

gänzlich veränderte. Schließlich sei hier noch erwähnt, daß bei technischen Legierungen geringe beabsichtigte und unbeabsichtigte Beimengungen eine große Rolle spielen, und daß bei mechanisch bearbeiteten Metallen aufgewalzte Verunreinigungen ganz veränderte Erscheinungen hervorrufen können. Es sei hier an eine neuere, sehr bedeutsame Untersuchung von Mylius¹⁾ erinnert, der mittels einer thermischen Methode die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Aluminiumproben untersuchend den stark beschleunigenden Einfluß innerer und äußerer Verunreinigungen sehr deutlich zeigen konnte.

Man sieht, die Probleme sind da, und die Bearbeitung erscheint auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus wichtig, der befürchtende Gedanke für eine wirksame Inangriffnahme des Gebietes dürfte aber noch nicht gefunden sein.

[A. 82.]

Über die Anreicherung und Reindarstellung von Gasbestandteilen aus Gasgemischen mittels großoberflächigen Körpern.

Von E. BERL und O. SCHMIDT.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 9./12. 1922.)

Wie schon mehrfach¹⁾ angegeben wurde, kann man großoberflächige Stoffe, wie aktive Kohle, kolloidale Kieselsäure, kolloidales Eisenoxydhydrat, Zeolithen usw. dazu benützen, um aus Gasgemischen einzelne Bestandteile anzureichern. Wie wir im nachfolgenden zeigen werden, kann man bei geeigneter Arbeitsweise diese Bestandteile in annähernd reinem Zustande gewinnen. Man wird beim Verhalten der großoberflächigen Körper bezüglich der Scheidung von Bestandteilen von Gasgemengen ähnliche Gesichtspunkte zu betrachten haben wie bei der fraktionierten Destillation von Flüssigkeitsgemischen. Wie es hier gelingt, mit Hilfe der bei verschiedenen Temperaturen verschiedenen Dampfspannungen die Trennung eines Gemisches in die einzelnen Bestandteile vorzunehmen, so kann man es bei der Gasscheidung in ähnlicher Weise bewirken, indem man die größere oder kleinere Adsorptionsintensität des großoberflächigen Stoffes gegenüber dem einen oder anderen Gasbestandteil für die Trennung benutzt. Abgesehen von dem spezifischen Verhalten großoberflächiger Stoffe (z. B. aktive Kohle gegen Wasserdampf) kann man die Adsorptionswirkung ein und desselben großoberflächigen Stoffes gegenüber verschiedenen Gasen und Dämpfen dahin formulieren, daß

1. unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen von dem Gase mit höherem Siedepunkt mehr adsorbiert wird als von dem niedriger siedenden, daß also die Adsorptionsfähigkeit des großoberflächigen Stoffes gegenüber jenem Gasbestandteil am stärksten in Erscheinung tritt, der seinem Kondensationspunkte am nächsten steht;

2. daß von Gasen und Dämpfen gleichen Siedepunktes der Stoff mit dem größeren Molekulargewicht von dem Adsorbens stärker aufgenommen wird.

Leitet man über ein Adsorbens ein Gasgemisch, dessen Einzelbestandteile verschieden stark aufgenommen werden, dann findet eine Anreicherung der leichter verdichtbaren oder größeres Molekulargewicht besitzenden Gase oder Dämpfe statt. Der Vorteil, der in dieser Untersuchung angewandten dynamischen Arbeitsweise gegenüber einer statischen, wie sie z. B. von Homfray (l. c.) und nach D.R.P. 169514 benutzt wurde, liegt darin, daß bei andauerndem Durchleiten des Gasgemenges, die auch zum Teil an der Oberfläche festgehaltenen, schwerer adsorbierbaren Bestandteile von den leichter adsorbierbaren verdrängt werden, bis sich durch die ganze Schicht hindurch ein Gleichgewichtszustand der Sättigung eingestellt hat, der von der jeweiligen Zusammensetzung des Ausgangsgemisches abhängt. Man kann nicht erwarten, bei einmaligem Überleiten eines solchen Gasgemisches eine vollkommene Trennung der Gasbestandteile zu erzielen, wobei der leichter adsorbierbare Gasbestandteil quantitativ aufgenommen, der schwerer adsorbierbare aber quantitativ durch gelassen würde, ebenso wie es ermöglicht werden kann, bei der Destillation eines Flüssigkeitsgemisches mit einmaliger Verdampfung und Kondensation eine vollständige Trennung von flüchtigem und weniger flüchtigem Stoff zu erzielen. Wenn man das an leichter adsorbierbarem Stoff angereicherte Gas von dem Adsorbens durch irgend eine Maßnahme — sei es durch Erhitzen, durch Abblasen mit Wasser-

¹⁾ Ztschr. f. Metallkunde 14, 233 [1922].

¹⁾ S. u. a. Homfray, Ztschr. f. phys. Chem. 74, 129 [1910]; Hempel und Vater, Ztschr. f. Elektrochemie 18, 724 [1912]; Engelhardt, Kunststoffe 10, 195 [1920] und D. P. A. der Farbwerke Höchst Nr. F 44403, Fischer, Schrader und Zerbe, Brennstoffchemie 3, 145 [1922]; F. P. 533293 und 533296 der Th. Goldschmidt A. G., E. P. 147909 von Th. Goldschmidt A. G. und Fr. Bergius.

dampf oder einem anderen Dampf — befreit und das erhaltene Gasgemenge neuerdings über eine diesmal geringere Menge Adsorbens leitet, dann stellt sich wiederum ein Gleichgewichtszustand her, demzufolge der leichter adsorbierbare Stoff mit einem diesmal geringeren Teil des schwerer adsorbierbaren in dem Adsorbens verbleibt, während in dem durch Anwendung geringerer Mengen Adsorbens nicht adsorbierten Gasanteil nunmehr der schwerer adsorbierbare Stoff angereichert erscheint. Setzt man die eben beschriebene Anreicherung fort, indem man die zu scheidende Gasmenge mit der anzuwendenden Menge Adsorbens in richtige Beziehung bringt, dann ist es möglich, komplex zusammengesetzte Gasgemische weitgehend zu trennen.

Durch sinngemäße Anwendung des eben entwickelten Vorganges läßt sich nun aus einem Gasgemisch jeder Einzelstoff annähernd rein darstellen, gleichgültig, ob er leicht oder schwer adsorbierbar ist, vorausgesetzt, daß tatsächlich Unterschiede in der Art der Aufnahme durch das Adsorbens bestehen. Durch einmaliges Adsorbieren und Austreiben ist es jedoch nicht möglich, eine solche Trennung zu bewirken, so daß die Angaben der D. P. A. F 44403 der Farbwerke Höchst, welche dies Ziel zu erreichen glauben, nicht zu Recht bestehen. Bei den von den Farbwerken Höchst empfohlenen, in Serie geschalteten Kolonnenadsorbenten ist lediglich eine Anreicherung des leichter adsorbierbaren zu erzielen, deren Grad abhängt von dem Verhalten der einzelnen Gasbestandteile gegenüber dem Adsorbens und von dem Partialdrucke der in dem Gasgemisch vorhandenen Stoffe. Um den beabsichtigten Trenneffekt zu erzielen, müßte man zu den einzelnen Adsorbenten weitere, sozusagen im Nebenschluß, schalten, die mit weniger Adsorbens gefüllt sind, dessen Menge sich aus Versuchen, wie die weiter unten beschriebenen, festlegen läßt. Die durch abwechselndes Adsorbieren und Austreiben erfolgende Anreicherung muß je nach Gestalt der Adsorptionskurve (z. B. Fig. 4 und 5) mehrfach wiederholt werden, um den gewollten Gasbestandteil in reiner Form zu erhalten. Durch wiederholte Adsorption und jeweils folgendes Austreiben läßt sich dann eine fast völlige Anreicherung erzielen, sowohl des leichter adsorbierbaren Stoffes, wie auch des schwerer adsorbierbaren Bestandteiles. Naturgemäß wird es zweckmäßig sein, wenn es sich um Reingewinnung von Bestandteilen handelt, die zwischen leicht und schwer adsorbierbaren Bestandteilen liegen, diese Bestandteile z. B. zuerst mit den leicht adsorbierbaren Bestandteilen anzureichern und nach Abtrennung des schwerer adsorbierbaren nunmehr diese „Mittelfraktion“ gegenüber dem leichter adsorbierbaren wie früher die schwerer adsorbierbare Fraktion zu behandeln.

Experimenteller Teil.

Im nachfolgenden sind als Beispiele der Anreicherung von Gasbestandteilen aus einem Gasgemisch die Gewinnung von hochprozentigem Äthylen aus einem dem Drehtrommelschmelzgas ähnlich zusammengesetzten Gemisch, bestehend aus Methan, Äthylen, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff und aus benzolhaltigen Gasen ähnlicher Zusammensetzung beschrieben. Gleichzeitig wird von der Anreicherung des Methans aus solchen Gasgemischen berichtet. Die zu zerlegenden Gasgemische wurden bei konstanter Gehaltstiter Strömungsgeschwindigkeit durch die Apparatur (Fig. 1) gedrückt. Als Adsorbens diente aktive Kohle, die in U-förmige Rohre mit angeblasenen Hähnen eingefüllt war. Diese mit Kohle gefüllten Absorptionsrohre waren zwischen die Vergleichs- und Gaskammer des tragbaren Haber-Löweschen Gasinterferometers geschaltet. Durch Beobachtung der Interferenzstreifen konnte der durch die Herausnahme von Gasbestandteilen durch die aktive Kohle bedingte Unterschied im Brechungsindex²⁾ des aus dem letzten Absorptionsrohr ausgetretenen Gases gegen das ursprüngliche Gasgemisch verfolgt und damit ein Einblick in den Mechanismus des Gasadsorptionsvorganges gewonnen werden. In den Fig. 2, 3 und 7 sind die am Gasinterferometer abgelesenen Trommelteile als Ordinatenwerte, die durchgegangenen Gasvolumina, die durch einen geeigneten Strömungsmesser ermittelt wurden, als Abszissenwerte eingetragen. Die aktive Kohle wurde vor jedem Versuch durch Wasserdampf von adsorbierter Luft oder anderen Stoffen befreit und bei 160° im Ölbad im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Bei der gleichen Temperatur wurde sie mit Wasserstoff beladen und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Vor jedem Versuch wurde die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt, um die Luft aus dem Chlorcalciumrohr, der Vergleichskammer und der Meßkammer des Interferometers zu vertreiben. Bei Beginn des Versuches war die Ablesung am Instrument Null, da beide Kammern desselben mit Wasserstoff gefüllt waren. Die während des Versuches genommenen Gasproben wurden mit Hilfe einer Drehschmidtschen Pipette an der Gasaustrittsseite des Kohlerohres gefaßt und nach den Vorschriften der Gasanalyse untersucht.

²⁾ Vgl. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1921, Bd. I, S. 340, sowie Löwe, Chem.-Ztg. 45, 405 [1921].

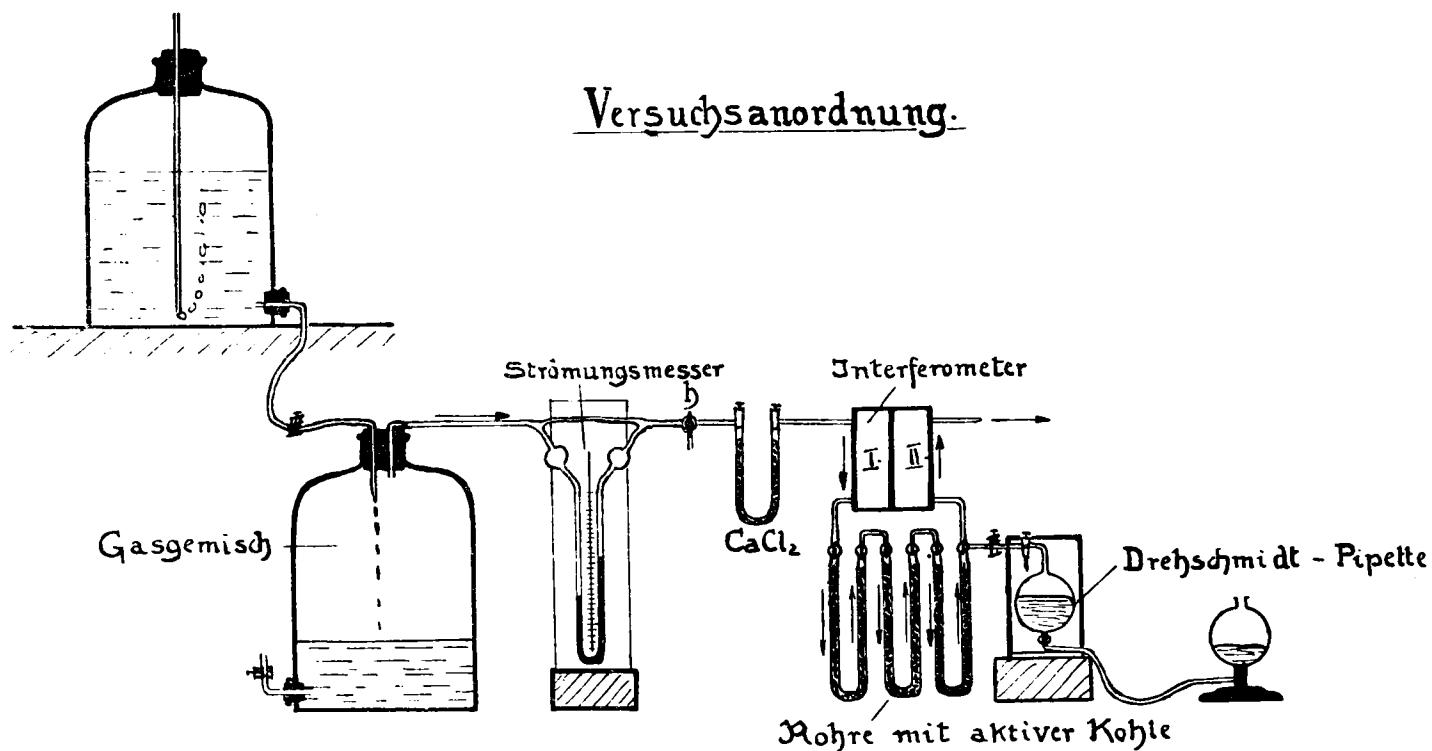


Fig. 1.

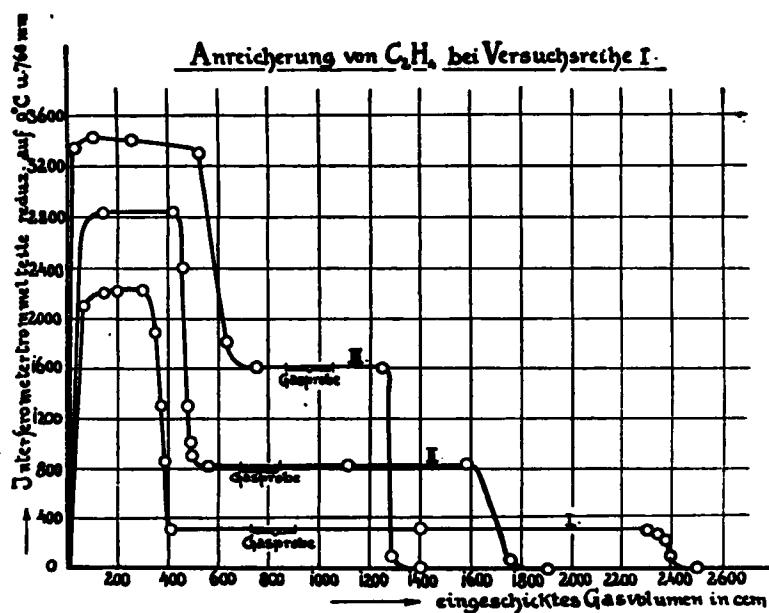


Fig. 2.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Kurventafeln Fig. 2, 3 und 7 eingetragen. Aus dem Verlaufe der Kurven kann folgendes ersehen werden: Die aktive Kohle nimmt zunächst das zu zerlegende Gasgemisch vollständig auf, wobei der adsorbierte Wasserstoff, von der Vorbehandlung der Kohle herrührend, sowie teilweise die Luftbestandteile verdrängt werden und austreten. Dadurch erreicht die Zahl der abgelesenen Trommelteile ihren Höchstwert, da von allen Bestandteilen der benutzten Gase der Wasserstoff das geringste Brechungsvermögen hat. Während in die Vergleichskammer des Interferometers das zu zerlegende Gemisch mit hohem Brechungsvermögen dringt, ist die Meßkammer noch mit dem das Kohlerohr verlassenden Wasserstoff, später mit Sauerstoff und Stickstoff als schwer adsorbierbaren Bestandteilen des zu zerlegenden Gases mit verhältnismäßig geringem Brechungsvermögen gefüllt. Die Verschiedenheit des Höchstwertes der abgelesenen Trommelteile bei den Versuchen 1—3 der Fig. 2 erklärt sich dadurch, daß Wasserstoff und Luftbestandteile gegen Gasgemische gemessen werden, die infolge ihrer wechselnden Zusammensetzung verschiedene Brechungsvermögen besitzen. Je höher der Äthylengehalt des Ausgangsgases ist, um so größer ist der Unterschied des Brechungsvermögens von Wasserstoff und Luftbestandteilen gegenüber dem Gasgemisch, so daß bei Versuch 1 bei einem Äthylengehalt von 11% die Trommelablesung 2200 Teilstriche, bei Versuch 3 mit 69,6% Äthylen in dem Ausgangsgase die Ablesung 3400 Trommelteilstriche überschreitet. Nach einer, während eines bestimmten, aber von Versuch zu Versuch variierenden Intervales konstanter Ablesung, das abhängig ist von dem Volumenverhältnis der leichter adsorbierbaren (im vorliegenden Fall Äthylen und Methan) zu den schwerer adsorbierbaren Bestandteilen im Ausgangsgas (hier Wasserstoff und Luftbestandteile) sinkt die Zahl der abgelesenen

Trommelteile verhältnismäßig rasch, woraus zu ersehen ist, daß nach der Entfernung des Wasserstoffs und teilweiser Entfernung der Luftbestandteile Gasbestandteile mit höherem Brechungsvermögen aus der Kohle austreten, die von den leichter adsorbierbaren Bestandteilen des Gasgemisches verdrängt werden. Für verhältnismäßig beträchtliche Anteile der durchgeschickten Gasvolumina bleibt dann die Ablesung, wie aus der Fig. 2, 3 und 7 zu entnehmen ist, konstant, und zwar um so länger, je kleiner der Partialdruck des leichter adsorbierbaren Gases im Ausgangsgemisch ist, denn man muß bei geringem Gehalt des Ausgangsgemisches an leichter adsorbierbaren Bestandteilen mehr Gas durch die Kohle schicken, um aus ihr die schwerer adsorbierbaren Bestandteile bis zum Sättigungsgleichgewicht zu verdrängen. Während dieser konstanten Ablesung rückt die Zone des Sättigungszustandes in der Kohle weiter vor, und es wird ein Gasgemisch konstanter Zusammensetzung aus dem zunächst vollkommen adsorbierten Ausgangsgase verdrängt. Ist nun die Kohle durch Vorrücken der im Gleichgewicht befindlichen Adsorptionsschicht mit angereichertem Gas-

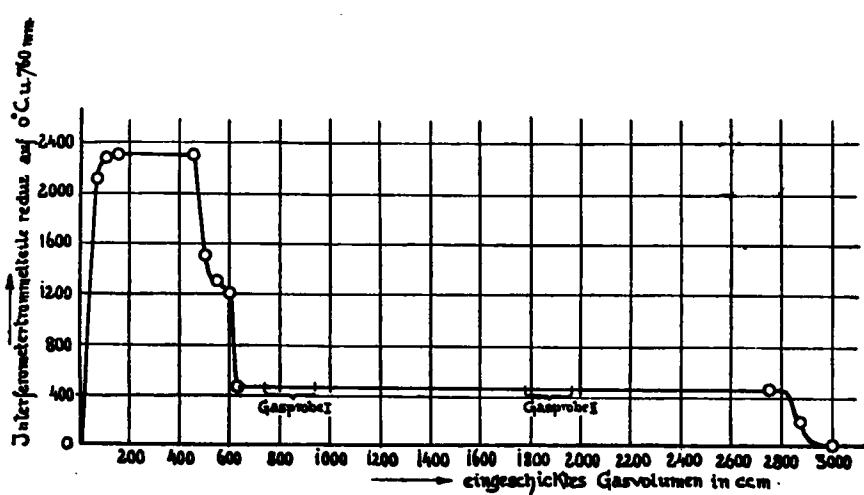


Fig. 3.

gemisch gefüllt, dann tritt bei weiterem Durchleiten des Ausgangsgases eine Veränderung durch die Kohlewirkung nicht mehr ein, das austretende Gas hat nunmehr die Zusammensetzung des eintretenden Gases, und die Tronumelablesung ist dann nach einem verhältnismäßig steilen Abfall Null. Nach Erreichung dieses Gleichgewichtszustandes ist eine weitere Anreicherung des leicht adsorbierbaren Bestandteiles in der Kohle auch durch noch so langes Durchleiten von Ausgangsgas nicht zu erzielen.

Um den experimentellen Beweis zu führen, daß in unterteilter Kohleschicht in jedem Adsorber die Anreicherung bis zu einem gewissen, aber identischen Sättigungsgleichgewicht stattfindet, wurde ein Versuch mit drei hintereinander geschalteten, je 10 g Kohle enthaltenden Adsorptionsröhren durchgeführt. Die angereicherten Gase wurden getrennt aufgefangen und analysiert.

Versuchsergebnisse:

Ausgangsgas

CO_2	= 0,0 %
C_2H_4	= 17,25 %
O_2	= 3,89 %
CO	= 0,30 %
CH_4	= 55,75 %
H_2	= 3,96 %
N_2	= 18,85 %

Zusammensetzung der adsorbierten Gasgemische:

Rohr I	Rohr II	Rohr III
$\text{CO}_2 = 0,70\%^3)$	$\text{CO}_2 = 0,60\%^3)$	$\text{CO}_2 = 0,55\%^3)$
$\text{C}_2\text{H}_4 = 68,30\%$	$\text{C}_2\text{H}_4 = 64,80\%$	$\text{C}_2\text{H}_4 = 68,50\%$
$\text{O}_2 = 1,00\%$	$\text{O}_2 = 2,16\%$	$\text{O}_2 = 0,85\%$
$\text{CO} = 0,10\%$	$\text{CO} = 0,0\%$	$\text{CO} = 0,05\%$
$\text{CH}_4 = 24,87\%$	$\text{CH}_4 = 21,52\%$	$\text{CH}_4 = 22,68\%$
$\text{H}_2 = 0,38\%$	$\text{H}_2 = 1,49\%$	$\text{H}_2 = 2,55\%$
$\text{N}_2 = 4,65\%$	$\text{N}_2 = 9,43\%$	$\text{N}_2 = 4,82\%$

ausgetriebene

Gasvolumina: 270 ccm 260 ccm 265 ccm

Durchgegangenes Gasvolumen 3250 ccm;

Strömungsgeschwindigkeit 0,27 cm/sec.

Äthylenausbeute: 95,4 %

Zusammensetzung (Vol.-Proz.) der genommenen Gasproben während der konstanten Ablesung (Fig. 3):

Probe	CO_2	C_2H_4	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2
I	—	—	8,92	0,49	70,45	4,95	20,19
II	—	—	8,96	0,40	70,40	4,61	20,68

CH_4 -Anreicherungskurve aus der Versuchsreihe I.

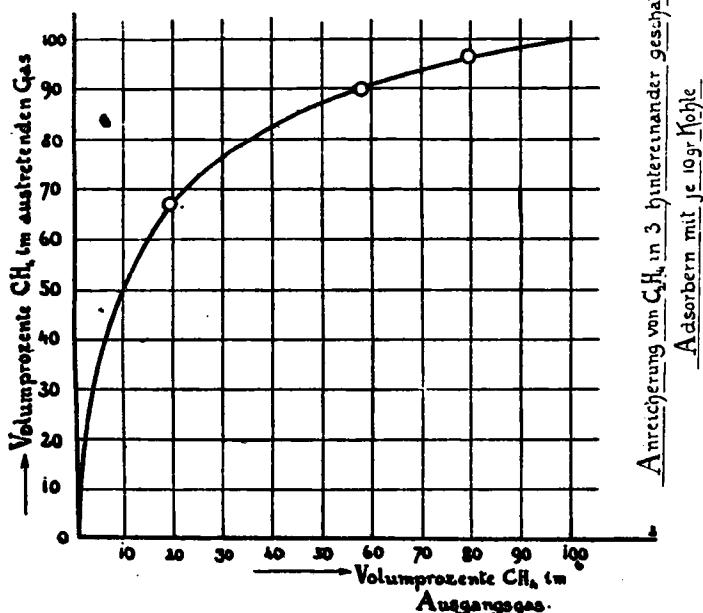


Fig. 4.

Die etwas unterschiedliche Zusammensetzung ist wohl auf die

³⁾ Der Kohlendioxydgehalt röhrt von der stillen Verbrennung der aktiven Kohle her.

nicht ganz gleichmäßige Vorbehandlung und Art der benutzten Kohle zurückzuführen, die Eisenoxydteilchen enthielt. Da bis zum Sättigungsgleichgewicht im dritten Rohre gearbeitet wurde, hat die Kohle des ersten Kohlerohres eine Behandlung mit wesentlichen Gasüberschüssen erfahren. Trotzdem ergab sie die gleiche Gaszusammensetzung wie jene aus dem dritten Rohre.

Es ist nun interessant, die Zusammensetzung des Austrittsgases zu bestimmen, das bei der konstant bleibenden Ablesung während

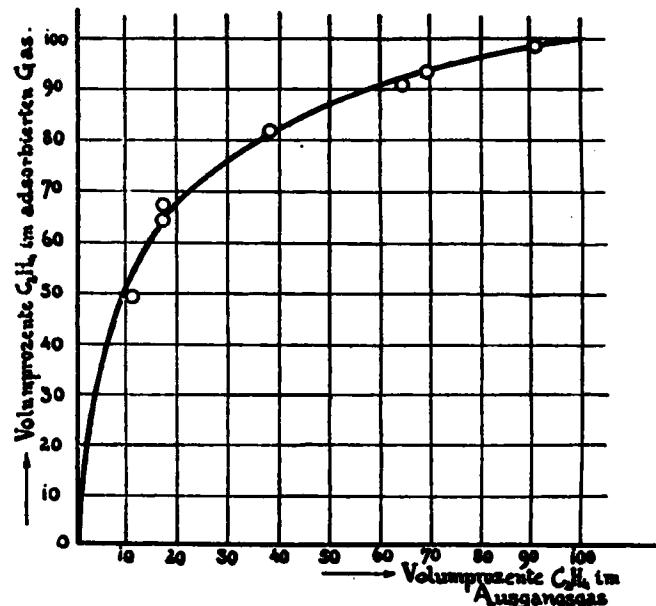


Fig. 5.

der Hauptperiode des Durchleitens resultiert. Man findet, daß die schwerer adsorbierbaren Bestandteile durch Wegnahme der leichter adsorbierbaren Bestandteile durch die Adsorptionswirkung der Kohle angereichert sind, und zwar stellt sich eine Beziehung her zwischen dem Partialdruck der schwerer adsorbierbaren Bestandteile im ursprünglichen Gasgemisch und im Endgase. Im vorliegenden Beispiel sind das Äthylen der von der Kohle leichter adsorbierbare, Methan und die Luftbestandteile die schwerer adsorbierbaren Gasbestandteile. Neben Methan finden sich im Austrittsgase demgemäß noch die Luftbestandteile. Trägt man den Prozentgehalt an Methan im Ausgangsgas als Abszissenwert auf, und als Ordinatenwert den Prozentgehalt an Methan im austretenden Gase während der konstant bleiben-

Die zur Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes nötige Gasmenge in Abhängigkeit vom C_2H_4 -Partialdruck des Ausgangsgases berechnet für 100 gr aktive Kohle.

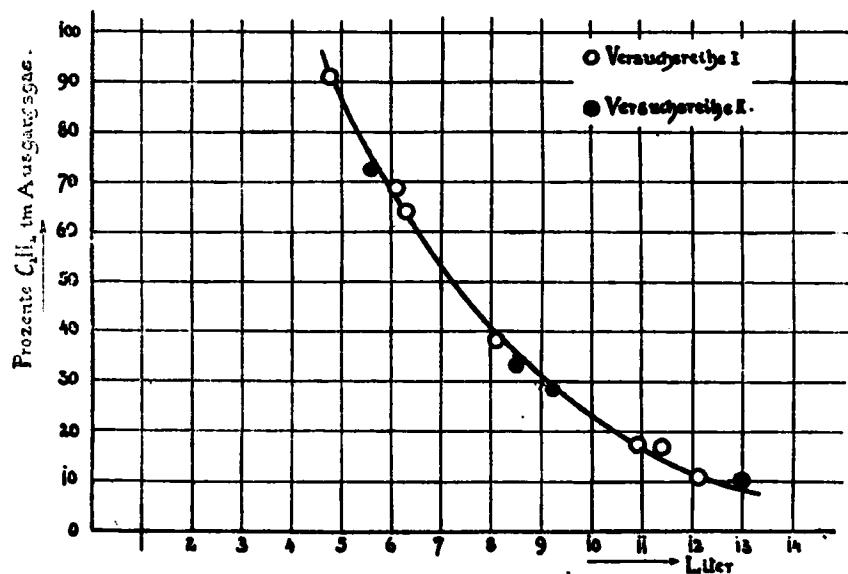


Fig. 6.

den Ablesung, dann erhält man eine logarithmische Kurve, die in Fig. 4 wiedergegeben ist. Man sieht daraus, daß eine wesentliche Anreicherung des schwerer adsorbierbaren Bestandteiles in dem Aus-

trittsgase erfolgt. So ergibt z. B. ein Ausgangsgasmisch mit 10% Methangehalt einen Gehalt von etwa 50% Methan im austretenden Gase.

Werden die von der Kohle adsorbierten Gase ausgetrieben, so ergibt sich eine Anreicherung der leichter adsorbierbaren Bestandteile gegenüber dem Ausgangsgase. Aus Versuch 2 und 3 kann ersehen werden, daß beim Austreiben durch einfaches Erhitzen der beladenen Kohle ein an Äthylen verhältnismäßig armes Gas resultiert. Treibt man die Kohle nunmehr mit Wasserdampf oder, wie später ausgeführt werden wird, mit anderen Dämpfen, wie z. B. Benzoldampf, ab, dann resultiert eine neuerliche Gasentbindung von leicht adsorbierbaren Gasbestandteilen, und zwar sind diese jetzt in wesentlich höherer Konzentration vorhanden. Daß durch solches fraktioniertes Austreiben eine Trennung ermöglicht werden kann, ist in unserer Arbeit (diese Zeitschr. 35, 633 [1922] gezeigt worden.

Trägt man auch hier die Prozente leicht adsorbierbarer Gasbestandteile im Ausgangsgase, im vorliegenden Fall Äthylen, als Abszissenwerte, die Prozente Äthylen in dem aus der Kohle ausgetriebenen Gasgemisch als Ordinatenwerte auf, dann erhält man wiederum eine logarithmische Kurve, aus welcher der jeweilige Grad der Anreicherung (Fig. 5) ohne weiteres ersehen werden kann. Die Kurve hat die typische Form jeder Adsorptionskurve. Aus ihr ist zu entnehmen, daß die Anreicherung bei geringeren Partialdrucken an anzureicherndem Gase im ursprünglichen Gasgemisch verhältnismäßig wirksamer ist als bei höheren Partialdrucken desselben.

Bezieht man die gewonnenen Ergebnisse auf 100 g Kohle, und zeichnet man als Abszissenwerte die bis zur Erreichung des Sättigungsgleichgewichtes durchgeschickten Mengen Ausgangsgas auf, als Ordinatenwerte den Prozentgehalt des anzureichernden Ausgangsgases an leicht Adsorbierbarem, im vorliegenden Fall an Äthylen, so erhält man eine Kurve (Fig. 6). Diese Kurve beansprucht technisches Interesse dadurch, daß sie es ermöglicht, die Menge von aktiver Kohle

zu berechnen, welche anzuwenden ist, um bei Anwendung einer bestimmten Menge Ausgangsgas von bekanntem Äthylengehalt eine optimale Anreicherung an Äthylen zu erreichen. Man sieht aus der Kurve (Fig. 5), wieviel Fraktionierungen man anwenden muß, um den leicht adsorbierbaren Bestandteil auf eine gewollte Konzentration zu bringen. Aus den beiden Kurven Fig. 5 und 6 lassen sich nun die bei der Adsorption auftretenden quantitativen Verhältnisse genau überblicken. Geht man z. B. von einem 10 Vol.-Proz. Äthylen enthaltenden Gasgemisch aus, so braucht man nach Fig. 6 12400 ccm Gasgemisch mit 1240 ccm Äthylen, um bei Anwendung von 100 g Kohle das Sättigungsgleichgewicht zu erreichen. Treibt man das adsorbierte Gas mit Wasserdampf aus, so erhält man nach Fig. 5 ein Gas mit etwa 50 Vol.-Proz. Äthylen. Bei Vermeidung jeglichen Äthylenverlustes müßten 2480 ccm äthylenreicheres Gas ausgetrieben werden. Nach Fig. 6 muß man, um völliges Sättigungsgleichgewicht zu erreichen, über 100 g Kohle bei 50%igem äthylenhaltigen Gases 7250 ccm Gas leiten, oder bei den zur Verfügung stehenden 2480 ccm Gas 34,2 g Kohle vorschalten. Wird der Vorgang wiederholt, dann ergibt sich bei der zweiten Anreicherung nach Fig. 5 aus dem 50% Äthylen enthaltenden Gas ein solches mit 87 Vol. Proz. Äthylen. Bei verlustlosem Arbeiten müßten

hier von $\frac{1240}{0,87} = 1425$ ccm resultieren. Fig. 6 ergibt für ein 87%iges

Äthylengas für 100 g Kohle die Anwendung von 5000 ccm Gas. Für 1425 ccm sind demnach 28,5 g Kohle anzuwenden. Wird das Adsorbieren und Austreiben wiederholt, dann resultieren 1280 ccm 97%iges Gas. Bei der praktischen Durchführung verschieben sich allerdings die angegebenen Verhältnisse etwas, da ein völlig verlustloses Arbeiten natürlich ausgeschlossen ist.

Zur Feststellung der Richtigkeit vorstehender Ausführungen wurde ein im nachfolgenden beschriebener Anreicherungsversuch gemacht:

Tabelle 1. Versuchsreihe I.
I. Äthylenanreicherung aus Äthylen-Methan-Luftgemischen.
(19 g Kohle, Zimmertemperatur).

Ver- such Nr.	Strömungs- geschwin- digkei- t. l/Stde.	Zusammensetzung in Volumprozenten des Ausgangsgases				Unterer Heiz- wert in cal/cbm	Durch- gegang. Volum. ccm	Zusammensetzung des aus der Kohle aus- getriebenen Gases				Unterer Heiz- wert in cal/cbm	Prozent Äthylen im adsor- biert. Gase	Gesamtvo- lum. d. ad- sorb. Gase ccm	Äthyli- Aus- beute %	Zusammensetzung (inVol.- Proz.) d. Gasprob. währ. der konstanten Ablesung				Unterer Heiz- wert
		C ₂ H ₄	CH ₄	O ₂	N ₂			C ₂ H ₄	CH ₄	O ₂	N ₂					C ₂ H ₄	CH ₄	O ₂	N ₂	
1	0,36 cm/sec. 0,65	11,16	79,82	1,81	7,21	8465	2800	49,24	49,28	0,30	1,18	11290	49,24	460	88,6	—	96,72	0,64	2,64	8320
2	0,47 cm/sec. 0,835	88,15	58,10	0,88	2,87	10460	1560	*73,80	20,15	0,95	5,10	12725	81,80	650	89,3	—	90,04	2,01	7,95	7750
3	0,29 cm/sec. 0,525	69,62	19,62	2,21	8,55	11640	1250	**93,30	6,78	—	—	13860	93,50	865	93,0	—	67,01	6,54	26,45	5765

* Durch Erhitzen auf 120° ausgetrieben. ** Durch Wasserdampf nachher.

Ausgangsgas:

CO₂ = 0,30%
C₂H₄ = 17,08%
O₂ = 7,42%
CO = 0,25%
CH₄ = 37,20%
H₂ = 7,87%
N₂ = 29,88%

Anreicherung des durch Kohle leichter adsorbierbaren Äthylen.

1. Anreicherung:

angewandt: 170 g Kohle. Bis zum Gleichgewicht 18,61 Gas mit 3,181 Äthylen durchgeschickt. Ausgetrieben wurden 4,4 l 64,2%iges Äthylen = 2,826 l Reinäthylen. Äthylenausbeute = 89%.

CO₂ = 1,85%
C₂H₄ = 64,20%
O₂ = 2,40%
CO = 0,0%
CH₄ = 19,78%
H₂ = 1,83%
N₂ = 9,94%

adsorbiertes Gas

Anreicherung des durch Kohleschwerer adsorbierten Methans.

1. Anreicherung:

CO₂ = 0,0%
C₂H₄ = 0,40%
O₂ = 8,47%
CO = 0,30%
CH₄ = 51,05%
H₂* = 5,08%
N₂ = 34,70%

Der geringere Wasserstoffgehalt im Gase, im Vergleich zum Ausgangsgas röhrt daher, daß das durchgehende Gas erst während der konstanten Ablesung aufgefangen wurde, als schon eine große Menge Wasserstoff angetrieben war.

2. Anreicherung:

angewandt: 2000 ccm 64,2%iges Äthylen = 1284 ccm Reinäthylen und 32 g Kohle. Ausgetrieben: 1270 ccm 90,9%iges Äthylen = 1155 ccm Reinäthylen. Äthylenausbeute = 90%.

CO₂ = 0,15% unadsorbiert
C₂H₄ = 90,90% durchgegangenes
O₂ = 0,50% Gas wurde nicht
CH₄ = 6,80% aufgefangen, da
N₂ = 1,65% die Ablesung nur
kurze Zeit konstant blieb.

3. Anreicherung:

angewandt: 480 ccm 90,9%iges Äthylen = 435 ccm Reinäthylen und 10 g Kohle. Ausgetrieben: 420 ccm 98,8%iges Äthylen = 415 ccm Reinäthylen. Äthylenausbeute = 95%.

CO₂ = 0,4%
C₂H₄ = 98,8%
O₂ = 0,0%
CO = 0,0%
CH₄ = 0,8%
H₂ = 0,0%
N₂ = 0,0%

2. Anreicherung:

CO₂ = 1,6%
C₂H₄ = 2,4%
O₂ = 4,1%
CO = 0,5%
CH₄ = 72,5%
N₂ = 18,9%

Auf die Erfassung der durchgehenden geringen Methanmengen wurde verzichtet.

Um festzustellen, ob auch bei Anwesenheit von Benzol die gleichen Verhältnisse vorliegen wie in der Versuchsreihe I dargetan, wurde eine Versuchsreihe II ausgeführt, bei der absichtlich Benzolgehalte zur Anwendung kamen, die ein Vielfaches jener betragen, welche bei benzolhaltigen Gasen der Technik in Betracht kommen können. Während bei Kokereigasen die Maximalbenzolgehalte 40 g je Kubikmeter nicht überschreiten, wurden hier Benzolgemische angewandt mit 175–203 g je Kubikmeter. Die erhaltenen Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe sind in der Tab. 2 und in den Fig. 7–9 niedergelegt.

Man sieht besonders aus Fig. 8 und 9 eine völlige Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuchsreihe I. Die aus der Versuchsreihe II sich ergebenden Sättigungsgleichgewichte der Kohle in Abhängigkeit

Luftbestandteile beigemengt sind, während die Gasprobe II des gleichen Versuches im wesentlichen aus Methan, verhältnismäßig wenig Wasserstoff und noch weniger Luftbestandteilen zusammengesetzt ist und bezüglich des Methangehaltes sich in die in Fig. 8 eingetragene Kurve einfügt.

Beim dritten Versuch der Versuchsreihe II wurde das in der Kohle adsorbierte Gas zum Teil durch Erhitzen, zum anderen Teil mit

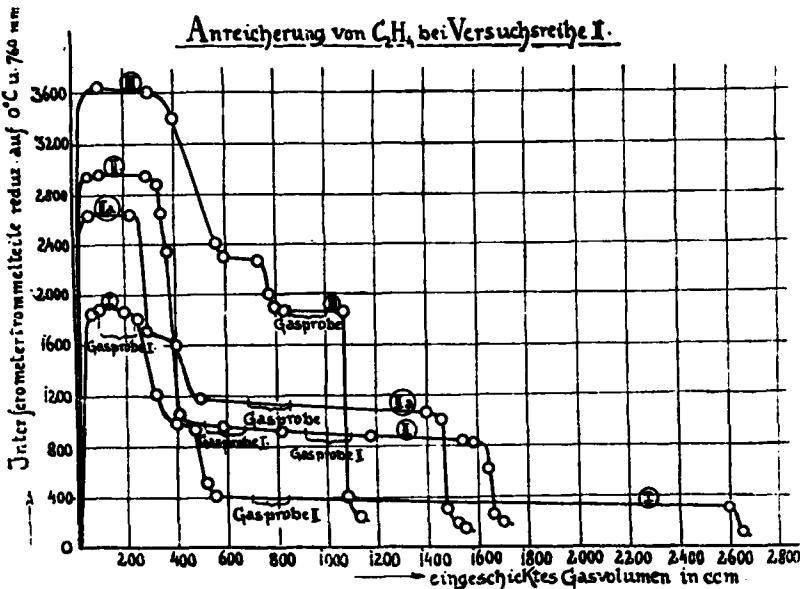


Fig. 7.

vom Äthylenpartialdruck des Ausgangsgases fallen nach den in der Fig. 6 eingetragenen Werten mit jenen der Versuchsreihe I zusammen, so daß auch bei Anwesenheit größerer Mengen von Benzolen unter Zugrundelegung der erhaltenen Ergebnisse eine Vorausberech-

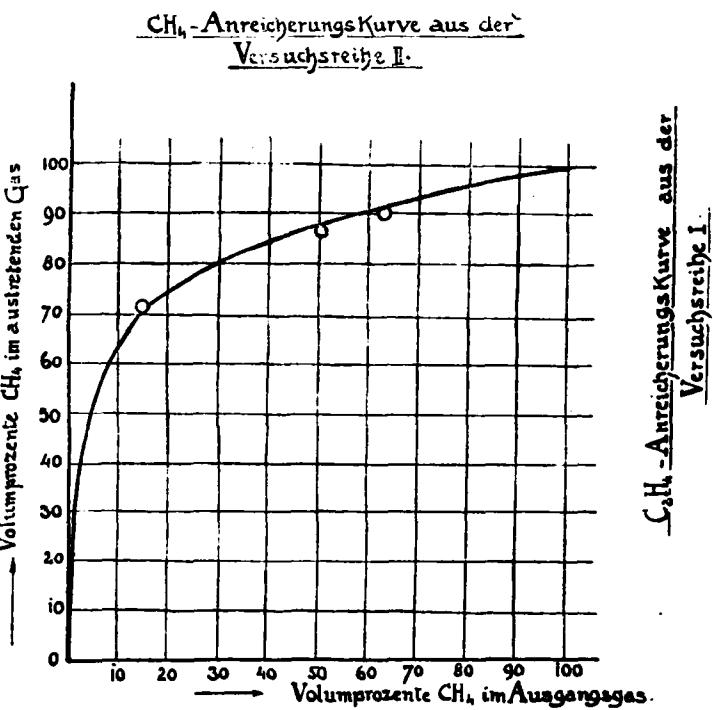


Fig. 8.

nung der für die vollständige Äthylenaufnahme erforderlichen Kohlemenge erfolgen kann.

Bemerkenswert ist das Ergebnis der Feststellung der Zusammensetzung der Gasproben bei Versuch I der Versuchsreihe II während der beiden konstant bleibenden Ablesungen. Die Gasprobe I, bei ungefähr 1900 Trommelteilstrichen Ablesung aufgenommen, erweist sich als aus fast reinem Wasserstoff bestehend, dem nur wenige Prozente

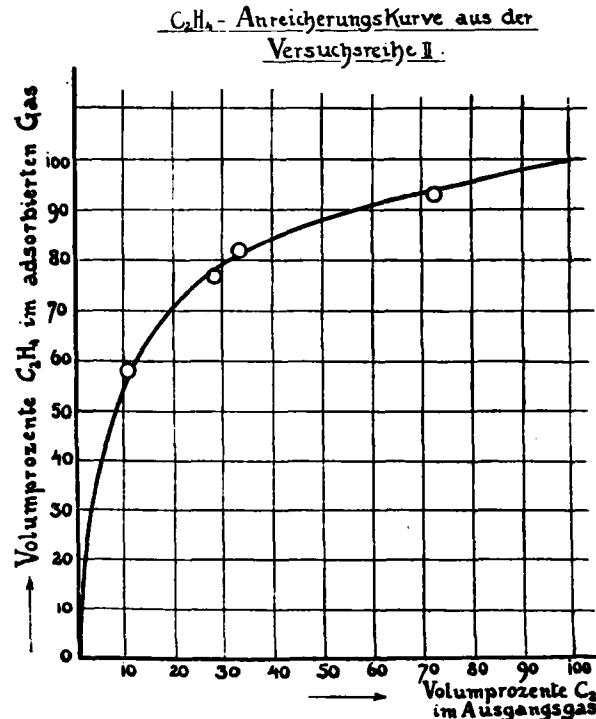


Fig. 9.

Benzoldampf aus der Kohle verdrängt. Wird' die Kohle mit jener Menge von Benzoldampf beladen, der der Sättigungskapazität entspricht⁴⁾, was im vorliegenden Fall mit einer Zufügung von 43 % Benzol vom Kohlegewicht gerechnet erfolgt, dann wird, wie aus

Austreiben des adsorbierten Gases durch Benzol.
(zu Versuch 3 der II. Versuchsreihe)

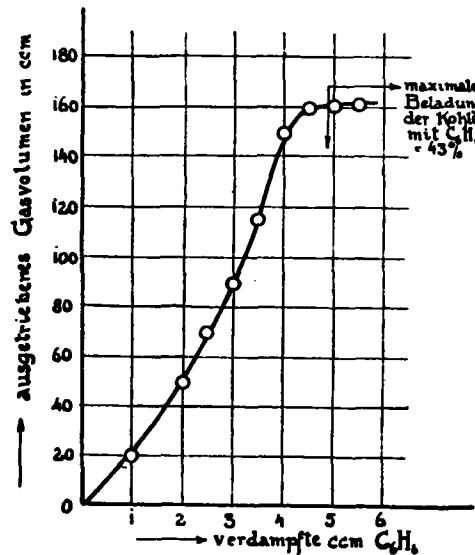


Fig. 10.

Fig. 10 hervorgeht, das in der Kohle vorhandene adsorbierte Gas, hauptsächlich aus Äthylen bestehend, restlos ausgetrieben und an seine Stelle tritt der Benzoldampf. Die Versuchsanordnung der Austreibung der adsorbierten Gase mit Benzoldampf ist ohne weiteres aus der Fig. 11 zu entnehmen.

⁴⁾ Vgl. Berl u. Andress I. c.

Tabelle 2.
II. Äthylenanreicherung aus
(Zimmer-

Versuch	Strömungs- geschwindigkeit	Zusammensetzung des Ausgangsgases in Volumprozenten									Unterer Heizwert in Cal/cbm ohne Be- rücksichtigung des Benzolgehaltes	Durchge- gangenes Gas- volumen
Nr.	l/Stde.	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	H ₂			
1	0,72 cm/sec 1,8 l/Stde.	5,11% (175 g/cbm)	9,84	63,19	0,47	0,10	1,80	7,80	12,19		7 595	2600 ccm
2	0,65 cm/sec 1,17 l/Stde.	5,58% (185 g/cbm)	28,70	50,25	0,47	—	1,82	5,49	8,24		8 545	1700 ccm
8	0,80 cm/sec 1,48 l/Stde.	5,70% (192 g/cbm)	72,18	14,78	0,88	—	1,14	4,67	1,15		12 185	1075 ccm

Tabelle

Versuch	Strömungs- geschwindigkeit	Zusammensetzung des Ausgangsgases in Volumprozenten									Unterer Heizwert in Cal/cbm ohne Be- rücksichtigung des Benzolgehaltes	Durchge- gangenes Gas- volumen
Nr.	l/Stde.	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	H ₂			
2	0,65 cm/sec 1,17 l/Stde.	5,58% (185 g/cbm)	28,70	50,25	0,47	—	1,82	5,49	8,24		8545	1700 ccm
2a	0,76 cm/sec 1,37 l/Stde.	5,99% (203 g/cbm)	88,81	28,02	0,65	—	6,94	26,27	3,82		7190	1600 ccm

In der vorstehenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse des Versuches 2 der Tabelle 2 zusammengestellt mit einem weiteren Versuch 2a, der sich bei nicht sehr stark verschiedenen Benzol- und Äthylengehalten von Versuch 2 dadurch unterscheidet, daß ein erheblicher Teil des Methans des Versuches 2 durch die Luftbestandteile Sauerstoff und Stickstoff ersetzt ist. Die Anreicherung des leichter adsorbierbaren

druck der Luftbestandteile diese im Austrittsgas dem Methan sich beimischen. Man erhält daher bei der konstanten Ablesung, in dem das Kohlerohr verlassenden Gasgemisch, 53,43% Luftbestandteile gegenüber 33,21% im Ausgangsgase. Der Methangehalt der Gasprobe beträgt daher nur 39,3%, während aus der Methananreicherungskurve (Fig. 8), welche bei verhältnismäßig geringen Mengen von Luftbestandteilen resultiert, sich ein solcher von ungefähr 76% Methan hätte ableiten lassen. Demnach ist die Methananreicherung durch große Mengen gleichzeitig vorhandener Luftbestandteile ungünstig beeinflußt.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der zum Zwecke der Trennung von kompliziert zusammengesetzten Gasgemischen mit Hilfe großerflächiger Substanzen, im speziellen Adsorptionskohle, angestellten Versuche haben Folgendes gezeigt:

- Das in reinem Zustande von dem großerflächigen Stoff leichter adsorbierbare Gas wird auch aus Gasgemischen stärker adsorbiert.
- Die Anreicherung leichter adsorbierbarer Gase in großerflächigen Stoffen geschieht bis zu einem Gleichgewichtszustand, der von den Partialdruckverhältnissen im Ausgangsgas abhängig ist.
- Die Anreicherung schwerer adsorbierbarer Gase in dem aus dem großerflächigen Stoff entweichenden Gasgemische erfolgt bis zu einem Gleichgewichtszustand, der ebenfalls von den Partialdruckverhältnissen im Ausgangsgase abhängig ist.
- Durch mehrfach wiederholte Adsorption und Austreibung läßt sich bei geeigneter Arbeitsweise jeder Bestandteil eines Gasgemisches annähernd rein erhalten.
- Die hierzu erforderliche Menge von großerflächigem Stoff, z. B. Adsorptionskohle, läßt sich bei Zugrundelegung der experimentellen Daten vorausbestimmen, derart, daß eine optimale Anreicherung an den gewünschten Gasbestandteilen erzielt werden kann.
- Die Austreibung der in dem großerflächigen Stoff adsorbierten Gase kann durch Erhitzen, ferner durch Durchleiten von Wasserdampf oder Dämpfen anderer von Kohle aufnehmbarer Stoffe, wie z. B. Benzoldampf, bewirkt werden.

[A. 283.]

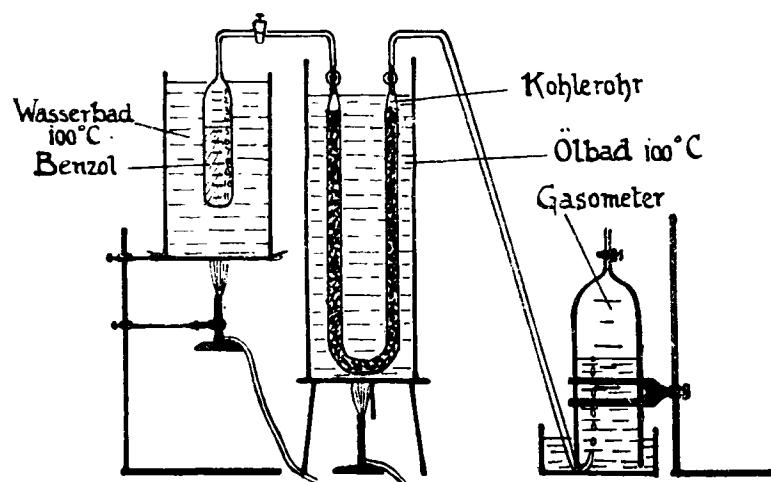


Fig. 11.

Äthylen erfolgt auch in Versuch 2a nach der Anreicherungskurve, die in Fig. 9 wiedergegeben ist. Demgemäß wird die Anreicherung des Äthylen durch den hohen Partialdruck der Luftbestandteile nicht beeinflußt. Anders verhält sich das Methan. Die Adsorptionswirkung der aktiven Kohle gegenüber Methan einerseits, der Luftbestandteile andererseits, ist nicht sehr stark verschieden, so daß bei hohem Partial-

Versuchsreihe II.
benzoldampfhaltigen Gasgemischen.
temperatur).

Rohr	Zusammensetzung des adsorbierten Gases							Unterer Heizwert Cal/cbm	Prozent Äthylen im adsorbiert. Gase	Gesamtvolume d. adsorb. Gase ccm	Äthylenausbeute	Zusammensetzung der Gasproben während der konstanten Ablesung				Unterer Heizwert Cal/cbm	
	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	H ₂					C ₂ H ₄	O ₂	N ₂	H ₂		
I 10 g Kohle	58,20	86,07	3,54	0,59	0,85	1,25	—	11 285	58,04 %	220	91,5 %	I	0,70	2,80	96,50	2500	
II 9 g Kohle	57,87	84,83	3,46	—	0,60	2,84	0,90	11 150		205		II	87,94	0,70	8,12	6,24	7860
I 10 g Kohle	*66,72	25,40	2,06	—	1,20	4,09	0,58	11 560		180		I					
II 10 g Kohle	**93,25	3,75	2,53	—	0,11	0,36	—	13 445	76,75 %	125	92,0 %	II	85,87	1,25	5,24	7,64	7545
II 9 g Kohle	**65,15	25,93	1,39	—	1,20	3,71	2,62	11 435		165			86,98	0,85	4,88	7,29	7635
I 9 g Kohle	**93,30	8,08	3,26	—	0,10	0,31	—	11 680		115							
I 10 g Kohle	††90,50	6,18	1,40	—	0,40	1,52	—	13 255		275							
II 10 g Kohle	††95,70	3,20	1,10	—	—	—	—	13 730	92,50 %	154	92,5 %	II	71,77	2,85	17,27	8,11	6355
II 9 g Kohle	††90,50	5,74	1,40	—	0,50	1,86	—	13 215		255							
I 9 g Kohle	†††95,80	3,09	1,11	—	—	—	—	13 750		140							

* Durch Erhitzen der Kohle auf 120° C ausgetriebenes Gas.

** Durch H₂O-Dampf weiter ausgetriebenes Gas.

† Durch Erhitzen der Kohle auf 100° C ausgetriebenes Gas.

†† Durch C₂H₆-Dampf weiter ausgetriebenes Gas.

††† Durch H₂O-Dampf weiter ausgetriebenes Gas.

3.

Rohr	Zusammensetzung des adsorbierten Gases							Unterer Heizwert cal/cbm	Prozent Äthylen im adsorbiert. Gase	Gesamtvolume d. adsorb. Gase ccm	Äthylenausbeute	Zusammensetzung der Gasproben während der konstanten Ablesung				Unterer Heizwert Cal/cbm	
	C ₂ H ₄	CH ₄	CO ₂	CO	O	N ₂	H ₂					CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂		
I 10 g Kohle	*66,72	25,40	2,06	—	1,20	4,09	0,53	11 560		180		1)					
II 10 g Kohle	**93,25	3,75	2,53	—	0,11	0,36	—	13 445	76,75 %	125	92,0 %	2)	85,87	1,25	5,24	7,64	7545
II 9 g Kohle	*65,15	25,98	1,39	—	1,20	3,71	2,62	11 435		165			86,98	0,85	4,88	7,29	7635
I 9 g Kohle	**93,30	3,08	3,26	—	0,10	0,31	—	11 680		115							
I 10 g Kohle	*74,80	18,52	2,26	—	1,97	7,45	—	11 680		200							
II 10 g Kohle	**94,15	3,88	1,97	—	—	—	—	18 560	82,20 %	135	93,0 %	II	89,80	10,95	42,48	7,27	3555
II 9 g Kohle	*74,50	14,21	1,16	—	2,07	8,06	—	11 700		180							
I 9 g Kohle	**93,40	4,60	1,20	—	0,20	0,60	—	13 525		115							

*) Durch Erhitzen der Kohle auf 120° C ausgetriebenes Gas.

**) Durch H₂O-Dampf weiter ausgetriebenes Gas.

Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren.

(Zweite Mitteilung.)

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON und Dr. M. PICARD, Lichterfelde.

(Eingeg. 12/4. 1923.)

In der früheren Mitteilung¹⁾, soweit sie sich auf Steinkohlenteer bezog, waren besonders die sauren Bestandteile behandelt, in denen charakteristische Carbonsäuren in beträchtlicher Menge aufgefunden wurden. Die Neutralstoffe wurden durch Behandeln mit Fullererde und Benzin in feste Teerharze, die als aromatische Asphaltte gekennzeichnet wurden, und ölige Anteile zerlegt. Letztere waren durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade fast völlig in wasserlösliche Verbindungen überführbar.

Dieser Befund ist sehr auffällig, weil bis dahin meist angenommen wurde, die im Urteer enthaltenen Neutralöle hätten im Gegensatz zu den aromatischen leicht sulfurierbaren Kohlenwasserstoffen des normalen Teers die Beschaffenheit der gegen Schwefelsäure sehr widerstandsfähigen Erdöle.

Die erwähnte Beobachtung bezog sich auf die Neutralstoffe eines Urteers, der von der Bismarckhütte aus oberschlesischer Kohle gewonnen war. Inzwischen ist ein aus westfälischer Kohle stammender, vom Baroper Walzwerk gelieferter Urteer in gleicher Weise untersucht. Auch in diesem Falle waren die neutralen Öle fast völlig sulfuriert, konnten also nicht mit Erdöl auf eine Stufe gestellt werden. Anderseits unterschieden sie sich doch sehr wesentlich von normalen Steinkohlenteerölen, was besonders beim Behandeln mit Dimethylsulfat hervortrat. Schüttelt man normale Steinkohlenteeröle mit dem eineinhalbfachen Raumenteil Dimethylsulfat, so tritt völlige Lösung ein, die ölichen Anteile des schlesischen und westfälischen Urteeres ergaben dagegen unlösliche Abscheidungen (41%). Das Unlösliche zeigte grüne Fluoreszenz, zähflüssige Beschaffenheit und überhaupt vollkommen das Aussehen von Mineralmaschinenölen, unterschied sich aber von letzteren durch hohe Jodzahl (47,6 bzw. 43,2) und hohe Brechungsexponenten (1,525 bzw. 1,535), war außerdem an

und für sich, d. h. auch nach Abtrennung der dimethylsulfatlöslichen Stoffe, größtenteils sulfuriert. Die Menge der dimethylsulfatunlöslichen Stoffe dürfte bei verschiedenen Teeren wechselnd und bei gleichem Ausgangsmaterial um so größer sein, je schonender die Gewinnung der Teere erfolgte. Außer dem Verhalten gegen Dimethylsulfat ist für die Neutralöle der Urteere ihre Reaktion mit Formaldehyd und Schwefelsäure charakteristisch. Es entstehen in hoher Ausbeute unlösliche feste Formolite²⁾. Die Menge betrug beim oberschlesischen Teer 96,8%, beim westfälischen 101,2% des Neutralöls. Daraus berechnet sich der Gehalt des Neutralöls an Formolitbildnern durch Multiplikation mit 4/5 zu 77,4 bzw. 81%. Als Formolitbildner kommen in Betracht cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe und ein Teil der Schwefelverbindungen, soweit diese nämlich cyclische Konstitution haben. Der Gesamtgehalt der ölichen Anteile an Schwefelverbindungen betrug nach der Menge des festgestellten Schwefels (6,3 bzw. 5,4%) etwa 25–30%.

Bemerkenswert ist ferner ein nennenswerter Gehalt der ölichen Neutralstoffe an Körnern mit alkoholischer Hydroxylgruppe. Diese bedingen hohe Acetylzahlen. Ermittelt wurden die Werte 41,9 und 57,2.

Von anderen Sauerstoffverbindungen fanden sich, wenn auch in wesentlich geringerer Menge, Ketone; sie geben sich, nach Grün und Ullrich, durch Bestimmung der Acetylzahl vor und nach dem Hydrieren zu erkennen. Unter dem Einfluß nascierenden Wasserstoffs gehen die Ketone in Alkohole über, infolgedessen werden nach dem Hydrieren höhere Acetylzahlen als vorher erhalten. Die Erhöhung betrug allerdings nur 1,3 bzw. 5,4 Einheiten. Größere Mengen von Ketonen kommen nach R. Weißgerber³⁾ in den niedrig siedenden Destillaten des Steinkohlenteers vor.

Außer den genannten Körperflassen enthielten die ölichen Anteile gesättigte Kohlenwasserstoffe (Naphthene, Polynaphthene und Paraffine); sie mußten sich anreichern in den mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht reagierenden, durch Benzin aus dem Reaktionsprodukt ausziehbaren Massen. Diese zeigten durch festes Paraffin bedingte salbenartige Beschaffenheit. Ihre Menge betrug aber nur 22,6 bzw.

¹⁾ Man verwendet auf 5 g Öl 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm Formaldehydlösung, mit Rücksicht auf den hohen Gehalt an Formolitbildnern.

²⁾ Brennstoffchemie 4, 51 [1923].

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 34, 201 [1921].