

Papierthermodiffusion

VON ENDRE VÁMOS und GYULA MAJOR

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurde ein neues Gerät und eine neue Arbeitsweise zur Trennung von geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen entwickelt, durch Thermodiffusion im Papierstreifen, zwischen planparallelen, temperierten Oberflächen. Die Methode ermöglicht in gewissen Fällen, besonders bei hochsiedenden gesättigten Kohlenwasserstoffen Trennungen oder Anreicherungen, welche weder auf gaschromatographischem, noch auf adsorptions- oder papierchromatographischem Wege möglich sind. Es wurde außerdem gefunden, daß die auf Etalonsubstanzen bezogene Thermodiffusionsfaktoren für gewisse Stoffgruppen charakteristische Zahlen sind, und daher zur Identifizierung von Substanzen zugezogen werden können.

Einleitung

In den letzten zehn Jahren wurde eine ziemlich große Anzahl von Studien veröffentlicht, welche sich ausschließlich mit dem Problem der Flüssigkeitsthermodiffusion befassen¹⁻²³). Zu diesem Zweck werden zu-meist konzentrisch angeordnete, ineinander gesetzte Röhren mit genau

¹) H. KORSCHING u. K. WIRTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 249 (1940).

²) H. KRAMERS u. I. BROEDER, Analyt. chem. Act., **2**, 687 (1948).

³) P. DEBYE u. A. M. BUECHE, High Polymer Physics 497, Chemical Publishing Co., Brooklyn (1948).

⁴) A. L. JONES, Petroleum Processing **6**, 132 (1951).

⁵) A. L. JONES u. E. C. MILBERGER, Ind. Engng. Chem., **45**, 2689 (1953).

⁶) A. CROIZER, Rev. I. F. P. **2**, 40 (1954).

⁷) C. R. BEGEMAN u. P. L. CRAMER, Ind. Engng. Chem. **47**, 202 (1955).

⁸) L. J. SULLIVAN, T. C. RUPPEL u. C. B. WILLINGHAM, Ind. Engng. Chem. **47**, 208 (1955).

⁹) A. L. JONES, Ind. Engng. Chem. **47**, 212 (1955).

¹⁰) L. J. TICHACEK u. H. G. DRICKAMER, J. physic. Chem. **60**, 820 (1956).

¹¹) H. F. JOHN u. H. E. BENT, J. physic. Chem. **60**, 1524 (1956).

¹²) C. J. DANBY, J. D. LAMBERT u. C. M. MITCHELL, Nature **117**, 1255 (1956).

¹³) A. L. JONES, Petr. Ref. **7** (1957).

¹⁴) J. R. WHITE u. A. T. FELLOWS, Ind Engng. Chem. **49**, 1409 (1957).

¹⁵) C. J. THOMPSON, H. J. COLEMAN, C. C. WARD u. H. T. RALL, Analyt. Chem. **29**, 1601 (1957).

¹⁶⁻²³) s. S. 5.

bearbeiteter Oberfläche verwendet. Der Spalt zwischen den Röhren ist ungefähr 0,3–0,6 mm weit⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾¹²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾²³⁾. Es sind aber auch solche Geräte beschrieben worden, in welchen die Spalte sich zwischen planparallelen Ebenen befindet. Auch gefüllte Thermodiffusionskolonnen sind bekannt geworden⁸⁾¹³⁾¹⁷⁾. Als Füllkörper wurde Glaswatte oder Glasgewebe verwendet.

Bei absatzweiser Arbeit kann eine Anzahl von Fraktionen getrennt und gesammelt werden. Kontinuierliche Geräte hingegen ermöglichen zur Zeit nur die Herstellung von zwei Fraktionen je Kolonne. Soll also das Rohmaterial in mehrere Fraktionen aufgeteilt werden, so müssen bei kontinuierlicher Arbeitsweise mehrgliedrige Kolonnensysteme angewendet werden⁴⁾¹³⁾¹⁵⁾¹⁷⁾²¹⁾.

Beschreibung der Apparatur und Meßmethode

Die Behandlung von sehr kleinen Flüssigkeitsmengen bereitet in den bekannten Geräten Schwierigkeiten. Es wurde daher zu diesem Zweck von uns eine Arbeitsweise entwickelt, die die Trennung kleiner Stoffmengen auf einfache Weise ermöglicht. Das zu trennende Gemisch wird in einen Filterpapierstreifen aufgetränkt, welcher in einen Umschlag aus unlöslicher Folie gesetzt wird. Der abgeschlossene Umschlag wird dann zwischen eine beheizte und eine gekühlte Oberfläche gesetzt.

Die Herstellung des Umschlages kann zum Beispiel folgenderweise geschehen: es werden 106 · 705 mm-Streifen aus einer 0,09 mm starken Aluminiumfolie ausgeschnitten. Auf die 705 mm lange Seite wird bei einer Temperatur von 200 °C ein warm bindendes Kunstharz-Klebmittel (z. B. Araldit) in einer Breite von 10 mm aufgetragen. Die Aluminiumfolie wird zu diesem Zweck auf eine elektrisch erhitze Metallplatte gelegt. Nun wird ein erwärmtes Glasrohr mit einem Durchmesser von 33 mm auf die Folie gelegt und die Folie auf das Glas gewickelt und gebunden. Das so entstandene Aluminiumrohr wird mit dem Glasrohr in einen, auf 250 ± 20 °C erhitzten Trockenschrank gebracht und hier 20 Minuten lang erwärmt. Fertige Aluminiumfolienröhren mit entsprechendem Durchmesser und Wandstärke wären geeigneter, stehen uns aber zur Zeit nicht zur Verfügung.

Das zu untersuchende Gemisch wird in einen 300 mm langen und 50 mm breiten Filterpapierstreifen aufgetränkt. Bei der Anwendung von normalem qualitativem Filterpapier enthält der Streifen ungefähr 0,5–2 g des Gemisches. Schmalere Streifen ermöglichen naturgemäß die Untersuchung von kleineren Stoffmengen. Der Streifen wird nun in den abgekühlten und vom Glasrohr abgezogenen Aluminiumzylinder gelegt, welcher nachher mit der Filterpapier-Einlage zusammen abgepreßt wird. Die beiden Enden werden nun

¹⁶⁾ C. W. BLESSIN, C. B. KRETSCHMAR u. R. WIEBE, *Analyt. Chem.* **29**, 408 (1957).

¹⁷⁾ T. S. HEINES, O. A. LARSON u. J. J. MARTIN, *Ind. Engng. Chem.* **49**, 1911 (1957).

¹⁸⁾ L. J. SULLIVAN, T. C. RUPPEL u. C. B. WILLINGHAM, *Ind. Engng. Chem.* **49**, 110 (1957).

¹⁹⁾ G. LANGHAMMER, H. PFENNIG u. K. QUITZSCH, *Z. Elektrochem.* **62**, 458 (1958).

²⁰⁾ C. W. SEELBACH u. F. W. QUACKENBUSCH, *Ind. Engng. Chem.* **50**, 353 (1958).

²¹⁾ G. I. KITSCHKIN, *Chim. Technol. Topl. Massel* **12**, 59 (1958).

²²⁾ A. H. EMERY, *Ind. Engng. Chem.* **51**, 651 (1959).

²³⁾ R. A. GARDNER, M. E. HARDMAN u. A. L. JONES, *J. chem. Eng.* **4**, 155 (1959).

tubenartig gefaltet. Es ist sehr wichtig, daß der Aluminiumumschlag luftdicht abgeschlossen sei. Die Vorbereitung der Messung und die Herstellung der Aluminiumumschläge ist in Abb. 1 ersichtlich.

Es sei noch erwähnt, daß für spezielle Zwecke auch Umschläge aus Messing- und besonders aus Polyäthylenfolien angewendet wurden. Letztere wurden ohne Klebemittel einfach durch Pressen und Erwärmung abgeschlossen.

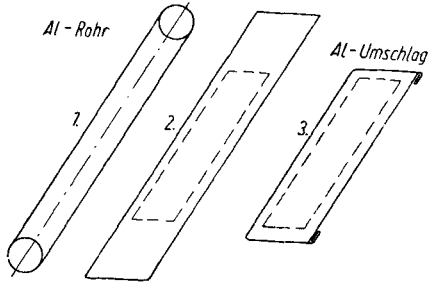


Abb. 1. Herstellung und Vorbereitung der Thermodiffusionsumschläge

Abb. 2 zeigt das Schema des Papierthermodiffusionsgerätes mit drei eingelegten Umschlägen. Die kalte und warme Oberfläche ist je eine Messingdose (300 · 200 · 25 mm), deren Wandstärke 2 mm beträgt. Eine Seite der Dosen ist geschliffen und poliert. Die Dosen sind mit je zwei Stützen zur Ein- bzw. Ausleitung der Temperierungsmedien versehen. Die Temperierungs-

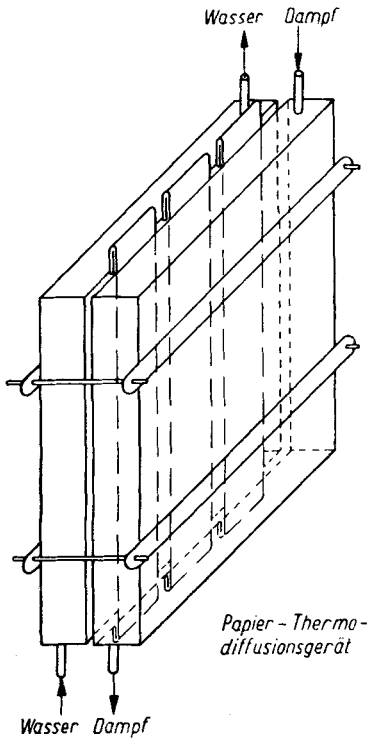


Abb. 2. Schema des Papierthermodiffusionsgerätes

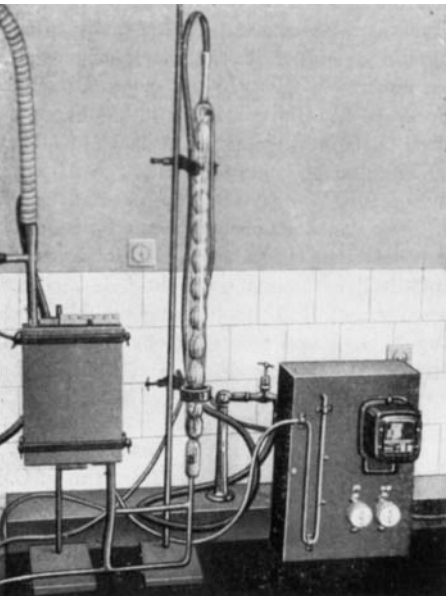


Abb. 3. Gesamtbild des Papierthermodiffusionsgerätes

schachteln werden mit Schrauben und Klammern zusammengepreßt. Die kalte Wand wird durch Leitungswasser auf 12–18 °C gekühlt, die warme durch Wasserdampf auf 100 °C erwärmt. Der Dampf wird in einem kleinen, durch Widerstandsheizung elektrisch betätigten Kessel hergestellt. Der ausströmende Dampf wird in einem Rückflußkühler kondensiert und in den Kessel zurückgeleitet. Diese Einrichtung ist auf Abb. 3 zu sehen. Auf der rechten Seite der Abbildung befindet sich eine Sicherungseinrichtung, welche bei Ausbleiben des Dampfes oder des Kühlwassers die Störung signalisiert bzw. die Einrichtung ausschaltet.

Es gibt noch andere Möglichkeiten der Temperierung und der Einstellung des Temperaturgradienten. Durch Einsetzung geeigneter Durchflußthermostaten kann die Temperatur auf beiden Seiten durch Zirkulation von temperierten Flüssigkeiten auf beliebige Werte eingestellt werden.

Die Umschläge werden 10–200 Stunden lang zwischen den Wänden dieser Apparatur gehalten. Hiernach werden sie entfernt und senkrecht auf die Längsachse in beliebige, meist fünf gleiche Schnitten zerstückelt. Nun werden die Filterpapierstücke aus den Umschlagsektionen entfernt und mit je 5 ml aromatenfreien Testbenzins extrahiert. Das Benzin wird am Wasserbad verdampft und der Brechungsindex des Gemisches bei 20 °C ermittelt. Hierzu werden an den reinen Modellsubstanzen Eichkurven aufgenommen und die Konzentration durch graphische Interpolation bestimmt.

Unsere Modellsubstanzen waren durch Destillation und teilweise auch durch Adsorptionschromatographie gereinigte Kohlenwasserstoffe.

Meßergebnisse

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden an Zweikomponenten-Gemischen ausgeführt. Um die erreichbare Trennung zahlenmäßig zu charakterisieren, wurde eine bereits in der Literatur angewendete Verteilungszahl zugezogen. Der Verteilungskoeffizient kann unmittelbar aus der Differenz der Brechungsindizes berechnet werden.

$$K\% = \frac{\Delta n_{D_f}}{\Delta n_{D_k}}$$

Hierbei ist:

$K\%$ der Trennungskoeffizient.

Δn_{D_f} die Differenz der Brechungsindizes der obersten und untersten Fraktion,

Δn_{D_k} die Differenz zwischen den Brechungsindizes der reinen Komponenten.

Die Konzentrationsänderungen der Fraktionen gegenüber der Originalzusammensetzung wurden in Trennungskurven dargestellt. Beispielsweise sollen einige charakteristische Kurven gezeigt werden:

Abb. 4. zeigt die Trennungskurven für n-Hexadekan und Dodecylbenzol. In diesem Falle konnte, wie ersichtlich auch nach Erreichung des Gleich-

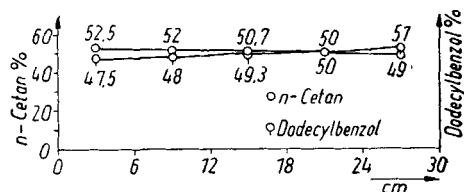


Abb. 4. Trennungskurven des Systems n-Cetan-Dodecylbenzol

gewichtszustandes nur eine sehr geringe Trennung erzielt werden.

Abb. 5 zeigt die bedeutend schärfere Trennung im System n-Hexadekan-Dekalin.

Ähnliche Trennung wurde im System n-Hexadekan- α -Methylnaphthalin erzielt (Abb. 6), während das System α -Methylnaphthalin-Dodecylbenzol (Abb. 7) bereits

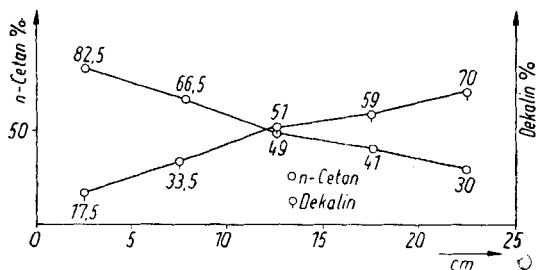


Abb. 5. Trennungskurven des Systems n-Cetan-Dekalin

Molekulargewicht der Modellsubstanzen angegeben. Die Stoffpaare können in fünf Gruppen eingeteilt werden.

1. Unverzweigte Aliphaten ungefähr gleichen Molekulargewichts können praktisch nicht getrennt werden. Bei wachsender Molekulargewichtsdifferenz wächst auch

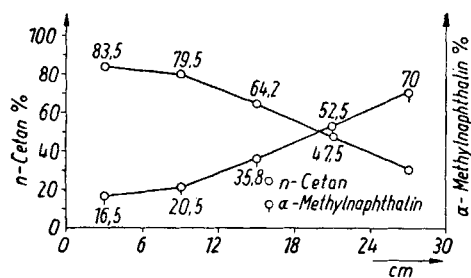


Abb. 6. Trennungskurven des Systems n-Cetan- α -Methylnaphthalin

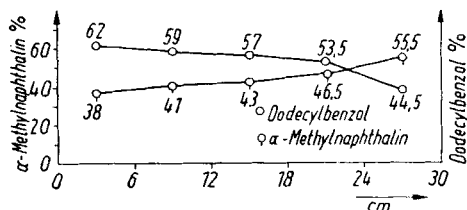


Abb. 7. Trennungskurven des Systems α -Methylnaphthalin-Dodecylbenzol

schwerer zu trennen ist.

Einige Meßergebnisse wurden in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Tabelle bezieht sich auf Stoffpaare, die im Gemisch im Verhältnis von 1:1 vorhanden sind. Es wird neben dem Trennungskoeffizienten auch das

Möglichkeit der Trennung und hiermit auch der Trennungskoeffizient.

2. Unverzweigte Aliphaten werden von monozyklischen Alkyl-Aromaten ungefähr gleichen Molekulargewichts schwer getrennt. Der Trennungskoeffizient ist ziemlich niedrig.

3. Zweikernige Ring-systeme werden von aliphatischen Kohlenwasserstoffen ähnlichen Molekulargewichts scharf getrennt. Im Falle dieser Modellgemische besteht eine gewisse Differenz im Molekulargewicht der beiden Komponenten. Bei Systemen mit

Komponenten verschiedenen Molekulargewichts wandern die höhermolekularen Homologen nach unten, die niedrigmolekularen nach oben³⁾⁷⁾¹⁴⁾¹⁹⁾. Dies wurde auch tatsächlich bei den Versuchen der Gruppe 1 bestätigt. Bei den Verbindungen der hier erörterten Gruppe wurde aber ganz konsequent festgestellt, daß die zyklischen Verbindungen trotz ihres kleineren Molekulargewichts nach unten wanderten und daher die höhermolekularen Aliphaten sich im oberen Sektor der Umschläge befanden. Dies deutet darauf hin, daß bei Thermomodiffusionstrennungen Struktureigenschaften bzw. Differenzen in der Gestalt der Moleküle sich oft bedeutend stärker geltend machen als Differenzen im Molekulargewicht. Darauf weist die Tatsache, daß der Trennungskoeffizient und auch die Trennungskurve der Systeme n-Hexadekan- α -Methylnaphthalin, n-Hexadekan-Dekalin und n-Hexadecen- α -Methylnaphthalin praktisch gleich sind.

4. Es wurde auch die Trennung von Mono- und Dizyklischen Modellsubstanzen voneinander untersucht. Es wurde gefunden, daß die Trennungskoeffizienten z. B. im System Dodecylbenzol- α -Methylnaphthalin mäßig hoch liegen und diese Systeme Zwischenwerte zwischen den bisher beschriebenen besitzen.

Tabelle 1
Trennungsfaktoren von Kohlenwasserstoffen verschiedener Struktur

	Stoffpaar	Mol.-Gew.	α %
1.	n-Cetan n-Ceten	226,4 224,4	3,1
2.	n-Cetan n-Tetradekan	226,4 198,4	18,3
3.	n-Cetan Dodecylbenzol	226,4 246,2	3,6
4.	n-Cetan Dekalin	226,4 138,2	51,4
5.	n-Cetan α -Methylnaphthalin	226,4 142,9	50,0
6.	n-Ceten α -Methylnaphthalin	224,4 142,9	~ 50
7.	Dodecylbenzol α -Methylnaphthalin	246,2 142,9	18,8
8.	Dekalin α -Methylnaphthalin	138,2 142,9	5,8
9.	Tetralin α -Methylnaphthalin	134,9 142,9	4,1

Tabelle 2
Trennungsfaktoren von n-Aliphaten

	Stoffpaar	Mol.-Gew.	α %
1.	n-Cetan n-Ceten	226,4 224,4	3,1
2.	n-Cetan n-Tetradekan	226,4 198,4	18,3
3.	n-Cetan n-Dodekan	226,4 170,4	42,7

5. Alizyklische und aromatische zweikernige kondensierte Verbindungen werden voneinander praktisch nicht getrennt. Dies beweist ebenfalls, daß die Trennung weniger von der chemischen Struktur, als von der Gestalt der Moleküle abhängt.

Tab. 2 ist gewissermaßen eine Ergänzung der bisher erwähnten Versuche. Sie zeigt, daß der Trennungskoeffizient in homologen Systemen, also bei Molekülen ähnlicher Struktur, aber verschiedenen Molekulargewichts der Molekulargewichtsdifferenz der Komponenten proportional ist. Es muß also in Systemen, welche Moleküle verschiedener Größe und Gestalt enthalten, mit beiden Effekten und mit einer Addition der beiden Erscheinungen gerechnet werden.

Auf Grund der hier gezeigten Beispiele und vieler ähnlicher Versuche kann es festgestellt werden, daß der, auf eine ausgewählte Etalonsubstanz bezogene Trennungskoeffizient eine ziemlich charakteristische Zahl ist. Bei gleichem Molekulargewicht weist der Trennungskoeffizient auf die Struktur der untersuchten Substanz hin, bei gleicher bzw. analoger Gestalt der Moleküle können auf das Molekulargewicht Schlüsse gezogen werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. MICHAEL FREUND, dem Direktor unseres Institutes, meinen Dank für die Unterstützung der Versuche aussprechen.

Budapest-Veszprém, Ungarisches Erdöl- und Erdgasforschungsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Dezember 1960.