

Analytisch-technische Untersuchungen.

Beitrag zur Benzolbestimmung im Leuchtgas mittels aktiver Kohle.

Mitteilung aus der Chemischen Versuchsanstalt der
Zeche Viktoria Mathias, Essen.

Von Dr. W. GOLLMER.

(Eingeg. 12.6 1924.)

Über die Verwendung aktiver Kohle zur Bestimmung von Dämpfen flüchtiger Lösungsmittel in Gasen liegen schon zahlreiche Veröffentlichungen¹⁾ vor, in denen die verschiedensten Verfahren und Hilfsmittel für diesen Zweck beschrieben werden. Besonders für die Betriebsüberwachung der Benzolabwaschung aus Leuchtgas von Kokereien und Gasanstalten scheint das Verfahren Eingang gefunden zu haben, wie es aus dem einschlägigen Schrifttum hervorgeht. Die nachfolgend beschriebenen Arbeiten führten wir aus, um uns über den Grad der zu erreichenden Genauigkeit zu unterrichten, da gerade hierüber die Ansichten weit auseinander zu gehen scheinen.

Während unserer Versuche, die zunächst recht wenig ermutigende Ergebnisse zeigten, erschien die begrüßenswerte Veröffentlichung von Berl und Wachendorf²⁾, in der auf eine Reihe von Fehlerquellen hingewiesen wird, die sich im wesentlichen mit unseren Beobachtungen decken. Berl und Wachendorf helfen sich in der Weise, daß sie die Summe der Fehler in einer größeren Vorversuchsreihe empirisch feststellen, die dann in Form eines für eine spezielle Apparatur und Dämpfeart festliegenden Faktors zu den Ergebnissen zugeschlagen werden. Dieses Verfahren ist für Laboratoriumsversuche, wo mit reinen Dämpfen gearbeitet wird (z. B. Benzol), empfehlenswert, eignet sich aber unseres Erachtens nicht für Betriebsüberwachung, da hier mit Dampfgemischen zu rechnen ist. Die Verfasser wenden z. B. für das Abtreiben der adsorbierten Lösungsmitteldämpfe aus der aktiven Kohle eine Überhitzungstemperatur des Wasserdampfes von nur 130° an und gewinnen deshalb aus erstmalig beladener Kohle nur 50 % der eingeführten Mengen wieder. Wie schon gesagt, ist diese Arbeitsweise bei reinen Dämpfen anwendbar, da bei den nachfolgenden Versuchen der Fehler sich ausgleicht, verlangt aber naturgemäß ein durchaus genaues Einhalten der Abtreibetemperatur, was in einem Betriebslaboratorium nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden kann.

Das von Berl und seinen Mitarbeitern vorgeschlagene Verfahren sowie auch seine Apparatur ist unseres Erachtens für betriebsmäßige Prüfungen nicht brauchbar. Abgesehen davon, daß, wie auch von andern Seiten betont wurde, die verwendeten U-Rohre aus Glas für den Betrieb zu empfindlich, die wiedergewonnenen Mengen adsorbierter Stoffe zu klein sind, als daß man damit analytische Untersuchungen ausführen könnte, dürfte auch das unvollkommene Abtreiben der erstmalig beladenen Kohle

bei der analytischen Untersuchung zu großen Fehlern Veranlassung geben, da bekannterweise aktive Kohle aus Dampfgemischen Dämpfe selektiv zu adsorbieren und beim Abtreiben natürlich auch selektiv abzugeben vermag.

Wie auch F. Fischer und Zerbe³⁾ beobachtet haben, werden zur restlosen Wiedergewinnung adsorbierter Stoffe erheblich höhere Temperaturen benötigt: die beiden Autoren geben 250° an. In weiter unten angegebener Arbeitsweise und Apparatur konnten wir aus ungebrauchter aktiver Kohle (Bayer) von 50 ccm eingeführtem Benzol 49 ccm = 98 % wiedergewinnen, wenn wir eine halbe Stunde ausdämpften und dabei die Temperatur auf 300° steigerten.

Diese Überhitzungstemperatur von 300°, die auch schon von anderer Seite angegeben wird, kann unseres Erachtens unbedenklich angewendet werden. Es war allerdings zunächst mit der Möglichkeit zu rechnen, daß beim Benzol aus Koksofengasen — Leichtöl — größere Mengen labiler Verbindungen, die sich beim Waschen der Erzeugnisse mit konzentrierter Schwefelsäure durch Bildung sogenannter Säureharze bemerkbar machen, durch die Kontaktwirkung der aktiven Kohle zerstört werden. Zur Nachprüfung haben wir bis 180° siedendes Leichtöl tropfenweise einem Dampfstrom zugesetzt, der auf 300° erhitzt und bei dieser Temperatur über aktive Kohle geleitet wurde. Bei mehrmaliger Behandlung desselben Öls beobachteten wir nur eine geringe Verbesserung in bezug auf Farbe und Geruch, im wässrigen Kondensat nur Spuren von Pyridinen und Ölen in Mengen, die der Löslichkeit von Benzol in Wasser entsprechen; die Ausbeuten lagen immer innerhalb der normalen Fehlergrenzen. Damit ist festgestellt, daß sich für die Betriebsüberwachung aus der hohen Abtreibetemperatur keine Nachteile ergeben können, um so mehr, als beim normalen Arbeiten die labilen, meist niedrigsiedenden Bestandteile schon zu Anfang des Abtreibens bei niedrigen Temperaturen übergehen.

Die von Berl und Wachendorf bei der Wiedergewinnung der adsorbierten Dämpfe erkannten Fehlerquellen sind:

1. Adhäsion in Kühler und Bürette,
2. Verdampfungsverluste, die auftreten, solange noch durch Wasserdampf zu verdrängende Luft vorhanden ist.
3. Die Benzolmenge, die infolge nicht ausreichender Überhitzung von erstmalig beladener Kohle zurückgehalten wird.

Nach unseren Beobachtungen ist die unter 2 genannte die größte Verlustquelle. Bei nicht zweckmäßiger Arbeitsweise, vor allem bei nicht sehr guter Kühlung, entweichen im Anfang des Ausdämpfens aus dem Kühler nicht kondensierte Dämpfe. Wir konnten aus diesen Schwaden bis zu 2,5 ccm Benzol gewinnen, als wir das Ausdämpfen nach unseren Erfahrungen unzweckmäßig, jedoch entsprechend der Vorschrift vieler Veröffentlichungen ausführten, Kühler und Vorlage luftdicht miteinander verbanden und die abziehenden Dämpfe durch ein kleines U-Rohr mit aktiver Kohle entweichen ließen (s. Fig. 2).

Bei allen uns bisher bekanntgewordenen Verfahren wird die beladene aktive Kohle

¹⁾ Berl und Mitarbeiter, Z. ang. Ch. **34**, 121 [1921], **35**, 332 [1922], **36**, 541 [1923], **37**, 205 [1924]; Bähr, G. W. F. **65**, 608 [1922]; Kattwinkel, Ch.-Ztg. **47**, 683 [1923]; Krieger, **47**, 357 [1923]; Modell Dergatz, G. W. F. **66**, 699 [1923]; A. Schmolke, G. W. F. **67**, 77 [1924]; F. Fischer und Zerbe, Brennst.-Ch. **4**, 255 [1923].

²⁾ Z. ang. Ch. **37**, 205 [1924].

³⁾ Brennst.-Ch. **4**, S. 355 ff. [1923].

vorgewärmt, ehe Dampf eingeleitet wird. Im Kohlebehälter befindet sich dementsprechend ein Benzolluftgemisch, das noch vielfach durch sonst noch in der Apparatur befindliche Luft eine weitere Verdünnung erfährt. Es dürfte einleuchten, daß beim Verdrängen mit Wasserdampf das Benzolluftgemisch zuerst verdrängt, und das Benzol bei der starken Verdünnung nur teilweise verdichtet wird.

Dieser Fehler, der ja nach der Größe der Apparatur verschieden ist und besonders bei kleinen Mengen adsorbierter Stoffe einen recht erheblichen Prozentsatz ausmachen kann, wird auf ein Kleinstes behoben, wenn auf folgende Weise verfahren wird:

1. Das a-Kohlefilter ist erst dann an den Dampferwickler und Überhitzer anzuschließen, nachdem aus diesen durch einen lebhaften Dampfstrom alle Luft verdrängt ist.
2. Es ist zu vermeiden, das Filter vorzuwärmen. Auch ist der Dampfer erst dann zu überhitzen, wenn durch Kondensation des Wasserdampfes im Kühler erwiesen ist, daß möglichst alle Luft aus dem Filter entfernt ist.
3. Der Gasstrom bei Beladen der Filter, wie auch der Wasserdampfstrom beim Ausdämpfen, müssen in gleicher Richtung durch das Filter gehen. Die Hauptmenge der adsorbierten Benzol- oder Leichtöldämpfe wird an den Kohleteilchen sitzen, mit denen sie zuerst in Berührung kommt. Beim Ausdämpfen drückt dann das Benzoldampfgemisch die Luft im Filter vor sich her, ohne sich allzusehr mit ihr zu vermischen.
4. Es ist für eine ausreichende Kühlung zu sorgen, am besten ist ein langer Schlangenkühler.

Eine weitere Fehlerquelle, jedoch von untergeordneter Bedeutung, liegt in der Wasserlöslichkeit des Benzols oder Leichtöls. Für Benzol rechnet man mit 0,7 g je Liter Wasser, beim Leichtöl ist die Zahl nicht festgestellt, dürfte aber, da Leichtöl wasserlösliche Teile, wie z. B. Pyridin, enthält, etwas größer sein.

Wichtiger als die Verluste durch wahre Lösung erscheinen die durch Emulsionsbil-

dung. Man muß dafür Sorge tragen, daß das kondensierte Wasser nicht dauernd das Benzol oder Leichtöl durchperlt. Es gelingt dies durch Einschaltung einer Scheideflasche (s. Fig. 2).

Unangenehm und schwerer zu bestimmen sind Verluste bei naphthalinhaltigen Ölen. Aus einem Gemisch verschieden siedender Bestandteile und Naphthalin wird letzteres erst ganz zum Schluß ausgetrieben. Hierbei bildet ein Teil des Naphthalins mit dem Kondenswasser milchige Emulsionen, aus denen das Naphthalin schwer vollständig zu gewinnen ist. Diese milchigen Emulsionen sind aber andererseits ein bequemes Mittel, um das Ende des Austreibens zu erkennen. Sobald das Kondenswasser wieder klar abläuft, kann der Versuch als beendet gelten. Bei naphthalinfreien Erzeugnissen geben wir daher in dem konischen Teil unseres unten beschriebenen a-Kohlefilter (Fig. 1) einige Naphthalinschuppen, um damit das Ende des Abtriebes mit Sicherheit erkennen zu können.

Die auch von Berl und Wachendorf angegebenen Adhäsionsverluste (1.) im Kühler und Bürette sind im ersteren besonders stark, vor allem bei naphthalinhaltigen Ölen, da das Naphthalin sich zum Teil darin kristallinisch abscheidet. Durch Ausspülen des Kühlers mit etwas heißem Wasser — das Kühlwasser ist vorher abzulassen — wird jedoch alles restlos gewonnen.

Unter Beobachtung aller angegebenen Vorsichtsmaßregeln haben wir aus beladener aktiver Kohle beim Abtreiben recht befriedigende Ergebnisse erzielt, vor allem die Brauchbarkeit der Methode als Betriebskontrolle erwiesen.

Die Versuche wurden in der verschiedensten Weise ausgeführt. Wir haben Benzol oder auch Leichtöl in den konischen Teil unseres a-Kohlefilters einpipettiert und durch einen Luftstrom verteilt, in andern Versuchen haben wir eine abgemessene Menge Benzol aus einer Waschflasche mittels Luft in das a-Kohlefilter geblasen. Wir benutzten Apparate von derselben Bauart, aber verschiedener Größe.

Modell I: Länge der Kohlschicht 30 cm,
Inhalt 54 g = 145 ccm Kohle,

Modell II: Länge der Kohlschicht 37 cm,
Inhalt 402 g = 1600 ccm Kohle.

Versuchsreihe A mit Modell I:

Versuch Nr.	Eingemessene Menge ccm	Überhitz. Temperatur am Schluß Grad	Wiedergewonnene Mengen				Gesamtausbeute		Verlust %	
			Kondensat		aus Kondens- wasser	aus U-Rohr				
			ccm	%	ccm	ccm	ccm	%		
1	20	270	19	95	0,3	0,1	19,4	97	3	90 %iges Benzol
2	20	280	19	95	0,3	0,1	19,4	97	3	
3	20	300	19,6	98	0,1	—	19,7	98,5	1,5	
4	20	300	19,7	98,5	0,1	—	19,8	99	1	
5	20	300	19,6	98	0,1	—	19,7	98,5	1,5	
6	20	300	19,4	97	0,2	—	19,6	98	2	Leichtöl

Versuch 1—5 wurden mit derselben, in sehr vielen Vorversuchen benutzten Kohle ausgeführt. Versuch 6 mit neuer, ungebrauchter aktiver Kohle.

Versuchsreihe B mit Modell II:

1	50	300	48	96	0,4	0,5	48,9	97,8	2,2	90 %iges Benzol	mehrmals je gebrauchte neue le, aktive Koh- le
2	50	300	48,9	97,8	0,6	—	48,0	99,0	1	Leichtöl	
3	50	300	46,5	93,0	0,5	1,6	48,9	97,2	2,8	Leichtöl	
4	50	300	46,0	92,0	0,5	1,7	48,2	96,4	3,6	Leichtöl	
5	50	300	47,0	94,0	0,7	1,1	48,8	97,6	2,4	90 %iges Benzol	
6	50	300	47,3	94,6	0,6	1,1	49,0	98,0	2	Leichtöl	

Anschließend sei die Apparatur kurz beschrieben, mit der obige Versuche ausgeführt wurden. Der von Dr. A. Weindel, Essen, konstruierte Apparat (zu beziehen von der Firma P. Klees, Düsseldorf, Worringer Straße 70), hat sich besonders für die Betriebsüberwachung als sehr bequem und zuverlässig erwiesen.

Der Apparat besteht nur aus Metall, seine Bauart und die Arbeitsweise sei an Hand der Figg. 1 und 2 beschrieben.

Der Behälter für aktive Kohle (Fig. 1) ist zylindrisch, am Gas- oder Dampfeintrittsende in einem

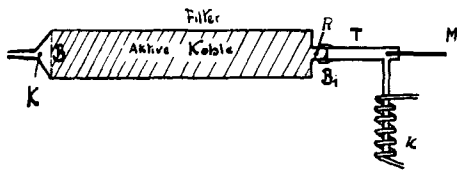


Fig. 1.

Konus K endend, der in den Sitz des Dampfüberhitzers S (Fig. 2) gasdicht eingeschliffen ist. Am entgegengesetzten Ende läuft der Behälter für a-Kohle in ein mit Schraubengewinde versehenes Rohr R aus, auf das nach Einfüllen der aktiven Kohle — eingeschobene Drahtnetzstücke B und B₁ auf beiden Seiten verhindern ein Herausfallen oder Mitreißen von Kohlestückchen — ein T-Stück aufgeschraubt wird, dessen einer Schenkel zur Aufnahme des Thermometerrohres M dient, während der abwärtsgehende Schenkel zum Kühler führt.

Der Überhitzer ist ein doppelwandiger Blechzylinder (Fig. 2), in dessen stumpfwinkligen Konus S der spitzwinklige K des Kohlebehälters eingepaßt ist. Der Über-

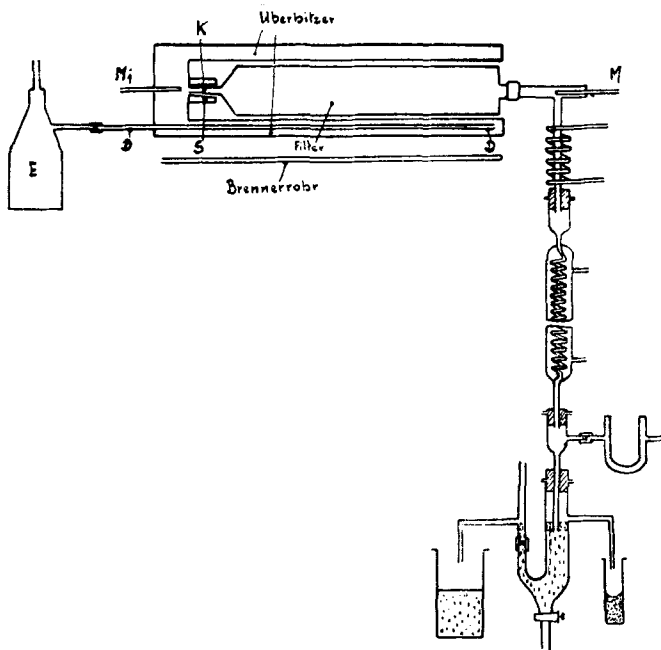


Fig. 2.

hitzer ist versehen mit einem Thermometerstutzen (M₁) am Dampfeintrittsende und einem mit Hahn versehenen Dampfeinführungsrohr D, um dem Dampf einen möglichst langen Weg in der Überhitzungszone zurücklegen zu lassen, wie es die schematische Zeichnung veranschaulicht.

Unsere Arbeitsweise ist folgende:

Aus einem beliebigen Dampfenwickler E wird mittels eines lebhaften Dampfstromes die Luft aus dem Überhitzer verdrängt, worauf die Dampfmenge möglichst klein eingestellt und der Behälter mit der beladenen

aktiven Kohle in den Überhitzer eingeschoben, durch gelindes Drehen die beiden Konusse ineinander gedreht und die Verbindung zum Kühler schnellstens hergestellt wird. Nach kurzer Zeit erscheinen im Kühler die ersten Destillate, worauf sofort mit voller Flamme unter Vergrößerung der Dampfzufuhr so stark überhitzt wird, bis 300° Überhitzungstemperatur erreicht ist. Im Verlauf einer halben bis einer Stunde ist das Austreiben vollendet, worauf die Dampfzufuhr abgestellt wird. Eine Trocknung der aktiven Kohle ist nicht erforderlich, da sie nur unwesentliche, die weitere Adsorption nicht beeinträchtigende Wassermengen aufnimmt. Will man auch dieses entfernen, so leitet man am Dampfeintrittsstutzen kurze Zeit lang Kohlensäure oder Leuchtgas durch. (Bei Verwendung von Luft gerät die heiße Kohle leicht ins Glühen.)

Zur Schonung des Stopfens, der den Kühler mit dem Gasenbindungs-T-Stück verbindet, sowie des Glas-schlankenkühlers, der bei der hohen Dampftemperatur sehr leidet, kühlt man zweckmäßig das zum Kühler absteigende Rohr des T-Stückes mit einer wassergekühlten Blei- oder Kupferrohrschlange K. Die Anordnung der luftdicht mit dem Kühler verbundenen Vorlage ist aus der Zeichnung ersichtlich und bedarf keiner näheren Erläuterung. Zur möglichst restlosen Gewinnung der adsorbierbaren Stoffe treibt man noch aus dem kleinen U-Rohr die kleinen Mengen adsorbierter Stoffe in dieselbe Vorlage über; ebenso aus dem Kondenswasser mit Hilfe von Wasserdampf. Am Schluß der Operation läßt man das Kühlwasser aus dem Kühler ab und spült mit etwas heißem Wasser oder etwas Dampf das Kühlerrohr aus.

Bei immer gleichmäßiger Arbeitsweise wird man nach Feststellung dieser kleinen Fehlerquellen, um rasch arbeiten zu können, die kleinen Operationen sich ersparen und die ermittelten Durchschnittsverluste unbedenklich errechnen können. [A. 139.]

Patentanmeldungen.

Aus den Patentlisten des Auslandes.

England, veröffentlicht: 25./9. 1924.
Holland, beantragt: 15./9. 1924.
Österreich, Einspruch: 15./11. 1924.

Metalle.

- Herst. wertvoller Aluminiumlegierungen. Th. Goldschmidt, A.-G. Engl. 221 082 (7./9. 1923).
- Drähte aus Metallen v. hohen Schmelzpunkten. F. v. Kalbacher, Dresden. Österr. A. 4858/23 v. 31./10. 1923.
- Reinigen v. Draht, namentlich f. Glühlampen. Naamlooze Vennootschap Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven. Holl. 19 608 Ned. (10./6. 1921).
- Vorr. z. Laugen v. Edelmetallerzen mit Cyankalium. A. Trug, Wien. Österr. A. 3468/22 v. 20./7. 1922.
- Schutzüberzug f. Eisen u. a. Metalle. Wilshaus. Engl. 221 224 (Prior. 28./8. 1923).
- Verf. u. Masch. z. Herst. v. elektr. Kontakten aus Wolfram oder einer Wolframlegierung. Pfannstiehl Company, North Chicago. Österr. A. 4141/20 v. 21./7. 1920.
- Mehrteilige Gießform z. selbsttätigen Abdichten gegeneinander u. gegen in die Form eingelegte, gegebenenfalls teilweise aus ihr herausragende Werkstücke, insbes. f. aluminogenetische Güsse. Elektro Thermit G. m. b. H., Berlin-Tempelhof. Österr. A. 4696/23 v. 22./10. 1923.
- Herst. u. Wiederbelebung metallischer Katalysatoren f. die Hydrierung v. Ölen u. ähnlichen Stoffen. Technical Research Works Ltd. u. Lush. Engl. 221 000 (31./5. 1923).