ETH zürich

ETH Library

Untersuchungen über das Verhalten von Aktivkohlen bei der Benzol-Adsorption

Doctoral Thesis

Author(s):
Fellmann, Hans

Publication date:
1940

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000156597

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Untersuchungen über das Verhalten von Aktivkohlen bei der Benzol-Adsorption

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

HANS FELLMANN
Dipl. Ing.
aus Luzern

Referent: Herr Prof. Dr. P. SCHLÄPFER
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. GUYER

1940 - FABAG - Zürich

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit und die darin erwähnten experimentellen Untersuchungen wurden, mit mehreren Unterbrechungen durch Abnahmeversuche in Gaswerken, vom Herbst 1935 bis Sommer 1938 in den chemisch-physikalischen Laboratorien der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt an der ETH Zürich unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. P. Schläpfer

ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für sein entgegengebrachtes Interesse und die wertvollen Anregungen recht herzlich danke.

Ebenfalls gebührt besonderer Dank Herrn Direktor M. Thoma vom Gas- und Wasserwerk Basel, sowie den Firmen Lurgi, Frankfurt a. M., und Acticarbone, Paris, für die zur Verfügung gestellten Aktivkohlen. Ausserdem bin ich den Herren Abteilungsvorstehern der EMPA Zürich, Dr. O. Stadler und Dr. M. Brunner, für die Unterstützungen der zahlreichen spezifischen Untersuchungen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 5

I. Teil:

I. Physikalische und chemische Untersuchungen der verwendeten Aktivkohlen 6

1. Aussehen der drei verwendeten Aktivkohlen K—1 gebrochen, K—1 geformt und K—2 geformt 6
2. Wassergehaltsbestimmung 6
3. Bestimmung des Schüttgewichtes 8
4. Siebanalyse 8
5. Härte 8
6. Chemische Analyse 9
7. Aktivitätsbestimmung 9

II. Untersuchungen über die Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohlen 9

1. Wasserdampf-Aufnahmevermögen der Aktivkohlen bei der Lagerung in Luft mit verschiedener relativer Feuchtigkeit 9
2. Bestimmung der Durchbruchs- und Gleichgewichtsbeladung der gebrochenen Aktivkohle K—1 mit reinem, thiophenfreiem Benzoldampf 10
   a) Apparatives 10
   b) Die Beladungsversuche 14
   c) Experimentelle Bestimmung des Sättigungsdruckes von chemisch reinem Benzol mittels Aktivkohle . . . 18
3. Bestimmung der Durchbruchs- und Sättigungsbeladung mit reinem Indendampf 21
4. Orientierende Durchbruchs- und Sättigungsbeladung mit reinem Stickoxyd 23

II. Teil:

Versuche mit der Aktivkohle K—1 in Gaswerken 24

Adsorptionsversuche in Gaswerken 24
   a) Die verwendete Apparatur 24
   b) Ergebnisse einiger durchgeführter Versuche 25

III. Teil:

Untersuchungen der verharzten Aktivkohle 29

   a) Bestimmung der Extraktausbeute mit verschiedenen Lösungsmitteln 30
   b) Ermittlung des Benzoldampf-Aufnahmevermögens der extrahierten Aktivkohle 32
   c) Orientierende Untersuchungen über die Eigenschaften der unter Druck extrahierten Harze und der ausgebrauchten Aktivkohle 34

Zusammenfassung 36

Literaturverzeichnis 38

1. Zeitschriften 38
2. Bücher 38

Untersuchungen über das Verhalten von Aktivkohlen bei der Benzol-Adsorption.

EINLEITUNG.

In den letzten Jahren hat die Verwendung von Aktivkohle zur Benzolgewinnung aus Destillationsgasen auch in der Schweiz Eingang gefunden.

Thoma M.[1]) erläuterte in seinem Vortrage «Betrachtungen über die Feinreinigung des Gases» die im Gaswerk Basel mit diesem Verfahren gewonnenen technischen und wirtschaftlichen Erfahrungen. Der Verfasser ging dabei aber nicht näher auf die Untersuchung und Charakterisierung der Aktivkohle ein.

Auch in den in der ausländischen Literatur erschienenen Aufsätzen [*Blume K.*[2]), *Engelhardt A.—Rüping H.*[3]), *Bunte K.—Brückner H.*[4]), *Hollings H.—Pexton S.—Chaplin R.*[5])] über die Anwendung der Aktivkohle zur Benzolgewinnung, wird über die Untersuchung und Bewertung der Kohle nicht näher berichtet, sondern nur auf die theoretischen Grundlagen der Arbeitsvorgänge eingegangen.

In dem bekannten Werke «Die aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie» [7]) wird über die Prüfmethode der Aktivkohle nur kurz berichtet. Die Verfasser führen u. a. an:

«Die eigentliche Aktivitätsbestimmung aktiver Kohlen sollte möglichst unter Bedingungen der Praxis vorgenommen werden. Zur Prüfung sog. A-Kohlen, die zur Adsorption von Gasen und Dämpfen und zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln verwendet werden, ermittelt man, wenn kein besonderer Verwendungszweck ins Auge gefasst wird, das Adsorptionsvermögen der Kohle für Benzoldampf-Luftgemische von 3,2 g, 32 g und 289 g pro m^3 bei 20° C, entsprechend $^1/_{100}$, $^1/_{10}$ und $^9/_{10}$ Sättigung des Benzoldampfes. Werden aktive Kohlen mit vollständig gesättigten Benzoldampf-Luftgemischen beladen, so tritt bei geringen Temperaturschwankungen Kondensation des Benzoldampfes auch in den gröbsten Poren ein und der gefundene Beladungswert wird zu hoch; deshalb sind Messungen mit gesättigten Gemischen nur von geringem Wert. Man schickt die genau definierten Gemische so lange durch die vorgetrocknete Kohle, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, d. h. bis das Gewicht konstant bleibt. Die Gewichtszunahme gibt die maximale Beladungsfähigkeit bei der betreffenden Konzentration und Temperatur. Trägt man die drei Punkte in ein doppelt logarithmisches System, das auf der X-Achse die Konzentration des Benzoldampf-Luftgemisches und auf der Y-Achse die Beladungshöhe darstellt, ein, so erhält man eine praktisch gerade Linie, die Adsorptionsisotherme, und kann dann für jede andere Konzentration die maximale Gleichgewichtsbeladung ablesen. Vielfach wird in der Praxis nur die Beladungshöhe bei der häufig auftretenden mittleren Konzentration von 32 g pro m^3 gemessen. Natürlich gibt diese Messung nur einen Punkt der Adsorptionsisotherme und lässt weitgehende Schlüsse nicht zu.»

«Die Bestimmung der Durchbruchsbeladung im Kleinversuch hat meist nicht sehr viel Zweck, da man die Verhältnisse einer Grossanlage nicht leicht einwandfrei nachbilden kann. Keinesfalls darf man Laboratoriumsversuche bei anderen Konzentrationen vornehmen, als sie in der Praxis auftreten, denn es gilt keineswegs etwa die allgemeine Regel, dass eine Kohle A, die beim Partialdruck p des Lösungsmitteldampfes besser als eine zweite Kohle B adsorbiert, auch bei einem andern Partialdampfdruck p' des Lösungsmitteldampfes besser als die Kohle B ist.»

Es ist, vom praktischen Gesichtspunkte aus betrachtet, sehr wohl verständlich, dass die Verfasser besonderes Gewicht auf die Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung bei einer bestimmten Temperatur legen, denn diese Untersuchung ist sehr einfach und leicht durchführbar. Im praktischen Betriebe müssen aber die Adsorber ausgeschaltet werden, nachdem der Durchbruch erfolgt. Es kann also nicht auf die Gleichgewichtsbeladung abgestellt werden.

1. In der uns zugänglichen Literatur waren keine Angaben über die Beziehung zwischen Durchbruchs- und Gleichgewichtsbeladung zu finden. Deshalb wurde im ersten Teil der vorliegenden Arbeit versucht, diese Frage abzuklären. Hierfür wurde eine spezielle Apparatur gebaut, die eine genaue Innehaltung eines bestimmten Dampf-Gas-Gemisches mit verschiedener Konzentration und wechselnder Temperatur gestattete, wobei die Strömungsgeschwin-

digkeit beliebig eingestellt werden konnte. Ferner wurde darauf geachtet, den Durchbruch durch die Aktivkohle genau zu erfassen. Mit dieser Apparatur wurden sorgfältige Versuche mit Benzoldampf, der von der Aktivkohle zurückgehalten, sich aber nicht polymerisiert, durchgeführt. Ausserdem erfolgten Beladungen mit Inden, welches grosse Neigung zur Polymerisation zeigt, damit die erwähnten Beziehungen an einem derartigen Dampf festgestellt werden können.

Ferner war es möglich, den Benzolgehalt des Gases bei verschiedenen Temperaturen genau zu ermitteln und die in der Fachliteratur enthaltenen Angaben über seinen Sättigungsdruck in bestimmtem Temperaturbereich zu kontrollieren und Anhaltspunkte zu gewinnen, welche Werte als richtig zu betrachten sind.

Diese Untersuchungen konnten auch dazu benützt werden, die von *Bunte K.*[6]) angegebene Tabelle über den Benzolgehalt des Gases nachzuprüfen.

2. Das in Kokereien und Gaswerken gewonnene Benzol wird u. a. dem Benzin beigemischt, um sogenannte Super-Brennstoffe herzustellen. Der Hauptzweck der Beimischung ist, eine Erhöhung der Oktanzahl zu erreichen. Da es notwendig ist, die Treibstoffe für Vergasermotoren in möglichst gleichbleibender Qualität zur Verfügung zu stellen, war es von Interesse, die in verschiedenen Gaswerken mittels Aktivkohle gewonnenen Benzole eingehender zu prüfen, um festzustellen, mit welchen Qualitätsschwankungen man zu rechnen hat und nach welchen Gesichtspunkten die Benzole aufzuarbeiten sind.

Es bot sich Gelegenheit, in mehreren Werken mit verschiedener Betriebsweise derartige Studien vorzunehmen. Hierfür wurde eine geeignete Adsorptionsapparatur gebaut. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichtet.

3. Die zur Benzoladsorption verwendete Aktivkohle verharzt und muss deshalb nach einer bestimmten Gebrauchsdauer ersetzt werden. In der Fachliteratur wird erwähnt, dass die auf einer gebrauchten Kohle abgelagerten Harze nur durch chemische Umwandlung, z. B. durch Hydrierung, völlig zerstört werden können. Es finden sich aber keine Angaben darüber, ob und in welchem Umfang die Harze aus der Kohle durch verschiedene Lösungsmittel entfernt werden können und welches Aufnahmevermögen eine extrahierte Kohle zeige. Deshalb wurde im dritten Teil eine von einem Gaswerk zur Verfügung gestellte, ausgebrauchte, verharzte Aktivkohle mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, die Extrakte untersucht und das Adsorptionsvermögen der behandelten Kohle bestimmt. Ferner wurden orientierende Untersuchungen über die Zusammensetzung der Harze durchgeführt. Diese Versuche sollen zeigen, warum eine verharzte Kohle nur durch chemische Umwandlung des Harzes regeneriert werden kann.

I. TEIL.

I. Physikalische und chemische Untersuchungen der verwendeten Aktivkohlen.

Die zur Verwendung gelangten Aktivkohlen dienen in der Gas- und Kokereiindustrie hauptsächlich zur Gewinnung von Benzol-Kohlenwasserstoffen. Ihre Qualitätsbeurteilung geschah deshalb nach dem für diese Verwendung in Betracht kommenden Gesichtspunkte.

1. Aussehen der drei verwendeten Aktivkohlen K—1 gebrochen, K—1 geformt und K—2 geformt.

Wie aus den *Abb. 1 bis 3* ersichtlich ist, handelt es sich bei der Kohlenprobe K—1 um Aktivkohle im gebrochenen und geformten Zustand. Während die erstere besonders für Laboratoriumsuntersuchungen geeignet ist, benützt man die beiden anderen für die Benzolgewinnung in Gaswerken. Diese zylindrischen Kohlenstücke sind 4 bis 7 mm lang. Der Durchmesser beträgt bei der Kohle K—1 etwa 4,5 mm, währenddem die Aktivkohle K—2 bei gleichmässigerer Länge von 4 bis 5 mm einen Durchmesser von ca. 3,5 mm aufweist. Betrachtet man die Bruchfläche bei ca. 10facher Vergrösserung (*Abb. 4 bis 6*), so erkennt man, dass die Kohle K—1 ein grobmaschigeres Gefüge aufweist als die Kohle K—2.

2. Wassergehaltsbestimmung.

Mit der gebrochenen Kohle K—1 wurde der Wassergehalt nach vier Methoden bestimmt, nämlich:

1. Durch Lagerung über Phosphorpentoxyd im Exsikator.
2. Mittels strömender getrockneter Luft in einem elektrisch gesteuerten Trockenschrank.
3. Mittels der Xylol-Methode.
4. Durch Ausdämpfen im Oelbad mit überhitztem Wasserdampf (*Abb. 13 und 14*).

Die erhaltenen Ergebnisse sind in *Tabelle 1* zusammengestellt. Es ergibt sich daraus, dass der Wassergehalt der Aktivkohle rasch in einem Gasstrom im Trockenschrank oder mit der Xylol-Methode bestimmt werden kann. Wird strömende getrocknete Luft verwendet, so genügt eine Temperatur von 100° C. *Herbert W.*[7]) empfiehlt eine zwei- bis dreistündige Trocknungstemperatur von 120° C.

Abb. 1.
Gebrochene Aktivkohle K—1.
(ca. 2fach vergr.)

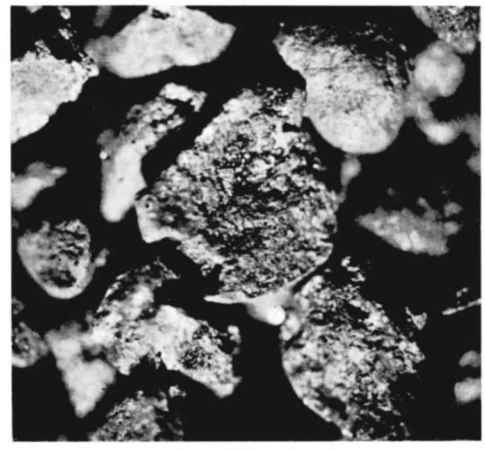


Abb. 4.
Gebrochene Aktivkohle K—1.
(ca. 10fach vergr.)

Abb. 2.
Geformte Aktivkohle K—1.
(ca. 2fach vergr.)

Abb. 5.
Geformte Aktivkohle K—1 im Längs- und Querbruch.
(ca. 10fach vergr.)

Abb. 3.
Geformte Aktivkohle K—2.
(ca. 2fach vergr.)

Abb. 6.
Geformte Aktivkohle K—2 im Längsschliff.
(ca. 10fach vergr.)

Tabelle 1.
Bestimmung des Wassergehaltes der gebrochenen Aktivkohle K—1 nach verschiedenen Methoden.

Bestimmungsmethode	Einwaage g	Trocknungs-temperatur °C	Trocknungs-dauer Std.	Wassergehalt Gew. %	Bemerkungen
Lagerung im Phosphor-pentoxydgefäss	5–10	20	ca. 30	3,50	—
Getrocknete, strömende Luft	15–20	80	1	3,75	Luftgeschwindigkeit ca. 60 lit/h
	15–20	100	1/2–1	3,75	
	15–20	120	1/2–1	3,75	
	15–20	140	1/2–1	3,75	
Xylol-Methode	20	—	—	3,75	Destillationszeit 1 Std.
Ueberhitzter Wasserdampf .	15–20	180	1/4	3,25	3–5 kg Dampf pro kg Aktivkohle

Bei der Phosphorpentoxyd-Methode hält die Kohle selbst bei dreissigstündiger Lagerung noch 0,25 % Wasser zurück.

Mit überhitztem Wasserdampf kann die Aktivkohle aus physikalischen Gründen nicht restlos getrocknet werden. Es bleibt ein bestimmter von der Ausdämpfungstemperatur abhängiger Feuchtigkeitsgehalt in der Kohle zurück.

3. Bestimmung des Schüttgewichtes.

In der Praxis bewertet man Aktivkohlenanlagen vielfach nicht nach der Gewichts-, sondern nach der Volumenleistung. Die Bestimmung des Schüttgewichtes erfolgt in einem 100 cm³ fassenden Messzylinder von 25 mm Durchmesser. Durch Aufstossen des Zylinders auf eine weiche Unterlage wird die eingefüllte Probe so lange geklopft, bis Volumkonstanz erreicht ist. Das Schüttgewicht G wird meistens auf Trockensubstanz bezogen und in Gramm pro Liter angegeben. Die Umrechnung lautet demnach:

$$G_{trocken} = G_{angeliefert} \cdot \frac{100 - W\,\%}{100}, \qquad (1)$$

wobei W den gefundenen Wassergehalt darstellt. In *Tabelle 2* sind die ermittelten Schüttgewichte angeführt.

Tabelle 2.
Bestimmung des Schüttgewichtes der drei verwendeten Aktivkohlen.

Aktivkohle	Anlieferungsform	Wasser-gehalt Gew. %	Schüttgewicht	
			Anlieferungs-substanz g/Liter	Trocken-substanz g/Liter
K–1	gebrochen	3,75	335	322
K–1	geformt	4,80	330	312
K–2	geformt	1,23	366	361

4. Siebanalyse.

Bei körnigen Kohlen gibt die Siebanalyse Aufschluss über die Widerstandsverhältnisse beim Gasdurchgang. Ausserdem kann damit die Gleichmässigkeit der Formkohle beurteilt werden. In den vorliegenden Untersuchungen wurde nur die Siebanalyse der gebrochenen Kohle K—1 ergänzungshalber ausgeführt. Diese ergab:

Körnung	über	2,5	mm	=	77,4 Gew. %
»	von	2,5—2,0	mm	=	19,9 „
»	»	2,0—1,5	mm	=	2,5 „
»	»	1,5—1,25	mm	=	0,2 „
»	unter	1,25	mm	=	0,0 „
			Total:	=	100,0 Gew. %

5. Härte.

Um die unerwünschte Staubentwicklung vermeiden zu können, müssen die körnigen Kohlen hart sein. Zur Bestimmung dieser Eigenschaft benützt man heute vielfach das Kugelmühlen-Verfahren. Diesbezügliche Untersuchungen wurden hier nicht durchgeführt, da sie im Rahmen

Tabelle 3.
Zusammenstellung der Ergebnisse der chemischen Analyse der Aktivkohlen K—1 und K—2.

Gegenstand	Angelieferter Zustand		Wasserfreier Zustand	
	K—1 ge-brochen	K—2 ge-formt	K—1 ge-brochen	K—2 ge-formt
Rohkohle:				
Fixer Kohlenstoff Gew. %	80,0	76,4	83,3	77,1
Flüchtige Bestandteile „	13,3	4,5	13,7	4,6
Karbonat-Kohlensäure „	0,1	0,3	0,1	0,3
Wasser (Xylol-Methode) „	3,8	0,9	—	—
Asche „	2,8	17,9	2,9	18,0
Total „	100,0	100,0	100,0	100,0
Aussehen der Asche	rosa	gelb, sehr hart	—	—
Schwefel Gew. %	0,2	0,6	0,2	0,6
Verbrennungswärme kcal/kg	7 241	7 255	7 523	7 510
Heizwert „	7 165	7 222	7 444	7 319
			Wasser- und aschenfrei	
Reinkohle:				
Fixer Kohlenstoff . . . . . Gew. %			85,7	94,0
Flüchtige Bestandteile . . . „			14,2	5,9
Karbonat-Kohlensäure . . . „			0,1	0,1
Total „			100,0	100,0
Verbrennungswärme . . . . kcal/kg			7 748	7 953
Heizwert . . . . . „			7 667	7 917

dieser Arbeit nicht von besonderem Interesse erscheinen.

6. Chemische Analyse.

Die Analyse der Aktivkohle gibt keine Anhaltspunkte über ihre Verwendungsmöglichkeit. Die in *Tabelle 3* angeführten Daten bestätigen, dass es sich um ein Kohlenstoffgerüst handelt; man kann daraus jedoch nicht auf die Kapillarstruktur schliessen.

7. Aktivitätsbestimmung.

In der Praxis bestimmt man das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle allgemein mit Benzoldampf-Gasgemischen bei 20° C, und zwar mit Konzentrationen von $^1/_{100}$, $^1/_{10}$ und $^9/_{10}$ % Sättigung des Benzoldampfes, wie bereits einleitend dargelegt worden ist. Die untersuchte Aktivkohle soll in einem besonderen Abschnitt eingehend behandelt werden.

II. Untersuchungen über die Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohlen.

Die Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohle bildet die wichtigste analytische Methode zur Gütebewertung. Sie wäre deshalb unter die in Kapitel I behandelten Methoden einzureihen. Da in der vorliegenden Arbeit aber bezweckt wurde, die Untersuchung über das Verhalten der Aktivkohlen gegen Benzoldämpfe besonders sorgfältig durchzuführen, werden auch die zu Vergleichszwecken durchgeführten Versuche über das Verhalten der Kohle gegenüber wasserdampfhaltiger Luft in diesem Abschnitt behandelt.

In den nachstehenden Ausführungen wird die in der Literatur vorgeschlagene Nomenklatur angewendet.

Die *Beladungshöhe* bedeutet die in 100 g Adsorbens adsorbierten Gramm Adsorptiv, ausgedrückt in Gew. %.

Die *Gleichgewichtsbeladung* ist die Beladungshöhe im Gleichgewicht mit einem Dampf von bestimmter Konzentration, die meist in Gramm pro m^3 angegeben wird.

Die *Sättigungsbeladung* ist auch eine Gleichgewichtsbeladung, die mit dem gesättigten Dampf-Gas-Gemisch festgestellt wird.

Die *Restbeladung* bedeutet einen Beladungsrest, der nach dem Austreiben (Ausdämpfen) im Adsorbens zurückbleibt.

Die *Zusatzbeladung* stellt die Differenz aus Beladungshöhe und Restbeladung dar und ist zugleich der bei der Ausdämpfung zurückgewonnene Anteil der Beladungshöhe.

Der *Durchbruch* des Adsorptivs erfolgt beim Beladen der Kohle und stellt den Augenblick dar, in welchem das Adsorptiv nicht mehr restlos zurückgehalten wird; die in diesem Moment entsprechende Beladung wird als Durchbruchsbeladung bezeichnet.

1. Wasserdampf-Aufnahmevermögen der Aktivkohlen bei der Lagerung in Luft mit verschiedener relativer Feuchtigkeit.

Die gebrochene Aktivkohle K—1 und die geformte K—2 wurden in einem Konditionierungsschrank bei einer Raumtemperatur von +20° C untersucht. Die Einwaage der Proben erfolgte im Anlieferungszustand, unter Benützung von Wägegläschen mit Schliffdeckeln. Das gesamte Gewicht betrug 35 bis 40 g und liess sich deshalb auf der analytischen Waage auf $^1/_{10}$ mg genau feststellen. Die Proben wurden in Feuchtigkeitsgefässe mit Atmosphären verschiedener relativer Feuchtigkeit gebracht, die mit verdünnter Schwefelsäure eingestellt worden war. Die Gefässe enthielten so viel Schwefelsäure, dass ihre Wassertension im Laufe der Versuche praktisch nicht verändert wurde, der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre also konstant blieb. In geeigneten Zeitabständen wurden die Proben gewogen und

Tabelle 4.

Wasserdampf-Aufnahmevermögen der gebrochenen Aktivkohle K—1 bei der Lagerung in Luft von verschiedener relativer Feuchtigkeit.

Wägung der Aktivkohle nach Stunden	Wasserdampfaufnahme in Gew. % bei relativen Feuchtigkeiten von			
	0 %	50 %	75 %	90 %
5	− 1,90	—	+ 4,13	+ 4,98
10	− 2,76	+ 1,73	+ 7,13	+ 9,90
19	− 3,15	+ 2,51	+ 10,57	+ 15,40
33	− 3,48	+ 3,60	+ 14,92	+ 22,70
44	− 3,50	+ 4,22	+ 17,55	+ 27,45
60	—	+ 4,77	+ 20,44	+ 32,80
68	—	+ 5,20	+ 23,52	+ 39,00
114	—	+ 5,59	+ 28,67	+ 47,30
170	—	+ 5,97	+ 32,18	+ 54,23
180	—	+ 6,00	+ 32,20	+ 55,27
230	—	—	+ 32,22	+ 57,65
280	—	—	—	+ 59,05
300	—	—	—	+ 59,07

Tabelle 5.

Wasserdampf-Aufnahmevermögen der geformten Aktivkohle K—2 bei der Lagerung in Luft von verschiedener relativer Feuchtigkeit.

Wägung der Aktivkohle nach Stunden	Wasserdampfaufnahme in Gew. % bei relativen Feuchtigkeiten von			
	0 %	50 %	75 %	90 %
1,5	− 0,49	—	—	—
8	− 1,00	+ 0,68	+ 1,92	+ 3,40
21	− 1,01	+ 0,81	+ 3,92	+ 7,53
31	− 1,01	+ 0,84	+ 5,24	+ 10,42
47	—	+ 0,85	+ 6,94	+ 14,40
68	—	+ 0,85	+ 9,11	+ 19,66
93	—	—	+ 11,20	+ 25,00
196	—	—	+ 17,00	+ 40,00
215	—	—	+ 17,80	+ 41,67
270	—	—	+ 17,81	+ 44,50
300	—	—	—	+ 44,52

die Gewichtsab- bzw. -zunahmen festgestellt. Die Messergebnisse sind in den *Tabellen 4 und 5* eingetragen und in den *Abb. 7 und 8* graphisch dargestellt.

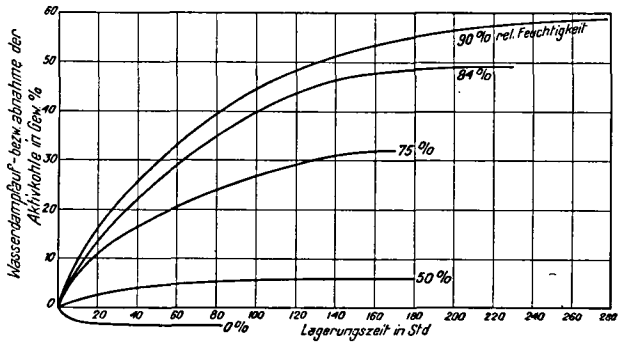


Abb. 7.
Wasserdampf-Aufnahmevermögen der gebrochenen Aktivkohle K—1 bei der Lagerung in Luft von verschiedener relativer Feuchtigkeit.

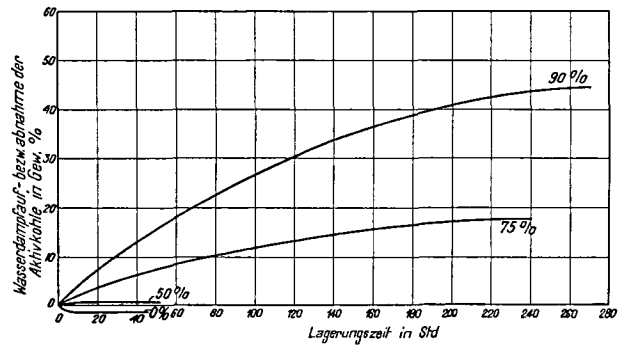


Abb. 8.
Wasserdampf-Aufnahmevermögen der geformten Aktivkohle K—2 bei der Lagerung in Luft von verschiedener relativer Feuchtigkeit.

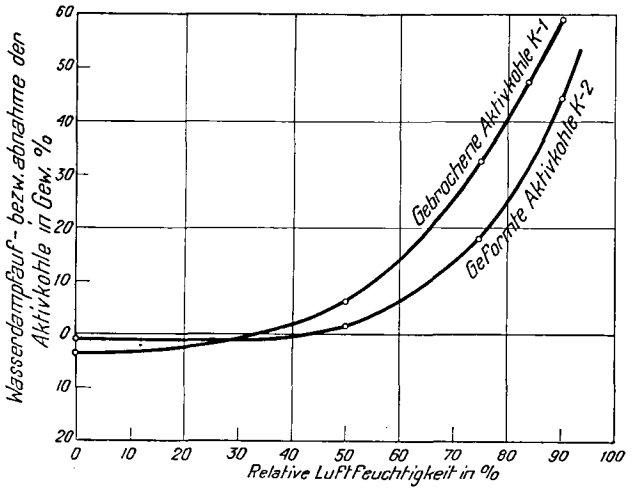


Abb. 9.
Wasserdampf-Sättigungsbeladung der gebrochenen Aktivkohle K—1 und der geformten K—2 bei der Lagerung in Luft von verschiedener relativer Feuchtigkeit.

Trägt man die Gleichgewichtsbeladungen der beiden Aktivkohlen bei den verschiedenen Feuchtigkeiten graphisch auf, so treten die Unterschiede der Wasserdampf-Adsorption sehr deutlich hervor. Aus *Abb. 9* erkennt man, dass die Aktivkohle K—2 bei einer relativen Feuchtigkeit von 90 % nur 44 Gew. % Wasserdampf aufnimmt, während sich die Probe K—1 unter denselben Bedingungen bis zu 59 Gew. % belädt. Anderseits haben Modellversuche gezeigt, dass die feinporige Aktivkohle K—2 eine grössere Aufnahmefähigkeit für Benzol besitzt als die grobkörnige K—1. Daraus folgt, dass aus der Adsorptionsfähigkeit von Wasserdampf einer Aktivkohle nicht auf diejenige von Benzoldampf geschlossen werden kann, was übrigens auf Grund der physikalischen Eigenschaften der beiden Stoffe, wie Dielektrizitätskonstante, Dampfdruck und Molekülassoziation, zu erwarten war.

2. Bestimmung der Durchbruchs- und Gleichgewichtsbeladung der gebrochenen Aktivkohle K—1 mit reinem thiophenfreiem Benzoldampf.

a) Apparatives.

a) Die Beladungsapparatur. Bei der Zusammenstellung der nachstehend beschriebenen Apparatur wurde auf die konstruktive Gestaltung besonderes Gewicht gelegt. Man erzielte dadurch:

1. Genaue Innehaltung einer bestimmten Benzolkonzentration im getrockneten Beladungs-Stickstoff über eine längere Versuchszeit.
2. Innehaltung einer möglichst konstanten, aber beliebig variierbaren Strömungsgeschwindigkeit.
3. Exakte Feststellung des Benzoldampf-Durchbruches durch die Aktivkohle.
4. Vermeidung jeglicher Benzolaufnahme an Apparaturverbindungen.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, musste beim Aufbau der Apparatur von der üblichen Bauart abgewichen werden. Die Apparatur für die Adsorptionsversuche ist in *Abb. 10* schematisch skizziert und in den photographischen Aufnahmen (*Abb. 11 und 12*) wiedergegeben.

Für die Beladungsversuche wurde gereinigter Flaschenstickstoff (1) als Gas- bzw. Dampfträger verwendet, der über ein Reduzierventil (2) in die Apparatur strömte. Um die Konstanthaltung des Betriebsdruckes zu gewährleisten, diente ein Ueberdruckrohr (3) mit Wasserfüllung, durch welches der überschüssige Stickstoff ins Freie entweichen konnte. Zur Entfernung des im Stickstoff enthaltenen Sauerstoffes erwies sich alkalische Natriumhydrosulfit-Lösung als zweckmässig. Mittels zweier hintereinander geschalteter Absorber (4) mit Jenaer Glasfilter Nr. 2 konnte der Sauerstoff vollständig entfernt werden. Das mit Feuchtigkeit beladene Gas gab in der nachgeschalteten Schwefelsäureflasche (5), im Chlorcalcium- (6) und im Aktivkohleturm (7) sämtliche Feuchtigkeit ab. Der Gasstrom teilte sich hier in zwei Teilströme, die durch geeichte

Kapometer (8 und 9) volumetrisch genau gemessen werden konnten. Der Stickstoff wurde nach dem Kapometer (8) in den Thermostaten (23) geleitet, in einer Glasspirale (11) auf die gewünschte Temperatur gebracht und in den zwei nachfolgenden Sättigern (12) z. B. mit Benzol beladen. Im anschliessenden Mischgefäss (13) konnte das gesättigte Dampf-Gas-Gemisch durch Zugabe von reinem Stickstoff über den Vorwärmer (14) auf die gewünschte Konzentration gebracht werden. Durch diesen zweiten Strom, der im Kapometer (9) gemessen wurde, hatte man die Möglichkeit, einen Gasstrom (10) in eine besondere Mischanlage, z. B. eine Stickoxyd-Mischanlage, abzuzweigen. Ferner konnte ein Teilstrom durch die kleinen, ebenfalls im Thermostaten eingebauten Vorwärmer (15) und Sättiger (16), die z. B. mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Inden gefüllt waren, geleitet und mit dem Benzoldampf-Gas-Gemisch kombiniert werden. Diese Zweigströme (17) gelangten vor dem U-Rohr (18), welches die Probe mit der Aktivkohle enthielt, wieder in die Hauptleitung. Mittels eines spezifischen Farbenreagens (19) liess sich der Durchbruchspunkt des betreffenden Adsorptivs durch die Aktivkohle recht genau feststellen. Das gesamte durchgeströmte Gasvolumen wurde durch einen Experimentiergasmesser (21) mit vorgeschalteter Waschflasche (20) kontrolliert. Die Dampf-Gasgemische konnten nach dem Durchbruch durch eine Wasserstrahlpumpe (22) abgesaugt werden. Ein einwandfreies Arbeiten der Apparatur wurde dadurch gewährleistet, dass sämtliche Verbindungen, durch welche Dampfgemische passierten, mit Glasschliffen und nicht durch Gummi verbunden waren.

Die Erwärmung des Wassers im Thermostaten (23) erfolgte durch einen Tauchsieder (25) von 1000 Watt Leistung. Mittels eines Kontaktthermometers (24), das über ein Relais (27) gesteuert wurde, konnte die gewünschte Wassertemperatur automatisch einreguliert werden. Ein geeignetes Rührwerk (26) sorgte für eine gleichmässige Temperaturverteilung, deren Genauigkeit ± 0,1° C betrug.

β) Die Ausdämpfungs-Apparatur. Bei der Zusammenstellung der Ausdämpfungs-Apparatur waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

1. Innehaltung einer möglichst genauen Dampftemperatur.
2. Genaue Messung des ausgetriebenen adsorbierten Stoffes und der Dampfmenge.

Die Apparatur für die Ausdämpfungsversuche ist in *Abb. 13* schematisch dargestellt und in der *Abb. 14* photographisch wiedergegeben.

Die Rückgewinnung des Adsorptivs aus der beladenen Aktivkohle erfolgte durch Ausdämpfen mit überhitztem Wasserdampf. Dieser wurde in einem gasbeheizten Eisenkessel (1) erzeugt und die Dampftemperatur im Ueberhitzer (5) so gesteigert, dass das Thermometer (7) ca. 230° C anzeigte. Der Ueberhitzer bestand aus einer nach oben konischen Eisenrohrspirale, die am Ausgang einen Messingflansch (6) besass. An diesen war ein ebenfalls plangeschliffener Glasflansch angelegt; kleine Spiralfedern drückten die beiden Flansche zusammen. Diese Verbindungsart erwies sich als dicht und hielt bei vorsichtigem Erwärmen und Abkühlenlassen den Temperaturwechseln stand. Vor Erreichung der zur Ausdämpfung notwendigen Temperatur strömte der Dampf durch den Kühler (8) in den Ablauf. Durch geeignete Hahnstellung konnte der überhitzte Wasserdampf durch das U-Rohr (9), welches die Kohlenprobe enthielt, geleitet werden. Als Verbindungsstück der Dampfleitung mit dem U-Rohr erwies sich Hochdruckschlauch als sehr geeignet. Mittels einer speziellen Schlauchklemme konnte auch hier eine saubere Abdichtung erzielt werden. Im nachgeschalteten Schlangenkühler (10), der durch Glasschliffe mit dem U-Rohr (9) verbunden war, erfolgte die restlose Kondensation der Dämpfe. Die spezifisch leichten Kondensate konnten im kalibrierten Ueberlauf (11) angesammelt und gemessen werden, während der wässrige Anfall in einem Messzylinder (12) aufgefangen wurde. Sämtliche Hähne und Flansche wurden mit sogenanntem Apiezon-Fett L *) behandelt, das die Eigenschaft besitzt, bis zu 300° C nur einen Dampfdruck von 10^{-3} mm Hg zu erzeugen.

Um die Ausdämpfungstemperatur konstant halten zu können, befand sich das U-Rohr (9) in einem Oelbad (13), welches mittels eines elektrisch gesteuerten Kontaktthermometers (14) durch einen Tauchsieder (15) beheizt wurde. Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, dass zur Konstanthaltung der Ausdämpfungstemperatur von 180° C, die durch Messen der Temperatur am Ein- und Ausgang des U-Rohres bestimmt worden war, eine Oelbadtemperatur von 182 bis 184° C ausreichte. Diese Ausdämpfungstemperatur wurde gewählt, weil, wie später gezeigt werden soll, bei höheren Temperaturen keine volumetrisch messbaren Mengen Adsorptiv mehr aus ausgebrauchten Aktivkohlen anfielen. Hingegen haben Modellversuche gezeigt, dass zur Austreibung sämtlicher adsorbierter Benzolkohlenwasserstoffe, insbesondere aus verharzten Aktivkohlen, eine Dampftemperatur von 220° C zu niedrig ist, da im Dampfkondensat noch Spuren durch Geruch festgestellt werden konnten. Untersuchungen von *Gollmer W.*[8]) geben eine Ausdämpfungstemperatur von 300° C an, während *Weindel A.*[9]) behauptet, dass erst Temperaturen von 340—380° C zur restlosen Entfernung des Sorptivs aus der Kohle ausreichen.

*) Bezugsort: E. Leybold's Nachfolger, Köln-Bayental. Vertretung für die Schweiz: Kirchner, Bern.

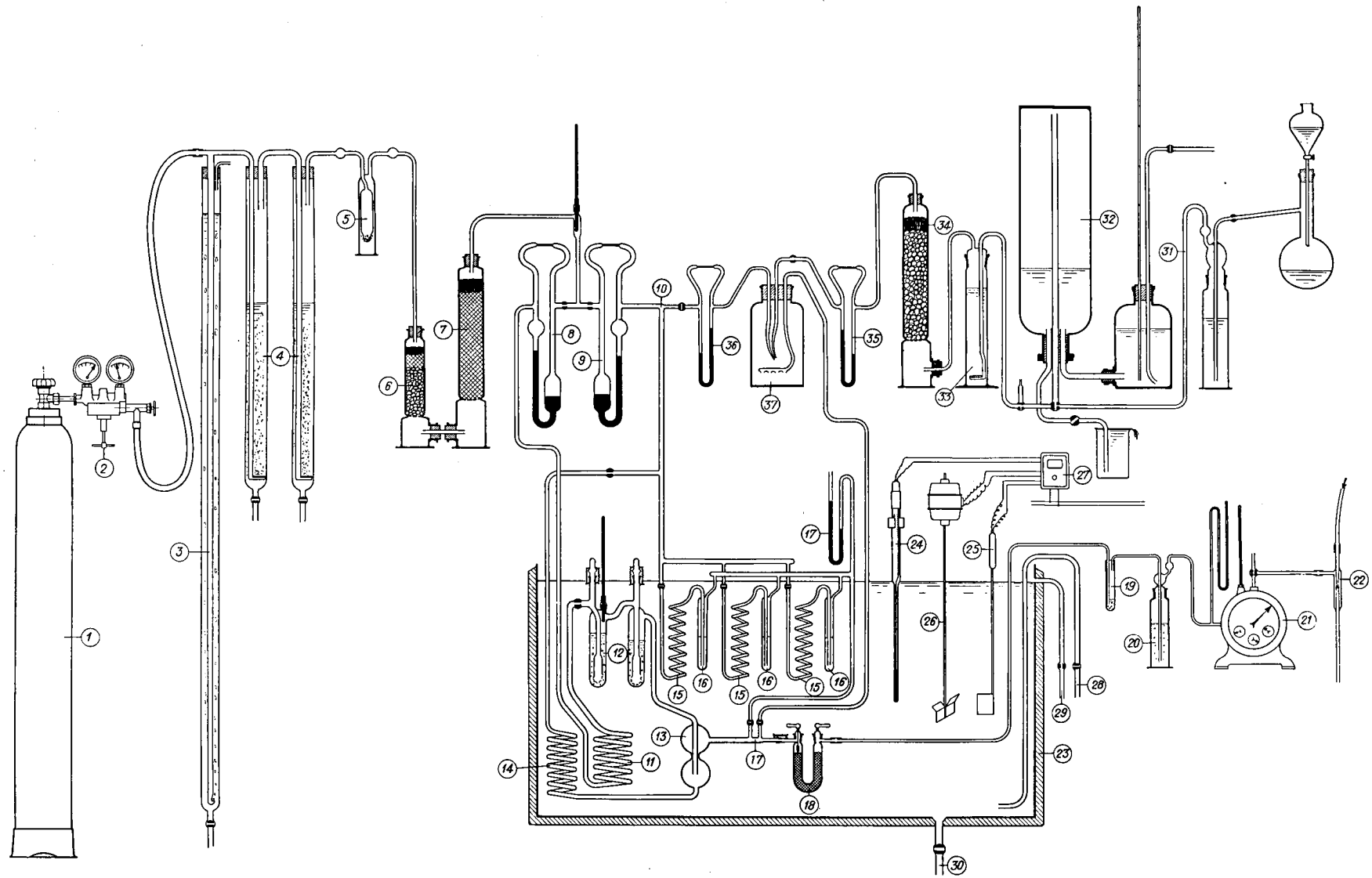


Abb. 10. Schema der Beladungsapparatur.

Pos. 1 Stickstoffbombe.
» 2 Reduzierventil.
» 3 Ueberdruckrohr.
» 4 Sauerstoff-Absorber.
» 5 Konz. Schwefelsäure-Flasche.
» 6 Chlorcalcium-Turm.
» 7 Aktivkohle-Turm.
» 8 Kapometer I.
» 9 Kapometer II.
» 10 Abzweigung in die Mischanlage (z. B. Stickoxyd).

Pos. 11 Kühl- bzw. Wärmeschlange vor dem Benzol-Sättiger.
» 12 Benzol-Sättiger.
» 13 Mischgefäss.
» 14 Kühl- bzw. Wärmeschlange für den Zusatz-Stickstoff.
» 15 Kühl- bzw. Wärmeschlange vor dem kleinen Sättiger.
» 16 Kleine Sättiger (z. B. Inden).
» 17 Sammelstelle und Manometer.
» 18 Proberohr mit Aktivkohle.

Pos. 19 Farben-Reagensgefäss.
» 20 Wasserflasche (Gasbefeuchtung).
» 21 Experimentiergasmesser.
» 22 Wasserstrahlpumpe.
» 23 Thermostat mit Wasserfüllung.
» 24 Kontaktthermometer.
» 25 Elektrische Heizung.
» 26 Rührwerk.
» 27 Schaltschütz für die Heizung.
» 28 Wasserzuleitung.

Pos. 29 Wasserüberlauf.
» 30 Wasserablauf.
» 31 Gereinigtes Stichoxyd aus dem Kolben.
» 32 Stickoxyd-Behälter.
» 33 Stickoxyd-Waschflasche.
» 34 Chlorcalcium-Turm.
» 35 Kapometer III.
» 36 Kapometer IV.
» 37 Stickoxyd-Mischgefäss.

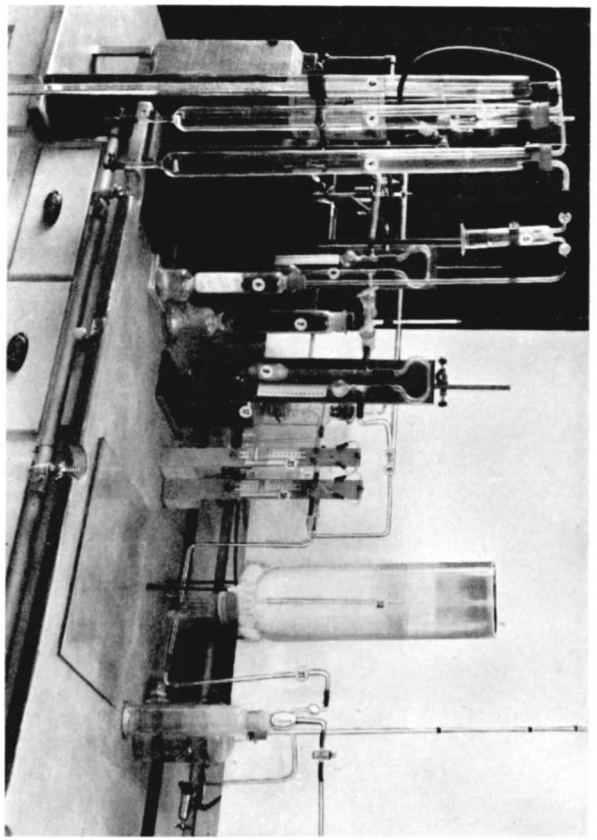


Abb. 11. Vorderansicht der Beladungsapparatur.

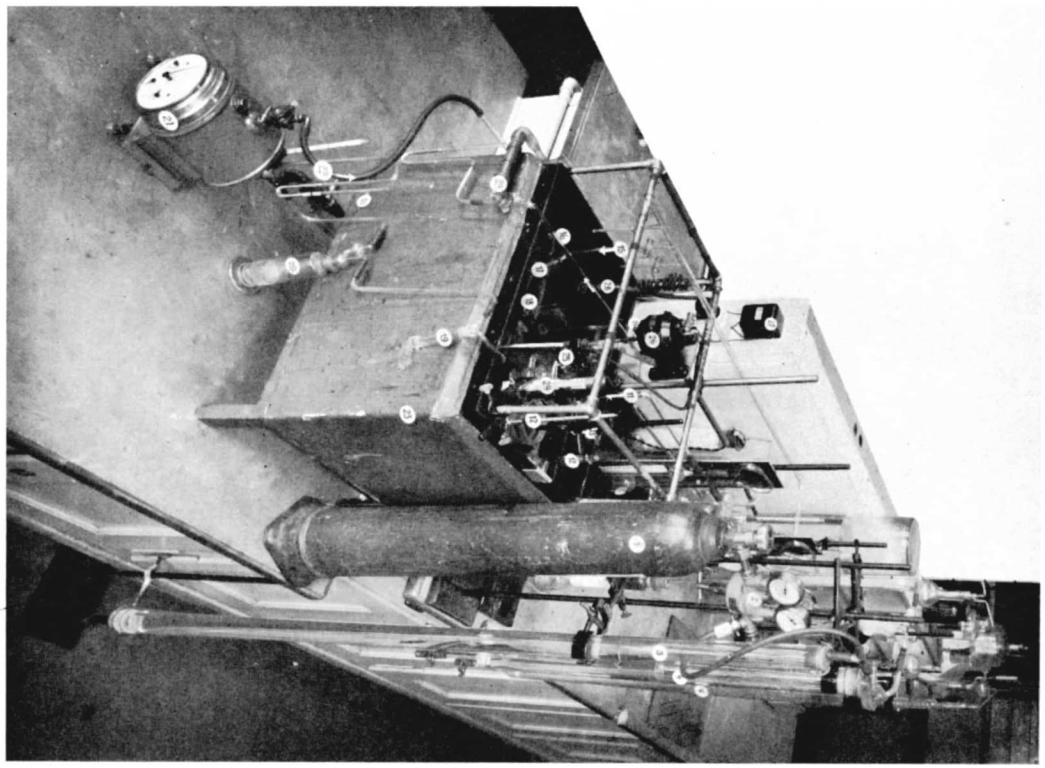


Abb. 12. Seitenansicht der Beladungsapparatur.

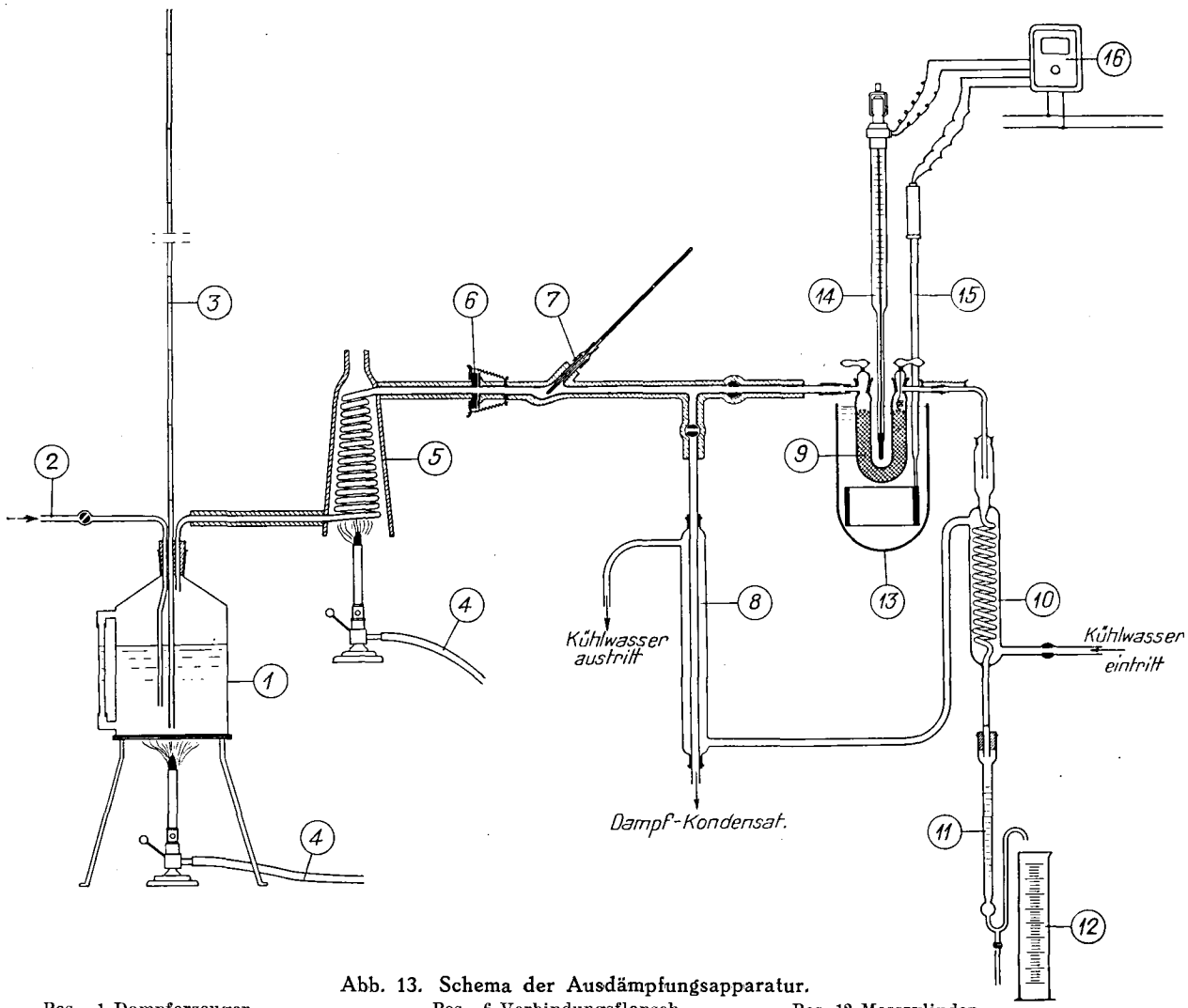


Abb. 13. Schema der Ausdämpfungsapparatur.

Pos. 1 Dampferzeuger.
» 2 Wasserzuleitung.
» 3 Ueberdruckrohr.
» 4 Gasleitung zu den Brennern.
» 5 Dampfüberhitzer.
Pos. 6 Verbindungsflansch.
» 7 Dampf-Thermometer.
» 8 Abdampf-Kühler.
» 9 U-Rohr mit Aktivkohle.
» 10 Schlangenkühler.
» 11 Graduierter Ueberlauf.
Pos. 12 Messzylinder.
» 13 Oelbad.
» 14 Kontaktthermometer.
» 15 Elektrische Heizung.
» 16 Schaltschütz für die Heizung.

γ) Menge und Wägung der Aktivkohle. Wie aus *Abb. 15* zu ersehen ist, wurde das gläserne U-Rohr zur Aufnahme der zu untersuchenden Aktivkohle mit einem Nutzinhalt von 50 cm³ gewählt. Damit hatte man die Möglichkeit, sämtliche Wägungen auf der analytischen Waage durchzuführen. Die eingefüllte Aktivkohle wurde in beiden Schenkeln des U-Rohres durch Nickelsiebe festgehalten; auf der Ausdämpfungs-Ausgangsseite wurde das Sieb durch eine Stahlfeder angedrückt.

Bei der Beschickung des U-Rohres bestimmte man vorerst das Taragewicht, bestehend aus dem U-Rohr, den eingefetteten, aber nicht in das Rohr eingesetzten Schliffhähnen, den beiden Nickelsieben und der Stahlfeder. Die Aktivkohle wurde bis zur Volumenkonstanz (50 cm³ Marke) durch vorsichtiges Aufstossen auf eine weiche Unterlage eingerüttelt. Hiernach wurden die beiden Siebe und die Feder eingesetzt, das U-Rohr mittels den Schliffhähnen verschlossen, die Probe ca. 15 Minuten in den Exsikator gebracht und dann tariert. Die aus der Differenz der beiden Wägungen ermittelte Einwaage wurde auf Trokkensubstanz umgerechnet, da der Wassergehalt der Kohle besonders festgestellt worden war.

b) Die Beladungsversuche.

Die Aufnahme von dampfförmigen Stoffen durch Aktivkohle erfolgt durch zwei Vorgänge:

1. durch Adsorption, [10], [11];
2. durch Kapillarkondensation, [12], [13], [14], [15], [16].

Während nach *Dohse H.—Mark H.*[17]) die Adsorption auf mechanischem Wege erfolgt und ihr Gleichgewicht reversibel ist, handelt es sich bei der Kapillarkondensation um eine Hysteresiserscheinung. Sie ist in komplizierter Weise von Form und Grösse der den festen Körper durchziehenden Kapillaren abhängig und tritt naturgemäss nur unterhalb der kritischen Temperatur des Sorptivs auf.

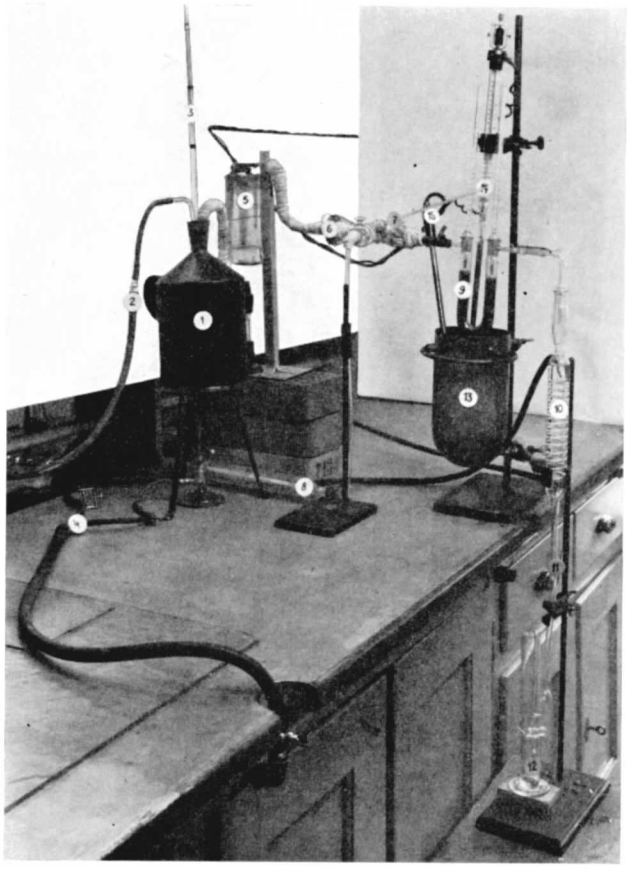


Abb. 14.
Ausdämpfungsapparatur.

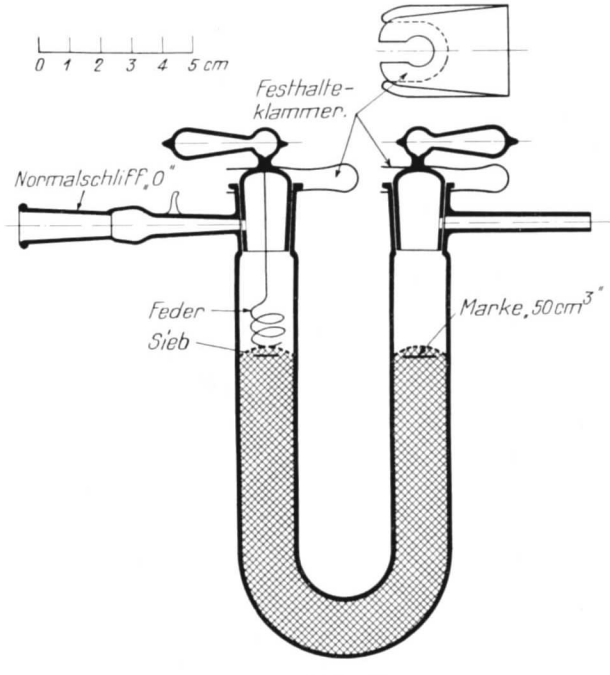


Abb. 15.
Proberohr mit Aktivkohle.

Die adsorbierte Menge selbst ist nach *Herbert W.*[7]) fernerhin abhängig von:

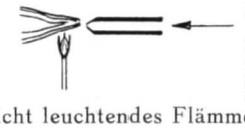
a) der Konzentration des Sorptivs
b) der Adsorptionstemperatur
c) den benetzenden Eigenschaften des Sorptivs [18])
d) der Molekulargrösse und dem Siedepunkt des Sorptivs [19]).

Bei den nachfolgenden Untersuchungen waren die Eigenschaften des Adsorbens durch Verwendung einer bestimmten Aktivkohle festgelegt. Da für die Beladungen Benzol als Adsorptiv verwendet wurde, waren auch Benetzungsvermögen, Molekulargrösse und Siedepunkt der zu adsorbierenden Menge bestimmt. Danach konnte nur noch die Beladungshöhe des Adsorbens in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit ermittelt werden, die zur weiteren Charakterisierung der Eigenschaften hinsichtlich Durchbruch und Endbeladung verwendet werden soll.

Die Messung der Aufnahmefähigkeit erfolgte durch Bestimmung der Adsorptions-Isothermen in der beschriebenen Apparatur. Gereinigter Stickstoff erwies sich als geeigneter Träger des Benzoldampfes, da nach *Hene W.*[20]) ein Gramm Aktivkohle bei 15 °C nur 8 cm³ Stickstoff aufnimmt. Die Ergebnisse der Beladungsversuche sind in den *Abb. 16—20* graphisch ausgewertet. Dabei wurde die Aktivkohle K—1 bei den Temperaturen 7, 13, 20, 25 und 35° C, in einem Konzentrationsbereich von 10 bis 100 % Benzolsättigung und bei Strömungsgeschwindigkeiten von 0,2 bis 1,0 Liter/min untersucht.

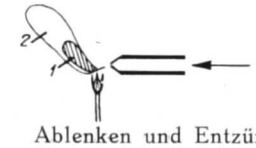
Der Durchbruchspunkt des Benzoldampfes durch die Aktivkohle konnte folgendermassen festgestellt werden:

a) Gravimetrisch durch periodische Wägung des U-Rohres während der Beladung, indem man die einzelnen Werte graphisch aufzeichnete und an die Beladungskurve die Wendetangente anlegte.
b) Mittels des Farbenreagens, bestehend aus 30 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil Formaldehyd.
c) Indem der Gasstrom am Ausgang des Proberohres über ein nicht leuchtendes Gasflämmchen strömen konnte, welches beim Auftreten von Benzoldampf innerhalb von ca. 5 Sek. abgelenkt wurde, wie nachstehende Skizze zeigt.



Stickstoff ohne Benzoldampf nach der Aktivkohle.

Nicht leuchtendes Flämmchen.



Stickstoff mit Benzoldampf nach der Aktivkohle (Durchbruch).

Ablenken und Entzünden des Benzoldampfes,
(1) anfangs nicht leuchtend, (2) später stark leuchtend.

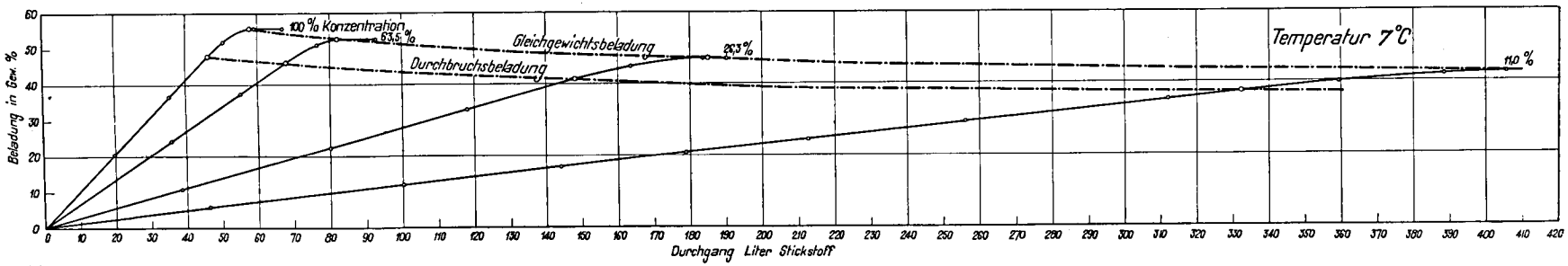


Abb. 16.

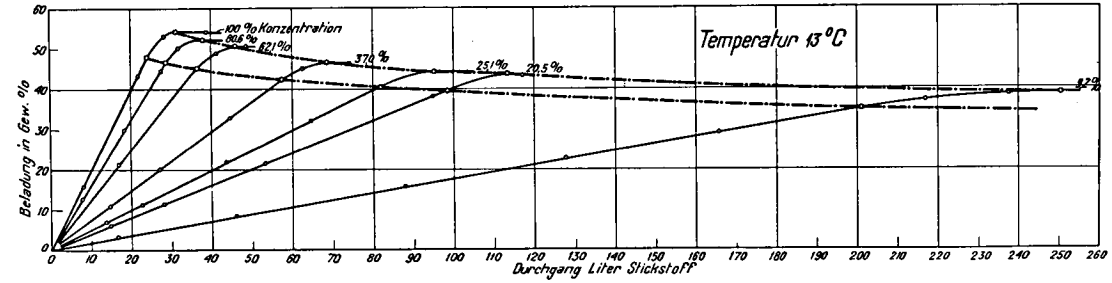


Abb. 17.

Beladung der Aktivkohle mit Benzoldampf bei verschiedenen Temperaturen.

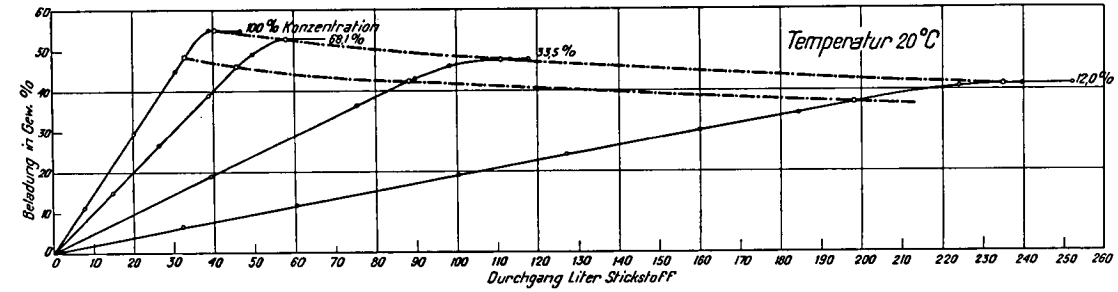


Abb. 18.

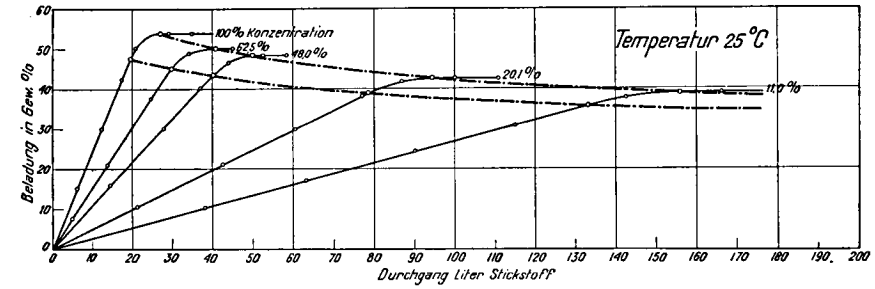


Abb. 19.

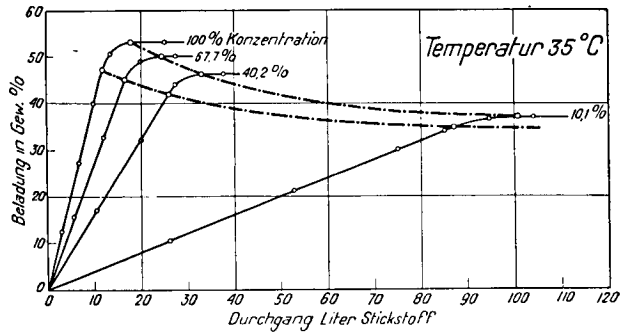


Abb. 20.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass alle drei Methoden miteinander recht gut übereinstimmten.

Durch Verbindung der in den graphischen Darstellungen (*Abb. 16 bis 20*) eingezeichneten Punkte für die Durchbruchs- und Gleichgewichtsbeladung bei den jeweils eingehaltenen Versuchsbedingungen, erhielt man die einer bestimmten Temperatur zugeordnete Durchbruchs- und Gleichgewichtskurve in Abhängigkeit verschiedener Benzolkonzentrationen.

Bis heute wurde im Laboratorium nur die Benzolaufnahme an Aktivkohlen ohne Berücksichtigung des Durchbruches bei der Temperatur von 20° C bestimmt. In der vorliegenden Untersuchung sind sowohl die Durchbruchs- wie auch die Gleichgewichtseinstellungen im erwähnten Temperaturgebiet ermittelt worden. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass bei hohen Konzentrationen die Gleichgewichtsbeladung sich kurz nach dem Durchbruch einstellt, während bei niedrigen Konzentrationen eine viel grössere Zeit notwendig ist. Die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst dagegen im untersuchten Gebiet das Zeitintervall nicht.

Die Beladungskurven lassen sich nach der Boedecker'schen Gleichung, die von *Freundlich H.*[21]) viel benützt wurde, darstellen. Diese lautet:

$$x = k \cdot c^n \qquad (2)$$

Dabei bedeutet:

x = die adsorbierte Menge Substanz pro g angewandte Aktivkohle;

c = die Endkonzentration der Lösung im Gleichgewichtszustand, bzw. die Dichte des Gases oder des Dampfes nach beendeter Adsorption;

k = eine Konstante; sie stellt physikalisch die adsorbierte Menge bei der Endkonzentration 1 dar;

n = eine Konstante; sie ist ein Mass für die Veränderung der Beladung bei stark schwankenden Konzentrationen des zu adsorbierenden Stoffes.

Durch Logarithmieren dieser Gleichung erhält man:

$$\log x = \log k + n \cdot \log c. \qquad (3)$$

Diese Darstellungsform besagt, dass es sich um eine Gerade im doppeltlogarithmischen Netz handelt. Trägt man also die ermittelten Werte in ein solches ein, so müssen sie, falls die experimentellen Werte mit der Gleichung übereinstimmen, ebenfalls auf Geraden liegen, was hier tatsächlich der Fall war, wie *Abb. 21* zeigt. Die Gesetzmässigkeit gilt also nicht nur für die Gleichgewichts-, sondern auch für die Durchbruchsbeladung in einem weiten Temperaturbereich.

Die Aufnahmefähigkeit einer Aktivkohle ist also nicht nur von log k abhängig, sondern in weitgehendem Masse auch von der Konstanten n. Die Grösse k stellt ein Mass der Aufnahmefähigkeit bei der kleinsten Dampfkonzentration dar; sie ist aber nicht allein ausschlaggebend für die Bewertung der Aktivkohlen. Der Faktor n, der den Richtungskoeffizienten der Geraden darstellt, gibt Aufschluss über die Wirksamkeit der Aktivkohle bei Konzentrationsänderungen. Dabei ist aber stets zu berücksichtigen, dass die Werte log k und n sich bei jedem Dampf ändern, was bei der praktischen Verwendung der Aktivkohle beachtet werden muss. Für eine umfassende Charakterisierung einer Aktivkohle müssen die Messungen bei mindestens zwei auseinanderliegenden Temperaturen vorgenommen werden, wie die Versuche zeigen.

Aus der graphischen Darstellung (*Abb. 21*) ergibt sich, dass die Aenderung der Benzolaufnahme durch die Aktivkohle bis zum Durchbruch in erster Linie von der Konzentration abhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit ist im untersuchten Gebiet geringer. Zudem bleibt der Streubereich für verschiedene Temperaturen im ganzen Konzentrationsgebiet praktisch gleich gross. Etwas ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung. Die Aenderung der Abhängigkeit von der Konzentration ist grösser, denn sie fällt zwischen der 10%igen Benzoldampf- und der Sättigungskonzentration von 5 auf 2 Gew. %.

Trägt man jedoch das Benzoldampf-Aufnahmevermögen der untersuchten Aktivkohle in Vol. % auf, indem man die in Abb. 21 zusammengestellten Versuchsergebnisse in Gew. % durch das spezifische Gewicht des Benzols bei den entsprechenden Temperaturen dividiert, so erhält man den in Abb. 21a dargestellten Kurvenverlauf. Daraus ist deutlich zu erkennen, dass die Durchbruchsbeladung im untersuchten Konzentrationsbereich praktisch temperaturunabhängig ist. Im Gegensatz dazu ergeben die für 7 und 35° C berechneten Sättigungswerte in Vol. % dieselbe Charakteristik wie die in Gew. % erhaltenen Geraden. Dieser temperaturabhängige Verlauf weist jedoch einen kleineren Unterschied der Beladungshöhen bei den verschiedenen Konzentrationen auf, als die in Gew. % ermittelte Abhängigkeit.

Ausser den Ergebnissen der eingehenden Untersuchungen mit der gebrochenen Aktivkohle K—1 wurde von der geformten K—2 die Adsorptionsisotherme bei 20° C bestimmt und ebenfalls im Kurvenblatt *Abb. 21* eingetragen. Ferner ist in dieser graphischen Darstellung die Benzoladsorption einer im Jahre 1932 in den Handel gekommenen Aktivkohle «H» eingezeichnet; sie weist eine ganz andere Beladungscharakteristik auf.

Bei der heute in den Handel gebrachten Aktivkohle zur Benzolgewinnung aus dem Destillationsgas wird darauf Gewicht gelegt, den in der Formel (3) enthaltenen log k möglichst hoch und den durch die Konstante n bedingten Neigungs-

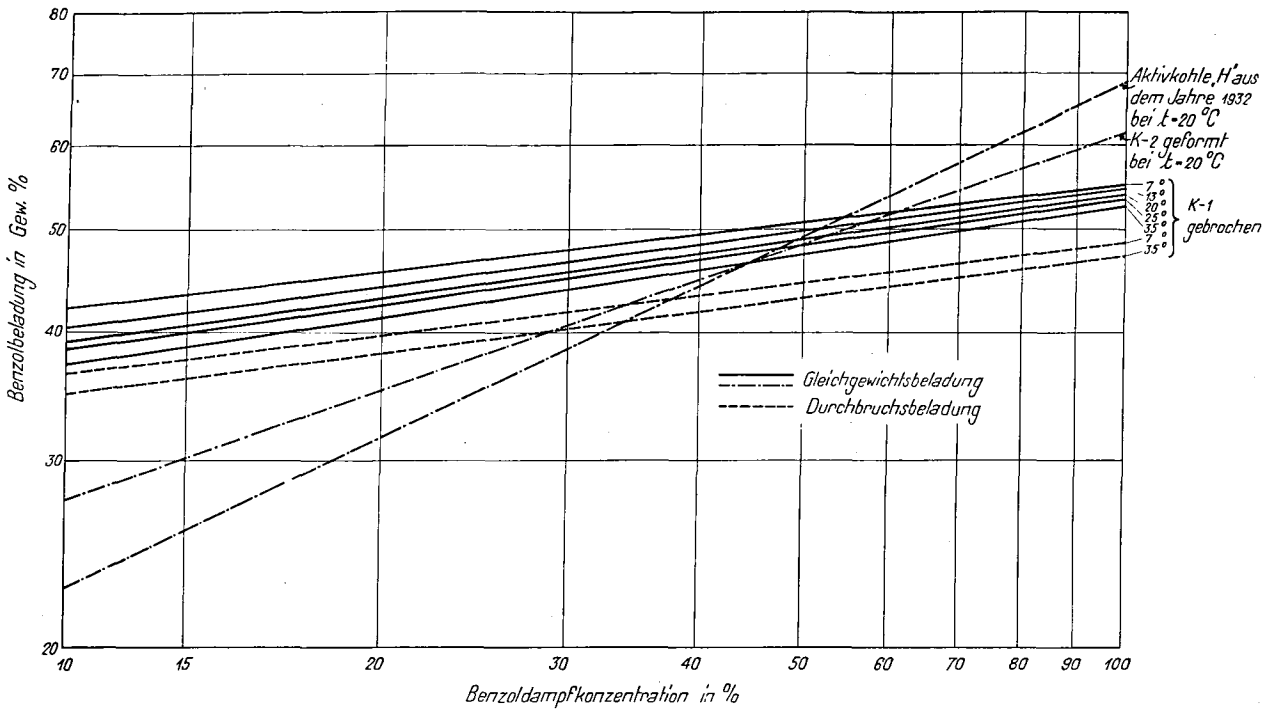


Abb. 21.

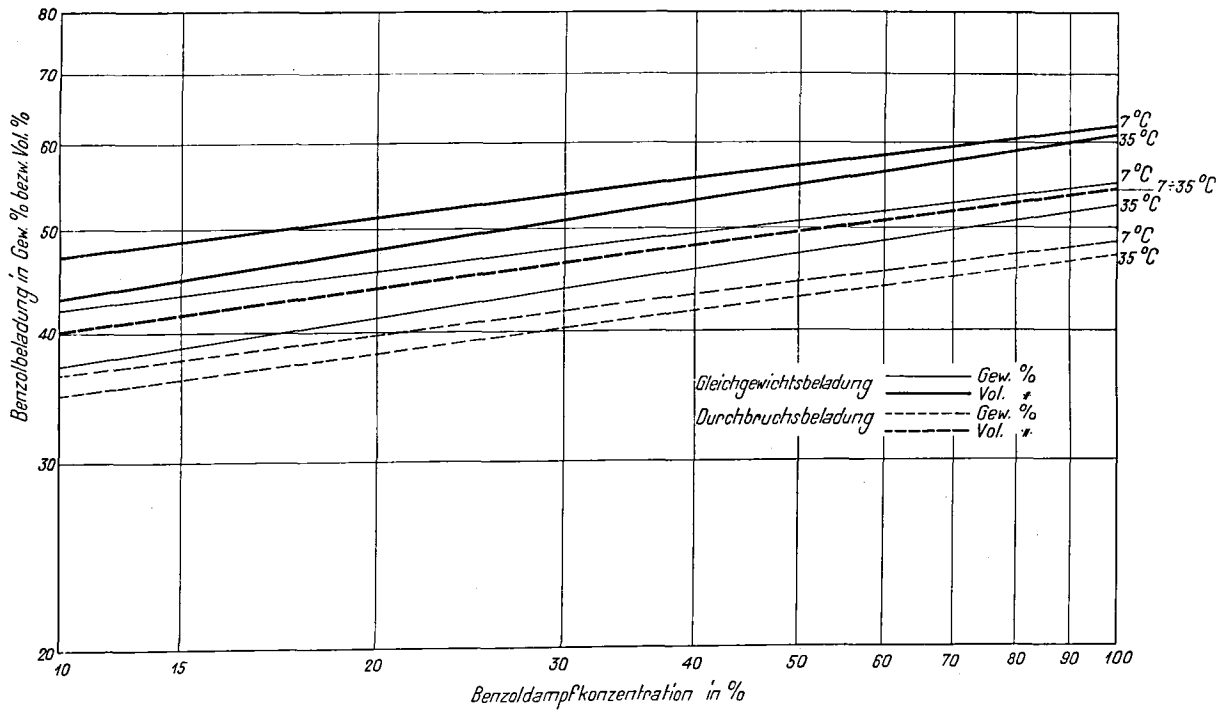


Abb. 21a. Adsorptions-Isothermen von verschiedenen Aktivkohlen.

winkel der Isotherme dagegen klein zu halten. Dies ist im Hinblick auf den Verwendungszweck (Adsorption kleiner Benzolkonzentrationen) durchaus richtig. Die Kurven zeigen klar, dass bei der Herstellung dieser Aktivkohle das gesteckte Ziel weitgehend erreicht worden ist. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass mit der Erhöhung des Adsorptionsvermögens durch die Zunahme der Porenfeinheit der Aktivkohle eine raschere Verharzung des Sorbens verbunden ist.

c) Experimentelle Bestimmung des Sättigungsdruckes von chemisch reinem Benzol mittels Aktivkohle.

Mit der beschriebenen Beladungsmethode war es möglich, die Benzoldampfkonzentration

im reinen Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen sehr genau einzustellen und durch Wägung die in der Volumeinheit enthaltene Benzolmenge genau zu messen, d. h. den Benzolgehalt pro m³ Gas zu bestimmen.

In der Literatur sind keine direkten Messungen angegeben. *Bunte K.*[6]) bestimmte den Benzolgehalt im Gas indirekt, indem er die von *Regnault G.*[22]) bestimmten Benzol-Tensionswerte mittels den Gesetzen von Gay-Lussac umrechnete. Die Umrechnungsformel lautet demnach:

$$G = \frac{78}{22{,}4} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{P}{760} = 1{,}2508 \frac{P}{T}, \qquad (4)$$

worin bedeuten:

G = g Benzol im 1 Gas.
P = Dampfdruck des Benzols in mm Hg bei der Temperatur t ° C.
T = Absolute Temperatur in ° C.

Regnault benutzte für die Bestimmungen des Sättigungsdruckes bei niedrigen Temperaturen eine statische, bei höheren eine dynamische Methode. Die experimentell gefundenen Daten wertete er mit Hilfe der von *Biot M.*[23]) angegebenen Gleichung aus. Sie lautet:

$$\log P = a + b \cdot \alpha^t + c \cdot \beta^t \qquad (5)$$

Durch Berechnung der Konstanten a, b und c, sowie der Veränderlichen α^t und β^t konnte für jede beliebige Temperatur der Sättigungsdruck bestimmt werden.

Bei der kritischen Durchsicht der einschlägigen Literatur wurde festgestellt, dass seither eine ganze Anzahl Dampfdruckmessungen von Benzol ausgeführt worden sind, deren Ergebnisse sich nicht mit den Regnaultschen Werten decken. So glaubten *Young S.—Ramsey W.*[24]) genauere Werte als Regnault zu erhalten, indem sie eine verbesserte dynamische Apparatur, welche laufende Beobachtungen auszuführen gestattete, benutzten. Diese Forscher rechneten ebenfalls mit der Gleichung von Biot. Weitere Untersuchungen führten *Beckmann E.—Liesche O.*[25]), *Kahlbaum G.*[26]), *Déjardin G.*[27]), *Jolly V.—Boescoe H.*[28]), *Fiocks E.—Ginnings D.—Holton W.*[29]) und *Mazec M.—Bruin P.—Harmson E.*[30]) durch. *Deinum H.*[31]) hat auf Grund dieser letzteren Forschungsergebnisse für den Dampfdruck des Benzols im Temperaturbereich von 0—100° C folgende empirische Formel aufgestellt:

$$\log P = 20{,}8184 - 2388{,}43/T - 4{,}77931 \log T \qquad (6)$$

Sie ermöglicht, mit genügender Genauigkeit die Sättigungskurve zu berechnen. Später haben auch *Nernst W.*[32]) und *Plank R.*[33]) eine ähnliche Formel von der allgemeinen Form:

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C \cdot T \qquad (7)$$

angegeben, worin A, B und C die Konstanten darstellen.

In *Tabelle 6* sind die von den erwähnten Forschern angegebenen Werte in Abhängigkeit der Temperatur angegeben.

Für unsere Betrachtungen sind die Werte des Temperaturbereiches von 7—40° C, auf die sich die eigenen Messungen erstreckten, von besonderem Interesse. Aus den gegebenen Daten ist ersichtlich, dass die Beobachtungen von Beckmann-Liesche erheblich von den übrigen Werten abweichen, währenddem diejenigen von Déjardin, Jolly-Boescoe und Fiocks—Ginnings—Holton mit denjenigen von Young-Ramsey praktisch zusammenfallen.

In *Tabelle 7* sind die Dampfdruckwerte der übrigen Forscher mittels der Formel (4) auf den Benzolgehalt pro m³ Gas umgerechnet worden. Es traten, wie zu erwarten war, erhebliche Unterschiede auf. In genannter Tabelle sind auch

Tabelle 6.
Zusammenstellung der Forschungsergebnisse des Sättigungsdruckes von Benzoldampf.

Werte von Regnault[1])		Werte von Young-Ramsey[2])		Werte von Beckmann und Liesche[3])		Werte von Kahlbaum[4])		Werte von Déjardin[5])		Werte von Jolly-Boescoe[6])		Werte von Fiocks-Ginnings und Holton[7])		Werte von Bruin-Mazec-Harmson[8])	
bei t °C	mmHg	bei t °C	mmHg	bei t °C	mmHg	bei t °C	mmHg	bei t °C	mmHg	bei t °C	mmHg	bei t °C	mmHg	bei t °C	mmHg
− 20	5,79	—	—	18	71	5,4	35	17,72	67,18	23,6	88,5	0	26,5	6,75	39,0
− 10	12,92	− 10	14,83	30	118	7,8	40	21,54	80,51	29,2	114,5	10	45,4	16,94	65,5
± 0	25,31	± 0	26,54	42	200	12,1	50	23,10	86,65	33,5	138,6	20	74,6	24,97	96,0
+ 10	45,25	+ 10	45.43	52	303	20,0	75	28,85	112,62	37,2	161.7	25	93,6	30,02	120,6
20	75,65	20	74,66	71	575	26,4	100	31,62	127,34	40,8	187,4	30	118,3	35,02	149,3
30	120,24	30	118,24	—	—	35,4	150	38,54	170,95	43,7	210,8	40	181,3	41,00	191,3
40	183,62	40	181,08	—	—	42,1	200	41,20	190,82	46,5	235,6	50	268,8	49,91	272,0
50	271,37	50	268,97	—	—	47,9	250	—	—	48,8	258,3	60	388,4	55,00	327,0
60	390,10	60	388,58	—	—	52,6	300	—	—	51,3	284,0	—	—	60,01	392,5
—	—	—	—	—	—	57,0	350	—	—	53.2	305,3	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	61,0	400	—	—	54,8	325,6	—	—	—	—

Die Forscher bestimmten die Sättigungsdrucke in folgendem Temperaturbereich:

[1]) Regnault: von —20 bis + 170 ° C
[2]) Young-Ramsey: » —10 » 288,5° C (= t_k° C)
[3]) Beckmann und Liesche: » +18 » 100 ° C
[4]) Kahlbaum: » 5,4 » 80,3° C
[5]) Déjardin: von 17,72 bis 80,35° C
[6]) Jolly-Boescoe: » 23,6 » 54,8 ° C
[7]) Fiocks-Ginnings und Holton: » 0 » 60,0 ° C
[8]) Bruin-Mazec-Harmson: » 6,75 » 81,80° C

Tabelle 7.
Benzolgehalt im Gas, ermittelt durch Umrechnung aus dem Sättigungsdruck und mit der experimentellen Methode.

Werte von Regnault		Werte von Young-Ramsey		Werte von Bruin, Mazec und Harmson		Werte mit der experimentellen Methode	
bei t ° C	g/m³	bei t ° C	g/m³	bei t ° C	g/m³	bei t ° C	g/m³
−10	61,4	−10	70,5	6,75	174,4	7,0	173,4
± 0	115,9	± 0	121,6	16,94	282,6	13,0	234,0
+10	200,0	+10	200,8	24,97	402.9	15,0	258,8
20	322,9	20	318,7	30,02	497,8	20,0	325,0
30	496,4	30	488,1	35,02	606,3	25,0	402,8
40	733,8	40	723,6	41,00	762,0	30,0	498,7
50	1050,9	50	1041,6	49,91	1053,6	35,0	607,9
60	1465,3	60	1459,6	55,00	1250,0	40,0	735,5
—	—	—	—	60,01	1474,2	—	—

die auf Grund der eigenen Messungen erhaltenen Ergebnisse als Mittelwerte eingetragen. Für diese Bestimmungen wurden die bei 7, 13, 20, 25, 35 und 40° C durchgeführten Versuche ausgewertet, indem man die mit gesättigtem Benzoldampf-Stickstoff-Gemisch erhaltene Gewichtszunahme der Aktivkohle verwendete. Die Gasvolumen konnten auf $^1/_{100}$ Liter genau gemessen, die Temperatur auf $^1/_{10}$° C und der Druck, unter dem das Benzoldampf-Stickstoff-Gemisch stand, auf 0,5 mm Hg genau bestimmt werden.

Das gemessene Stickstoffvolumen V_a wurde nach den Gasgesetzen wie folgt auf den Gaszustand vor der Aktivkohle (U-Rohr) umgerechnet:

$$V_k = V_a \cdot \frac{T_k \cdot P_a}{T_a \cdot P_k}; \quad (P_a = B_{red} + p_ü - \varphi \cdot w) \quad (8)$$

Die Formel zur Berechnung des Benzoldampfes a_v lautet:

$$a_v = \frac{22{,}4}{78} \cdot a \cdot \frac{T_w \cdot P_o}{T_o \cdot P_w} \quad (9)$$

Darin bedeuten:

V_k = Korrigiertes Gasvolumen in l, bezogen auf den Gaszustand vor der Aktivkohle.
V_a = Am Experimentiergasmesser abgelesenes Gasvolumen in l.
T_k = Absolute Gastemperatur vor der Aktivkohle in ° C.
T_a = Absolute Gastemperatur im Gasmesser in ° C.
P_k = Gesamtdruck des Gases vor der Aktivkohle in mm Hg.
P_a = Gesamtdruck des Gases im Gasmesser in mm Hg.
B_{red} = Reduzierter Barometerstand in mm Hg.
$p_ü$ = Gemessener Gasdruck im Gasmesser in mm Hg.
φ = Relative Wasserdampfsättigung des gemessenen Gases in %.
w = Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei T_a ° C in mm Hg.
a = Benzolaufnahme der Aktivkohle in g.
a_v = Benzolaufnahme der Aktivkohle in l, umgerechnet auf den Gaszustand vor der Aktivkohle.

Der Benzolgehalt des Gases G ergibt sich wie folgt:

$$G = \frac{a}{V_k + a_v} \text{ g/m}^3 \text{ bei t } ^0\text{C} \quad (10)$$

Aus den angeführten Formeln ist ersichtlich, dass zur Berechnung des Benzolgehaltes das Mol-Volumen des Benzols benötigt wird. Die Avogadrosche Zahl stimmt aber nicht für alle Stoffe mit dem theoretischen Wert von 22,4 überein; für Reinbenzol kann der Zahlenwert von 22,4 benutzt werden. Hierüber orientieren die neuesten Veröffentlichungen von *Brückner H.*[34]).

Bei den Bestimmungen selbst war stets genau darauf zu achten, dass bei der Verwendung von gesättigten Dampfgemischen keine Temperaturschwankungen auftraten, ansonst sich durch Kondensation des Benzols Fehlbestimmungen ergaben.

Die Messungen des Beladungsbeginns und des Benzoldurchbruches wurden nicht verwertet. Parallelversuche haben gezeigt, dass bei sorgfältiger Durchführung der Versuche der Benzolgehalt im untersuchten Temperaturgebiet durchschnittlich um ±0,4 % variierte, wobei die Temperaturschwankungen die grösste Beeinflussung ausübten und bis zu 0,7 % betragen konnten.

Die kritische Betrachtung der Ergebnisse des Benzolgehaltes im Gas (Tab. 7) zeigt, dass die im Temperaturgebiet von 7 bis 10° C direkt gefundenen Werte und die aus den Dampftensionen von Young—Ramsey errechneten sich am nächsten liegen. Im Temperaturbereich von 10 bis 40° C stimmen die Benzolgehalte mit den von Mazec—Bruin—Harmson erhaltenen Werten überein. Grösser sind die Abweichungen der von Regnault

Tabelle 8.
Benzolgehalt im Gas und Dampf-Sättigungsdruck des Benzols bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur t ° C	Benzolgehalt im Gas g/m³	Dampf-Sättigungsdruck des Benzols (berechnet) m/m. Hg
6	167,0	37,3
8	182,0	40,9
10	200,5	45,5
12	222,0	50,6
14	245,5	56,3
16	270,5	62,5
18	297,5	69,2
20	325,0	76,1
22	353,5	83,4
24	385,5	91,5
26	420,5	100,5
28	458,5	110,2
30	498,5	120,5
32	540,5	131,7
34	585,0	143,6
36	631,5	156,1
38	681,5	169,4
40	735,5	184,2

und Young—Ramsey errechneten Werte. Sie betragen z. B. bei einer Temperatur von 25° C bereits 4 bzw. 10 g pro m³ Gas, d. h. 2,5 %. Im Temperaturintervall von 30—40° C decken sich auch die Regnaultschen Werte mit den experimentellen; dagegen wurden die Abweichungen der von Ramsey und Young errechneten Daten immer grösser.

Daraus folgt, dass die direkt ermittelten Werte mit den durch Umrechnung der Mazec-Bruin - Harmson - Sättigungsdrucke erhaltenen Zahlen am besten übereinstimmen. Der von *Bunte K.*[6]) angegebene Benzolgehalt im Gas sollte daher durch Tabelle 8 ersetzt werden, die sich aus den eigenen und den von Mazec-Bruin-Harmson errechneten Mittelwerten ergibt.

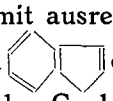
3. Bestimmung der Durchbruchs- und Sättigungsbeladung mit reinem Indendampf.

Es ist bekannt, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf Aktivkohle sich polymerisieren und verharzen können. Die Verharzung wird in Gegenwart von Sauerstoff, Stickoxyd usw. beschleunigt. Ueber den Mechanismus der Verharzungsvorgänge auf der Aktivkohle selbst sind m. W. keine Untersuchungen veröffentlicht worden. Dagegen wurden zahlreiche Forschungsarbeiten über die Verharzungserscheinungen im Gase selbst durchgeführt. Es sei z. B. auf die grundlegenden Arbeiten von *Jordan A.—Ward C.—Fulweiler W.*[35]), *Murphy E.—Bayer A.*[36]), *Thorne W.*[37]), *Annable W.*[38]), *Berkhoff G.*[39]), *Bunte K.—Brückner H.—Haas G.*[40]),[41]) verwiesen. Sie versuchten u. a. auch den Reaktionsmechanismus aufzuklären und unterschieden bei der Verharzung folgende Stadien:

a) Bildung von Vapour-Phase-Gums oder Harznebeln, die durch Einwirkung von Stickoxyden auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Produkte bleiben als elektrisch geladene Teilchen im Gas und werden erst durch Prallwirkung niedergeschlagen. Ihre Menge wird mit 0,035 bis 0,18 g/100 m³ Gas angegeben; die Bildung kann durch Entfernung der Stickoxyde aus dem Gase, z. B. durch elektrische Entteerung[42]) oder durch entsprechende Führung der Trockenreinigung[43]) vermieden werden. Gelangen die Reaktionsprodukte in die Aktivkohle, so werden sie grösstenteils zurückgehalten und verharzen weiter.

b) Bildung von Liquid-Phase-Gums oder Flüssigkeitsharzen, die sich durch Polymerisation oder Oxydation von ungesättigten Bestandteilen im Gas bilden. An der Bildung dieser Harze sind Inden, Styrol, Cumaron und andere Kohlenwasserstoffe, deren Polymerisation durch Schwefelverbindungen wie Thiophen usw. katalytisch gefördert wird, beteiligt. Im Koksofengas sollen nach Angaben der zitierten Autoren 18 bis 25 g/100 m³ Gas vorhanden sein. Der Gehalt kann aber in Gegenwart von karburiertem Wassergas auf 550 bis 700 g/100 m³ [35]) ansteigen. Auch diese Produkte werden von der Aktivkohle zurückgehalten.

Die praktischen Erfahrungen haben gezeigt, dass die Harze auch bei Erhöhung der Ausdämpfungstemperatur nicht mehr aus der Aktivkohle entfernt werden können. Es war aber interessant festzustellen, wie sich derartige ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei der Adsorption durch Aktivkohle verhalten.

Für die nachstehend beschriebenen Versuche wurde Inden als unbeständiger Benzolkohlenwasserstoff mit ausreichender Dampftension gewählt. Inden  enthält das reaktionsfähige Ringsystem des Cyclopentadiens, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden, sogar im Dunkeln, durch Zusammenlagerung von 8—10 Molekülen zu Poly-Inden[44]) polymerisiert. In Gegenwart von Sauerstoff tritt eine rasche Oxydation und Polymerisation ein. Durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes in Abhängigkeit der Zeit kann die Veränderung deutlich erkannt werden, wie aus *Abb. 22* ersichtlich ist.

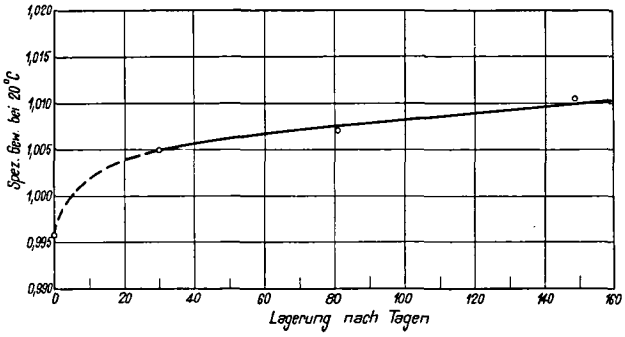


Abb. 22.
Veränderung des spezifischen Gewichtes von Inden während der Lagerung in einer verschlossenen braunen Glasflasche.

Das reine Inden wurde hergestellt, indem das käufliche gelbgrüne, teilweise polymerisierte Inden zuerst einer Vakuum-Destillation bei 10,5 mm Hg und einer Destillationstemperatur von 63,5° C unterworfen wurde. Das gewonnene Produkt wies bei 20° C ein spezifisches Gewicht von 0,9951 g/cm³ und einen Brechungsindex von 1,5764 auf.

Beladungsversuche mit reinem und teilweise polymerisiertem Inden.

Für die Versuche wurde die unter Kapitel II beschriebene Apparatur (Abb. 10 bis 12) verwendet. Als Dampfträger wurde wie bei den früheren Untersuchungen sauerstoffreier Stickstoff benutzt.

Es wurde die Durchbruchs- und Sättigungsbeladung an gebrochener Aktivkohle K—1 bei drei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Da

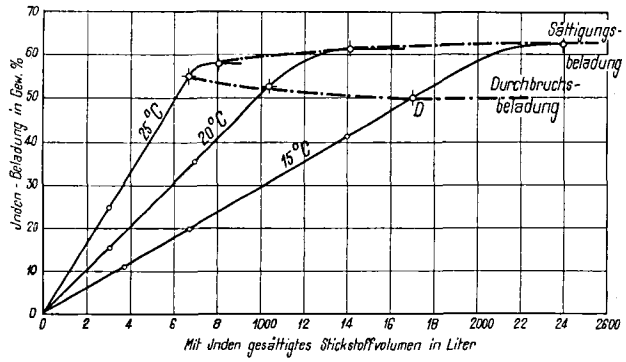


Abb. 23.
Beladung der gebrochenen Aktivkohle K—1 mit reinem Inden bei verschiedenen Temperaturen.

Inden eine geringe Dampftension besitzt, wurden die Versuche nur bei 100 % Sättigung durchgeführt, welche durch Hintereinanderschalten von zwei Sättigern, wie Kontrollversuche gezeigt haben, erreicht wurde. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der graphischen Darstellung *Abb. 23* zusammengestellt.

Die Beladungshöhe ist, wie schon aus theoretischen Gründen erwartet werden muss, bei Inden höher als bei Benzol. Auffallend ist aber die Feststellung, dass die Beladungshöhe des Durchbruchs mit zunehmender Temperatur steigt. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, dass die Polymerisation des Indens mit steigender Temperatur zunimmt oder aber, dass es von dem in der Aktivkohle noch vorhandenen Sauerstoff, der ca. 3 Gew.-% beträgt, oxydiert wird. Aus der Bestimmung der Sättigungsgleichgewichtskurve ist diese Polymerisation nicht ersichtlich.

Bei der Ausdämpfung der mit reinem Inden beladenen Aktivkohle konnte man das Inden bis auf einen sehr kleinen Rest wieder austreiben. Eine weitgehende Verharzung war also nicht eingetreten. Das spezifische Gewicht des ausgedämpften Indens war zwar von 0,995 auf 1,080 gestiegen, bzw. der Brechungsindex von 1,5765 auf 1,5635 gefallen. Die Frage, ob das Inden nur bei der Beladung verändert worden ist oder auch während der Ausdämpfung eine Polymerisation stattfand, konnte durch die nachstehend beschriebenen Versuche teilweise abgeklärt werden.

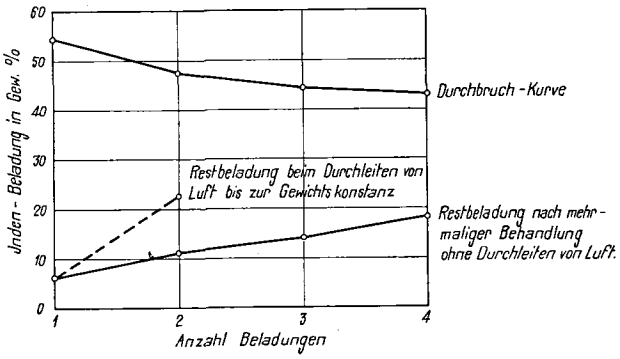


Abb. 24.
Zunahme der Verharzung von Inden auf gebrochener Aktivkohle K—1 unter verschiedenen Bedingungen.

Bei diesen Versuchen sollte gezeigt werden, ob durch mehrmaliges Beladen der Aktivkohle bei 25° C mit bereits polymerisiertem Inden Verharzungen auf der Aktivkohle eintreten. Zu diesem Zwecke wurde die Aktivkohle mit Inden vom spezifischen Gewicht 1,01 bis zum Durchbruch beladen, ausgedämpft und der Versuch viermal wiederholt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in *Abb. 24* zusammengestellt.

Daraus ist ersichtlich, dass die Beladungshöhe nach viermaliger Beladung bei 25° C von 55,5 auf 43 Gew. % zurückging, währenddem die Restbeladung von 6,5 auf 16,5 Gew. % anstieg. Wurde durch eine mit Inden beladene Aktivkohle Luft bis zur Gewichtskonstanz durchgeleitet, so verdampfte ein Teil des Indens, was an der Gewichtsabnahme der Aktivkohle oder am Geruch des über einer Gasflamme vorbeiströmenden Indendampf-Luft-Gemisches erkannt werden konnte. Die Restbeladung stieg von 6,5 auf 22,5 Gew. % oder um rund das Dreifache.

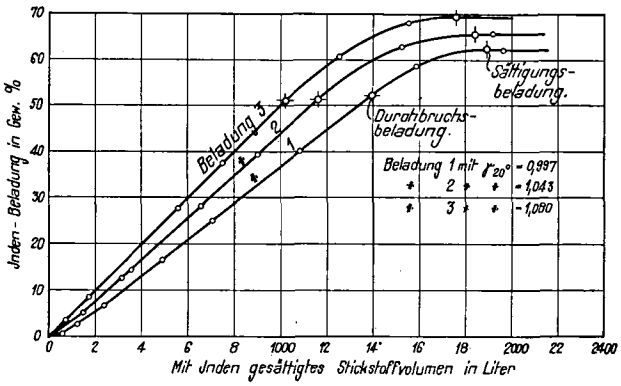


Abb. 25.
Beladungen der gebrochenen Aktivkohle K—1 mit Inden von verschiedenem spezifischen Gewicht.

Damit konnte die verharzende Einwirkung des Sauerstoffes auf Inden klar bewiesen und auch gezeigt werden, dass der Einfluss der Ausdämpfung auf die Verharzung viel kleiner ist.

Weitere Beladungsversuche erfolgten mit verschieden polymerisiertem Inden bei 20° C ebenfalls an gebrochener Aktivkohle K—1, die vor der Indenbeladung mit Benzol behandelt und ausgedämpft worden war. Die Ergebnisse in *Abb. 25* zeigen, dass mit zunehmender Polymerisation des Indens, die an der Zunahme des spezifischen Gewichtes erkennbar ist, eine höhere Sättigungsbeladung erreicht wurde, während die Durchbruchsbeladung konstant blieb. Die gefundenen Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Ueberlegungen überein, wonach mit steigendem Molekulargewicht des Adsorptivs das Beladungsvermögen des Adsorbens direkt proportional ist.

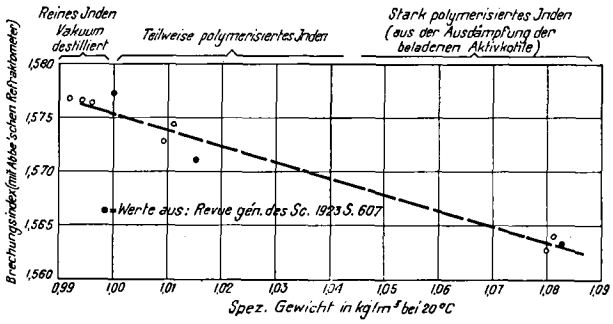


Abb. 26.
Abhängigkeit zwischen spezifischem Gewicht und dem Berechnungsindex des Indens.

Endlich konnte aus den Beladungsversuchen der Indengehalt in g/m³ Gas ermittelt werden. Er betrug bei 15° C = 4,4 g/m³
bei 20° C = 7,4 g/m³
bei 25° C = 11,7 g/m³

In *Abb. 26* ist das spezifische Gewicht des Indens in Abhängigkeit des Brechungsindexes aufgetragen.

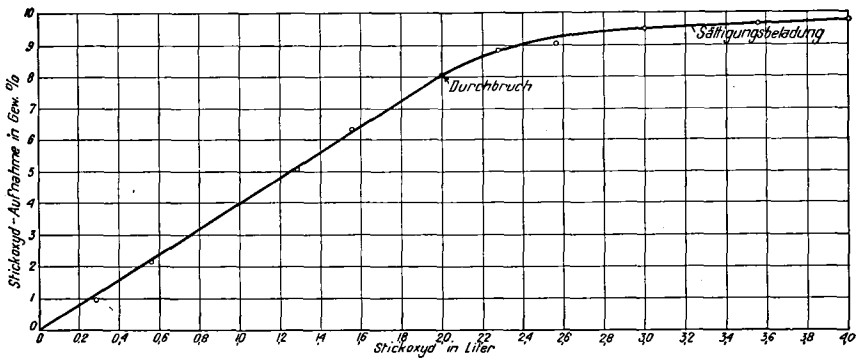


Abb. 27.
Beladung der gebrochenen Aktivkohle K—1 mit reinem Stickoxyd bei 20° C.

4. Orientierende Durchbruchs- und Sättigungsbeladung mit reinem Stickoxyd.

Es lag ausserhalb dem Rahmen dieser Arbeit, eingehende Untersuchungen über die Reaktionen zwischen Stickoxyden und den von Aktivkohlen adsorbierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen durchzuführen. Hier soll nur darauf aufmerksam gemacht werden, dass reines Stickoxyd (NO nach *Winkler L.*[45]) hergestellt), wie orientierende Versuche gezeigt haben, von ungebrauchter Aktivkohle aufgenommen wird. Es wurde z. B. festgestellt, dass 15,8 g Aktivkohle bei einer Temperatur von 20° C rund 2 Liter NO aufnahmen, bevor der Durchbruch erfolgte, wie aus *Abb. 27* ersichtlich ist.

Die Gewichtszunahme der Aktivkohle durch NO entsprach aber nicht dem Volumen von 2 Litern, sondern sie betrug nur 1,267 g. Daraus ergibt sich eine Beladungshöhe von 8,0 Gew. % bis zum Durchbruch; die Sättigung lag bei 9,8 Gew. %. Das Stickoxyd muss also auf die Aktivkohle eingewirkt haben, obschon vor der Beladung mit NO die Aktivkohle so lange mit reinstem Stickstoff behandelt worden war, bis das Proberohr vollkommen frei von Sauerstoff war. Diese Feststellung stimmt mit den in der Literatur veröffentlichten Angaben [46]) überein.

Eine derart beladene Aktivkohle wurde mit überhitztem Wasserdampf bei 180° C ausgedämpft, das ausgetriebene Gas analysiert und im anfallenden Dampfkondensat nach ca. 3 Wochen der NO_2- bzw. N_2O_5-Gehalt in Abhängigkeit der Dampfmenge pro kg Aktivkohle ermittelt, wie *Abb. 28* zeigt.

Die Analyse des ausgetriebenen Gases ergab den Gehalt an:

CO_2	=	9,8 Vol. %	
NO	=	6,7 „	
O_2	=	1,1 „	
CO	=	1,8 „	
H_2	=	12,1 „	
CH_4	=	0,0 „	
N_2	=	68,5 „	(Rest)
Total		100,0 Vol. %	

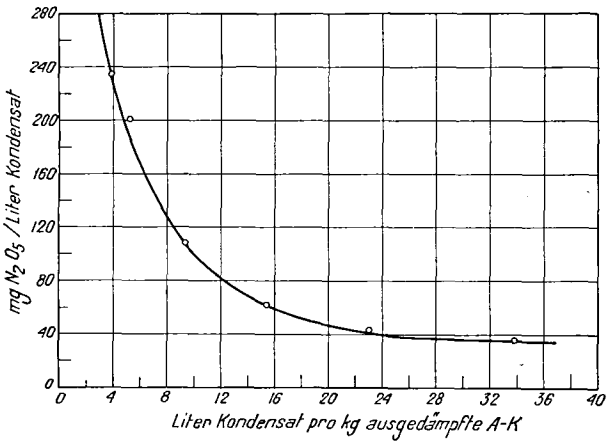


Abb. 28.
Bestimmung des N_2O_5-Gehaltes im Dampfkondensat.

Daraus ist erkennbar, dass sich nicht nur bei der NO-Adsorption auf ungebrauchter Aktivkohle, sondern auch bei der anschliessenden Ausdämpfung sich verschiedene Reaktionen abspielen.

Versuche mit der Aktivkohle K—1 in Gaswerken.

In verschiedenen schweizerischen Gaswerken wird die Aktivkohle K—1 zur Gewinnung von «Benzol» angewendet. Ferner studierten während der Ausführung dieser Arbeit einige Werke die Frage, ob sie zur Entbenzolierung des Gases übergehen sollten. Es bot sich mir Gelegenheit, in diesen Werken Benzol-Adsorptionsversuche vorzunehmen und das aus der Aktivkohle zurückerhaltene «Benzol» nach dem Ausdämpfen näher zu untersuchen.

Für diese Versuche wurden Apparate konstruiert, die von den in der Literatur empfohlenen abweichen, sich aber als sehr praktisch erwiesen haben.

Ferner war es interessant, einige Untersuchungen von verharzten Aktivkohlen durchzuführen. Es konnten dabei Anhaltspunkte über die Natur der entstandenen Harze und ihre Entfernung aus der Kohle gewonnen werden.

Adsorptionsversuche in Gaswerken.

a) Die verwendete Apparatur. Die Firma Lurgi, Frankfurt a. M., hat für die Bestimmung des «Benzols» in Destillationsgasen eine einfache Apparatur entwickelt. Sie gestattet, in 5 bis 7 Stunden ca. 500 Liter Gas durch die Apparatur zu fördern und so einen durchschnittlichen Benzolgehalt zu bestimmen. Das adsorbierte «Benzol» kann ausgedämpft und teilweise untersucht werden.

Bei den von mir durchgeführten Versuchen handelte es sich darum, ausser der Bestimmung des Benzolgehaltes im Gas, eine grössere Menge «Benzol» anzusammeln und zu charakterisieren. Gleichzeitig sollte auch eine genaue Untersuchung über die Gasqualität vor und nach der Adsorption durchgeführt werden.

Es musste deshalb eine andere, leistungsfähige Apparatur zur Verfügung stehen. Im Prinzip besteht der von mir konstruierte Apparat aus einem kleinen Adsorber zur Bestimmung des Benzolgehaltes im Gas während eines 1- bis 3-stündigen Zeitraumes und einem Grossadsorber, der gestattet, in 4 bis 6 Stunden 15 bis 20 m³ Gas durchströmen zu lassen. Somit stand eine genügende Menge gereinigtes Gas für die vollständige Untersuchung zur Verfügung. Die gewählte Apparaturen sind aus den *Abb. 29 und 30* ersichtlich.

Bestimmungen der Durchbruchs- und Sättigungsbeladungen waren bei diesen Versuchen nicht notwendig, da man die Eigenschaften der Aktivkohle kannte.

α) Benzolbestimmung mit dem Kleinadsorber. Als Adsorptionsgefäss verwendet man ein U-Rohr mit ca. 16,5 g Einwaage, wie es in *Abb. 15* dargestellt worden ist. Diesem Proberohr ist, durch einen Glasschliff verbunden, ein U-Rohr mit Chlorcalcium vorgeschaltet, um das staubfreie Gas zu trocknen (Abb. 29). Phosphorpentoxyd eignet sich für diesen Zweck nicht, da die im Gas vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit ihm reagieren und dadurch das Resultat beeinträchtigen würden. Das entbenzolte Gas wird in einer nach dem U-Rohr eingeschalteten Waschflasche auf ca. 90 % relative Feuchtigkeit gebracht und in der Gasuhr gemessen. Reicht der Druck zur Ueberwindung der eingeschalteten Widerstände nicht aus, so saugt man das Gas mit einer Wasserstrahlpumpe durch die Apparatur. Ueber die Ausführung der einzelnen Bestimmungen seien noch folgende Ergänzungen angebracht:

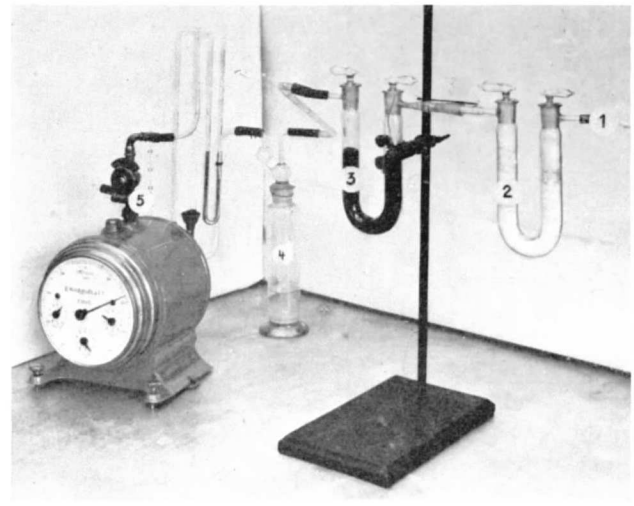


Abb. 29.
Benzolbestimmungsapparatur mit dem Kleinadsorber.

Pos. 1 Zuleitung mit benzolhaltigem Gas.
» 2 Entstauben und Trocknung des Gases.
» 3 Adsorber (U-Rohr mit Aktivkohle).
» 4 Waschflasche (Gasbefeuchtung).
» 5 Experimentiergasmesser.

In 1 bis 3 Stunden werden 100 bis 140 Liter Gas durch die Aktivkohle geleitet. Dabei belädt sich die Kohle je nach dem Benzolgehalt des Gases mit 20 bis 30 Gew. %. Um aber dabei nicht Gefahr zu laufen, vorzeitig einen Durchbruch des Benzols durch den Aktivkohle-Adsorber zu erhalten, kann im Nebenschluss das bereits erwähnte Formaldehyd-Schwefelsäure-Reagens eingeschaltet werden. Aus der Gewichtszunahme der Aktivkohle kann der Benzolgehalt des Gases auf $\pm 0{,}5$ g/m³ genau ermittelt werden. Bei der Berechnung des Benzolgehaltes ist stets darauf zu achten, dass entbenzoltes Gas gemessen wird. Diese Methode erlaubt also, in verhältnismässig kurzer Zeit eine Benzolbestimmung im Gas durchzuführen.

Die Ausdämpfung der Probe erfolgt mit der in *Abb. 13 und 14* wiedergegebenen Ausdämpfungsapparatur. Um Kondensationen von Was-

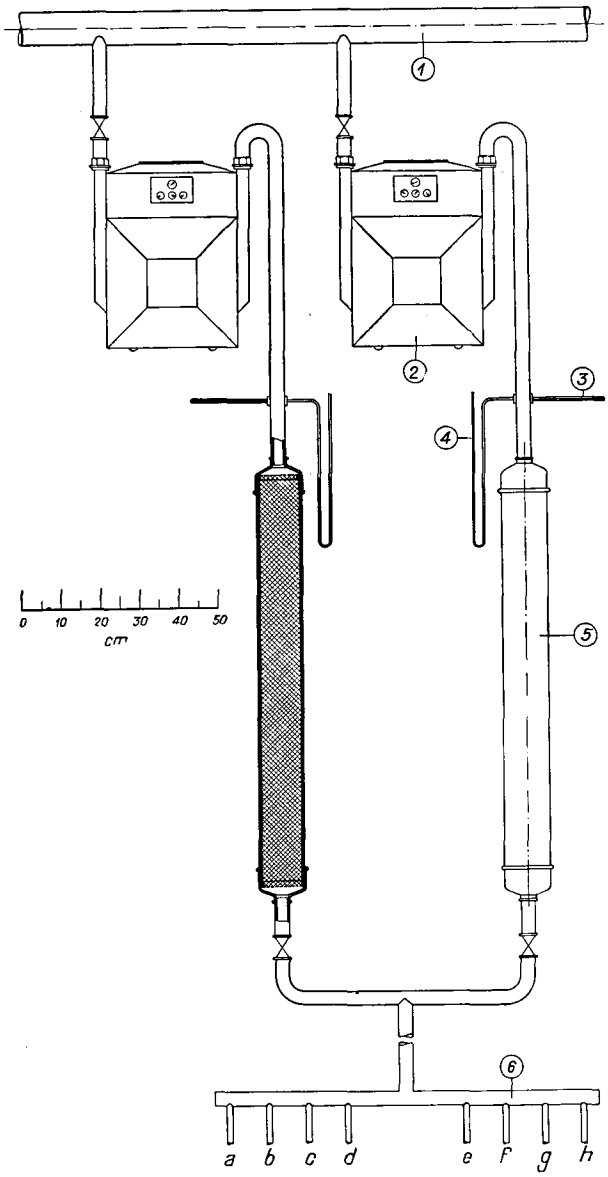


Abb. 30.
Grossadsorber für Benzolgewinnung und Gasuntersuchung.

Pos. 1 Zuleitung mit benzolhaltigem Gas.
» 2 Gasuhr.
» 3 Gastemperatur-Messung.
» 4 Gasdruck-Messung.
» 5 Adsorber (Proberohr mit Aktivkohle).
» 6 Verteilungsrohr mit entbenzoltem Gas zur Untersuchung von:
a) Verbrennungswärme und Heizwert.
b) Spezifisches Gewicht, Probenahme und Feststellung des Benzoldurchbruchs durch die Aktivkohle.
c) Zündgeschwindigkeit.
d) Bestimmung des Naphthalingehaltes.
e) Bestimmung des Ammoniakgehaltes.
f) Bestimmung des Cyangehaltes.
g) Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes.
h) Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes.

serdampf im U-Rohr zu vermeiden, muss bei einer Temperatur von 180° C ausgedämpft werden. Die anfallenden Benzolkohlenwasserstoffe werden in einem kalibrierten Liebigschen Ueberlauf auf 0,1 cm³ genau gemessen. Der kondensierte Wasserdampf fliesst durch den Ueberlauf ab. In 10 Minuten werden 60 bis 80 cm³ Kondenswasser angesammelt. Die Menge des ausgetriebenen Benzols gestattet, das spezifische Gewicht und den Brechungsindex zu bestimmen.

β) Benzolbestimmung mit dem Grossadsorber. Der grosse Adsorber besteht aus einem Eisenrohr von 4 Zoll Durchmesser und einer Länge von ca. 1 m. Beide Seiten des Adsorbers sind mit Reduktionsmuffen von 1-Zoll-Anschluss versehen. Die eingefüllte Aktivkohle wird durch feine Drahtsiebe festgehalten. Das Fassungsvermögen des Adsorbers beträgt ca. 2,2 kg Aktivkohle und reicht für eine Beladungsdauer von 4 bis 6 Stunden aus. Die Gasmenge beträgt 15 bis 20 m³ und wird mit einer Gasuhr gemessen. Gegenüber dem Kleinadsorber erfolgt die Bestimmung des Benzolgehaltes nicht auf Grund der Gewichtszunahme, sondern wird aus dem bei der Ausdämpfung anfallenden «Benzol» berechnet. Die Ausdämpfungstemperatur soll beim Adsorbereingang etwa 130° C betragen und die Dampfmenge 5 bis 7 kg in 5 bis 10 Minuten ausmachen. Um einwandfreie Resultate zu erhalten, muss die neue Aktivkohle vor ihrer Verwendung für Benzolbestimmungen zuerst 1- bis 2mal beladen und ausgedämpft werden, damit die Restbeladung konstant bleibt. In *Abb. 30* ist angedeutet, wie man durch aufeinanderfolgendes Einschalten oder auch Parallelschalten von zwei oder mehreren Adsorbern die Möglichkeit besitzt, das anfallende Benzol und das entbenzolte Gas einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

b) Ergebnisse einiger durchgeführter Versuche. In 4 Gaswerken wurde nach der beschriebenen Methode der Benzolgehalt im Destillationsgas bestimmt. Das aus der beladenen Aktivkohle ausgetriebene «Benzol» wurde nach den in der EMPA üblichen Methoden untersucht. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 9* zusammengestellt und sollen kurz besprochen werden.

Die Kohlenmischung wies in diesen Werken praktisch die gleiche Zusammensetzung auf, währenddem Ofensystem und Betriebsweise verschieden waren. Die erwähnte Tabelle enthält deshalb die nötigen Angaben über die Ofensysteme[47, 48]), Heizkanaltemperaturen, Ausstehzeit, sowie Wassergaserzeugung in Kammern und Retorten. Da die Betriebsergebnisse durch diese verschiedenen Faktoren beeinflusst werden, konnte man sie nicht vergleichend auswerten. Bei den folgenden Betrachtungen kann es sich deshalb nur darum handeln, auf einige Punkte von allgemeinem Interesse hinzuweisen.

Aus den Zahlenwerten erkennt man, dass durch die Benzolentfernung der Gasheizwert unter den Richtlinien-Heizwert (Verbrennungswärme = 5000 kcal/m³ 0° C/760 mm Hg trocken) sinken kann, wenn in den betreffenden Werken Wassergas in den Kammern oder Retorten erzeugt wird. Es hat sich denn auch gezeigt, dass die Gaswerke beim Uebergang zur Benzolgewinnung ihren Ofenbetrieb entsprechend ändern mussten.

Tabelle 9: Ergebnisse über die in verschiedenen

Gaswerk	A			B		C		D	
	Vor Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage	Nach Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage		Vor Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage		Vor Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage		Vor Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage	
Ofensystem:									
Bauart	Vertikalkammerofen	Vertikalkammerofen	Vertikalkammerofen	Kontinuierlicher Vertikal-Kammerofen		Vertikalkammerofen	Vertikal- u. Horizontalkleinkammerofen	Horizontalkleinkammerofen	Horizontalretortenofen
Anzahl der Oefen	1	1	1	2		1	1V + 2H	1	1
Kammern pro Ofen	6	6	2	2		5	5V + 10H	10	—
Retorten pro Ofen	—	—	—	—		—	—	—	9
Dimensionen der Entgasungsräume:									
Höhe cm	425	425	429	950		515	350	350	350
Länge (Tiefe) cm	179	179	205	253/270		260/270	80	80	43
Breite cm	32	32	30	35/48		23/31	32	30	58
Ladegewicht kg	1250	1250	1550	9500 kg/Ka/24 h		2370	600	470	400
Betriebsdaten:									
Heizzugtemperatur:									
über den Brennern °C	1300	1050—1100		1250		—	—	1250—1300	
unterster Heizkanal °C	—	—		—		1210		—	
Ausstehzeit h	12	14		24		12		15	12
Dampfzufuhr am Ende der Ausstehzeit h	2.10	keine		durchgehend		4.00		2 Entgasungsräume durchgehend, die andern ohne Dampf	
Gasausbeute (direkt gefunden, 15°/720 mm Hg) pro 100 kg Rohkohle m³	41 (bezogen auf benzolhaltiges Gas)	33 (bezogen auf entbenzoltes Gas)		47 (nach Angabe der Betriebsleitung)		42,9 (Versuchsergebnis)		42,4 (nach Angabe der Betriebsleitung)	
Gasbeschaffenheit:	*benzolhaltig*	*benzolhaltig*	*entbenzolt*	*benzolhaltig*	*entbenzolt*	*benzolhaltig*	*benzolhaltig*	*benzolhaltig*	*entbenzolt*
Oberer Heizwert (arithm. Mittel) kcal/Nm³	5066	5701	5283	5049	4767	5088	—	5250	4957
Unterer Heizwert (arithm. Mittel) kcal/Nm³	4502	5029	4616	4509	4245	4548	—	4685	4397
Spezifisches Gewicht (Luft = 1)	0,383	0,388	0,350	0,424	0,406	0,411	—	0,457	0,439
Zündgeschwindigkeit max. cm/sek	58—61	—	57—61	—	—	—	—	55—56	57—57,5
Verunreinigungen durch:									
Naphthalin g/100 Nm³	3,74—5,80	—	12,6—18,4	4,45—4,77	0	—	—	13,3—13,4	1,4
Ammoniak »	0,15—0,26	—	0,13—0,14	0,10—0,11	0	—	—	0,08—0,09	0
Gesamtschwefel »	9,99	—	0,00	10,9	2,0	—	—	26,7—27,6	8,6
Cyan »	0	—	0	0	0	—	—	0	0
Schwefelwasserstoff »	0	—	0	0	0	0	0	0	0
Benzolgehalt des Gases:			*Restbenzol*						
Bestimmt im:									
kleinen Adsorber g/Nm³	28,4	31,7	2,46	35,3	—	30,0	35,5	35,45	—
grossen Adsorber »	28,4	—	1,88	35,0	—	25,1	30,6	35,2	—

Gaswerken durchgeführten Untersuchungen.

Gaswerk	A			B		C		D	
	Vor	Nach Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage		Vor Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage		Vor Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage		Vor Inbetriebnahme der Benzolgewinnungsanlage	
Benzolqualität:	*benzolhaltig*	*benzolhaltig*	*entbenzolt*	*benzolhaltig*	*entbenzolt*	*benzolhaltig*	*benzolhaltig*	*benzolhaltig*	*entbenzolt*
Aussehen des Rohbenzols:									
in dünner Schicht	fast farblos	gelblich	gelblich	kaum gelbl.	—	farblos	farblos	fast farblos	—
in dicker Schicht	gelbgrünlich klar	gelbgrünlich klar	gelbgrünlich klar	gelbgrün, klar	—	gelbstichig klar	gelblich klar	gelblich	—
Siedeanalyse (Temperatur auf 760 mm Hg reduziert):									
Siedegrenzen . . . . . °C	75,0—145	67,6—157,2	73,8—196,6	67,7—130	—	54,9-128,0	69,3-148,2	64,5—141,4	—
Fraktionen:									
bis 80° C gehen über Vol. %	9,0	11,0	0,5	19,2	—	28,0	9,5	17,3	—
von 80—110° C »	74,0	63,7	8,3	69,5	—	62,0	67,5	68,7	—
von 110—140° C »	10,0	16,3	52,2	6,3	—	5,0	15,5	8,9	—
über 140° C (bis 95 Vol. %)	2,0	4,0	33,0	—	—	—	2,5	0,1	—
Total . . . . . Vol. %	95,0	95,0	94,0	95,0	—	95,0	95,0	95,0	—
Oberer Heizwert kcal/kg	—	10 739	10 072	10 190	—	10 042	10 028	10 180	—
Unterer Heizwert »	—	9 669	9 602	9 708	—	9 573	9 558	9 700	—
Spezifisches Gewicht bei 20° C . . . . g/cm³	—	0,841	0,856	0,840	—	0,830	0,842	0,842	—
Brechungsindex bei 20° C . .	—	1,486	—	1,483	—	1,478	1,486	1,483	—
Verunreinigungen durch:									
Naphthalin . . . Gew. %	—	—	—	Spuren	—	0	Spuren	—	—
Gesamtschwefel . „	—	0,41	0,36	0,54	—	0,40	0,40	0,45	—
Phenole . . . . „	—	—	—	—	—	0,005	0,009	—	—
Reaktion auf:									
Schwefelwasserstoff . . .	—	—	—	—	—	positiv	positiv	—	—
Korrod. Schwefel	—	schwach positiv	positiv	negativ	—	negativ	negativ	negativ	
Aussehen:									
Kupfer nach Versuch . . .	—	schwache Anlauffarben.	angegriffen	unverändert	—	unverändert	unverändert	unverändert	—
Benzol nach Versuch . . .	—	nicht wesentlich verändert	ziemlich grosse Mengen v. hellfarb. Cu-Verbindg. in Suspension	unverändert	—	unverändert	unverändert	unverändert	—
Chemische Zusammensetzung:									
Gehalt an									
ungesättigtem KW . Vol. %	14	23	25	17	—	16	21	28	—
aromatischem KW . „	81	67	65	73	—	74	69	66	—
paraff. + naphth. KW „	5	10	10	10	—	10	10	6	—
Total . . . . . Vol. %	100	100	100	100	—	100	100	100	—
Bromzahl g/cm³ Benzol	—	—	—	—	—	0,22	0,18	—	—
Oxydationsharztest g/100 cm³ Benzol	—	0,30	1,84	0,050	—	0,154	0,501	0,267	—
Aussehen des Rückstandes . .	—	dunkelbraun, hart	dunkelbraune harte Masse	braun, hart (grösstenteils) ölig (kleinstentls.)	—	dunkelbraun, hart	dunkelbraun, hart	braun, hart, harzig	—
Verdampfungsrückstand g/100 cm³ Benzol	—	0,005	0,32	0,010	—	0,083	0,156	0,059	—
Aussehen des Rückstandes . .	—	graustichig, braune Kruste	—	braun, ölig	—	dunkelbraun, hart	dunkelbraun, hart	braun, hart	—
Oktanzahl:									
Motorenbenzin (Basisbenzin)	—	—	—	65	—	65	65	65	—
Gemisch aus: Basisbenzin-Reinbenzol 1 : 1 Gew. %	—	—	—	77¼	—	77¼	77¼	77¼	—
Gemisch aus: Basisbenzin-Gaswerkrohbenzol 1 : 1 Gew. %	—	—	—	73	—	75½	74½	77	—

Die Zündgeschwindigkeit des Gases wurde in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von *Thoma M.*[1]) nicht wesentlich verschoben.

Die Ausbeute an Rohbenzol betrug etwa 28 bis 35 g/Nm³ Gas, wobei die Zahlenwerte von Klein- und Grossadsorbern sehr gut übereinstimmten. Die im Gaswerk C nach beiden Methoden ermittelten Benzolgehalte des Gases ergaben zwar eine Differenz von 4,9 g/Nm³. Der Grund dieser Unstimmigkeit lag in den örtlich verschiedenen Gasentnahmestellen, ausserdem trat am Versuchstage ein starker Witterungsumschlag auf. Es kondensierte sich «Benzol» in der Gasleitung, so dass der Benzolgehalt im «Grossadsorber», durch welchen kühleres Gas strömte, einen niedrigeren Wert ergab.

Die Qualität des Rohbenzols wechselte in den verschiedenen Werken ziemlich stark. Das im Gaswerk A gewonnene «Benzol» war wesentlich reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen als dasjenige aus dem Gaswerk C, weil die Vertikalkammeröfen im Werke A mit höheren Temperaturen betrieben wurden und die Wassergaserzeugung kleiner war. Die Zusammensetzung der in den vier Werken gewonnenen Rohbenzole variierte in folgenden Grenzen:

Benzol . . .	9	bis	28	Vol. %
Toluol . . .	62	»	74	»
Xylol . . .	5	»	16	»

In der Schweiz werden die Gaswerksbenzole grösstenteils als Motorenbenzol zur Erhöhung der Klopffestigkeit des Benzins benützt. Sie sind deshalb um so wertvoller, je mehr sie bei einem bestimmten Mischungsverhältnis mit Benzin die Oktanzahl der Gemische zu heben vermögen. Schon die ungleichartige chemische Zusammensetzung liess erwarten, dass sich die verschiedenen Gaswerksbenzole auch verschieden verhalten würden. Die mit der ASTM-CFR-Motor-Methode[49]) durchgeführten Versuche haben dies bestätigt, wie aus den mitgeteilten Ergebnissen ersichtlich ist. Da die Handelsbenzine von gleichwertiger Beschaffenheit sein müssen, ist es notwendig, die in den Gaswerken gewonnenen «Benzole» gemeinsam zu verarbeiten, um sie mit einem bestimmten Klopfwert und in gleichbleibender Beschaffenheit abgeben zu können. Die graphische Darstellung in *Abb. 31* enthält auch Siedeanalysen von verschiedenen Benzinen, welche Oktanzahlen von 58,5 bis 66,5 aufweisen.

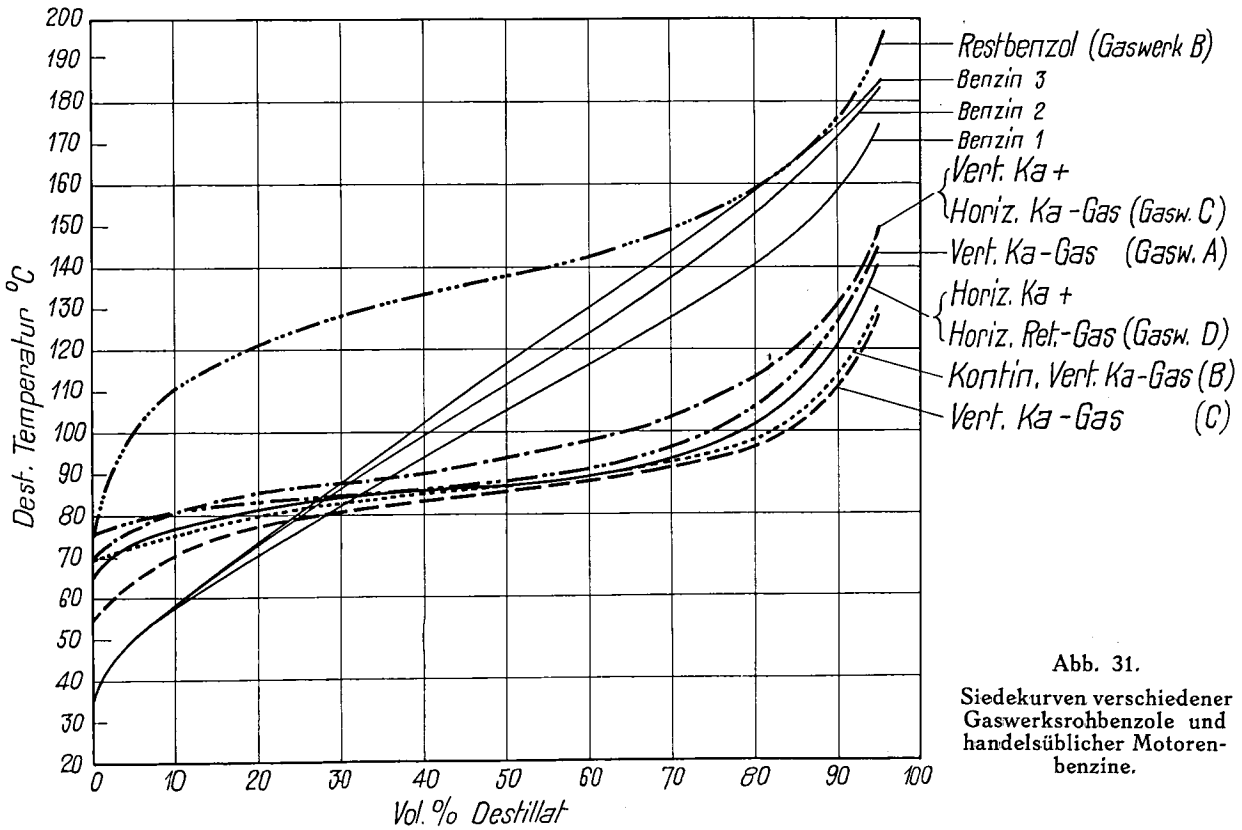


Abb. 31.
Siedekurven verschiedener Gaswerksrohbenzole und handelsüblicher Motorenbenzine.

Ferner bot sich mir Gelegenheit, die nach Verlassen der Benzolgewinnungsanlage (Gaswerk B) im Gas verbleibenden Kohlenwasserstoffdämpfe zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde das entbenzolte Gas durch den nachgeschalteten Grossadsorber der Versuchsapparatur (Abb. 30) geleitet. Das in *Tabelle 9* und *Abb. 31* zusammengestellte Analysenergebnis zeigt, dass es sich um vorwiegend hochsiedende Kohlenwasserstoffe handelt.

Bei der Benzolgewinnung durch Aktivkohle erzielt man zugleich einen Feinreinigungseffekt des Gases. So wird Naphthalin restlos aus dem

Gas entfernt. Betriebserfahrungen [1, 50]) und die eigenen Versuchsergebnisse zeigen aber, dass z. B. in den Rohrleitungen ausgeschiedenes Naphthalin nachträglich wieder verdampft. Ammoniak konnte in zwei Werken ebenfalls restlos aus dem Gas beseitigt werden. Verschiedene Betriebserfahrungen [1, 2,7]) besagen, dass 10 bis 90 % des Rest-Ammoniakgehaltes entfernt werden. Der Schwefelgehalt erfuhr eine Abnahme von 70 bis 80 %. Ueber die Reinigungseffekte von Blausäure und Schwefelwasserstoff lassen sich im Rahmen dieser Untersuchungen keine Schlüsse ziehen, da diese Stoffe in der üblichen Reinigungsanlage bereits vollkommen entfernt worden waren. In der Praxis (*Herbert W.*[7]) hat man gefunden, dass kleine Mengen Schwefelwasserstoff durch die Aktivkohle unschädlich gemacht werden, während grosse Mengen die Aktivität der Kohle durch Schwefelabscheidung in den Poren zerstören. Schwefelwasserstoffreiches Gas kann deshalb nicht zur Benzolabscheidung durch Aktivkohle verwendet werden.

Die von der Aktivkohle aus dem Gas aufgenommenen Verunreinigungen sind im Rohbenzol teilweise wieder zu finden. So konnte die im Gaswerk B aufgenommene Naphthalinmenge im Rohbenzol nachgewiesen werden. Interessant ist ferner das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff im Gaswerksbenzol C. Da in diesem untersuchten Gas aber kein Schwefelwasserstoff vorhanden war, muss angenommen werden, dass durch Ammoniak die Verseifung von organischem Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff beschleunigt worden ist (*Herbert W.*[7]). Diese Möglichkeit ist deshalb denkbar, weil im Benzol tatsächlich Schwefel gefunden wurde und Ammoniak nicht vollkommen aus dem Gas ausgewaschen wird.

Abschliessend wurde das beim Ausdämpfen der beladenen Aktivkohle anfallende Dampfkondensat aus dem Gaswerk C näher untersucht. Das farblose Destillat besass einen unangenehmen benzolähnlichen Geruch. Es konnten insbesondere Ammoniak und Schwefel, der aus Sulfatschwefel und organisch gebundenem Schwefel bestand, nachgewiesen werden. Die Prüfung auf Phenole mit Brom und der Diazoreaktion war negativ, aber der geringe Jodverbrauch deutet auf das Vorhandensein anderer nicht näher untersuchter organischer Substanzen hin. Verbindungen wie Sulfidschwefel, Cyan, Rhodanwasserstoff und Naphthalin wurden nicht gefunden.

III. TEIL

Untersuchungen der verharzten Aktivkohle.

Die zur Entbenzolierung verwendete Aktivkohle verliert nach und nach das Adsorptionsvermögen. Sie muss deshalb nach einer gewissen Zeit ersetzt werden, da bis heute keine einfachen Verfahren zur Verfügung stehen, um sie in den Werken selbst zu regenerieren.

Es gibt wohl eine sehr umfangreiche Literatur über die Harzbildung aus Destillationsgasen, dagegen sind nur wenige Untersuchungen über die Eigenschaften des auf der Aktivkohle abgelagerten Harzes bekannt geworden. Ueber die Entfernung von Harzkörpern aus Aktivkohlen haben *Evans K.—Pearson H.—Reisemann E.*[51]) gearbeitet. Sie behandelten die Aktivkohle mit einer Lösung von Ammonium-Vanadat in Wasser und hydrierten anschliessend die Kohle bei Temperaturen von 440 bis 450° C und Drucken von 250 bis 280 atü. Es fielen dabei leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe aus dem verharzten Material an. Auch bei *Griffiths H.—Chaplin R.*[52]) erfolgte die Hydrierung bei hoher Temperatur und Druck, und zwar in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Vanadium, Chrom, Wolfram.

Ferner erhielt ich von befreundeter Seite folgende Mitteilung über die Verwendung der ausgebrauchten Aktivkohle:

«Verharzte Aktivkohlen werden in England hydriert. Als Hauptprodukt fällt Methan an, das entweder aus polymerisierten Kohlenwasserstoffen entsteht oder aus stickoxydhaltigen Harzen stammt. Aus den letztgenannten entwickeln sich wahrscheinlich Wasser und Ammoniak, da diese Stoffe im anfallenden Produkt immer anwesend sind. Da die stickoxydhaltigen Körper gegenüber den Polymeren viel mehr Energie entwikkeln, so können durch diese nitrosen Verbindungen oft heftige Reaktionen auftreten. Sie verursachen eine gefährliche Temperatur- und Druckzunahme. Man versucht deshalb, in Verbindung mit dem neuen katalytischen Entschwefelungsverfahren, das Stickoxyd aus dem Gas völlig zu entfernen und zugleich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe stark zu verringern. Dadurch wird die Verharzung der Aktivkohle weitgehend heruntergesetzt.»

In den nachfolgenden Ausführungen werden Versuche über die Löslichkeit der in der ausgebrauchten Formkohle K—1 vorhandenen Harze mit verschiedenen Lösungsmitteln und die Eigenschaften der Extrakte beschrieben.

Die Extraktionen sollten zeigen, wieweit die Adsorptionsfähigkeit durch Behandlung dieser Aktivkohle mit verschiedenen Lösungsmitteln wieder gesteigert werden kann, trotzdem es zum vornherein klar war, dass wenig Aussicht bestand, eine ausgebrauchte Aktivkohle auf diesem Wege zu regenerieren.

Die verwendete verharzte Aktivkohle wurde mir in entgegenkommender Weise von der Di-

rektion des Gas- und Wasserwerkes Basel zur Verfügung gestellt. Die Durchschnittsproben sind den drei Betriebsadsorbern entnommen und während 102 Tagen zur Entbenzolierung des Gases verwendet worden. Ueber die Betriebsweise im genannten Gaswerk orientieren die folgenden Angaben:

Ofensystem:	Horizontal-Kammeröfen (Inhalt ca. 10 t) ohne Deckenabsaugung[53]).
Bauart:	Dr. Otto, Bochum.
Kohlenmischung:	40 % Craghead, 30 % Neumühl, 30 % Ruhrgas (Matthias Stinnes und Heinrich, Köln-Neuessen).

Inhalt der 3 Adsorber: 3×750 kg	=	2 250 kg
Gewicht der ausgebrauchten Kohle	=	3 282 kg
Gasdurchgang 0° C/760 mm Hg:		
total	=	9 450 000 m³
pro kg Aktivkohle	=	4 200 m³
Ausdämpfungstemperatur im Adsorber:		
Mittel	=	123 °C
Anzahl Ausdämpfungen:		
total	=	3 423
pro Adsorber	=	1 141
Dampfverbrauch:		
total	=	1 589 170 kg
pro kg Aktivkohle und Ausdämpfung	=	2,06 kg
pro kg Rohbenzol	=	5,61 kg
pro kg Motorenbenzol . .	=	6,36 kg

Aus diesen Betriebsergebnissen ist ersichtlich, dass die Aktivkohle bei Vernachlässigung des Feuchtigkeitsgehaltes vor und nach ihrer Verwendung eine Gewichtszunahme von 1032 kg oder 31,4 Gew. % erfahren hat. Die adsorbierten Stoffe liessen sich bei einer mittleren Ausdämpfungstemperatur von 123° C nicht mehr austreiben und verblieben daher in der Aktivkohle zurück. Sie setzen sich zusammen aus der benzolkohlenwasserstoffähnlichen Restbeladung und den harzigen Körpern.

Dieser gefundene Harzgehalt deckt sich mit den in der Literatur veröffentlichten Angaben über die Verharzung der Aktivkohle[54]).

Tabelle 10.
Bestimmung des Harzgehaltes der Formkohle K—1 aus den Schüttgewichten.

Zustand der geformten Aktivkohle	Wassergehalt Gew. %	Schüttgewicht in g/100 cm³	
		feucht	trocken
geformt, angeliefert und ungebraucht	3,7	33,0	34,3
geformt, angeliefert und ausgebraucht	1,0	62,8	63,5
Harzgehalt . . .	—	29,8	29,2

Durch Bestimmung des Schüttgewichtes der Aktivkohle nach der früher beschriebenen Methode kann der Harzgehalt ebenfalls ermittelt werden. *Tabelle 10* zeigt die entsprechenden Schüttgewichte, die sich aus der angelieferten unverbrauchten und der ausgebrauchten Aktivkohle ergaben, wobei die Werte auf den Trokkenzustand der Aktivkohle umgerechnet worden sind. Dazu sei erwähnt, dass im Ausdruck Harzgehalt auch die Restbeladung der Aktivkohle inbegriffen ist, welche sich aber durch Vorversuche ziemlich genau ermitteln lässt. Diese ist aber abhängig von der Ausdämpfungstemperatur und betrug bei 120 bis 130° C zwischen 1,5 und 2,0 Gew. %.

Bei der Bestimmung des Harzgehaltes durch die Gewichtszunahme der Aktivkohle entstehen dadurch Fehler, dass der Wassergehalt der Kohle am Anfang und am Ende der Versuche verschieden ist und im Betrieb in der Regel nicht ermittelt wird. Bei der Laboratoriumsmethode ist zu beachten, dass die Aktivkohle in ihrer Verwendung einem gewissen Verschleiss unterworfen ist, der einen Abrieb an den einzelnen Kohlenteilchen verursacht und so das Schüttgewicht beeinflusst. Den Versuchen wurde ein mittlerer Harzgehalt von 30 Gew. % zugrunde gelegt.

Aus den Betriebsergebnissen ist ersichtlich, dass die auf der Aktivkohle gebildete Harzmenge rund 0,1 g/m³ Gas entspricht.

Die durchgeführten Untersuchungen erstreckten sich auf:

a) Bestimmung der Extraktausbeute mit verschiedenen Lösungsmitteln.
b) Ermittlung des Benzoldampf-Aufnahmevermögens der extrahierten Aktivkohle.
c) Orientierende Untersuchung über die Eigenschaften der Harze.

a) Bestimmung der Extraktausbeute mit verschiedenen Lösungsmitteln. Vor der Extraktion wurde die angelieferte ausgebrauchte Aktivkohle bei 180° C mit überhitztem Wasserdampf ausgedämpft. Vorversuche hatten ergeben, dass oberhalb dieser Temperatur keine volumetrisch messbaren benzolähnlichen Kohlenwasserstoffe mehr anfielen. Ausserdem erzielte man einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt der Probe und damit eine definierte Einwaage von 50 cm³ Aktivkohle. Die Extraktion derselben erfolgte im Soxhlet-Apparat. Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Aceton, Benzol, Pyridin und Tetralin gewählt. Es konnte dabei festgestellt werden, dass sich Tetralin bei der Blindprobe mit ungebrauchter Aktivkohle sehr stark polymerisierte. Deshalb wurde dieses Lösungsmittel ausgeschaltet. Um während der Extraktion jede weitere Oxydation durch Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde der Apparat mit gereinigtem Stickstoff gespült.

Nach der Extraktion wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 105° C in einem Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ihre Dauer betrug für die aus ca.

Tabelle 11.

Extraktausbeute der ausgebrauchten Aktivkohle im Soxhlet-Apparat mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Verwendete Menge Aktivkohle g	Harzmenge in der Aktivkohle bei einem mittleren Harzgehalt von 30 % g	Behandlung der Aktivkohle vor der Extraktion	Verwendetes Lösungsmittel	Gesamtdauer der Extraktion h	Extraktausbeute: Getrocknete Harzmenge g	Extraktausbeute: Bezogen auf Harz = 100 % Gew. %	Extraktausbeute: Steigerung gegenüber derjenigen mit Chloroform
49,0940	14,7280	bei 180 ° C ausgedämpft	Chloroform	6½	0,5005	3,4	1
52,2510	15,6750	do.	Aceton	7	0,5500	3,5	1 : 1
54,8650	16,4595	do.	Benzol	7½	0,6550	4,0	1 : 1,2
49,1660	14,7500	do.	Pyridin	12	1,1495	7,8	1 : 2,3

50 g Aktivkohle gewonnene Extraktmenge bei den verschiedenen Lösungsmitteln rund 40 Stunden.

Die Extrakte dienten für weitere chemische und kalorimetrische Untersuchungen, währenddem von der Aktivkohle das Adsorptionsvermögen mit Benzoldampf bestimmt wurde.

Die erhaltenen Resultate der im Soxhlet-Apparat durchgeführten Extraktionsversuche sind in *Tabelle 11* zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen ein auffallend geringes Lösungsvermögen des Chloroforms; aber sogar Pyridin, welches als ausgezeichnetes Lösungsmittel allgemein bekannt ist, löste nur 7,8 % harzige Produkte aus der Kohle heraus. Es wurde deshalb versucht, mittels Druckextraktionen eine grössere Ausbeute zu erzielen. Der hierzu benützte, fast horizontal liegende Autoklav vom Mülheimer Kohlenforschungsinstitut *) besass einen Nutzinhalt von 3 Liter und war mit einer Gasheizung versehen. Die Einwaage betrug 300 bis 335 g Aktivkohle und 1,5 bis 2,0 Liter Lösungsmittel. Die Extraktionsdauer betrug 30 Minuten und wurde so oft wiederholt, bis das Lösungsmittel nach der Extraktion nur noch schwach braun war. Anschliessend wurde die behandelte Kohlenprobe im Soxhlet-Apparat so lange weiter extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos blieb. Hiernach wurde das Benzol bzw. Pyridin abdestilliert und der Rückstand im Stickstoffstrom bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

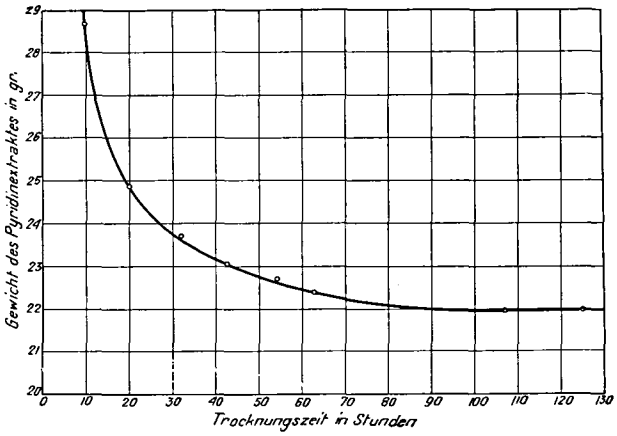


Abb. 32.
Trocknungsverlauf des Pyridinextraktes bei 105° C im Stickstoffstrom.

In *Abb. 32* ist als Beispiel die Gewichtsabnahme des Pyridin-Druckextraktes in Abhängigkeit von der Trocknungszeit graphisch aufgetragen.

Die aus den Druckextraktionen erhaltenen Ergebnisse sind in *Tabelle 12* eingetragen. Es ist daraus zu entnehmen, dass die Extraktausbeute erwartungsgemäss anstieg. Sie erhöhte sich bei der unter Druck (10 atü) mit Benzol extrahierten Kohle fast um das Doppelte gegenüber der mit Benzol im Soxhlet-Apparat erhaltenen Ausbeute,

*) Lieferfirma der Druckautoklaven: Andreas Hofer, Mülheim-Ruhr.

Tabelle 12.

Extraktausbeute der ausgebrauchten Aktivkohle im Druckautoklaven mit verschiedenen Lösungsmitteln und unter verschiedenen Drucken.

Verwendete Menge Aktivkohle g	Harzmenge in der Aktivkohle bei einem mittleren Harzgehalt von 30 % g	Behandlung der Aktivkohle vor der Extraktion	Verwendetes Lösungsmittel	Gesamtmenge des verwendeten Lösungsmittels Liter	Extraktionsdruck atü	Extraktionsdauer h	Extraktionstemperatur ° C	Extraktausbeute: Getrocknete Harzmenge g	Extraktausbeute: Bezogen auf Harz = 100 % Gew. %	Extraktausbeute: Steigerung gegenüber der des Chloroforms im Soxhlet-Apparat
335,20	100,56	bei 180 ° C ausgedämpft	Benzol	1,5	10,25	4	ca. 210	7,4130	7,4	1 : 2,2
330,00	99,00	do.	Benzol	2,0	21,5	4	ca. 290	12,5895	12,7	1 : 3,7
300,00	90,00	do.	Pyridin	1,5	23,0	3½	ca. 300	21,9700	24,4	1 : 7,2

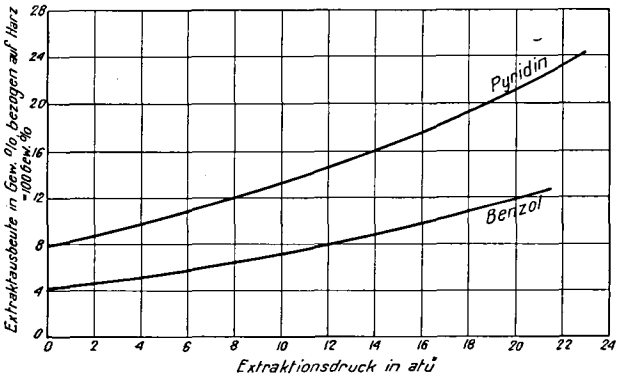


Abb. 33.
Extraktausbeute von verharzter geformter Aktivkohle K—1 in Abhängigkeit des Druckes.

bzw. um den dreifachen Betrag bei 20 atü. Dasselbe Ausbeuteverhältnis ergab auch die Pyridin-Extraktion. Es ist zu erwarten, dass mit steigendem Extraktionsdruck die Harzentfernung aus der Aktivkohle noch grösser sein würde, wie *Abb. 33* erkennen lässt. Man sieht aber schon aus den durchgeführten Untersuchungen, wie schwierig es ist, das Harz aus der Aktivkohle zu entfernen.

Mit Lösungsmittelgemischen wurden keine Extraktionen gemacht; eine wesentlich höhere Harzausbeute ist nicht zu erwarten.

b) Ermittlung des Benzoldampf-Aufnahmevermögens der extrahierten Aktivkohle. Um sich ein klares Bild über das Beladungsvermögen der in diesem Kapitel unter Abschnitt *a)* erwähnten extrahierten Aktivkohle machen zu können, war es notwendig, die Restbeladung der mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelten frischen Aktivkohle zu kennen.

Zu diesem Zwecke wurde neue Aktivkohle im Soxhlet-Apparat behandelt, bei 180° C ausgedämpft und aus der Gewichstzunahme der Probe die Restbeladung bestimmt. Wie bereits aus früheren Untersuchungen hervorging, betrug sie für Benzol 0,2 Gew. %, während diejenige des Pyridins 4,0 Gew. % erreichte. Steigerte man die Ausdämpfungstemperatur auf 200° C, so sank die Restbeladung des Pyridins auf 3,8 Gew. %. Die gleichen Resultate erhielt man auch, wenn die frische Aktivkohle mit Benzol bzw. mit Pyridin durchtränkt und anschliessend überhitzter Wasserdampf von 180° C durchgeleitet wurde.

Daraus konnte festgestellt werden, dass Pyridin von der Aktivkohle in weit stärkerem Masse

Tabelle 13.
Ermittlung des Benzoldampf-Aufnahmevermögens von ungebrauchter, behandelter Aktivkohle.

Verwendete frische Aktivkohle	Behandlung der Aktivkohle vor der Beladung	Benzoldampfaufnahme in Gew. %			
		Durchbruch		Sättigung	
		Beladung	Abnahme	Beladung	Abnahme
K—1 gebrochen	bei 180 ° C ausgedämpft	46,5	—	52,6	—
K—1 gebrochen	mit Benzol durchtränkt und ausgedämpft	46,3	0,2	52,4	0,2
K—1 gebrochen	mit Pyridin durchtränkt und ausgedämpft	42,5	4,0	50,1	2,5
K—1 geformt	bei 180 ° C ausgedämpft	48,0	—	61,4	—
K—1 „	mit Benzol durchtränkt und ausgedämpft	47,8	0,2	61,2	0,2
K—1 „	mit Pyridin durchtränkt und ausgedämpft	44,2	3,8	59,0	2,4
K—1 geformt	mit Pyridin druckextrahiert und ausgedämpft (Blindprobe während 1 Std. bei 20 atü Druck)	31,6	16,4	47,5	13,9

Tabelle 14.
Ermittlung des Benzoldampf-Aufnahmevermögens von ausgebrauchter, mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelter Aktivkohle.

Aktivkohle extrahiert mit Lösungsmittel	Extraktionsapparat	Extraktionsdruck atü	Benzoldampfaufnahme in Gew. %			
			Durchbruchsbeladung bezogen auf Aktivkohle		Sättigungsbeladung bezogen auf Aktivkohle	
			inkl. 30 % Harzgehalt	exkl. Harzgehalt	inkl. 30 % Harzgehalt	exkl. Harzgehalt
kein	—	—	1,6	2,3	4,7	6,8
kein	nur bei 180 ° C ausgedämpft	—	1,7	2,5	6,9	10,0
Benzol	Soxhlet	—	3,9	5,6	10,7	15,2
Pyridin	Soxhlet	—	2,7	3,8	11,0	15,4
Benzol	Druckautoklav	10,25	4,0	5,6	14,2	19,9
Benzol	Druckautoklav	21,5	4,2	5,7	14,9	20,4
Pyridin	Druckautoklav	23,0	3,9	5,1	18,1	23,7

festgehalten wird als Benzol. Aus den Beladungsversuchen mit Benzoldampf liess sich diese Feststellung bestätigen, wie *Tabelle 13* zeigt.

Anschliessend wurden auch die mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelten, verharzten Aktivkohlen bei einer Temperatur von 20° C und einer Sättigung von 100 % des Benzoldampf-Gasgemisches auf ihre Adsorptionsfähigkeit hin geprüft. Wie aus *Tabelle 14* und *Abb. 34* hervorgeht, zeigte sich, dass die Kohle wieder adsorptionsfähiger geworden war. Die Zunahme der Aktivität blieb aber, gleichgültig welches Lösungsmittel zur Behandlung verwendet wurde, relativ gering. Es war nicht ohne weiteres zu erwarten, dass die mit Pyridin im Soxhlet-Apparat, wie auch die im Druckautoklaven behandelte Kohle eine geringere Beladungshöhe beim Durchbruch aufwies, als die mit Benzol extrahierten Proben, weil Pyridin bedeutend mehr Harz aus der Kohle herausgelöst hatte. Dieses Verhalten

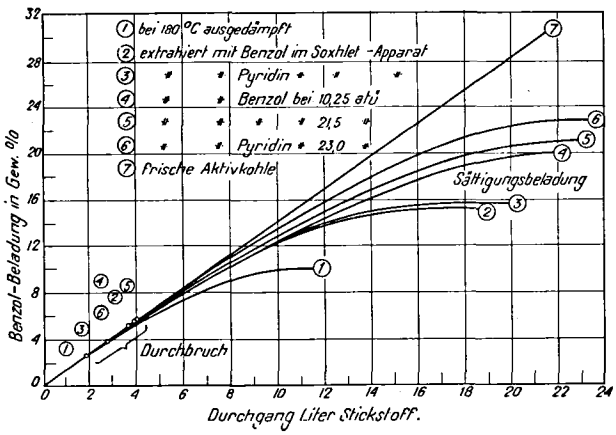


Abb. 34.

Beladungen mit Benzoldampf von verharzter, unter verschiedenen Bedingungen extrahierter geformter Aktivkohle K—1.

konnte durch folgenden Versuch abgeklärt werden. Wurde frische Aktivkohle K—1 im Druckautoklaven bei 20 atü nur einmal mit Pyridin während 1/2 Stunde behandelt, so zeigte sich, dass dieses Lösungsmittel auf der Aktivkohle tatsächlich stark verharzte. Das Beladungsvermögen bis zum Durchbruch ging um 16,4 Gew. %, dasjenige bis zur Erreichung des Sättigungsgleichgewichtes um 13,9 Gew. % zurück, was mit dem Ergebnis der Restbeladung in Einklang steht.

Die Regenerierung der Aktivkohle ist also gering; es wurden nur wenig aktive Stellen durch die Extraktion frei. Diese wurden aber durch das polymerisierte Pyridin noch verringert, weshalb der Beladungswert des Durchbruchs gegenüber demjenigen des Benzols abnehmen musste. Trotzdem die Harzausbeute bei der Extraktion mit Benzol unter Druck gesteigert werden konnte, blieb das Adsorptionsvermögen der extrahierten Kohle gleich. Das auf der Aktivkohle zurückgebliebene Harz kann weiter polymerisiert worden sein, weshalb eine Zunahme aktiver Stellen der Kohle nicht eintrat. Das Benzol selbst erlitt bei der Druckextraktion keine Veränderung.

Aus *Tabelle 14* und *Abb. 34* ist ferner ersichtlich, dass die Differenz zwischen Durchbruchs- und Sättigungsbeladung bei verharzter extrahierter Aktivkohle viel grösser war als bei ungebrauchter. So erreichte man mit Benzol Sättigungswerte von 15 bis 20 Gew. %, während die mit Pyridin extrahierte Kohle solche bis zu 24 Gew. % ergab. Die Differenz betrug also 10 bis 14 Gew. % bei der mit Benzol und 12 bis 19 Gew. % bei der mit Pyridin behandelten Kohle gegenüber 4 bis 5 % bei frischer Kohle. Die bei Pyridin beobachtete grössere Differenz hängt mit dem Lösungsvermögen des Pyridins für Benzol zusammen.

Es ist ferner darauf hinzuweisen, dass die mit Benzol extrahierten Harze in Pyridin völlig löslich waren, währenddem die mit Pyridin extrahierten Stoffe sich nur zum Teil in Benzol lösen liessen.

Die durchgeführten Extraktionsversuche bestätigen die in der Praxis gemachten Erfahrungen, dass man durch Extraktion einer verharzten Aktivkohle, diese nicht regenerieren kann. Extrahiert man bei gewöhnlichem Druck, so ist die Extraktausbeute gering, arbeitet man mit erhöhtem Druck, so treten Komplikationen auf, indem das Harz auf der Kohle verändert wird oder Lösungsmittel mit grösserem Lösungsvermögen selbst einer Verharzung unterliegen. Trotz der grösseren Extraktausbeute geht das Adsorptionsvermögen für Dämpfe, z. B. Benzol, sogar weiter zurück. Will man Aktivkohle wieder regenerieren, so müssen die Harze durch chemische Umsetzung, z. B. Hydrierung, zerstört werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen weiter, dass bei ganz oder teilweise verharzter Aktivkohle unbedingt die Durchbruchsbeladung bestimmt werden muss, da die Differenz zwischen Durchbruchs- und Sättigungsbeladung zu gross ist.

Tabelle 15.
Zusammenstellung der Ergebnisse über die Löslichkeit der pechartigen Masse.

Probe	Lösungsmittel	Kalt extrahiert		Warm extrahiert	
		Tabelle nach Fischer	Erhaltene Löslichkeit	Tabelle nach Fischer	Erhaltene Löslichkeit
1	Benzol	f. l.	l.	f. l.	—
2	Terpentinöl	t.	t.	f. l.	f. l.
3	Nitrobenzol	f. l.	l.	f. l.	—
4	Anilin	f. l.	l.	f. l.	—
5	Pyridin	f. l.	l.	f. l.	—
6	Aethylalkohol	s. w.	s. w.	w.	w.
7	Schwefelkohlenstoff	t.	l.	f. l.	—
8	Aether	w.	w.	t.	w.
9	Aceton	t.	w.	t.	t.
10	Eisessig	s. w.	w.	t.	w.

l. = löslich, f. l. = fast löslich, t. = teilweise löslich, w. = wenig löslich, s. w. = sehr wenig löslich.

c) Orientierende Untersuchungen über die Eigenschaften der unter Druck extrahierten Harze und der ausgebrauchten Aktivkohle. Die im vorangehenden Kapitel beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass die auf Aktivkohle entstandenen Harze sehr schwer löslich sind und besonders bei der Druckextraktion weiter verändert werden. Es wurden daher nur einige orientierende Untersuchungen über die Eigenschaften der auf der Aktivkohle entstandenen Harze durchgeführt. Sie erstreckten sich auf die Untersuchung des Chloroformextraktes und die Charakterisierung einiger anderer Extrakte durch Elementaranalyse. Ebenso wurde frische, verharzte und teilweise extrahierte Aktivkohle elementaranalytisch untersucht.

Tabelle 16.

Untersuchung der unter Druck extrahierten Harze.

Untersuchte Proben	Benzolextrakt bei 105° C im Stickstoffstrom getrocknet		Pyridinextrakt bei 105° C im Stickstoffstrom getrocknet
	erhalten bei 10 atü	erhalten bei 20 atü	erhalten bei 20 atü
Aussehen der Proben	schwarze, harte Masse	schwarze, harte Masse	schwarze, harte Masse
Verseifungszahl	50	41	63
Gehalt an Stickstoff (Kjeldahlsche Methode n. Förster, Ausführungsform n. Arnold u. Wedemeyer) Gew. %	0,70	0,72	3,65
Prüfung auf organische Nitroverbindungen:			
a) Reaktion von Konowalow	negativ	negativ	negativ
b) Reduktion zu Aminen und Nachweis derselben durch die Isonitrilreaktion	negativ	negativ	höchstens schwach positiv
Prüfung auf organische Nitrosoverbindungen (Liebermannsche Reaktion)	negativ	negativ	negativ
Prüfung auf Pyridinbasen (Geruch beim Erhitzen mit Natronlauge)	—	—	positiv
Rohsubstanz:			
Gehalt an Wasser . Gew. %	0	0	0
Gehalt an Asche "	0,26	0,17	1,64
Aussehen derselben	braun	braun, flockig	braun, flockig
Gehalt an Schwefel . Gew. %	2,80	1,88	1,83
Elementaranalyse:			
Gehalt an:			
Kohlenstoff . Gew. %	84,74	86,42	82,59
Wasserstoff "	6,61	6,52	6,19
Sauerstoff "	4,91	4,29	4,10
Stickstoff "	0,68	0,72	3,65
Schwefel "	2,80	1,88	1,83
Asche "	0,26	0,17	1,64*
Wasser "	0,00	0,00	0,00
Total "	100,00	100,00	100,00
Verbrennungswärme . kcal/kg	8953	9104	8610
Heizwert . kcal/kg	8599	8754	8278
Reinsubstanz:			
Elementaranalyse:			
Gehalt an:			
Kohlenstoff . Gew. %	84,96	86,57	83,97
Wasserstoff "	6,63	6,53	6,29
Sauerstoff "	4,92	4,30	4,17
Stickstoff "	0,68	0,72	3,71
Schwefel "	2,81	1,88	1,86
Total "	100,00	100,00	100,00
Gesamtwasserstoff, auf 1000 Teile Kohlenstoff berechnet: Teile	78	75	75
Wasserstoff, durch Sauerstoff gebunden: Teile	8	7	12
Disponibler Wasserstoff: Teile	70	68	63
Verbrennungswärme . kcal/kg	8976	9120	8754
Heizwert . kcal/kg	8621	8769	8416

* Asche besteht fast ausschliesslich aus Eisenoxyd, welches aus dem Druckautoklaven herrührt.

a) Untersuchung des Chloroformextraktes. Der Chloroformextrakt wurde, nach dem Austreiben des Lösungsmittels und Trocknen auf Gewichtskonstanz bei 105° C in einer Stickstoffatmosphäre, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei wurden erhalten:

Wasserdampfflüchtige Anteile	37	Gew. %
Nicht flüchtige Anteile . . .	59	„
Verlust	4	„

Die Untersuchung ergab, dass der flüchtige Anteil aus Naphthalin bestand, welches durch die Fluoreszenzmethode mit Resorzin (nach Schoorl) qualitativ erkannt und über das Pikrat isoliert werden konnte. Das Naphthalin war durch kleine Mengen von Aethyl- und Methylnaphthalin verunreinigt. Sein Schmelzpunkt war nicht scharf. Der Schmelzbereich lag zwischen 140 bis 147° C gegenüber dem Schmelzpunkt von 149,5° C für reines Naphthalin.

Das wässrige Kondensat enthielt nur Spuren von Naphthalin; andere Stoffe waren nicht zugegen.

Der Destillationsrückstand stellte eine teerpechartige Masse dar, die durch Kaltextraktion mit Petroläther 30/50° zerlegt wurde. Es wurden gefunden:

Petroläther-löslicher Anteil .	14	Gew. %
Petroläther-unlöslicher, aber benzollöslicher Anteil . .	81	„
Verlust	5	„

Die in Petroläther löslichen Anteile enthielten ungesättigte Körper, die zur Hälfte verseift werden konnten. Die pechartigen Rückstände wurden nach *Fischer E.*[55]) qualitativ untersucht. Aus der in *Tabelle 15* angegebenen Uebersicht geht hervor, dass es sich um steinkohlenpechartige Produkte handelt, die vollständig sulfurierbar waren.

Tabelle 17.

Untersuchung der frischen und verharzten Aktivkohle K—1.

Untersuchung	Frische Aktivkohle	Verharzte Aktivkohle		Verharzte Aktivkohle mit Benzol bei 20 atü extrahiert
	angeliefert	angeliefert	bei 180° C ausgedämpft	bei 180° C ausgedämpft
Aussehen der Probe	geformt	nur zum Teil geformt (Abrieb)	nur zum Teil geformt (Abrieb)	nur zum Teil geformt (Abrieb)
Rohkohle:				
Gehalt an Wasser . . . Gew. %	4,8	0.7	0,5	1,2
Gehalt an Asche . . . „	1.6	0,9	1,0	0,9
Aussehen derselben	rötlich	rötlich	rötlich	hell rötlich
Gehalt an Schwefel . . Gew. %	0,3	0,6	0,7	0,6
Verbrennungswärme . . kcal/kg	7618	8261	8274	8094
Elementaranalyse:				
Gehalt an:				
Kohlenstoff . . . . Gew. %	88,6	—	89,6	89,1
Wasserstoff . . . . „	1,3	—	3,2	2,9
Sauerstoff . . . . . „	3,2	—	4.9	} 5,2
Stickstoff . . . . . „	Spuren	—	Spuren	
Schwefel . . . . . „	0,3	—	0,7	0,6
Karbonatkohlensäure . „	0,2	—	0,1	0,1
Asche . . . . . „	1,6	—	1,0	0,9
Wasser . . . . . „	4,8	—	0,5	1,2
Total . . . . . „	100,0	—	100,0	100,0
Reinkohle:				
Elementaranalyse:				
Gehalt an:				
Kohlenstoff . . . . Gew. %	94,9	—	91,0	91,1
Wasserstoff . . . . „	1,4	—	3,3	3,0
Sauerstoff . . . . . „	3,4	—	5,0	} 5,3
Stickstoff . . . . . „	Spuren	—	Spuren	
Schwefel . . . . . „	0,3	—	0,7	0,6
Total . . . . . „	100,0	—	100,0	100,0
Gesamtwasserstoff, auf 1000 Teile Kohlenstoff berechn.: Teile	15	—	36	33
Wasserstoff, durch Sauerstoff gebunden: Teile	5	—	7	7
Disponibler Wasserstoff: Teile	10	—	29	26
Verbrennungswärme . kcal/kg	8141	8395	8395	8274

Der Chloroformextrakt zeigte das charakteristische Verhalten der stickoxydhaltigen Harze nicht. Stickoxyde waren daher an ihrer Bildung kaum beteiligt.

β) Untersuchung der durch Druckextraktion erhaltenen Harze und der ausgebrauchten Aktivkohle. Für die Untersuchung wurden verwendet:

1. Die unter Druck extrahierten Harze.
2. Die frische, ungebrauchte Aktivkohle.
3. Die verharzte, ausgebrauchte Aktivkohle.
4. Die mit Benzol bei 20 atü Druck extrahierte Aktivkohle.

Aus *Tabelle 16* geht hervor, dass die unter Druck gewonnenen Benzolextrakte schwarze, harte, pechartige Körper darstellen, deren Schwefel- und Sauerstoffgehalt relativ hoch ist. Der geringe Gehalt an Wasserstoff und die niedrige Verbrennungswärme zeigen, dass es sich um Umwandlungsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe handelt. Dass der Pyridin-Extrakt reich an Stickstoff war, ist auf die Polymerisation des Pyridins auf der Aktivkohle zurückzuführen. Interessant ist, dass die Prüfung der Extrakte auf Nitro- und Nitrosoverbindungen negativ blieb. Stickoxyde waren also im vorliegenden Falle nicht an der Harzbildung beteiligt. Es lagen vielmehr Polymerisationsprodukte ungesättigter aromatischer Kohlenwasserstoffe vor, die durch Sauerstoff- und Schwefelanlagerung weiter verharzt wurden.

Wie *Tabelle 17* zeigt, kann aus der Elementaranalyse der drei Kohlenproben geschlossen werden, dass die Zusammensetzung der nicht extrahierbaren Harze unwesentlich von derjenigen der Extrakte abweicht. Aus der Verbrennungswärme und Elementarzusammensetzung der untersuchten Aktivkohle liess sich ferner feststellen, dass die verharzte Aktivkohle mit ungefähr 30 Gew. % Harz beladen war. Durch die analytische Untersuchung wurde also der aus dem Schüttgewicht der Aktivkohle errechnete Befund bestätigt.

Zusammenfassung.

I.

Mit einer sorgfältig zusammengestellten Apparatur, die ermöglichte, beliebige Dampfkonzentrationen im getrockneten Stickstoff bei bestimmten Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten einzuhalten und neben der Gleichgewichtsbeladung auch den Durchbruch genau zu erfassen, wurden systematische Beladungsversuche mit Benzoldampf und Indendampf an einer Aktivkohle durchgeführt und folgende Erkenntnisse gewonnen:

1. Die Aenderung des Benzoldampf-Aufnahmevermögens durch Aktivkohle bis zum Durchbruch ist, wie die Theorie erwarten lässt, in erster Linie von der Dampfkonzentration abhängig; die Temperaturabhängigkeit ist viel geringer. Der Streubereich für verschiedene Temperaturen bleibt aber im ganzen Temperaturgebiet praktisch gleich gross. Bei der Gleichgewichtsbeladung liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger. Die Aenderung der Abhängigkeit von der Konzentration ist grösser und auch der Streubereich für verschiedene Temperaturen wächst an.

2. Die bei der experimentellen Bestimmung des Sättigungsdruckes von reinem Benzol mittels Aktivkohle im Temperaturbereich von 7 bis 40° C erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr genau mit den von Mazec-Bruin-Harmson veröffentlichten Zahlen überein, welche diese Forscher durch direkte Messung des Sättigungsdruckes erhalten haben, so dass es sich empfiehlt, mit diesen Zahlen zu rechnen. Die von Bunte K. veröffentlichte Tabelle über den Benzolgehalt im Gas bei verschiedenen Temperaturen, welche er unter Benützung der Regnault'schen Werte für den Sättigungsdruck des Benzoldampfes erhielt, sollten im erwähnten Temperaturbereich den neuen Ergebnissen angepasst werden.

3. Wird Aktivkohle mit gesättigten Dämpfen beladen, die auf ihr polymerisieren oder verharzen, z. B. Inden, so steigt die Beladungshöhe des Durchbruches mit zunehmender Temperatur an. Die Polymerisation kann also durch Bestimmung des Durchbruches bei verschiedenen Temperaturen erkannt werden. Aus dem Sättigungsgleichgewicht ist diese Polymerisation nicht ersichtlich.

4. Bei der Bestimmung des Adsorptionsvermögens von ganz oder teilweise verharzter Kohle muss auf den Durchbruch abgestellt werden, da die Differenz zwischen Durchbruch und Sättigungsbeladung viel grösser ist als bei frischer Aktivkohle.

II.

Die Untersuchung der in verschiedenen Gaswerken mittels Aktivkohle gewonnenen «Benzole» hat gezeigt, dass ihre Zusammensetzung so verschiedenartig ist, dass auch ihr oktanzzahlerhöhender Effekt bedeutende Unterschiede aufweist, so dass es sich empfiehlt, die «Benzole» gemeinsam zu verarbeiten, um Motorenbenzol mit einem möglichst gleichbleibenden Klopfwert und gleicher Beschaffenheit abgeben zu können.

III.

Die mit einer verharzten Aktivkohle durchgeführten Extraktionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln ergaben, dass nur ein kleiner Teil der Harze entfernt werden kann. Durch Druckextraktion kann die Harzausbeute wohl er-

höht werden, die extrahierte Kohle hat aber bei Beladung mit gewissen Lösungsmitteln ein kleineres Adsorptionsvermögen ergeben, als solche, die bei gewöhnlichem Druck extrahiert wurden, weil die Harze und Lösungsmittel, wie Pyridin, sich bei der Druckextraktion weiter verändern, d. h. verharzen.

Die Versuche haben gezeigt, dass keine Aussicht besteht, die bei der Benzolgewinnung aus Destillationsgas mit Aktivkohle entstandenen Harze durch Lösungsmittel so weit zu entfernen, dass die Kohle wieder gebrauchsfähig wird.

Die Untersuchung der Harze ergab, dass die pechartige Masse aromatischen Charakter aufweist und sich vollständig sulfurieren lässt. Die Harze müssen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen unter Anlagerung von Sauerstoff und Schwefel entstanden sein. Nitro- und Nitrosoverbindungen liessen sich im untersuchten Harz nicht oder nur in Spuren nachweisen.

Literaturverzeichnis

1. Zeitschriften.

[1]) Thoma M., Monats-Bulletin *11*, 257 (1936).
[2]) Blume K., Gas- und Wasserfach *42*, 785 (1935).
[3]) Engelhardt A. und Rüping H., Gas- und Wasserfach *24*, 478 (1933).
[4]) Bunte K. und Brückner H., Gas- und Wasserfach *39*, 666 (1937).
[5]) Hollings H., Pexton S. und Chaplin R., Brennstoffchemie *6*, 115 (1930).
[8]) Gollmer W., Z. f. angew. Chemie *40*, 773 (1924).
[9]) Weindel A., Brennstoffchemie *9*, 136 (1927).
[10]) Thomson W., Philosophical Transactions *175*, 461 (1884).
[11]) Cassel H., Z. f. Elektrochemie *8/9*, 642 (1931).
[12]) Kubelka P., Kolloidzeitschrift *55*, 129 (1931).
[13]) Rehbinder P., Kolloidzeitschrift *65*, 268 (1933).
[19]) Landt E., Kolloidchem. Beihefte *37*, 1 (1933).
[22]) Regnault G., Mém. de l'Acad. des Sc. de Paris *26*, 428 (1862).
[23]) Biot M., Mém. de l'Acad. des Sc. de Paris *21*, 583 (1847).
[24]) Young S. und Ramsey W., Journ. Chem. Soc. of the London *55*, 486 (1889).
[25]) Beckmann E. und Liesche O., Z. phys. Chemie *88*, 23 (1914).
[26]) Kahlbaum G. W. A., Z. phys. Chemie *26*, 603 (1898).
[27]) Déjardin G., Annal. phys. *11*, 253 (1919).
[28]) Jolly V. G. und Boescoe H. V. A., Journ. Chem. Soc. *92*, 2159 (1926).
[29]) Fiocks E. F., Ginnings D. C. und Holton W. B., Bur. Stand. Journ. Res. *6*, 895 (1931).
[30]) Mazec M. W., Bruin P. und Harmson E. J., Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas *53*, 1061 (1934).
[31]) Deinum H. W., Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas *53*, 1061 (1934).
[33]) Plank R., Z. f. techn. Phys. *3*, 69 (1922).
[35]) Jordan A. L., Ward C. W. und Fulweiler W. H., Journal of Ing. and Eng. Chem. *9*, 969 (1932); *11*, 1238 (1932); *9*, 947 (1934); *10*, 1180 (1935).
[36]) Murphy E. J. und Bayer A. R., Proc. Amer. Gas-Assoc. *19*, 775 (1937).
[37]) Thorne W. F., Gas Journal *212*, 905 (1935).
[38]) Annable W. G., Amer. Gas Journ. *5*, 21 (1936); *6*, 27 (1936).
[39]) Berkhoff G., Het Gas *24*, 460 (1931); *6*, 119 (1932).
[40]) Bunte K., Brückner H. und Haas G. R., Gas- und Wasserfach *40*, 754 (1935).
[41]) Bunte K., Gas- und Wasserfach *6*, 81 (1934).
[42]) Eiring H., Glückauf *7*, 163 (1936).
[43]) Guyer A. und Weber R., Brennstoffchemie *21*, 405 (1933).
[46]) Gas-Chemiker-Tagung in Frankfurt a. M., 1937, Gas- und Wasserfach *15*, 260 (1938).
[47]) Tweedy S., The Gas World *2427*, 11 (1931).
[48]) Delarozière F. et Duhamel J., Journ. des Usines à Gaz *11*, 268 (1937).
[49]) Brunner M., Motorlastwagen *10*, 192 (1935).
[50]) Simon A., Gas- und Wasserfach *21*, 357 (1936).
[51]) Evans K., Pearson H. F. und Reisemann E., Trans. Inst. Chem. Eng. *7*, 134 (1929).
[52]) Griffiths H. und Chaplin R., Patents for Investions Gr. III B. P. 374.597.
[53]) Deman W. und Brösse W., Techn. Mitteilungen Krupp *5*, 176 (1937).
[54]) Adam W. G. und Anderson G. W., The Gas World *2710*, 28 (1936).

2. Bücher.

[6]) Bunte K., Gaskursus, München 1929.
[7]) Herbert W., Aktive Kohle (von G. Bailleul, W. Herbert und E. Reisemann), Stuttgart 1937.
[13]) Zsigmondy R., Kolloidchemie, Leipzig 1922.
[14]) Hückel E., Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig 1928.
[15]) Blüh O. und Stark N., Die Adsorption, Braunschweig 1929.
[16]) Krczil F., Adsorptionstechnik, Brünn 1935.
[17]) Dohse H. und Mark H., Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern, Leipzig 1933.
[20]) Hene W., Diss., Hamburg 1927.
[21]) Freundlich H., Kapillarchemie, Leipzig 1923.
[32]) Nernst W., Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1924.
[34]) Brückner H., Gastafeln, München 1937.
[44]) Karrer P., Organische Chemie, Leipzig 1930.
[45]) Winkler L. W., Analytische Chemie (von W. D. Treadwell), II. Bd., Leipzig und Wien 1935.
[55]) Fischer E. J., Analyse org. techn. Rohstoffe und Rohgemische, Halle 1932.

Curriculum vitae

Ich, Hans Karl Richard Fellmann, von Luzern, wurde am 10. September 1908 als Sohn von Hans und Helene Fellmann-Zemp in Luzern geboren.

Hier besuchte ich die Primar- und Sekundarschule und schloss im Sommer 1927 an der Kantonsschule mit der eidgenössischen Maturitätsprüfung ab. Anschliessend arbeitete ich über ein Jahr im städtischen Gaswerk Luzern und in der Maschinenfabrik Pintsch A.-G., Berlin. Das im Herbst 1928 begonnene Studium an der Abteilung für Maschinenbau der Technischen Hochschule Darmstadt (Deutschland) beendete ich im Dezember 1933 mit dem Diplom als Gasingenieur, mit Auszeichnung bestanden.

Während der Studienzeit erweiterte ich zugleich die Konstruktionskenntnisse in genannter Maschinenfabrik und setzte meine militärische Laufbahn bei der Festungsartillerie fort. Auf Neujahr 1936 wurde ich zum Oberleutnant und Gasoffizier befördert.

Nach Abschluss der Studien betätigte ich mich im Bureau, Betrieb und Laboratorium am Gas- und Wasserwerk Basel. Ende 1935 begann ich an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in Zürich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Schläpfer die Untersuchungen zu vorliegender Arbeit durchzuführen. Während diesen Jahren wirkte ich mehrmals bei Versuchen an kalorischen und Benzol-Anlagen in Gaswerken mit und wurde auch bei Untersuchungen über Gasschutz-Filter vom Eidgenössischen Militärdepartement zugezogen.