

20. Physikalisch-chemische Eigenschaften deuterierter Verbindungen

4. Mitteilung¹⁾

Deuterierung von Kohlenwasserstoffen durch heterogen katalysierten Isotopen-Austausch im Gegenstrom

von Tino Gäumann, Hami Öz und Otto Piringer

Physikalisch-chemisches Institut der ETHL-Ecublens, CH-1015 Lausanne

In dankbarer Erinnerung an Collega *Heinrich Labhart*

(14. XI. 77)

The Deuteration of Hydrocarbons by Heterogeneous Catalysis in a Counter-current Column

Summary

A counter-current method for the perdeuteration of liquid hydrocarbons by heterogeneously catalysed isotope exchange with deuterium gas is described. The efficiency of the column which was developed for this purpose has been investigated and optimised as a function of the experimental variables. The limits of the applicability of this method are discussed.

1. Einleitung. - Bei der Herstellung deuterierter Verbindungen können folgende Problemstellungen unterschieden werden: 1) Markierung bestimmter Stellungen durch partiellen Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium; 2) vollständige Substitution des Wasserstoffes in bestimmten Stellungen durch Deuterium; 3) vollständige Substitution aller H-Atome durch Deuterium.

In allen drei Fällen spielen Isotopenaustauschreaktionen zwischen der betreffenden Verbindung und schwerem Wasser oder Deuteriumgas eine wichtige Rolle. Diese Reaktionen werden gegenüber anderen Synthesemethoden immer dann von Vorteil sein, wenn die Austauschgeschwindigkeit gross ist und unerwünschte Nebenprodukte nicht ins Gewicht fallen. Das ist bei den ersten beiden Problemstellungen nur der Fall, wenn ein mobiles Wasserstoffatom in der Molekel ausgetauscht werden soll oder wenn für den Austausch in bestimmten Stellungen ein spezifischer Katalysator zur Verfügung steht. Hingegen ist für eine erfolgreiche Anwendung von Isotopenaustauschreaktionen bei der dritten Problemstellung die Existenz eines möglichst unspezifischen Katalysators hoher Aktivität erforderlich.

¹⁾ 3. Mitteilung, *Helv.* 59, 1935 (1976).

Zur vollständigen Substitution von Wasserstoffatomen durch Deuterium in den letzteren beiden Problemstellungen ist entweder ein grosser und daher kostspieliger Überschuss an Deuterium notwendig, oder es muss ein Gegenstromverfahren für den Isotopenaustausch angewendet werden. Im folgenden wird über ein solches Verfahren zur Perdeuterierung von Kohlenwasserstoffen durch heterogen katalysierten Isotopenaustausch mit Deuteriumgas, gemäss Problemstellung drei, berichtet. Eine für diesen Zweck entwickelte Gegenstromkolonne wurde kürzlich beschrieben [1].

In *Figur 1* ist das Prinzip der Methode schematisch dargestellt. Der zu deuterierende Kohlenwasserstoff fliesst bei der Temperatur T_1 [°C] mit der Strömungsgeschwindigkeit V [mol/Std.] in Form eines Flüssigkeitsfilms im Gegenstrom zum Deuteriumgas, dessen Strömungsgeschwindigkeit v [mol/Std.] beträgt. Der gemäss seines Dampfdruckes bei der Filmtemperatur T_1 verdampfende Kohlenwasserstoff diffundiert sodann transversal zur Strömungsrichtung der beiden Phasen durch das Deuteriumgas zu dem auf $T_2 > T_1$ geheizten Katalysator K . Nach erfolgtem Isotopenaustausch auf dem Katalysator diffundiert der deuterierte Kohlenwasserstoff durch die Gasphase zurück in den Flüssigkeitsfilm. Durch wiederholten transversalen Stofftransport und Isotopenaustausch findet eine kontinuierlich fortschreitende Deuterierung des Kohlenwasserstoffes statt. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird einerseits durch die bei der Temperatur T_2 gültigen Gleichgewichtskonstante a des Austausches und andererseits durch die chemische Kinetik und die Geschwindigkeit des Stofftransportes bestimmt, d. h. durch die Güte des Katalysators, bzw.

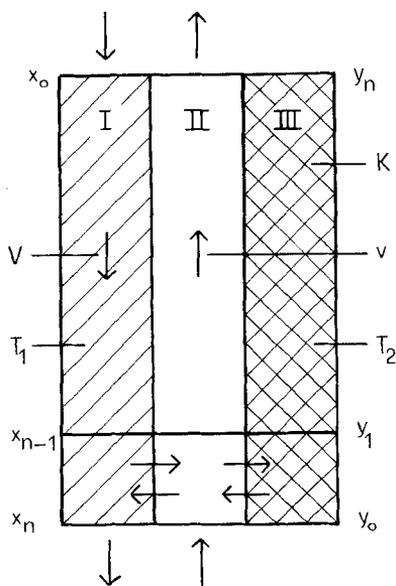


Fig. 1. Schema des Gegenstromreaktors für den heterogen katalysierten Isotopenaustausch
 I: Flüssige Phase; II: Gasphase; III: Katalysator.

die Geometrie der Kolonne. Sie kann durch die Anzahl von Gleichgewichtseinstellungen pro Kolonne, d.h. der theoretischen Bodenzahl n , ausgedrückt werden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur der zu deuterierenden Verbindung abhängig ist, wird die theoretische Bodenzahl einer bestimmten Kolonne substanzspezifisch.

Bezeichnet man mit x_e und y_e die Molenbrüche des schweren Isotops in der Flüssigkeit, bzw. Gasphase im Gleichgewichtszustand des Isotopenaustausches, dann definiert Gleichung (1) eine Gleichgewichtskonstante a :

$$a \equiv (x_e / (1 - x_e)) \cdot (1 - y_e) / y_e. \quad (1)$$

Bei der Berechnung der theoretischen Bodenzahl muss die Abhängigkeit der a -Werte von der Deuteriumkonzentration berücksichtigt werden. Es seien x_0, y_0 , bzw. x_n, y_n die Molenbrüche des Deuteriums beim Eintritt in die Kolonne, bzw. Austritt nach n -maliger Gleichgewichtseinstellung. Für eine erste Gleichgewichtseinstellung gilt dann gemäss *Figur 1* und Gleichung (1):

$$a = (x_n / (1 - x_n)) \cdot (1 - y_1) / y_1,$$

oder

$$y_1 = (1 + a \cdot (1/x_n - 1))^{-1}. \quad (2)$$

Mit (2) und unter Berücksichtigung der Bilanzgleichung für Deuterium:

$$V(x_n - x_{n-1}) = v(y_0 - y_1) \quad (3)$$

kann die Deuteriumkonzentration der flüssigen Phase in dieser Stellung berechnet werden:

$$x_{n-1} = x_n - (v/V) \cdot (y_0 - y_1). \quad (4)$$

Durch n -malige Wiederholung dieses Algorithmus lässt sich die theoretische Bodenzahl n der Austauschkolonne unter Verwendung der entsprechenden a -Werte berechnen, wobei die Endkonzentration des Deuteriums in der Gasphase der Bilanzgleichung genügen muss:

$$y_n = (V/v) \cdot (x_0 + y_0 \cdot v/V - x_n). \quad (5)$$

Die für die Optimierung einer gegebenen Kolonne frei verfügbaren Parameter sind folglich T_1, T_2, V und v , wenn die Anfangskonzentrationen x_0 und y_0 gegeben sind und die globale Gleichgewichtskonstante $a = f(T_2, x, y)$ als Funktion der Katalysatortemperatur und der Deuteriumkonzentrationen ebenfalls festgelegt ist [2]. Bemerkenswert ist die Abnahme der a -Werte bei hohen Deuterierungsgraden; dadurch wird die für einen extremen Deuterierungsgrad erforderliche Bodenzahl zusätzlich erhöht.

2. Experimentelles. - Die Anordnung der verwendeten Apparatur ist in *Figur 2* wiedergegeben. Deuteriumgas von 99,8 Atom-% wurde durch Elektrolyse von schwerem Wasser gewonnen; nach Diffusion durch Palladium wurde es in chemisch reiner Form über den Strömungsregler (a) und Strömungsmesser (b) in die Austauschkolonne (c) geleitet. Der Kohlenwasserstoff wurde von einer Mikrodosierpumpe (d) in die Austauschkolonne gedrückt. Die Geometrie des Reaktionsraumes und der verwendete Katalysator sind in [1] ausführlich beschrieben. Der vom Deuteriumstrom mitgeführte Kohlenwasserstoffdampf wurde im Kühler (e) kondensiert und wieder in die Kolonne zurückgeleitet. Das im Auffangbehälter (f) gesammelte Produkt konnte über ein Ventil (g) entnommen werden. Die Filmtemperatur T_1 wurde mit einem Flüssigkeitsthermostaten (h) eingestellt; die Katalysatortemperatur T_2 wurde mit Hilfe der Regeleinheit (i) und drei um das Aussenrohr der Kolonne gewickelten Heizbänder (j) eingestellt. Die Analyse der Deuteriumkonzentrationen und der Verteilung der Molekeln verschiedenen Deuterierungsgrades in den beiden Phasen geschah gas-chromatographisch und massenspektrometrisch nach früher beschriebenen Methoden [3] [4].

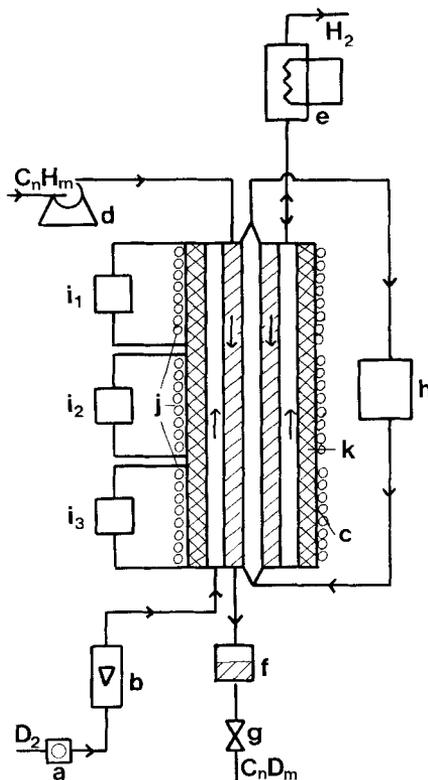


Fig. 2. Schema der Versuchsanordnung

a: Strömungsregler; b: Strömungsmesser; c: Austauschkolonne; d: Mikrodosierpumpe; e: Kühler; f: Auffangbehälter; g: Ventil; h: Flüssigkeitsthermostat; i: Regeleinheit; j: Heizbänder.

3. Ergebnisse und Diskussion. - 3.1. *Optimierung des Reaktors für Cyclohexan.* Die im folgenden beschriebenen Versuchsergebnisse beziehen sich alle auf eine Einheitskolonne von 30 cm Länge der in [1] veröffentlichten Geometrie. Der gestellten Aufgabe entsprechend können mehrere solcher Einheitskolonnen in Serie und/oder

parallel geschaltet werden. Die Dimensionen und die innere Geometrie dieser Einheitskolonne sind das Ergebnis zahlreicher Vorversuche. Die Festlegung der bei der Optimierung verfügbaren Parameter geschieht dabei in der Reihenfolge Katalysatortemperatur T_2 , Filmtemperatur T_1 , Strömungsgeschwindigkeit V und v .

Die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches bei der verwendeten Kolonnengeometrie wird hauptsächlich durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und nimmt mit steigender Katalysatortemperatur T_2 zu. Dieser Temperatur ist jedoch wegen der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe eine obere Grenze gesetzt. Sie liegt bei etwa 200° , wo mit dem verwendeten Ni-Katalysator die Konzentration der Spaltprodukte unter einem Prozent gehalten werden kann. In allen hier beschriebenen Versuchen wurden die Temperaturen der drei Heizbänder (i) auf 200° unten, 170° in der Mitte und 140° oben, eingestellt. Die Bodenzahl konnte dadurch im Vergleich zu einer konstanten Heiztemperatur von 180° für die gesamte Kolonne um 25% erhöht werden.

Der für die Optimierung wichtigste Parameter ist die Filmtemperatur T_1 . Sie bestimmt einerseits den Partialdruck des Kohlenwasserstoffes und beeinflusst daher entscheidend die Geschwindigkeit des Stofftransfers durch die Gasphase zur Katalysatoroberfläche. Andererseits bestimmt dieses Verhältnis die Konzentration des an der Katalysatoroberfläche chemisorbierten Kohlenwasserstoffes und beeinflusst dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit. In *Figur 3* ist die Bodenzahl in Abhängigkeit von der Filmtemperatur T_1 für das System Cyclohexan/ D_2 und für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten V und v der beiden fluiden Phasen aufgetragen. Das Optimum der Bodenzahl liegt bei etwa 40° , was einem Partialdruck für Cyclohexan in der Gasphase von etwa 180 Torr entspricht. Das Optimum der Durchflussgeschwindigkeit V des Kohlenwasserstoffes liegt bei ungefähr 7 mmol/Std. Höhere Flüssigkeitsströme verkleinern infolge wachsender Filmdicke die Diffusionsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase. Bei Unterschreitung des Optimalwertes von V wird die Verminderung der Bodenzahl durch ungleichmässige Filmbildung verursacht. Die Variation des Flüssigkeitsstromes übt einen bedeutend stärkeren Einfluss

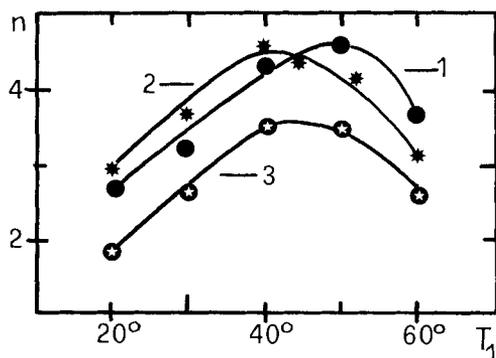


Fig. 3. Theoretische Bodenzahl n in Abhängigkeit von der Filmtemperatur im System Cyclohexan/ D_2 ($v/V = 1,2$)

1) $V = 5,6$ mmol/Std.; 2) $V = 7,0$ mmol/Std.; 3) $V = 11,7$ mmol/Std.

auf die Bodenzahl aus als die des Gasstromes v . Dies geht aus *Figur 4* hervor, worin die Bodenzahl n in Abhängigkeit von v , bei Konstanthaltung aller übrigen Parameter, aufgetragen ist. Die im angegebenen Wertebereich von v gemessenen Bodenzahlen bleiben innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Für einen vorgegebenen optimalen Wert für V ist folglich das Verhältnis v/V von nur geringem Einfluss auf die Bodenzahl.

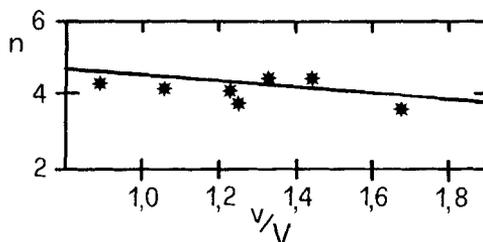


Fig. 4. Theoretische Bodenzahl n in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit v der Gasphase im System Cyclohexan/ D_2 ($V = 7,0$ mmol/Std.; $T_1 = 40^\circ$)

3.2. Einfluss der Natur des Kohlenwasserstoffes auf die Bodenzahl. Aus den obigen Versuchsergebnissen kann zusammenfassend die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bei der Deuterierung unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe nach obigem Verfahren die Filmtemperatur T_1 der wichtigste Parameter für die Optimierung der Betriebsbedingungen ist. Die für einen effizienten Austausch notwendige Katalysatortemperatur von ungefähr 200° und der auf nur wenige Millimeter beschränkte Temperatursprung $T_2 - T_1$, setzt der Filmtemperatur T_1 und daher der Anwendbarkeit des Verfahrens eine untere Grenze. Diese dürfte etwa bei 10° liegen. Sie ist z. B. für Pentan optimal, wobei eine Bodenzahl $n = 1$ erreicht wurde; die geringe Leistungsfähigkeit der Kolonne ist in diesem Fall jedoch auch auf eine geringere Austauschgeschwindigkeit zurückzuführen. Um eine Kondensation des dampfförmigen Kohlenwasserstoffes auf der Katalysatoroberfläche zu vermeiden, ist die Filmtemperatur durch die Bedingung $T_2 > T_1$ auch nach oben begrenzt und daher das Verfahren auf Verbindungen beschränkt, die einen Dampfdruck besitzen, der bei den zulässigen Temperaturbedingungen noch einen genügend hohen Stofftransport durch die Gasphase erlaubt.

In *Figur 5* ist die Bodenzahl für die Deuterierung einer Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit ihres Partialdruckes wiedergegeben. Der zum Teil beträchtliche Unterschied ist vor allem auf eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen. Diese Unterschiede widersprechen zum Teil Literaturangaben, die allerdings unter gänzlich verschiedenen Versuchsbedingungen und mit anderen Katalysatoren durchgeführt wurden [5]. Insbesondere muss darauf hingewiesen werden, dass die für die Perdeuterierung von Kohlenwasserstoffen in Frage kommenden heterogenen Katalysatoren keineswegs wie erwünscht ideal unspezifisch sind; sie verhalten sich im Gegenteil recht unterschiedlich hinsichtlich der Geschwindigkeit, mit der die H-Atome in verschiedenen Stellungen und in Abhängigkeit des Deuterierungsgrades der Nachbarpositionen ausgetauscht werden. Über kinetische Untersuchungen dieser komplexen Vorgänge wird später berichtet.

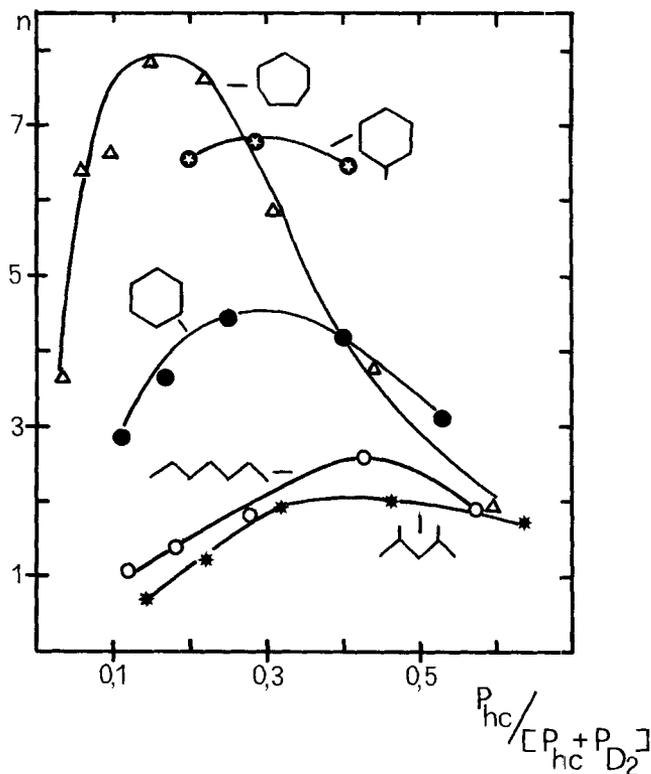


Fig. 5. Theoretische Bodenzahl n in Abhängigkeit des Partialdrucks des Kohlenwasserstoffs unter optimalen Strömungsbedingungen ($v/V = 1,1$)

Optimale Bedingungen entsprechen den folgenden Filmttemperaturen: T_1 (Cycloheptan) = T_1 (Methylcyclohexan) = 60° ; T_1 (Cyclohexan) = 40° ; T_1 (Heptan) = 70° ; T_1 (2,4-Dimethylpentan) = 55° .

Abschliessend kann gesagt werden, dass die heterogen katalysierte Deuterierung im Gegenstrom mit der beschriebenen Austauschkolonne prinzipiell für alle Verbindungen angewendet werden kann, deren Dampfdrücke mit den Bedingungen der Film- und Katalysatortemperatur vereinbar sind und für die der verwendete Kontakt genügend unspezifisch ist, um alle Wasserstoffatome mit der erforderlichen Geschwindigkeit bei einer Temperatur auszutauschen, bei der noch keine bemerkenswerte chemische Umwandlung stattfindet. Die zur Deuterierung notwendige Bodenzahl n hängt von dem jeweiligen α -Wert und v/V -Verhältnis ab. Um einen Kohlenwasserstoff bis zu einem Deuteriumgehalt von 99,5 Atom-% im beschriebenen Gegenstromverfahren zu deuterieren, lassen sich unter Annahme eines mittleren α -Wertes von 2 die in *Tabelle 1* angegebenen minimal notwendigen Bodenzahlen berechnen. In *Figur 6* ist der mit einer Einheitskolonne unter Optimalbedingungen gemessene Deuterierungsgrad von Cyclohexan in Abhängigkeit vom verwendeten v/V -Verhältnis angegeben. In der Tat konnte Cyclohexan, Methylcyclohexan und Cycloheptan mit drei in Serie geschalteten Einheitskolonnen in einem Durchgang

auf den angeführten Deuteriumgehalt gebracht werden, wobei etwa 0,7 ml/Std. Produkt entnommen wurden; der mit dem Wasserstoffstrom aus der Kolonne entweichende Deuteriumgehalt lag unter 20 Atom-% und machte eine Rückgewinnung des Deuteriums überflüssig. Bei langsamer verlaufendem Austausch muss bei höherem Deuteriumüberschuss, d. h. v und folglich v/V -Verhältnis, gearbeitet werden, oder es müssen weitere Einheiten eingeschaltet, bzw. ein zweiter Durchgang vorgenommen werden. Für Verbindungen, die den oben beschriebenen Bedingungen genügen, ist dieses Verfahren den bisher bekannten Herstellungsmethoden vorzuziehen.

Die Autoren danken der *Eidgenössischen Stiftung zur Förderung der Schweizerischen Volkswirtschaft* durch wissenschaftliche Forschung und dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Tabelle 1. Die zur Perdeuterierung berechnete theoretische Bodenzahl n

v/V	1,00	1,05	1,10	1,50	2,00
n	14,3	9,7	8,5	5,3	4,1
y_n	$3 \cdot 10^{-3}$	0,05	0,09	0,33	0,50

Angenommen: $\alpha = 2$, $y_0 = 0,998$, $x_n = 0,995$.

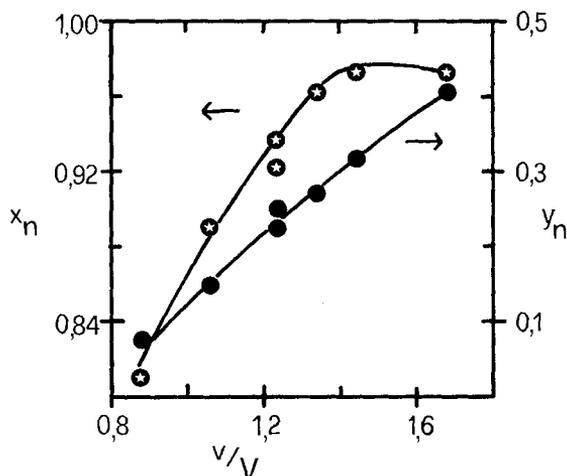


Fig. 6. Der erreichte Deuterierungsgrad x_n von Cyclohexan und y_n des Wasserstoffs in einer Einheitskolonne unter Optimalbedingungen in Abhängigkeit des Verhältnisses v/V der beiden Substanzflüsse

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Bosshard, G. Dessauges, T. Gäumann, H. Öz & O. Piringer, *Chem. Ing. Tech.* 49, 493 (1977).
- [2] G. Dessauges & T. Gäumann, *Helv.* 59, 1930 (1976).
- [3] Ch. Bosshard, O. Piringer & T. Gäumann, *Helv.* 54, 1059 (1971).
- [4] G. Dessauges, «Aspects de la substitution isotopique de certains hydrocarbures saturés», Thèse no 268, EPF-Lausanne 1977.
- [5] H. C. Rowlinson, R. L. Burwell jr. & R. H. Tuxworth, *J. phys. Chemistry* 59, 225 (1955).