

3445 - 34501 - 40

LABORATORIUM FRANKFURT  
AKTIVKOHLE-UNION  
VERWALTUNGS-GES. M. B. H.

000079

8.25

Untersuchung Nr. 4445.

Betrifft: Apparatur zur statischen Bestimmung von Adsorptionsisothermen.

Einleitung:

Bei der im Laboratorium üblichen Bestimmungsmethode der Adsorptionsisothermen wird dynamisch gearbeitet. Diese Arbeitsweise bewährt sich sehr gut bei Dämpfen, d.h. also Stoffen, deren Siedetemperatur oder zumindest kritische Temperatur über Zimmertemperatur liegt. Zur Aufnahme von Gasisothermen, wo mit geringen Beladungshöhen gerechnet werden mussen und wo die zu adsorbierenden Gase ein niedriges Molekulargewicht besitzen, eignet sich die statische Arbeitsweise besser. Zur Untersuchung der Adsorptionsleistung von Elementkohlen wurde daher eine Apparatur verwendet, die nachfolgend beschrieben wird.

Beschreibung der Apparatur und der Methode:

a) Arbeitsprinzip:

Auf getrocknete Aktivkohle, die durch Abpumpen bei höherer Temperatur (100°) von Luft und Restfeuchtigkeit befreit worden ist, wird aus einem Vorratsbehälter, der das zu adsorbierende Gas enthält, das Gas gegeben, bis sich über dem Adsorbens ein bestimmter gewünschter Gleichgewichtsdruck einstellt. Aus der Druckabnahme des Vorratsbehälters, dessen Volumen bekannt ist, kann die dem Gleichgewichtsdruck entsprechende von der Kohle adsorbierte Gasmenge berechnet werden.

b) Apparatur:

Diese bestand, wie anliegende Skizze zeigt, aus einer Reihe von Gasbehältern I, II, III, deren Inhalt durch Auswiegen mit Wasser bestimmt worden war. Über die Hähne H1, H2 und H3 waren sie an die Hauptleitung angeschlossen. Diese stand mit den beiden Manometern M1 und M2 in Verbindung. Weiter war an die Hauptleitung die Zuleitung zu einem U-förmig ausgebildeten Adsorptionsrohr mit den Hähnen H4 und H5 angeschlossen, welche zur Aufnahme der zu untersuchenden Kohle diente. Durch Hahn H7 konnte die Apparatur leergepumpt werden. Durch Hahn H6 wurde das zu adsorbierende Gas in die Vorratsbehälter I, II und III eingeführt. Hahn H8 ist ein Dreivegehahn, mit dessen Hilfe einmal der Apparaturteil links vom Manometer mit diesem zur Druckmessung in Verbindung gesetzt werden kann und der Teil rechts davon für sich selbst.

Die Hähne H9 und H10 sind für den Zweck vorgesehen, dass ein Mischgas durch eine Wälzpumpe im Kreislauf über die Kohle geführt werden kann. Dies würde sich im Gasbehälter III befinden und kann durch Zusammenmischen von zwei Komponenten, die sich getrennt an Behälter I und II befinden, im bestimmten Mengenverhältnis hergestellt werden.

Durch Eintauchen des U-Rohres in ein in einem Dewar-Gefäß befindliches Temperaturbad kann die gewünschte Adsorptionstemperatur hergestellt werden.

c) Ausführung einer Adsorptionsmessung:

Zu Beginn eines Versuches wird die Apparatur völlig luftleer gepumpt einschliesslich des Kohlerohrs. Hierauf wird letzteres in ein ca. 90° heisses Bad eingetaucht, um die schwer desorbierbare Luft zu entfernen. Nachdem während eines 10 min langen Pumpens ein Druck von weniger als 1 mm Hg erhalten wurde, werden die Hähne H4 und H5 geschlossen. Sodann wird ein oder mehrere Gasbehälter mit dem zu adsorbierenden Gas gefüllt und die Füllung zwecks Spülung der Apparatur nochmals abgepumpt. Hierauf wird bis auf Atmosphärendruck gefüllt.

Vor Beginn einer Adsorption wird die gesamte Apparatur, mit Ausnahme des Kohlerohrs, durch Öffnen des Hahns H1 (evtl. auch H2 und H3, je nachdem, ob die Behälter I und III auch gefüllt wurden) und Einstellung des Dreiweghahns auf alle drei Leitungen auf gleichen Gasdruck gebracht und dieser Druck registriert. Nach Schliessen der Hähne zu den Gasbehältern werden die Leitungen gasleer gepumpt. Die in den Behältern befindliche Gasmenge ist nunmehr bekannt und kann auf Normaldruck umgerechnet werden.

Das Kohlerohr wird in das Temperaturbad eingetaucht und nach Ausgleich der Temperatur kann mit den Adsorptionsmessungen begonnen werden.

Nunmehr wird Hahn 4 des Kohlerohrs geöffnet und durch vorsichtiges Öffnen des jeweiligen Gasbehälterhahns Gas zur Adsorption gegeben, bis der gewünschte Druck erreicht ist, worauf der Behälterhahn wieder geschlossen wird. Anschliessend wird Dreiweghahn H8 auf das Kohlerohr umgeschaltet und der Gleichgewichtsdruck über der Kohle mit Manometer M2 bestimmt und die Grösse des Manometertotvolumens, gemessen von der oberen Marke m, mit aufgezeichnet.

Dann wird Dreiweghahn H8 auf den links vom Manometer befindlichen Apparaturteil umgeschaltet zur Messung des nach der Gasentnahme in dem Vorratsbehälter verbliebenen Gasdruckes, wozu nach dem Umschalten von H8 der Behälterhahn geöffnet wird. Der Gasdruck und das Totvolumen im Manometer werden wieder registriert. Aus den so durchgeführten Druck- und Totvolumenablesungen kann die adsorbierte Gasmenge berechnet werden.

d) Berechnungsbeispiel:

1) Gasdosierung: Angeschlossene Tabelle erläutert ein Beispiel. Spalte 4 enthält den Druck, der zu Beginn des Versuchs in dem Gasvorratsbehälter herrschte, Spalte 5 das Volumen des Gasbehälters + Leitung zum Manometer bis zur Marke m, von welcher ab das Totvolumen des Manometers gemessen wird. Dies ist in Spalte 6 verzeichnet. Spalte 7 enthält die Summe aus den beiden Volumina, Spalte 8 das auf Normaldruck und Messtemperatur umgerechnete Gasvolumen.

2) Adsorption: Spalte 9 enthält die Adsorptionstemperatur, Spalte 10 den Gleichgewichtsdruck, Spalte 11 den auf Vol.% Gas von Normaldruck

umgerechneten Gleichgewichtsdruck, Spalte 12 das nicht mit Kohle gefüllte Totvolumen, das bei allen Versuchen konstant ist, Spalte 13 das Manometertotvolumen, Spalte 14 das gesamte Totvolumen, Spalte 15 dasselbe, auf Normaldruck und Messtemperatur umgerechnete Volumen, Spalte 16 die Differenz von aus dem Vorratsbehälter entnommenen Gasvolumens und dem Totvolumen.

3) Beladungshöhe: In Spalte 17 ist diese Differenz auf  $0^\circ$ , d.h.  $\text{nom}^3$  umgerechnet. Das ist also die von der in dem Kohlerohr befindlichen Gleichgewichtsdruck aufgenommene Gasmenge unter normalen Bedingungen. In den folgenden Spalten 18-21 ist die Beladung auf verschiedene Weisen ausgedrückt.

In dem in der Tabelle befindlichen Beispiel stand der Gasbehälter (Inhalt bis zum Hahn  $1096,5 \text{ cm}^3$ ) zu Versuchsbeginn unter einem Druck von  $686 \text{ mm Hg}$ . Nach Entnahme einer bestimmten Gasmenge zur Adsorption betrug der Druck noch  $363,1 \text{ mm}$ , wobei ein Manometertotvolumen von  $10,9 \text{ cm}^3$  gemessen wurde (der Manometertotraum wurde vorher durch Ausmessen durch aquidistante Teilstriche eingeteilt, sodass sich das Totvolumen direkt ablesen lässt). Das gesamte Volumen von Birne, Leitung + Manometer betrug dann  $1144,9 \text{ cm}^3$  und die darin befindliche, auf  $760 \text{ mm}$  umgerechnete Gasmenge  $548 \text{ cm}^3$ , sodass die Differenz von  $440 \text{ cm}^3$  entnommen wurde.

Nach der Adsorption herrschte über der Kohle ein Druck von  $30,5 \text{ mm Hg}$ , was einer Volumenkonzentration von  $4\%$  entsprach. Das gesamte Totvolumen einschließlich Manometertotvolumen betrug  $54,2 \text{ cm}^3$  unter  $30,5 \text{ mm Hg}$  ( $46,6 + 7,6$ ), was  $2,1 \text{ cm}^3$  von  $760 \text{ mm Hg}$  gleichkommt, sodass insgesamt von der Kohle  $437,9 \text{ cm}^3$  ( $= 407 \text{ cm}^3$  von  $0^\circ$  und  $760 \text{ mm Hg}$ ) adsorbiert wurden.

#### 4) Vergleich der dynamischen und statischen Arbeitsweise:

Der Vergleich der Adsorptionsisothermen, die an SK-Kohle mit Äthylen mit der statischen und dynamischen Arbeitsweise erhalten wurden, ergab beträchtliche Unterschiede (bis zu  $1\%$  abs.; s. anl. Kurvenblatt). Die dynamisch erhaltenen Werte lagen wesentlich höher als die statisch gefundenen. Dies rührt daher, dass bei beiden Methoden Fehler entstehen können. Bei der dynamischen Methode findet bis zur Erreichung des Gleichgewichts auf der Kohle eine Anreicherung der in dem Gas befindlichen schwerer siedenden Verunreinigungen, beispielsweise  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffen, statt. Bei der statischen Methode machen sich umgekehrt gerade die leichter siedenden Verunreinigungen störend bemerkbar, dadurch, dass nach Einstellen des Gleichgewichts die leichter siedenden Anteile, die weniger bevorzugt adsorbiert werden, im Gasraum verbleiben und dadurch ein zu hoher Gleichgewichtsdruck gemessen wird.

Durch Reinigen des Äthylens konnte die statisch bestimmte Adsorptionsisotherme nach höheren Beladungen gebracht werden, sie lag aber noch tiefer als die dynamisch bestimmte. Die Reinigung wurde in der Weise vorgenommen, dass in einem längeren Adsorptionsrohr mit hoher Kohleschicht die Kohle mit Äthylen überbeladen wurde, sodass die

000082

- 4 -

leichtsiedenden Anteile verdrängt waren. Durch Anheizen des Rohres von der Gaseintrittsseite konnte das Aethylen frei von höher siedenden Anteilen in die Gasvorratsbehälter der Adsorptionsapparatur hineinsorbiert werden. Wenn nach genügendem Überbeladen der Kohle die Desorptionsfraktion genügend klein gehalten wird, wird auf diese Weise ein völlig reines Gas erhalten, wie eine Analyse des Gases mit Silbersulfat-Schwefelsäure zeigte.

Dr. Bratzler.

Anlagen.

Frankfurt/Main, 20.5.40.  
Dr. Br/Li.

Verteilung:

L.W. (2)

Dr. Br.

Lev.

Labor. (2)

Res. (5)

000083

Tabelle.

Datum	Kohle	GASDOSIERUNG						
		Zim. Temp. ta	mm Hg	Volumen				
				Birne+ Leitzg.	Mano- meter	gesamt	Vo 760 mm	
1	2	3	4	5	6	7	8	
29.4.	B.3185 SK-Kohle 11,83 g	20°	686	1096,5	--	--	1144,9	988
		"	363,1	1134	10,9			<u>548</u> 440

ADSORPTION								
Temp. °C	mm Hg	Vol. %	nicht mit Kohle ge- füllte Teile	Mano- meter	in cm <sup>3</sup>			Vo-Vt
					gesamt	Vt 760 mm		
9	10	11	12	13	14	15	16	
0	30,5	4	46,6	7,6	54,2	2,1	437,9	

BELADUNGSHÖHE				
$\frac{(V_o - V_t) \cdot 273}{273 + t_a}$ = Nm <sup>3</sup> s.d.S.	Nm <sup>3</sup> Gas pro g Kohle		As	Vs
	cm <sup>3</sup> Kohle	cm <sup>3</sup> Kohle	in Gew.%	
17	18	19	20	21
407	34,4	14,7	4,30	1,84