

Versuche zur Entschwefelung eines rohen Braunkohlen-Leichtöls mit Hilfe von Adsorptionsmitteln.

Von Dr.-Ing. H. HOFMEIER, Berlin, Dipl.-Ing. S. WISSELINECK und Dr.-Ing. A. MÜLLER. (Eingeg. 18. Mai 1934.)
(Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig.)

Vor einiger Zeit haben Hofmeier und Meiner¹⁾ in dieser Zeitschrift eine Arbeit veröffentlicht, in der die Einwirkung von Kieselsäure-Gel auf ein leichtsiedendes Benzin untersucht wurde. Durch selektive Adsorption wurden Aromaten und Olefine aus dem Benzin entfernt.

Es schien nun interessant, auch die Schwefelverbindungen in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Als stark schwefelhaltiges Rohmaterial wurde ein intensiv braun gefärbtes, rohes Braunkohlen-Leichtöl mit einem Schwefelgehalt von 2,8% benutzt. Um eine zu rasche Verstopfung der Poren der Adsorptionsmittel zu vermeiden, wurde eine gelinde Vorraffination mit 5% einer 70%igen Schwefelsäure vorgenommen. Nach dieser Raffination wurden folgende Daten bestimmt:

Spez. Gew. (20°)	0,822
Brechungsindex (n_D^{20})	1,458
Extinktionskoeffizient	2,9
(Pulfrich-Photometer, Filter S 57)	
Siedezone	75—229°
Kennziffer	141
Olefine (Riesenfeld u. Bandie)	22%
Schwefelgehalt	2,79%

Eine eingehende Untersuchung der Schwefelverbindungen ergab folgende Verteilung des Schwefels:

Schwefelwasserstoff	Spuren
Freier Schwefel	"
Mercaptane	6%
Disulfide	9%
Sulfide	—
Indifferente Schwefelverbindungen	83%

Als Adsorptionsmittel dienten drei Kieselsäure-Gele, eine Knochenkohle und eine aktive Kohle, die bis auf eine Korngröße von etwa 0,6—1 mm Dmr. zerkleinert und von dem entstandenen Staub abgesiebt wurden. Gel III wurde im Anlieferungszustand als Pulver angewandt. In der folgenden Tabelle sind einige Daten der Adsorptionsmittel zusammengestellt.

Tabelle 1.

Adsorptionsmittel	Schüttgewicht g/100 cm ³	
Kieselsäure-Gel I	67	mittelporig*)
" " II	71	zustand graupelengporig*)
" " III	80	grießartiges, weißes Mehl
Knochenkohle . . .	79	
Aktive Kohle . . .	39	geformte, zylindrische Körper

*) Angaben der Lieferfirma

In die senkrecht stehenden Adsorptionsrohre von 17 mm lichter Weite wurden 100 g des Adsorptionsmittels eingefüllt und durch leichten Aufklonen des Rohres etwas verdichtet. Die Filtrate wurden in Fraktionen von je 30 cm³ getrennt aufgefangen; die Filtration wurde fortgesetzt, bis der Schwefelgehalt des Filtrates gleich dem des Ausgangsmaterials war und diesen Wert auch beibehielt, eine Adsorption also nicht mehr stattfand. Die Filtrationsgeschwindigkeit wurde absichtlich sehr niedrig gehalten und betrug normalerweise 50 cm³/h. Bei dem feinkörnigen Gel III war sie nur etwa halb so groß. Die Schwefelbestimmungen erfolgten nach der Lampenmethode unter Verwendung eines Dachtes von Quarzfäden²⁾.

¹⁾ Diese Ztschr. 46, 229 [1933].

²⁾ Hofmeier u. Wisselinck, Braunkohle 1933, 361.

Die Einwirkung der Gele.

Die mit den drei Gelen erhaltenen Werte sind in Abb. 1 wiedergegeben.

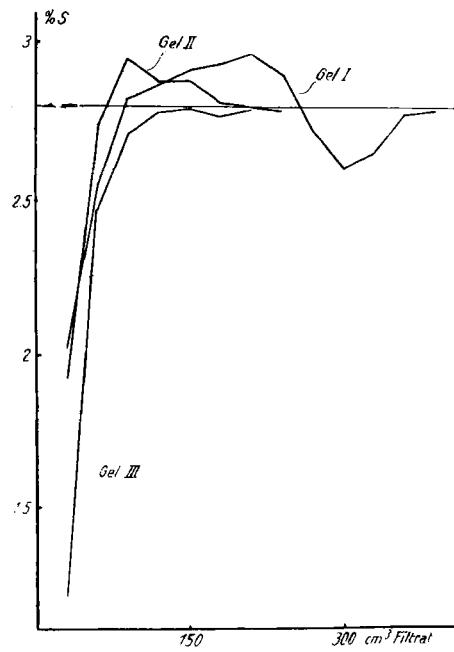


Abb. 1.

Allein Gel III vermag den Schwefelgehalt in der ersten Fraktion bis auf etwa 1,2% zu erniedrigen; die beiden anderen Gelen kommen kaum unter 2%. Bei den Kurven der Gelen I und II fällt auf, daß, nachdem etwa 90 cm³ Filtrat hindurchgelaufen sind, der Schwefelgehalt des Filtrats über den des Ausgangsmaterials steigt; dies beruht offenbar darauf, daß neben den Schwefelverbindungen noch schwefelfreie Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden. Ähnliche Beobachtungen hat Maneck³⁾ bei Be-

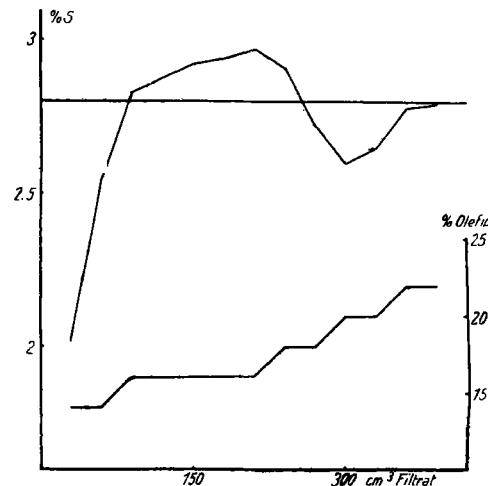


Abb. 2.

handlung von Braunkohlenbenzin mit Ozon gemacht. Um eine Stütze für die eben entwickelte Ansicht über den Gang des Schwefelgehaltes zu bekommen, wurden neben dem Schwefel auch die Olefine in den Filtraten bestimmt. Es wurde eine starke Adsorption festgestellt.

³⁾ Braunkohlenarchiv 40, 53 [1933].

Die Olefinbestimmungen wurden nach *Riesenfeld* und *Bandt* durchgeführt unter Verwendung 85%iger Schwefelsäure. Da sich dabei häufig dicke Schmieren absetzten, die die Ablesung erschwerten, wurde das zu untersuchende Benzin mit dem doppelten Volumen eines oleinfreien Leichtbenzins verdünnt. Die dadurch bedingte Vergrößerung der Fehler störte für den vorliegenden Zweck nicht.

Aus Abb. 2, die die Schwefel- und Olefinkurve für Gel I enthält, geht hervor, daß, nachdem der Schwefelgehalt bei 210 cm^3 Filtrat seinen Höchstwert erreicht hat, das Absinken zusammenfällt mit einem Anstieg des Olefingehaltes.

Der Einfluß der Temperatur — um das Adsorptionsrohr zirkulierte für diese Versuche in einem Mantel Wasser von 50° — ist gering; ganz allgemein ist die Wirksamkeit der Gele etwas verringert.

Die Einwirkung der Adsorptionskohlen.

Die mit den Kohlen erhaltenen Schwefelwerte sind zu den Kurven der Abb. 3 zusammengestellt.

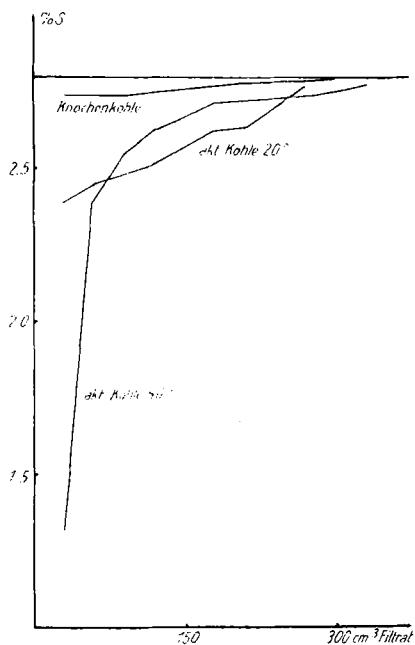


Abb. 3.

Auffällig ist die geringe Wirkung der beiden Kohlen bei Zimmertemperatur. Durch Temperaturerhöhung wird die Wirkung der aktiven Kohle — im Gegensatz zu den Gelen — erheblich verbessert und kommt der der Gele nahe.

Im Zusammenhang hiermit wurde die Schwefelmenge berechnet, die von 100 g der verschiedenen Adsorptionsmittel bis zu ihrer Sättigung zurückgehalten wurde. Die Zahlen finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Adsorptionsmittel	Temp. $^\circ\text{C}$	100 g Adsorptionsmittel bis zur Sättigung	
		halten zurück g Schwefel	ergeben Filtrat cm^3
Gel I	20	0,205	390
	50	0,121	360
" II	20	0,163	240
" III	20	0,519	210
	50	0,344	210
Knochenkohle	20	0,082	270
Aktive Kohle	20	0,503	300
	50	0,696	330

Hinsichtlich der adsorbierten Menge steht also an erster Stelle die aktive Kohle bei 50° mit beinahe 0,7 g. Es folgt dann Kieselsäure-Gel III bei 20° und die aktive Kohle bei 20° . Erst an vierter Stelle steht Gel III bei 50° .

Bei den Versuchen mit den Kohlen fiel die starke Entfärbung der Filtrate auf, die offensichtlich viel stärker war als bei Verwendung von Gelen. Es wurde daher mit dem *Pulfrich*-Photometer der Extinktionskoeffizient der

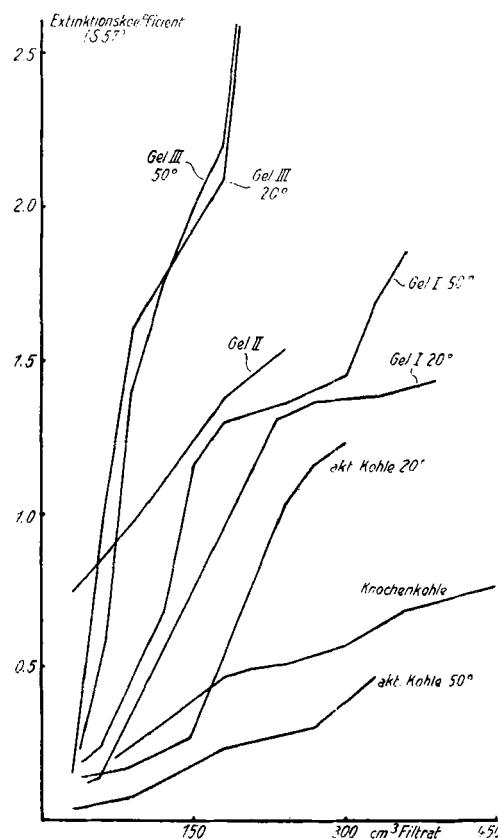


Abb. 4.

einzelnen Filtrate verfolgt (Abb. 4); als geeignetes Farbfilter wurde das dem Apparat beigegebene Filter S 57 benutzt.

Gerade die Knochenkohle, bei der eine entschwefelnde Wirkung so gut wie gar nicht vorhanden ist, steht hier an erster Stelle neben der aktiven Kohle bei 50° . Die Wirkung der Gele ist zwar am Anfang mit Ausnahme von Gel II gleich der der Kohlen; die Gele erschöpfen sich dann aber rasch, wie der steile Anstieg der Kurven, insbesondere bei Gel III, zeigt.

Die gesteigerte Wirkung der Kohle bei 50° ließ einen noch besseren Effekt bei weiterer Temperaturerhöhung möglich erscheinen. Es wurde daher eine Reihe von Versuchen bei Temperaturen bis 250° durchgeführt. Mit Rücksicht auf den Siedepunkt des Benzins mußten diese Versuche unter Änderung der Versuchsmethodik im geschlossenen Autoklaven durchgeführt werden. Um eine gute Durchmischung von Benzin und Adsorptionsmittel zu sichern, wurde der von außen mit Gas beheizte Autoklav während des Versuches gedreht. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Adsorptionsmittel vom Benzin abfiltriert und das noch im Adsorptionsmittel zurückgehaltene Benzin mit Wasserdampf ausgetrieben. Anschließend wurde das Adsorptionsmittel mit Alkohol im Soxhlet mehrere Stunden lang extrahiert und der dann noch zurückgehaltene Schwefel nach Aufschluß nach *Eschka* bestimmt. Als Beispiele seien nur die Zahlen aus zwei Versuchen wiedergegeben (s. Tab. 3).

Es zeigt sich auch hier eine Überlegenheit der aktiven Kohle; eine nennenswerte Verbesserung der Wirkung ist aber nicht eingetreten.

Tabelle 3. Angew. Mengen: Benzin 500 cm³ (= 11,51 g S), Adsorptionsmittel: 100 g; Temp. 200°; Versuchsdauer 1 h.

	Gel III g S	akt. Kohle g S
Filtrat	9,28	8,27
Wasser dampfdestillat	—	1,32
Alkohol. Extrakt	0,82	0,55
Adsorptionsmittel	—	0,92
	10,10	11,06

Ergebnisse.

Eine technische Verwendung von Adsorptionsmitteln allein kommt für die Raffination eines Braunkohlenbenzins, wie die Versuche zeigen, nicht in Frage. Zu-

nächst ist hierfür die erforderliche Menge an Adsorptionsmitteln viel zu hoch und der erzielbare Entschwefelungseffekt zu gering. Hinzu kommt noch die unerwünschte Adsorption von Kohlenwasserstoffen, die aus der Abnahme der Olefine zu erkennen ist. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß richtig gewählte Adsorptionsmittel nach einer vorhergehenden anderweitigen Raffination zur Entfernung geringer Mengen von unerwünschten Stoffen mit Vorteil verwendet werden können.

Herrn Prof. Dr. S. Hilpert, Braunschweig, sei auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen für sein reges Interesse und die freundliche Unterstützung, die er uns bei Durchführung der Versuche hat zuteil werden lassen.

[A. 71.]

Fortschritte der physiologischen Chemie seit 1929.**II. Enzyme*).****Fermenthämine.**

Von Dr. ALBERT REID, Darmstadt.

(Eingeg. 10. April 1934.)

Inhalt: Hämine, Häm, Hämochromogene — Atmungsmechanismus (Azotobakter) — Cytochrom — Das gelbe Ferment — Katalase — Peroxydase.

Bei einem Überblick über den Stand der Erkenntnis der katalytischen Wirkung von Häminverbindungen wird man unmittelbare Beziehungen zur angewandten Chemie vergeblich suchen; das Studium der Zellatmung hat bisher zwar wissenschaftlich sehr interessante und auch aufschlußreiche Ergebnisse gezeigt, aber man hat daraus noch keinen technischen Nutzen ziehen können. Es mag sein, daß spätere Zeiten technisch z. B. für die Züchtung von Mikroorganismen diese Befunde verwerten können, im Vordergrund des Interesses der Erforschung dieses Gebietes stehen jedoch augenblicklich medizinische Fragen. Viele Krankheiten beruhen auf oder zeigen sich an in einer Änderung des normalen Zellstoffwechsels. Es besteht also ein medizinisches Interesse, zunächst einmal die chemischen Reaktionen des normalen Zellstoffwechsels kennenzulernen. Die wichtigsten energieliefernden Reaktionen in der Zelle (Atmung und Gärung) sind Fermentreaktionen. Da man über eine Reaktion, deren Teilnehmer man nicht kennt, überhaupt nichts aussagen kann, ist es besonders wichtig, vor allem die chemische Natur der Fermente zu ermitteln. Wir werden sehen, wie weit dies im Falle der Zellatmung gelungen ist.

An einem Beispiel ist im übrigen zu erkennen, welche unvermuteten und vorläufig noch unklaren Beziehungen zwischen den Fermenten und in ihrer medizinischen und auch therapeutischen Bedeutung bereits besser erkannten Naturstoffen, z. B. den Vitaminen, gelegentlich bestehen. Der Farbstoff des „gelben Atmungsfermentes“ (s. u.) erwies sich als identisch mit dem Vitamin B₂¹).

Schüttelt man die wäßrige Lösung eines organischen Brennstoffes, z. B. von Glucose, mit Luft, so wird kein Sauerstoff aufgenommen, die Glucose wird nicht oxydiert, organische Brennstoffe sind bei Zimmertemperatur gegenüber dem Luftsauerstoff beständig. Gibt man zu einer Glucoselösung von entsprechender Konzentration lebende Zellen und schüttelt mit Luft, so findet eine Verbrennung statt, d. h. Glucose und Sauerstoff reagieren unter Bil-

dung von Wasser und Kohlensäure. Offenbar handelt es sich hier um eine katalytische Wirkung der lebendigen Substanz. Es soll im folgenden berichtet werden, welche Fermente diese Katalyse bewirken.

Wer die verschiedenen früher aufgestellten Theorien über die zelluläre Oxydation verfolgt hat, wird sich der Schlagworte „Dehydrierung“ und „Aktivierung“ entsinnen. Seitdem wir wissen, daß der erste Schritt von der Seite des Sauerstoffs bei der Atmung der normalerweise aerob lebenden Organismen darin besteht, daß Ferro-eisenatome zu Ferri-eisenatomen oxydiert werden, und bei der Atmung normalerweise anaerob lebender Organismen — die also eine „unphysiologische“ Atmung besitzen — darin, daß der Sauerstoff die Leukoform eines „gelben Fermentes“ oxydiert, scheinen die genannten Schlagworte in ihrer früheren Bedeutung überlebt. Wir wissen heute, daß nicht irgendeine „aktive“ Form der Glucose durch molekularen Sauerstoff angegriffen wird, wir wissen aber auch, daß die oxydierten Formen der bekannten Fermente nicht imstande sind, gelöste Glucose direkt zu oxydieren. Der Atmungsvorgang besteht also sowohl in einer geeigneten Vorbereitung der Brennstoffe (z. B. Phosphorylierung der Glucose) als auch in der Überführung des molekularen Sauerstoffs in eine reaktionsfähige Form.

Die an der Atmung beteiligten bisher genauer erkannten Fermente sind Farbstoffe. Dieser Eigenschaft verdanken wir auch die Möglichkeit, daß wir sie in der Zelle erkennen können im Gegensatz zu farblosen Fermenten. Ein Ferment, das im Ultraviolettspektrum absorbiert, wäre in lebenden Zellen spektrographisch kaum nachzuweisen, da zu viele andere Stoffe in weit höherer Konzentration in den Zellen enthalten sind, die ebenfalls kurzwelliges Licht absorbieren. Mit Ausnahme des oben erwähnten „gelben Fermentes“, das kein Schwermetall enthält, sind die gefärbten Fermente der Atmung Häminverbindungen. Um aus den in lebenden Zellen sichtbaren Absorptionsstreifen auf die chemische Natur der Häminverbindungen und ihrer Umwandlungen schließen zu können, seien zunächst die bekannten, isolierten Häminverbindungen im Hinblick auf ihr Absorptionspektrum besprochen.

Hämine sind bekanntlich Eisenporphyrinverbindungen. Das Eisen in ihnen kann sich im zwei- und im dreiwertigen Zustande befinden. Die Ferro- und Ferri-

*) Bereits erschienen der Abschnitt „Naturstoffe“, vgl. diese Ztschr. 47, 447 [1934]. Aus dem Abschnitt „Enzyme“ ist erschienen: Ammon: „Esterasen und Lipasen“, ebenda 47, 447 [1934]; Weidenhagen: „Carbohydrasen“, ebenda 47, 451 [1934]; Waldschmidt-Leitz: „Proteasen“, ebenda 47, 475 [1934]; Nord: „Gärung“, ebenda 47, 491 [1934].

¹) Vgl. auch den Beitrag „Flavine“, S. 318.