

Ein Beitrag zur chromatographischen Gasanalyse

Von H. HRAPIA und H. G. KÖNNECKE

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im folgenden wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, Gasgemische durch Chromatographie in kurzer Zeit analytisch zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Die Darstellung von geeigneten Adsorbentien wird angegeben.

In den letzten Jahren gewann die chromatographische Trennung von Gasgemischen in erhöhtem Maß an analytischer Bedeutung. Die Erfahrungen der Flüssigphasechromatographie wurden dabei auf die Chromatographie in der Gasphase übertragen. Als Adsorptionsmittel werden im allgemeinen Kieselsäure, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle vorgeschlagen. HESSE und TSCHACHOTIN¹⁾ versuchten, Gasgemische direkt, d. h. ohne Zusatz von dem in der Flüssigphasechromatographie verwendeten Lösungsmittel analogen Trägergas in einzelne Gasfraktionen zu zerlegen. Zur besseren Trennung des Chromatogramms setzten CREMER und Mitarbeiter²⁾, RAY³⁾, JANAK⁴⁾, PLATTEN⁵⁾ und KÖGLER⁶⁾ dem Gasgemisch ein Trägergas (H_2 , N_2 oder CO_2) zu, das die Säule im kontinuierlichen Strom durchlief. Zur Bestimmung der durch Desorption erhaltenen Gasfraktionen wurde die Anwendung des Azotometers bei Verwendung von CO_2 als Trägergas⁴⁾, die Bestimmung des Brechungsindex im Interferometer⁶⁾ oder die Messung der Wärmeleitfähigkeit²⁾³⁾⁵⁾ vorgeschlagen. KÖGLER sowie RAY haben die Säule beheizt und durch die schnellere Desorption die Dauer der Gesamtanalyse auf ein Minimum reduzieren können.

¹⁾ G. HESSE u. B. TSCHACHOTIN, Naturwiss. **30**, 387 (1942).

²⁾ E. CREMER u. Mitarb., Z. Elektrochem. **55**, 66, 217 (1951).

³⁾ N. H. RAY, J. Appl. Chem. (London) **4**, 21, 82 (1954).

⁴⁾ J. JANAK, Chem. Listy **47**, 464 (1953).

⁵⁾ H. W. PLATTEN, J. S. LEWIS u. W. J. KAYE, Anal. Chem. **27**, 170 (1955).

⁶⁾ G. KÖGLER, Dissertation, Leipzig 1955.

Versuchsbeschreibung

Aus Vorversuchen ergab sich, daß die Chromatographie von Gasgemischen in einer Säule immer dann zu Schwierigkeiten führt, wenn neben Methan und höheren Kohlenwasserstoffen auch noch schwerer adsorbierbare Gase wie H_2 , N_2 und CO bestimmt werden sollen.

Adsorptionsmittel geringerer Aktivität eignen sich zwar vorzüglich zur Analyse der Kohlenwasserstoffe; sie ergeben aber keine befriedigende Trennung der leichten Gase (H_2 , N_2 , CO , CH_4 ; s. Abb. 1).

Adsorptionsmittel hoher Aktivität dagegen binden die höheren Kohlenwasserstoffe so fest, daß zu ihrer genügend raschen Desorption Temperaturen erforderlich wären, bei

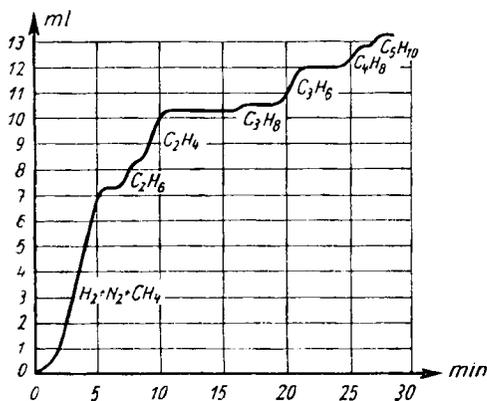


Abb. 1. Chromatogramm eines Spaltgases aus Leichtöl (Säulenfüllung: Silicagel)

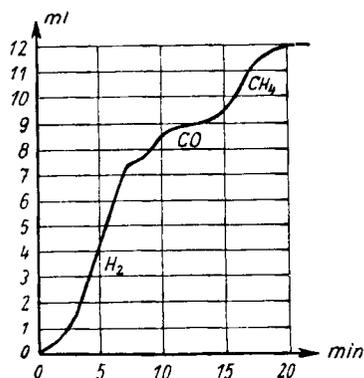


Abb. 2. Chromatogramm eines Gemisches $H_2/CO/CH_4$ (Säulenfüllung: Aktivkohle)

denen bereits eine partielle Spaltung einsetzt. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß hierbei eine genügend Trennung der leichten Bestandteile des zu analysierenden Gases möglich ist.

Wir haben in dieser Hinsicht Al_2O_3 , alkalisierendes Al_2O_3 , Kontakt 5780 (Leuna), Silicagel und Aktivkohle untersucht und fanden dann schließlich, daß für die Trennung der Kohlenwasserstoffe C_1 bis C_4 alkalisches Silicagel und für die Trennung der leichten Gase besonders aktivierte Aktivkohle die besten Eigenschaften besitzen.

Das Silicagel wurde hergestellt durch mehrstündige Behandlung des zerkleinerten Materials (Korngröße 0,3 bis 0,5 mm) mit Kalilauge oder Kaliumkarbonatlösung (pH 9), leichtes Auswaschen und anschließendes Trocknen bei $300^\circ C$).

Zum Aktivieren der Aktivkohle war es nötig, diese bei mindestens $500^\circ C$ zu glühen, wobei es sich als zweckmäßig erwiesen hat, diese vorher mit verdünnten Lösungen von Oxydationsmitteln (z. B. KNO_3) zu behandeln. Die Korngröße betrug 0,5–1 mm.

Die zur Analyse verwendete Apparatur und der Arbeitsgang seien in der Abb. 3 kurz erläutert. Die Hauptelemente der Apparatur sind die beiden Adsorptionssäulen

7) G. HESSE, Fiatberichte, Bd. 37, S. 216, Verlag Chemie, 1953.

3 und 5. Die Säule 3 hat einen Innendurchmesser von 7–8 mm und ist auf eine Länge von 110 cm mit alkalischem Silicagel gefüllt. Durch ein eingebrachtes Heizwendel ist sie über einen Regeltrafo auf jede Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa 300° C bequem heizbar.

Das Adsorptionsrohr 5 hat bei gleichem Innendurchmesser eine Länge von etwa 1,5 m und ist zu einer Spirale gewickelt, die zum Schutz gegen rasche Temperaturschwankungen — oder gegebenenfalls auch zur Kühlung — in ein mit Wasser oder Kühlmittel

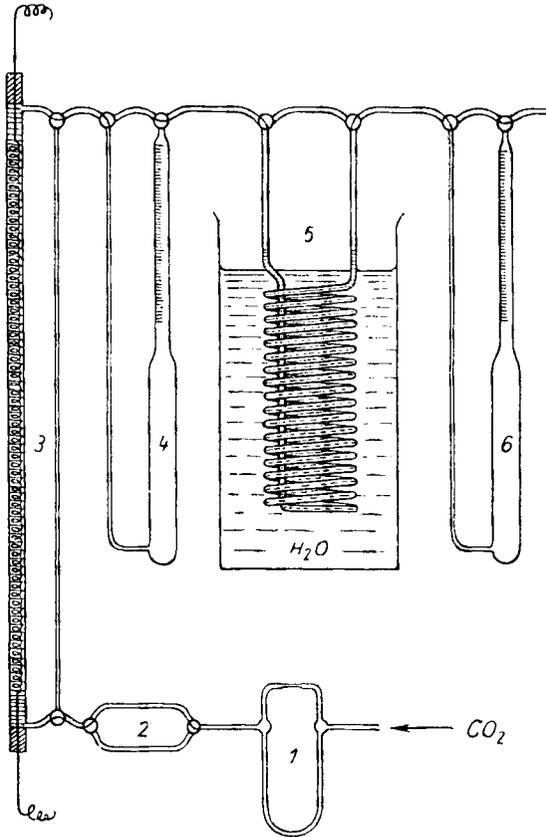


Abb. 3. Schematische Darstellung der Apparatur. 1 Strömungsmesser, 2 Gasschleife, 3 Adsorptionssäule mit Silicagel, 4 Azotometer, 5 Adsorptionsrohr mit Aktivkohle, 6 Azotometer

gefülltes Gefäß taucht. Die Windungen dieser Adsorptionsspirale sind mit der genannten Aktivkohle beschickt, während der gerade Schenkel zur Trocknung des Gasstromes CaCl_2 oder Silicagel enthält.

Bei Beginn des Versuches wird zunächst alle in der Apparatur enthaltene Luft durch CO_2 verdrängt und dann das in einem Schenkel der Gasschleife 2 befindliche zu analysierende Gas (etwa 15 ml) in die Adsorptionssäule 3 gedrückt. Daraufhin wird ein gleich-

mäßiger CO_2 -Strom von etwa 1–1,5 l/h aufrechterhalten und damit das Gas in das Azotometer 4 gespült, wobei man die Volumen/Zeit-Kurve aufnimmt. Wenn an dem Auftreten von Mikroblasen bzw. an der Volumenkonstanz das Ende der ersten Fraktion zu erkennen ist, drückt man diese in das mit Aktivkohle gefüllte Adsorptionsrohr 5 und fängt zunächst noch die folgenden Kohlenwasserstoff-Fractionen, wieder bei Null beginnend, im Azotometer 4 auf. Hierbei ist es notwendig, durch langsames Aufheizen der Säule die Desorption zu beschleunigen. Kleine Temperatursprünge sind auf das Ergebnis ohne Einfluß.

Wenn man auf diesem Wege sämtliche Fraktionen erhalten hat, teilt man schließlich noch die erste Fraktion auf, indem man diese durch das A-Kohlerohr in das Azotometer 6 drückt (Strömungsgeschwindigkeit 0,5–1 l/h). Dabei erfolgt die Auftrennung in H_2 , N_2 (+ O_2), CO und CH_4 .

Aus den erhaltenen Volumen/Zeit-Kurven kann man dann direkt die Volumina der einzelnen Komponenten ablesen. Hierbei sind lediglich Korrekturen wegen des ständig sich verringernenden Niveau-Unterschiedes der Kalilauge in Azotometerrohr und Niveaugefäß nötig, die man am besten einer einmal aufzunehmenden Eichkurve entnimmt.

Eine Berücksichtigung von Raumtemperatur, Luftdruck und Wasserdampfension über der Kalilauge ist nicht nötig, da sich diese im allgemeinen innerhalb der Versuchsdauer kaum nennenswert ändern. Ebenso treten auch durch die Löslichkeit der Gase in der Kalilauge kaum ins Gewicht fallende Fehler auf, wie man daran erkennt, daß die eingesetzte Gasmenge fast quantitativ wiedererhalten wird. Bei Verwendung sehr reinen Kohlendioxyds kann man aus der Differenz von eingesetzter und aufgefangener Gasmenge auf den Gehalt an sauren Gasen (CO_2 + H_2S) schließen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei Ausführung von Reihenbestimmungen an Gasen ähnlicher Zusammensetzung eine Aufzeichnung der Volumen/Zeit-Kurve unterbleiben kann, da die Fraktionsübergänge am Auftreten von Mikroblasen ohnehin deutlich genug zu erkennen sind. Die Analysenfehler, die sonst bis zu 0,1% der Gesamtgasmenge betragen, erhöhen sich dadurch höchstens auf 0,2%.

Versuchsergebnisse

Im folgenden sind die nach obiger Methode erhaltenen Analyseergebnisse mit den Werten der ORSAT-Bestimmungen verglichen. Bei den untersuchten Gasen handelt es sich um Crackgase aus reinen Kohlenwasserstoffen oder technischem Leichtöl. Die Tabellen 1 und 2 zeigen gute Übereinstimmung von je drei Parallelbestimmungen. Die Differenzen gegenüber den ORSAT-Bestimmungen sind wohl auf die Unzulänglichkeiten der letzteren zurückzuführen. Besonders auffällig sind die Differenzen bei den Olefinen, wobei aber die Summen der Olefine wieder befriedigende Übereinstimmung zeigen. Dies zeigt, daß die Absorption der Olefine in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration nicht genügend selektiv ist.

Die gute Übereinstimmung der drei chromatographischen Parallelbestimmungen, die klare Trennung in scharfe Fraktionen (Abb. 4 und 5)

und die unter obigen Einschränkungen doch befriedigende Übereinstimmung mit den ORSAT-Analysen sprechen doch eindeutig für den Wert der obigen Methode.

Tabelle 1

Analysenergebnisse eines Spaltgases aus Kohlenwasserstoffen in Vol.-%

	1	2	3	ORSAT
H ₂	33,76	33,85	33,72	33,2
N ₂	28,20	28,24	28,30	27,8
CH ₄	9,72	9,79	9,78	11,3
C ₂ H ₆	4,22	4,16	4,23	4,7
C ₂ H ₄	12,66	12,57	12,57	11,8
C ₃ H ₈	1,36	1,43	1,34	—
C ₃ H ₆	5,80	5,78	5,79	9,7
C ₄ H ₈	3,12	3,02	3,13	1,5
C ₅ H ₁₀	1,16	1,16	1,14	—

Tabelle 2

Analysenergebnisse eines Spaltgases aus Leichtöl in Vol.-%

	1	2	3	ORSAT
H ₂	13,08	13,04	13,01	13,3
N ₂	9,30	9,37	9,38	9,4
CH ₄	37,19	37,26	37,21	42,9
C ₂ H ₆	11,22	11,12	11,10	6,3
C ₂ H ₄	15,77	15,81	15,84	15,6
C ₃ H ₈	1,08	1,02	0,99	—
C ₃ H ₆	9,08	9,12	9,14	9,3
C ₄ H ₈	2,61	2,58	2,63	3,2
C ₅ H ₁₀	0,69	0,68	0,70	—

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß Gasgemische durch thermochromatographische Gasanalyse besser analytisch getrennt werden können, wenn man die leichten Gase in einem mit aktivierter Aktivkohle-Füllung versehenen Adsorptionsrohr, die schweren Kohlenwasserstoffe (C₂ bis C₅) in einer mit alkalisiertem Silicagel gefüllten Säule fraktioniert desorbiert. Der maximale Fehler der Methode beträgt 0,1%.

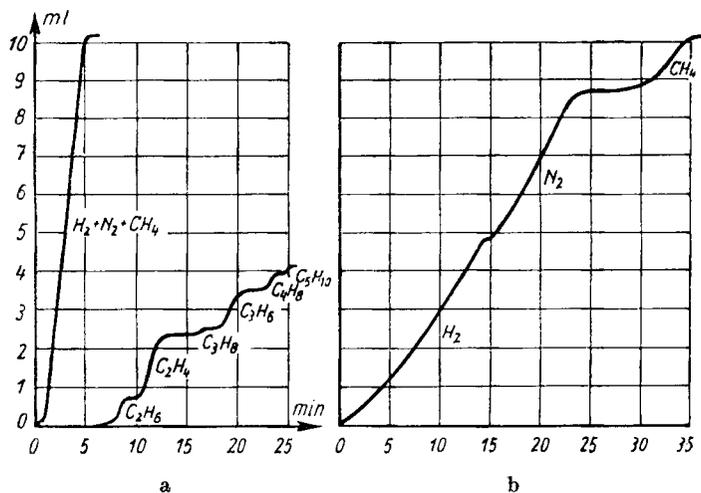


Abb. 4. Chromatogramm eines Spaltgases aus Kohlenwasserstoffen nach der beschriebenen Methode

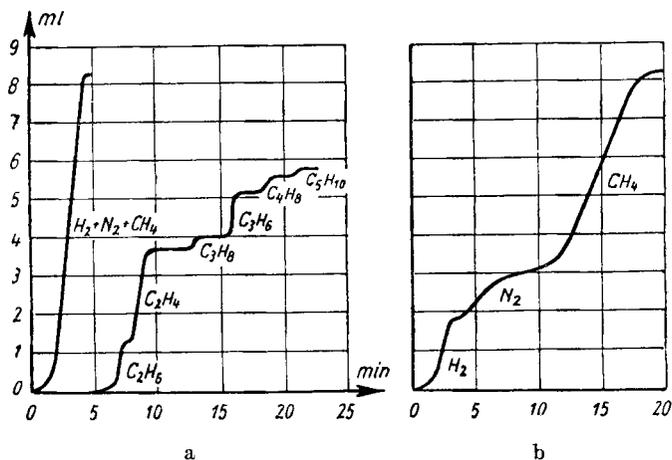


Abb. 5. Chromatogramm eines Spaltgases aus Leichtöl nach der beschriebenen Methode

Für wertvolle Anregungen danken wir Herrn Dr. PRINZLER und dem Leiter der Forschungs- und Entwicklungsstelle, Herrn Dr. SCHMIDT, vom VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ Böhlen.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1955.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C,
Ruf 21 981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1,
Salomonstraße 18 B; Fernruf 63 105 und 63 781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1267
des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik

Printed in Germany

Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 34/56