

$$\xi = \xi_k e^{-z/b}, \quad (10)$$

d. h. es sei  $b$  die Strecke, um die wir uns in der  $z$ -Richtung von dem Punkte, in welchem sich die hervorgehobene Substanz gemäss Gleichung (7) anreichert, entfernen müssen, damit der Verteilungskoeffizient um einen Faktor  $e^{+1}$  oder  $e^{-1}$  von dem der Bedingung (7) entsprechenden Wert  $\xi_k$  verschieden ist. Es gilt dann in erster Näherung für die Strecke  $y/2$ , um die wir uns vom Punkt  $z = z_k$  [siehe Gl. (8)] entfernen müssen, damit die Konzentration auf die Hälfte des im Punkt  $z_k$  verwirklichten Maximalwertes absinkt, die Beziehung<sup>1)</sup>

$$y/2 = \sqrt{\lambda b}. \quad (11)$$

In roher Näherung ist also die Breite der in der Vorrichtung Fig. 1 oder Fig. 2 im stationären Zustande zu erreichenden Substanzverteilung gleich dem geometrischen Mittel aus der Trennstufenhöhe  $\lambda$  und der für eine Änderung des Verteilungskoeffizienten um einen Faktor  $e$  in der Apparatur charakteristischen Strecke  $b$ . Es geht aus der Beziehung (11) hervor, dass die Anreicherung einer hervorgehobenen Substanz um so schärfer und demgemäss die Trennung eines Gemisches um so leichter erfolgt, je kleiner die Austauschlänge  $\lambda$  und je kleiner die Strecke  $b$  ist, innerhalb der sich der Verteilungskoeffizient um einen Faktor  $e$  ändert. Eine Trennung von zwei oder mehreren Komponenten wird insbesondere dann praktisch möglich sein, wenn der durch die Verschiedenheit der Verteilungskoeffizienten bedingte Abstand der Koordinatenwerte  $z_\beta - z_\alpha$  oder  $z_\gamma - z_\beta$  in Fig. 2 je grösser ist als  $y$ .

### 3. Anwendung des beschriebenen Verfahrens zur kontinuierlichen Trennung eines Fettsäuren-Gemisches in einem Gas/Flüssigkeits-Gegenstrom

a) *Apparatur.* In Fig. 3 ist die zur Durchführung dieser Trennung gebaute Apparatur schematisch dargestellt.

Die Apparatur ist zur Hauptsache aus Glas gebaut. Der Gegenstromkanal besteht aus den durch Kugelschliffe miteinander verbundenen Teilstücken 1, 2, 3 und 4 von je 60 cm Länge. Der Kanal hat einen Durchmesser von 2,5 cm und ist mit  $2,5 \times 2,5$  mm Wendeln aus V2A-Stahl gefüllt. Die Dosierpumpe 5 unterhält einen im Kanal von oben nach unten verlaufenden Strom von Paraffinöl, welchem 10% Stearinsäure zugesetzt sind, während die Gasdosierpumpe 6 Stickstoff von Atmosphärendruck von unten nach oben durch den Kanal drückt. Aus einer Bürette 7 wird ein Gemisch von Propionsäure und Buttersäure am oberen Ende des Teilstückes 1 in den Kanal eingelassen, so dass die gegenströmenden Phasen im Innern des Kanales aus fettsäurehaltigem Paraffinöl einerseits und aus Fettsäuredampf enthaltendem Stickstoff andererseits bestehen. Die Wendeln sorgen für einen innigen Kontakt zwischen den beiden Phasen. An Stelle eines kontinuierlichen Temperaturgefälles längs des Gegenstromkanales werden längs den Teilstücken 1, 2, 3 und 4 die Temperaturen durch elektrische Heizungen 8, 9, 10 und 11 konstant gehalten, so dass je zwischen den Teilstücken ein Temperaturgefälle entsteht. Dabei ist die Temperatur des Teilstückes 1 so gewählt, dass an dieser Stelle des Gas-Öl-Gegenstromes

<sup>1)</sup>  $y$  selbst ist die «Halbwertsbreite» der erzielten Anreicherung der hervorgehobenen Substanz, d. h. der Abstand der beiden links und rechts vom Verteilungsmaximum liegenden Punkte, an denen die Konzentration gleich der Hälfte der im Verteilungsmaximum verwirklichten Konzentration ist.

beide Komponenten (sowohl die Propionsäure als auch die Buttersäure) nach *oben* befördert werden, das heisst, dass innerhalb des Teilstückes 1 sowohl für die Propionsäure als auch für die Buttersäure die Bedingung (6) erfüllt ist. Die Temperaturen der Teilstücke 2, 3 und 4 sind so gehalten, dass das zwischen den Teilstücken an den Stellen 12 und 13 auftretende Temperaturgefälle diejenigen Temperaturen einschliesst, bei welchen für die vorliegenden Gemischkomponenten jeweils die Bedingung (7) bzw. (8) erfüllt ist.

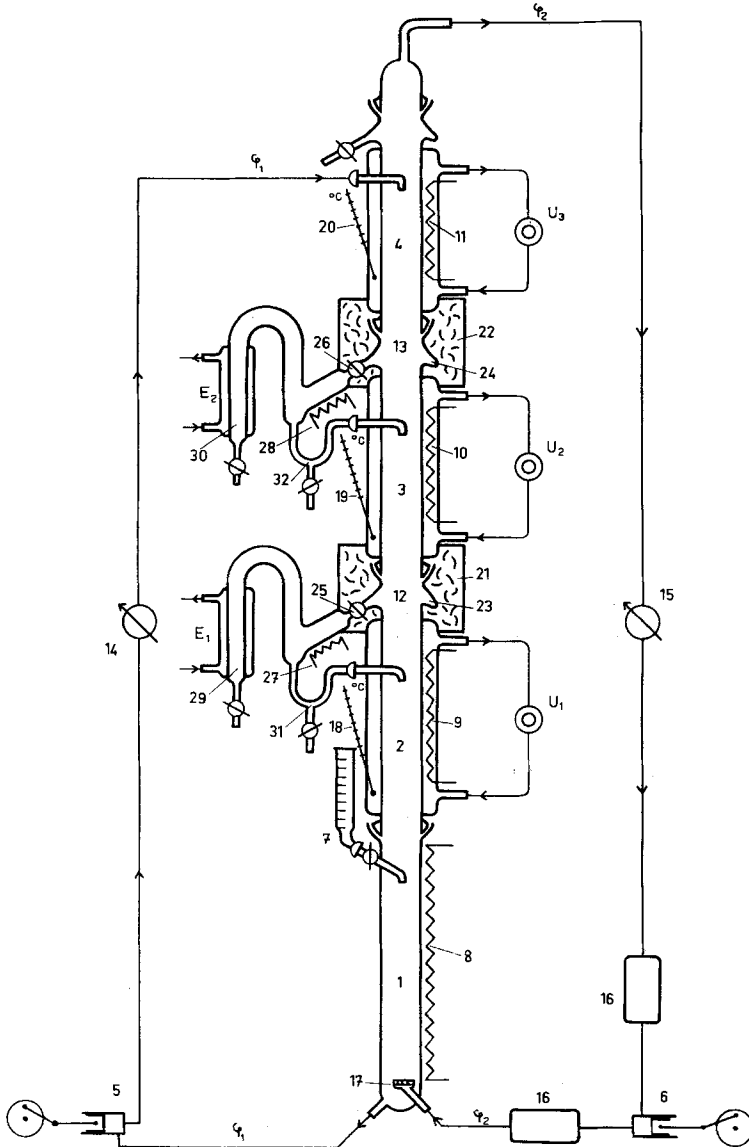


Fig. 3

Schematische Darstellung der Anlage zur kontinuierlichen Trennung eines Fettsäuregemisches in einem Gas/Flüssigkeits-Gegenstrom



Die neben  $\xi$  in die Beziehung (7) eingehenden Strömungsgeschwindigkeiten  $v_1'$  und  $v_2'$  der flüssigen und gasförmigen Phase sind durch die Förderleistungen der Dosierpumpen 5 und 6 gegeben. Diese Pumpen erlauben einerseits ein Variieren der Förderleistungen und halten andererseits eine bestimmte, eingestellte Förderleistung mit einer Genauigkeit von ca. 1% konstant. Mit Hilfe der Strömungsmesser 14 und 15 kann die Förderleistung der Pumpen kontrolliert werden. Die Puffergefäße 16 dienen zur Dämpfung der von der Gasdosierpumpe 6 herrührenden Stöße. Aus dem Gefäß 16 strömt der Stickstoff durch die Fritte 17 in den Gegenstromkanal ein. Die Teilstücke 2, 3 und 4 sind mit Mänteln umgeben, die von thermostatisiertem Öl durchströmt sind. Zu diesem Zweck werden die elektrischen Heizungen 9, 10 und 11 von den Kontaktthermometern 18, 19 und 20 gesteuert, während die Umwälzpumpen  $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  für eine Durchmischung des Öles sorgen. Auf diese Weise lassen sich an den Stellen 12 und 13 zwischen den Teilstücken 2, 3 und 4 des Kanales die zur Erfüllung der Bedingung (7) bzw. (8) erforderlichen Temperaturen einstellen. Die Temperaturen  $T_2$ ,  $T_3$  und  $T_4$  der Teilstücke 2, 3 und 4 werden so gewählt, dass die an den Stellen 12 und 13 auftretenden Temperaturen  $(T_2 + T_3)/2$  und  $(T_3 + T_4)/2$  den zur Erfüllung von (7) nötigen Temperaturen entsprechen. Damit daselbst keine tieferen Temperaturen auftreten können, sind die Stellen 12 und 13 mit den Wärmeisolationen 21 und 22 umgeben. Die Temperatur  $T_4$  des Teilstückes 4 genügt der Bedingung (5), so dass praktisch keine Fettsäure oben aus dem Kanal austreten kann. Da die Bedingung (7) an den Stellen 12 und 13 für je eine der oberen Ende des Teilstückes 1 gemischt eingeführten Fettsäuren erfüllt ist, können die getrennten Fettsäuren an diesen Stellen entnommen werden. Zu diesem Zweck ist der Gegenstromkanal an diesen Orten mit den Auffangkragen 23 und 24 versehen, in welchen sich die flüssige Phase ansammelt und aus welchen sie durch die Hahnen 25 und 26 in die Entnahmeverrichtungen  $E_1$  und  $E_2$  strömen kann. Mit Hilfe der Heizungen 27 und 28 wird die Fettsäure aus dem Paraffinöl durch Verdampfen angetrieben und in den Kühlern 29 und 30 wieder kondensiert. Das ausgekochte Paraffinöl läuft durch die Syphons 31 und 32 wieder in den Gegenstromkanal zurück, so dass die in der Bedingung (7) vorkommenden Größen  $v_1'$  und  $v_2'$  trotz der Entnahme im Gegenstrom unverändert bleiben. Aus den Kühlern 29 und 30 können die dort getrennt anfallenden Flüssigkeiten abgelassen werden. Mittels der Hahnen 25 und 26 wird die Entnahme so reguliert, dass die Konzentrationen an den Stellen 12 und 13 praktisch genommen unverändert bleiben. Anstelle einer kontinuierlichen Entnahme ist auch eine intermittierende Entnahme passender Mengen der bei 12 und 13 sich anreichernden Propionsäure und Buttersäure möglich.

Die Geschwindigkeit, mit der das Gemisch am oberen Ende des Teilstückes 1 zugeführt wird, und die Geschwindigkeit der bei 12 und 13 betätigten Entnahme können so beschaffen sein, dass z. B. die Konzentration der an der Stelle 13 angereicherten Fettsäure an der Stelle 12 klein gegen die Konzentration der an dieser Stelle abgeschiedenen Fettsäure ist (siehe Fig. 2 b). Dies ist eine für eine gute Trennung notwendige Bedingung.

Eine Betriebsmöglichkeit, welche es gestattet, alle Komponenten ganz rein zu gewinnen, besteht darin, dass durch die Bürette 7 zunächst während einer bestimmten Zeit stetig Gemisch zugeführt wird, dass darauf die Zufuhr unterbrochen wird, worauf nach Ablauf einer zusätzlichen passenden Zeit die Komponenten bei 12 und 13 in *reinem* Zustande entnommen werden können.

Für den Fall, dass nur zwei Komponenten getrennt werden sollen, kann das Gemisch *zwischen* den Entnahmestellen eingelassen werden, so dass auch bei kontinuierlichem Betrieb beide Komponenten ganz rein gewonnen werden können.

Die in Fig. 3 wiedergegebene Apparatur ist zur Trennung eines *Zweistoff-Gemisches* gebaut worden. Sie kann jedoch leicht für die Trennung von Mehrstoffgemischen erweitert werden, indem auf das Teilstück 4 noch weitere gleichartige Teilstücke aufgesetzt werden. Erfahrungen, die mit Füllkörper-Rektifizierkolonnen gemacht wurden, lassen den Schluss zu, dass unter den vorliegenden Betriebsbedingungen die Strecke  $\lambda$  (siehe Gl. 9), auf welcher sich

das Verteilungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen praktisch genommen einstellen würde, ca. 3 cm beträgt. Auf Grund dieses  $\lambda$ -Wertes und entsprechender, im nächsten Abschnitt zu beschreibender Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten bzw. des Wertes  $b$ , darf eine praktische Trennung von Propionsäure und Buttersäure im Apparat Fig. 3 durchaus erwartet werden.

b) *Messung der Verteilungskoeffizienten.* Um zur Trennung eines Gemisches aus Propionsäure und n-Buttersäure die auf Grund der Beziehung (4) erforderlichen Betriebsdaten näherungsweise voraus zu bestimmen, um insbesondere die Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  und  $T_4$  der Teilstücke 1, 2, 3 und 4, sowie die Strömungsgeschwindigkeit  $v_1'$  der flüssigen Phase und  $v_2'$  des Gases passend festzulegen, wurden die Verteilungskoeffizienten  $\xi = c_1/c_2$  für die Verteilung von Propion- und n-Buttersäure zwischen Paraffinöl und gasförmigem Stickstoff in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Zur Messung wurde die dynamische Methode verwendet<sup>2)</sup>. Es erwies sich, dass der Verteilungskoeffizient  $\xi$  stark konzentrationsabhängig ist, indem für Lösungen mit 1% und 10% Fettsäuregehalt bei ein und derselben Temperatur stark unterschiedliche Werte gemessen wurden. Der Grund hierfür dürfte in einer Dimerisierung der Fettsäuren in der flüssigen Phase liegen<sup>3)</sup>. Um die zur Anwendung von Beziehung (4) vorteilhafte Konzentrationsunabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten zu erhalten, wurde dem Paraffinöl 10% Stearinsäure zugemischt. Unter der Voraussetzung, dass die Assoziationskonstanten der drei Säuren von gleicher Grössenordnung seien, bewirkt der genannte Zusatz von Stearinsäure, dass die interessierenden Propionsäure und Buttersäure mit der in grosser Menge vorhandenen Stearinsäure Doppelmolekeln bilden und dass damit die Menge an im Gemisch vorhandenen Doppelmolekeln von Buttersäure und Propionsäure klein sein wird.

Als Resultat ergab sich jetzt in der Tat eine weit geringere Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle und in Fig. 4 zusammengestellt.

*Verteilungskoeffizienten  $\xi = c_{\text{Flüssig}}/c_{\text{Gas}}$ ; ( $c = \text{Mol}/\text{Gramm}$ ) für die Verteilung von Propionsäure und Buttersäure zwischen Paraffinöl mit 10% Stearinsäure einerseits und Stickstoff von Atmosphärendruck anderseits*

t °C . . . . .	75	100	125	150
$\xi$ Propionsäure . .	0,548	0,205	0,0795	—
$\xi$ n-Buttersäure . .	—	0,417	0,1467	0,0594

Damit die längs des Kanals zufolge des Temperaturgefälles und Druckabfalles auftretende Dichteänderung der Phasen bei der Festlegung der Betriebsdaten mit Hilfe der Beziehung (4) nicht stört, werden die Konzentrationen  $c_{\text{Flüssig}}$  und  $c_{\text{Gas}}$  statt in Mol pro ml in Mol pro g des Gemisches angegeben. Dementsprechend werden die Strömungen  $v_1'$  und  $v_2'$  nicht als Volumen pro Min., sondern als g pro Min. in die Rechnung eingesetzt.

<sup>2)</sup> F. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik, 20. Aufl. 1955, S. 335.

<sup>3)</sup> A. T. JAMES & A. J. P. MARTIN, Biochem. J. 50, 679 (1951).

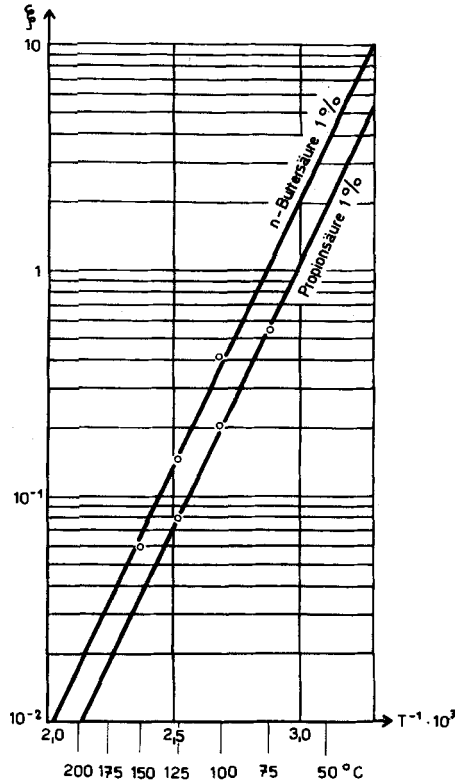


Fig. 4

Verteilungskoeffizienten  $\xi = c_{\text{Flüssig}}/c_{\text{Gas}}$ ; ( $c = \text{Mol/Gramm}$ ) für die Verteilung von Propionsäure und n-Buttersäure zwischen Paraffinöl mit 10% Stearinsäure einerseits und Stickstoff von Atmosphärendruck andererseits in Abhängigkeit von  $1/T$

c) *Trennung und Konzentrierung der Gemischkomponenten am Beispiel Propionsäure/n-Buttersäure im Paraffinöl-Stickstoffgegenstrom.* Zur Durchführung der Trennung des Propionsäure-, n-Buttersäure-Gemisches wurde für die flüssige und für die gasförmige Phase eine Strömung von 1,87 g/min, entsprechend 2,25 ml/min, bei 100° und 1,87 g/min, entsprechend 1600 ml/min bei 20°, gewählt. Mit Hilfe der in Abschnitt b) angegebenen Verteilungskoeffizienten und der Beziehung (4) ergibt sich als Temperatur, bei welcher die Beziehungen (7) bzw. (8) erfüllt sind, für die Propionsäure  $t = 63^\circ$ , für die n-Buttersäure  $t = 76^\circ$ . Um an den Stellen 12 und 13 (Fig. 3) diese Temperaturen zu erreichen, wurden die Teilstücke 2, 3 und 4 auf die Temperaturen 90, 70 und 50° thermostatisiert. Die Temperatur des Teilstückes 1 betrug 120°, so dass in diesem die Bedingung (6) sicher erfüllt war. Ebenso war im Teilstück 4 bei 50° die Bedingung (5) sicher erfüllt, das heisst, die Fettsäuren konnten bei den vorliegenden Betriebsdaten den Gegenstromkanal nicht verlassen, weil diese, wie die Stofftransportgleichung (4) zeigt, immer von den Enden gegen das Innere des Kanales transportiert werden.

d) *Versuchsergebnis*. Beim kontinuierlichen Betrieb der Anlage wurden dem Gegenstrom durch die Einlassbürette 7 0,1 ml Propionsäure/n-Buttersäure-Gemisch 1:1 pro Std. zugeführt. Nach einer Einstelldauer von ca. 3 Std. konnte die n-Buttersäure an der Entnahmevorrichtung  $E_1$  und die Propionsäure an der Entnahmevorrichtung  $E_2$  mit einem Reinheitsgrad von 95% entnommen werden. Die Entnahmegeschwindigkeiten bei  $E_1$  und  $E_2$  wurden mit den Hahnen 25 und 26 der Zufuhrgeschwindigkeit bei der Einmündungsstelle der Bürette 7 angepasst. Das heisst, es konnten im vorliegenden Fall bei  $E_1$  und  $E_2$  je 0,05 ml Fettsäure pro Std. entnommen werden.

Es ist vorauszusehen, dass die Reinheit, mit der die Produkte in  $E_1$  und  $E_2$  erscheinen, durch bessere Dosiervorrichtungen für die Gemischzufuhr und die Komponentenentnahme noch erhöht werden kann.

Wie bereits erwähnt, kann die vorliegende Trennanlage durch Aufsetzen von weiteren gleichartigen Teilstücken auf das Teilstück 4 für die Trennung eines Mehrstoffgemisches ausgebaut werden. Das beschriebene Verfahren gestattet es also, ein Mehrstoffgemisch mit Hilfe einer einzigen Kolonne kontinuierlich zu trennen. Bei schwieriger trennbaren Gemischen, wie z. B. bei isomeren Fettsäuren, wird der absolute Wert der Verteilungskoeffizienten  $\xi$  für die verschiedenen Komponenten weniger verschieden sein, als dies bei leicht trennbaren Gemischen der Fall ist. Es werden dann die zur Erfüllung der Anreicherungsbedingung (7) notwendigen Temperaturen und damit auch die entsprechenden Orte in der Kolonne nahe beieinanderliegen. Mit um so grösserer Genauigkeit müssen in solchen Fällen das Temperaturgefälle des Gegenstroms sowie die Strömungen  $v_1'$  und  $v_2'$  der beiden Phasen eingestellt und aufrecht erhalten werden.

Auf Grund von Beziehung (11) können ferner die Bedingungen, welche in solchen Fällen hinsichtlich der Kanallänge  $L$ , der Trennstufenhöhe  $\lambda$  und der Temperaturverhältnisse vorliegen müssen, etwas weiter präzisiert werden: Ist  $\Theta$  die Temperatur, um die wir uns von  $T_k$  entfernen müssen, damit sich der Verteilungskoeffizient  $\xi$  um einen Faktor  $e^{+1}$  oder  $e^{-1}$  vom Werte, den er bei  $T_k$  besitzt, unterscheidet; ist ferner  $T_\alpha - T_\beta$  die Differenz, um welche sich die Temperaturen, bei welchen die Bedingung (7) für die Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$  erfüllt ist, *unterscheiden* und ist  $T_1 - T_2$  die an der Gesamtkolonne der Länge  $L$  angelegte Temperaturdifferenz, so ist offenbar

$$b = \Theta L / (T_1 - T_2)$$

und die Strecke  $z_\beta - z_\alpha$ , um welche die Konzentrationsmaxima für die Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$  in der Kolonne auseinanderliegen, gleich

$$z_\beta - z_\alpha = (T_\alpha - T_\beta) L / (T_1 - T_2).$$

Soll jetzt  $z_\beta - z_\alpha$  grösser als  $y$  [siehe (11)] sein, so muss also gelten

$$\frac{L}{T_1 - T_2} (T_\alpha - T_\beta) > 2 \sqrt{\lambda \Theta \frac{L}{T_1 - T_2}}$$

oder

$$L > 4 \lambda \Theta \frac{T_1 - T_2}{(T_\alpha - T_\beta)^2}$$

und, wenn man  $T_1 - T_2 \cong 2 (T_\alpha - T_\beta)$  setzt:

$$L > 8 \lambda \Theta / (T_\alpha - T_\beta). \quad (12)$$

Für Gas-chromatographische Trennungen wird die Temperaturverschiebung, welche wir anwenden müssen, um den Verteilungskoeffizienten zwischen Gas und Flüssigkeit um einen Faktor 2 zu ändern, bei Temperaturen von 400° absolut von der Grössenordnung 40° sein<sup>4)</sup>. Der Wert wird sich nur wenig ändern lassen, und er wird nur ausnahmsweise kleiner als 30° oder 40° sein.

Setzen wir die Trennstufenhöhe  $\lambda$  für Füllkörperkolonnen etwa gleich 2,5 cm, so ergibt sich insgesamt aus (12):

$$L > 800 / (T_\alpha - T_\beta). \quad (12a)$$

[Schätzung für kontinuierliche Gas-Chromatographierkolonne]

Man erkennt, dass es möglich sein dürfte, durch kontinuierliche Gas-Chromatographie auch solche Gemische praktisch zu trennen, bei welchen die Temperaturen  $T_\alpha$  und  $T_\beta$ , d. h. die Temperaturen, bei welchen die Bedingung (7) für das Auftreten eines Konzentrationsmaximums erfüllt ist, für die Komponenten beliebig nahe beisammen liegen, falls die Gesamthöhe  $L$  der Säule entsprechend hinaufgesetzt wird.

Die vorliegende Arbeit wurde, zunächst gemeinsam mit Herrn Dr. R. ROMETSCH, im Januar 1954 begonnen. Wir danken Herrn Dr. ROMETSCH für die Mitarbeit. Ebenso danken wir der SKA und der KAW für Mittel, welche sie uns zur Beschaffung der Apparate zur Verfügung gestellt hat.

#### Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, mit welchem die kontinuierliche Trennung eines Mehrstoffgemisches in einem einzigen Arbeitsgang möglich ist. Dabei wird das Stoffgemisch zwischen zwei einander entgegenströmenden und miteinander im Stoffaustausch stehenden Phasen verteilt. Ausserdem wird längs des Gegenstromes ein *Temperaturgefälle* aufrecht erhalten. Es wird gezeigt, dass, zufolge der Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten, bei bestimmten Temperaturen, d. h. an bestimmten Orten des Gegenstromes, der effektive Stofftransport je für eine bestimmte individuelle Gemischkomponente verschwindet, so dass sich die entsprechenden Komponenten individuell an diesen Orten anreichern und daselbst als getrennte Gemischkomponenten entnommen werden können.

Als spezielle Anwendung des Verfahrens wird eine Gegenstromvorrichtung zur kontinuierlichen Trennung eines Gemisches von Propionsäure und Buttersäure beschrieben. Die gegenströmenden Phasen bestehen dabei aus Paraffinöl und Stickstoff, welche die Fettsäuren gelöst bzw. als Dampf enthalten. Die Komponenten konnten dabei kontinuierlich mit einer Reinheit von 95% gewonnen werden.

Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen praktisch genommen eine Trennung *sehr ähnlicher* Substanzen durch kontinuierliche Gas-Chromatographie möglich ist.

<sup>4)</sup> Der Energiebedarf  $U$  für den Übergang eines Mols der hervorgehobenen Substanz aus der flüssigen in die Gasphase wird praktisch genommen etwa gleich der molekularen Verdampfungswärme  $A$  sein. Für die letztere gilt nach der Regel von TROUTON ungefähr  $A/T = 21,5$ , so dass  $U/RT^2 \simeq 10,75/T$  wird. Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (2) gibt für die Temperaturänderung  $\Theta$ , welche man vornehmen muss, damit sich  $\ln \xi$  um eine Einheit ändert:  $\Theta \simeq T/10,75$ .

Die für die kontinuierliche Gas-Chromatographie angewandte Methode lässt sich verallgemeinern zur kontinuierlichen Trennung eines Gemisches mit grundsätzlich beliebig vielen Komponenten durch Verwendung eines aus zwei nicht mischbaren Phasen bestehenden Gegenstromsystems, in dessen Längsrichtung ein Temperaturgefälle aufrechterhalten wird.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

## 226. Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe

24. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Über die Umlagerung heterocyclischer N-Oxyde mit Trifluor-acetanhydrid

von H. U. Daeniker und J. Druery

(20. IX. 58)

Durch die Reaktion mit Carbonsäureanhydriden und anschliessende Hydrolyse lagern sich heterocyclische N-Oxyde zu Produkten um, bei denen formell gesehen der Sauerstoff vom Heteroatom an ein Kohlenstoffatom gewandert ist. So erhält man beispielsweise aus dem Umsetzungsprodukt von Pyridin-N-oxyd mit Acetanhydrid oder Benzoesäureanhydrid nach saurer Verseifung das  $\alpha$ -Pyridon<sup>2)</sup>. N-Oxyde anderer heterocyclischer Systeme reagieren in analoger Weise<sup>3)</sup>; es bilden sich dabei allerdings meist mehrere isomere Produkte. Vom Standpunkt des Reaktionsmechanismus aus gesehen, handelt es sich bei diesen Umsetzungen allerdings nicht um eine Umlagerung, sondern um eine nucleophile Addition bzw. eine Addition freier Radikale unter gleichzeitiger oder anschliessender Abspaltung eines Protons und Spaltung der N-O-Bindung<sup>4)</sup>. Da diese Reaktion in den letzten Jahren in der präparativen organischen Chemie immer häufiger verwendet wird, möchten wir einige Ergebnisse eigener Arbeiten kurz beschreiben.

Versuche, verschiedene heterocyclische N-Oxyde durch Kochen mit Acetanhydrid im Kern zu oxygenieren, ergaben bei kurzer Reaktionsdauer (3 Std.) lediglich Ausgangsmaterial zurück, während die Substanzen bei energischerer Behandlung verharzten. Dagegen erwies sich Trifluoracetanhydrid als ausgezeichnetes Umlagerungsmittel, das sich zweifellos auch in anderen als den von uns untersuchten Beispielen bewähren wird. Die intermediär gebildeten Tri-

<sup>1)</sup> 23. Mitt., S. A. F. THOMAS & A. MARKER, *Helv.* **41**, 1898 (1958).

<sup>2)</sup> M. KATADA, *J. pharm. Soc. Japan* **67**, 51 (1947); E. OCHIAI, *J. org. Chemistry* **18**, 534 (1953).

<sup>3)</sup> Chinolin: F. MONTANARI & A. RISALITI, *Gazz. chim. ital.* **83**, 278 (1953). – Isochinolin: M. M. ROBISON & B. L. ROBISON, *J. org. Chemistry* **21**, 1337 (1956). – Benzochinoline: M. COLONNA & S. FATUTTA, *Gazz. chim. ital.* **83**, 622 (1953). – Benzimidazol: F. MONTANARI & A. RISALITI, *ibid.* **83**, 278 (1953).

<sup>4)</sup> Für Literatur siehe: A. R. KATRITZKY, *Quart. Review* **10**, 395 (1956).