

BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTS VON INDUSTRIELLEN OLEFINEN DURCH ADSORPTIONSCOULOMETRIE*

Von

G. WINKLER

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 18. Februar 1971)

Vorgelegt von Dr. I. SZEBEŇYI

Einer der wichtigsten Parameter der zu verarbeitenden Olefine in der petrochemischen Industrie ist die Feuchtigkeit. Als Beispiel sei hierzu speziell auf die Polymerisation von Äthylen hingewiesen, bei der der Wassergehalt im Äthylen 10 ppm nicht überschreiten soll.

Die Bestimmung derart kleiner Feuchtigkeitswerte ist mit herkömmlichen Methoden nicht exakt durchzuführen. Die in der Industrie in der letzten Zeit

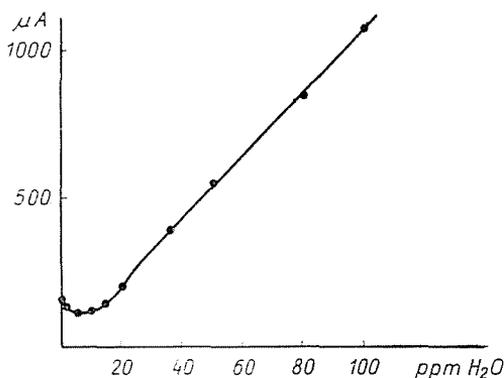


Abb. 1. Feuchtigkeitsmeßkurve von Äthylen mit 10% Stickstoff

beliebte coulometrische Feuchtigkeitsmessung [1] ist hier auch nicht anzuwenden, vor allem, weil das für die Absorption des Wassers verwendete Phosphorpentoxyd mit Äthylen reagiert [2–5]. Diese Reaktion wird unter 20 ppm dominierend und kann das Meßergebnis verfälschen. Dieser Effekt ist in Abb. 1 zu verfolgen, wo die Ergebnisse der Feuchtigkeitsmessung von 10% N₂ enthaltendem Äthylen gezeigt werden. Eine weitere Schwierigkeit ist, daß bei höheren Temperaturen bzw. unter katalytischer Wirkung des Absorbenten die Gase zur schnellen Polymerisation neigen [6–8].

* Abgekürzter Text der Promotionsarbeit des Verfassers »Adsorptionscoulometrische Gasanalyse«, die an die Technische Universität, Budapest eingereicht wurde.

Die Nachteile der coulometrischen Feuchtigkeitsmessung werden vor allem dadurch verursacht, daß die Entfernung des Wassers aus dem Meßgas durch chemische Absorption in Phosphorsäure durchgeführt wird. Nur das Ausschließen dieser Bedingung ermöglicht die Lösung der oben angeführten Schwierigkeiten.

Zweck der Arbeit war ein nach einem neuen Prinzip arbeitendes Gerät zu entwickeln, das die Vorteile der coulometrischen Methode beibehalten sollte und gleichzeitig von den in Zusammenhang mit dem Absorbenten auftretenden

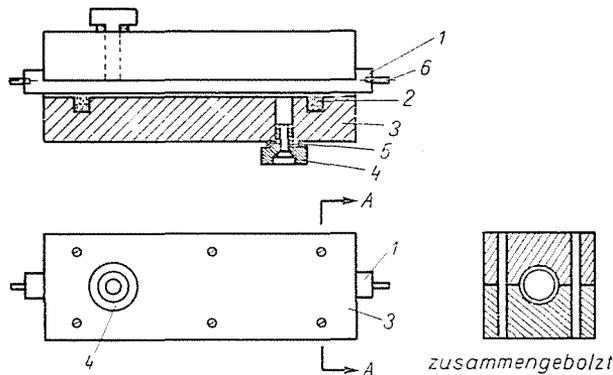


Abb. 2. Entwurf der Adsorptionsmeßzelle. 1 — PTFE-Kern. 2 — Ringe. 3 — Gehäuse aus PMMA. 4 — Stützen. 5 — PTFE-Scheiben. 6 — Buchsen

Schwierigkeiten befreit würde. Die Lösung ist die *physikalische Adsorption* der Feuchtigkeit aus dem Meßgas. Hierbei findet keine chemische Reaktion statt.

Die Meßzelle der neuen adsorptionscoulometrischen Einrichtung zeigt Abb. 2. Auf dem PTFE-Kern 1 befindet sich eine Doppelspirale aus Platin. Die Ringe 3 sorgen für die koaxiale Lage des Kernes 1 im Gehäuse 3.

Das Gehäuse 3 besteht aus zwei zueinander planpolierten Halnteilen aus Plexiglas. Die Anschlußoberflächen der Halnteile sind mit Silikonfett abgedichtet. Für die Ein- und Ausführung des Meßgases dienen die Stützen 4 aus Kupfer, deren Dichtung die PTFE-Scheiben 5 ermöglichen. Die Pt-Spiralen werden an die beiden Buchsen 6 angeschlossen. Zur Adsorption des im Meßgas enthaltenen Wassers dient ein natürliches Zeolith KLINOSORB 4 ungarischer Herkunft. Dieses Molekularsieb ist für diesen Zweck wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit und großer mechanischer Festigkeit besonders geeignet [9]. Durch die Verwendung dieses Adsorbenten wurden die aus chemischer Absorption stammenden Nachteile eliminiert.

Der elektrische Schaltplan der Einrichtung besteht aus zwei Einheiten, dem Stabilisator und dem Stromrelaissystem (Abb. 3). Die 220 V Netzspan-

nung wird auf 17 V transformiert und in Graetz-Schaltung mit Dioden $D_1 \dots D_4$ gleichgerichtet. Transistor T_3 , Verstärker T_5 und Emitterfolger T_4 sorgen für stabilen, gleichgerichteten Strom.

Die negative Rückkopplung $R_{13} - P_1 - R_{14}$ sichert die zusätzliche Stabilität des Stromes. Der Sollwert des Stabilisators wird von der Zehner-Diode entnommen. Der Ausgangswiderstand liegt um 1Ω . Die Outputspannung wird

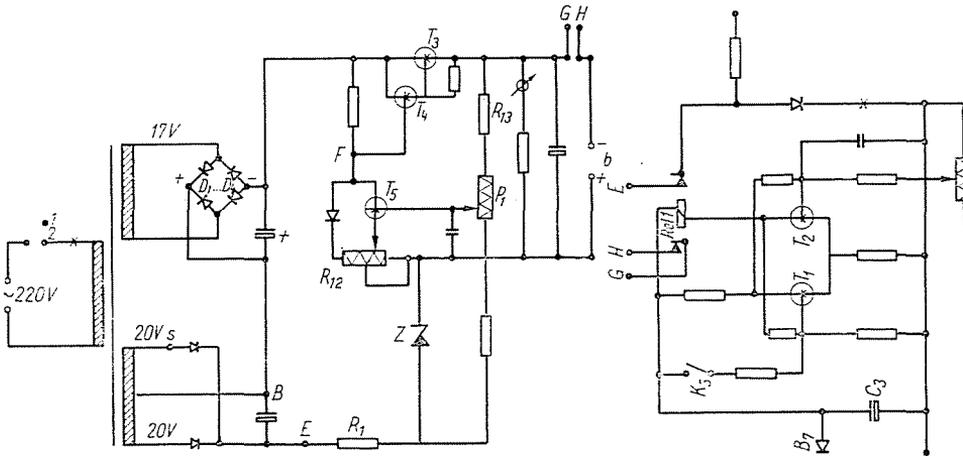


Abb. 3. Elektrischer Schaltplan der Feuchtigkeitsmessung. A, B, E, F, G, H — Kupplungspunkte der beiden Systeme. $D_1 \dots D_4$ — Dioden in Graetz-Schaltung. $T_1 \dots T_5$ — Transistoren. Z — Zener-Diode. $R_{13} - P_1 - R_{14}$ — Negative Rückkopplung. C_3 — Kondensator. Rel. 1 — Relais. L_2 — Signallampe. K_2 — Schalter

mit Potentiometer P_1 zwischen 6–14 V stufenlos geregelt. Die Messungen wurden bei 12,0 V durchgeführt. Die maximale Stromaufnahme betrug 150 mA.

Das Stromrelaissystem löst bei Stromaufnahme von über 225 mA (das entspricht ca. 20 000 ppm) das System aus. Diese Einrichtung besteht aus einem bistabilen Multivibrator. Die Arbeitszone der Transistoren T_1 und T_2 wird so eingestellt, daß T_1 eben noch offen und T_2 schon geschlossen ist. Bei Stromaufnahme von über 225 mA öffnet T_2 , zieht Relais 1 ein (mit entsprechender, durch C_3 verursachten Verzögerung zur Ermöglichung kurzzeitiger Überlastung) und der Output wird unterbrochen. Das wird gleichzeitig durch Lampe L_2 signalisiert.

Durch den Schalter K_3 werden die Transistoren T_1 und T_2 in den ursprünglichen Zustand gebracht, und dadurch wird das System wieder arbeitsfähig.

Unter Anwendung der hier beschriebenen Einrichtung gelang es, kleine Feuchtigkeitsmengen in industriellen Olefinen genau zu messen.

Anhand der Kurve der Feuchtigkeitsmessung von einem 10% N₂ enthaltendem Äthylen (Abb. 4) läßt es sich gut beobachten, daß die störende Reaktion vollkommen beseitigt wurde, und nur der Wassergehalt des Meßgases gemessen wird.

Nach dieser Methode ist die genaue Dauermessung der Feuchtigkeit auch in höheren Olefinen möglich. Das Verhalten der Adsorptionsmeßzelle wurde in Propylen, Isobutylen und Butadien untersucht. Propylen wurde aus Iso-

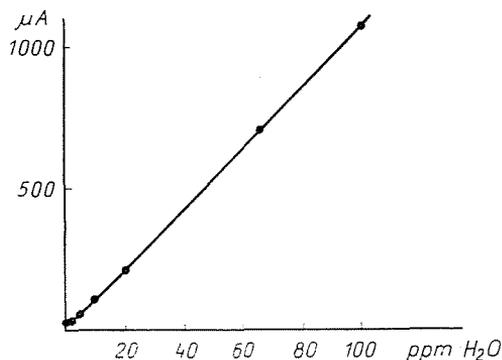


Abb. 4. Feuchtigkeitsmeßkurve von Äthylen mit 10% Stickstoff

propylalkohol und Isobutylen aus Isobutylalkohol durch thermische Dehydratation auf aktivem Aluminiumoxid-Katalysator hergestellt. Das Butadien stammte aus Stahlflaschen.

Die einzelnen Olefine wurden bei 16°C mit Wasser gesättigt und so lange durch die Zelle geführt, bis die plötzliche Steigerung der Stromstärke

Tabelle 1

Nr. der Messung	Meßgas	Lebensdauer bis Kurzschluß (Minuten)
1	Propylen	805
2	Propylen	1216
3	i-Butylen	421
4	Propylen	673
5	i-Butylen	921
6	Butadien	76
7	Butadien	37

den Kurzschluß zwischen den Elektroden signalisierte. Der Kurzschluß kam durch Verkohlungs von Polymeren zustande.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Unter Anwendung der beschriebenen Methode ist die zuverlässige Kontrolle bzw. Regulierung der Trocknung der Olefine vor deren Tieftemperaturtrennung möglich. Für diesen Anwendungsbereich waren bis jetzt nur die kapazitiven Meßeinrichtungen auf der Basis der Messung der Oberflächenleitfähigkeit geeignet. Jetzt wurde es möglich, diese nach einer unabhängigen Methode zu justieren. Außerdem kann der Anwendungsbereich der viel einfacheren und robusteren Coulometrie dadurch bedeutend ausgedehnt werden.

Als Beispiel für die weiteren Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Methode soll hier noch die Untersuchung der Gründe der starken Korrosion bei der Herstellung von Harnstoff erwähnt werden, wo festgestellt wurde, daß die Korrosion durch Trocknung des zur Synthese verwendeten Kohlendioxids bedeutend vermindert werden kann [10].

Es soll hier der Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest dankend erwähnt werden, ohne dessen Hilfe diese Arbeit nicht durchgeführt worden wäre.

Zusammenfassung

Eine der wichtigsten Aufgaben in der petrochemischen Industrie ist die genaue Messung der Feuchtigkeit der Olefine. Wird die konventionelle coulometrische Methode insofern verändert, daß die Absorption des Wassers aus Meßgas mit Phosphorpentoxyd durch Adsorption mit einem Zeolith ersetzt wird, so ist die Methode zur genauen kontinuierlichen Messung der Feuchtigkeit in industriellen Olefinen geeignet.

Literatur

1. KEIDEL, F. A.: *Anal. Chem.* **31**, 2043 (1959).
2. TAYLOR: *Refrig. Engng.* **64**, 41 (1956).
3. FINLEY, C. M., SHAFFER, J.: *Humidity and Moisture* Vol. I. p. 529–535. Reinhold Publishing Co. N. Y., 1965.
4. BARENDRECHT, E.: *Anal. Chem. Acta* **25**, 402 (1961).
5. KOCSETKOVA, E. A.: *Zavodskaja Laboratorija* **31**, 890 (1965).
6. ISZTOMIN, V. J.: *Neftjanaja i gasovaa prom.* **2**, 40 (1963).
7. CZUHA, M. JR., GARDINER, K. W.: *J. electro-anal. Chem.* **4**, 51 (1962).
8. HALTER, R. C., JOHNSON, L. M., *Proceedings of American Petroleum Institute, Sect. III. Div. of Refining* **41**, No. 3. p. 46–51 (1961).
9. KLOPP, G., GÖRÖG JENŐNÉ, SIPOSS, G.: *Magyar Kémikusok Lapja* **21**, 606 (1966).
10. WINKLER, G., NÉMET, M.: *Korróziós Figyelő* **8**, 16 (1968).

Dr. Gábor WINKLER, Budapest XI., Fehérvári út 107/b. Ungarn.