

Copy 1

Report No. 40

GERMAN OIL REFINERIES

Out of Brosig

REC'D. FEB 14 1946  
TIIC L.F. & L. S-C.

JOINT INTELLIGENCE OBJECTIVES AGENCY  
WASHINGTON, D. C.

REPORT ON

GERMAN OIL REFINERIES

(SYNTHETIC OIL PLANTS)

(MINERAL OIL REFINERIES)

(Ost, Roland &  
Brosig, H.)

CIOS SECTION

INTELLIGENCE DIVISION

OFFICE, CHIEF ENGINEER, USFET

AFO 887

[1945]

98 p. illus., ftd. diagr.

CIOS SECTION  
Intelligence Division  
OCE, TSFET(Rear)  
-APO 887

Report No. SI  
11 Oct. 1945

REPORT ON GERMAN OIL REFINERIES

1. SCOPE

(a) Synthetic Oil Plants:

1. Hydrierwerk, Scholven-Buer
2. Edeleanu, G.m.b.H., Berlin

(b) Mineral Oil Refineries:

1. Dea-Nova Refinery, Ebensee, Austria
2. Deutsche Vacuum Oil Company, Bremen
3. Deutsche-Amerikanische Petroleum, Gesellschaft, Berlin
4. Julius Pintsch, Berlin

2. INTERESTED AGENCIES

- (a) Office, Chief of Engineers, Washington, D. C.
- (b) The Engineer Board, Fort Belvoir, Virginia

3. TARGETS VISITED AND PERSONNEL INTERROGATED

(a) Synthetic Oil Plants:

1. Hydrierwerk, Scholven-Buer Synthetic Oil Works; personnel interrogated, Works Chemist

2. Edeleanu, G.m.b.H., Berlin; personnel interrogated, Dr. G. Engelbrecht, Dr. H. Lichti and Manager A. Bollhorn

(b) Mineral Oil Refineries:

1. Dea-Nova Refinery, Ebensee, Austria; Dr. Fritz Staiger, Technical Manager; Erik Greiser, Commercial Manager; and Herman Scrbinski, Chief Engineer.

2. Deutsche Vacuum Oil Company, Bremen; interrogated German Plant Engineer.

3. Deutsche-Amerikanische Petroleum, Gesellschaft, Berlin; Herr Haensohn.

4. Julius Pintsch, Berlin; personnel interrogated:  
Dr. W. Kehse and Herr E. Kobelt.

4. NAMES OF INVESTIGATORS

(a) Mr. Roland E. Ost, Tech. Rep. CIGS Section, Int Div, OCE

(b) Lt. H. Brosig, CE, Interpreter, " " " " "

5. RESULTS OF INVESTIGATION

(a) Synthetic Oil Plants:

1. Hydrierwerk, Scholven-Buer

The Plant was highly concentrated, i.e. built up in the air and had been completely knocked out by bombing. Precautions had been taken against bombing such as building concrete bunkers on the operating floors for the operators and building fragmentation walls around the storage tanks. The fragmentation walls were of brick three courses thick. The operators square or rectangular bunkers were usually located on the first floor and remained intact. The high pear or pointed bullet shaped bunkers built at grade level remained intact, although they had been surface splintered by bombs. Large precast circular arch segments over air compressors and equipment had been broken in by bombing. The fragmentation walls around the tanks had been broken out from the inside by bomb hits. Apparently every tank had received individual attention with a bomb. The German Chemist, who acted as guide, stated that the tanks made a hot fire.

The main hydrogenation unit consisted of six batteries which contained two units each, i.e., two furnaces, two bubble towers, etc. The "steinkohlen" is first pulverized and then mixed into a paste or slurry with heavy oil. The paste or slurry has a catalyst added and is then pumped through a cracking or reaction coil under 300 atmospheres pressure. Only .06% catalyst is added and the catalyst which is a Wolfram compound is not poisoned by sulphur. Since a very small quantity of catalyst is used, recovery is not economically feasible. A heavy duplex direct-acting steam pump is used to force the slurry through the furnace coils. The furnaces used are of the vertical type with side openings for cross flow. Tubes are approximately 5 in. I.D. and have fillet welded fins 10 in. x 10 in. x 5/32 in. on 1/2 inch centers. Tubes were approximately 5/8 in. thick, and 50 Ft. long. Tubes were clustered in groups of six in the furnace and had hairpin return bends welded on the bottom. One of the pairs of tubes had a paralleloiped billet with blind flange welded on, for a return at the bottom. The control room was located adjacent to an overhead pipe gallery and apparently had a minimum of instrumentation and remote controls. Control seemed to be by means of direct hand-operated valves. Oils from the catalytic process are separated from the water of the reaction in a heavy inclined vessel, and the oils are subsequently fractionated into light, medium, and heavy grades. Part

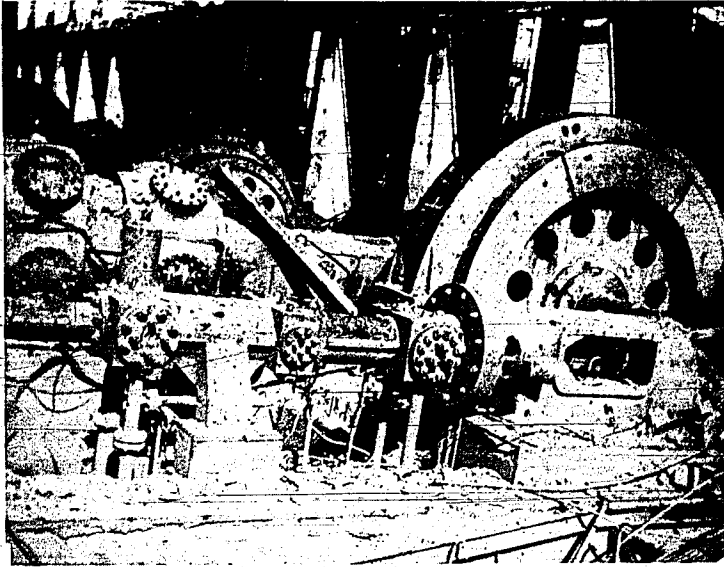
of the heavy oils are used for making additional slurry, and the balance of the oils are processed through a second catalytic stage for further hydrogenation. Three stage, vertically split, centrifugal pumps are widely used for reflux service. Ash and solids are separated from the oil by centrifuges. The residue is further processed by feeding it through an externally fired rotary ball mill. Vapors are driven off from the residue and collected for further processing. Butane is dehydrogenated to butene in this plant and the hydrogen is compressed for use in the plant process. A bead catalyst is used and recirculation is employed in the process. A special feed apparatus is built on the bottom of the cluster of tubes for recirculating catalyst. The German Chemist stated that they also made alkylates in the butane plant. A fractionating tower 150 ft. high with closely spaced bubble trays was visible for separating iso-butane from normal butane. The hydrogen compressors were of the two stage type, electrically driven by large synchronous motors, of 2200 KW power and 123 RPM speed. Photograph No. 1, mounted on the following page, shows the hydrogen compressors which had been destroyed by bombing notwithstanding the fact that they were housed in a reinforced concrete building. It should be noted that none of the gases from the plant were wasted. Propane is compressed into bottles for truck use and the heavier gases are processed into liquid fuels. The plant produces a variety of products including ammonia, phenols, sulphur, motor fuel, alkylates, aviation petrol, and diesel fuel.

Features of the plant are the non-poisoning by sulphur properties of the catalyst, and the rotary, ball mill kilns for extracting vapors from residue. The features of the furnaces are the relatively large finned tubes with welded return bends, and cross flow of the gases of combustion.

The production of the plant was given at 100,000 to 120,000 bbls./mo. converted from the metric system.

The Rotary Residue Kiln is 7 ft. 6½ in. diam. by 38 ft. long. Kiln is tire and rim supported on both ends. Kiln has counterweighted, water cooled stuffing boxes with packing about 1 in. square. Outlet of residue from kilns is by means of paddle blades cast in the end section. Outlet throat is 2 ft. 5½ in. inside diam. Draft on outer furnace chamber is induced by a blower discharging through approximately a 12 in. pipe. Residue drops through a liquid seal and is picked up by a scraper conveyor which loads dump cars. Inlet is through a large welded pipe. Photograph No. 2, on following page, was taken from the discharge end of the kiln and shows the blower in the foreground.

(See Photographs on Page 4)



Photograph 1 Hydrogen Compressor



Photograph 2 Rotary Residue Kiln

## 2. Edeleanu, Berlin

The Edeleanu, Berlin site was investigated for the purpose of obtaining latest developments in the use of selective solvents for refining lube oil distillates and for inspecting the research and control laboratory.

The Edeleanu laboratory at Berlin, Templehof, 9-12 Bergholz St. was inspected on 3 September 1945. The laboratory is 75% bombed out and looted. The barrel sized development laboratory is entirely destroyed, whereas the building is intact for the bench and glass ware laboratory and office, but most of the equipment has been looted. The organization is practically out of action; however, the scientific personnel stay around and apparently draw in scientific personnel from the outside for want of a better place to go. Descriptive literature was obtained on the Edeleanu process and forms a part of this report. The articles are as follows:

- APPENDIX A : "Production of Lube Oils according to the Edeleanu Process"  
Dr. P. Jodeck, 1945
- APPENDIX B "The Edeleanu - G.m.b.H., Berlin-Schöneberg" - Dr.  
P. Jodeck, 1945
- APPENDIX C "On the Edeleanu Process" - Book of Defize, 1938
- APPENDIX D "The Refining Process with Liquid Sulphur Dioxide" -  
Dr. L. Edeleanu, 1932
- APPENDIX E "Technik und Oekonomic des Edeleanu - Verfahrens zur  
Raffination von Mineralo"len" - Von G. Cattaneo -  
Hilversum (Holland), 1928
- APPENDIX F "Die Raffination Des Erdöls Mit Verflüssigter Schwefliger  
Säure" - Edeleanu, 1923
- APPENDIX G "Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und  
Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln" - Ernst Terres,  
1942

The following articles were also obtained and are on file in the Office, Chief of Engineers but are not reproduced in this report:

- "Action of SO<sub>2</sub> on Mineral Oils" - Arch L. Foster, 1931
- "High-Octane-Number Blending Stocks Produced by Solvent  
Extraction" - Saegbarth, Broggin and Steffen, 1937
- "Thermal Processes in Petroleum Refining" - Rudolph Flank,  
1928

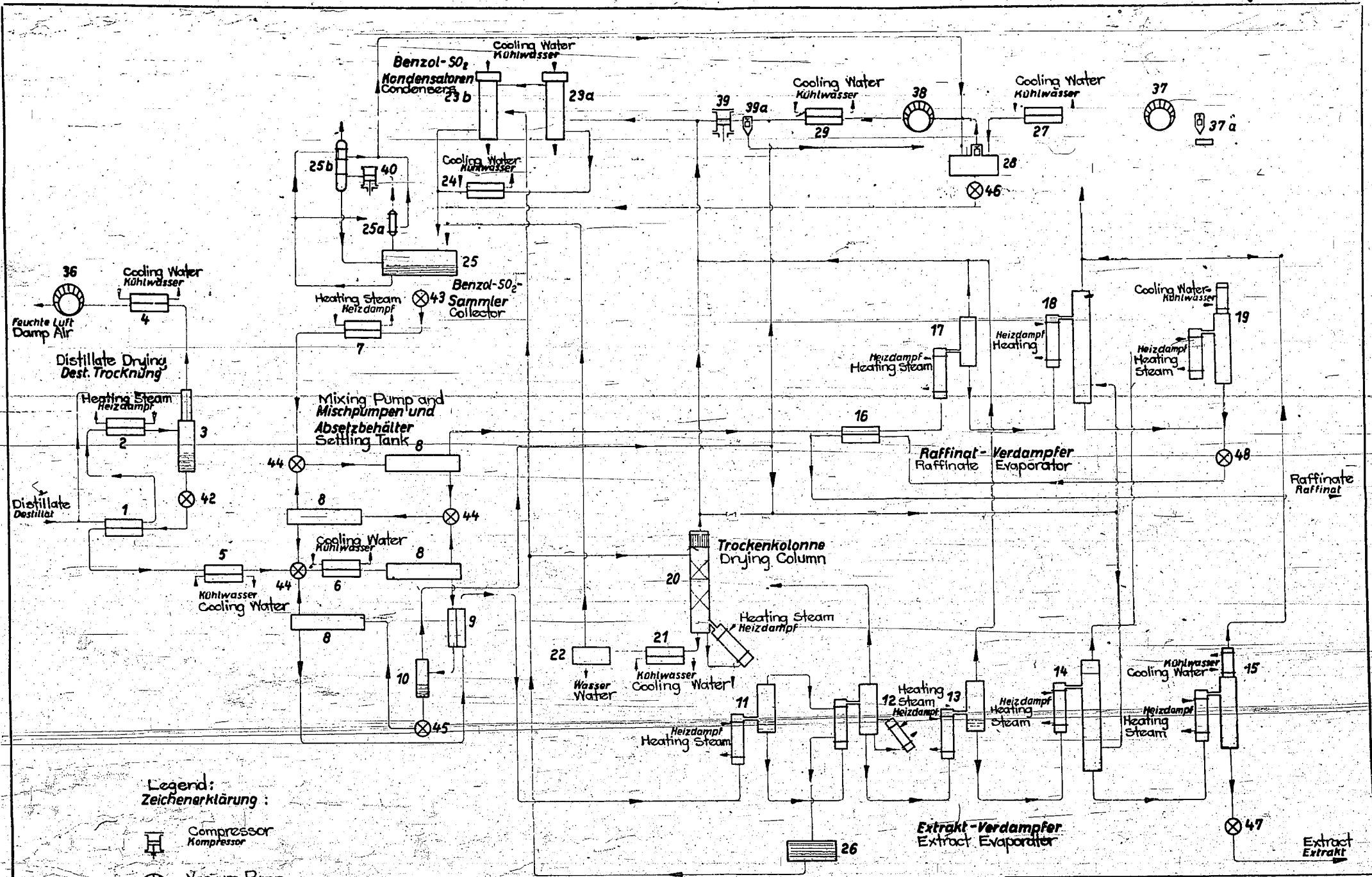
The basic Edeleanu process is used for removing un-saturates and Sulphur from Lube Oil Distillates. Its operation can be seen on Drawing No. 30-1068. The lower left quadrant of the Drawing shows the Distillate Drying, mixing, and Settling sections. The lower right quadrant shows the Extract Drying, and multi-stage Extract Evaporator section. The upper right quadrant shows the Raffinate Evaporator section. The upper left quadrant shows the Benzol-SO<sub>2</sub> compression, cooling, and condensation section.

Drawing No. 30-11000 shows the deparafination of lube oil distillates with Dichlorethane-Methylene Chloride selective solvent. The left hand side of the Drawing shows the Refrigeration cycle, distillate drying system, Dichlorethane-Methylene Chloride cooling and mixing system, and Filtration system. The lower right quadrant shows the evaporation system for removing the Dichlorethane-Methylenchloride from the parafin. The center right section of the drawing shows the evaporation system for recovering the Dichlorethane-Methylenechloride from the filtrate. The upper right section of the drawing shows Dichlorethane-Methylenechloride compression and condensation system. This dewaxing system is said to be the company's latest development.




Drawing No. 20-1015 shows a combination process for dewaxing and solvent treating lube oil distillates. The lower left hand quadrant shows the conventional Edeleanu Distillate drying, mixing, and settling system. The lower right section of the Drawing shows the recovery system for separating the Benzol-SO<sub>2</sub> from the Extract. The center right section shows the Evaporation and Separation system for recovering the Benzol-SO<sub>2</sub> from the Raffinate. The upper right section shows the evaporation system for recovering the Benzol-SO<sub>2</sub> from the wax. The center section of the Drawing shows the Benzol and SO<sub>2</sub> buffer tanks. The upper left quadrant shows a conventional chilling and dewaxing plant with drum filters.

Photographs 3, 4, 5 and 6 mounted on pages 7 and 8 show the Edeleanu barrel sized pilot plant laboratory which had been thoroughly unroofed by bombing.





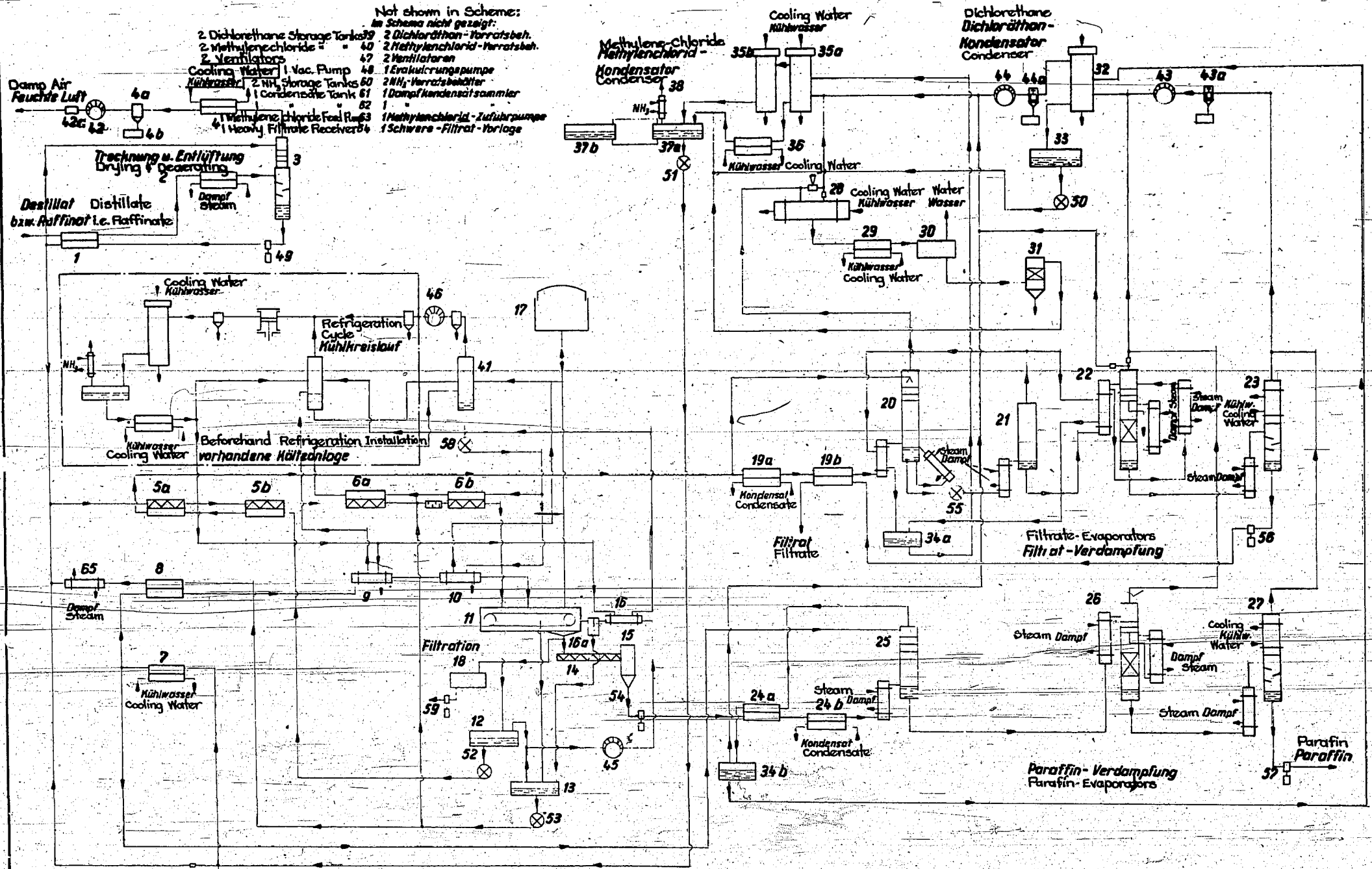
Legend:  
Zeichenerklärung:

-  Compressor  
Kompressor
-  Vacuum Pump  
Vakuum-Pumpe
-  Liquid Pump  
Flüssigkeits-Pumpe

**Original**

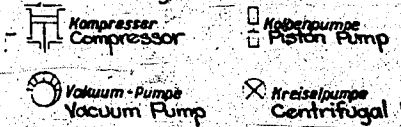
Projekt 389 A

	Tag	Name	Edeleanu-Gesellschaft m. b. H. Berlin
Entworfen	21.12.42	Für	
Gezeichnet	21.12.42		
Geprüft	21.12.42		
Maßstab			
Schema of an Edeleanu Installation zur Extraktion von Schmieröl mit Benzol-SO <sub>2</sub> with Benzol-SO <sub>2</sub>			<b>30-1068</b>



Not shown in Scheme:  
 im Schema nicht gezeigt:  
 2 Dichloroethane Storage Tanks 2 Dichloroethan-Vorratsbeh.  
 2 Methylene Chloride 2 Methylenchlorid-Vorratsbeh.  
 2 Ventilators 2 Ventilatoren  
 1 Vac. Pump 1 Evakuierungspumpe  
 2 NH<sub>3</sub> Storage Tanks 2 NH<sub>3</sub>-Vorratsbehälter  
 1 Condensate Tank 1 Dampf-Kondensatsammler  
 1 Heavy Filtrate Receiver 1 Schwere-Filtrat-Vorlage

Zeichenerklärung:  
 Legend:



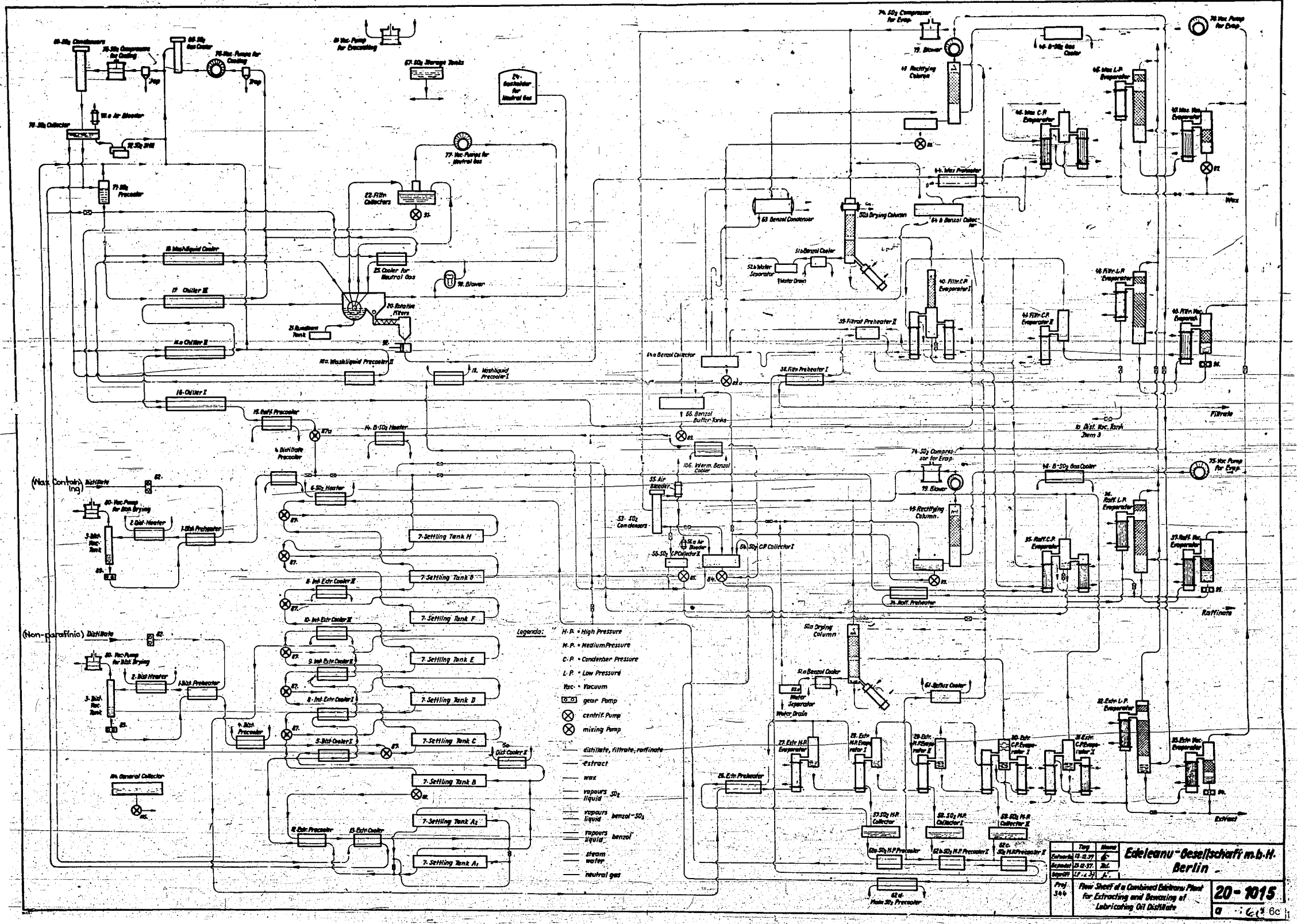
**Büro-Original**

	Tag	Name
Entworfen		
Gezeichnet	14.8.49	St.
Geprüft	14.8.49	St.
Maßstab	Zeichnung einer Installation für Destillation von Leinöl zur Entparaffinierung v. Schmelzöl mit Dichloroethan-Methylenchlorid by means of Burg's Multiple Bandzeilenfilter	

**Edelmann-Gesellschaft m. b. H.**  
Berlin

**30-11000**

393 Trzebinia



- Legenda:**
- H.P. = High Pressure
  - M.P. = Medium Pressure
  - C.P. = Condenser Pressure
  - L.P. = Low Pressure
  - vac. = Vacuum
  - ⊗ = gear Pump
  - ⊗ = centrif. Pump
  - ⊗ = mixing Pump
  - distillate, nitrate, raffinate
  - Extract
  - wax
  - vapours SO<sub>2</sub> liquid
  - vapours benzol-SO<sub>2</sub> liquid
  - vapours benzol
  - steam
  - water
  - neutral gas

Proj. 346	Titel	Edeleanu-Gesellschaft m.b.H. Berlin	
Gezeichnet 13.12.37	Blatt	20-1015	
Geprüft 25.02.37	Blatt	20-1015	
Geplant 17.1.37	Blatt	20-1015	

Four Sheet of a Combined Distillation Plant for Extracting and Devising of Lubricating Oil Distillate

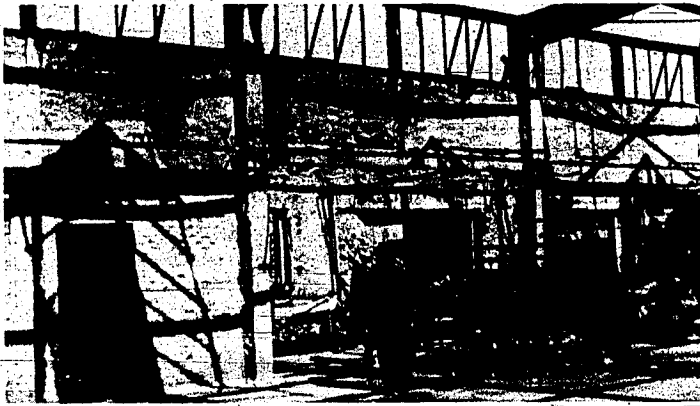


Photo 3 - Edeleanu "Barrel-Size" Laboratory

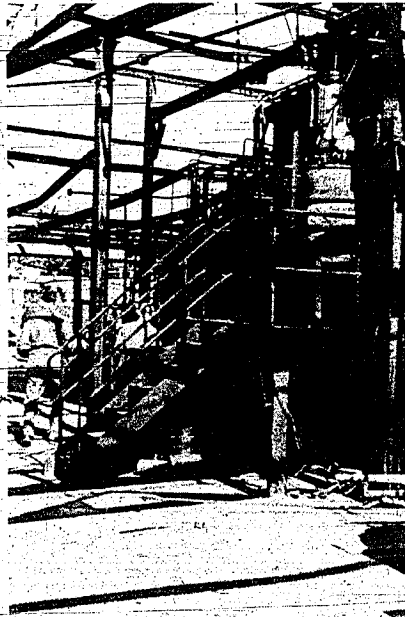


Photo 4 - Edeleanu "Barrel-Size" Laboratory



Photo 5 Edeleanu "Barrel-Size" Laboratory



Photo 6 Edeleanu "Barrel-Size" Laboratory

(b) Mineral Oil Refineries:

1. Dea-Nova Refinery, Ebensee

This refinery was constructed in the Austrian Alps as a bomb-proof installation for the production of lube oils from Vienna crude oil. Photograph No. 7, below, shows the refinery site in the side of the mountain. The site was originally a rock quarrying operation and the motive was to continue giving the appearance of a quarrying operation. The lower part of Photograph 7 indicates the elevation of the operating floor of the tunnels whereas the shelf at the center of the photograph indicates the point where the vacuum tower was suspended from during construction. A black smudge is visible in the right border of the photograph near a shack. This black smudge is smoke emerging from the stack of the topping unit furnace.



Photograph No. 7 - Refinery Site

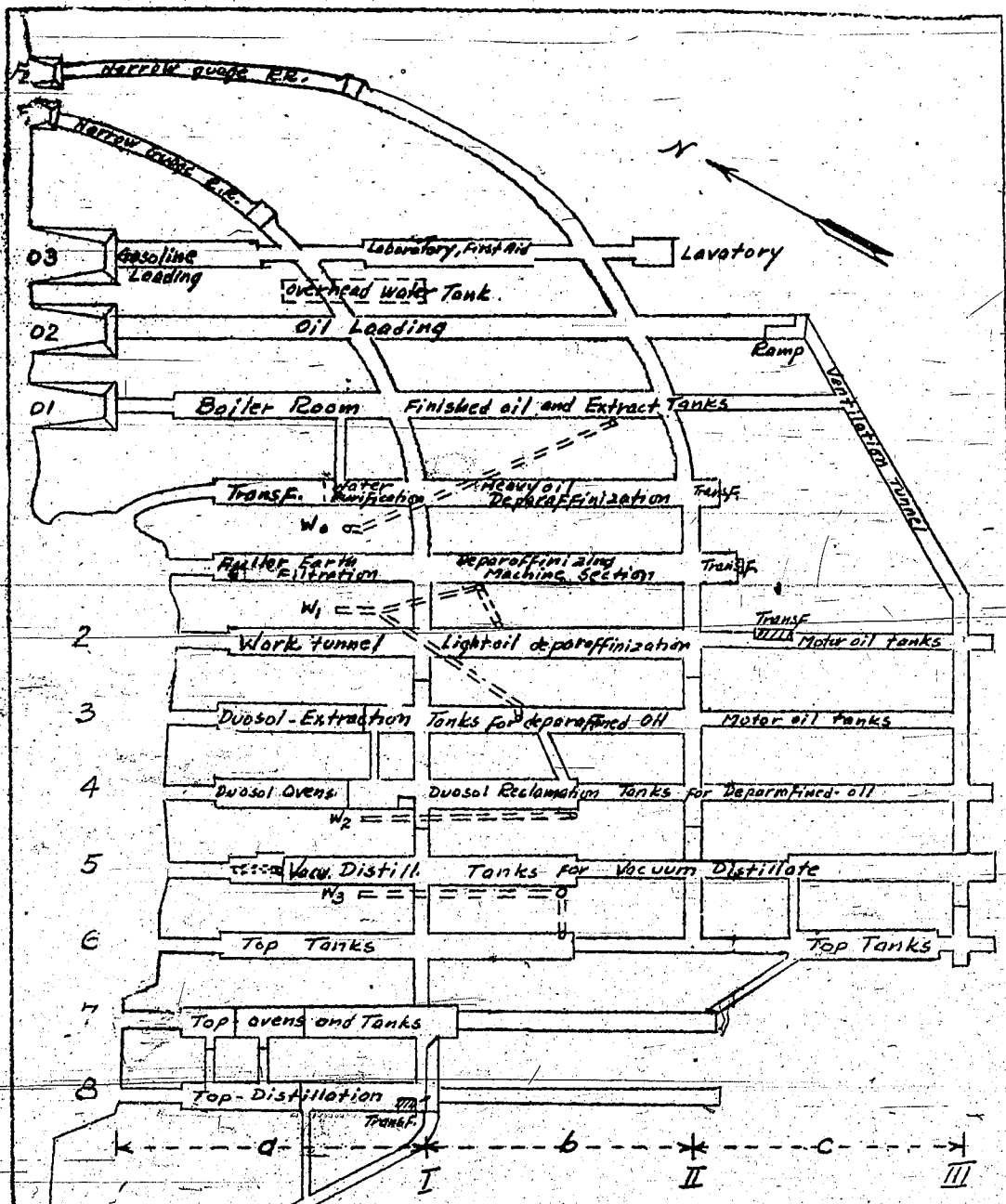
Photograph 8, mounted below, shows the white face of the quarry. From a distance black dots representing portal entrances are perceptible on the face of the quarry at the upper shelf level. These portals serve as natural ventilation outlets.



Photograph No. 8 - Quarry Face Showing Refinery Tunnels.

Drawing No. 11 (Dachs II), herewith, shows the extensive tunneling system. Approximately eleven of the parallel tunnels going into the mountain from the face of quarry were driven. The refinery installation, to date, was made in tunnels 5 to 8 inclusive. A vacuum still was under construction in tunnel 5. The writer paced Tunnel No. 5 and found it to be 1140 feet long.

The topping unit was currently in operation and consisted of 2 sets of 4 furnaces each, together with the auxiliary heat exchangers and fractionation towers. Production is rated at 7 to 10 tons per day from each unit. Drawing 3206b (Heckmann & Langen), inclosed; shows the flow diagram for Topping Units. The flow diagram is conventional and shows a typical small Topping Unit. Two sets of four furnaces each were installed in the Topping Section. One 35-inch diameter stack was installed for each group of four furnaces. It is the opinion of the writer that much valuable underground space is wasted in the use of this design. The furnaces have long radius flanged return bends which require a large furnace volume for a relatively small heating surface. Closed horizontal cylindrical tanks



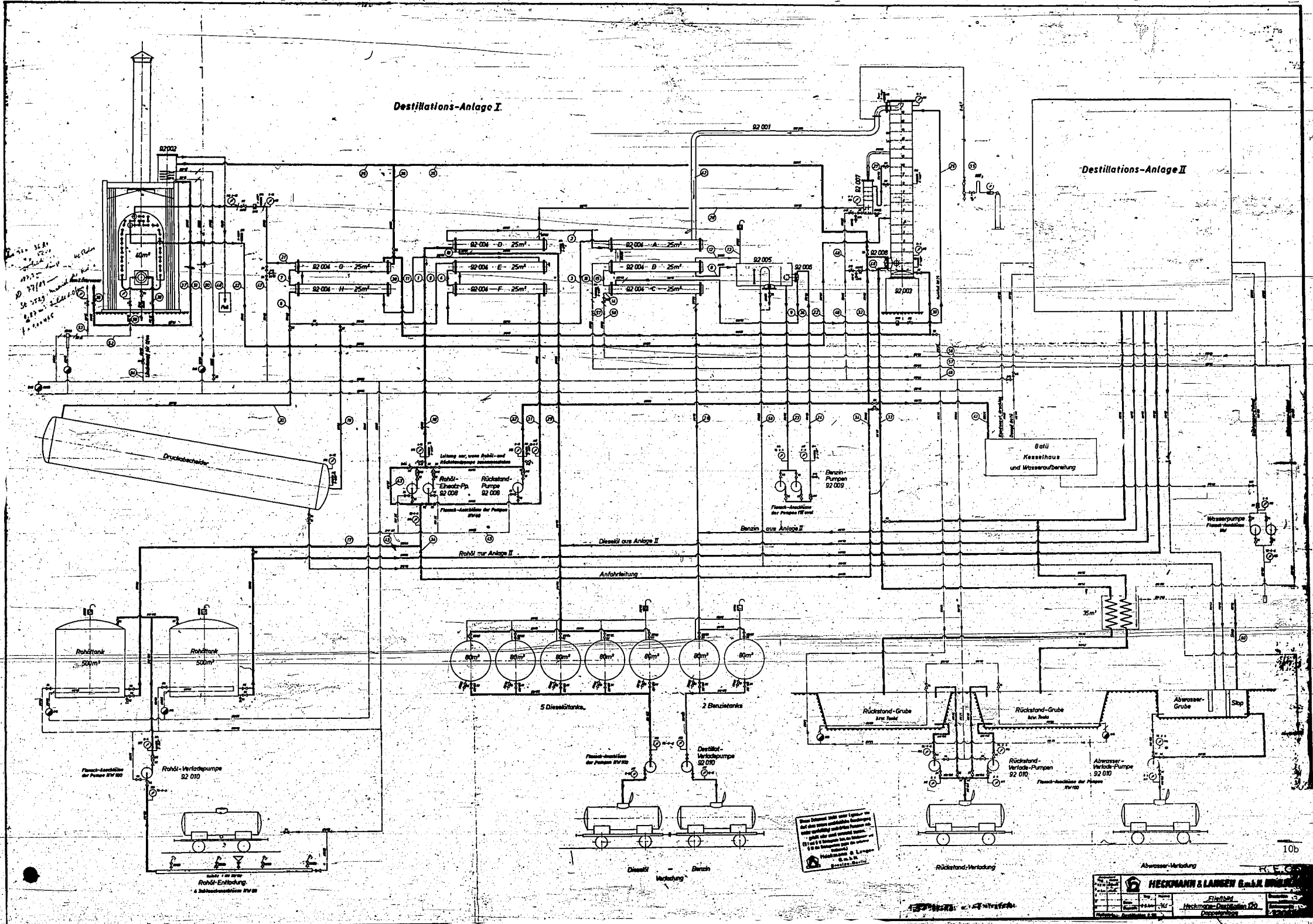
# PLANT LAYOUT-ANLAGE A

	Date	Dachs II	
	9.6.45		
Scale	1:2000	Tunnels Plan View	11
			10a



Destillations-Anlage I.

Destillations-Anlage II



**HECKMANN & LAMM G.m.b.H. DRG**  
 Elektrisch  
 Heckmann-Druckkoll. 120  
 Dargestellt von

are extensively used and much space is wasted around the tanks. Horizontal cylindrical tanks are mounted in two tiers supported by structural steel frames in part of the tunnels. Tanks are covered with glass wool, lagged with 3/16 in. coarse welded reinforcing steel, and plastered over with cement mortar.

Drawing No. 3 (Dachs II), inclosed, shows a plan and section of the topping units which are installed in multiple. The drawing is supposed to be the scale indicated.

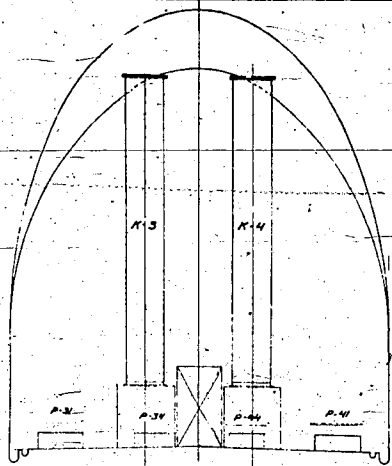
Drawing M1059 (Dachs II/Fabrikationsschema), inclosed, shows a flow diagram of the lube oil plant. It will be noted from the diagram that the DuoSol selective solvent process was contemplated for this installation. The DuoSol process is well known in Germany and in America. At the time this refinery was captured, the lube oil part of the installation was not started. The vacuum fractionation tower only was under way. The upper part of the vacuum fractionation tower was hanging on a hook ready for the base section to be welded on. Vacuum Tower was 11 ft. 5 in. diam. by 24 plates high.

A significant feature of this underground refinery was the ventilation system. Generally each tunnel was ventilated by a couple of blowers. Two blowers for Tunnel No. 7 were driven by motors of 22KW power, 1470 RPM, delta-wye 220-380 volts. Speed of blowers was reduced by V-belt drives from the motors with an estimated speed reduction of 2:1. The topping unit tunnel No. 7 had a forced draft ventilation system only with blowers forcing the air through conventional metal ducts. The system did not function when door openings leading into the tunnels were closed. It was noted that the tunnels, which were built later, had both forced and induced draft vents for ventilation and the atmosphere was much more livable. Tunnel No. 8 had two induced draft fans with motors of 11.5 KW,  $\triangle$  380 V., 24.6 Amp., 1445 RPM and two forced draft fans with similar 11.5 KW motors. The vacuum distillation unit had the best ventilation system which was a forced draft vent at the lower level with a warm air outlet rising vertically around the vacuum tower.

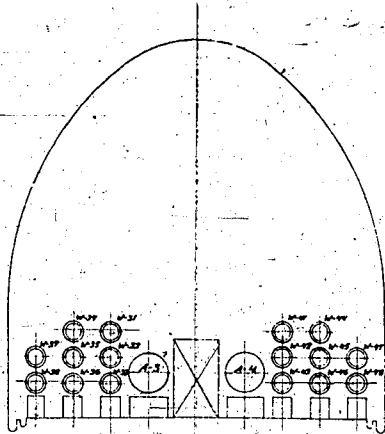
The Boiler House was located in a tunnel south of the Refinery Tunnels and an outside steam line furnished steam to the refinery. This Boiler House was intended to be used ultimately for another neighboring underground installation and is not shown on Drawing No. 11 (Dachs II). Present boiler house contains two Oil Field type boilers rated at 4500 Kg. steam per hour each at 9.75 Kg./cm<sup>2</sup> pressure. Steam flowmeter read 4.25 tons of steam per hour. Boilers were oil fired from the front.

As was customary at most German installations, crude oil was hauled in by tank cars and refined products taken away in the same manner. The overall plan included the railroad siding in the tunnel for handling incoming and outgoing oils.

The tunneling operation has been covered by the underground installations group and details may be obtained from their CIOS report. The tunnels were of varied sizes depending upon location. Furnaces room was 35 ft. wide by 42 ft. long by approxi-



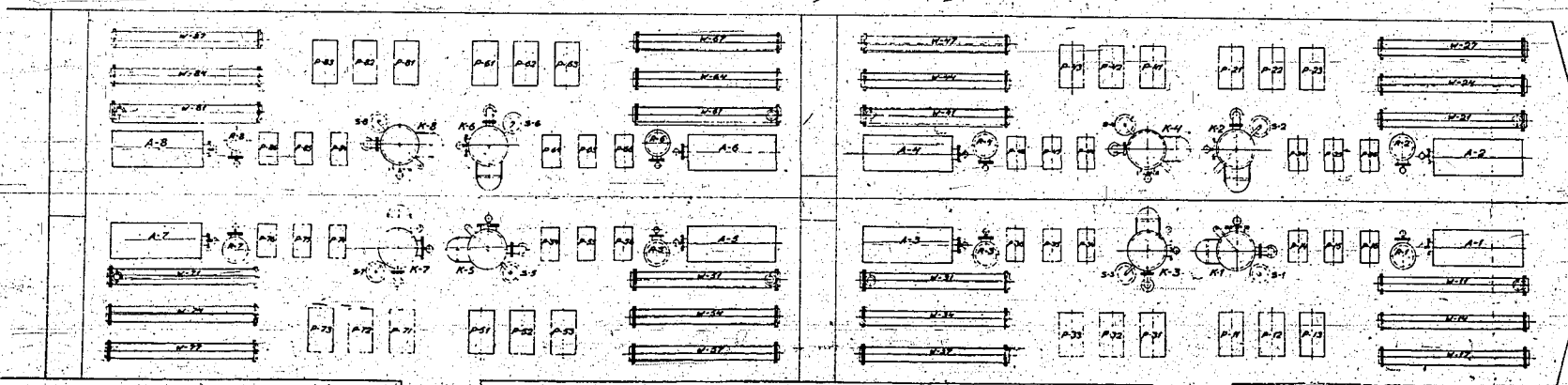
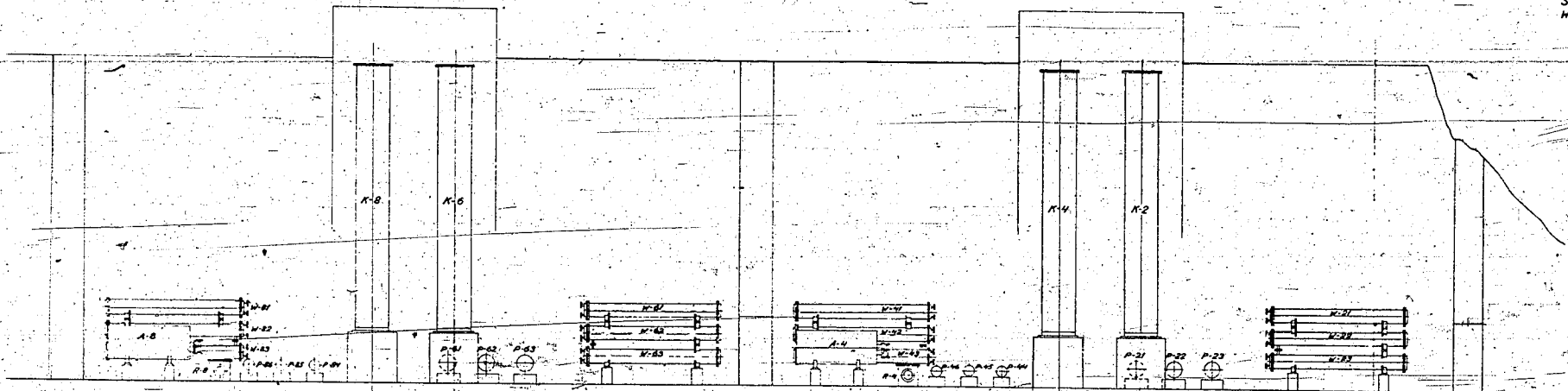
Schnitt C-D



Schnitt A-B

Legende — Kenn-Buchstaben

- A - Schrägschneider Wasser
- K - Kolonne
- P - Pumpe
- R - Radstrahler
- S - Stripper
- M - Mörsermacher



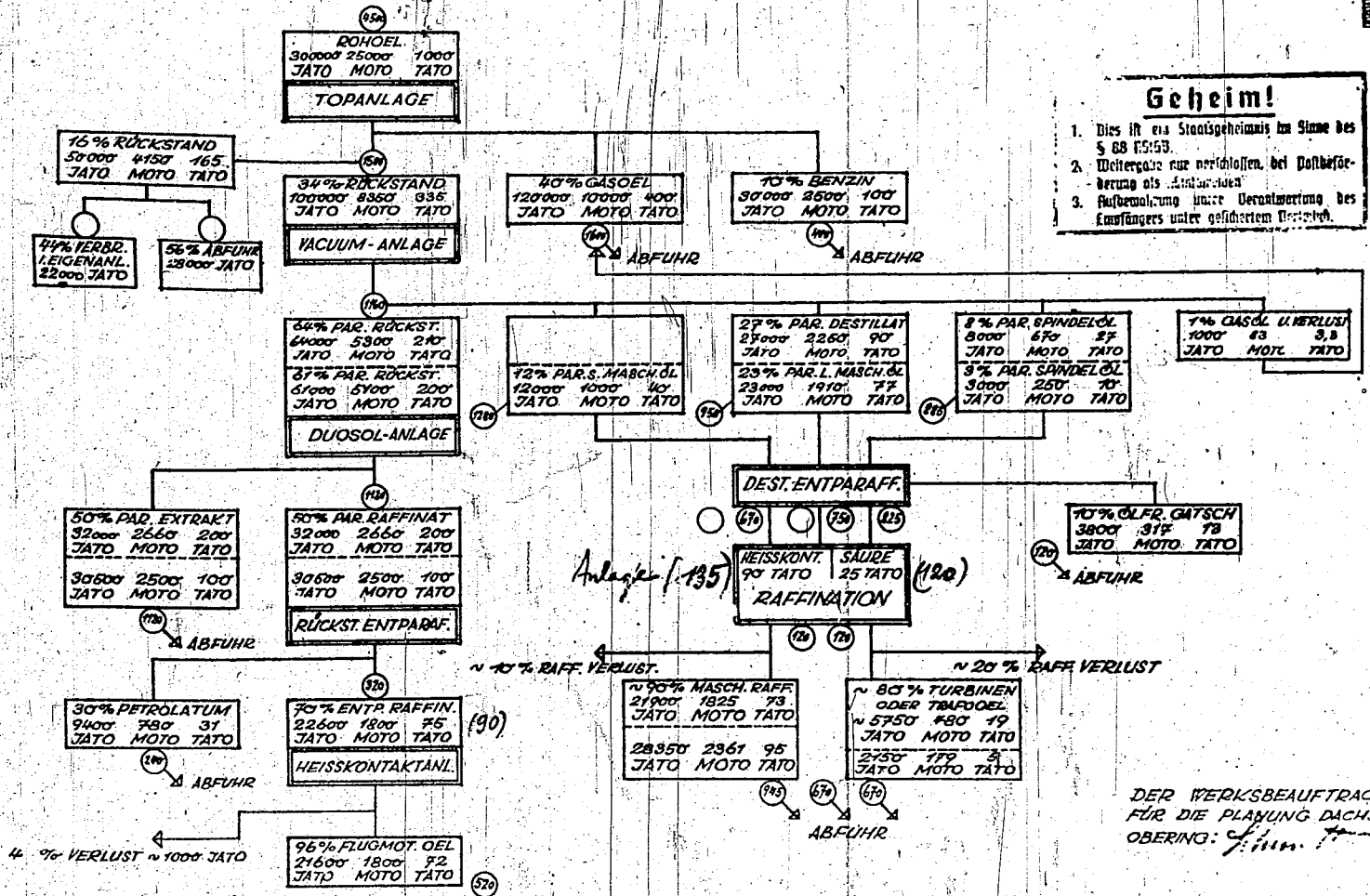
PUMPENLEGENDE:

- 1 Radstrahler
- 2 Rückfluss
- 3 Rückfluss
- 4 Rückfluss
- 5 Benzol
- 6 Sand

DACHS  
 1/50  
 TOPPLAN

**Geheim!**

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 68 StGB.
2. Weitergabe nur nach Erlaubnis der Landesregierung als Amtsinhaber.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geschütztem Verschluss.



DER WERKSBEAUFTRAGTE FÜR DIE PLANUNG DACHS I. OBERING: *Limm...*

DACHS I / FABRIKATIONSSCHEMA  
GEZ. 13.10.44. W.      ZCHNG. NR. M. 1059

mately 40 ft. high. Mouth of tunnel was 20 ft. wide by 12 ft. 6<sup>in.</sup> high. Widest section of the tank tunnel was estimated by pacing to be 40 ft. long and the height was 35 ft. Tunnels in most places were unlined but concrete lining was used where faults and ensuing water occurred.

## 2. Deutche Vacuum Oil Company, Bremen

The Deutche Vacuum Oil Company Plant is located along the water front in Bremen Harbor and it survived the bombing attacks reasonably well. Photograph No. 9, below, shows the Refinery from a distance. Part of the camouflage netting is still up and tanks are obscured. To be sure tanks, a furnace, and a propane pressure vessel were destroyed by Allied action but the refinery was still operating. The enemy had provided the best protection at their command for an industrial enterprise. High fragmentation walls of concrete were provided around critical parts of the plant and earth-filled walls retained by wooden forms were provided around tanks. Most of the refinery was covered over by camouflage netting supported on telegraph poles. In addition, it was reported that the whole harbor area was shrouded with smoke screens whenever an attack was detected.



Photograph No. 9 - Deutche Vacuum Oil Gesellschaft

The refinery boiler house is of modern design and contains "Permutit" feed water treating equipment, three high-pressure boilers, and one 1500 kva TURBO Generator. The boilers operate at 40 atmospheres pressure and 420° "cels". Each boiler normally delivered 15 tons of steam per hour but could be run at 22 tons per hour. Each boiler had the following dimensional characteristics: 320 sq. meters heating surface, 170 sq. meters super heater surface, 10 sq. meters regulating surface, 1071 sq. meters economizer surface, 14.38 sq. meters grate area. Chain grate stokers form the grate area. The boilers furnish steam to a 40:11 atmospheres pressure reduction station, and to a 40:2 atmospheres pressure reduction station and to the steam TURBO Generator.

The steam Turbine normally runs at 5500 rpm and is reduced through a gear box to 1500 rpm for the generator. Generator output is 1500 KVA at 6000 volts.

The topping unit was said to have a capacity of 10,000 tons per month and produced five side streams from a tower 40 meters high. Side streams consisted of gasoline, kerosene, gas oil, spindle oil and bottoms. Bottoms are pumped to the vacuum unit for further stripping. Crude input to the topping unit is first centrifuged to remove salt and water. Five centrifuges of the seven installed are ordinarily required to operate steadily. The vacuum still had been knocked out by bombing and the furnace was being rebuilt. Furnace consisted of roof tubes and principally of convection tubes back of a bridge baffle wall. Preheater channels are cast in the furnace floor for installation of tubes. Products from the vacuum tower, except overhead, were sent to the DuoSol Lube Oil Plant. Charging and reflux pumps were located under the control room which contained the Look Boxes. Steam smothering lines and Minimax XT2 portable fire extinguishers were provided in the pump room. A 6 in high pressure fire line with hydrants served the Still area and portable foam generating carts were stored in sheds ready for quick use. There were nine fire Apparatus houses located throughout the refinery plot. Portable foam generating carts carry two hose reels, a Siamese mixing nozzle, foam powders "A" and "B", and a discharge nozzle. A portable pump trailer carries a 4-cylinder gasoline engine driven pump which can deliver 800 liters per minute at 8 to 10 atmospheres pressure, a 4 in suction hose, and a 3 in discharge hose.

The DuoSol Lube Oil Plant was of more recent design and bore certain American characteristics. The cold oil pump house had overhead steam smothering lines with 2 in. drops for fire protection. Minimax XT-2 extinguishers were hanging on the wall near all doors. The DuoSol hot oil pump house had 2 in. steam drops for fire smothering purposes and Minimax XT-6 and ES 10 extinguishers on the walls. The Oliver filter room has portable Minimax "fueroesch" tetra XT-2 (foam) extinguishers on the walls. The general pump house has 2 in. steam drops for smothering fires and Minimax ES 10 fire extinguishers. DuoSol Plant has furnaces constructed in pairs with a common party wall. Furnaces are fired with pulverized coal and have

an air preheater across the flue gas stream. The tank farm was poorly protected against fire and several tanks had burned down after bombing. Tank No. 207 has a capacity of 470 cubic meters and has 2 in. foam solution lines leading from the dyke to an 8 in. x 6 ft. mixing pipe on the outside of the storage tank. Mixing pipe is separated from the storage tank by a paper or fiber membrane. A drop pipe leads the foam down inside of the storage tank. Tank No. 2 has a capacity of 6000 cubic meters and has two 2 in. lines on each side for foam solutions. All storage tanks have 1½ in. steam lines entering near the top with an overhead check loop. The steam lines are now considered superfluous because a foam system has been installed.

### 3. Deutsche-Amerikanische Petroleum, Gesellschaft, Berlin

The Plant consists of Field Storage Tanks, four special fractionating towers, four agitators, tank car shed and pump-house for shipping facilities. Storage capacity of tanks is 35,000,000 gallons and the distillation capacity is approximately 26,400 gallons per day. Raw gasoline of straight run and synthetic types, gravity 62/63 A.P.I., distillation range about 100°F. to 400°F. is received and cut as follows:

Type	Sp.Gr.	Boiling Range °F.	Used for
(1) Gasoline	:.66 to :.68	96/186	: Glassworks, laboratories, cleaning fine mechanical parts, hygienic articles.
(2) Gasoline	:.695 to :.710	140/205	: To extract vegetable & animal oils. Solvent for cements, waxes, varnishes.
(3) Lamp Gasoline	:.700 to :.720	140/284	: For miners lamps, blow torches, switch lamps.
(4) Solvent	:740 to :750	210/284	: Dry cleaning solvent, paint and varnish solvent.
(5) Naphthene	:.755 to :.790	234/395	: Substitute for turpentine. Dryer for varnish and paints. Roofing paper solvent, shoe polish, floor wax.

The distillation process for making solvents and extraction fluids is carried out as follows: Butanes are first distilled off by two 12 in. diameter fractionating towers packed with Raschig rings.

Towers have a transverse cylindrical accumulator at their bases for steam coils, also open steam. After being stripped of Butane, the gasoline is distilled in two 48 in. diameter bubble towers containing 32 plates each. Towers do not have manheads for the individual trays and the trays cannot be more than a foot apart. Excess light ends from the 48 in. towers are absorbed in gasoline which has been chilled to approximately 14°F. by an ammonia brine refrigeration

system. The brine is circulated directly into the gasoline tank and the gasoline is dispersed up through the brine. A 15 H.P. compressor and a 7.5 H.P. blower are required for this service. After distilling the fractions can be treated in two 6600 gal. or one 10,600 gal. agitator. The 6600 gal. agitators are built with a vertical agitator above a horizontal agitator, for treatment first with acid, then caustic. Both types of agitators have mechanically driven paddles for mixing the chemicals. Distillation is essentially a batch operation, manually controlled, taking 9,250 gals. at a batch. Closed steam coils are used for heating during the distillation of the lighter ends, and open steam is used for heating the heavy ends.

Loading for shipment is done by direct acting steam pumps located in one side of the tank car shed. Exhaust is to the atmosphere. Steam is supplied by three horizontal marine type boilers operating at 10 atmospheres pressure. Switching of tank cars to the railroad station is done by using a yard locomotive as an accumulator carrying reserve steam from the marine type boilers.

The plant has a piped powder foam fire fighting system operated from three control stations. A single powder foam is used and one 4-inch pipe is led to each storage tank. Pipe has a siphon goose-neck at the top to minimize overflow, condensation or backflow.

All field tanks are inclosed close together inside one dike around the farm, which makes a poor fire risk.

Photograph No. 10, below, shows the butane tower and two fractionating towers.



Photograph No. 10 - Fractionating Towers



Photograph No. 11, below, shows the control house from which distillation products are routed to field tanks. Photograph No. 12, below, shows the escape stair from high level of control house.



Photograph No. 11 -  
Control House

Photograph No. 12 -  
Third Floor of  
Control House



#### 4. Julius Pintsch, Berlin

The Oil Recovery Plant consists of a row of brick and steel buildings on one side of a street, flanked by a row of vertical cylindrical tanks on the opposite side of the street. The Plant has a capacity of five to ten tons of used oil per day input, and three to six tons per day of reclaimed oil output. A flow diagram is attached which shows the process graphically. Storage capacity including working tanks consists of 9,140 Bbls. for used oil and 7,560 Bbls. for reclaimed oil. There were 500 tons of old oil on hand on the 3rd of September. The process is essentially a batch process and takes place as follows: Old oil is dumped into a concrete settling tank below grade and pumped up to a secondary settling tank above grade. It is then pumped to a tank having closed coils for heating and the temperature is raised to 100°C. to break any water emulsion, and benzene vapors are collected and condensed. The oil is next pumped to lead lined acid treating tanks where it is treated with 66° Be Sulphuric Acid at approximately 40°C. and agitated with compressed air. The oil is then pumped to Bleaching Earth Treating Tanks where it is treated at approximately 100°C. Bleaching Earth is removed by filtering through a filter press having creped cellulose backed up with canvas leaves. The Oil is then heated to 270°C. in a 3/4 in. pipe coil at a turbulent velocity in a convection furnace; or by a steam coil at the same temperature. The overhead products pass through a fractionating column and are separated into benzene, gas oil, and spindle oil. The bottoms constitute the finished product. An alternate stage in the process consists in using Pintsch vacuum operated cellulose filters instead of the filter press for separating the bleaching earth from the oil. Appendix "H" herewith is an article by Dr. Gross on "Regeneration of Old Oils". Dr. Gross is affiliated with the Deutsche Erdöl organization and the Edeleanu organization.

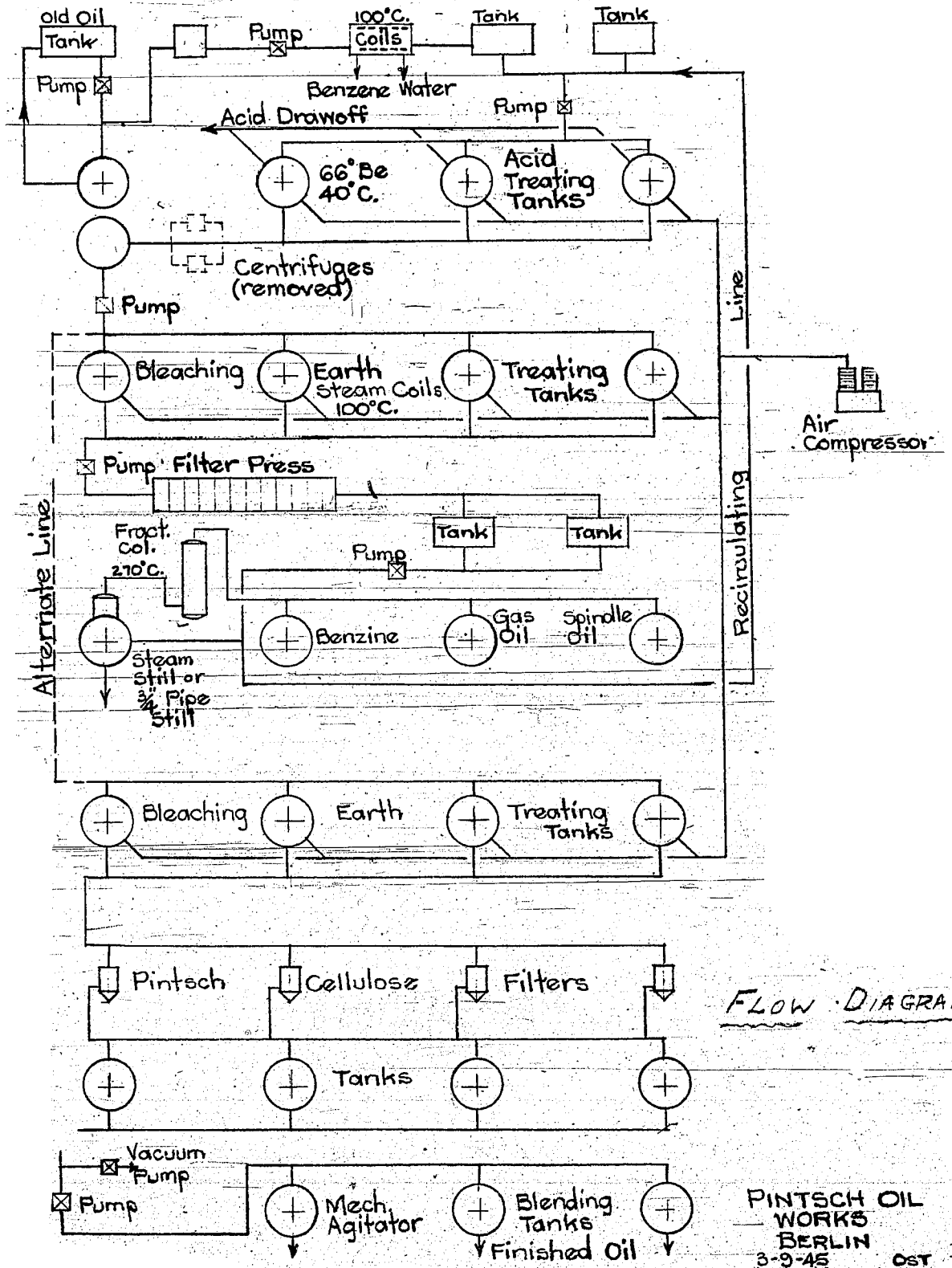
#### 6. RECOMMENDATIONS:

##### (a) Synthetic Oil Plants:

1. The Hydrierwerk Plant at Scholven-Buer is a notable example of German progress in the hydrogenation of solid fuel, coal, to produce liquid fuels. Extraordinary equipment in the Plant consisted of the cross-fired vertical furnaces, outside fired rotary recovery kilns, and pellet catalyst mechanically fed into alloy steel tube bundles for polymerizing oil in the vapor phase. The rotary kilns could be used in the U. S. for recovering oils from shale; and the tubular vapor phase catalytic polymerization system could be used in oil reforming processes requiring high pressures.

##### 2. Edeleanu G.m.b.H., Berlin

The Edeleanu process of refining lube oils by the use of two or more selective solvents is not new to the U.S.A.



The technical data contained in Appendix "C" on separation of oil solutions from solvents is considered to be a new and constructive addition to the literature. The Edeleanu organization also had developed a "chain filter" for dewaxing lube oils. A request has been made to have a chain filter shipped to the U. S. Bureau of Mines -

(b) Mineral Oil Refineries:

1. The Dea-Nova Refinery at Ebensee, Austria demonstrates the practicability of constructing an oil refinery in tunnels within a mountain side. After several trials the Germans adopted a method of ventilation which forces fresh air into the tunnels at operating floor level and vents foul air out around the smoke flue and around the fractionating towers. Construction of key refineries and oil reforming plants in mountain tunnels is recommended for consideration of higher authority.

2. The Deutsche Vacuum Oil Company at Bremen illustrates the difficulty of destroying a surface refinery by aerial bombardment. The refinery was thoroughly camouflaged with nets and hidden by smoke screens when an attack was imminent. A high pressure propane tank and some storage oil tanks were hit but the refinery was still operating at the end of the war.

3. The Deutsche-Amerikanische Petroleum, Gesellschaft was operated throughout the war notwithstanding the damage to storage tanks. The foam system was of good design and afforded protection to the closely grouped tanks.

4. The Julius Pintsch oil reclaiming plant is a successful example of acid treating, clay treating, centrifuging and cellulose filtering of used oils without cutting back with naphtha. None of the principles involved is new, but the system of treating could be advantageously employed in portable units.

APPENDIX "A"

GERMAN OIL REFINERIES

SYNTHETIC OIL PLANTS

CIGS SECTION  
INTELLIGENCE DIVISION  
OFFICE, CHIEF ENGINEER, USFET  
APO 887

## APPENDIX "A"

### Production of Lubeoils according to the Eddeleanu Process

- Dr. P. Jodeck 1945

By the raffination of mineral oil distillates  $\text{SO}_2$  has valued its self so highly as a solvent for Kerosen and Gasoil that up to now no other material of equal value has been found. One can therefore look upon  $\text{SO}_2$  as the ideal solvent for this fraction.

In the handling of light fractions (Benzin) as well as with the heavies (spindel oil up to Cylinder oil) the specific selectivity of the  $\text{SO}_2$  no longer suits the optimum work condition. The selectivity is too small for the benzine; on the other hand too large for the heavy fractions. By handling benzine with a great reduction in the extraction temperature, a compensation can be accomplished, since the selectivity increases appreciably at lower temperatures.

On the other hand a compensation can be reached in the treatment of lighter and very light lube oils (transformer oils, Spindle oils) if the extraction temperature is increased up to  $+50^\circ\text{C}$ , where by the selectivity is decreased. For the heavy lube oils the temperature increase alone is not enough. We set out to find an assist for the  $\text{SO}_2$  whereby the selectivity is greatly decreased. Benzol introduced it-self as useful for this purpose. We've been using a mixture of  $\text{SO}_2$  and Benzol for Extraction purposes since 1935. The choice of Benzol as a solvent was made because Benzol is suitable as a thinner in the deparafination of the lube oil. The employment of Benzol on one hand as a solvent for extraction, and on the other hand as a thinner for the deparafination has the advantage that the deparafination can be joined directly to the Extraction without a change of the solvent. Its complete evaporation was necessary. It also followed, that the concentration of the solvent for the deparafination had to be determined. This was accomplish by a relatively simple means.

For the extraction a mix-ratio of Benzol to  $\text{SO}_2$  of 10:90 for lighter lube oils; from 40:60 for the heaviest.

For the deparafination on the other hand a mix ratio of 70:30 for the light and 90:10 for the heavier lube oils was used.

The solvent required for the extraction is 100 Vol% for the light fractions, up to 250% for the heaviest. For the deparafination 200 to 300 Vol%.

The extraction temperature depends considerably on the character of the oil, especially upon the viscosity and the parafin content.

Installations according to this system were built in France (Dovai), Italy (Triest and Fiume), England (Ellesmere Port, Manchester and Llandarcy), Romainia (Bukarest), Sweden (Nynaesham), Germany (Harburg).

The construction of the Extraction section is visible in the enclosed simplified flow-sheet Nr. 30-1068.

A combination installation for extraction and deparafination is shown on the enclosed flow Sheet Nr. 20-1015a.

Later the deparafination of lube oils also employed different solvents. For example Dichlorethane ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) with Methylenechloride

( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), the mix-ratio varied from 100:0 for light oils to 0:100 Vol % for the heaviest oils.

Installations with such solvents according to flow sheet Nr. 30-11000 were under construction during the last years of the war. but could not be completed.

During the last years of the war, the construction of installations for reworking bottom oils were attacked. None of these installations got through the first assault. The next step in the reworking of bottoms was supposed to be deasphaltization of the oil with Propane. The deasphaltization with mixed oils was then done in a mixing column by means of Phenol-Kreosol. The Solvent was finally evaporated in a recovery installation.

The reworking of tar oil distillates out of Brown coal, was taken up just before the war as a new field, and constituted a great part of our development work during the war. After the building of a larger experiment station with a daily capacity of 50 Tons intake, the construction of a large installation (ca. 600 Tons intake per day) was started and followed through. This installation finally worked successfully in the last years of the war inspite of many difficulties of a purely technical nature. It contains a row of completely new, remarkable, technical details. All pertinent data about the work processes are taken from a lecture by Prof. Dr. E. Terres.

The process involving Brown coal tar oils was altered by us and led to the improvement of the method by which mineral lube oils were deparafinated. Though we were previously satisfied in holding a sufficiently low pour point in the filtrate and in obtaining a crude parafin with a relatively high oil content by the difficult employment of a cell turn drum filter, we are now working on a process to obtain a high value filtrate and a crude parafin with an oil content of only 4 to 5%. The parafins obtained in this manner are no longer sweatable, that is they no longer sweat out oils. The last mentioned possibility was never tried out in a large scale basis during the war

Following is a set of data pertaining to the Benzol-SO<sub>2</sub> treatment of lube oils:

(See tables on pages 3, 4, 5, 6, 7 and 8)

Reworking of a Spindel Distillate

Extraction:  
100 Vol % SO<sub>2</sub>, +5°C

Deparaffination:  
150 Vol % Bzl.: SO<sub>2</sub>

i. Counter Current

75:25  
-20°

	<u>Original Oil</u>	<u>Raffinate</u>	<u>Extract</u>	<u>*Filtrate</u>	<u>Crude Paraf.</u>
D <sub>20</sub>	0.889	0.869	—	0.887	—
D <sub>70</sub>	0.857	0.837	0.969	0.844	0.783
Vis. E <sub>20</sub>	5.0	—	—	5.2	—
Vis. E <sub>50</sub>	1.96	—	—	2.0	—
Flammpt. (Flame point)	178°C	—	—	—	—
Pour punkt gal. E.P. °C	+12	+14	—	-18	+37
Paraffin n.H. weight %	~ 5	—	—	—	75
Yield from Original Oil Weight %	—	83	17	75.2	7.8

\*The Spindel oil filtrate can readily be converted into insulating oil by subsequent treatment.



Reworking of a Light Machine Oil

Extraction

150 Vol % SO<sub>2</sub> / 31°C

1. Counter Current

Deperafination

250 Vol % Bzl.:SO<sub>2</sub> = 75:2

-20°C

	<u>Original Oil</u>	<u>Raffinate</u>	<u>extract</u>	<u>Filtrate</u>	<u>Crude Paraf.</u>
D <sub>20</sub>	-----	-----	0.894	-----	-----
D <sub>70</sub>	0.876	0.855	0.955	0.864	0.804
Visk. E. 50	4.7	-----	-----	4.7	-----
V.I.	-----	-----	-----	74	-----
Flame Point O.T.	212°C	-----	-----	-----	-----
Pour Point Gal. E.P.	/ 30°C	/ 32°C	-----	-17	/ 50
Paraffin n.H. weight %	7	-----	-----	-----	73
Ausbeute from (exhaust) Original Oil weight %	-----	77	23	69.2	7.8

Reworking of a Heavy Machine Oil Distillate

Extraction

150 Vol % Bzl.:SO<sub>2</sub> =  
10:90  
/ 40°C

Deparaffination

250 Vol % Bzl.:SO<sub>2</sub> =  
75:25  
- 20°C

	<u>Original Oil</u>	<u>Raffinate</u>	<u>Extract</u>	<u>Filtrate</u>	<u>Crude Paraf.</u>
D <sub>20</sub>	-----	-----	-----	0.908	-----
D <sub>70</sub>	0.893	0.869	0.978	0.873	0.829
Visk.E.50	20.0	-----	-----	16.0	-----
V.I.	-----	-----	-----	72	-----
Flame Point O.T.	268°C.	-----	-----	-----	-----
Pour Point gal. E.P. °C	/ 44	/ 44	-----	- 19	/ 58
Paraffin n.H.	8	-----	-----	-----	68
Yield from original Oil	-----	75	25	61.5	13.5

Reworking of a Cylinder Oil Distillate

Extraction

150 Vol % Bzl.:SO<sub>2</sub> =

10:90 / 45°C

i. Counter Current

Deparaffination

200 Vol % Bzl.:SO<sub>2</sub>

10:90

- 20°C

	<u>Original Oil</u>	<u>Raffinate</u>	<u>Extract</u>	<u>Filtrate</u>	<u>Crude Paraf.</u>
D <sub>20</sub>	-----	-----	-----	0.916	-----
D <sub>70</sub>	0.897	0.873	0.988	0.884	0.884
Vis.E.50 ~ 32	-----	-----	-----	27.8	-----
Vis.-Index	-----	-----	-----	64.5	-----
Flame Point 300°C	-----	-----	-----	-----	-----
Four Point gal. E.P. °C / 48	-----	/ 45	-----	-19	/ 61
Paraffin n.H. weight % ~ 12	-----	-----	-----	-----	60
Yield from Original Oil	-----	76	24	56.7	19.3
Weight %	-----	-----	-----	-----	-----

Reworking of Vacuum Residue From Raw Mineral Oil

		<u>deasphaltized with</u>	<u>Extracted with</u>
Original		800 / 4 x 400 Vol % Propane at 50°C	440 Vol % Propane / 300 Vol % Phenol with 5% water con- tent at 55°C
d <sub>70</sub>	0.957	0.901	0.863
(pour point)	38°C	41.5°C	44°C
Parrafin weight %	10.0	16.1	26.7
Conradson, Carbon		2.5	0.6
		Extract d70	0.981
		Yield, Raffinate	66
		Yield, Extract	34

Reworking of Vacuum Residue From Raw Mineral Oil

	<u>Extracted with</u>	<u>Deparaffinated with</u>
	400 Vol % Propane / 290 Vol % Phenol W/1% water content at 55°C	400 Vol % (Benzol Tolucl) Acetone 64:36 at -26°C
d70	0.853	0.863
pour point °C	/ 49	- 15
Parrafin con- tent	35.8	0
Conradson	0.4	0.4
Conradson from Extract	3.0	Crude Parafin d70 0.822
Extract d70	0.914	Melting point Para. 61°C
Extract Stp (pour point)	29.5°C	Parrafin Content 94.2 Weight %
Yield Raffinate based on the original	53.8 Weight %	Yield filtrate Based on Orig 40.0 Weight %
Yield Extract based on the original	11.2 Weight %	Yield crude Parafin based on the original 14.8% Weight %
	Filtrate Viscos. E50	26.0
	Viscos. Index	93

The vacuum residue of the raw oil was next deasphalted with propane through Batch extraction, and finally extracted in two extraction towers, first with a rich water solvent, and after that, with a poor water solvent. The reworking yields two extracts. That obtained by the second extraction with the weak water solvent can be used for small value lubrication purposes. The asphalt obtained from propane processing of residue oils is much too brittle for use as a street building binder. On the other hand, the extract from the propane-phenol-extraction is mostly very viscous so that it can not be used as heating oil without further treatment. To add the extract as a softening agent to the propane asphalt would give a useful result. It would, for example, set the softening point of the propane asphalt according to Krämer-Sarnow at 88-93°C, which has no ductility at a temperature of 75°C. Through mixing of propane-phenol-extract in a ratio of 60 parts asphalt to 40 parts Extract a Bitumen with a softening point of 58°C and a ductility of 95 cm results. This embraces every requirement of a street building binder.

APPENDIX "B"

GERMAN OIL REFINERIES

SYNTHETIC OIL PLANTS

CIOS SECTION  
INTELLIGENCE DIVISION  
OFFICE, CHIEF ENGINEER, USFET  
APO 887

APPENDIX "B"

Edeleanu-Gesellschaft m.b.H.  
Berlin-Schöneberg  
Martin-Luther-Str.61-66

11 August 1945

G

The EDELEANU-GESELLSCHAFT m.b.H., Berlin-Schöneberg

Martin Luther Str.61-66 started work in the year 1909. At that time it was called "Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie".

In the beginning its main task was the utilization of the invention of Dr. EDELEANU consisting in treating Kerosene with liquid  $\text{SO}_2$  as solvent in order to obtain high class illuminating oil from any stock of inferior quality.

The first plant, installed in 1910 at Rouen, France, capacity about 40 tons, input per day turned out to be a big success and a series of plants was erected in quick succession in Roumania, Galicia and Balikpapan (Borneo). A short time before the war of 1914/18 also the Burmah Oil Co ordered a plant for Rangoon which could not be delivered on account of the war.

Later on a good number of plants for treating kerosene with  $\text{SO}_2$  with capacities running up to 1000 tons per day were delivered to many Oil Companies in the United States, Great Britain, Dutch East Indies, Mexico, Trinidad, Bahrein, France, Germany, Italy and so on.

When the Company extended its work to treating lubricating oils of medium and high viscosity, also other solvents were used, f.i.  $\text{SO}_2$ , Benzol,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Propane, Phenol and others.

In the years before the war a series of plants was delivered for combined extraction and dewaxing of lubricating oils and cylinder stock. Shortly before the war combined extraction and dewaxing of brown coal tar oil distillate was taken up and executed in a large plant at Espenhain near Leipzig which was put into operation during the war.

Beside the work on this problem the treating of residual oil was taken up, the residue being deasphalted first with Propane and afterwards extracted with Phenol. Construction work for a couple of plants on this scheme was started but had to be stopped before it was finished.

Follows a short description of the process of extraction and dewaxing of brown coal tar oil.

The wax-containing tar oil distillate is introduced into the plant by a piston pump and contacted with the extract solution coming from the first mixer, within a centrifugal pump. The mixture is refrigerated to about  $-10^\circ\text{C}$  in a chiller whereby wax is crystallizing. The two phases get separated by a centrifuge. The phase containing the wax is taken by a pump and introduced into the first mixer where it is treated with  $\text{SO}_2$  in counter-current at about  $+40^\circ\text{C}$ . The extract solution leaving the first mixer at the bottom is mixed up with the incoming wax containing distillate, as mentioned above, whereas the raffinate solution, leaving the first mixer at the top is



led to a series of evaporators. By heating with steam all the  $\text{SO}_2$  is recovered and the intermediate raffinate leaves the extraction part of the plant free from  $\text{SO}_2$ .

The non paraffinic tar oil distillate, before being introduced into the second mixer is mixed up with the extract phase which leaves the centrifuge and does not contain any wax. In the second mixer the extract solution is extracted by petrol, most of which leaves the mixer at the top with the raffinate. In the third mixer the raffinate is once more washed by  $\text{SO}_2$  to get rid of the last traces of creosot; the raffinate leaving the third mixer at the top is led to another series of evaporators by which the petrol as well as the  $\text{SO}_2$  are completely recovered. The product leaving these evaporators represents a first class Diesel oil.

The extract solution coming from the bottom of the second and third mixer is put together into another series of evaporators where the petrol and  $\text{SO}_2$  is recovered. The product leaving the last evaporator of this series is used as fuel oil.

Now we come back to the intermediate raffinate. This raffinate when entering the dewaxing division of the plant is first diluted by a few hundred percent of  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  then cooled down by a chiller to about  $-5^\circ\text{C}$  and led to an entirely new type of filter which has been developed by us in collaboration with a well known constructing firm. It may be called chain filter because it consists of an endless chain of small filter cells moving continuously. The wax cake leaves the filter containing merely traces of oil and is put into a series of evaporators in which the  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  is completely recovered. The product leaving the last evaporator is a nearly finished hard wax.

The filtrate solution leaving the filter is put into another chain of evaporators where the  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  is recovered. The product leaving the last evaporator is a second grade Diesel oil.

If wanted to, the filtrate coming from the filter can be refrigerated to  $-20^\circ\text{C}$  in a chiller then again dewaxed in a drum filter of well known design. By this operation a certain amount of soft wax can be gained. The remaining filtrate is a second grade Diesel oil with a low freezing point.

The hard wax has to be aftertreated with a small amount of sulphuric acid and clay to get the wanted white color, the Diesel oil and the soft wax if there is produced any, gets an after treatment with clay only, the fuel oil does not need any after treatment at all.

In the inclosed flow sheet all the features mentioned above are shown.

Another flow sheet inclosed shows a low temperature plant for the extraction of petrol working at about  $-60^\circ\text{C}$ . The plant has been installed by the "Concordia" at its Floesti refinery in collaboration with our company. It does not need any explanation.

Edeleanu Gesellschaft <sup>G</sup>m.b.H.  
gez. P. J o d e c k  
Chief Engineer

APPENDIX "C"

"ON THE EDELEANU PROCESS"

This exhibit, a text of 310 pages, has not been reproduced but copies are available at the Office, Chief of Engineers, Washington, D. C., and the following libraries:

New York Public  
Michigan University  
John Crerar, Chicago  
Ohio University

CIOS SECTION  
INTELLIGENCE DIVISION  
OFFICE, CHIEF ENGINEER, USFET  
APO 887

APPENDIX "D"

GERMAN OIL REFINERIES

SYNTHETIC OIL PLANTS

CIOS SECTION  
INTELLIGENCE DIVISION  
OFFICE, CHIEF ENGINEER, USFET  
APO 887

# APPENDIX "D"

THE INSTITUTION *of* PETROLEUM  
TECHNOLOGISTS

THE  
REFINING PROCESS WITH  
LIQUID SULPHUR DIOXIDE

*By*

**Dr. L. EDELEANU.**

*Reprinted from*  
*the Journal of the Institution of Petroleum Technologists,*  
*Vol. 18, No. 109, pp. 900-917, November, 1932.*

LONDON:  
W. Speaight & Sons, Ltd., Printers,  
98-99 Fetter Lane, E.C. 4.

-THE-  
**REFINING PROCESS WITH  
LIQUID SULPHUR DIOXIDE.**

By

Dr. L. EDELEANU.

I WILL begin this address by stating that I am proud of the distinction of having been selected as the first recipient of the Redwood medal under the new regulations, and I wish to express to the President and to the Council my gratitude. I also make an indebted reference to the founder of the Institution, the late Sir Boverton Redwood, always present in our memory.

Since I began research work in petroleum chemistry, 25 years of my life have been mainly devoted to the development of the refining process with liquid sulphur dioxide. In this period much has already been written on the subject, and I am afraid that by outlining the history of the process I am reverting on matters already known to you.

The process came into existence with the incipient need for better burning oils; it progressed and widened in scope in the course of years, being finally brought to its present stage when it can be used as an improved treating method for practically all classes of oils.

The line of thought which induced me to search for a new refining method was the necessity of obtaining from Rumanian lamp oil distillates products competitive with Pennsylvania kerosine. My investigations were carried out first in the laboratory of the Rumanian Geological Institute. At the time I was fortunate in meeting Dr. Solmsen, now one of the managers of the Deutsche Bank and Disconto-Gesellschaft and President of the Boards of

the Deutsche Erdoel-A.G. and the Edeleanu-Gesellschaft m.b.H., who was then on the point of initiating the participation of his group in the Rumanian Oil Industry. Dr. Solmssen sponsored my invention and, realizing the value of combining scientific with practical work, nominated me as manager of the Vega Refinery Plant. I was thus enabled to transfer to the industry the laboratory results by co-operating more than thirty years with the Disconto-Gesellschaft which, as well as the Deutsche Erdoel-A.G., invested the money necessary for the development of my process. The success of my investigations is largely due to this co-operation, which gives a striking example of how well-directed capitalism can help scientific and industrial progress to the benefit of all concerned.

With regard to the scientific development of my process I first had to determine the group of hydrocarbons which were impairing the burning qualities of the Rumanian kerosine, then to find a method to remove such undesirable constituents. I showed in a paper to the International Petroleum Congress of 1907<sup>1</sup> that acid sludge from kerosine treatment with fuming sulphuric acid can be split up under the action of superheated steam, and by this action the hydrocarbons chemically bound to the acid could be separated and recovered. This recovered fraction, consisting substantially of aromatic and unsaturated hydrocarbon groups, was tested separately, and the results compared with those obtained under similar testing conditions from the original distillate and the refined product.

From the results of these experiments I drew the conclusion that the aromatic and unsaturated hydrocarbons were undesirable constituents in lamp oils. Substantial elimination of these groups of hydrocarbons could be effected either by treating with high percentages of fuming sulphuric acid which, however, would result in appreciable loss of material and reagent, or by a physical method of separation using an adequate solvent. Such a solvent, apart from a special selective character, should be easily available and recoverable.

After experimenting with various usual solvents the investigations led me to consider liquid sulphur dioxide for the purpose indicated, which proved satisfactory from all points of view.

For experimental purposes I developed a special laboratory apparatus as shown in Fig. 1. At the same time a small experimental plant of half-technical size was erected on my suggestions

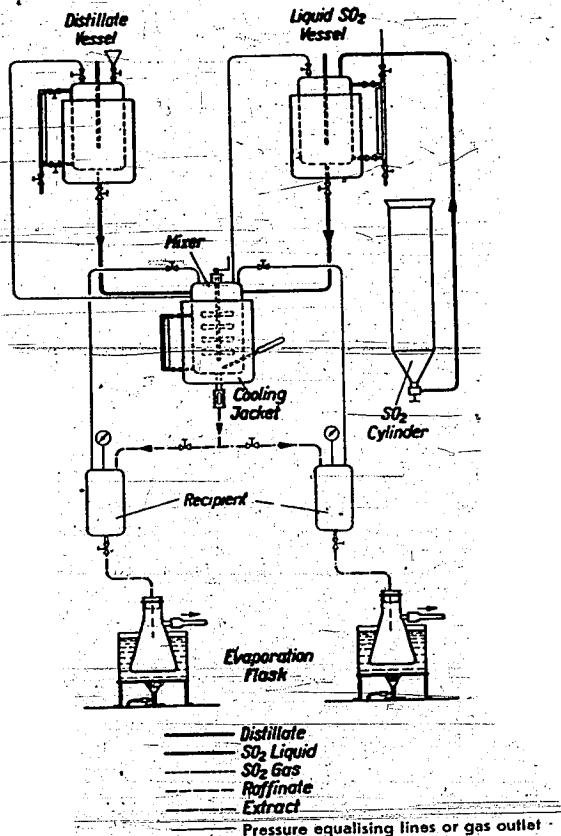


FIG. 1.  
OLD TYPE LABORATORY APPARATUS.

at the Vega Refinery (in 1909). Later the laboratory apparatus was improved by Hess according to the diagram shown in Fig. 2.<sup>15</sup>

4. EDELEANU : REFINING WITH LIQUID SULPHUR DIOXIDE.

The action of liquid sulphur dioxide on a distillate of kerosine range is as follows : First, sulphur dioxide dissolves in the oil up to a saturation limit which varies according to the temperature,

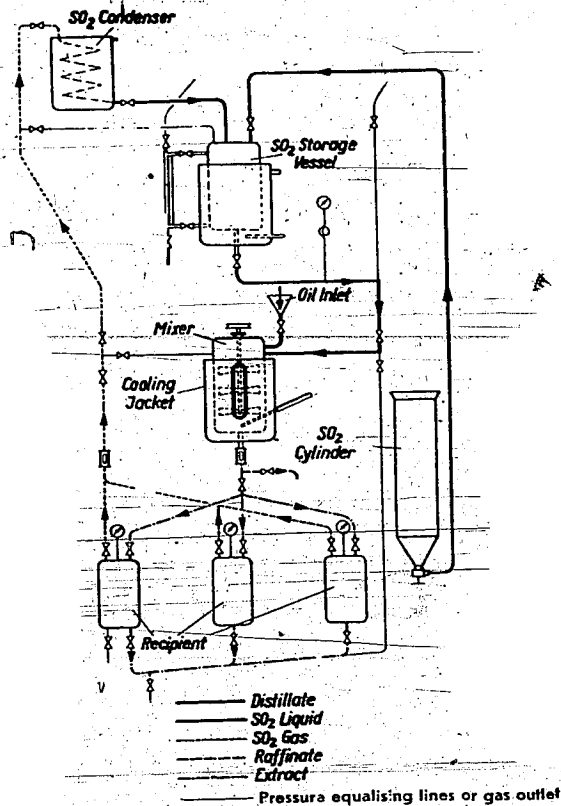


FIG. 2.

NEW TYPE LABORATORY APPARATUS.

pressure and quality of oil. Beyond this saturation point a separation occurs in the solution, the lower layer consisting of sulphur dioxide with the carbon-rich compounds of the oil dissolved therein. The selective action of SO<sub>2</sub> is different for the various



TABLE I.  
Illuminating Power of different Kerosines obtained by Treatment with 9% Sulphuric Acid and alternately with Sulphur Dioxide compared with Standard Quality Products.

Origin of the Distillate.	Refining Process.	Specific Gravity.	Illuminating Power.								Smoke Test.	
			Photometric Measurements at each Hour with the Kosmos Burner 14. Illuminating Power in Heller Units.									
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.		
Bustenari	Sulphuric acid	0.818	7.2	7.1	7.2	7.1	7.1	7.1	7.1	6.7	6.7	Bad.
	Sulphur dioxide	0.803	13.8	13.3	13.2	13.2	13.0	12.8	12.5	12.4	12.4	Good.
Campina	Sulphuric acid	0.812	10.4	10.1	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	Unsatisfactory.
	Sulphur dioxide	0.797	15.7	15.5	15.3	15.3	14.9	14.3	14.3	13.5	13.5	Good.
Moreni	Sulphuric acid	0.818	7.3	6.7	6.4	6.3	5.6	5.6	5.6	5.3	5.1	Bad.
	Sulphur dioxide	0.805	13.5	12.8	11.8	11.2	11.2	11.2	10.9	10.8	10.8	Good.
Tustanovice	Sulphuric acid	0.799	13.8	13.7	13.1	13.1	12.9	12.9	12.4	12.0	11.7	Good.
	Sulphur dioxide	0.788	17.2	16.7	16.0	15.5	15.0	14.4	14.0	13.7	13.7	Very good.
Grossny	Sulphuric acid	0.815	10.0	10.0	9.9	9.8	9.8	9.6	9.2	9.1	8.9	Unsatisfactory.
	Sulphur dioxide	0.806	15.4	15.0	14.7	14.3	13.9	12.8	12.4	12.1	11.8	Good.
California	Sulphuric acid	0.810	9.4	9.1	8.9	8.6	8.4	8.2	8.1	8.1	8.1	Bad.
	Sulphur dioxide	0.798	14.7	14.3	13.9	13.5	13.2	13.0	12.8	12.8	12.6	Good.
Peru	Sulphuric acid	0.817	11.2	10.7	10.4	9.9	9.6	9.4	9.2	8.9	8.9	Unsatisfactory.
	Sulphur dioxide	0.807	14.3	13.8	13.6	13.6	13.5	13.5	13.2	12.6	12.1	Good.
<i>Standard Quality Products.</i>												
Pennsylvania W. W. . . .	Sulphuric acid	0.7915	14.3	14.1	13.9	13.5	12.9	12.8	11.6	10.1	9.9	Good.
Pennsylvania St. W. . . .	Sulphuric acid	0.7995	12.8	12.2	11.9	11.8	11.2	11.0	10.2	9.7	9.2	Good.
Baku . . . . .	Sulphuric acid	0.8087	11.1	10.8	10.6	10.6	10.6	10.6	10.2	10.0	9.9	Good.

groups of hydrocarbons, and is also a function of temperature. Paraffin hydrocarbons are practically insoluble in sulphur dioxide. Naphthenic hydrocarbons are but slightly soluble at the low temperature of  $-10^{\circ}$  C., the solubility increasing, however, sensibly with increasing temperature. On the other hand, aromatic and unsaturated hydrocarbons are soluble in sulphur dioxide at all temperatures. Inasmuch as the raw kerosine distillate consists of a mixture of the different groups of hydrocarbons, the solving process is of a more complex nature, because with increased content of aromatic hydrocarbons in the liquid sulphur dioxide the paraffin, and especially the naphthenic hydrocarbons, tend also to dissolve in the mixture.

Originally I applied the above described selective solving property of sulphur dioxide for treating kerosine distillates rich in aromatic and unsaturated hydrocarbons.<sup>2, 4, 6</sup> It proved, however, from the very beginning also as an adequate method for simultaneously reducing the content of sulphur compounds of these distillates. This important feature enhanced the application of the process. Table I. illustrates the illuminating power of a number of distillates treated both by the sulphur dioxide and the sulphuric acid method.

Table II. shows the effect of the treating temperature. It will be noted that at the higher temperature the separation is less

TABLE II.  
*Kerosine Distillates treated with Sulphur Dioxide varying the Temperature.*

Origin	Specific Gravity of Original Distillate	Treated at $-10^{\circ}$ C.		Treated at $+10^{\circ}$ C.	
		Specific Gravity of Treated Distillate	Specific Gravity of Extract	Specific Gravity of Treated Distillate	Specific Gravity of Extract
Bustenari	0.8195	0.8030	0.8650	0.8060	0.8462
Campina	0.8125	0.7968	0.8940	0.8008	0.8605
Moreni	0.8185	0.8050	0.8688	0.8070	0.8398
Tintea	0.8200	0.8090	0.8730	0.8108	0.8482
Tustanovice	0.8100	0.7970	0.8870	0.7990	0.8630
Mexico	0.8020	0.7926	0.8640	0.7932	0.8472
Peru	0.8175	0.8116	0.8630	0.8122	0.8520
Grossny	0.8160	0.8062	0.8758	0.8092	0.8480
Bibi-Eybat	0.8160	0.8085	0.8800	0.8115	0.8495

EDELEANU : REFINING WITH LIQUID SULPHUR DIOXIDE.

efficient. Table III. indicates the decrease of sulphur content in distillates treated with liquid sulphur dioxide.

TABLE III.  
Sulphur Content of Kerosines before and after Treatment with Sulphur Dioxide.

Origin of Kerosine.	Specific Gravity of Original Distillate.	Specific Gravity after Treatment with Sulphur Dioxide.	Sulphur Content.		
			Of Original Distillate.	After Treatment with Sulphur Dioxide.	After Treatment with Sulphur Dioxide and subsequent Treatment with 1% H <sub>2</sub> O.
Mexico	0.774	0.763	0.25%	0.07%	0.01%
Mexico	0.790	0.777	0.46%	0.17%	0.04%
Mexico	0.815	0.799	1.12%	0.31%	0.04%
Mexico	0.812	0.796	0.94%	0.24%	0.08%
Mexico	0.807	0.790	0.82%	0.23%	0.10%
Mexico	0.818	0.793	1.14%	0.14%	0.03%
Texas	0.827	0.826	0.12%	0.04%	0.01%
Persia	0.795	0.781	0.14%	0.08%	0.06%
From Shale	0.797	0.781	0.27%	0.08%	—

In connection with this application of the process for treating of kerosine distillates, it has soon been realized that the fraction of the extract distilling up to 200° C. can be used as an industrial solvent. Table IV. shows its qualities as compared to ordinary white-spirit.

TABLE IV.  
Solvents obtained from Kerosine.

Properties.	White spirit, Turpentine substitute by direct fractionation from crude.	White spirit, Turpentine substitute, obtained from Kerosine Extract Cut distilling 130°-200° C.	White spirit, Turpentine substitute obtained from Kerosine Extract Cut distilling 130°-190° C.
Colour	Water white.	Water white.	Water white.
Flash, Pensky-Martins closed cup	27.5° C.	24.5° C.	24° C.
Drying quality	One drop leaves no fatty stain on resin-free paper after exposure for 30 minutes.		
*Engler Distillation:—			
Up to 130° C.	0	0	0
" 140° C.	2.0	2.5	1.5
" 150° C.	26.5	31.0	36.0
" 160° C.	52.5	57.5	63.5
" 170° C.	68.5	74.0	79.5
" 180° C.	79.5	86.0	90.5
" 190° C.	86.5	92.0	96.0
" 200° C.	90.5	96.0	98.0
" 210° C.	97.0	99.0	99.5

\* The results are given in full half per cents

The more difficult it is to treat a kerosine distillate by the ordinary sulphuric acid method, the more evident are the advantages of the new process. This is accounted by the following factors:—

1. The highest quality of finished products can be obtained independent of the quality of the starting distillate;
2. The process yields quantitatively a raffinate and an extract totalling in weight the amount of the charging stock;
3. The sulphur dioxide exercises no chemical action, leaving unaltered the chemical structure of the constituents both of the raffinate and the extract (this last being suitable for many valuable uses);
4. The sulphur dioxide used in the process is completely recovered therein and acts also as cooling agent in the process.

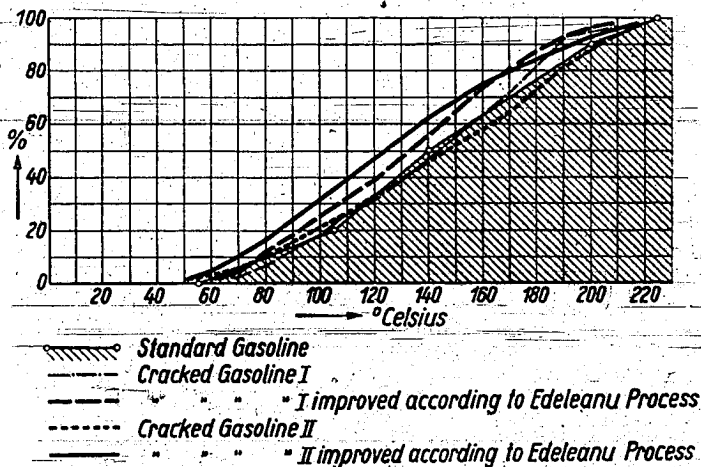


FIG. 3.

DISTILLATION RANGE OF STANDARD GASOLINE, CRACKED GASOLINE AND CRACKED GASOLINE IMPROVED ACCORDING TO EDELEANU PROCESS.

With the growing demand for anti-knock motor fuels, the lighter cut of the extract from kerosine treatment proved useful as a dope for gasoline to increase the octane number. Following the line of thought that an increased proportion of aromatic and unsaturated hydrocarbons in gasoline would increase the knock rating, I developed the special application of my process for this purpose.<sup>31 37</sup> In this application the extract of the heavier cut of the cracked or straight-run gasoline distilling, say, between 165° and 220° C. is returned to the gasoline portion distilling up to 165° C., while

the remaining raffinate may be used (if from a straight-run product) as a narrow-cut premium kerosine. The elimination of the high-boiling saturated hydrocarbons from the cut 165-220° C., which mainly cause knocking, improves at the same time the volatility of the gasoline. For consistent results this method implies also a preliminary light treatment with sulphuric acid. Fig. 3 and Table V. illustrate both the effect on volatility and knock rating.

TABLE V.  
*Results in improving the knock rating of Gasolines.*

Test motor : Armstrong.  
Speed of motor : 750 r.p.m.  
Compression ratio : 1 : 7 to 1 : 5.  
Temperature of water and air supply : 50° C. (122° F.)

Gasoline.	1.		2.		3.		4.	
	Benzole equivalents.	Octane number.	Benzole equivalents.	Octane number.	Benzole equivalents.	Octane number.	Benzole equivalents.	Octane number.
Treated with SO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , but without elimination of high-boiling hydrocarbons insoluble in SO <sub>2</sub> .	28.3	67.0	24.0	64.5	20.4	62.7	16.1	60.7
Treated with SO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . The high-boiling hydrocarbons insoluble in SO <sub>2</sub> are eliminated.	43.7	75.9	44.8	76.6	44.3	76.3	42.0	74.7

Based on the experience of treating kerosine, the process was further applied for refining lubricating oil distillates. These stocks, when treated with sulphur dioxide, become lubricants showing a better viscosity, low Conradson carbon residue, and greater resistance to oxidation. Data of the raw and treated stocks are shown in Table VI.

An important adaptation of the process for the treating of lubricating oils is the manufacture of high-grade turbine oils, transformer oils, and white medicinal oils. Typical treating results obtained in practice for such oils are shown in Table VII. I must observe that the advantage of this method applied to the manufacture of transformer oil is the possibility of obtaining products meeting the various specifications as used in different countries by varying either the quantity of sulphur dioxide and/or the finishing method.

The first commercial plants were designed following essentially the laboratory procedure. It was at that time a batch system consisting mainly of 5 elements : a distillate cooler, an SO<sub>2</sub> cooler, a mixer, a raffinate evaporator and an extract evaporator as shown

10 EDELEANU: REFINING WITH LIQUID SULPHUR DIOXIDE.

TABLE VI.

Results obtained in treating different Lube Oils with  $H_2SO_4$  resp.  $SO_2$ .

Treatment.	After-treatment.	Specific gravity.	Flash ° C.	Viscosity Engler at			Solidification temperature ° C.	Conradson %
				20° C.	50° C.	100° C.		
<i>Engine Oil from Binagadin (Russia).</i>								
Original	—	0.930	190°	43.6	6.1	1.53	-18°	0.1
7% $H_2SO_4$	—	0.925	193°	28.0	5.9	1.54	-18°	0.08
3% activated clay (Askanit) at 170° C.	—	0.928	189°	40.2	5.5	1.62	-18°	0.07
$SO_2$ refined	3% activated clay (Askanit)	0.908	195°	33.7	5.6	1.54	-18°	0.04
<i>Engine Oil from Mosul.</i>								
Original	—	0.942	—	—	18.7	2.54	+0.5°	2.01
10% $H_2SO_4$	{ 3% clay (Terrana) }	0.925	275°	—	13.3	2.16	+1°	0.85
$SO_2$ refined	Finished	0.912	—	—	11.1	2.16	+2°	0.30
<i>Cylinder Oil from Binagadin (Russia).</i>								
Original	—	0.951	230°	—	26.5	2.63	-4°	0.4
6% $H_2SO_4$	—	0.942	229°	—	21.0	2.41	-3.5°	0.30
$SO_2$ refined	{ 5% activated clay (Askanit) }	0.924	233°	—	16.71	2.33	-4°	0.21
<i>Cylinder Oil from Mosul.</i>								
Original	—	0.962	—	—	75.8	5.32	<0°	6.29
$SO_2$ refined	Finished	0.930	—	—	30.8	3.33	+2°	2.41

TABLE VII.

Results obtained in treating Transformer and Turbine Oils with  $H_2SO_4$  resp.  $SO_2$ .

Treatment.	After-treatment.	Specific gravity.	Flash ° C.	Viscosity Engler at		Solidification temperature ° C.	Tar number.
				20° C.	50° C.		
<i>Transformer Oil from Venezuela.</i>							
Original	—	0.915	150°	5.38	1.90	Below -20°	—
$SO_2$ refined	{ 2% $H_2SO_4$ + 2% clay }	0.877	159°	4.51	1.90	Below -20°	0.04%*
<i>Transformer Oil from Mosul.</i>							
Original	—	0.910	193°	8.39	2.43	-15°	—
10% $H_2SO_4$	3% clay	0.894	—	7.76	2.33	-15°	0.05%*
$SO_2$ refined	Finished	0.868	—	6.78	2.27	-11°	0.03%*
<i>Turbine Oil from Venezuela.</i>							
Original	—	0.932	192°	23.89	3.08	Below -20°	—
$SO_2$ refined	{ 3% $H_2SO_4$ + 2% clay }	0.893	—	15.90	3.33	Below -20°	-0.04%**
<i>Turbine Oil from Mosul.</i>							
Original	—	0.928	232°	—	5.69	-12°	—
8% $H_2SO_4$	3% clay	0.914	—	—	5.31	-8°	0.09%**
$SO_2$ refined	Finished	0.891	225°	—	4.49	-6°	0.04%**

\* According to German specifications (70 hr., 120° C. with  $O_2$ ).

\*\* According to German specifications (50 hr., 120° C.).

in Fig. 4, which is a flow diagram of the old batch  $\text{SO}_2$  treating process. These plants were also provided with cold exchanging apparatus and proper condensers for recovering the  $\text{SO}_2$ .

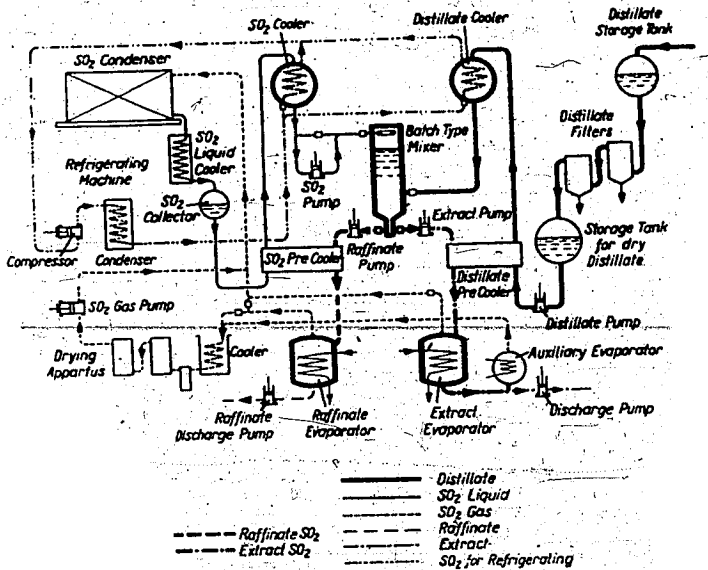


FIG. 4.

FLOW DIAGRAM OF THE OLD BATCH PROCESS.

The incoming distillate and the liquid sulphur dioxide were precooled in the aforementioned cold exchanging apparatus. The cooling system in connection with the process in these first plants was kept independent of the treating system, although liquefied sulphur dioxide was also used as cooling medium. It was feared at that time that impurities and/or moisture from the distillate could get into the cooling system.

In the batch plant the five elements were periodically filled and emptied. The pumps were in discontinuous operation, and the different valves were opened and closed according to the phases of the process.

The described batch system of operation, although of somewhat primitive design, proved successful in the first plants built. The requirements of steam for the process were partly covered by

the exhaust steam of the driving engine ; in total about 600 kgs. (1320 lb.) of steam were then needed when treating 1000 kgs. of kerosine distillate with 75 per cent. by volume of  $\text{SO}_2$ . The consumption of sulphur dioxide was 5.6 kgs. (12 lb.).

In spite of the favourable results of the first unit, much pessimism prevailed at that time as to the possibility for an extensive application of the process. I feel, therefore, obliged to mention Messrs. D. Pyzel and J. E. F. de Kok, of the Bataafsche Petroleum Maatschappij, who, after inspecting at Rouen the first commercial plant built, had the courage to recommend to their company the adoption of this process, and by this action became the pioneers of the sulphur dioxide treating method. Much co-operative work has later been done by the companies using the process, and I take this opportunity to express my thanks to their staffs.

Considering the great quantities of distillate which have to be refined and the disadvantages of a batch system of operation, I soon realised the necessity of changing it into a continuous system. The possibility of this development had been shown by some preliminary experiments I carried out in a laboratory glass apparatus, and afterwards at the Vega Plant by replacing the batch mechanical mixer by a tower designed for continuous treatment in counterflow.

But only in 1924, after the able co-operation of Hess, Cattaneo, Pfeiffer and Jodeck, the first industrial plant for continuous operation was erected.<sup>30</sup>

In this plant the above-mentioned tower type mixer was introduced. The distillate is made to enter near the bottom, while the liquid sulphur dioxide enters near the top. On account of the difference in the respective specific gravities, the distillate has an ascending motion through the tower and the  $\text{SO}_2$  a descending motion. At a certain height in the tower there is a separation zone, and the raffinate is drawn from the tower at the top while the heavy extract is drawn from the very bottom. This system of counterflow treating resulted in a more efficient use of the treating agent, and in a reduction of the necessary process steam, which in these plants could entirely be covered by the exhaust steam of the driving engine.

Simultaneously with the development of the continuous treating method, improvements were made on the thermal economy of the process ; the cooling system was combined with the treating system, extensive use of heat exchangers was introduced and substantial economy of energy and compressor capacity was accomplished by the adoption, on the recommendation of Cattaneo, of multi-stage high-pressure evaporators.



At present the guaranteed consumption figures per 1000 kgs. of distillate in a medium-size kerosine plant are as follows:—

Steam .. .. .	340 kgs. (750 lb.)
Power .. .. .	4.2 KWH
SO <sub>2</sub> .. .. .	2.2 kgs. (5 lb.)
Circulating water ..	22 cu.m. (4850 Imp. Gall.)

The flow diagram of the process in its present stage of development is shown in Fig. 5. The description of the plant and operation is substantially as follows:—

The distillate (kerosine or light lubricating oil) to be treated enters at first the vacuum tank, where it is degasified. From the vacuum tank the distillate is passed through the distillate pre-cooler into the distillate cooler by the distillate pump. The cold raffinate (refined oil) coming from the mixer is passed through the pre-cooler in counter-current to the warm distillate. In the distillate cooler the distillate is cooled down to a lower temperature simply by injecting liquid SO<sub>2</sub>, which cools the distillate by evaporating.

The cold distillate is then pumped into the lower part of the mixer by means of the cold distillate pump.

In the mixer the distillate comes in close contact with cold liquid SO<sub>2</sub>. The liquid SO<sub>2</sub> is taken from the SO<sub>2</sub> collector and passed through the SO<sub>2</sub> pre-cooler into the SO<sub>2</sub> cooler. The cold extract, coming from the mixer, passes in the pre-cooler in counter-current to the liquid SO<sub>2</sub>. The temperature of the liquid SO<sub>2</sub> is lowered again in the SO<sub>2</sub> cooler simply by evaporating part of the SO<sub>2</sub>. Thereafter it is pumped into the upper part of the mixer by means of the SO<sub>2</sub> pump. In the mixer the distillate travels upwards, whereas the much heavier SO<sub>2</sub> travels down. The extract, which settles in the mixer, is continuously drawn off from the bottom by the extract pump.

From the mixer the cold extract is passed through the SO<sub>2</sub> pre-cooler precooling the liquid SO<sub>2</sub>, and further passes through the extract preheater I. and II., where it is preheated to a higher temperature. In a series of evaporators the SO<sub>2</sub> is then evaporated in four pressure stages. By gradually lowering the pressure from 170 lb. to high vacuum and raising the temperature in the four stages practically all SO<sub>2</sub> is evaporated and liquefied again in the condenser.

The hot extract leaving the fourth stage is passed by a pump through the extract preheater I. and out to storage.

The cold raffinate leaving the mixer near the top is passed by means of the raffinate pump through the distillate pre-cooler, precooling the warm distillate. Thereafter it is passed through

the raffinate preheater, where it is preheated to a higher temperature, and then to a system of evaporators in which the  $\text{SO}_2$  dissolved by the raffinate is evaporated in three pressure stages. The  $\text{SO}_2$  vapours drawn off at atmospheric pressure are passed through a gas cooler and a drying tower before going to the compressor.

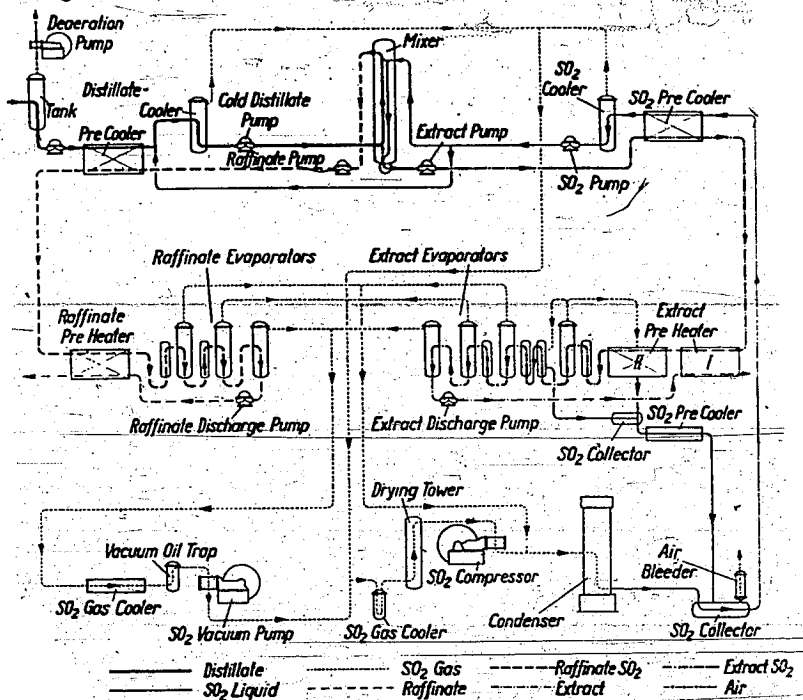


FIG. 5.

FLOW DIAGRAM OF THE NEW CONTINUOUS PROCESS.

Vapours of light oil are condensed in the gas cooler. The traces of water carried into the system by the distillate are eliminated by means of the drying tower, in order to prevent accumulation of water in the  $\text{SO}_2$  and danger of corrosion.

In spite of degasifying the distillate, air, vapours of oil or inert gases may accumulate in the system and raise the condenser pressure. To get rid of such undesirable gases an air bleeder is mounted on top of the  $\text{SO}_2$  collector.

Fig. 6 shows the special mixing device and accessories used when treating heavy lubricating stocks. The operation is as follows:—

The distillate to be treated enters the first mixing pump, together with the second extract coming from the second settling tank. Both liquids are thoroughly mixed up in the mixing pump and transferred to the first settling tank, where they separate again.

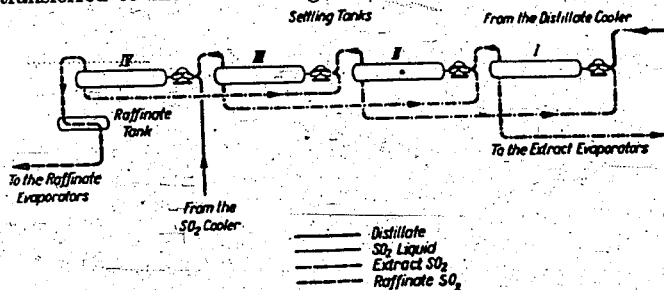


FIG. 6.

SPECIAL MIXING DEVICE FOR HEAVY LUBRICATING STOCKS.

The first extract leaving at the bottom is passed to the evaporators, whereas the distillate flowing over the top enters the second mixing pump together with the third extract coming from the third settling tank. In the fourth mixing pump the distillate finally meets fresh  $\text{SO}_2$  coming from the  $\text{SO}_2$  cooler, and after being mixed up the mixture enters the fourth settling tank, separating into extract and raffinate. The fourth extract goes to the third mixing pump, the raffinate flows into the raffinate tank, and from there is passed to the raffinate evaporators.

In order to replace the  $\text{SO}_2$  losses Hess proposed to saturate the fresh distillate with sulphur dioxide gas. Fig. 7 shows a sulphur dioxide production plant by which it is possible to carry out this suggestion. This plant, combined with a treating plant, is very useful for those refineries using the process in countries where  $\text{SO}_2$  supply is difficult. The operation is as follows:—

$\text{SO}_2$  is produced by burning sulphur. The sulphur is periodically supplied to the burner. The air, necessary for combustion, is delivered by the air compressor and enters the sulphur burner after passing the air vessel. The combustion gases, containing about 10 to 12 per cent. of  $\text{SO}_2$ , some water and traces of  $\text{SO}_3$ , at first pass a scrubber, where they are cooled and freed of dust, ashes and possibly of sublimed sulphur.

Then the combustion gases pass a gas cooler, and then the filter consisting of coke, gravel and sand. In the filter the  $\text{SO}_3$

which is clearly visible before as a white mist, is condensed to sulphuric acid, which leaves the filter through a syphon.

After eliminating the  $\text{SO}_3$ , the gases pass through a second gas cooler in which they are cooled to a lower temperature, and most of the water is condensed and trapped.

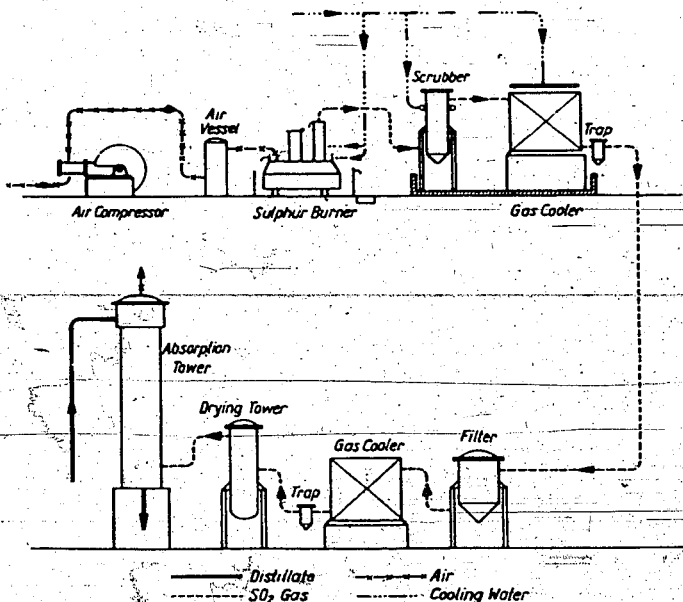


FIG. 7.

FLOW SHEET OF AN  $\text{SO}_2$  PRODUCTION PLANT.

The last traces of water are removed by passing the combustion gases through a drying tower, using sulphuric acid of high concentration.

Finally, the combustion gases are led into the absorption tower. The distillate to be treated, or part of it, enters near the top and trickles down through Raschig rings, absorbing practically an  $\text{SO}_2$  contained in the gases. The distillate leaving the absorption tower contains about 0.5 to 0.6 per cent.  $\text{SO}_2$ , but this figure can be controlled over a wide range.

Practical application of the process on an extensive scale by leading companies in all parts of the world, and to various charging stocks with results as shown above, is sufficient proof of the efficiency

of this treating method for the indicated purposes. The adaptations of the process are, however, not limited to those mentioned above, and further application of the process and special uses of the extracts obtained therefrom are a promising field of development for the future. Pyrogenic conversion into toluene of extracts from kerosine distillate and the manufacture of high grade asphalt from heavier extracts have already been successfully tried, but the most important applications of the process are due to come as and when the oil refining industry will mature itself into the basis of a chemical industry, as some decades ago the coal tar industry marked its evolution in the same direction.

The trend towards this end during the last years allows us to anticipate that in a not too distant future our industry will be fully involved in the manufacture of chemical products, and at that time the liquid sulphur dioxide treating process will be, I believe, a main manufacturing phase. Such a development comes gradually. I had the privilege to lay a few bricks to the prospective edifice of petroleum chemistry. The younger generation is called to bring it to successful completion.

## REFERENCES.

- <sup>1</sup> L. Edeleanu and G. Gane, Report of the 3rd International Petroleum Congress, 1907, Vol. 2, 665.
- <sup>2</sup> L. Edeleanu, D. G. Many, Gr. Pfeiffer and G. Gane, "Study about Lamp Oils Obtained from Different Roumanian Crude Oils," Bukarest, Institut de Arte Grafice Carol Göbl, 1910.
- <sup>3</sup> C. Engler and L. Ubbelohde, "Das Edeleanu-Verfahren zur Refination von Petroleum mit  $\text{SO}_2$ ," *Z. ang. Chem.*, 1913, **26**, 177.
- <sup>4</sup> J. Jodeck, "Das Edeleanu-Verfahren zur Verarbeitung von Erdölprodukten und anderen Mineralölen," *Z. ges. Kälteind.*, 1923, **30**, 161.
- <sup>5</sup> L. Edeleanu, "Über Trennung der Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds," *Petroleum Z.*, 1913-14, **9**, 862.
- <sup>6</sup> L. Edeleanu, "Refining Petroleum by Liquefied Sulphur Dioxide," *Trans. Amer. Instit. Min. Metallurg. Engr.*, 1914, **93**, 2313.
- <sup>7</sup> Rittmann and Moore, *Met. & Chem. Eng.*, 1915, **13**, 713.
- <sup>8</sup> S. E. Browery, *Petr. Rev.*, 1917, **36**, 351.
- <sup>9</sup> R. J. Moore, J. C. Morrell, G. Egloff, "The Solubility of Paraffins, Aromatics, Naphthenes and Olefines in Liquid Sulphur Dioxide," *Chem. & Met. Eng.*, 1918, **18**, 396.
- <sup>10</sup> J. Tausch, "Beiträge zur Chemie der Kohlenwasserstoffe," *Z. ang. Chem.*, 1919, **32**, 175.
- <sup>11</sup> C. Harries, "Die Verwendung der Braunkohlen-Tieftemperaturteere," Sitzungsbericht des Vereins zur Förderung des Gewerbetreibenden, Febr., 1920, 33 (Verlag Leonhard Simion Nachf., Berlin).
- <sup>12</sup> E. Zerner, H. Weiss, H. Opalski, "Über die gegenseitige Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen, Fetten und flüssiger, schwefeliger Säure," *Z. ang. Chem.*, 1922, **35**, 263.
- <sup>13</sup> F. Fontein, "Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffen mit flüssigem Schwefeldioxyd," *Z. ang. Chem.*, 1923, **36**, 4.
- <sup>14</sup> L. Edeleanu, "Die Refination des Erdöls mit verflüssigter schwefeliger Säure," *Z. ang. Chem.*, 1923, **36**, 573.
- <sup>15</sup> W. Hess, "Über einen Laboratoriumsapparat für die Behandlung von Mineralölen und dergl. mit flüssigem Schwefeldioxyd," *Z. ang. Chem.*, 1924, **37**, 545.

- <sup>16</sup> A. Lazar, "Gewinnung-hochwertiger Mineralölraffinate mit Hilfe der flüssigen, schwefligen Säure," *Erdöl u. Teer*, 1925, No. 26, 9.
- <sup>17</sup> L. Edeleanu, "New Method of Refining Petroleum by Liquid SO<sub>2</sub>," *Mon. du Pétrole Roumain*, 1925, 25, 2071.
- <sup>18</sup> H. J. Waterman and I. N. I. Perquin, "The Importance of the Edeleanu Process," *J. Inst. Petr. Techn.*, 1925, 11, 560.
- <sup>19</sup> L. Edeleanu, "Liquid Sulphur Dioxide Treating Process Useful for Many Products," *Nat. Petr. News*, 1926, 18, No. 8.
- <sup>20</sup> A. Lazar, "Edeleanu Process as Substitute for Chemical Process in Oil Refining," *Petr. World*, 1926, 11, No. 4, 42.
- <sup>21</sup> R. Plank, "Die Refinement des Petroleums nach dem Edeleanu-Verfahren," *Z. Verein Deutscher Ingenieure*, 1928, 72, 1613.
- <sup>22</sup> B. Neumann, "Das Edeleanuverfahren im Grossbetrieb," *Chem. Fabrik*, 1928, 1, 641.
- <sup>23</sup> F. Ullmann, "Enzyklopädie der technischen Chemie" (Urban u. Schwarzenberg, Berlin), 1929, Vol. IV., 589.
- <sup>24</sup> R. L. Brandt, "Liquid Sulphur Dioxide in Refining," *Oil and Gas J.*, 1929, 27, No. 42, 119.
- <sup>25</sup> McKittrick, "Sulfur Compounds in Pressure-Cracked Naphtha and Cracked Naphtha Sludge," *Ind. Eng. Chem.*, 1929, 21, 595.
- <sup>26</sup> N. Danaïla, V. Stoenescu and S. Dinescu, "Über den Einfluss verschiedener Kohlenwasserstoffe, insbesondere der ungesättigten (olefine) und aromatischen auf die Leuchtkraft der Lampenöle," *Petroleum Z.*, 1930, 28, 47.
- <sup>27</sup> I. Rosenberg, "Darstellung des Edeleanu-Verfahrens," *Petroleum Z.*, 1930, 28, 137.
- <sup>28</sup> W. Hess, "Bemerkungen zu dem Aufsatz von Danaïla, Stoenescu und Dinescu," *Petroleum Z.*, 1930, 28, 350.
- <sup>29</sup> R. L. Brandt, "The Edeleanu Process for Refining Petroleum," *Ind. Eng. Chem.*, 1930, 22, 218.
- <sup>30</sup> G. Cattaneo, "Technology and Economics of the Edeleanu Process for the Refining of Mineral Oils," *J. Inst. Petr. Techn.*, 1930, 16, 581.
- <sup>31</sup> L. Edeleanu and W. Grote, "Klopffeste-Brennstoffe," *Brennstoff-Chem.* 1930, 11, 212.
- <sup>32</sup> F. Frank, "Bedeutung des Edeleanu-Raffinationsverfahrens für Transformator-, Schalter-, Turbinenöl," *Erdöl und Teer*, 1930, 6, 357, 375, 392.
- <sup>33</sup> C. O. Willson, "Operating Largest Kerosene Plant," *Oil and Gas J.*, 1930, 29, No. 32, 38.
- <sup>34</sup> C. M. Hoag, "Union Oil Co. Installs Edeleanu Treating Plant," *Nat. Petr. News*, 1930, 22, No. 52, 55.
- <sup>35</sup> A. L. Foster, "Action of SO<sub>2</sub> on Mineral Oils," *Nat. Petr. News*, 1931, 23, No. 7, 63; No. 8, 60; No. 9, 73.
- <sup>36</sup> A. S. Wlikowsky and I. W. Posnjak, "Die Anwendung der Edeleanu-Methode zur Reinigung von Schmieröl-Destillaten aus schwerem Rohöl," *Neftjanoje Chosjaistwo (Moskau)*, 1931, 12, 474.
- <sup>37</sup> W. Grote, "Herstellung klopffester Benzine nach dem Edeleanu-Verfahren," "Von den Kohlen und den Mineralölen," *Verlag Chemie (Berlin)*, 1931, 6, 197.
- <sup>38</sup> I. M. Evans, "Relative Quality of Lubricants shown by Navy Bearing Test," *Nat. Petr. News*, 1931, 23, No. 23, 47.
- <sup>39</sup> L. C. Beard, Jr., "Pressure-Still Tar May be Processed to Make Products of High Quality," *Oil and Gas J.*, 1932, 30, No. 46, 56.
- <sup>40</sup> N. Danaïla and V. Stoenescu, "Über den Einfluss verschiedener Kohlenwasserstoffe, insbesondere der ungesättigten (Olefine) und aromatischen auf die Leuchtkraft der Lampenöle," *Petroleum Z.*, 1932, 28, No. 17, 1.
- <sup>41</sup> C. Creanga, "Beitrag zur Frage der Bereitung von Transformatorölen aus rumänischen Rohölen," *Petroleum Z.*, 1932, 28, No. 23, 1.
- <sup>42</sup> W. Grote and E. Hundsdoerfer, "Refinement von Leuchtöl (Kerosen)," reply to the papers of Danaïla, *Petroleum Z.*, 1932, 28, No. 28, 9.

APPENDIX "E"

GERMAN OIL REFINERIES

SYNTHETIC OIL PLANTS

CIOS SECTION  
INTELLIGENCE DIVISION  
OFFICE, CHIEF ENGINEER, USEET  
AFO 887

## APPENDIX "E"

# **Technik und Oekonomie des Eddeleanu-Verfahrens zur Raffination von Mineralölen**

**Von G. Cattaneo-Hilversum (Holland)**



# Technik und Oekonomie des Edeleanu-Verfahrens zur Raffination von Mineralölen<sup>1)</sup>.

Von G. Cattaneo-Hilversum (Holland).

Sonderdruck aus der Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie, Heft 9, vom September 1928.

Unter der Raffination von Mineralölen versteht man im allgemeinen die Reinigung der Oele durch die chemische Wirkung von Säuren oder Laugen. Diese früher ausschließlich angewandte chemische Raffination soll nachstehend kurz erläutert werden, um zu zeigen, welche Nachteile mit ihr verbunden sind, und worin der große Fortschritt besteht, den uns das von Dr. Edeleanu erfundene neue Raffinationsverfahren gebracht hat.

Es sei daran erinnert, daß das rohe, durch Bohrlöcher aus unterirdischen Lagern gewonnene Erdöl ein Gemisch von zahlreichen Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist. Die Zusammensetzung dieses Gemisches ist von Fundort zu Fundort verschieden und kann sich auch an derselben Stelle im Laufe der Zeit ändern.

Bekanntlich wird das rohe Erdöl in den Petroleum-Raffinerien durch eine fraktionierte Destillation in niedriger und höher siedende Bestandteile, sog. Fraktionen, zerlegt, von welchen die niedrigst siedenden als Benzine (Leichtbenzin, Schwerbenzin), die etwa zwischen 150° und 300° C siedende Fraktion als Kerosen (Leuchtöldestillat) und die höchst siedenden Fraktionen je nach dem Verwendungszweck als Schmieröl, Gasöl oder Heizöl bezeichnet werden.

Die so gewonnenen Destillate sind in der Regel noch nicht für den Gebrauch geeignet, sondern enthalten noch Stoffe, denen unerwünschte Eigenschaften anhaften. Solche störenden Bestandteile aus den Destillaten zu entfernen, ist der Zweck der Raffination. Bei der chemischen Raffination wird das Destillat mit Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) behandelt. Von der Schwefelsäure werden die Hauptbestandteile der Mineralöldestillate, nämlich die Paraffin- und Naphten-Kohlenwasserstoffe, fast gar nicht angegriffen, wohl aber die ungesättigten Verbindungen und asphaltartigen Stoffe, deren Entfernung beabsichtigt ist. Die Mischung des zu raffinierenden Destillates mit der Schwefelsäure wird in sogenannten Agitatoren vorgenommen, wobei die beiden Flüssigkeiten mechanisch oder durch komprimierte Luft durchgerührt

werden. In den Agitatoren setzt sich der aus der Verbindung der Säure mit den auszuscheidenden Bestandteilen des Oeles gebildete Säureteer ab, ein Nebenprodukt, dessen weitere Behandlung und Verwertung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Das mit Schwefelsäure raffinierte Destillat, das als Raffinat bezeichnet wird, bedarf einer Nachbehandlung mit Lauge, damit die noch zurückgebliebenen sauren Verbindungen in Salze übergeführt und durch Auswaschen entfernt werden.

Bei der chemischen Raffination gehen also die ausgeschiedenen Bestandteile des Destillates und die dafür verwendete Schwefelsäure in Gestalt eines lästigen Abfallproduktes verloren.

Es ist das große Verdienst von Dr. L. Edeleanu, ein Raffinationsverfahren erfunden zu haben, bei dem die zerstörende chemische Behandlung der Mineralöldestillate durch eine verlustfreie physikalische Extraktion ersetzt wird. Die Veranlassung, in dieser Versammlung über das Edeleanu-Verfahren zu sprechen, bildet die Rolle, welche bei diesem Verfahren der Kältetechnik zufällt, und die interessante Tatsache, daß eine seit Jahrzehnten als Kältemittel bekannte Flüssigkeit als Raffinationsmittel Verwendung findet.

Dr. Edeleanu untersuchte das Verhalten der im Erdöl und den daraus gewonnenen Destillaten enthaltenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln und fand in dem Schwefeldioxyd SO<sub>2</sub>, also der wasserfreien schwefligen Säure, eine Flüssigkeit, welche die in den Petroleum-Fraktionen enthaltenen aromatischen und ungesättigten Verbindungen in sich löst, während die Paraffin- und Naphten-Kohlenwasserstoffe darin nur schwer löslich sind. Edeleanu fand ferner, daß er die Lösung der Paraffin- und Naphten-Kohlenwasserstoffe in der schwefligen Säure ganz vermeiden, also erreichen konnte, daß nur die Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Lösung gingen, wenn er die Temperatur hinreichend erniedrigte.

Edeleanu ging bei seinen Untersuchungen von rumänischem Kerosen-Destillat aus, das einen Aromatengehalt bis zu 25 % besitzt und infolgedessen beim Brennen in der Lampe eine starke Rußbildung aufweist. Die Entfernung der aromatischen Verbindungen

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Hauptversammlung des Deutschen Kältevereins 1928.

dungen durch chemische Raffination gelang bei diesem Destillat nur, wenn man mit rauchender Schwefelsäure arbeitete und dabei einen großen Teil des Destillates verlor. Edeleanu erzielte dagegen bei der Behandlung mit flüssiger  $\text{SO}_2$  eine verlustfreie Extraktion der aromatischen Verbindungen, wenn er die Temperatur, bei der er das Destillat mit  $\text{SO}_2$  mischte, bis auf etwa  $-10^\circ \text{C}$  erniedrigte. Nach dem Mischen bildeten sich infolge der verschiedenen spezifischen Gewichte 2 Flüssigkeitsschichten, von denen die obere aus dem mit  $\text{SO}_2$  gesättigten Raffinat (spez. Gewicht zwischen 0,9 und 1,0) und die untere aus der Lösung von Extrakt in  $\text{SO}_2$  (spez. Gewicht 1,3 bis 1,4) bestand. Da sich zwischen dem Raffinat und der Extrakt-Lösung eine sichtbare Trennungsfläche einstellte, war es ein Leichtes, die beiden Flüssigkeiten getrennt abziehen.

Es war nun nur noch erforderlich, die schwellige Säure aus den beiden Flüssigkeiten abzudampfen, um das Raffinat und das Extrakt als Fertigprodukte zu erhalten. Dabei zeigte es sich wiederum, welch glücklichen Griff Dr. Edeleanu mit der Wahl der  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel getan hatte. Infolge des niedrigen Siedepunktes der  $\text{SO}_2$  ( $-10^\circ$  unter atmosphärischem Druck) kann man die  $\text{SO}_2$  bis auf geringe Spuren austreiben, ohne daß dabei eine nennenswerte Verdampfung von Kohlenwasserstoffen stattfindet. Führt man den Prozeß in einer geschlossenen Apparatur durch, so kann man die verdampfte  $\text{SO}_2$  kondensieren und fast restlos wiedergewinnen.

Edeleanu erhielt z. B. aus einem rumänischen Kerosen-Destillat (Bustenari) vom spez. Gewicht 0,819 rund 75% Raffinat vom spez. Gewicht 0,803 und 25% Extrakt vom spez. Gewicht 0,865. Es sind die schwereren kohlenstoffreicheren Verbindungen ins Extrakt gewandert, sodaß das Raffinat spezifisch leichter wurde. Daß die zur Rußbildung neigenden Kohlenwasserstoffe im Extrakt enthalten sind, zeigt der auf Abbildung 1 ersichtliche Brennversuch mit 3 gleichgebauten Lampen, von denen die erste mit dem ungereinigten Destillat, die zweite mit dem Raffinat und die dritte mit dem durch  $\text{SO}_2$ -Behandlung erhaltenen Extrakt gefüllt ist.

Auf dieser von Dr. Edeleanu geschaffenen Grundlage wurde das neue Verfahren im Jahre 1908 von der Allgemeinen Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H. in Berlin aufgenommen und in Zusammenarbeit mit der Firma A. Borsig in Berlin-Tegel für die industrielle Verwendung ausgestaltet. Nach dem Kriege beteiligte sich die holländische Akt.-Ges. N. V. Comprimio in Amsterdam an der weiteren Entwicklung des Verfahrens und der Apparatur.

Bei dem Bau der ersten Anlagen wurde

die im Laboratorium erprobte Arbeitsweise grundsätzlich beibehalten. Man verwendete eine Apparatur, die im wesentlichen aus 5 Körpern bestand, einem Destillatkühler, einem  $\text{SO}_2$ -Kühler, einem Mischer, einem Raffinat-Verdampfer und einem Extrakt-Verdampfer, wie auf dem Schema-Abbildung 2 dar-

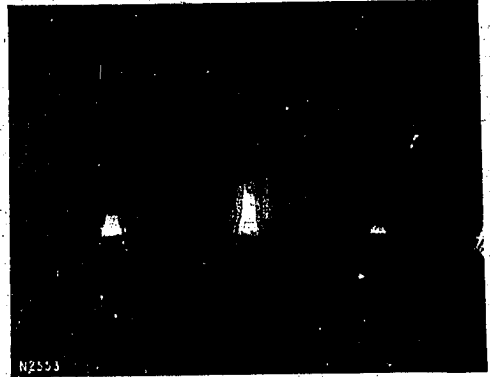


Abb. 1.

gestellt. Man füllte die beiden Kühler mit Destillat bzw. flüssiger  $\text{SO}_2$ , kühlte beide Flüssigkeiten mittels Rohrschlangen, die an eine Kältemaschine angeschlossen waren, bis auf die Behandlungstemperatur ( $-10^\circ \text{C}$ ) ab, ließ die gekühlten Flüssigkeiten in den Mischer ein, rührte sie durch, ließ die Mischung sich absetzen und zog dann Extrakt und Raffinat nacheinander in die Verdampfer ab. Aus den Verdampfern trieb man die  $\text{SO}_2$  durch Erwärmung mittels Heizschlangen unmittelbar in einen  $\text{SO}_2$ -Kondensator und entfernte die letzten Reste durch Absaugen mit Hilfe eines Kompressors, der die abgesaugten Dämpfe in den Kondensator drückte.

Bereits bei der ersten Anlage wurden Gegenstrom-Kälteaus-tauscher eingeschaltet, in denen die abzukühlenden Flüssigkeiten sich mit den aufzu-

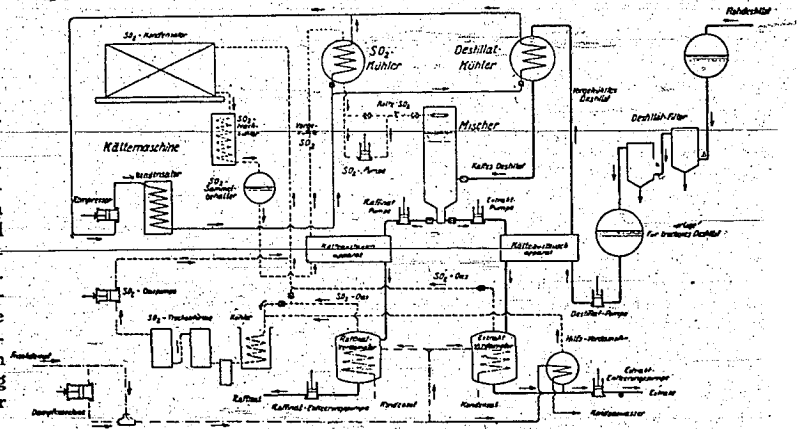


Abb. 2.

wärmenden begegneten. Dadurch wurde Kälte zurückgewonnen und die Kältemaschine entlastet.

Diese ersten Anlagen arbeiteten diskontinuierlich. Die 5 Körper wurden in jeder Operation gefüllt und entleert, die Pumpen an- und abgestellt und eine größere Anzahl Ventile periodisch geöffnet und geschlossen. Auch die Kälteaus-tauscher arbeiteten mit Unterbrechungen und waren daher schlecht ausgenutzt.

Trotz dieser ungünstigen Betriebsweise war die Betriebssicherheit der Apparatur von Anfang an sehr befriedigend. Da die ausführende Firma über lang-jährige Erfahrungen im Bau und Betrieb von Schwef-ligsäure-Kältemaschinen verfügte, als sie den Bau von Edeleanu-Anlagen aufnahm, so war eine sichere Grundlage für die zweckmäßige Konstruktion der Apparatur vorhanden. Aus naheliegenden Gründen wurde auch als kälteerzeugendes Mittel  $\text{SO}_2$  ver-wendet.

so wurde die im Abdampf vorhandene Wärme nur unvollkommen ausgenutzt. Es mußte zeitweilig Frischdampf zusetzt werden. Wir brauchten damals für die Raffination einer Tonne (1000 kg) Kerosen-destillat mit 75 Volum-%  $\text{SO}_2$  (etwa 130 Gewichts-%  $\text{SO}_2$ ) rund 600 kg Dampf.

Trotz der unvollkommenen Ausnutzung der Appa-ratur und des hohen Dampfverbrauches erwiesen sich die vor dem Krieg gebauten Edeleanu-Anlagen als rentabel, wenn es sich um die Behandlung von Destillaten mit hohem Aromatengehalt handelte, deren chemische Raffination noch höhere Kosten verursacht haben würde. Es war aber klar, daß die Wirtschaft-lichkeit des Verfahrens ganz bedeutend verbessert werden konnte, wenn es gelang, die Anlagen kontinuierlich zu betreiben.

Als Vorteile der kontinuierlichen Apparatur waren zu erwarten: ein höherer Durchsatz bei gegebener Größe der Apparate, Ersparnis an Dampf, weniger

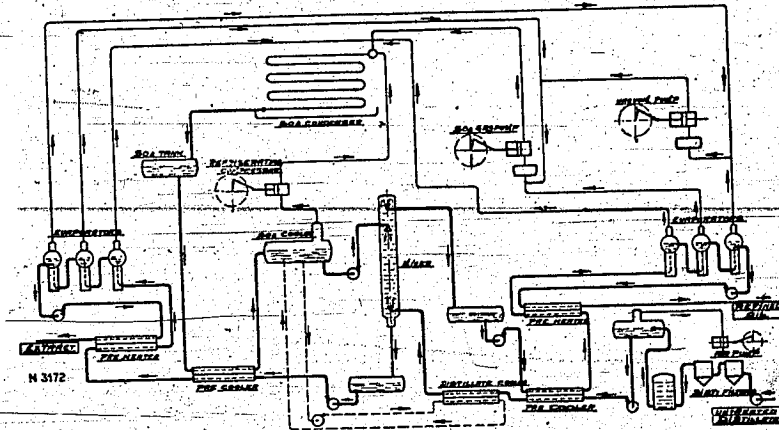


Abb. 3.

Wie das Schema Abbildung 2 zeigt, erhielt die Kälteerzeugung bei den ersten Anlagen einen von der übrigen Anlage unabhängigen Kreislauf, um jede Verunreinigung des Kältemittels durch das zu be-handelnde Destillat oder durch die dem Destillat anhaftende Feuchtigkeit auszuschließen. Als man infolge vervollkommenen Baus der Apparatur keine Verschmutzung mehr zu befürchten hatte, vereinigte man die bei der Kälteerzeugung verdampfte  $\text{SO}_2$  mit der aus dem Raffinat und Extrakt ausgetriebenen und kühlte die flüssige  $\text{SO}_2$  im  $\text{SO}_2$ -Kühler nicht mehr durch ein Rohrsystem ab, sondern durch unmittel-bares Absaugen von  $\text{SO}_2$ -Dämpfen über dem Flüssig-keitsspiegel. Daß damit eine erhebliche Ersparnis an Anlage- und Betriebskosten erzielt wurde, bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Wie das Schema Abb. 2 zeigt, wurden die  $\text{SO}_2$ -Kompressoren und die Flüssigkeitspumpen durch eine Dampfmaschine angetrieben, deren Abdampf zur Beheizung der Verdampfer diente. Da die Belastung der Dampfmaschine infolge des An- und Abstellens von Kompressoren und Pumpen während jeder Operation wechselte und die Perioden höchster Be-lastung der Maschine nicht mit denjenigen des größten Heizdampfbedarfes der Verdampfer zusammenfielen,

Reparaturkosten, da der periodische Druck- und Temperaturwechsel mit der nachteiligen Beanspruchung der Apparate wegfiel, und eine erhebliche Vereinfachung und Verbilligung der Bedienung.

Abb. 3 zeigt das Schema einer kontinuierlich arbeitenden Edeleanu-Anlage für die Raffination von Kerosen und anderen leichten Destillaten. Die Verdampfer sind in 3 Druckstufen unterteilt. In der ersten Stufe wird die schwellige Säure aus dem Raffinat und Extrakt unmittelbar in den Kondensator ausgetrieben. In der zweiten Stufe wird die  $\text{SO}_2$  mit Hilfe eines Kompressors abgesaugt und nach erfolgter Kompression gleichfalls in den Kondensator gefördert. Die letzte Stufe arbeitet unter Vakuum. Eine Vakuumpumpe saugt die letzten Reste von  $\text{SO}_2$  ab und komprimiert sie auf den Druck der zweiten Stufe, wonach sie mit den in der zweiten Stufe gebildeten Dämpfen von dem Kompressor angesaugt und auf Verflüssigerdruck verdichtet werden. Durch die Anwendung zweistufiger Kompression wird Kompressorvolumen und Arbeit gespart, zugleich wird die Einhaltung eines guten Vacuums erleichtert.

Als weitere Neuerung kamen neben den Kälte-austauschern Wärme-Austauscher zur Anwendung, in denen die vom Mischer kommenden Lösungen in

Gegenstrom mit den aus den letzten Verdampfern abgepumpten Produkten aufgewärmt werden.

Bereits die erste im Jahre 1924 gelieferte kontinuierliche Anlage hat alle Erwartungen erfüllt, obgleich der Mischer damals noch absatzweise betrieben wurde und nur die Kühlung, Verdampfung und Verflüssigung kontinuierlich arbeitete. Der Abdampf der Maschine, mit der die Kompressoren und Vacuum-pumpen betrieben wurden, reichte für die Beheizung der Verdampfer gerade aus. Für die Behandlung einer Tonne Destillat mit 75 Vol.-%  $\text{SO}_2$  waren nur noch 350 kg Dampf erforderlich, gegenüber 600 kg bei diskontinuierlicher Verdampfung.

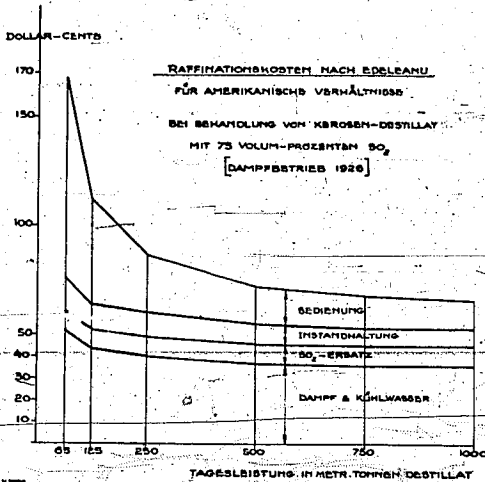


Abb. 4.

Als Flüssigkeitspumpen kamen zu erstenmale elektrisch betriebene Kreiselpumpen mit einer besonderen Stoffbüchsenkonstruktion für  $\text{SO}_2$ -haltige Flüssigkeit zur Verwendung. Der Arbeitsbedarf der Pumpen betrug etwa 5 Kilowattstunden pro Tonne Destillat.

Nachdem es gelungen war, einen kontinuierlichen Mischer zu konstruieren, in dem Kerosin und andere leichte Destillate ebenso gut raffiniert werden konnten wie früher bei der absatzweisen Behandlung, wurden alle weiteren Anlagen für vollkontinuierlichen Betrieb gebaut.

Abbildung 4 zeigt in einem Schaubild, wie sich Betriebskosten der kontinuierlichen Anlagen bei verschiedenen Tagesleistungen stellen. Die Kosten sind für amerikanische Verhältnisse in Dollar-Cents für die Tonne berechnet. Die Höhe der Arbeitslöhne führt dazu, möglichst große Anlagen zu verwenden, da sich bei diesen die Bedienungskosten, auf die Tonne Destillat berechnet, niedriger stellen als bei kleinen Anlagen. Die dem Schaubild zu Grunde liegenden Verbrauchszahlen werden von der Lieferantin garantiert und in einem mehrwöchigen Probetrieb nachgewiesen. Bei allen zur Ausführung gekommenen Anlagen wurden die Garantien reichlich erfüllt, ja es zeigte sich sogar, daß der Verbrauch an Dampf, elektrischer Energie, Wasser und schwefeliger Säure in Wirklichkeit noch geringer als garantiert war. Infolgedessen können die in

dem Schaubild gezeigten Betriebskosten als Höchstwerte gelten, die im normalen Betrieb noch unterschritten werden.

Der kontinuierliche Betrieb in Verbindung mit der Rückgewinnung von Wärme und Kälte und der Verwertung der Abwärme der Antriebsmaschine erfüllte die Forderung nach guter Energie- und Wirtschaft unter der Voraussetzung, daß die Anlage durch eine Dampfmaschine angetrieben wurde. Es trat aber in den amerikanischen Raffinerien mehr und mehr das Verlangen nach elektrischem Antrieb in den Vordergrund. Teils entsprang dieses Ver-

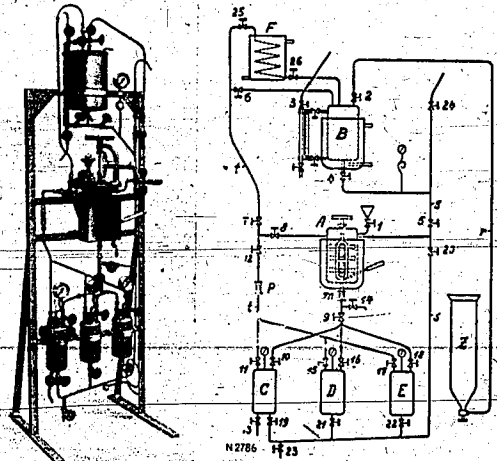


Abb. 5.

langen der Abneigung gegen den Dampftrieb mit der notwendigen Transmissionsanlage, teils der Tatsache, daß elektrische Energie besonders billig war (z. B. in Californien aus Wasserkraften), oder daß in der Raffinerie ein Dampfkraftwerk vorhanden war, das die Antriebskraft für die Edleuanu-Anlage in Gestalt elektrischen Stroms und den Heizdampf für die Verdampfer als Anzapfdampf liefern konnte. Da solche zentralen Kraftwerke mit modernen Dampfturbinen einen wesentlich geringeren Dampfverbrauch je Pferdekraftstunde haben, als ihn eine nur für die Edleuanu-Anlage bestimmte unter Gegendruck arbeitende Dampfmaschine aufweist, so war das bei der dampfbetriebenen Edleuanu-Anlage erreichte Gleichgewicht zwischen Kraft und Wärme (zwischen Dampfverbrauch der Maschine und Heizdampfverbrauch der Verdampfer) nicht mehr vorhanden. Es mußte also versucht werden, den Wärmeverbrauch der Verdampfer zu verringern.

Unabhängig davon zeigte sich die Notwendigkeit, den Wärmeverbrauch der Anlage noch zu verringern, bei der inzwischen aufgenommenen Raffination von Schmierödestillaten. Solche Destillate müssen mit wesentlich größeren Mengen schwefeliger Säure behandelt werden als Kerosindestillate. Je nach dem Charakter des Destillates und der Anforderungen, die an das Raffinat gestellt werden, kommen bis 600 Volum-%  $\text{SO}_2$  zur Anwendung. Die

Kühlung dieser großen  $\text{SO}_2$ -Mengen, deren Verdampfung und Verflüssigung, würden sehr große Apparate erfordern und viel Arbeit und Wärme verschlingen. Zwei Wege sind beschritten worden, um dieser Schwierigkeit zu begegnen und die Behandlung von Schmierölen wirtschaftlich zu gestalten. Dr. W. Heß hat gefunden, daß man mit einem Bruchteil der vorgenannten  $\text{SO}_2$ -Menge auskommt, wenn man das Destillat mit der aus der vorhergehenden Operation abgezogenen Extrakt- $\text{SO}_2$ -Lösung vorwäscht

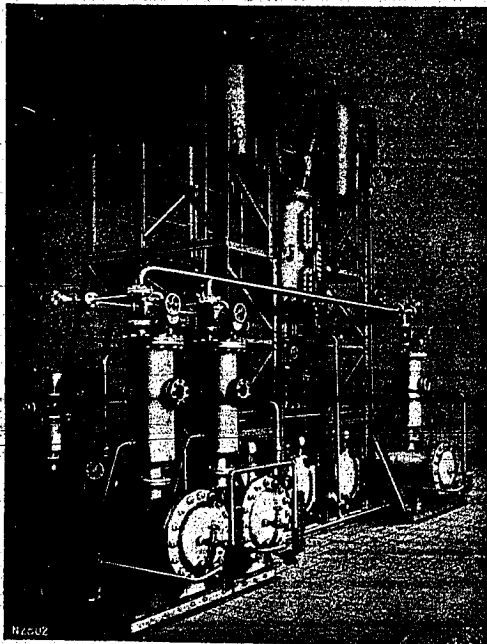


Abb. 6.

und mit reiner  $\text{SO}_2$  nachbehandelt. Läßt man 4 Operationen ineinander übergreifen, d. h. behandelt man das Destillat zuerst mit Extrakt-Lösung aus der drittvorhergehenden Operation, sodann mit Lösung aus der zweitvorhergehenden, danach mit Lösung aus der vorhergehenden Operation und zum Schluß mit reiner  $\text{SO}_2$ , so kommt man mit ungefähr dem dritten Teil der  $\text{SO}_2$ -Menge aus. Dieses von Dr. Heß erfundene sogenannte Gegenstrom-Verfahren hat sich in der Praxis gut bewährt.

Ein zur Behandlung von Mineralölen nach dem Heß'schen Verfahren bestimmter Laboratoriums-Apparat ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. A ist der mit einem Kühlmantel versehene Mischer, in den durch den Trichter mit Absperrventil 1 das zu raffinierende Destillat eingefüllt wird. B ist ein gleichfalls mit Kühlmantel ausgestatteter Meßbehälter für flüssige  $\text{SO}_2$ , der von der Stahlflasche Z aus ausgefüllt werden kann. C, D und E sind Zwischenbehälter für die aufzuspeichernden Extrakt- $\text{SO}_2$ -Lösungen. Wird das abgezogene Extrakt in Behälter C (durch einen Bunsenbrenner) erwärmt, so kann die dabei ausgetriebene  $\text{SO}_2$  im Kondensator F zurückgewonnen werden.

Abbildung 6 zeigt eine Versuchsapparatur holländischen Entwurfs und Fabrikates. Oben sind die Kühler für Destillat und  $\text{SO}_2$  angebracht, in der Mitte der Mischer, darunter die 3 Extrakt-Speicher zur Behandlung nach dem Heß'schen Gegenstrom-Verfahren, daneben die Verdampfer zum Abdampfen der  $\text{SO}_2$  aus dem Raffinat und dem Extrakt. Zu dieser Versuchsanlage gehören noch ein  $\text{SO}_2$ -Verflüssiger, ein  $\text{SO}_2$ -Kompressor und eine Kreiselpumpe, die die Zwischenextrakte in den Mischer zurückfördert.

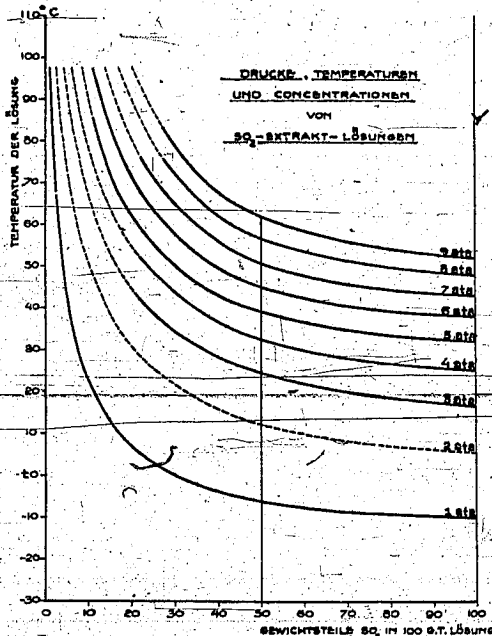


Abb. 7.

Auch bei dem Gegenstromverfahren erfordert die Behandlung von Schmierölen noch so große Mengen frischer  $\text{SO}_2$ , daß der Abdampf einer eigenen Betriebsmaschine dafür nicht ausreicht. So würde z. B. eine Anlage zur Verarbeitung von 250 Tonnen Schmieröl mit 150 Volum  $\%$  frischer  $\text{SO}_2$  in 24 Stunden 160 Tonnen Heizdampf brauchen, während die Maschine nur etwa 90 Tonnen Abdampf liefert. Es galt also, den Wärmebedarf der Verdampfung auf die Hälfte herabzusetzen.

Nach meinem Vorschlage entschloß man sich, zum ersten Male das von der Verdampfung wässriger Lösungen her bekannte Prinzip der Mehrkörper-Verdampfung bei der Verdampfung der schwefligen Säure aus Extrakt- $\text{SO}_2$ -Lösung zur Anwendung zu bringen.

Bevor dieser Vorschlag gemacht werden konnte, mußte das Verhalten der in Frage kommenden Lösungen in den Verdampfern der Edleanu-Anlage näher untersucht werden. Wie bereits früher erwähnt wurde, ist das Raffinat beim Austritt aus dem Mischer mit  $\text{SO}_2$  gesättigt. Die Menge  $\text{SO}_2$ , die in dem Raffinat gelöst ist und durch Erwärmung ausgetrieben werden muß, liegt etwa zwischen 15 und

30 Gewichts-Prozenten, je nach der Art des Raffinates, der Temperatur und dem Druck. Bei weitem der größte Teil der  $\text{SO}_2$  wird mit dem darin gelösten Extrakt abgezogen. Bei der Behandlung von Kerosen Destillat mit 100 Vol. %  $\text{SO}_2$  enthält die Extraktlösung etwa 88 %  $\text{SO}_2$  und 12 % Extrakt. Im ersten Extrakt-Verdampfer wird der größte Teil der  $\text{SO}_2$  durch Erhitzen unter Kondensatordruck ausgetrieben. Beim Austritt aus dem ersten Verdampfer enthält die Lösung, wenn sie genügend hoch erwärmt wurde, nicht mehr als noch etwa 15 %  $\text{SO}_2$  und 85 % Extrakt, und beim Austritt aus dem zweiten Verdampfer, aus dem die Dämpfe unter vermindertem Druck abgesaugt werden, beträgt der  $\text{SO}_2$ -Gehalt weniger als 3 %. Infolgedessen liegt die Temperatur bei der die Lösung siedet, d. h. die  $\text{SO}_2$  in Dampfform übergeht, wesentlich höher als wenn es sich um die Bildung von  $\text{SO}_2$ -Dämpfen aus reiner  $\text{SO}_2$ -Flüssigkeit handeln würde. Abbildung 7 zeigt eine Schar von Siedekurven für eine Lösung von kalifornischem Kerosen-Extrakt in  $\text{SO}_2$ . Die Abscissen stellen die Gewichtsteile der Lösung dar, die Ordinaten die der jeweiligen Konzentration entsprechenden Siedetemperaturen für Drücke von 1 bis 9 at abs. Die Abszisse 0 gilt für reines Extrakt ohne  $\text{SO}_2$ -Gehalt, die Abszisse 100 für reine  $\text{SO}_2$ -Flüssigkeit. Die über der Abszisse 100 aufgetragenen Temperaturen sind die bekannten Siedetemperaturen der  $\text{SO}_2$  bei den angegebenen Drücken. Die davon ausgehenden Temperaturkurven sind mit Hilfe einiger im Laboratorium der Allgemeinen Gesellschaft für chemische Industrie experimentell bestimmten Punkte entworfen. Auf große Genauigkeit kam, es dabei nicht an, da die Kurven infolge der verschiedenartigen Zusammensetzung der zu behandelnden Mineralöldestillate nur als Annäherungswerte Dienste leisten können.

Wie die Kurven zeigen, weicht die Siedetemperatur einer Extrakt- $\text{SO}_2$ -Lösung mit 88 %  $\text{SO}_2$  und 12 % Extrakt nicht merklich von derjenigen der reinen  $\text{SO}_2$  ab. Will man aber z. B. bei einem Kondensatordruck von 5-at abs., bei dem sich die  $\text{SO}_2$  mit einer Temperatur von 32° C verflüssigt, die  $\text{SO}_2$  aus dem ersten Verdampfer soweit abtreiben, daß das Extrakt mit nur 15 %  $\text{SO}_2$ -Gehalt aus dem Verdampfer austritt, so muß man die Lösung bis auf rund 60° C aufwärmen. Würde man dies nicht tun, so würde die Lösung mit einem größeren  $\text{SO}_2$ -Gehalt in die nächste Stufe übertreten, und der Kompressor würde ein größeres Volumen an  $\text{SO}_2$ -Dämpfen abzusaugen haben. Da dies ein größeres Kompressor-Volumen bedingt und höheren Arbeitsverbrauch verursacht, so ist es wirtschaftlich richtig, die Temperatur im Hauptverdampfer so hoch zu treiben, als es ohne andere Nachteile geschehen kann.

Da in dem unter Kondensatordruck arbeitenden Extrakt-Verdampfer bei weitem die größte Menge  $\text{SO}_2$  zu verdampfen ist, also auch die meiste Wärme verbraucht wird, so ist hier die Stelle, wo die Mehrkörperverdampfung eine Ersparnis an Wärme bringen kann. Bekanntlich beruht die Arbeitsweise der Mehrkörperverdampfung darin, daß aus der Lösung im ersten Körper durch Wärmezufuhr ein Bruchteil der zu verdampfenden Flüssigkeit verdampft wird, und die gebildeten Dämpfe zur Heizung des folgenden Körpers benützt werden. Da die Dämpfe

nicht wärmer sein können als die Flüssigkeit, aus der sie abgetrieben sind, wird die Flüssigkeit beim Uebertritt aus dem ersten in den zweiten Körper durch ein Drosselventil entspannt, wobei sie sich infolge teilweiser Verdampfung abkühlt. Der Temperaturabfall muß so groß sein, daß ein genügender Wärmeübergang aus den kondensierenden Dämpfen der ersten Stufe auf die in der zweiten Stufe zu verdampfende Flüssigkeit möglich ist.

Da nun in unserem Falle mit der allmählichen Verdampfung der  $\text{SO}_2$  eine merkliche Erhöhung des Siedepunktes verbunden ist, die dem Wärmeübergang entgegenwirkt, so ist es klar, daß die Anwendung der Mehrkörperverdampfung durch die Konzentration der Lösung begrenzt ist. Im Allgemeinen liegt die wirtschaftliche Grenze bei etwa 50% d. h. bei gleichem Teil Extrakt und  $\text{SO}_2$ . Dabei ist schon eine Siedepunkts-Erhöhung von etwa 7° C vorhanden.

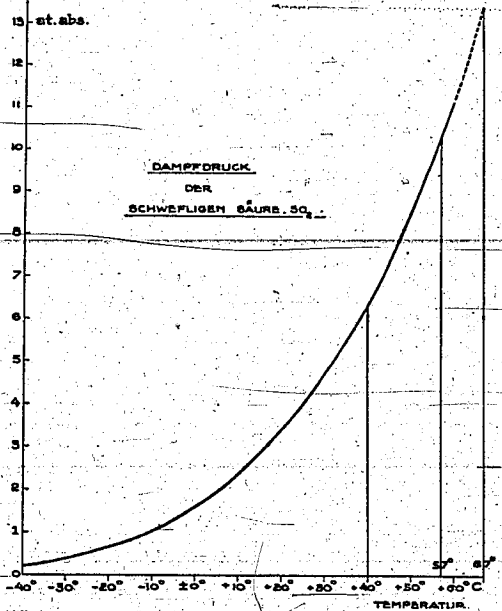


Abb. 8.

Zur Verminderung des gesamten Wärmeverbrauches der Anlage auf die Hälfte war es erforderlich, den Wärmeverbrauch der Extrakt-Verdampfung bis zur Konzentration von 50% auf etwa ein Drittel zurückzubringen, d. h. Dreikörperverdampfung anzuwenden. Wählt man die Temperaturdifferenz von der ersten zur zweiten Stufe zu 10°, wobei die Heizflächen noch nicht zu groß werden, und von der zweiten zur dritten Stufe gleichfalls 10° und addiert man dazu die obengenannte Siedepunkts-erhöhung von 7° C, so ergibt sich für den ersten Verdampfer eine Temperatur, die 27° C über der dem Kondensatordruck entsprechenden Temperatur liegt.

Nun kommen bei Petrolraffinerien Kühlwassertemperaturen bis zu 35° C, also Kondensationstemperaturen bis zu 40° C vor, woraus sich für den Hochdruck- $\text{SO}_2$ -Verdampfer eine Temperatur bis zu

67°C ergibt. Soweit gehen die Zahlentafeln über Temperaturen und Druck der SO<sub>2</sub> in unseren Handbüchern nicht.

Abbildung 8 zeigt eine Druck-Temperatur-Kurve für SO<sub>2</sub> nach der von Landsberg in der Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie 1925 Seite 179 veröffentlichten Tafel, deren Werte bis zu +60°C gehen. Diese ist bis +67° extrapoliert, der entsprechende Druck beträgt nahezu 14 at absolut, (13 at Ueberdruck). Die Temperaturen und Drucke, bei denen der Hochdruck, der Zwischendruck- und der mit dem Hauptkondensator verbundene Hauptverdampfer für die Extrakt-SO<sub>2</sub>-Lösung arbeiten, sind durch eingezeichnete Ordinaten gekennzeichnet.

etwa 50% erreicht. Die weitere Verdampfung geschieht unter Erwärmung durch Abdampf der Betriebsmaschine, bis nur noch etwa 15% SO<sub>2</sub> im Extrakt enthalten sind. Der Rest wird im nächsten Verdampfer durch den SO<sub>2</sub>-Kompressor abgesaugt, und die letzten Spuren werden im Vacuum-Verdampfer entfernt.

Die Wirtschaftlichkeit der Mehrkörperverdampfung hängt natürlich von dem Verhältnis zwischen Anlagekosten und Dampfkosten im einzelnen Falle ab. Im allgemeinen wurde bei vergleichenden Berechnungen gefunden, daß sich bei Destillaten, die einer Behandlung mit nur 50 Vol.-% SO<sub>2</sub> bedürfen, die Anwendung der Mehrkörperverdampfung nicht

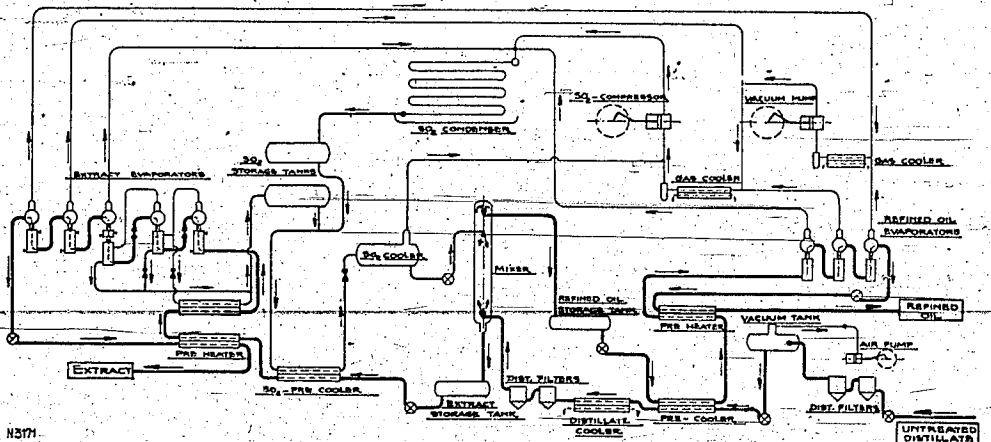


Abb. 9.

Die Mehrkörperverdampfung spielt sich also in einem Druckbereich ab, der wesentlich höher liegt als das in der Kältetechnik übliche und erprobte Druckgebiet. Nur bei den vor etwa 30 Jahren versuchsweise gebauten Abwärme-Kraftmaschinen, die mit schwelliger Säure arbeiteten, wurde mit ähnlichen Drucken und Temperaturen gearbeitet, jedoch hatte man erhebliche Schwierigkeiten mit den Stopfbüchsen. Es ist bemerkenswert, daß unsere SO<sub>2</sub>-Hochdruck-Verdampfanlagen, von denen die erste im April 1927 in Hamburg und die zweite noch im gleichen Monat in einer kalifornischen Raffinerie in Betrieb kam, vom ersten Tage an störungsfrei gearbeitet haben, und daß uns die dauernde Abdichtung der Apparate, Rohrleitung und Absperrventile, sowie der Kreiselpumpen, die die Extrakt-SO<sub>2</sub>-Lösung gegen den hohen Druck zu fördern hatten, vollkommen gelungen ist.

In Abbildung 9 ist das Schema einer Edeleanu-Anlage mit Mehrkörper-Verdampfung wiedergegeben. Die Apparate, in denen die SO<sub>2</sub>-Hochdruck-Dämpfe verflüssigt werden und ihre Wärme an die Lösung übertragen, sind als Röhrenkessel-Kondensatoren ausgebildet. Ein Teil des Hochdruck-Dampfes wird benützt, um die Extrakt-SO<sub>2</sub>-Lösung vor Eintritt in den Hochdruck-Verdampfer bis nahe an die Siedetemperatur vorzuwärmen.

In der letzten Stufe der Mehrkörperverdampfung wird unter Kondensatordruck eine Konzentration von

loht. Bei 75 Vol.-% SO<sub>2</sub> genügt die Vorschaltung einer Hochdruckstufe, bei 100 Vol.-% SO<sub>2</sub> und mehr sind 2 Vorstufen, also Dreikörper-Verdampfung am Platze.

In dem Schaubild Abb. 10 ist der Dampfverbrauch moderner Edeleanu-Anlagen für Kerosen und leichte Schmieröle auf 1 Tonne Durchsatz berechnet dargestellt. Die untere Linie gilt für Behandlung mit 50 Vol.-% SO<sub>2</sub> bei einstufiger Verdampfung der Extrakt-Lösung, die mittlere für 75 Vol.-% und zweistufige Verdampfung, die obere für 100 Vol.-% und dreistufige Verdampfung. Schon bei Anlagen mittlerer Größe wird ein Dampfverbrauch von nur 200 kg für die Tonne Destillat bei 50 Vol.-% SO<sub>2</sub>- und von 230 kg bei 100 Vol.-% SO<sub>2</sub> erreicht. Bei Dampfmaschinen-Antrieb genügt diese Dampfmenge für den Antrieb der Kompressoren und Vacuumpumpen, während der Abdampf für die Beheizung der Verdampfer ausreicht. Der Antrieb der Kreiselpumpen zur Förderung von Destillat, SO<sub>2</sub>, Raffinat und Extrakt erfordert bei einer Anlage mittlerer Größe etwa 3 Kilowatt-Stunden pro Tonne Destillat. Die Bedienung geschieht bei Anlagen mittlerer Größe durch 1 Betriebsführer und 2 bis 3 Arbeiter in jeder Schicht.

Die Darstellung des Verfahrens und der dafür geschaffenen Apparatur wäre nicht vollständig, wenn nicht einige zusätzliche Einrichtungen erwähnt wurden, die zwar das Wesen des Verfahrens nicht

betreffen, aber dennoch für den störungsfreien Betrieb der Anlage von Bedeutung sind. Es ist nicht zu vermeiden, daß bei dem Austreiben der  $\text{SO}_2$  aus dem Raffinat und dem Extrakt leicht siedende Kohlenwasserstoffe mitverdampfen. Durch besondere Gaskühler, die auf dem Schema Abbild. 9 eingezeichnet sind, werden diese Oeldämpfe aus dem

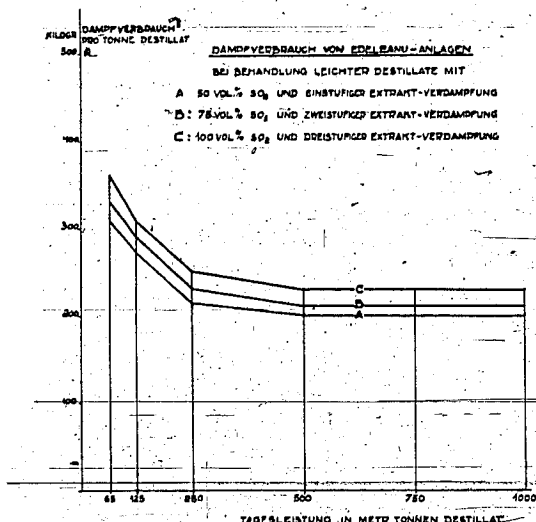


Abb. 10.

$\text{SO}_2$ -Gasstrom herauskondensiert. Eine weitere Aufgabe bildet das Entfernen der mit dem Destillat in die Anlage eintretenden Feuchtigkeit. Selbstverständlich trocknet man das Destillat durch Absetzen und durch geeignete Filter, bevor es in die Apparatur gelangt, aber doch bleiben minimale Wassermengen im Destillat gelöst und gelangen bei der Raffination in die  $\text{SO}_2$ . Eine Anreicherung der  $\text{SO}_2$  mit Wasser

würde zu chemischen Angriffen auf das Material der Apparate und Maschinen führen und muß daher durch ständige Trocknung der  $\text{SO}_2$  verhütet werden. Daß die dafür gebrauchten Einrichtungen ihren Zweck erfüllen, ist durch langjährige Erfahrungen im Betrieb von Edeleanu-Anlagen unter den ungünstigsten Betriebsverhältnissen erwiesen.

Neuerdings hat auch die Frage des Ersatzes der  $\text{SO}_2$ , von der 1 bis 3 kg pro Tonne Destillat verloren gehen, eine einfache und ökonomische Lösung gefunden. Nach dem Vorschlag von Dr. W. Heß werden in einer Zusatz-Apparatur durch Verbrennung von Schwefel  $\text{SO}_2$ -haltige Gase erzeugt und durch einen Absorptions-Turm geführt, der mit dem zu behandelnden Destillat berieselt wird. Das Destillat absorbiert dabei soviel  $\text{SO}_2$ , als zur Deckung des Verlustes nötig ist.

Dank der Schritt für Schritt erzielten Vereinfachung und Vervollkommung der Edeleanu-Anlagen ist es gelungen, das Verfahren soweit zu verbilligen, daß es der chemischen Raffination der Mineralöle in den meisten Fällen auch wirtschaftlich überlegen ist. Es wurde gezeigt, wie durch rationelle Bewirtschaftung der für Kühlung, Lösung und Trennung aufzuwendenden Energiemengen der Dampfverbrauch bis unter die Hälfte des ursprünglichen Aufwandes zurückgebracht werden konnte.

Zahlreich sind in der chemischen Industrie die Fabrikationsverfahren, bei denen Kälte, Wärme und Kraft gebraucht wird. Das Beispiel des Edeleanu-Verfahrens zeigt, welch dankbares Arbeitsfeld das Gebiet der chemischen Technik dem Ingenieur bietet, der technisch und wirtschaftlich zu denken gelernt hat. Voraussetzung ist verständnisvolles Zusammenarbeiten zwischen Chemiker und Ingenieur, deren Wissen und Können sich ergänzen müssen, wenn ein im Laboratorium gefundenes Arbeitsverfahren technisch und wirtschaftlich ausgebildet werden soll. Je besser das gegenseitige Verständnis ist, um so vollendeter wird das Werk sein, das in gemeinsamer Arbeit geschaffen wird, zur eignen Befriedigung und zum Nutzen der Industrie.



APPENDIX "F"

GERMAN OIL REFINERIES

SYNTHETIC OIL PLANTS

CIOS SECTION  
INTELLIGENCE DIVISION  
OFFICE, CHIEF ENGINEER, USFET  
APO 887

DR. EDELEANU

DIE RAFFINATION DES ERDÖLS  
MIT VERFLÜSSIGTER  
SCHWEFLIGER SÄURE

SONDERDRUCK  
AUS DER ZEITSCHRIFT „PETROLEUM“



A. BORSIG G. M. B. H., BERLIN-TEGEL

Sonderabdruck aus  
**PETROLEUM**  
ZEITSCHRIFT

für die gesamten Interessen der Mineralöl-Industrie und des Mineralöl-Handels

Bezugspreis: Pro Band (36 Hefte) für Deutschland 16 Goldmark, Österreich, Ungarn und Polen 20 Goldkronen (280.000 öst. K), Tschecho-Slowakei 200 Kronen, Rumänien 800 Lei, Jugoslawien 480 Dinar, Schweiz 60 Francs, Holland 30 Gulden, Skandinavien 40 Kronen, Finnland 280 finnische Mark, Belgien, Luxemburg und Frankreich 120 Francs, Italien 200 Lire, England 3 £, Vereinigte Staaten 12 Dollar. (Zuschläge vorbehalten.)



Verlag für Fachliteratur, G. m. b. H.

BERLIN W 62, Courbièrestraße 3

Telefon: Amt Nollendorf 443 und 444

Telegramm-Adresse: Fachpetrol Berlin

WIEN I. Bez., Eschenbachgasse 9

Telefon: 293 und 1000

Tel.-Adr.: Fachliteratur Wien Eschenbachg. 9



XIX. Band No. 34

Berlin-Wien, den 1. Dezember 1923

XIX. Band No. 34

## Die Raffination des Erdöles mit verflüssigter schwefliger Säure.

Von Dr. L. Eddeleanu, Berlin-Schöneberg\*.)

Mit meinem heutigen Vortrag möchte ich Sie mit einem Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit flüssiger schwefliger Säure bekannt machen, welches bereits in der Erdöl- und Braunkohlenindustrie ausgedehnte Anwendung gefunden hat und geeignet erscheint, sich auch auf anderen Gebieten einzuführen.

Einleitend will ich Ihnen einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Erdölindustrie geben und eine gedrängte Zusammenfassung der Ergebnisse einer Reihe von Untersuchungen voranschicken, welche zur Auffindung und technischen Ausbildung des Verfahrens geführt haben.

Unter den Groß-Industrien haben nur wenige in gleich kurzem Zeitraum eine derartig gewaltige Entwicklung aufzuweisen, wie die Petroleumindustrie. Obgleich das Erdöl schon seit uralter Zeit bekannt ist, geht seine industrielle Verwertung nur bis auf die Sechzigerjahre des vorigen Jahrhunderts zurück. Gewöhnlich wird das Jahr 1859 als das Geburtsjahr der Erdölindustrie bezeichnet, das Jahr, in dem Colonel Drake die maschinelle Bohrung einführte und dadurch die leichte Gewinnung des Erdöles und seinen Lagerstätten ermöglichte. Nur wenige Jahre zuvor war es bekannt geworden, daß man aus Erdöl ein Produkt gewinnen könnte, das einen Ersatz für die damals gebräuchlichen Leuchtmittel, wie Stearin und Pflanzenöle, bot und diese an Leuchtkraft weit übertraf. Eine der ersten Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verwendbarkeit des Erdöles wurde von Professor Sillimann vom Yale-College ausgeführt und in einem historisch gewordenen Bericht der Leitung der „Pennsylvania Rock-Oil Co.“ im Jahre 1855 unterbreitet.

Zwischen 1859 und 1863 entstanden nacheinander in den Vereinigten Staaten, in Rußland und in Rumänien die ersten Raffinerien zur Ge-

winnung von Leuchtöl aus Erdölen. Der Vertrieb dieses neuen Beleuchtungsmittels erlangte in der ganzen Welt sehr bald infolge der wirtschaftlichen Betätigung von William Rockefeller, einem Manne von staunenswerter Tatkraft und großem Organisationstalent, eine ungeahnte Verbreitung; die unterstützt wurde durch die später erfolgte Gewinnung anderer handelswichtiger Produkte aus Erdöl, wie Paraffin, Vaseline, Asphalt und Lösungsmittel, und vor allem durch die Beobachtung Rakusins im Jahre 1871, daß sich aus den schweren Destillaten des Erdöles Schmieröle gewinnen ließen, welche den pflanzlichen Ölen in ihrer Schmierfähigkeit gleichkamen und an Beständigkeit überlegen waren.

In neuerer Zeit verdankt die Erdölgewinnung ihren außerordentlichen Aufschwung der fortschreitenden Verwendung der Erdöledestillationsrückstände als Heizöl und der Verwertung der Erdöledestillate als Kraftrzeuger zum Betriebe von Explosions- und Dieselmotoren, mit deren wachsender Verbreitung die Nachfrage nach Treibstoffen fortgesetzt zunahm.

Diese gewaltige Entwicklung der Erdölgewinnung wurde durch die Verbesserung der Bohrsysteme und die im Laufe der Zeit gemachten Fortschritte in Bezug auf Lagerung und Transport der Erdölprodukte erheblich unterstützt.

Hingegen ist es auffallend, daß die Verfahren zur Veredelung der aus dem Rohöl gewonnenen Produkte im Laufe von mehreren Jahrzehnten fast die gleichen geblieben sind und ihre Ausbildung mit der beispiellosen wirtschaftlichen Entwicklung nicht Schritt gehalten hat.

Schon in den Anfängen der Petroleumindustrie wurde die Beobachtung gemacht, daß durch die Behandlung der Petroleumdestillate mit Schwefelsäure und nachträgliches Waschen oder Neutralisieren mit Laugen eine Qualitätsverbesserung erzielt wurde, insofern durch diese Behandlung gewisse übelriechende, färbende und harzige

\*) Vortrag, gehalten auf der Tagung des Verein's deutscher Chemiker, Jena, Sept 1923.

Bestandteile aus den Rohdestillaten entfernt werden konnten. Auf diese Beobachtung gründet sich seither das auch jetzt noch allgemein übliche Raffinationsverfahren.

Solange Leuchtöl und Schmieröl die hauptsächlichlichen Fabrikate der Erdölverarbeitung waren und ersteres ausschließlich aus pennsylvanischem, letzteres aus russischem Erdöl gewonnen wurde, konnte man mit dem Schwefelsäure-Raffinationsverfahren befriedigende Ergebnisse erzielen. Nach Auffindung anderer, in ihrer Zusammensetzung von den erwähnten stark abweichender Rohöle zeigt es sich, daß das bis dahin allgemein übliche Raffinationsverfahren zur Erzielung guter Handelsprodukte unzulänglich war. Trotzdem blieb dieses Verfahren bis vor kurzem die einzige angewandte Methode. Wohl sind auf dem Gebiete der Petroleumforschung inzwischen eine große Anzahl wichtiger wissenschaftlicher Erkenntnisse gewonnen worden — von den betreffenden Forschern möchte ich namentlich Pelouze, Silliman, Cahours, Schorlemmer, Sadtler, Beilstein, Kurbatoff, Markownikoff, Konowaloff, Engler, Höfer, Zaloziecki, Aschan, Mabery, Young, Poni u. a. m. erwähnen — doch hat der wissenschaftliche Fortschritt die Technik der Erdölverarbeitung nur selten befruchtet. Insbesondere haben neuartige Raffinationsverfahren, wenn man von der Behandlung mit Bleicherde abseht, kaum Eingang in die Technik gefunden. Dieses hat vielleicht seine Erklärung darin, daß die Erdölindustrie sich zunächst in entlegenen Gebieten, abseits von wissenschaftlichen Zentren, entwickelt hatte und daher die ständige Fühlung zwischen Forschung und Industrie fehlte. Ferner läßt sich durch Destillation des Erdöles und die übliche Raffinationsart eine Anzahl von Produkten gewinnen, die — ohne einer weiteren Verbesserung zu bedürfen — einen ausgedehnten Absatz finden. Aber mit dem Augenblicke, in welchem die Nachfrage nach hochwertigen Produkten stieg und man aus anderen als pennsylvanischen und kaukasischen Rohölen durch diese Verarbeitungsmethode nur Fabrikate erhielt, die den Anforderungen des Marktes nicht mehr genügten, mußten neue Wege für die Verarbeitung gesucht werden.

Vor etwa 20 Jahren wurde mir als Leiter des chemischen Laboratoriums und nachherigen geologischen Instituts in Rumänien die Aufgabe zuteil, die Schwierigkeiten, welche sich bei der technischen Verarbeitung rumänischer Erdöle ergaben, zu studieren und nach Möglichkeit eine Lösung dieser Schwierigkeiten zu finden. Die nachherige Beteiligung deutschen Kapitals an der rumänischen Petroleum-Industrie und die mir von dieser übertragene Leitung einer Raffinerie, sowie auch die hiermit verbundenen technischen Untersuchungen, gaben mir die Möglichkeit, die wissenschaftlichen Arbeiten des Laboratoriums praktisch zu verwerten und eine Lösung der aufgetauchten

Schwierigkeiten zu versuchen. Das erste und schwierigste Problem war die Herstellung eines marktfähigen Leuchtöls aus rumänischem Rohöl. Schon Professor Krämér hatte festgestellt, daß die Gegenwart der kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe im Rohöl der Gewinnung eines gut brennbaren Leuchtöls nachteilig wäre. Diese schweren, aus ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Anteile des Erdöls faßte er unter dem allgemeinen Namen „Karbüre“ zusammen. Trotzdem herrschten zu jener Zeit über die Ursache des schlechten Brennens der aus gewissen Rohölen erzeugten Leuchtöle, sowie auch über die Mittel zur Behebung dieses Nachteiles noch sehr verworrene und irrige Meinungen. Ausgehend von der Tatsache, daß die physikalischen Eigenschaften des aus pennsylvanischem Rohöl erzeugten Leuchtöls verschieden waren von denjenigen, welche aus anderen Erdölen gewonnene Leuchtöle zeigten, waren lange Zeit die Bemühungen der Techniker darauf gerichtet, aus den schweren Rohölen durch Destillation Fraktionen herauszuschneiden, welche sich in der einen oder anderen physikalischen Eigenschaft dem pennsylvanischen Leuchtöl möglichst näherten, in der Hoffnung, hierbei auch eine gleich gute Brennfähigkeit zu erzielen. So versuchten die einen, das gleiche spezifische Gewicht, die andern die gleiche Viskosität oder auch die gleiche Farbe, Geruch usw. zu erzielen.

Ich möchte in dieser Hinsicht die Bemühungen einer bedeutenden rumänischen Petroleumgesellschaft erwähnen, die ein aus rumänischem Rohöl gewonnenes Leuchtöl unter dem poetischen Namen „Edelweiß“ auf den europäischen Markt brachte. Dieses Leuchtöl war dem pennsylvanischen in dem spezifischen Gewicht und der Viskosität gleich, übertraf es in Farbe und Flammpunkt, hatte aber trotzdem nicht den gewünschten Erfolg. Denn den Konsumenten lag weniger an den vorzüglichen physikalischen Eigenschaften, als vielmehr an der Brennfähigkeit des Leuchtöls, und man fand sehr bald heraus, daß dieses Leuchtöl trotz seiner vorzüglichen physikalischen Eigenschaften in den Lampen nicht brennen wollte und Ruß und Geruch beim Brennen verbreitete. Als alle Versuche nach dieser Richtung fehlgeschlugen, suchte man durch Abänderung der Lampenkonstruktion die Brennfähigkeit dieser Leuchtölsorte zu erhöhen. Es gelang in der Tat, durch besondere Konstruktionen das angestrebte Ziel zu erreichen, doch ließen sich die Konsumenten nur sehr schwer zur Anschaffung dieser besonders konstruierten Lampen bewegen, denn dieser bedurfte es nur für die schlecht brennende Leuchtölsorte, während gutes Petroleum auf jeder Lampe brannte.

Einige Verwirrung in dieser Qualitätsfrage richteten auch die in den wissenschaftlichen Laboratorien ausgearbeiteten Prüfungsmethoden an, die zur Beurteilung der Leuchtölqualität die

nen sollten. So wurde verschiedentlich als Erfordernis eines gut brennenden Leuchtöls eine möglichst enge Destillationsgrenze der Leuchtölfraction betrachtet. Die einen stellten als Destillationsgrenze 130 bis 300° C, die anderen 180 bis 270° C fest. Bei der vergleichenden Untersuchung verschiedener Leuchtöle zeigte sich aber, daß ein pennsylvanisches Leuchtöl mit einem Siedebereich von 130 bis 320° C besser brannte, als ein rumänisches oder russisches Öl, welches zwischen 150 und 270° C übergang. Zu ähnlichen irreführenden Ergebnissen gelangte man bei der sogenannten Prüfung des Raffinationsgrades.

Wenn auch anerkannt werden soll, daß alle diese Prüfungsmethoden für die vergleichende Beurteilung von Leuchtölsorten, die aus ein und demselben Rohprodukt gewonnen waren, von gewissem Werte sind, so waren sie doch ganz unzureichend, sobald Leuchtöle aus Erdölen verschiedenen Ursprungs zu vergleichen waren. Um die Frage der verschiedenartigen Brennfähigkeit aufzuklären und die Ursachen des mangelhaften Brennens gewisser Petroleumsorten zu ergründen, mußte man wieder auf die Beobachtung von Professor Krämer und damit auf das Studium der chemischen Zusammensetzung der Destillate zurückgreifen. In meinen, die Zusammensetzung der rumänischen Erdöle betreffenden Arbeiten, die ich in Gemeinschaft mit anderen ausgeführt habe, hatte ich festgestellt, daß die rumänischen Erdöle sich von den russischen und amerikanischen durch einen viel höheren Gehalt an aromatischen und ungesättigten, das heißt kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen unterscheiden; die sonstigen Bestandteile sind aliphatische und Naphthenkohlenwasserstoffe. Es gelang auch, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Überführung in Sulfosäuren abzuscheiden und sie daraus durch Behandlung mit überhitztem Dampf wieder in Freiheit zu setzen. In einer Arbeit, welche ich gelegentlich des dritten Petroleumkongresses in Gemeinschaft mit meinem damaligen Assistenten, Herrn Gane, überreicht hatte, sind die hierbei gemachten Feststellungen und die Mittel, die zur Identifizierung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe geführt haben, erörtert. Ein vergleichender Brennversuch mit den abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen und dem gereinigten Destillat ließ sofort die Ursache des schlechten Brennens erkennen: Während die aromatischen Kohlenwasserstoffe beim Brennen stets starke Rußbildung zeigten, brannte das von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreite Destillat in jeder beliebigen Lampe. Eine weitere Reihe von ähnlichen Versuchen mit Erdölen verschiedenen Ursprungs bestätigte mit Sicherheit, daß in der Hauptsache die Brennfähigkeit eines Leuchtöls von der Art der Kohlenwasserstoffe, aus welchen es zusammengesetzt ist, abhängt. Für die Feststellung der Brennfähigkeit bediente ich mich der in England und Amerika benutzten Bestimmungsmethode, des sogenannten Smoke-Testes

(Ruß-Testes). Die Ausführung dieser Prüfung veranschaulicht Abb. 1.

Es galt nun, eine praktische Lösung für die Abscheidung der schwer brennbaren Kohlenwasserstoffe zu finden. Am nächstliegenden war, die im Laboratorium angewandte Sulfurierung der Kohlenwasserstoffe mittels rauchender Schwefelsäure in den Großbetrieb zu übertragen. In Rußland war es bereits gelungen, durch tiefgreifende Behandlung mit starker Schwefelsäure ein gut brennendes Leuchtöl zu gewinnen. Diese Methode konnte mit gewissem Vorteil auf das russi-

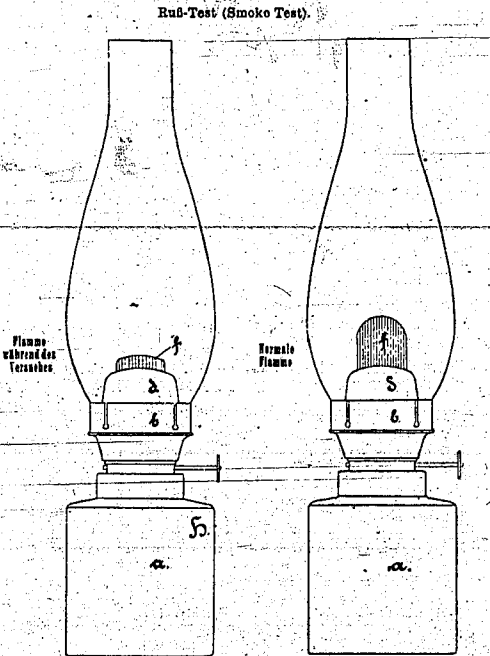


Abb. 1.  
a Behälter, b Zylinderhalter, c Obere Metallkapsel, f Flamme, H Ansicht der Lampe.

**Ausführung:**

Man füllt den Behälter, der in H veranschaulicht Lampe und steckt den Docht an. Hierauf reguliert man den Docht derart, daß die Flamme 5 mm über die Metallkapsel hervorrage und läßt die Lampe 4-6 Stunden brennen. Bei gutem Lampenöl darf die Flamme nicht rauchig werden und keinen Ruß am Zylinder absetzen.

sche Erdöl deshalb angewandt werden, weil dessen Destillate zumeist aus aliphatischen und Naphthenkohlenwasserstoffen bestehen, die der Einwirkung der Schwefelsäure widerstehen. Dagegen mußte sich dieselbe Methode bei der Behandlung rumänischer und gleichartiger Erdöle anderer Provenienz als vollkommen unrentabel erweisen. Denn von dem rumänischen Leuchtöl mußten etwa 25% mittels Schwefelsäure sulfuriert werden, und es würden wegen der schwierigen Verwertung der sich hierbei bildenden

**Tabelle Ia.**  
Eigenschaften und Ausbeuten der mittelst des SO<sub>2</sub>-Verfahrens gewonnenen Produkte.

Destillat		Spez. Gewichte der Produkte		Ausbeute in Prozenten vom Destillat	
Herkunft	Spez. Gewicht	Raffinat	Extrakt	Raffinat	Extrakt
Bustenari	0,8200	0,8028	0,8650	76,0	25,0
Campina I.	0,8200	0,8040	0,9037	82,1	17,9
Campina II.	0,8125	0,7968	0,8940	82,9	17,1
Moreni	0,8180	0,8050	0,8680	77,0	23,0
Tintea	0,8200	0,8090	0,8790	82,5	17,5

**Tabelle Ib.**  
Eigenschaften und Ausbeuten der mittelst des SO<sub>2</sub>-Verfahrens gewonnenen Produkte. Fraktionierte Destillation in 1/30 des Volumens.

Destillat		Extrakt	
Temperatur Grade Celsius	Spez. Gewicht	Temperatur Grade Celsius	Spez. Gewicht
123 bis 145	0,7712	bis 144	0,8088
145 bis 148		144 bis 148	
148 bis 152	0,7789	148 bis 153	0,8165
152 bis 155		153 bis 156	
155 bis 158	0,7835	156 bis 159	0,8251
158 bis 161		159 bis 162	
161 bis 164	0,7915	162 bis 165	0,8308
164 bis 172		165 bis 167	
172 bis 175	0,7996	167 bis 172	0,8424
175 bis 178		172 bis 180	
178 bis 182	0,8080	180 bis 187	0,8595
182 bis 195		187 bis 193	
195 bis 200	0,8210	193 bis 202	0,8684
200 bis 210		202 bis 211	
210 bis 224	0,8395	211 bis 221	0,9006
224 bis 229		221 bis 232	
229 bis 241	0,8585	232 bis 246	0,9250
241 bis 254		246 bis 257	
254 bis 273	0,8897	257 bis 274	0,9620
Rückstand		Rückstand	

Destillat		Extrakt	
Temperatur Grade Celsius	Spez. Gewicht	Temperatur Grade Celsius	Spez. Gewicht
bis 135	0,7750	bis 188	0,8135
135 bis 138		188 bis 142	
138 bis 142	0,7810	142 bis 147	0,8220
142 bis 146		147 bis 152	
146 bis 149	0,7830	152 bis 155	0,8280
149 bis 154		155 bis 159	
154 bis 160	0,7930	159 bis 163	0,8350
160 bis 167		163 bis 168	
167 bis 171	0,8040	168 bis 172	0,8415
171 bis 178		172 bis 178	
178 bis 183	0,8120	178 bis 183	0,8525
183 bis 190		183 bis 194	
190 bis 197	0,8250	194 bis 201	0,8710
197 bis 210		201 bis 213	
210 bis 218	0,8430	213 bis 222	0,8950
218 bis 237		222 bis 234	
237 bis 245	0,8650	234 bis 246	0,9255
245 bis 260		246 bis 269	
260 bis 278	0,8980	269 bis 282	0,9755
Rückstand		Rückstand	

Destillat		Extrakt	
Temperatur Grade Celsius	Spez. Gewicht	Temperatur Grade Celsius	Spez. Gewicht
bis 145	0,7800	bis 154	0,8190
145 bis 150		154 bis 158	
150 bis 153	0,7840	158 bis 160	0,8280
153 bis 156		160 bis 163	
156 bis 158	0,7870	163 bis 167	0,8315
158 bis 161		167 bis 170	
161 bis 164	0,7900	170 bis 173	0,8375
164 bis 168		173 bis 179	
168 bis 171	0,7960	179 bis 184	0,8470
171 bis 176		184 bis 191	
176 bis 180	0,8040	191 bis 196	0,8565
180 bis 187		196 bis 206	
187 bis 198	0,8160	206 bis 214	0,8755
198 bis 200		214 bis 224	
200 bis 206	0,8260	224 bis 232	0,8995
206 bis 217		232 bis 244	
217 bis 225	0,8430	244 bis 256	0,9275
225 bis 237		256 bis 275	
237 bis 253	0,8710	275 bis 290	0,9700
Rückstand		Rückstand	

Destillat		Extrakt	
Temperatur Grade Celsius	Spez. Gewicht	Temperatur Grade Celsius	Spez. Gewicht
bis 157	0,7770	bis 155	0,8210
157 bis 169		155 bis 159	
169 bis 175	0,7850	159 bis 161	0,8280
175 bis 180		161 bis 168	
180 bis 184	0,7900	168 bis 173	0,8390
184 bis 193		172 bis 175	
193 bis 197	0,7980	175 bis 179	0,8480
197 bis 205		179 bis 188	
205 bis 209	0,8050	188 bis 197	0,8645
209 bis 220		197 bis 204	
220 bis 229	0,8180	204 bis 211	0,8800
229 bis 238		211 bis 224	
238 bis 244	0,8260	224 bis 231	0,9020
244 bis 253		231 bis 242	
253 bis 258	0,8310	242 bis 250	0,9280
258 bis 270		250 bis 259	
270 bis 280	0,8440	259 bis 270	0,9450
280 bis 300		270 bis 284	
300 bis 325	0,8590	284 bis 295	0,9820
Rückstand		Rückstand	

Säuregdrone sowohl die Säure, wie auch die gebundenen Kohlenwasserstoffe verloren gehen. Ich versuchte daher, die Scheidung der Kohlenwasserstoffe durch selektive Lösung in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Essigsäure, verschiedenen Äthern zu erreichen. Die Scheidung gelang auch mit dem einen oder anderen Lösungsmittel. Aber wegen der hohen Kosten, mit der die Anwendung dieser Mittel verknüpft ist, waren diese Ergebnisse für die Übertragung ins Großtechnische nicht zu verwenden. Um eine wirkliche Lösung auf diesem Wege zu finden, mußte man zu einem Lösungsmittel greifen, welches neben der Eigen-

schafft, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe selektiv zu lösen, leicht und billig herstellbar und ohne Schwierigkeiten quantitativ rückgewinnbar war. Ein solches Mittel zur Trennung der verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen in den Petrolumdestillaten schien mir die flüssige schweflige Säure zu sein, deren sehr niedriger Siedepunkt die Aufgabe der restlosen Rückgewinnung des Lösungsmittels bedeutend zu erleichtern geeignet war. Versuche im Laboratorium bestätigten die Erwartung. Beim Schütteln eines Leuchtölestillates aus Bustenari-Rohöl vom spez. Gew. 0,8200 mit flüssiger schwefeliger Säure und Absetzenlassen, bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere aus der flüssigen schwefligen Säure und den darin gelösten Anteilen bestand.

Nach Verdampfen der schwefligen Säure erhielt man aus der oberen Schicht ein nimmehr gereinigtes Destillat, das ein spez. Gew. von nur 0,803 aufwies, während aus der unteren Schicht ein Extrakt mit einem spez. Gew. von 0,865 gewonnen wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten bei der Behandlung von Leuchtölestillaten aus anderen rumänischen Rohölen, von Campina, Moreni usw. Siehe Tabelle Ia.

Bei der fraktionierten Destillation der beiden Flüssigkeiten, die dadurch in je 20 gleich große Fraktionen zerlegt wurden, zeigte sich, daß die beiden Produkte fast die gleichen Siedegrenzen aufwiesen, daß jedoch die korrespondierenden Fraktionen sich voneinander durch ihr spez. Gewicht unterschieden, und zwar zeigten die aus dem Extrakt gewonnenen Fraktionen ein viel höheres spez. Gewicht. Siehe Tabelle Ib.

Es war somit erwiesen, daß 1. die schweflige Säure die schweren Anteile aus den Leuchtölfractionen herauslöst, 2. diese gelösten Anteile nicht etwa nur die hochsiedenden Teile des Destillates darstellen, sondern ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen von ungefähr gleichen Siedegrenzen wie das gereinigte Destillat.

Damit war eine Erklärung dafür gegeben, weshalb die früheren Versuche, mittels Destillation die schwer brennbaren Kohlenwasserstoffe aus den Leuchtölestillaten zu entfernen, mißlingen mußten.

Es wurden alsdann Versuche ausgeführt, die Löslichkeit der in den Leuchtölestillaten enthaltenen Kohlenwasserstoffarten in flüssiger schwefeliger Säure bei verschiedener Temperatur festzustellen. Hierbei wurde gefunden, daß die Grenz-Kohlenwasserstoffe in flüssiger schwefeliger Säure sehr schwer und bei Temperaturen unter  $-10^{\circ}$  C fast unlöslich sind, während die Naphthen-Kohlenwasserstoffe bei niedriger Temperatur schwer löslich sind, ihre Löslichkeit aber mit steigender Temperatur schneller zunimmt als die der Grenz-Kohlenwasserstoffe; ferner, daß die aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus den Leuchtölfractionen sowohl bei

**Tabelle II**  
über die mittels des SO<sub>2</sub>-Verfahrens aus Rohölen verschiedener Herkunft gewonnenen Produkte

Bezeichnung	Spez. Gewicht	Destillationsprodukte		Destillationsprodukte		Destillationsprodukte		Destillationsprodukte		Destillationsprodukte		Destillationsprodukte		Destillationsprodukte		Destillationsprodukte		Destillationsprodukte		Destillationsprodukte						
		Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht					
Bustenari	0,8580	15,0	65,0	52,0	52,0	6,9	24,7	0,8090	29	13,1	21,9	0,8060	29	12,4	8,3	0,8650	11,1	0,8462	4,9	0,8290	3,6	0,9210	6,9	0,8190	4,1	0,8980
Campina	0,8475	13,2	45,2	41,6	57,0	7,968	34	14,9	35,2	0,8008	34	13,2	7,7	0,8640	10,0	0,8605	3,4	0,8345	3,1	0,9246	5,6	0,8224	4,5	0,9070		
Moreni	0,8800	10,5	2,0	6,5	55,0	25,5	0,8160	28	5,9	19,9	0,8050	29	11,2	6,1	0,8688	9,4	0,8398	3,7	0,8338	2,4	0,9136	5,7	0,8112	3,7	0,8978	
Tintea	0,8980	8,5	2,0	6,70	23,5	0,8198	28	13,3	17,9	0,8108	29	12,8	4,3	0,8730	6,1	0,8462	2,0	0,8340	2,0	0,9240	3,6	0,8160	2,5	0,9040		
Regi.	0,8412	10,6	8,1	41,4	35,3	41,0	0,8115	32	10,1	33,2	0,8018	34	13,2	7,8	0,8760	6,2	0,8564	3,6	0,8293	4,2	0,9204	4,0	0,8168	4,2	0,9040	
Drycz	0,8835	8,0	31,8	49	55,2	51,3	0,8220	33	12,5	33,9	0,8118	34	10,2	3,5	0,8816	7,9	0,8688	2,8	0,8235	3,5	0,9235	2,7	0,8118	4,3	0,9036	
Tustanowice	0,8658	8,5	32,2	49	54,4	31,7	0,8084	36	9,4	26,7	0,7970	35	12,6	5,5	0,8916	6,1	0,8748	3,0	0,8930	3,5	0,9235	2,8	0,8230	4,3	0,9034	
Wietze	0,8862	4,2	31,0	62,5	30,5	0,8190	34	9,6	27,1	0,8098	35	13,5	3,1	0,8766	4,1	0,8618	3,3	0,8366	2,9	0,8974	4,1	0,9240	2,7	0,9240	1,6	0,9240
Italien	0,8820	10,9	50,7	6,5	50,2	0,8028	25	9,7	35,5	0,7898	25	14,9	31,3	0,7885	25	13,2	10,2	0,8652	4,4	0,8251	12,0	0,8392	2,6	0,9020	1,6	0,9150
Penn.	0,8572	8,8	0,3	53,3	37,1	0,8165	33	10,0	22,3	0,8123	23	13,1	31,7	0,8116	23	12,2	4,4	0,8640	4,6	0,8472	2,0	0,8250	2,4	0,9020	2,2	0,8680
Holland-Indien	0,8566	12,3	36,5	15,5	35,7	0,8200	22	9,8	24,2	0,7985	23	15,4	19,4	0,8078	23	12,3	3,0	0,8600	4,2	0,8532	2,3	0,8324	1,8	0,8632	3,1	0,8680
Greeny I.	0,8640	14,3	30,3	55,3	28,8	0,8158	34,5	8,8	25,9	0,8072	35,5	13,3	4,4	0,8812	5,4	0,8598	1,9	0,8872	4,3	0,8598	1,9	0,8872	2,6	0,9216	2,5	0,8290
Greeny II.	0,8730	9,1	29,6	61,9	28,5	0,8150	32,5	9,6	24,2	0,8062	33,5	14,3	4,8	0,8758	6,0	0,8480	2,0	0,8820	4,3	0,8650	2,2	0,8298	2,6	0,9190	2,0	0,8210
Balciani	0,8720	1,0	29,9	69,1	29,4	0,8183	34	11,1	27,9	0,8145	35	13,2	26,1	0,8123	35	13,4	2,0	0,8920	3,8	0,8650	2,0	0,8298	2,6	0,9190	1,9	0,8108
Bibi Eybat	0,8760	1,7	34,7	63,6	34,2	0,8162	25,5	12,8	32,2	0,8085	25	14,0	30,8	0,8115	26	13,7	2,5	0,8860	3,9	0,8495	2,0	0,8298	2,6	0,9190	1,8	0,8108

niederer, wie bei höherer Temperatur in jedem Verhältnis löslich sind.

Nach dem Ergebnis dieser Versuche war zu erwarten, daß die Trennung der aromatischen und olefinischen von den gesättigten Grenz- und Naphthen-Kohlenwasserstoffen mittels flüssiger schwefeliger Säure am wirksamsten bei niedrigerer Temperatur durchzuführen war. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie aus den Tabellen II und III hervorgeht, in welchen die Eigenschaften und Ausbeuten einer Anzahl von Leuchtölestillaten vor und nach der Behandlung mit flüssiger schwefeliger Säure bei  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $+10^{\circ}\text{C}$  angegeben sind.

Tabelle III.

Produkte gewonnen bei  $-10^{\circ}\text{C}$  Celsius.

Herkunft	Roböl		Leuchtöl		Extrakt	
	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Ausbeute auf Destillat in Prozent	Spez. Gewicht	Ausbeute auf Destillat in Prozent
Bustenari . . .	0,8580	0,8195	0,8030	75,0	0,8650	25,0
Campina . . .	0,8478	0,8125	0,7968	82,9	0,8940	17,1
Moreni . . .	0,8800	0,8185	0,8050	77,0	0,8688	23,0
Tintea . . .	0,8980	0,8200	0,8090	82,5	0,8730	17,5
Rogi . . .	0,8412	0,8120	0,8010	81,3	0,8760	13,7
Urycz . . .	0,8835	0,8230	0,8105	80,6	0,8816	19,1
Tustanovice .	0,8558	0,8100	0,7970	82,9	0,8870	17,1
Wietzo . . .	0,8862	0,8200	0,8098	87,4	0,8974	12,6
Italien . . .	0,7840	0,8030	0,7898	70,1	0,8552	29,2
Mexiko . . .	0,8820	0,8020	0,7926	84,0	0,8640	16,0
Peru . . .	0,8572	0,8175	0,8122	89,5	0,8630	10,5
Grozni I . . .	0,8640	0,8170	0,8072	85,6	0,8812	14,4
Grozni II . . .	0,8730	0,8160	0,8062	83,4	0,8758	16,6
Balachany . .	0,8730	0,8185	0,8145	93,1	0,8920	6,9
Bibi Eybat . .	0,8765	0,8160	0,8085	92,7	0,8860	7,2

Produkte gewonnen bei  $+10^{\circ}\text{C}$  Celsius.

Herkunft	Roböl		Leuchtöl		Extrakt	
	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Ausbeute auf Destillat in Prozent	Spez. Gewicht	Ausbeute auf Destillat in Prozent
Bustenari . . .	0,8580	0,8195	0,8060	66,6	0,8462	33,4
Campina . . .	0,8478	0,8125	0,8008	78,2	0,8605	21,7
Moreni . . .	0,8800	0,8185	0,8070	64,1	0,8398	35,9
Tintea . . .	0,8980	0,8200	0,8108	74,6	0,8432	25,4
Rogi . . .	0,8412	0,8120	0,8018	80,5	0,8564	19,7
Urycz . . .	0,8835	0,8230	0,8118	75,3	0,8588	24,7
Tustanovice .	0,8558	0,8100	0,7990	81,3	0,8630	18,7
Wietzo . . .	0,8862	0,8200	0,8118	86,3	0,8748	13,8
Italien . . .	0,7840	0,8030	0,7859	61,8	0,8251	38,2
Mexiko . . .	0,8820	0,8020	0,7932	82,8	0,8472	17,2
Peru . . .	0,8572	0,8175	0,8116	79,9	0,8520	20,1
Grozni I . . .	0,8640	0,8170	0,8072	82,5	0,8598	17,5
Grozni II . . .	0,8730	0,8160	0,8092	79,9	0,8480	20,1
Balachany . .	0,8730	0,8185	0,8122	87,4	0,8520	12,6
Bibi Eybat . .	0,8765	0,8160	0,8116	88,9	0,8495	11,1

Der Vorgang beim Vermischen eines Erdöldestillates mit flüssiger schwefeliger Säure ist in einem geschlossenen Gefäß folgender:

Zunächst, löst sich eine der Versuchstemperatur entsprechende Menge schwefeliger Säure im

Destillat auf. Diese Menge entspricht dem Sättigungsgrad der schwefeligen Säure bei dieser Temperatur. Sobald der Sättigungsgrad erreicht ist, scheidet sich bei jedem weiteren Zusatz von schwefeliger Säure diese mit den aufgelösten aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Schichtenbildung aus: Das Verhältnis zwischen den gelösten und ungelösten Anteilen des Destillates wird durch das Mengenverhältnis der verschiedenen Kohlenwasserstoffe zueinander, das Mengenverhältnis zwischen Kohlenwasserstoffen und schwefeliger Säure, durch ihre individuelle Löslichkeit in schwefeliger Säure, wie auch ihre gegenseitige Löslichkeit, endlich durch die Versuchstemperatur bedingt. Je höher die Temperatur, um so mehr schwefelige Säure wird benötigt, um die Sättigungsgrenze zu erreichen, da mit steigender Temperatur in einem geschlossenen Gefäß auch der Druck der schwefeligen Säure und damit die Lösungsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe für schwefelige Säure zunimmt.

Über die Löslichkeitsverhältnisse der aromatischen Naphthen- und Grenzkohlenwasserstoffe in schwefeliger Säure sind in der Folge von

1. Browery<sup>1)</sup>,
2. Tausz<sup>2)</sup>,
3. Moore, Morell, Egloff<sup>3)</sup>,
4. E. Zerner, H. Weisz und H. Opalski<sup>4)</sup>,
5. Dr. F. Fontein<sup>5)</sup>

verschiedene wertvolle Arbeiten erschienen. Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung, insbesondere unter Berücksichtigung der Temperaturen und Zusammensetzung der verschiedenen Erdölsorten, wären auch vom technischen Standpunkte von großem Wert.

In Tabelle IV ist von einer Anzahl Leuchtölestillate die Menge schwefeliger Säure angegeben, welche nötig ist, um bei  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $+10^{\circ}\text{C}$  eine Extraktbildung hervorzurufen. Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß in den verschiedenen Destillaten je nach deren Zusammensetzung der Sättigungsgrad verschieden ist und daß dieser mit steigender Temperatur zunimmt.

Bei fortgesetzter Behandlung des Destillates mit flüssiger schwefeliger Säure wird dasselbe immer ärmer an aromatischen Kohlenwasserstoffen, bis man schließlich einerseits ein in schwefeliger Säure unlösliches, gereinigtes Destillat, andererseits einen Extrakt erhält, welcher die in der schwefeligen Säure gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält.

Eine derartige quantitative Scheidung findet allerdings praktisch nicht statt, denn die Anwesenheit einer größeren Menge von aromatischen Kohlenwasserstoffen im Destillat erhöht die Lös-

- 1) Petrol. Rev. 36, S. 251, 385, 401 (1917).
- 2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1919 S. 176.
- 3) Met. and Chemical Engin. 1918 S. 396.
- 4) Zeitschr. f. angew. Chemie 1922 S. 253.
- 5) Zeitschr. f. angew. Chemie 1923 S. 4.



**Tabelle IV.**  
Nötige Menge SO<sub>2</sub>, um eine zirka 2% Volum-  
perzent Extraktschicht hervorzurufen:

Ursprung	Versuchs- Temperatur Grad Cels.	Für 50 cm Destillat z. nötig zirka SO <sub>2</sub>	Volumen- Prozent	Gewichts- Prozent
Policiori	- 10	10,4	20,8	38,0
	+ 10	—	—	—
Bustenari	- 10	12,5	25,0	42,7
	+ 10	21,8	43,6	74,4
Campina	- 10	9,5	19,0	26,0
	+ 10	10,8	21,6	37,2
Moreny	- 10	11,4	22,8	40,0
	+ 10	20,5	41,0	69,5
Tintea <sup>4</sup>	- 10	9,0	18,0	29,5
	+ 10	17,0	34,0	58,0
Rogi	- 10	9,0	18,0	31,0
	+ 10	11,0	22,0	38,0
Urycz	- 10	12,0	24,0	40,9
	+ 10	15,4	30,8	52,4
Tustanovice	- 10	9,5	19,0	32,1
	+ 10	13,2	26,4	45,7
Wietze	- 10	6,5	13,0	22,2
	+ 10	11,3	22,6	38,6
J alien	- 10	13,3	26,6	45,5
	+ 10	25,5	51,0	88,8
Pechelbronn	- 10	4,5	9,0	15,5
	+ 10	—	—	—
Mexiko	- 10	8,5	17,0	29,6
	+ 10	12,8	25,6	44,8
Mexiko	- 10	9,0	18,0	30,1
	+ 10	13,5	27,0	40,6
Peru	- 10	7,0	14,0	24,0
	+ 10	11,9	23,8	40,6
Holländisch-Indien	- 10	17,0	34,0	120,0
	+ 10	—	—	—
Grozny	- 10	7,8	15,6	26,7
	+ 10	15,5	31,0	41,0
Grozny	- 10	8,3	16,6	28,7
	+ 10	16,0	32,0	41,3
Balachany	- 10	7,7	15,4	25,2
	+ 10	10,3	20,6	35,2
Bibi-Eybat	- 10	6,5	13,0	22,3
	+ 10	10,0	21,2	36,3
Texas	- 10	8,6	17,2	—
	+ 10	16,8	33,6	56,7
California	- 10	9,7	19,4	33,0
	+ 10	16,0	32,0	54,6
California	- 10	6,9	13,8	24,0
	+ 10	9,9	19,8	34,3
California	- 10	10,0	20,0	34,2
	+ 10	15,2	30,4	44,5
Agypten	- 10	12,5	25,0	43,2
	+ 10	17,0	34,0	59,0
Peru	- 10	9,2	18,4	35,3
	+ 10	18,0	36,0	44,8

lichkeit der Grenz-Kohlenwasserstoffe und insbesondere der Naphthen-Kohlenwasserstoffe in schwefeliger Säure. In solchen Fällen wird die Löslichkeit mit steigender Temperatur um so beträchtlicher, als hierbei die aromatischen Kohlen-

wasserstoffe die Auflösung der anderen Kohlenwasserstoffe vermitteln. Infolgedessen wird bei kohlenstoffreichen Destillaten die günstigste Arbeitsbedingung eine niedrige Temperatur sein, während bei den Leuchtöldestillaten, die arm an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, sich der Temperatureinfluß weniger bemerkbar macht. Behandelt man ein ungefähr 46% aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltendes Borneo-Destillat mit etwa 2/3 seines Gewichtes an flüssiger schwefeliger Säure bei -7°C, so findet bei dieser Temperatur noch keine Schichtenbildung statt. Erst bei -10°C ist eine Schichtenbildung bemerkbar.

Dagegen tritt bei einem Destillat aus mexikanischem Rohöl, welches nur ungefähr 17% aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, bei Behandlung mit einer gleichen Menge schwefeliger Säure die Schichtenbildung schon bei +10°C ein.

Daraus ergibt sich, daß je nach der Zusammensetzung des Leuchtöldestillates bestimmte Arbeitsbedingungen eingehalten werden müssen, um eine möglichst quantitative Scheidung der verschiedenartigen Kohlenwasserstoffe zu erreichen.

In der Tabelle V ist für eine Anzahl Leuchtdestillaten der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen angegeben, sowie die Volumenänderung der schwefeligen Säureschicht bei wechselnder Temperatur, und zwar bei Mischung von 1 Gewichtsteil Destillat mit 2/3 Gewichtsteilen schwefeliger Säure. Es zeigt sich, daß, wenn z. B. ein Bustenari-Destillat mit 2/3 Gewichtsteilen schwefeliger Säure behandelt wird, man bei -10°C etwa 23 Volumproz. Schweflig-Säureschicht enthält. Mit steigender Temperatur nimmt diese Schicht immer mehr ab; bei +14°C verschwindet sie vollkommen und man erhält eine klare, homogene Flüssigkeit. Bei einem Mexiko-Leuchtöldestillat, welches nur 16% aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, erhält man bei gleichem Mischungsverhältnis und bei -10°C 26 Volumproz. Schweflig-Säureschicht. In diesem Falle ist bei ansteigender Temperatur die Volumenabnahme der Schweflig-Säureschicht nur gering, bei +15°C beträgt letztere noch 16 Volumproz. Hingegen wird bei einem Leuchtöldestillat aus Niederländisch-Indien, welches 44% aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, bei dem angegebenen Mischungsverhältnis selbst bei -10°C noch keine Schichtenbildung erzielt. Sie tritt erst bei Verwendung größerer Mengen schwefeliger Säure ein.

Die Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Leuchtöldestillaten hat — wie erwähnt — das Heruntergehen des spez. Gew. und die Erhöhung der Brennfähigkeit und Leuchtkraft zur Folge. Je reicher ein Destillat an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist, umso deutlicher ist die Verbesserung bei der Behandlung mit schwefeliger Säure. So z. B. steigt bei dem Bustenari-Destillat die Leuchtkraft durch Behandlung mit schwefeliger Säure von 7 auf 14 Hefnerkerzen.

Tabelle V.

Anderung der Extraktschicht mit der Temperatur, bei Mischungen von: 1 Gewichtsteil Destillat mit  $\frac{2}{3}$  Gewichtsteilen Schwefeldioxyd. 100 Volumina des Gemisches ergeben folgende Extraktvolumina.

Temperatur von	Extraktschicht				
	Bustenari	Campina	Moreni	Tinica	Roni
+ 2°C	22,0	—	—	15,0	22,6
+ 3°C	—	23	—	12	—
+ 4°C	21,1	—	22	—	—
+ 5°C	20,4	22,6	—	—	21,1
+ 6°C	—	—	21,6	8,2	—
+ 7°C	19,4	21,7	—	3	20,4
+ 8°C	18,8	—	20,9	homogen	19,5
+ 9°C	—	20,8	—	—	19,0
+ 10°C	17,7	—	20,4	—	18,2
+ 11°C	—	20,8	—	—	—
+ 12°C	16,4	19,4	—	—	17,8
+ 13°C	—	—	19,8	—	17,1
+ 14°C	15,0	18,7	—	—	16,6
+ 15°C	12,9	17,8	19,1	—	15,9

Temperatur von	Extraktschicht				
	Peru	Holl.-Indien	Groznj	Salachani	Bibi-Fybat
+ 2°C	—	—	—	—	—
+ 3°C	—	—	—	—	—
+ 4°C	—	—	—	—	—
+ 5°C	—	—	—	—	—
+ 6°C	—	—	—	—	—
+ 7°C	—	—	—	—	—
+ 8°C	—	—	—	—	—
+ 9°C	—	—	—	—	—
+ 10°C	—	—	—	—	—
+ 11°C	—	—	—	—	—
+ 12°C	—	—	—	—	—
+ 13°C	—	—	—	—	—
+ 14°C	—	—	—	—	—
+ 15°C	—	—	—	—	—

Temperatur von	Extraktschicht				
	Urycz	Tustanowicz	Wielze	Italien	Mexiko
+ 2°C	22,9	26,7	—	23,4	27,1
+ 3°C	22,1	—	—	23,2	—
+ 4°C	—	—	23,7	—	—
+ 5°C	—	—	—	21,9	25,2
+ 6°C	—	—	—	—	—
+ 7°C	—	—	—	—	—
+ 8°C	21,7	—	22,7	—	—
+ 9°C	21,2	26,7	—	—	—
+ 10°C	20,7	—	21,6	20,6	24,6
+ 11°C	19,8	—	—	—	—
+ 12°C	18,4	—	20,4	18,8	23,6
+ 13°C	—	—	—	—	—
+ 14°C	—	—	17	—	—
+ 15°C	17,3	25,1	—	17,5	—
+ 16°C	—	—	—	—	—
+ 17°C	—	—	—	—	—
+ 18°C	—	—	—	—	—
+ 19°C	—	—	—	—	—
+ 20°C	—	—	—	—	—
+ 21°C	—	—	—	—	—
+ 22°C	—	—	—	—	—
+ 23°C	—	—	—	—	—
+ 24°C	—	—	—	—	—
+ 25°C	—	—	—	—	—
+ 26°C	—	—	—	—	—
+ 27°C	—	—	—	—	—
+ 28°C	—	—	—	—	—
+ 29°C	—	—	—	—	—
+ 30°C	—	—	—	—	—
+ 31°C	—	—	—	—	—
+ 32°C	—	—	—	—	—
+ 33°C	—	—	—	—	—
+ 34°C	—	—	—	—	—
+ 35°C	—	—	—	—	—
+ 36°C	—	—	—	—	—
+ 37°C	—	—	—	—	—
+ 38°C	—	—	—	—	—
+ 39°C	—	—	—	—	—
+ 40°C	—	—	—	—	—
+ 41°C	—	—	—	—	—
+ 42°C	—	—	—	—	—
+ 43°C	—	—	—	—	—
+ 44°C	—	—	—	—	—
+ 45°C	—	—	—	—	—
+ 46°C	—	—	—	—	—
+ 47°C	—	—	—	—	—
+ 48°C	—	—	—	—	—
+ 49°C	—	—	—	—	—
+ 50°C	—	—	—	—	—

Temperatur von	Extraktschicht				
	Peru	Holl.-Indien	Groznj	Salachani	Bibi-Fybat
+ 2°C	22,0	—	—	15,0	22,6
+ 3°C	—	23	—	12	—
+ 4°C	21,1	—	22	—	—
+ 5°C	20,4	22,6	—	—	21,1
+ 6°C	—	—	21,6	8,2	—
+ 7°C	19,4	21,7	—	3	20,4
+ 8°C	18,8	—	20,9	homogen	19,5
+ 9°C	—	20,8	—	—	19,0
+ 10°C	17,7	—	20,4	—	18,2
+ 11°C	—	20,8	—	—	—
+ 12°C	16,4	19,4	—	—	17,8
+ 13°C	—	—	19,8	—	17,1
+ 14°C	15,0	18,7	—	—	16,6
+ 15°C	12,9	17,8	19,1	—	15,9

Temperatur von	Extraktschicht				
	Peru	Holl.-Indien	Groznj	Salachani	Bibi-Fybat
+ 2°C	—	—	—	—	—
+ 3°C	—	—	—	—	—
+ 4°C	—	—	—	—	—
+ 5°C	—	—	—	—	—
+ 6°C	—	—	—	—	—
+ 7°C	—	—	—	—	—
+ 8°C	—	—	—	—	—
+ 9°C	—	—	—	—	—
+ 10°C	—	—	—	—	—
+ 11°C	—	—	—	—	—
+ 12°C	—	—	—	—	—
+ 13°C	—	—	—	—	—
+ 14°C	—	—	—	—	—
+ 15°C	—	—	—	—	—

Aus der Tabelle VI ist die Verbesserung ersichtlich, welche bei einer Anzahl verschiedener Leuchtödestillate durch die Behandlung mit schwefliger Säure erzielt wurde.

Die aus den Leuchtödestillaten mittels der schwefligen Säure extrahierten Anteile sind ein Gemisch von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und bilden für sich ein wertvolles Nebenprodukt. Durch Destillation kann man dieses Nebenprodukt in zwei Fraktionen zerlegen. Die eine hiervon siedet bis zu 200° C und stellt in roher Form oder auch nach dem Raffinieren mit etwas Schwefelsäure ein vorzügliches

Tabelle VI.

Lichtstärke der nach dem üblichen und nach dem Edeleang-Verfahren raffinierten Leuchtöl-Destillate.

Ursprung	Raffinationsmethode	Spez. Gewicht	Grade Be.	Lichtstärke nach jeder Stunde in internationalen Lichteinheiten										Durchschnitt v. 8 Std.	Brennfähigkeit
				0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Bustenari	ursprüngliches Destillat	0,8200	40,78	8,0	7,9	7,9	8,0	7,9	7,9	7,9	7,4	7,4	7,8	schlecht	
	übliches Verfahren	0,8195	40,83	16,3	14,8	14,7	14,7	14,7	14,4	14,3	13,9	13,8	14,5	gut	
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,8025	44,39												
Campina	ursprüngliches Destillat	0,8125	42,30	11,5	11,2	11,2	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,1	unbefried.	
	übliches Verfahren	0,8120	42,41	17,4	17,2	17,0	17,0	17,0	16,5	16,9	16,9	16,9	16,6	gut	
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,7970	45,66												
Tintea	ursprüngliches Destillat	0,8195	40,83	10,4	10,0	9,3	9,3	9,3	9,3	9,1	9,1	9,5	schlecht		
	übliches Verfahren	0,8190	40,94	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	gut		
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,8000	43,05												
Argentinien	ursprüngliches Destillat	0,8005	44,89	14,9	13,2	10,2	9,1	8,2	7,0	6,4	5,6	4,8	8,3	schlecht	
	übliches Verfahren	0,8000	45,00	17,0	16,4	15,9	15,2	14,9	14,5	13,3	13,0	12,7	14,8	gut	
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,7920	46,77												
Ägypten	ursprüngliches Destillat	0,8110	42,63	12,2	12,0	11,7	11,3	11,1	10,9	10,7	10,7	10,4	11,2	unbefried.	
	übliches Verfahren	0,8100	42,84	17,2	16,8	16,3	16,3	15,9	15,9	15,4	15,0	16,1	gut		
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,7970	45,66												
Kalifornien	ursprüngliches Destillat	0,8110	42,63	10,4	10,1	9,9	9,5	9,3	9,1	9,0	9,0	9,5	schlecht		
	übliches Verfahren	0,8100	42,84	16,3	15,9	15,4	15,0	14,7	14,4	14,2	14,2	14,0	14,9	gut	
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,7980	45,24												
Peru	ursprüngliches Destillat	0,8180	41,15	12,4	11,9	11,5	11,0	10,7	10,4	10,2	9,9	9,9	10,9	unbefried.	
	übliches Verfahren	0,8170	41,36	15,9	15,3	15,1	15,1	15,0	15,0	14,7	14,0	13,4	14,3	gut	
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,8070	43,48												
Holländisch-Indien	ursprüngliches Destillat	0,8205	40,62	Kein Leuchtöl											
	übliches Verfahren	0,8200	40,73	14,7	14,2	13,9	13,9	13,4	13,2	13,1			13,8	gut	
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,7990	45,22												
Schieferöl-Destillat	ursprüngliches Destillat	0,8000	45,00	14,0	13,4	13,3	13,1	13,0	12,5	12,4			13,1	unbefried.	
	übliches Verfahren	0,8000	45,00	17,9	17,9	17,3	17,3	16,8	16,3	16,0			17,1	gut	
	SO <sub>2</sub> -Verfahren	0,7850	48,34												
				Lichtstärke der üblichen Handelsmarken											
Pennsylvanien W.W.		0,7920	46,77	15,9	15,7	15,3	15,0	14,3	14,2	12,9	11,2	11,0	14,0	gut	
Pennsylvanien St.W.		0,7990	45,22	14,2	13,5	13,2	13,1	12,4	12,2	11,3	10,8	10,2	12,3	gut	

Tabelle VII.

Terpentin-Öl-Ersatz-Produkte

Spezifisches Gewicht	Sengeöl	White spirit der Vega	White spirit durch Redestill. %/Volum. abg.	Rectif. Extrakt bis 200 Grad	Rectif. Extrakt bis 195 Grad
	0,7970	0,7970	0,7956	0,8318	0,8288
Geruch	n. Terpentin	mild, nach wasserhell	gut raffiniertem wasserhell	Petroleum wasserhell	rein aromat. wasserhell
Farbe					
Flammpunkt	20,5°	27,5°	26°	24,5°	24°
Trockenfähigkeit	1 Tropfen hinterläßt beim Verdunsten auf weißem harzfreiem Papier nach 30 Minuten keine Ränder				
Destillation im Engler-Kolben		Volumen in Prozenten			
bis 180 Grad	1,2	—	—	—	—
" 140 "	44,2	2,0	1,8	2,5	1,5
" 150 "	79,0	26,5	28,4	30,8	36,2
" 160 "	93,2	52,6	56,7	57,6	63,4
" 170 "	97,5	68,6	70,0	74,2	79,5
" 180 "	98,3	79,6	81,4	86,0	90,5
" 190 "	99,4	86,4	88,7	92,1	96,0
" 200 "	—	90,4	93,7	95,9	98,0
ohne Wiederholung bis 210 Grad	—	96,2	97,6	98,2	99,2
mit " 210 "	—	97,1	98,4	98,9	99,6
Rückstand über 210 "	0,2	2,4	1,2	0,6	0,2
Verlust	0,4	0,5	0,4	0,3	0,2

Lösungsmittel für verschiedene Produkte, wie Gummi, Harze usw. dar, das unter dem Namen „Testbenzin“ oder „White Spirit“ als Terpeninöl-Ersatz in den Handel kommt.

Tabelle VII enthält eine vergleichende Zusammenstellung der verschiedenen im Handel gebräuchlichen Terpeninöl-Ersatzprodukte.

Der Rückstand, der bei dieser Destillation des Schweflig-Säure-Extraktes hinterbleibt, kann als Gasöl bzw. als Treiböl für Dieselmotore verwendet werden.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß der Extrakt, welcher ein Gemisch der höheren Homologen der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist, durch pyrogene Zersetzung in niedere Homologen der Benzolreihe gespalten werden kann.

In Tabelle VIII wird die Zusammensetzung eines durch pyrogene Reaktion erhaltenen Produktes gezeigt. Aus dieser Tabelle ist weiter die Zusammensetzung eines durch einmalige Redestillation gewonnenen Benzols ersichtlich, im Vergleich zu den üblichen Handelsbenzolen.

**Tabelle VIII.**  
**Pyrogene Zersetzung des Extraktes.**  
**Vergasungsprodukte verschiedener Rohmaterialien.**

Rohmaterial	Gas	Kohle mit Verlust	Teer	Schwefelsaures Ammonium
Extrakt	33,2 kg	9,6 kg	57,2 kg	
Messelsche Schiefer	57,0 m <sup>3</sup>	4,6 kg	35,0 kg	
Steinkohle	28,0 m <sup>3</sup>	65 bis 70 kg	4,7 kg	1,0 kg

**Zusammensetzung des Teers.**

Nr.	Zusammensetzung des Teers aus Extrakt		Prozent auf Teer berechnet	Mittlere Zusammensetzung der Steinkohlen-Teer-Öle nach Professor Krämer		
	Temperatur-Grenzen in Grad Celsius	Spez. Gewicht bei 15° Celsius		Bestandteile	Prozent	
1	80 bis 113	0,8700	Benzol-Toluol	13,3	Benzole und Homologen	2,50
2	113 bis 140	8,8700	Etwas Toluol neben vielen Xylol	9,1	Phenol	2,00
3	140 bis 250	0,9870	a) festes Naphthalin	8,7	Pyridin	0,25
			b) flüssige aromat. Kohlenwasserstoffe	23,2	Naphthalin	6,00
4	250 bis 400		a) Roh-Anthrazen	1,0	Schwere Öle	20,00
			b) Anthrazen-Öle	20,0	Anthrazon, Phenantren	2,00
5	über 400		Pech	21,2	Asphalt	38,00
			Destillations-Verluste	3,0	Kohle	24,00
					Wasser	4,00

**Vergleichende Destillation der Benzole.**

Gewöhnliches Benzol				Benzol aus Extrakt			
Temperatur-Grenzen in Grad Celsius	80 Prozent	50 Prozent	90 Prozent	Temperatur-Grenzen in Grad Celsius	80 Prozent	50 Prozent	90 Prozent
bis 85	0	0	25	bis 85	0,0	0,0	0,0
" 90	3	4	70	" 90	13,4	13,4	13,4
" 95	12	26	83	" 95	48,0	48,0	48,0
" 100	30	50	90	" 100	74,0	74,0	74,0
" 105	42	62	94	" 105	88,0	88,0	88,0
" 110	70	71	97	" 110	96,0	96,0	96,0
" 115	82	82	98	" 115	98,0	98,0	98,0
" 120	90	90	99	" 120	99,0	99,0	99,0

**Tabelle IX.**

**Schwefelgehalt verschiedener Leuchtöl-Destillate vor und nach der Behandlung mit dem Schwefeligsäure-Verfahren.**

Ursprung des Destillates	Spezifisches Gewicht des Original-Destillates		Spezifisches Gewicht des mit dem Eddeleanu-Verfahren behandelten Öles		Schwefelgehalt		
	Spezifisches Gewicht	Ba.	Spezifisches Gewicht	Ba.	im ursprünglichen Destillat	nach der Behandlung mit dem Eddeleanu-Verfahren	nach der Behandlung mit dem Eddeleanu-Verfahren und bis 1 Prozent Schwefeligsäure
Mexiko Nr. 1	0,774	50,88	0,763	53,49	0,25	0,07	0,01
" " 2	0,790	47,22	0,777 <sup>3</sup>	50,07	0,46	0,17	0,04
Schieferöl	0,797	46,66	0,781	49,26	0,27	0,08	0,06
Perüen	0,795	46,10	0,781	49,26	0,14	0,08	0,06
Texas	0,827	39,29	0,826	39,49	0,12	0,04	0,01 <sup>3</sup>
Verschiedene mexikanische Öle	0,815	41,78	0,799	4,22	1,13	0,31	0,04
	0,812	42,41	0,796	45,88	0,94	0,24	0,08
	0,807	43,48	0,790	47,22	0,82	0,23	0,10
	0,818	41,15	0,793	46,54	1,14	0,14	0,30 <sup>4</sup>

Die schweflige Säure besitzt auch die Eigenschaft, aus schwefelhaltigen Petroleum-Destillaten die Schwefelverbindungen herauszulösen. Durch Behandlung eines mexikanischen Destillates von spez. Gewicht 0,803 mit schwefliger Säure verminderte sich der Schwefelgehalt dieses Destillates von 0,6% auf etwa 0,08%, und bei einem Destillat von spez. Gewicht 0,790 von 0,4% Schwefelgehalt auf 0,04%.

In Tabelle IX ist der Rückgang des Schwefelgehaltes durch die Behandlung mit schwefliger Säure für verschiedene Erdöldestillate angeführt.

Nach den günstigen Ergebnissen, welche man durch die Behandlung der Leuchtöldestillate mit flüssiger schwefliger Säure erzielt hatte, wurde das Verfahren auf sämtliche mittels Destillation erhaltener Fraktionen des Erdöls, wie auch auf die durch trockene Destillation aus Schiefer und Braunkohle gewonnenen Teere und deren Destillate ausgedehnt, was überall zu wertvollen Ergebnissen führte. In allen Fällen erwies sich die flüssige schweflige Säure als geeignetes Mittel für die Trennung der verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffen. Aus der Benzinfraction wird mittels der schwefligen Säure ein Extrakt erhalten, aus dem durch Destillation reichliche Mengen Benzol und Toluol gewonnen werden. Aus den Schmieröldestillaten entzieht die schweflige Säure neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen auch die harzigen und asphaltartigen Produkte. Man erhält hierbei zwei Produkte, deren eines ein gegen Temperatureinflüsse hochbeständiges Schmieröl ist, während das andere nach einer leichten Behandlung mit wenig Schwefelsäure als Schmieröl geringerer Qualität gebraucht werden kann.

Vor der Überführung des Verfahrens ins Groß-Technische wurde eine kleine Versuchsanlage in Ploesti errichtet, wo die Versuche des Laboratoriums in größerem Maßstabe ausgeführt wurden. Die Betriebsergebnisse dieser Anlage waren in vollem Einklang mit den Versuchsergebnissen der Laboratoriumsarbeiten und gaben wertvolle Fingerzeige für die Errichtung größerer Anlagen.

Die Ausgestaltung der Apparatur im Großen wurde der Firma A. Borsig G. m. b. H., Berlin-Tegel, übertragen. Es entstand zunächst eine Anlage in Rouen, alsdann eine zweite und dritte in Rumänien. Eine weitere große Anlage für eine Verarbeitung von 250 t täglich wurde in Niederländisch-Indien errichtet, und seither ist das Verfahren von verschiedenen großen Petroleumunternehmungen aufgenommen worden.

In neuester Zeit hat das Schweflig-Säureverfahren auch in der Braunkohlenteerindustrie Eingang gefunden (Rositzer Mineralölraffinerie der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft), da es wie kein anderes die restlose Erfassung der in Braunkohlenteerölen enthaltenen Hart- und Weichparaffine und damit die Gewinnung tiefstockender Öle ermöglicht.

Den Aufbau einer Anlage für das Edelölanalysen-Verfahren veranschaulicht die Tafel Xa. Den Hauptbestandteil der Anlage bilden fünf Apparate, die beiden Kühler, in denen das Destillat und die flüssige schweflige Säure auf die erforderliche tiefe Temperatur gebracht werden, der Mischer, in dem die Mischung und Trennung der Flüssigkeiten erfolgt, und die beiden Verdampfer, die dazu dienen, aus den beiden Produkten, dem Raffinat und dem Extrakt, die gelöste schweflige Säure wieder auszutreiben, respektive zurückzugewinnen.

Im nachfolgenden soll die Behandlung eines rumänischen Destillates aus Bûstenari beschrieben werden:

Das zu verarbeitende Destillat wird nach dem Trocknen in mit Salz beschickten Filtern in einer Vorlage gesammelt und gelangt von dort durch einen Kälteausstauschapparat hindurch in den Destillatkühler, wo es weiter abgekühlt wird, bis es die erforderliche tiefe Temperatur erreicht hat. In ähnlicher Weise durchfließt die vom  $\text{SO}_2$ -Sammelbehälter kommende flüssige schweflige Säure zunächst einen Kälteausstauschapparat, in dem sie vorgekühlt wird, und gelangt dann in den  $\text{SO}_2$ -Kühler, wo sie auf die endgültige tiefe Temperatur gebracht wird.

Das auf etwa  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlte Destillat wird nun in den tieferstehenden Mischer abgelassen. Dieser besteht aus einem schlanken zylindrischen Gefäß, das mit Standgläsern und in seinem unteren Teil mit Schaugläsern versehen ist, welche gestaffelt, die Vorgänge im Innern des Gefäßes genau zu beobachten.

Unmittelbar darauf beginnt die Einführung der flüssigen schwefligen Säure in den Mischer. Zunächst wird diese vom Destillat vollkommen absorbiert, ohne daß an dem Aussehen des Destillates eine Veränderung wahrgenommen wird. Sobald das Destillat sich mit der flüssigen schwefligen Säure gesättigt hat, bemerkt man, wie sich dunkle Wolken herabsenken und die Farbe plötzlich in tiefes Braun übergeht. Dieser Farbenwechsel wird bedingt durch das Ausscheiden der mit aromatischen Kohlenwasserstoffen beladenen schwefligen Säure, die sich am Boden des Mixers ansammelt. Es bilden sich zwei scharf voneinander getrennte Flüssigkeitsschichten, wie in den Standgläsern deutlich wahrgenommen werden kann. Sobald eine gewisse Menge Extrakt vorhanden ist, beginnt das Abziehen; gleichzeitig wird die Zuführung der flüssigen schwefligen Säure in den Mischer fortgesetzt.

Die Extraktpumpe befördert den Extrakt durch den bereits erwähnten Kälteausstauschapparat hindurch in den Extraktverdampfer. In ersterem begegnet der Extrakt dem zum Destillatkühler strömenden warmen Destillat und gibt an dieses den größten Teil seines Kälteinhaltes ab. Das Destillat wird auf diese Weise vorgekühlt, der Extrakt vorgewärmt. Der Extrakt seinerseits wird nun in dem mit Heizschlangen versehenen

Extraktverdampfer weiter erwärmt, wodurch ein rapides Verdampfen der gelösten schwefligen Säure eintritt. Das ausgetriebene SO<sub>2</sub>-Gas strömt direkt in den SO<sub>2</sub>-Kondensator, wo es sich verflüssigt. Die kondensierte schweflige Säure speichert sich im SO<sub>2</sub>-Sammelbehälter auf, von wo sie ihren Kreislauf von neuem beginnt.

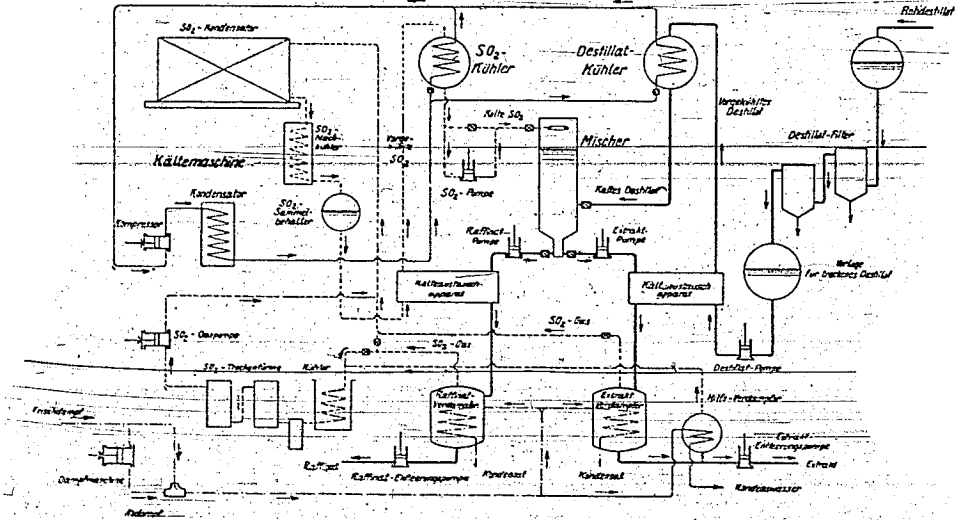
Sobald die Hauptmenge der in dem Extrakt enthaltenen schwefligen Säure abgedampft ist, kommt der Verdampfungsvorgang allmählich ins Stocken, da die letzten Reste der schwefligen Säure von dem Extrakt zäh festgehalten werden und nicht mehr durch bloße Wärmezufuhr ausgetrieben werden können. Um den Extraktverdampfer für eine neue Füllung freizumachen, wird der Extrakt mit der noch in Lösung befindlichen

vorgang wie der Extrakt. Der Hauptteil der im Raffinat gelösten schwefligen Säure wird ausschließlich durch Wärmezufuhr ausgetrieben und direkt in den SO<sub>2</sub>-Kondensator geleitet, während die letzten Reste schwefliger Säure wiederum durch die SO<sub>2</sub>-Gaspumpe abgesaugt werden müssen. Durch Erhitzen und fortgesetztes Evakuieren wird die schweflige Säure bis auf ganz geringe Reste, etwa 0,1 bis 0,2%, entfernt, worauf der Raffinatverdampfer entleert wird. Die Heizung der Verdampfapparate erfolgt mit Hilfe des Abdampfes der für den Antrieb der Anlage erforderlichen Dampfmaschine, der nach Bedarf durch Frischdampf ergänzt wird.

Während noch der Verdampfungsprozeß im Extraktverdampfer im Gange ist, beginnt bereits

Tabelle Xa.

*Schemata einer Raffinationsanlage nach dem Edelen-Verfahren*



schwefligen Säure in den Hilfsverdampfer überleitet. In diesem Apparat werden die noch ausziehbaren Teile der flüssigen schwefligen Säure mittels einer SO<sub>2</sub>-Gaspumpe unter fortgesetzter Wärmezufuhr abgesaugt und nach dem Kondensator gedrückt. Das Absaugen wird bis auf einen Prozentgehalt von 0,3 fortgesetzt, worauf der Extrakt dem Behälter entnommen wird.

Das Raffinat wird von der Pumpe durch den zweiten Kälteausstauschapparat in den Raffinatverdampfer gedrückt. In dem Austauschapparat begegnet es der vom SO<sub>2</sub>-Sammelbehälter zum SO<sub>2</sub>-Kühler strömenden flüssigen schwefligen Säure und gibt an diese fast seinen ganzen Kälteinhalt ab. Somit wird die flüssige schweflige Säure vorgekühlt und das Raffinat vorgewärmt. Das im Raffinatverdampfer angesammelte Raffinat unterliegt nun dem gleichen Verdampfungs-

eine neue Operation, indem neues gekühltes Destillat in den Mischer eingelassen und mit flüssiger schwefliger Säure gesättigt wird, bis sich wieder neuer Extrakt abscheidet. Zu diesem Zeitpunkt ist auch die Verdampfung im Extraktverdampfer beendet und der Apparat entleert, so daß die neue Operation ungehindert ihren Fortgang nehmen kann.

Das Kühlen des in den beiden Kühlbehältern angesammelten Destillates wie der schwefligen Säure erfolgt in bekannter Weise mit Hilfe von Kühlschlangen, welche in den Kreislauf eines ganz für sich arbeitenden Kältemaschinensystems eingeschaltet sind. Das kälteerzeugende Mittel der Kältemaschine tritt als Flüssigkeit in die Kühlschlangen ein, verdampft infolge des durch den Kompressor der Kältemaschine ständig erhaltenen Unterdruckes und entzieht seiner Umgebung, das

heißt dem Destillat und der flüssigen schwefligen Säure, die zu seiner Verdampfung erforderliche Wärme. Die Dämpfe des kälterzeugenden Mittels werden nachher vom Kompressor angesaugt und in den Kondensator der Kältemaschine geleitet, wo sie von neuem kondensiert werden.

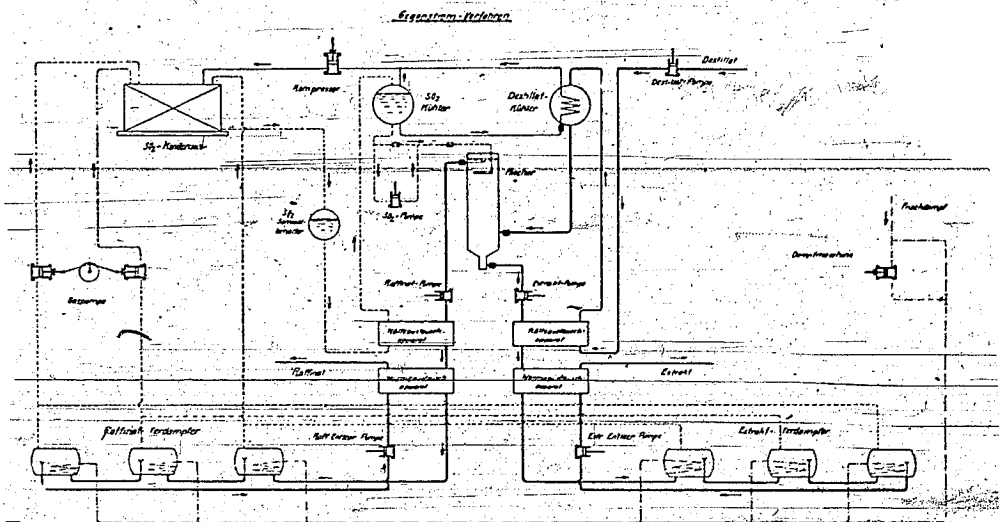
Da die schweflige Säure einen vollständigen Kreislauf ausführt, so kann sie auch, wenn sie einmal in reinem und wasserfreien Zustand in das System eingeführt ist, keine unerwünschten Nebenwirkungen infolge schädlicher Beimengungen ausüben. Bekanntlich verhält sich flüssiges Schwefeldioxyd Metallen gegenüber vollkommen neutral, sodaß nicht befürchtet zu werden braucht, daß die Apparatur etwa mit der Zeit angegriffen oder gar zerstört wird.

abweichend von dem bisherigen —, um die Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen im Erdöl auf physikalischem Wege zu bewirken. Dieser Weg führte bisher zur Darstellung hochwertiger Leuchtöle aus asphaltreichen, schwefelhaltigen und anderen minderwertigen Rohölen, ferner zur Gewinnung von gegen die Einwirkung der Temperatur beständigen Schmierölen, ferner zum Trennen von jen im Braunkohlenteer enthaltenen Hart- und Weichparaffinen, und zur Gewinnung kältebeständiger Schmieröle.

In weiterer Ausbildung wurde das Verfahren auf die Zerlegung des rohen Montanwachses in Harz- und Wachsbestandteile ausgedehnt. Diese Ergebnisse und die technische Ausbildung der

Tabelle Xb.

Schema einer Raffinerianslage nach dem Gegenstrom-Verfahren



Freilich muß andererseits auch dafür Sorge getragen werden, daß durch das Destillat keine Feuchtigkeit in das System getragen wird; das Destillat wird daher, bevor es in die Apparatur gelangt, durch mehrere, bereits eingangs erwähnte Filter geleitet, sodaß ihm die Feuchtigkeit, die es noch enthalten könnte, entzogen wird. Da das System nach außen hin in allen Einzelheiten vollkommen gasdicht abgeschlossen ist, so ist auch ein Eindringen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre gänzlich ausgeschlossen.

Das Verfahren wurde auch für das kontinuierliche Arbeiten nach dem Gegenstromprinzip ausgebildet. Tafel Xb enthält ein Schema einer nach diesem Prinzip geplanten Einrichtung.

Meine Herren, das Ihnen im Vorhergehenden geschilderte Verfahren stellt einen Weg dar —

Apparatur erforderten einen Aufwand an Arbeit, der von einem Einzelnen nicht geleistet werden konnte. Hierin wurde ich vielfach von meinen Mitarbeitern unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, hier allen jenen Herren meinen aufrichtigen Dank auszusprechen, und zwar den Herren Thanasesco, Petroni, Löbel, meinen Kollegen in der Vega-Raffinerie, Herrn Dr. C. Lossen, den Ingenieuren der Firma A. Borsig, und in erster Linie Herrn Dr. W. Hess, der als Leiter des Laboratoriums der Allgemeinen Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H. seine hervorragenden wissenschaftlichen und technischen Kenntnisse in den Dienst der Sache gestellt hat. Ihm ist hauptsächlich die Übertragung des Verfahrens auf die Bearbeitung der Produkte der Braunkohlenteer-Industrie zu verdanken.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Verlag für Fachliteratur O. m. b. H., Berlin W 62, Courblèrestraße 3, und Wien I, Eschenbachgasse 9. Für die Redaktion verantwortlich: Ing. Robert Schwarz, Druck: Manz, Wien.

APPENDIX "C"

GERMAN OIL REFINERIES

SYNTHETIC OIL PLANTS

CIOS SECTION  
INTELLIGENCE DIVISION  
OFFICE, CHIEF ENGINEER, USFET  
APO 887



# Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln

Von

Prof. Dr.-Ing. Ernst Terres,  
Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin

Sonderdruck

Druck von Wilhelm Knapp, Halle (Saale)

# Die Zerlegung von Schmelteeren aus Braunkohle und Olschiefer mit selektiven Lösungsmitteln<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr.-Ing. Ernst Terres, Edlecanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

Kurze Übersicht über die Entwicklung der Raffinationsverfahren mit selektiven Lösungsmitteln.

Es sind nun fast 40 Jahre, daß Edlecanu als erster versucht hat, eine Raffination von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln durchzuführen. Bis dahin konnte man nur die destillative Zerlegung von Mineralölen in Fraktionen verschiedenen Siedebereichs; zur weiteren Raffination dieser Fraktionen diente Schwefelsäure. Hierdurch wurden die darin vorhandenen unerwünschten Bestandteile als unverwertbarer Säureteer abgeschieden und entfernt. Diese Eigenschaft der Schwefelsäure mag Edlecanu auf den Gedanken gebracht haben, flüssiges Schwefeldioxyd zu verwenden, was gleichzeitig den Vorteil brachte, daß es aus den als Extraktschicht und Raffinatschicht abgetrennten Lösungen wieder ausgetrieben und zurückgewonnen werden konnte, ohne mit den in ihm gelösten Stoffen in eine chemische Reaktion getreten zu sein. Es hat sich damals und bis in die zweite Hälfte der zwanziger Jahre ausschließlich um die Raffination von Leuchtpetroleum gehandelt, aus dem die aromatischen und die geringen Mengen olefinischer Bestandteile entfernt wurden. Gegen Ende der zwanziger Jahre fand diese Raffination mit selektiven Lösungsmitteln auch Anwendung auf Schmieröle. Flüssiges Schwefeldioxyd ist auch heute noch als selektives Lösungsmittel für alle Mineralölfractionen — vom Benzin angefangen bis zum mittelschweren Schmieröl hinauf — unübertroffen. Erst mit den steigenden Anforderungen an die Eigenschaften der Schmieröle, besonders der Autoöle und der schwereren Schmieröle, reicht bei diesen das Lösungsvermögen des flüssigen Schwefeldioxyds für die höhermolekularen unerwünschten Bestandteile und erst recht für asphaltische Schmierölfractionen nicht mehr aus. Die N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij und meine Gesellschaft gingen (1929) dazu über, ein zweites Lösungsmittel einzuführen, das seinerseits vorzugsweise in flüssigem Schwefeldioxyd löslich ist, bei der Raffination infolgedessen in die Extraktschicht geht und dabei gleichzeitig das Lösungsvermögen des flüssigen Schwefeldioxyds erhöht und zu variieren gestattet. Ein typischer Vertreter dieses zweiten Lösungsmittels ist das Benzol, und so entstand das Benzol-SO<sub>2</sub>-Verfahren. Statt Benzol können auch andere Lösungsmittel mit ähnlichen Eigenschaften oder SO<sub>2</sub>-Extrakte der niedrig siedenden Mineralölfractionen verwendet werden.

Schon vorher hatte das Suchen nach anderen Lösungsmitteln mit selektiven Eigenschaften für Mineralöl-Kohlenwasserstoffe begonnen. Im Laufe der Jahre wurde auch eine große Anzahl<sup>2)</sup> geeigneter Lösungsmittel aufgefunden, von denen aber nur sehr wenige Eingang in die Praxis fanden. Bereits im Jahre 1921 wurde von F. Schick bei der Deutschen Erdöl-AG. das Phenol und seine Homologe als geeignetes Lösungsmittel insbesondere für

die Schmierölfractionen gefunden, das erst gegen 1930 von der Standard-Oil-Co.-of New Jersey als neu aufgefunden technisch verwertet wurde. Bei diesem Lösungsmittel mit großem Lösungsvermögen wird umgekehrt die selektive Eigenschaft durch Zugabe von geringen Prozentsätzen Wasser variiert. Im Jahre 1923 nahm Eichwald bei der Stern-Sonneborn AG., der heutigen Rhenania-Ossag, einen Patentschutz auf Furfurol; dieses Lösungsmittel wurde von der Texas Company in die Praxis eingeführt. Von der Standard Oil Co. of Indiana ist um 1930 Clorex, d. i.  $\beta$ - $\beta$ -Dichlordiäthyläther, als selektives Lösungsmittel zur Schmierölfractionierung verwendet worden, und 1932 haben Max B. Miller und Malcolm H. Tuttle in New York für Rückstandsöle die Kombination Propan-Kresol mit ihrem Duosol-Prozeß eingeführt, nachdem bereits 1929 Propan als Entasphaltierungs- und Entparaffinierungsmittel von der Union Oil Co. of California und das Prinzip des Duosol-Prozesses von der Bataafschen Petroleum-Mij. (Professor van Dijk) unter Schutz gestellt worden waren. Das sind die wenigen Lösungsmittel, die sich für die Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln in der Technik bewährt haben, wobei das Chlorex von Anfang an zurücktrat und nur in wenigen Anlagen in USA. Verwendung findet.

Ende der zwanziger Jahre wurde auch die Entparaffinierung mit selektiven Lösungsmitteln durchgeführt. Das erste Verfahren war 1928 das Benzol-Aceton-Verfahren der Texas-Co., wenn man von der alten Arbeitsweise, bei der Benzin als Lösungsmittel benutzt wird, absieht. Dann kam 1929 die Entparaffinierung mit Propan der Union Oil Co. hinzu. Um die gleiche Zeit entwickelte meine Gesellschaft die Benzol-SO<sub>2</sub>-Entparaffinierung, die mit der Extraktion mit den gleichen Lösungsmitteln, nur in einem anderen Verhältnis, kombiniert wurde. Separator-Nobel bildete ab 1926 (patentiert im Deutschen Reich seit 1931) die Zentrifugen-Entparaffinierung mit Trichloräthylen (Barisol-Prozeß) aus, und die Deutsche Erdöl-AG. baute 1937/38 auf ihrem Werk Wilhelmsburg eine Dichloräthan-Entparaffinierungsanlage. Bei diesen Entparaffinierungsverfahren strebt man in erster Linie die Gewinnung von tiefstockenden Ölen aus paraffinhaltigen Schmierölfractionen an und gab sich mit mehr oder weniger ölhaltigen Paraffingatschen zufrieden, deren Ölgehalte je nach den Ausgangsölen und der Viskosität der Fraktionen bis zu 60 vH und mehr betragen. Durch das Repulpen, d. i. die Wiederaufnahme des ölhaltigen Gatsches mit reinem Lösungsmittel bei tiefer Temperatur, und nochmaliger Filtration kommt man bis auf etwa 5—10 vH Öl im Gatsch, bei manchen Mineralölen bzw. Fraktionen davon nicht einmal so tief herunter. Ein zweiter Weg zur Entölung von ölhaltigen Paraffingatschen ist der der Rekrystallisation, d. i. vollständige Auflösung des ölhaltigen Gatsches in frischem Lösungsmittel, Abkühlen dieser Lösung auf Entparaffinierungstemperatur und Auskristallisieren des Paraffins mit nachfolgender Filtration. Erst die neuere Entwicklung, über die wir später noch sprechen, hat sich die Aufgabe gestellt, bei der Entparaffinierung direkt ölfreies Gesamtparaffin bzw. ölfreies Hart- und ölarmes Weichparaffin fraktioniert abzuscheiden und damit gleichzeitig den bis jetzt benutzten Schwitzprozeß zu ersetzen.

1) Vortrag, gehalten am 26. Juni 1942 zu Halle (Saale) im Ausschuss für Verschmelzung und Vergasung des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins.

2) Die Edlecanu-Gesellschaft hat allein über 25 Lösungsmittel und Lösungsmittelgruppen, die sich für die Extraktion, Entparaffinierung und Entasphaltierung von Mineralölen eignen, unter Patentschutz.

Mit dieser chemisch-physikalischen Entwicklung hielt die apparative Ausgestaltung der Anlagen Schritt.

In die Schwelteeverarbeitung fand die Anwendung der selektiven Lösungsmittel frühzeitig Eingang, aber sie blieb in Teilverfahren stecken. So sei an die Spiritwäsche von E. Graefe bei den Riebeck'schen Montanwerken zur Entfernung von Kresotol, Harz- und Asphaltstoffen aus Schwelteeerdestillaten und auch Rohschwelteeren erinnert, die bereits 1911 eingeführt wurde. Während des Weltkrieges 1916 ist bei der Deutschen Erdöl-AG. auf ihrem Werk Rositz auch eine Anlage zur Extraktion von Braunkohlenteerdestillat und seine Zerlegung in ein paraffinisches Raffinat und einen paraffinfreien Extrakt mittels flüssigen Schwefeldioxyds von meiner Gesellschaft gebaut worden; das Raffinat wurde zur Paraffingewinnung weiterverarbeitet, während der Extrakt damals als Achenöl-Verwendung fand. Vor etwa sechs Jahren ist dann auf dem gleichen Werk Rositz eine Großversuchsanlage zur Selektivbehandlung von Schwelteeerdestillaten mit Phenol erstellt worden.

Alle diese Verfahren befaßten sich nur mit einem Teilvorgang der Gesamtaufarbeitung der Schweltee. Vor etwa sechs Jahren stellten wir uns die Aufgabe, die Gesamtzerlegung der Schweltee in Dieselöl, Heizöl, Tafelparaffin und Weichparaffin in einem kontinuierlichen Arbeitsgang zu lösen, gestützt auf unsere langjährigen Erfahrungen im Bau und Betrieb von Extraktions- und Entparaffinierungsanlagen auf dem Mineralölgebiet. Über dieses Arbeitsverfahren will ich heute berichten.

**Die Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln und ihre Darstellung in Dreieckskoordinaten.**

Ehe wir auf die eigentliche Zerlegung von Schwelteeren nach dieser Arbeitsweise eingehen, müssen wir uns mit den Vorgängen bei der Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln vertraut machen.

Selektive Lösungsmittel haben, wie schon ihr Name sagt, die Eigenschaft, nur mit Mineralöl- bzw. Teerölbestandteilen bestimmter chemischer Struktur unbegrenzt mischbar zu sein, während sie anders gebaute Bestandteile in einem bestimmten Temperaturgebiet nicht oder nur wenig lösen; sie bilden also mit Mineralölen bzw. Teerölen in diesem Temperaturgebiet zwei flüssige Schichten, die sich voneinander trennen lassen. So sind flüssiges Schwefeldioxyd, Phenol, Furfurol und Chlorex mit den aromatischen Verbindungen und mit olefinischen Stoffen bis zu einer gewissen Molekülgröße unbegrenzt mischbar, während sie in einem bestimmten Temperaturgebiet naphthenische Kohlenwasserstoffe wenig und paraffinische noch weniger lösen; letztere Schicht ist die Raffinatschicht, während die spezifisch schwere Lösung in diesen Lösungsmitteln als Extraktsschicht bezeichnet wird. Bei Propan liegen die Verhältnisse umgekehrt; Propan geht als paraffinischer Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines der oben genannten selektiven Lösungsmittel in einem bestimmten Temperaturgebiet vorzugsweise in das Raffinat.

Lösungsvermögen und Selektivität ändern sich mit der Temperatur, und zwar nimmt mit steigender Temperatur ersteres zu und letzteres ab; es besteht für jedes selektive Lösungsmittel und ein bestimmtes, aus paraffinischen, olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch eine Temperatur unbegrenzter Mischbarkeit, oberhalb deren keine Phasentrennung mehr eintritt.

Aber auch bei konstanter Temperatur ändern sich Lösungsvermögen und Selektivität in gleichem Sinne wie bei steigender Temperatur in dem Maße, in dem sich das selektive Lösungsmittel mit den darin löslichen Stoffen anreichert. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Extraktion in mehreren Stufen und im Gegenstrom durchzuführen. Das Ziel der Extraktion ist, die Raffinat-Kohlen-

wasserstoffe möglichst frei von Extraktbestandteilen und den Extrakt möglichst konzentriert und frei von Raffinatbestandteilen zu erhalten; das Raffinat muß also mit möglichst niedriger und der Extrakt mit möglichst hoher Dichte anfallen. Dieses Ziel erreicht man gewöhnlich nicht in mehrstufiger isothermer Arbeitsweise, sondern man muß gleichzeitig mit Temperaturgradient arbeiten. Je näher die Temperatur auf der Raffinatseite an der Temperatur unbegrenzter Mischbarkeit mit dem reinen Lösungsmittel liegt, d. h. je höher sie ist, um so reiner wird das Raffinat, und je tiefer die Temperatur auf der Extraktseite liegt, um so selektiver ist das Lösungsmittel bzw. die Extraktlösung gegen die Raffinat-Kohlenwasserstoffe und um so konzentrierter wird der Extrakt erhalten.

Der Gegenstrom wird in der Weise geführt, daß das Ausgangsöl zuerst mit der vorletzten Extraktlösung behandelt und die dabei entstehende Raffinatschicht dem Strom des Lösungsmittels entgegengeführt wird; nur das nahezu fertig raffinierte Raffinat kommt mit dem reinen Lösungsmittel zusammen.

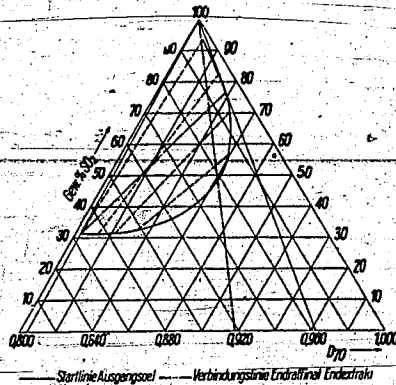


Abb. I. Braunkohlenschwelteeerdestillat, SO<sub>2</sub>-Extraktion bei +40° C.

Diese Verhältnisse lassen sich am eindeutigsten mittels einer graphischen Darstellung übersehen. Hierzu wählt man die Eintragung der Werte für die zusammengehörigen Raffinate und Extrakte in Dreieckskoordinaten, wie es Hunter und Nash zuerst getan haben.

Die hier zu betrachtenden Lösungen bestehen alle aus Lösungsmittel, Raffinat und Extrakt. Da die beiden letzteren nur umständlich und ungenau nebeneinander zu bestimmen sind, wählt man nach dem Vorbild von Hunter und Nash eine additive Eigenschaft, die gleichzeitig ein Maß für das vorhandene Verhältnis von Raffinat zu Extrakt ist; eine solche Größe ist die Dichte oder bei Schmierölen auch die Viskosität-Dichte-Konstante. Durch diesen Kunstgriff gestaltet sich die Analyse der einzelnen Phasen und deren Eintragung in die Dreieckskoordinaten sehr einfach. Man hat nur den Gehalt der Lösung an Lösungsmittel und die Dichte des lösungsmittelfreien Öles zu ermitteln.

Die Spitze des Dreiecks (Abb. 1) stellt das reine Lösungsmittel (100 vH) dar, während die Einteilung der Dreiecksbasis das in Frage kommende Bereich der Dichten (z. B. D<sub>70</sub>) umfaßt. Auf jeder Winkelteilenden von Dreiecksspitze auf Basis gefällt, ist das Verhältnis Raffinat zu Extrakt konstant. Jede Winkelteilende stellt infolgedessen alle Lösungen des gleichen Verhältnisses

Extrakt zu Raffinat, d. h. Lösungen der Ölkomponente mit konstanter Dichte, in dem Bereich von 0 bis 100 vH Lösungsmittel, dar. Zur Darstellung einer Lösung eines Oles braucht man nur den Prozentgehalt an Lösungsmittel auf der Winkelteilenden, die seiner Dichte entspricht, einzuzichnen.

Man erhält für jede Phasenbildung zwei zusammengehörige Werte, einen, der die Raffinatlösung, und einen, der die zugehörige Extraktlösung darstellt. Trägt man die bei Anwendung verschiedener Lösungsmittelmengen und bei Variierung der Dichte der Ölkomponente durch entsprechende Zumischung von artreinem Raffinat oder Extrakt zum Ausgangsöl erhaltenen zusammengehörigen Raffinat- und Extraktlösungen auf, so erhält man eine Kurve. Es ist dies eine Isotherme. Innerhalb der Kurve liegt das Phasengebiet, außerhalb das Gebiet homogener Lösungen.

Aus einer solchen Isotherme lassen sich alle wünschenswerten Angaben über das Verhältnis von Lösungsmittelmenge und Ausgangsöl, die Raffinat- und Extraktqualität, die Raffinat- und Extraktmenge, das bei der betreffenden Arbeitstemperatur und der angewandten Lösungsmittelmenge erreichbare beste Raffinat und der Extrakt mit höchst erreichbarer Dichte und weiter die Ausbeute an diesen beiden ablesen bzw. errechnen. Erforderlich ist natürlich für die Auswertung, daß die eingezeichneten Raffinat- und Extraktlösungen auch wirklich dem Gleichgewichtszustand bei der Arbeitstemperatur entsprechen. Auch bei noch nicht eingetretener Gleichgewichts liegen die entsprechenden Werte für Raffinat und Extrakt auf der Kurve, da die Kurve alle nur möglichen heterogenen Lösungen des betreffenden Oles mit dem betreffenden Lösungsmittel darstellt; gleichgültig, ob das Gleichgewicht erreicht ist oder nicht; aber die Verbindungslinien zwischen zusammengehörigen Raffinat- und Extrakt-Punkten haben andere Neigungswinkel, wenn sie im Gleichgewicht sind, als wenn sie es nicht sind.

Eine solche Kurve heißt Binode, und die Verbindungslinie zwischen einem Extrakt-Punkt und dem dazugehörigen Raffinat-Punkt heißt Konode.

Die Abb. 1 zeigt eine solche Binode für ein Schmelzterdestillat und flüssiges Schwefeldioxyd als selektives Lösungsmittel. Für die experimentell im Gleichgewichtszustand ermittelten Werte der Raffinat- und Extraktlösungen sind die Konoden eingezeichnet. Außerdem ist die Winkelteilende entsprechend der Dichte des Ausgangsöles ( $D_{70} = 0,918$ ) eingezeichnet. Man sieht, daß alle mit diesem Ausgangsöl bei Anwendung verschiedener Mengen Lösungsmittel gewonnenen Konoden diese Winkelteilende, d. i. die Startlinie, schneiden. Diese Schnittpunkte auf der Winkelteilenden stellen die Zusammensetzung der Lösungen (Öl-Lösungsmittel) dar, bevor diese in eine Extrakt- und Raffinatphase auseinandergefallen sind; sie stellen infolgedessen die Ausgangsmischung dar und zeigen an, wieviel Lösungsmittel und Öl angesetzt worden sind.

Die Raffinatlösungen liegen auf dem unteren Kurvenast, und das anzustrebende Raffinat entspricht dem äußersten Punkt links außen dieses Kurvenastes; die Extraktlösungen liegen auf dem oberen Kurventeil, und der Extrakt höchster Dichte liegt an dem Berührungspunkt der von der Dreiecksspitze an die Kurve gelegten Tangente. Aus der Abbildung ergibt sich, daß man mit viel Lösungsmittel in der Ausgangsmischung immer zu einem guten Raffinat kommt, und zwar ist die Dichte des letzteren um so niedriger, je mehr Lösungsmittel im Verhältnis zum Öl zur Anwendung gekommen ist; aber die zugehörigen Extrakte sind nicht genügend ausgeraffiniert und enthalten noch viel Raffinatbestandteile.

Die Verbindungslinie zwischen dem Punkt des Raffinats niedrigster Dichte und dem Punkt des Extraktes höchster Dichte schneidet die Winkelteilende des Ausgangsöles, und der Schnittpunkt auf dieser Winkelteilenden stellt die Zusammensetzung der hypothetischen Ausgangsmischung Öl-Lösungsmittel dar, aus der sich ergibt, mit wieviel Lösungsmittel die Zerlegung in das gewünschte Endraffinat und den gewünschten Endextrakt durchgeführt werden kann. Diese Zerlegung ist, da der gewünschte Extrakt und das gewünschte Raffinat keine sich entsprechenden Punkte auf den Binoden sind, nur in mehreren isothermen Stufen zu erreichen.

Durch die Winkelteilende, welche die Ausgangslösungen darstellt, d. h. die Startlinie, wird aber auch jede Konode in zwei Teile zerschnitten. Die dadurch entstehenden beiden Konodenstrecken sind proportional den Mengen Extrakt- und Raffinatlösungen, die dieser Konode zugehören, und zwar entspricht das Konodenstück vom Raffinatpunkt bis zur Winkelteilenden der Menge Extraktlösung und die andere Konodenstrecke von der Winkelteilenden bis zum Extrakt-Punkt der Menge Raffinatlösung.

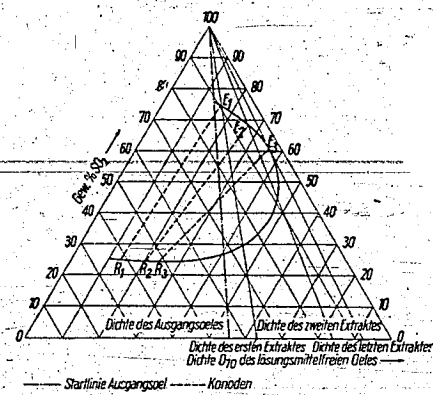


Abb. 2. Isotherme Zerlegung der Extraktlösung durch Verringerung der Lösungsmittelkonzentration.

Ebenso wird die Verbindungslinie, welche das Raffinat niedrigster Dichte mit dem Extrakt höchster Dichte verbindet, durch die Startlinie im Verhältnis der Mengen Endraffinatlösung und Endextraktlösung geteilt, die als Endergebnis der mehrstufigen Zerlegung des Ausgangsöles mit den sich aus dem Schnittpunkt auf der Startlinie ergebenden Mengen Gesamtlösungsmittel und Ausgangsöl erhalten werden.

Auf der Abb. 2 ist schematisch dargestellt, wie eine Konzentrierung der Extrakte erreicht werden kann. Die Raffinat- und Extraktlösungen  $K_1$  und  $E_1$ , welche der obersten Konode zugehören, zeigen, daß mit viel Lösungsmittel immer ein gutes Raffinat (mit niedriger Dichte) erhalten wird, das bei Anwendung von mehr Lösungsmittel unter Umständen, d. h. immer dann, wenn die Konode nicht mit der Winkelteilenden des Punktes  $R_1$  zusammenfällt, noch verbessert werden kann. Zu dem Raffinat  $R_1$  gehört der Extrakt  $E_1$ , der noch nicht genügend ausgeraffiniert ist und entsprechend seiner Dichte noch viel Raffinatbestandteile enthält; mit mehr Lösungsmittel ist eine weitere Zerlegung dieses Extraktes  $E_1$  nicht zu erreichen, da vom Punkte  $E_1$  an mit steigendem Lösungsmittelgehalt der Lösungen nur homogene Lösungen entstehen. Durch Verminderung des Gehalts der Lösung von  $E_1$  an Lösungsmittel tritt aber eine Verschiebung

des Punktes E 1 auf seiner Winkelteilenden in das Phasengebiet ein, und es findet ein erneuter Zerfall des Extraktes E 1 in ein neues Raffinat und einen neuen — konzentrierten — Extrakt statt. So zerfällt die Extraktlösung E 1 auf der Abbildung durch Verringerung des SO<sub>2</sub>-Gehalts der Lösung — sei es isotherm oder bei höherer Temperatur und Wiederabkühlen auf die isotherme Arbeitstemperatur — von etwa 75 vH auf 60 vH in die neue Raffinatlösung R 2 und die neue Extraktlösung E 2 mit höherer Extrakt-dichte als E 1. Die Extraktlösung E 2 kann durch weiteren Entzug von Lösungsmittel weiter zerlegt werden; durch Verminderung des SO<sub>2</sub>-Gehalts von etwa 67 vH auf etwa 57 vH (siehe Abb. 2) zerfällt die Extraktlösung E 2 in die neue Raffinatlösung R 3 und die neue Extraktlösung E 3. Mit E 3 ist man am Ende der Extraktlösungszerlegung durch Verminderung des Lösungsmittelgehalts, da E 3 dem Berührungspunkt der von der Dreiecksspitze an die Kurve gelegten Tangente entspricht und den für dieses Ausgangsöl bei der betreffenden Arbeitstemperatur dichtesten Extrakt darstellt. Die Raffinat-

mit Extraktlösung E 2 mit etwa 67 Gew.-Proz. SO<sub>2</sub> gemischt, wobei ein isothermer Zerfall in Extraktlösung E 3 (61 Gew.-Proz. SO<sub>2</sub>) und eine Raffinatlösung R 3 eintritt; die Raffinatlösung R 3 mit etwa 25 Gew.-Proz. SO<sub>2</sub> (nach Abbildung) wird mit der Extraktlösung E 1 mit etwa 75-Gew.-Proz.-SO<sub>2</sub> gemischt und zerfällt in die Raffinatlösung R 2 und die Extraktlösung E 2; die Raffinatlösung R 2 wird dann mit reinem Lösungsmittel in die Raffinatlösung R 1 und die Extraktlösung E 1 mit etwa 75 Gew.-Proz. SO<sub>2</sub> zerlegt.

Die auf die weiter oben geschilderte Weise für bestimmte Ausgangsöle aufgestellten Binoden sind charakteristisch für das betreffende Öl und das betreffende Lösungsmittel. Die Abb. 3 zeigt drei verschiedene Binoden, eingezeichnet in dasselbe Koordinatendreieck. Die Kurve links (I) entspricht einem Braunkohlenschwelterdestillat, die mittlere (II) einem Schieferöldestillat und die Kurve rechts (III) einem langen-Schnitt eines paraffinischen Schmieröles. Alle drei Ausgangsöle haben die gleiche Dichte von 0,918, und die Kurven sind vergleichbar.

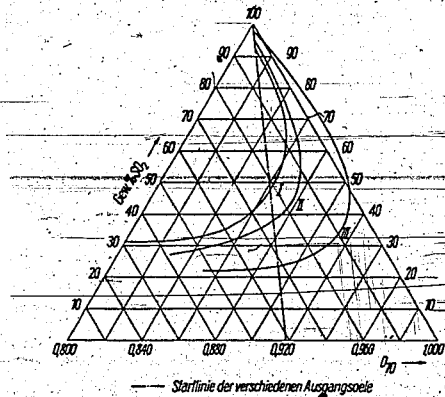


Abb. 3. SO<sub>2</sub>-Extraktionen, Isothermen bei + 40 ° C. I Braunkohlenschwelterdestillat, II Schieferöldestillat, III Schwerölestillat (Persian Wax Cut).

lösungen R 3 und R 2 können umgekehrt stufenweise durch weitere Verdünnung mit Lösungsmittel ebenfalls weiter in neue Raffinat- und Extraktlösungen zerlegt werden, deren Endraffinatlösung schließlich R 1 bzw. eine mit noch niedrigerer Dichte wäre. Man kann also durch stufenweise Verminderung des Lösungsmittelgehalts der Extraktlösungen und stufenweise Verdünnung der Raffinatlösungen eine Zerlegung des Ausgangsöles in die gewünschte Endraffinat- und Endextraktlösung durchführen. Von dieser Zerlegung der Extraktlösung durch Lösungsmittelentzug macht z. B. die Praxis beim Backwash-Verfahren Gebrauch, bei dem auf der Extraktseite im Gebiet konzentrierter Extrakte eine weitere Steigerung der Extrakt-dichte und eine neue Abscheidung einer Raffinatphase dadurch erzwingen wird, daß ein Teil des Extraktes aus dem Extraktionssystem herausgenommen, ein Teil des Lösungsmittels daraus verdampft und nach Abkühlung auf die Temperatur des Extraktionssystems wieder in dieses zurückgeführt wird. Aber auch der üblichen Arbeitsweise bei der Extraktion liegen diese Zusammenhänge zugrunde; man dampft zwar in der Praxis das Lösungsmittel nicht teilweise aus, wie es oben geschildert wurde, sondern man setzt den Lösungsmittelgehalt herunter durch Mischung lösungsmittelfreier Ausgangsöles oder lösungsmittelarmerer Raffinatlösungen zu den lösungsmittelreicheren Extraktlösungen. Man arbeitet in der Praxis, um bei Abb. 2 zu bleiben, wie folgt: Das Ausgangsöl wird

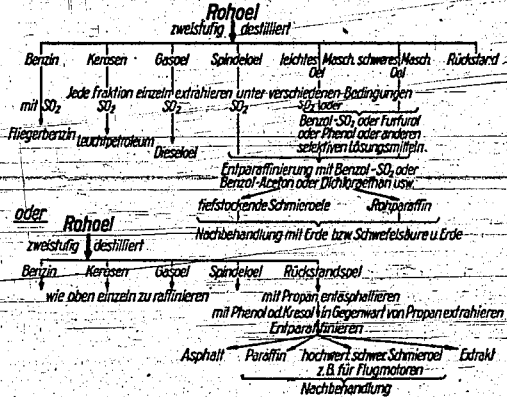


Abb. 4. Zerlegung von Mineralöl.

Die drei Öle unterscheiden sich dadurch, daß das Phasengebiet wächst vom Schwelter zum Mineralöl, daß also der paraffinische Anteil in derselben Reihenfolge größer wird und gleichzeitig auch die Extrakt-Kohlenwasserstoffe in der Dichte beim Schieferöl und in noch höherem Maße beim Mineralöl ansteigen. Dementsprechend sind auch die Aufarbeitung dieser Ausgangsöle und die daraus gewinnbaren Produkte sehr verschieden.

#### Aufarbeitungsschemen für Mineralöl, Schieferöl und Braunkohlenschwelter.

Auf den Abb. 4, 5 u. 6 sieht man in vereinfachter Form das Aufarbeitungsschema für jeden dieser drei Ausgangsstoffe.

Zunächst die Aufarbeitung für Mineralöl (Abb. 4). Jedes Mineralöl wird destillativ in der atmosphärischen und anschließend in der Vakuumstufe in Fraktionen aufgeteilt. Jede dieser Fraktionen bedarf einer Raffination. Bei den Benzenen ist der Extrakt der wertvollere Teil; Extrakte mit etwa 95 vH Aromaten haben Oktanzahlen von etwa 92 bis 95 und werden als Komponente bei der Herstellung von Fliegerbenzin oder zur Gewinnung von Benzol und Homologen verwandt. Diese hohe Konzentration der Extrakte wird durch Tieftemperaturextraktion der Benzinfraction mit SO<sub>2</sub> allein oder zusammen mit einem Hilfslösungsmittel (z. B. Propan) bis zu — 60 ° C herunter oder durch Benutzung der SO<sub>2</sub> Extrakte (von

— 10 bis — 20° C) der Benzinfraktion als Extraktionsmittel höher siedender Fraktionen, z. B. von Schmieröl, und destillative Trennung des leichten Benzinextraktes vom schweren Schmieröl extrakt erhalten. Bei den nächsten Fraktionen ist das Raffinat das wertvollere Produkt. Bis zum mittelschweren Maschinenöl etwa genügt flüssige SO<sub>2</sub> als Extraktionsmittel und ist sogar beim Kerosen und Gasöl durch kein anderes wirtschaftlich zu ersetzen. Bei den viskoserer Fraktionen ist das Lösungsvermögen von SO<sub>2</sub> nicht mehr ausreichend, und die Extraktion wird mit Benzol-SO<sub>2</sub> oder Furfuröl oder Phenol usw., d. h. mit Lösungsmitteln geringerer Selektivität, aber größerem Lösungsvermögen für die zu entfernenden Stoffe, durchgeführt. Außerdem sind bei allen paraffin- oder gemischtbasischen Ölen diese höheren Fraktionen zu entparaffinieren zur Gewinnung von tiefstockenden Ölen sowie Rohparaffin. Alle Produkte erfordern je nach den Ansprüchen an Farbe und Stabilität eine mehr oder weniger starke Nachbehandlung mit Schwefelsäure und Erde oder eines davon.

Oder man arbeitet bei der Destillation des Mineralrohöles auf ein längeres oder kürzeres Rückstandsöl, das dann entsphaltet, extrahiert, entparaffiniert und nachbehandelt werden muß, um z. B. ein Flugmotorenöl zu erhalten.

Die Abb. 5 zeigt die Aufarbeitung von Schieferöl, bestehend aus einer destillativen Zerlegung des Rohöles in zwei Stufen, in Benzin, eine paraffinfreie Fraktion, eine paraffinhaltige Fraktion und einen Rückstand. Die paraffinfreie Fraktion ist tiefstockend und praktisch fertiges Dieselöl. Die paraffinhaltige Fraktion wird selektiv behandelt, und zwar mit SO<sub>2</sub> in ein paraffinisches SO<sub>2</sub>-Raffinat und einen paraffinfreien SO<sub>2</sub>-Extrakt zerlegt; letzterer ist nach Entfernung des Lösungsmittels fertiges Heizöl. Das SO<sub>2</sub>-Raffinat wird von SO<sub>2</sub> befreit, in Dichloräthan gelöst, bei etwa + 5° Tafelparaffin und aus dem Filtrat von diesem bei etwa — 20° nach Zusatz von etwas SO<sub>2</sub> Weichparaffin abgeschieden. Das paraffinfreie Filtrat wird durch Fraktionierung im Vakuum in Dieselöl und je nach Wunsch beliebig viele bzw. beliebig schwere Schmierölfraktionen zerlegt, wobei die schwerste Fraktion als Rückstand erhalten wird. Auch hier sind die Produkte Dieselöl, Schmieröle, Hart- und Weichparaffin verschieden stark nachzubehandeln.

Die Abb. 6 veranschaulicht die Braunkohlenschwelterzerlegung. Bis nach der SO<sub>2</sub>-Extraktion ist die Behandlung derjenigen des Schieferöles vollkommen gleich; auch die Entparaffinierung des SO<sub>2</sub>-Raffinats ist dieselbe, nur daß das hier anfallende paraffinfreie Filtrat eine Dieselölkomponente darstellt. Eine zweite Dieselölkomponente wird aus dem SO<sub>2</sub>-Extrakt ohne Ausdampfung der SO<sub>2</sub> nach Zumischung der paraffinfreien Mittelölfraktion durch Extraktion mit einem leichten Benzinschnitt gewonnen; der in dieser Benzinwäsche anfallende Endextrakt ist nach Entfernung der Lösungsmittel fertiges Heizöl. In diesem Zerlegungsschema ist außerdem noch die Verarbeitung des Destillationsrückstands auf Elektrodenkoks vorgesehen.

Die Selektivbehandlung des Schwelteres umfaßt also drei Phasen:

1. die Extraktion der paraffinhaltigen Fraktion mit SO<sub>2</sub>;
2. die Extraktion des hierbei anfallenden SO<sub>2</sub>-Extraktes nach Zumischung der paraffinfreien Fraktion mittels Benzins, und
3. die fraktionierte Abscheidung von Tafel- und Weichparaffin mit Dichloräthan aus dem SO<sub>2</sub>-Raffinat nach Entfernung der SO<sub>2</sub>.

Diese drei Phasen wollen wir jetzt in einzelnen betrachten:

### Die Zerlegung von Braunkohlenschwelter in ein SO<sub>2</sub>-Raffinat und in einen SO<sub>2</sub>-Extrakt.

Keihen wir zu diesem Zweck zu der Binode für Schwelterdestillat zurück. Die in Abb. 7 dargestellte Kurve ist bei 40°C aufgenommen worden. Wir haben bereits gelernt, daraus die Ausgangsmischung Öl-Lösungsmittel, die Mengen der zusammengehörigen Extrakt- und Raffinatlösungen sowie die Qualität der Lösungsmittelfreien Raffinate und Extrakte zu entnehmen. Man kann aber noch mehr daraus ableiten.

Das Ziel der Extraktion ist, das Ausgangsöl unter den angewandten Bedingungen in das beste Raffinat (auf dem

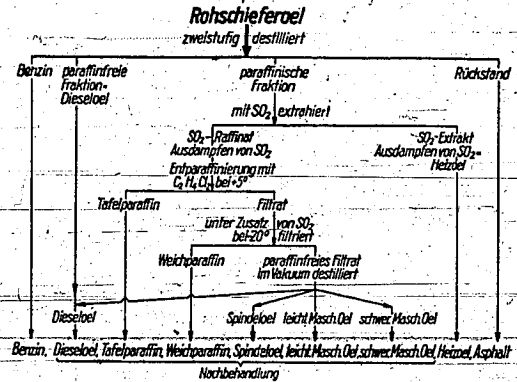


Abb. 5. Zerlegung von Schieferöl.

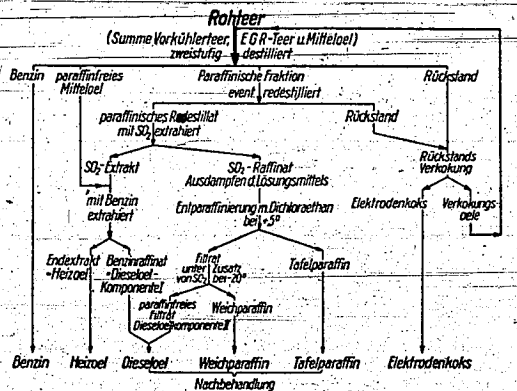


Abb. 6. Zerlegung von Braunkohlenschwelter.

unteren Kurvenast links außen) und den Extrakt mit höchster Dichte zu zerlegen. Verbindet man diese zwei Punkte, so gibt uns der Schnittpunkt dieser Linie mit der Startlinie, wie wir bereits gesehen haben, die für diese Zerlegung des Ausgangsöles notwendige und ausreichende Menge Lösungsmittel, in diesem Fall rund 100 Gewichtsteile Öl + 250 Gewichtsteile Lösungsmittel. Wir wissen bereits, daß diese Zerlegung in das genannte Raffinat und den Extrakt höchster Dichte nur in mehreren Stufen zu erreichen ist. Wir können nun weiter die für diese Zerlegung erforderliche Anzahl Stufen theoretisch ermitteln sowie die Zusammensetzung von Extrakt- und Raffinatlösung in jeder Stufe. Die zu diesen Feststellungen erforderlichen Unterlagen können wir konstruktiv ermitteln.

Es ist klar, daß die Summe Ausgangsöl + Lösungsmittel gleich ist der Summe Raffinatlösung + Extraktlösung, denn die letzteren entstehen aus den ersteren beiden oder, anders ausgedrückt, die in der Zeiteinheit aus dem Extraktionssystem austretenden Mengen Raffinatlösung und Extraktlösung sind gleich den eintretenden Mengen Ausgangsöl und Lösungsmittel.

Es stehen aber auch weiter die sich in der Zeiteinheit im Gegenstrom bewegendem Flüssigkeitsmengen der einzelnen Querschnitte des Extraktionssystems zueinander in einer einfachen geradlinigen Beziehung.

Auf der Extraktseite tritt die Endextraktlösung aus und das Ausgangsöl ein; auf der Raffinatsseite tritt die Endraffinatlösung aus und das reine Lösungsmittel ein.

Es gehören also zusammen die Endraffinatlösung (auf dem linken Kurvenast) und das reine Lösungsmittel (Spitze des Dreiecks) sowie das lösungsmittelfreie Ausgangsöl (Schnittpunkt der Startlinie mit der Dreiecksbasis) und die Endextraktlösung (Tangentenberührung an der Binode). Verbindet man diese Punkte miteinander, so erhält man

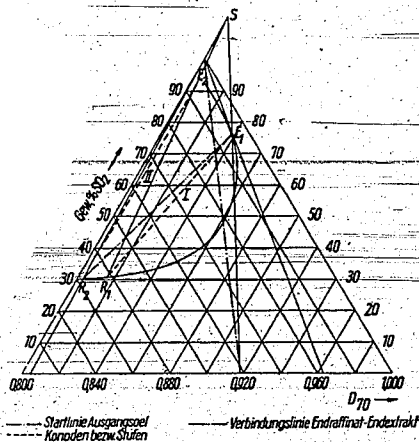


Abb. 7. Braunkohlenschwefeldestillat, SO<sub>2</sub>-Extraktion in zwei Stufen bei +40° C.

zwei Geraden, die sich außerhalb des Dreiecks in dem Punkt S schneiden. Dies trifft aber nicht nur für die Endstufen, sondern auch für jede Zwischenstufe der Extraktion zu.

Bestimmt man für die Zwischenstufen experimentell die Werte der in diese Stufe eintretenden und dort mit der Extraktlösung der Vorstufe zur Zerlegung kommenden Zwischenraffinatlösung und ebenso den hierbei entstehenden Extrakt und verbindet die Punkte Zwischenraffinat und den in dieser Stufe entstehenden Extrakt durch eine Gerade, so geht auch diese Gerade durch den Punkt S. Diese Tatsache läßt sich mathematisch begründen, und man kann beweisen, daß es so sein muß. Für uns genügt es, zu wissen, daß es so ist. Wir können also den Punkt S immer ermitteln aus den Punkten für Endraffinatlösung und der Dreiecksspitze, der Endextraktlösung und dem Schnittpunkt der Startlinie mit der Dreiecksbasis. Weiter können wir dann mit dem Punkt S die Anzahl Stufen ermitteln, die theoretisch notwendig sind, um aus einem bestimmten Ausgangsöl und einer bestimmten Menge Lösungsmittel das gewünschte Endraffinat und den gewünschten Endextrakt zu erhalten.

Die Extraktion geht wie folgt im Gegenstrom vor sich: Der vorletzte Extrakt E 2 und das Ausgangsöl werden in

der ersten Stufe gemischt und in Endextrakt E 1 und ein Zwischenraffinat R 1 getrennt. Dieses Zwischenraffinat ist durch die durch den Endextrakt gegebene Konode festgelegt. Dieses Zwischenraffinat R 1 wird in der zweiten Stufe mit dem Zwischenextrakt aus der dritten Stufe<sup>3)</sup> gemischt und ebenso in ein Raffinat und einen Extrakt (nämlich obigen vorletzten Extrakt) zerlegt. Der Lagepunkt dieses Extraktes auf der Binode ist zunächst unbekannt; man weiß aber, daß er der Schnittpunkt der Verbindungslinie des genannten Zwischenraffinats mit Punkt S auf der Binode sein muß. Ermittelt man ihn auf diese Weise, so gibt die Konode dieses Punktes wieder das zugehörige Raffinat, und nun kann man in gleicher Weise die nächste Stufe ermitteln usw.

Man sieht, daß die isotherme Zerlegung des Schwefeldestillats bei 40° C bei gegebenem Verhältnis Ausgangsöl und Lösungsmittel in das bestmögliche Raffinat und den spezifisch schwersten Extrakt in zwei Stufen möglich ist. Das ließ sich auch schon aus der Neigung der Konoden

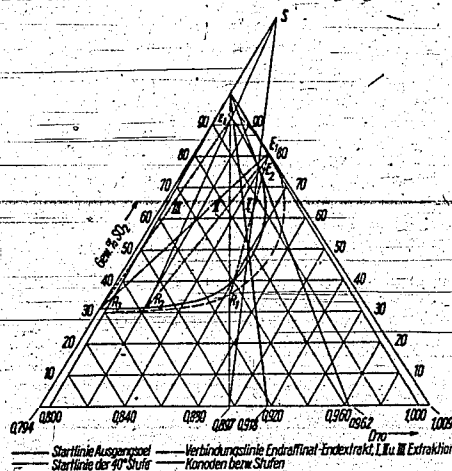


Abb. 8. Braunkohlenschwefeldestillat, SO<sub>2</sub>-Extraktion mit Temperaturgradient in drei Stufen bei +40°, +40° und -10° C.

vorhersehen. Je stärker die Konoden divergieren, um so größer ist die Extraktionswirkung jeder Stufe und um so weniger Stufen sind zur bestmöglichen Zerlegung erforderlich. Bei Mineralschmierölen sind meistens drei bis vier und sogar mehr Stufen zur Zerlegung in Endraffinat und Endextrakt erforderlich.

In der Praxis führt man die Extraktion jedoch mit einem Temperaturgradienten durch. So kann man den Endextrakt von 40° weiter zerlegen durch Abkühlen auf tiefere Temperatur. Das zeigt die Abb. 8. Das Schwefeldestillat wird bei 40° C und bei -10° C zerlegt. Dazu ist die -10° Binode aufzustellen. Der spezifisch schwerste Extrakt ergibt sich wieder aus dem Berührungspunkt der von der Dreiecksspitze an die Binode gelegten Tangente.

Die Schwefelzerlegung hat demnach in drei Stufen zu erfolgen: in der -10° Stufe als erster Stufe, in der der Endextrakt gewonnen wird und das Ausgangsöl eintritt<sup>4)</sup>

3) Wie aus dem Weiterfolgenden hervorgeht, erfordert Schwefeldestillat keine dritte Stufe, sondern das Zwischenraffinat R 1 wird gleich mit reinem Lösungsmittel (SO<sub>2</sub>) weiter zerlegt in E 2 und R 2.

4) Wie man sieht, kann man auf zwei Wegen den Effekt der -10° Stufe erreichen, entweder durch Tieferkühlen des Endextraktes der 40° Stufe oder durch gleichzeitige Einführung des Ausgangsöles in die -10° Stufe, wobei dieses dann mit dem Extrakt der 40° Stufe in der Endextrakt (-10°) und ein Zwischenraffinat zerlegt wird.

und durch Zumischen der Endextraktlösung der 40°-Stufe zerlegt wird, und aus zwei weiteren Stufen bei +40° C. Dabei wird erst in der dritten Stufe, aus der die Endraffinatlösung austritt, das reine Lösungsmittel zugeführt.

Es wird also in der ersten Stufe das Ausgangsöl  $D_{70} = 0,918$  gemischt mit Endextrakt E 2 der 40°-Stufe (Extrakt-dichte  $D_{70} = 0,962$ ,  $SO_2$ -Gehalt der Extraktlösung rund 77 Gew.-Proz.) und bei +10° in die Endextraktlösung E 1 (Extrakt-dichte  $D_{70} = 1,009$ ,  $SO_2$ -Konzentration der Lösung rund 89 Gew.-Proz.) und eine Zwischenraffinatlösung R 1 (Raffinat-dichte  $D_{70} = 0,897$  mit einem  $SO_2$ -Gehalt der Lösung von rund 36 Gew.-Proz.) zerlegt. Letztere Zwischenraffinat-lösung R 1 ist der Ausgangsstoff für die 40°-Stufe. Sie wird hier in der zweiten Stufe mit der Extraktlösung der dritten Stufe E 3 (Extrakt-dichte  $D_{70} = 0,878$  mit einem  $SO_2$ -Gehalt dieser Lösung von rund 93 Gew.-Proz.) gemischt, wodurch sie in die Extraktlösung E 2 (Extrakt-dichte  $D_{70} = 0,962$  = Extrakt der zweiten Stufe) und eine zweite Zwischenraffinatlösung R 2 (Raffinat-dichte  $D_{70} = 0,826$  und einem  $SO_2$ -Gehalt der Lösung von rund 32 Gew.-Proz.) zerfällt. Diese Zwischenraffinatlösung R 2 wird dann mit reinem Lösungsmittel gemischt und in die Extraktlösung E 3 (Extrakt-dichte  $D_{70} = 0,878$ ) und die Endraffinatlösung R 3 (Raffinat-dichte  $D_{70} = 0,794$  und einem  $SO_2$ -Gehalt dieser Lösung von rund 32 Gew.-Proz.) zerlegt. Diese beiden 40°-Stufen werden in ein und demselben Turmmischer, der entsprechend dimensioniert ist, ohne Unterteilung in die einzelnen Stufen durchgeführt.

Vergleichen wir nun die bei diesen Behandlungen erhaltenen Dichten für Raffinat und Extrakt als Maßstab für den Extraktionseffekt.

Bei ausschließlich isothermer Behandlung bei 40° wären aus dem Ausgangsöl mit der Dichte  $D_{70} = 0,918$  ein Endraffinat von 0,802 und ein Endextrakt von 0,962 erhalten worden. Bei nachgeschalteter -10°-Stufe ist das Endraffinat auf 0,794 verbessert worden dadurch, daß das im Endextrakt bei +40° noch enthaltene Weichparaffin bei der Tieftemperaturstufe nun ebenfalls ins Raffinat überging, wobei der -10°-Endextrakt in der Dichte anwächst auf  $D_{70} = 1,009$ .

Aus diesen Werten läßt sich die Mehrausbeute an Raffinat durch Hinzufügung der -10°-Stufe berechnen.

Bei rein isothermer Behandlung bei +40° in zwei Stufen sind erhalten worden: 27,5 vH Raffinat mit der Dichte  $D_{70} = 0,802$  und ein Extrakt mit einem Stockpunkt von +20° C.

Bei zweistufiger Behandlung bei +40° und nachgeschalteter einstufiger Behandlung bei -10° sind erhalten worden als Endergebnis: 40,4 vH Endraffinat mit der Dichte  $D_{70} = 0,794$ , d. h. rund 13 vH mehr Raffinat als bei rein isothermer Behandlung bei +40°, dabei haben die beiden 40°-Stufen 24,7 vH (infolge der eingetretenen Verschiebung in der Dichte des Endraffinats) und die -10°-Stufe weitere 15,7 vH gebracht. Der Extrakt mit 1,009 Dichte ( $D_{70}$ ) hatte nun einen Stockpunkt von -30° C.

Damit haben wir alles erreicht, was mit flüssigem Schwefeldioxyd als selektivem Lösungsmittel bei diesem Schmelzer zu erreichen ist, es sei denn, daß man noch eine weitere Stufe mit noch tieferer Behandlungstemperatur, z. B. -25° oder -30° oder tieferer Temperatur, nachschaltet. Ob dieser Weg zweckmäßig ist oder nicht, hängt von dem dadurch zusätzlich erreichbaren Extraktionseffekt ab und ist vor allem eine wirtschaftliche Frage.

#### Die Zerlegung des $SO_2$ -Extraktes aus Braunkohlen-schmelzer mit Benzin.

Der restliche Teil Raffinat, der noch in dem Extrakt von -10° C verblieben ist, wird in der Benzinwäsche

dieses Extraktes herausgenommen. Im technischen Betrieb wird in dieser Benzinwäsche das destillativ abgetrennte, paraffinfreie Mittelöl mitextrahiert und ebenfalls in Raffinat und Extrakt zerlegt; hierdurch gestalten sich die Extraktionsverhältnisse in der Benzinwäsche etwas günstiger. Bei unseren jetzigen Betrachtungen sehen wir hiervon ab und extrahieren nur den -10° C-Endextrakt ohne Ausdampfung des Lösungsmittels ( $SO_2$ ) direkt mit einer leicht siedenden Benzinfraktion. Auch für diese Phase der Gesamtzerlegung haben wir die entsprechende Binode aufgestellt, allerdings nicht bei -10° C, sondern bei 0° C; dadurch ist die Dichte ( $D_{70}$ ) des Endextraktes etwas niedriger, d. h. 1,045 gegenüber etwa 1,060 bei -10° C.

Abb. 9 zeigt die Binode der Benzinwäsche. Diese Kurve liegt mit dem Phasengebiet nach rechts, und der Raffinatanteil der Kurve liegt oben. Die Dreiecksbasis stellt die Dichte ( $D_{70}$ ) der  $SO_2$ -haltigen Lösungen und die Dreiecksspitze das reine Lösungsmittel — in diesem Fall Benzin — dar. Bei diesem Extraktionsvorgang handelt es sich um

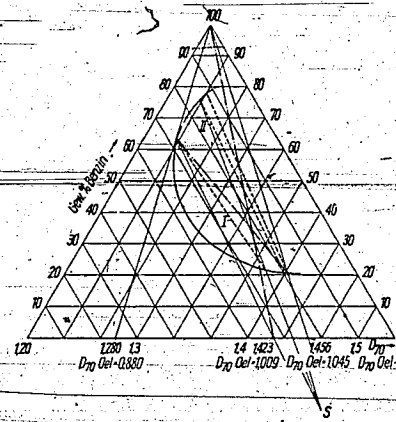


Abb. 9. Braunkohlenschmelzerdestillat, Benzinwäsche des  $SO_2$ -Extraktes in zwei Stufen bei -10° C.

die Restauswaschung der Raffinatbestandteile aus dem  $SO_2$ -Extrakt.

Diese Benzinextraktion unterscheidet sich von der oben besprochenen  $SO_2$ -Extraktion dadurch, daß das Lösungsmittel Benzin in das Raffinat geht, und dann dadurch, daß der Ausgangsstoff — der End- $SO_2$ -Extrakt in  $SO_2$ -Lösung — in einem Turmmischer von oben nach unten dem aufsteigenden leichteren Benzin entgegengeführt wird; am unteren Ende des Extraktionssystems tritt also der Extrakt der Benzinwäsche aus und im Gegensatz zur  $SO_2$ -Extraktion das Lösungsmittel (Benzin) ein; und am oberen Ende tritt die Raffinatlösung der Benzinwäsche aus und der Ausgangsstoff ein. Der obere Kurventeil der Binode stellt die Raffinatlösungen und den unteren Kurventeil die Extraktlösungen dar. Das Raffinat mit der niedrigsten Dichte wird hier durch die von der Dreiecksspitze an die Binode gelegte Tangente gefunden, während der Extrakt höchster Dichte auf dem äußersten Ende des unteren Kurvenastes rechts außen liegt. Mit viel Lösungsmittel erhält man hier im Gegensatz zur  $SO_2$ -Extraktion immer einen Extrakt von hoher Dichte, aber ein Raffinat, das noch viel Extraktbestandteile enthält; mit wenig Lösungsmittel erhält man ein Raffinat von niedriger Dichte und einen Extrakt mit viel Raffinatbestandteilen. Aus



einer gegebenen Raffinatlösung kann man hier im Gegensatz zur weiter oben besprochenen  $\text{SO}_2$ -Extraktion durch Entfernung von Lösungsmitteln einen Zerfall in eine neue Raffinatlösung (eines Raffinats von niedrigerer Dichte als der Ausgangslösung) und eine zugehörige Extraktlösung (eines Extraktes entsprechender Dichte), und dementsprechend kann man durch Behandlung eines Extraktes mit steigenden Mengen Lösungsmittel die Dichte des Extraktes erhöhen. Diesen Besonderheiten trägt Lage und Gestalt der Binde Rechnung. Es kommen bei dieser Extraktion Endextrakt und reines Lösungsmittel in der untersten Stufe zusammen, und am anderen Ende des Extraktionssystems (oberer Teil des Turmmischers) verläßt das Endraffinat in Benzinlösung das System im Gegenstrom mit der eintretenden  $\text{SO}_2$ -Lösung des Extraktes aus der  $\text{SO}_2$ -Extraktionsphase, d. i. der Ausgangslösung. Zur Ermittlung des Punktes S sind daher hier zu verbinden der Schnittpunkt der Winkelteilenden mit der Dreiecksbasis (Ausgangslösung) mit dem Berührungspunkt der Tangente auf der Binode, d. i. das Endraffinat, und der Lagepunkt des Endextraktes mit dem reinen Lösungsmittel (Dreiecksspitze). Diese beiden Geraden schneiden sich im Punkt S.

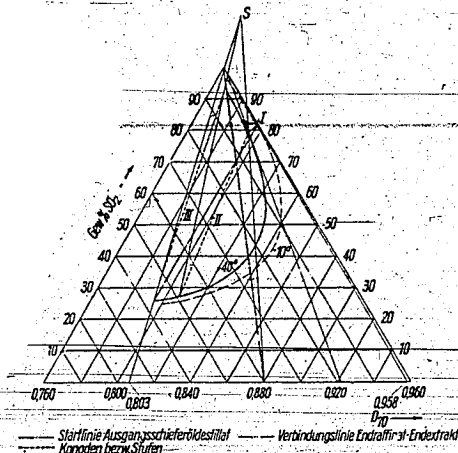


Abb. 10. Schieferöldestillat,  $\text{SO}_2$ -Extraktion der Hauptfraktion in drei Stufen bei  $+40^\circ$ ,  $+40^\circ$  und  $-10^\circ \text{C}$ .

Der Schnittpunkt der Verbindungslinie, Endextrakt und Endraffinat gibt wiederum die Mengen, Ausgangs- $\text{SO}_2$ -Extrakt (aus der  $-10^\circ$ -Stufe der  $\text{SO}_2$ -Extraktion) und Benzin, die in den Prozeß eingeführt werden, und gleichzeitig wird diese Verbindungslinie durch die Startlinie in dem Verhältnis Raffinatlösung: Extraktlösung geteilt. Mit Hilfe des Punktes S läßt sich feststellen, daß diese Benzinwäse ebenfalls in zwei Stufen durchzuführen ist.

Das Endraffinat wird hierbei erhalten mit einer Dichte  $D_{70} = 0,880$  und der Endextrakt mit einer Dichte  $D_{70} = 1,045$ . Der Startextrakt hatte eine Dichte  $D_{70} = 1,009$ . Hieraus läßt sich berechnen, daß in dieser Benzinwäse eine Aufteilung stattfindet von 21,8 vH Raffinat und 78,2 vH Endextrakt. Da der in diese Benzinwäse eingeführte Ausgangsextrakt 59,6 vH des Ausgangsschwefeldestillats betrug, kommen zu den in der  $\text{SO}_2$ -Extraktion erhaltenen 40,4 vH Raffinat noch weitere 13 vH Teile hinzu. Dieses Benzinraffinat ist die andere, und zwar schwerere Dieselölkomponeute. Diese Dieselölkomponeute wird im folgenden mit I bezeichnet. Bei Mitextraktion des Mittelöles in dieser Benzinwäse und Senkung der Extraktionstemperatur auf  $-10^\circ$  wird die Benzinraffinatdichte er-

niedrigt und die anfallende Menge Raffinat erhöht. Bei Mitverwendung von Mittelöl kommen noch leichter siedende Bestandteile in das Benzinraffinat.

#### Die Zerlegung von Schieferöldestillat mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Ehe wir zur Betrachtung der Entparaffinierungsphase übergehen, die bei Schwelteeer und Schieferöl dieselbe ist, wollen wir auch noch kurz die Binode für die  $\text{SO}_2$ -Extraktion von Schieferöl (Abb. 10) vornehmen. Diese Extraktion wird ebenfalls in zwei Stufen bei  $40^\circ$  und einer nachgeschalteten Stufe bei  $-10^\circ$  durchgeführt. Es wird dabei ein Endraffinat mit der Dichte  $D_{70} = 0,803$  und ein Endextrakt von der Dichte  $D_{70} = 0,958$  erhalten. Das entspricht einer Raffinatausbeute von 50,3 vH aus der paraffinhaltigen Fraktion. Das Gesamtergebnis der Schieferölzerlegung folgt später.

#### Die Abscheidung von Tafelparaffin und Weichparaffin aus den paraffinischen $\text{SO}_2$ -Raffinaten.

Wir kommen nun zur Entparaffinierungsphase.

Das  $\text{SO}_2$ -Raffinat wird zunächst durch Ausdampfen vom Lösungsmittel, d. i. dem Schwefeldioxyd, befreit. Es besteht dann aus praktisch 50 und sogar mehr Gew.-Pct. Gesamtparaffin; es stellt also eigentlich einen sehr ölhaltigen Gatsch dar, und man kann ebensogut von einer Entfölung wie von einer Entparaffinierung sprechen. Es wird nun gleichzeitig bei der Paraffinabscheidung eine Unterteilung in Tafelparaffin von  $50/52^\circ \text{C}$  oder  $52/54^\circ \text{C}$  bzw. je nach Wunsch noch höherem Schmelzpunkt und in Weichparaffin von  $25$  bis  $30^\circ \text{C}$  oder auch höherem Schmelzpunkt durchgeführt, wobei gleichzeitig ein tiefstockendes Ölfiltrat erhalten wird. Als Lösungsmittel wird Dichloräthan mit oder ohne Schwefeldioxyd in der Weichparaffinstufe benutzt. Die Tafelparaffinabscheidung wird je nach dem gewünschten Schmelzpunkt bei  $+5$  oder  $+10^\circ$  und die Weichparaffinabscheidung bei etwa  $-20^\circ$  durchgeführt. Der Stockpunkt des Endfiltrates liegt dann bei  $-15^\circ \text{C}$  und darunter. Das Tafelparaffin ist praktisch ölfrei; die Paraffinbestimmung nach Hölde ergibt 98 bis 99 vH; das Weichparaffin enthält zwischen 10 bis 14 vH Stoffe mit höherer Dichte, als der rein paraffinischen Kohlenwasserstoffen zukommt. Der Punkt der Ölfreiheit ist hier ungenau, da zwischen den leicht schmelzenden Weichparaffinen und den flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffen ein kontinuierlicher Übergang besteht.

Die Anforderungen, die die neuen Verwendungszwecke — die Schmierölsynthese und die Oxydation zu Fettsäure — an Paraffin stellen, weichen von der bisherigen Beurteilung des Paraffins in einigen Punkten wesentlich ab. Zur Feststellung der Kennzeichnung der für die genannten Synthesen in Frage kommenden Paraffineigenschaften haben wir mit den Norddeutschen Mineralölwerken Stettin G. m. b. H., Stettin-Pöhlitz, und dem I.-G.-Laboratorium in Ludwigshafen in Austausch gestanden und in langwierigen Versuchen die Aufarbeitungsbedingungen und Eigenschaften der erhaltenen Paraffine geändert, bis die erhaltenen Proben den gestellten Anforderungen entsprachen.

Das Tafelparaffin entspricht ohne weiteres diesen Anforderungen, und zwar in bezug auf Ölfreiheit, Dichte, Molekülgröße, Siedebereich, Siederückstand und Anilinpunkt. Etwas anders verhält es sich beim Gesamtparaffin und beim Weichparaffin. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Paraffins sind folgende Kennzeichen als Richtlinie gewonnen worden:

Siedebeginn nicht unter  $150^\circ \text{C}$  bei 1 mm Druck (d. s. etwa  $300^\circ \text{C}$  bei 760 mm);

Siedende nicht wesentlich über  $300^\circ \text{C}$  bei 1 mm Druck; Dichte ( $D_{70}$ ) des Destillationsrückstandes, der bei  $300^\circ$  und 1 mm Druck bleibt, nicht über 0,800.

Anilinpunkt bei Gesamtparaffin im Mittel 109—110 °C; Anilinpunkt bei Weichparaffin nicht unter 102 °C; Abwesenheit von ringförmigen Kohlenwasserstoffen für die Fettsäuresynthese.

Durch entsprechende Anpassung der Arbeitsbedingungen bei der Paraffinabscheidung und durch Ausbildung besonderer Filter ist es gelungen, diese Anforderungen in vollem Umfang zu erfüllen. Es hat sich gezeigt, daß sowohl die leicht siedenden Anteile, d. h. die unter 150 °C bei 1 mm Sieden, als auch diejenigen mit zu hoher Dichte, die den Destillationsrückstand bei 300 ° und 1 mm Druck bilden, bei einer Entölung bei etwa -10 ° in das erste Entölungsfiltrat gehen bzw. bei der Entparaffinierung bei dieser Temperatur in Lösung bleiben. Man hat es in der Hand, durch entsprechende Wahl der Entparaffinierungstemperatur, die unerwünschten Bestandteile des Gesamtparaffins und Weichparaffins im Filtrat zurückzuhalten. Läuft man Gefahr, daß der Stockpunkt des Filtrats dabei zu hoch wird und damit je nach der Menge der in der Benzinwäsche anfallenden anderen Diesellolekomponente mit dem tieferen Stockpunkt auch der Stockpunkt der Mischung beider Diesellolekomponenten über den zulässigen Wert ansteigt, so muß das Paraffin mit Lösungsmittel bei der gewünschten Temperatur für sich ein zweites Mal entölt werden, wobei das anfallende Filtrat in das Heizöl gegeben werden kann.

Die Abtrennung der Paraffinanteile durch Entparaffinierung des SO<sub>2</sub>-Raffinats bzw. Nachbehandlung des Gesamt- oder Weichparaffins aus Braunkohlenschwelter bei verschiedenen Temperaturen mit Dichloräthan erfolgt bei einigermaßen einheitlichen Stoffen, wie z. B. den Braunkohlenparaffinen, ziemlich scharf nach dem Schmelzpunkt der Paraffinkomponenten, d. h. in diesem Fall auch nach Molekülgröße. Bei Paraffingemischen aus geradkettigen Paraffinen, Isoparaffinen und zyklischen Verbindungen ist für die Trennung ebenfalls in erster Linie der Schmelzpunkt bestimmend, weshalb zyklische Verbindungen mit gleichen Schmelzpunkten, aber anderen Molekulargewichten als die Paraffine, mit diesen gemeinsam in demselben Filtrat abgeschieden werden. So kommt es, daß, wie wir später sehen werden, bei der Nachbehandlung von Paraffin, das bei -20 °C gewonnen worden war, mit Dichloräthan bei -10 ° die niedrig siedenden (Paraffinkohlenwasserstoffe) und die höchst siedenden (meist zyklischen) Anteile gemeinsam in dasselbe Filtrat gehen. So werden aus einem Gesamtparaffin, das z. B. durch Entparaffinierung bei -20 °C gewonnen wurde, durch Nachbehandlung bei -10 °C nur Weichparaffinanteile, und zwar die niedrig schmelzenden bis zu dem 20 °C

Schmelzpunkt, in Lösung gebracht; durch Nachbehandlung bei -5 °C werden alle Anteile Weichparaffin mit Schmelzpunkten bis zu etwa 25 °C abgetrennt, oder falls die Entparaffinierungstemperatur von vornherein auf diese Nachbehandlungstemperaturen eingestellt wird, bleiben diese Weichparaffinanteile in Lösung.

In sorgfältigen systematischen Versuchen der fraktionierten Zerlegung der Paraffinproben mit Dichloräthan als Lösungsmittel haben wir uns zunächst einen Einblick in die Zusammensetzung und Natur der Braunkohlenteerparaffine verschafft als Grundlage für die Führung des Entparaffinierungsprozesses. Inzwischen ist auch auf Anregung von F. Schick, von H. Groß und K. H. Grodde im Laboratorium der Deutschen Erdöl-AG. eine sehr gute Arbeit mit ähnlicher Fragestellung durchgeführt worden und in „Öl und Kohle“ erschienen, die sich besonders mit Mineralölparaffinen befaßt und interessante Einblicke in die Natur der Paraffine gibt<sup>5)</sup>. Unsere Untersuchungen, die ich hier bringe, betreffen nur Braunkohlenteerparaffine und Schieferölparaffin. Mineralölparaffine verschiedener Mineralöle, die wir untersucht haben, verhalten sich abweichend und bestehen — je nach Herkunft der Öle — nur zum kleineren Teil aus geradkettigen und verzweigten Paraffinen. Bei diesen Mineralölparaffinen zeigt die Fraktionierung mit Dichloräthan nicht den gleichmäßigen Gang in bezug auf Schmelzpunkt, Molekulargewicht, Dichte usw. wie die einheitlicheren Braunkohlenteerparaffine.

Nachstehend bringe ich Ihnen eine fraktionierte Zerlegung dieser Art für ein Gesamtparaffin und ein Weichparaffin aus Braunkohlenschwelteren.

Die Zahlentafel 1 bezieht sich auf ein Gesamtparaffin eines hessischen Braunkohlenteeres, das nur bei -15 °C abgeschieden wurde und dementsprechend den niedrig schmelzenden Teil des Weichparaffins nicht mehr enthielt.

Das hier gezeigte Gesamtparaffin ist in sieben Fraktionen plus einen Rückstand zerlegt worden. Die jeweils als Filtrat gewonnenen Fraktionen bestehen fast nur aus geradkettigen Paraffinen, und wie man sieht, läßt sich durch Zerlegung in verschiedenen Temperaturstufen zwischen -10 ° und +40 ° bei diesem ziemlich einheitlichen Material eine Aufteilung nach Molekülgröße erreichen. Die Isoparaffine haben sich im Rückstand angereichert. Dieses Gesamtparaffin besteht zu 87,4 vH aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen, und sicher könnte der 12,6 prozentige Rückstand noch weiter zerlegt werden. Die geradkettigen Kohlenwasserstoffe umfassen die Molekülgrößen von C<sub>17</sub> bis C<sub>28</sub>.

5) „Öl und Kohle“ 1942, S. 419 ff.

Zahlentafel 1.

Fraktionierte Zerlegung eines Gesamtparaffins aus einem Braunkohlenschwelter-Redestillat mit Dichloräthan.

Zerlegung des Ausgangsmaterials und jeder Fraktion mit 400 + 200 Vol.-% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Ausgangsparaffin	E. P. °C	D <sub>20</sub>	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	Bemerkung	Gew.-Proz. Filtrat	E. P. °C	D <sub>20</sub>	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	Bemerkung
	100 Gew.-Proz.	+ 49,0	0,776	108,7	345	1,432								
	Gew.-Proz. Rückstand													
bei -10 °C	96,0	+ 50,5	0,775	+ 109,3	(383)	—		4,0	+ 26,5	0,793	+ 91,3	264	1,440	C <sub>17</sub> /C <sub>18</sub>
bei 0 °C	86,6	+ 51,5	0,775	+ 110,5	(392)	—		9,4	+ 34,0	0,780	+ 95,3	292	1,434	C <sub>19</sub> /C <sub>20</sub>
bei +10 °C	71,5	+ 53,5	0,774	+ 113,3	(418)	—		15,1	+ 40,5	0,778	+ 98,3	312	1,433	C <sub>21</sub> /C <sub>22</sub>
bei +20 °C	49,2	+ 56,0	0,774	+ 116,8	(439)	1,433		22,3	+ 46,5	0,775	+ 105,0	323	1,432	C <sub>22</sub> /C <sub>23</sub>
bei +25 °C	34,3	+ 58,0	0,775	+ 119,1	(478)	1,434		14,9	+ 50,5	0,774	+ 110,7	347	1,433	~ C <sub>24</sub>
bei +30 °C	25,2	+ 60,0	0,776	+ 120,2	(552)	1,433		9,1	+ 53,5	0,774	+ 113,7	360	1,433	~ C <sub>25</sub>
bei +40 °C	12,6	+ 63,3	0,777	+ 121,5	(675)	1,434		12,6	+ 57,0	0,774	+ 117,1	380	1,434	~ C <sub>26</sub>

Zahlentafel 2.

Weichparaffinerlegung eines Braunkohlenteers mit Dichloräthan.

Zerlegung des Weichparaffins, entölt mit 400 + 200 Vol.-Proz. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	100 Gew.-Proz. Weichparaffin	E.P. °C	D <sub>70</sub>	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	Bemerkung	Stockpunkt °C	D <sub>70</sub>	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n <sub>D</sub>	Bemerkung
	Paraffin Gew.-Proz.	+ 80,9	0,788 <sub>9</sub>	+ 101,2	292	1,430 <sub>2</sub>		Filtrat Gew.-Proz.					
bei -20°C	95,3	+ 31,5	0,788 <sub>9</sub>	+ 101,5 (294)	—	—	4,7	+ 12	0,790 <sub>4</sub>	+ 87,9	258	1,442 <sub>0</sub>	
bei -10°C	87,9	+ 32,3	0,788 <sub>3</sub>	+ 102,2 (294)	—	—	7,4	+ 20	0,777 <sub>4</sub>	+ 92,4	296	1,434 <sub>0</sub>	
bei 0°C	71,6	+ 33,8	0,788 <sub>3</sub>	+ 103,2 (285)	—	—	16,3	+ 25	0,771 <sub>1</sub>	+ 95,8	310	1,432 <sub>0</sub>	
bei +10°C	43,5	+ 36,7	0,788 <sub>3</sub>	+ 105,6 (294)	—	—	28,1	+ 29	0,768 <sub>3</sub>	+ 99,8	283	1,431	~ C <sub>19</sub>
bei +15°C	20,5	+ 43,5	0,769 <sub>2</sub>	+ 108,9 (310)	1,432 <sub>0</sub>	—	23,0	+ 32	0,768 <sub>2</sub>	+ 102,5	288	1,430 <sub>5</sub>	~ C <sub>19</sub>

Die Bestimmung der Molekulargewichte ist bei Paraffinen außerordentlich schwierig und gelingt in der Regel nur bei verhältnismäßig chemisch-eindeutigen Stoffen und solchen Gemischen, die nicht weit über 40° schmelzen; nur bei einheitlichen Stoffen sind auch bei höherem Schmelzpunkt bei sorgfältigem Arbeiten noch zuverlässige Werte zu erhalten. Am besten eignet sich hierzu die Gefrierpunktmethode mit Benzol als Lösungsmittel. Die Siedepunktmethode gibt auch bei einheitlichen Stoffen leicht größere Streuungen. Bei Paraffingemischen aus Paraffinen verschiedener Molekülgröße und damit verschiedenen Schmelzpunktes und verschiedener Löslichkeit tritt bei der Gefrierpunktmethode leicht ein Auskristallisieren von Paraffin ein und fälscht die Bestimmung, bei der Siedepunktmethode ist die Siedepunkterhöhung

Die Zahlentafel 2 enthält die Ergebnisse, die mit einem Weichparaffin aus einem Braunkohlenteerdestillat des mitteldeutschen Reviers erhalten wurden. Es ist in fünf Temperaturstufen zwischen -20° und +15° in fünf Filtratfraktionen und einen Rückstand zerlegt worden. Die erste Fraktion ist zweifellos noch ölhaltig. Aber auch die zweite und dritte Fraktion haben niedrigere Schmelzpunkte, als den Molekulargewichten von geradkettigen Paraffinen entsprechen, und dürften Paraffine mit verzweigten Ketten sein. Dagegen entsprechen die beiden letzten Fraktionen sowie der Rückstand mit großer Annäherung den geradkettigen Kohlenwasserstoffen C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub> und C<sub>22</sub>.

Diese Zusammenhänge zeigen sich noch deutlicher in den nachfolgenden graphischen Darstellungen.

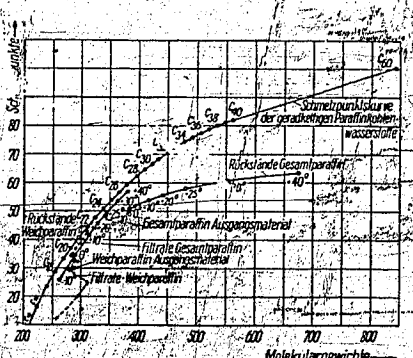


Abb. 11. Fraktionierte Zerlegung von Gesamt- und Weichparaffin aus Braunkohlenschwefelteeerdestillat.

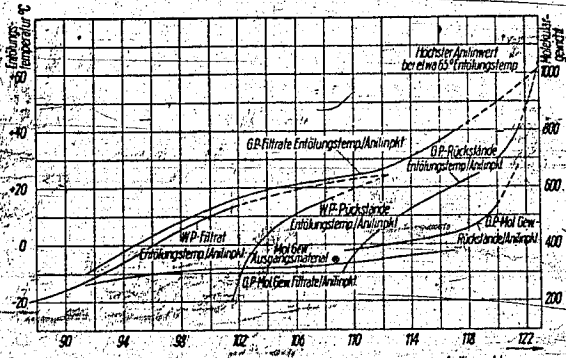


Abb. 12. Entilungstemperatur und Molekulargewicht über Anilinpunkt bei Gesamt- und Weichparaffin.

niedrig, da man von diesen Stoffen höher Molekulargewichte im Verhältnis zum Molekulargewicht nur wenig lösen kann, um in dem Gültigkeitsbereich der verdünnten Lösungen zu bleiben, und dementsprechend sind die Streuungen größer. Wir sind in der Regel so vorgegangen, daß wir nur von den Filtraten die Molekulargewichte bestimmen und die für die Rückstände berechneten. Aber auch diese Bestimmungen dürfen keine größere Genauigkeit als ± 5 vH beanspruchen und sind jeweils Mittelwerte einer größeren Zahl Bestimmungen mit geringer Streuung. Bei Mineralölparaffinen geben diese Molekulargewichtsbestimmungsmethoden Werte, die sich bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnis der Zusammensetzung dieser Paraffine noch nicht eindeutig auswerten lassen; man kann infolgedessen auch nicht sagen, daß diese Bestimmungen bei Mineralölparaffinen unzuverlässig und über die annehmbaren Grenzen ungenau seien.

Abb. 11 zeigt die Schmelzpunktkurve für die geradkettigen Paraffine von C<sub>15</sub> bis C<sub>60</sub> als Funktion der Molekulargewichte. Die parallel damit verlaufende ausgezogene Linie stellt die verschiedenen Filtratfraktionen aus dem untersuchten Gesamtparaffin dar; die punktierte Linie zwischen beiden gibt die Rückstände der Filtratfraktionen des Weichparaffins, die in ihrem oberen Teil gut an der Kurve der reinen Paraffine liegen, während die beiden letzten Filtratfraktionen desselben weit abliegen. An die zu den Filtratfraktionen des Gesamtparaffins gehörigen Rückstände, weichen in ihren Schmelzpunkten mit fortschreitender Extraktion immer mehr von der Kurve der reinen Paraffinkohlenwasserstoffe ab. Man sieht, daß auch ein verhältnismäßig geringer Gehalt an Isoparaffin den Schmelzpunkt überraschend stark drückt, denn dieser Gehalt wird in der Größenordnung von nur 10 vH liegen. Die Schmelzpunkte der Ausgangsstoffe sind als Kreise

**Zahlentafel 3. Fraktionierung des Gesamtparaffins aus Schieferöledestillat.**

Zerlegung des Ausgangsmaterials und jeder Fraktion mit 400 + 200 Vol. Proz. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	Gesamtparaffin	E. P. °C	D <sub>20</sub>	Anilinpunkt °C	Mol. Gew.	n <sub>D</sub>	Bemerkung	E. P. °C	D <sub>20</sub>	Anilinpunkt °C	Mol. Gew.	n <sub>D</sub>	Bemerkung
	100 Gew. Proz.	+ 46	0,778 <sub>0</sub>	+ 100,0	343	1,435 <sub>0</sub>		Filtrat Gew. Proz.					
bei -10 °C	96,6	+ 46	0,779 <sub>0</sub>	+ 111,3	(344)	1,434 <sub>0</sub>	9,4	+ 22	0,785 <sub>1</sub>	+ 96,3	335	1,439 <sub>0</sub>	
bei 0 °C	81,1	+ 47	0,779 <sub>0</sub>	+ 112,5	(344)	1,433 <sub>0</sub>	9,5	+ 27,5	0,780 <sub>0</sub>	+ 100,8	339	1,434 <sub>0</sub>	
bei +10 °C	63,7	+ 50	0,779 <sub>0</sub>	+ 115,2	(344)	1,433 <sub>0</sub>	17,4	+ 34	0,779 <sub>0</sub>	+ 105,3	346	1,434 <sub>0</sub>	
bei +20 °C	43,8	+ 53,5	0,780 <sub>0</sub>	+ 117,2	(342)	1,431 <sub>0</sub>	19,9	+ 40	0,778 <sub>0</sub>	+ 107,9	349	1,434 <sub>0</sub>	
bei +30 °C	12,9	+ 62	0,785 <sub>0</sub>	+ 119,0	(305)	1,437 <sub>0</sub>	30,9	+ 50	0,779 <sub>0</sub>	+ 113,8	357	1,433 <sub>1</sub>	

ebenfalls eingetragenen; auffallend ist, daß der Schmelzpunkt des Gesamtparaffins in der Kurve der Filtratfraktionen liegt, während nach Herausnahme von nur 4 vH Filtrat derjenige des ersten Rückstandes weit von der Schmelzpunktkurve der Paraffine abrückt. Der Schmelzpunkt des Ausgangsweichparaffins liegt dagegen entsprechend seinem höheren Gehalt an nicht geradkettigen paraffinischen Stoffen wesentlich weiter von der Kurve der geradkettigen Paraffine ab.

sprechen kann. (Das tritt in der nächsten Abb. 13 noch deutlicher in Erscheinung.) Beim Weichparaffin gehen die Molekulargewichte der Filtratfraktionen als Funktion des Anilinpunktes durch ein schwaches Maximum und diejenigen der Rückstandsfraktionen durch ein schwaches Minimum, und es ist deshalb auf eine Auswertung im Rahmen dieses Vortrages verzichtet worden.

Aus Abb. 13 ist die Beziehung Schmelzpunkt zu Anilinpunkt zu ersehen. Bei beiden Ausgangsstoffen schließen

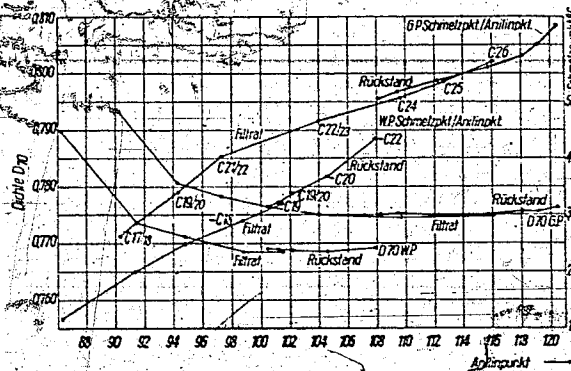


Abb. 13. Schmelzpunkt und Dichte (D<sub>20</sub>) über Anilinpunkt bei Gesamt- und Weichparaffin.

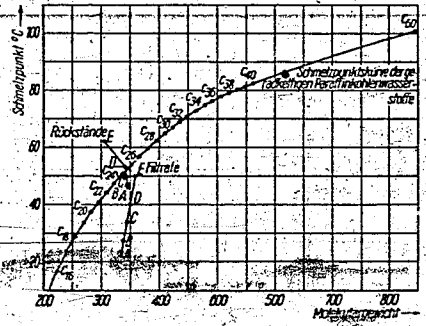


Abb. 14. Fraktionierte Zerlegung des Gesamtparaffins aus Schieferöledestillat.

Die Abb. 12 zeigt die Anilinpunkte der verschiedenen Filtrat- und Rückstandsfraktionen bei den einzelnen Entölungstemperaturen. Beide Kurven des Gesamtparaffins streben mit fortschreitender Entölung und steigenden Anilinpunkten einem Schnittpunkt zu, der bei etwa 65° Entölungstemperatur erreicht würde, und besagt, daß der höchste erreichbare Anilinpunkt der Restfraktion 122,8° betragen würde. Die entsprechenden Kurven des Weichparaffins zeigen dieselbe Tendenz, und der Schnittpunkt beider Kurven dürfte bei etwa 24° Entölungstemperatur liegen mit einem Anilinpunkt der letzten Fraktion mit etwa 112,5° C.

Ein zweites Kurvenpaar zeigt die Beziehung Molekulargewicht - Anilinpunkt für das Gesamtparaffin. Hier zeigt sich deutlich in der Richtungsänderung der Rückstandskurve die Anreicherung an Isoparaffinen in den Restfraktionen, während die Filtratkurve entsprechend den fast reinen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen, die sie sind, kontinuierlich gleichmäßig ansteigt. Die Kurven zeigen aber weiter, daß der Anilinpunkt keinen Rückschluß auf die Molekülgröße erlaubt, da ein und derselbe Anilinpunkt verschiedenen Molekulargewichten ent-

sprechend sich die Kurven der Filtratfraktionen an diejenigen der Rückstandsfraktionen an. Auch hier haben die Kohlenwasserstoffe, die in den einzelnen Fraktionen zum Teil ziemlich rein vorliegen, trotz der Verschiedenheit in ihren Schmelzpunkten gleiche Anilinpunkte.

Interessant sind auf derselben Abbildung die Kurven, die die Beziehung Dichte zu Anilinpunkt darstellen. Man sieht, daß die Dichten der Anfangsfraktionen bei beiden Ausgangsparaffinen für Paraffine zu hoch liegen, und die beiden ersten Filtratfraktionen, d. h. etwa 12-14 vH des Ausgangsmaterials, müssen aus beiden durch entsprechende Einstellung der Entölungstemperatur entfernt werden, damit diese Paraffine den früher erwähnten Anforderungen genügen. Für die Praxis ist es von besonderer Bedeutung, daß bei niedriger Temperatur durch selektive Behandlung mit Dichloräthan der nicht erwünschte Anteil an zu leicht siedenden als auch derjenige an zu hoch siedenden Komponenten der Paraffine gemeinsam entfernt werden, d. h. alle Komponenten mit zu hoher Dichte (d. s. Olanthene und zyklische Verbindungen) bleiben bei etwa -10° C in Lösung.

Das Paraffin des Schieferöles zeigt in mancher Beziehung ein ähnliches Verhalten wie Braunkohlenparaffin, obwohl es im allgemeinen dem Verhalten von Mineralölparaffinen

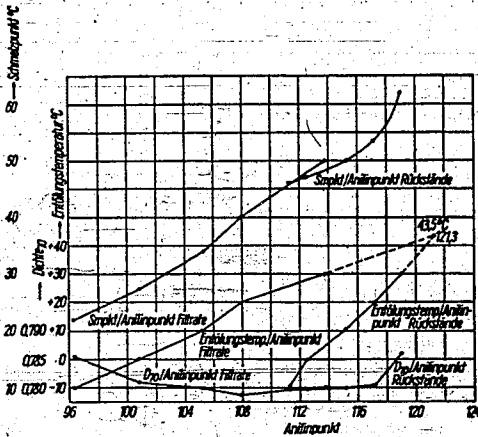


Abb. 15. Schmelzpunkt, Entlängungstemperatur und Dichte über Anilinpunkt bei Gesamtparaffin des Schieferöles.

charakter hin, während die letzte Filtraktion allein offenbar geradkettiger Natur ist und sich dem Paraffinkohlenwasserstoff  $C_{24}$  nähert. Bei den Rückstandsfractionen rücken die ersten vier Rückstände immer näher an die Schmelzkurve der reinen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe, aber die Filtraturkurve einerseits sowie die Lage des letzten Rückstandes andererseits verbieten, daraus auf geradkettige Paraffine zu schließen. Der hohe Schmelzpunkt des letzten Rückstandes von 62° C und das niedrige Molekulargewicht von 305 sind überraschend und deuten auf zyklische Struktur; hierfür spricht auch das Ansteigen von Dichte und Brechungsindex.

Auch für dieses Schieferölparaffin sind die Beziehungen Schmelzpunkt—Anilinpunkt, Entlängungstemperatur—Anilinpunkt und Dichte—Anilinpunkt in Abb. 15 graphisch dargestellt. Sie zeigen im wesentlichen dieselben Beziehungen wie die entsprechenden Kurven der Braunkohlenparaffine.

Aus diesen Paraffinzerlegungen ergibt sich, daß die Braunkohlenparaffine infolge ihres hohen Gehaltes an geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen für die Oxydation zu Fettsäure das geeignetere Ausgangsmaterial darstellen, während das Braunkohlenweichparaffin und die Mineralölparaffine infolge ihres höheren Gehaltes an Isoparaffinen und bei letzteren infolge ihres Gehaltes an zyklischen Kohlenwasserstoffen sich besser als Ausgangsmaterial für die Schmierölsynthesen eignen sollten. Hierauf ist meines Wissens, offenbar als Folge der bisherigen Un-

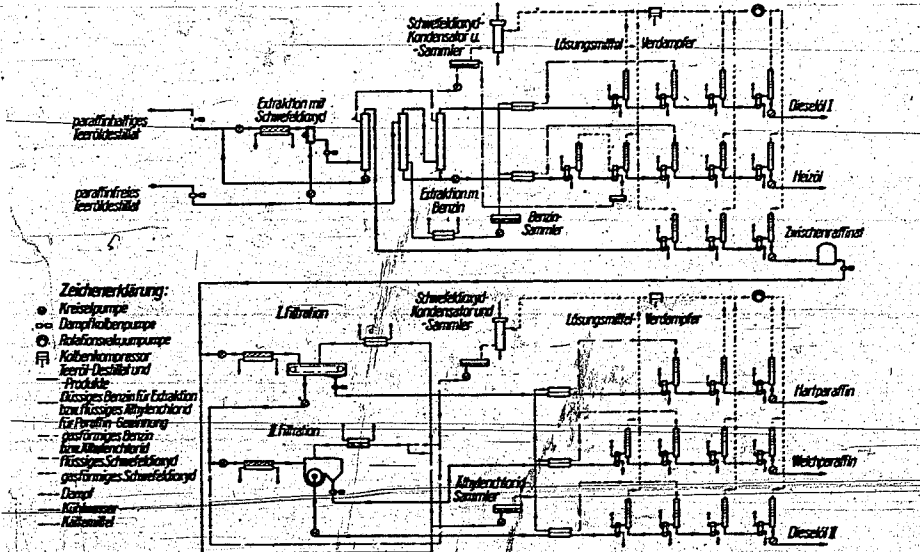


Abb. 16. Schema einer Teerzerlegungsanlage nach dem Verfahren der Edleau-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

entspricht; das Schieferöl gehört auch ohne Zweifel zu den Mineralölen. Die doppelte Destillation (einmal beim Schwefvorgang und dann die Destillation des Schieferöles selbst) hat eine größere Gleichmäßigkeit in den Gang der Klappen gebracht, als es bei Mineralölparaffinen gewöhnlich der Fall ist; wie Abb. 14 zeigt, weichen die einzelnen Fraktionen auch trotz dieser zweifachen Destillation noch sehr von denen der Braunkohlenparaffine ab. Die vier ersten Filtraktionen (Zahlentafel 3 und Abb. 14) haben zu niedrige Schmelzpunkte und weisen auf Isoparaffin-

kenntnis der Zusammensetzung von Paraffinen dieser verschiedenen Ausgangsmaterialien, noch nicht hingewiesen worden.

Fließschema der Zerlegung von Braunkohlenschwefteer mit Ausbeutezahlen der einzelnen Zerlegungsprodukte.

Wir wollen nun zum technischen Teil übergehen. Abb. 16 zeigt ein vereinfachtes Fließschema der Schwefteerzerlegung, das aber das Wesentliche der Arbeitsweise veranschaulicht.

Das paraffinhaltige Teerdestillat wird mit einer Kolbenpumpe in die Anlage gedrückt und mit der vorletzten Extraktlösung der SO<sub>2</sub>-Extraktion in einer Kreislumpemischung. Das Gemisch wird in einem Kühler auf etwa -10° C gekühlt, wobei Phasenbildung eintritt und Paraffin auskristallisiert. Die Phasen werden in einer Zentrifuge getrennt, wobei der Endextrakt der SO<sub>2</sub>-Extraktion anfällt, der anschließend der Benzinwäsche zugeführt wird, während die paraffinhaltige Raffinatphase in einem Turmischer, der die früher erwähnten zwei Stufen darstellt, isotherm bei 40° mit flüssigem Schwefeldioxyd weiter extrahiert wird. Die hier anfallende Extraktlösung dient zur Erstextraktion des Ausgangsdestillats, wie bereits erwähnt. Die Raffinatlösung mit den paraffinischen Bestandteilen geht zur Verdampferstation, wo dreistufig das Schwefeldioxyd abgetrieben wird. Dieses SO<sub>2</sub>-Raffinat wird in einem Tank gespeichert und geht von da zur Entparaffinierung.

Die Extraktlösung aus der Zentrifuge, also der Endextrakt der SO<sub>2</sub>-Extraktion, geht ohne Ausdampfung der SO<sub>2</sub> mit Zentrifugentemperatur gemeinsam mit der paraffinfreien Mittelölfraktion zur Benzinwäsche. Das Gemisch fließt im Gegenstrom dem Benzin von -10° von oben nach unten in einem Turmischer entgegen. Die vorzugsweise das Benzin enthaltende Raffinatlösung tritt oben aus dem Turmischer aus und wird in einem zweiten Turmischer zur Entfernung der letzten Reste von Kreosot mit SO<sub>2</sub> nachgewaschen. Diese Raffinatlösung der Benzinwäsche, die die Dieselölkomponente I darstellt, geht zur Verdampferstation. In einem Vorwärmer wird sie durch kondensierende Benzindämpfe aufgewärmt und in vier Stufen von SO<sub>2</sub> und Benzin befreit.

Die in den beiden Turmischern der Benzinwäsche anfallenden Extraktlösungen, die wenig Benzin und viel SO<sub>2</sub> enthalten, werden vereinigt und in ähnlicher Weise wie die Raffinatlösung zum Austreiben von Benzin und SO<sub>2</sub> der Verdampferstation zugeführt, die in diesem Fall fünfstufig arbeitet. Bemerkenswert ist hierbei, daß die im ersten Verdampfer anfallenden SO<sub>2</sub>-Brüden zum Heizen des zweiten Kondensatordruckverdampfers benutzt werden. Der vom Lösungsmittel befreite Extrakt ist fertiges Heizöl.

Die Raffinat-Verdampferstationen haben je einen Kondensatordruckverdampfer, die Extrakt-Verdampferstation dagegen einen Hochdruck- und einen Kondensatordruckverdampfer. Das Benzin der benzinhaltigen Lösungen wird in dem nächstfolgenden Verdampfer ausgedampft und bei Ausnutzung der Kondensationswärme und eines Teiles seiner fühlbaren Wärme zur Vorwärmung in den Vorwärmern kondensiert und in einem Benzinsammler gesammelt, um von neuem seinen Weg in die Anlage anzutreten. Es folgen dann die SO<sub>2</sub>-Verdampfer bei Niederdruck, deren SO<sub>2</sub>-Dämpfe in Kompressoren auf Kondensatordruck gebracht werden und ebenso wie die SO<sub>2</sub>-Dämpfe aus den Vakuumverdampfern, die mittels Rotationsvakuumpumpen und Kompressoren

ebenfalls auf Kondensatordruck gebracht werden, in Kondensatoren verflüssigt und im SO<sub>2</sub>-Sammeler zur Rückkehr in die Anlage gesammelt werden.

Das bei der SO<sub>2</sub>-Extraktion erhaltene und gespeicherte paraffinhaltige SO<sub>2</sub>-Raffinat wird der Entparaffinierungsanlage zugeführt, mit Dichloräthan verdünnt und in Kratzkühlern auf die Filtrationstemperatur des Tafelparaffins gekühlt. Die Abtrennung dieses Tafelparaffins geschieht in besonders ausgebildeten Bandzellenfiltern, in denen der Filterkuchen mit reinem Lösungsmittel ölfrei gewaschen wird. Das hier anfallende Tafelparaffin wird in einer dreistufigen Verdampferstation von Dichloräthan befreit. Die aus dem Bandzellenfilter abfließende Filtratlösung erhält einen geringen Zusatz flüssiger SO<sub>2</sub>, fließt durch einen Tiefkühler einem Trommelzellenfilter zu, in welchem die Abtrennung des Weichparaffins bei etwa -20° C vorgenommen wird. Als Waschmittel dient das kalte Lösungsmittelgemisch gleicher Zusammensetzung; das gebrauchte Waschmittel geht zur Vorverdünnung des SO<sub>2</sub>-Raffinats in den Betrieb zurück. Das Weichparaffin wird einer vier-

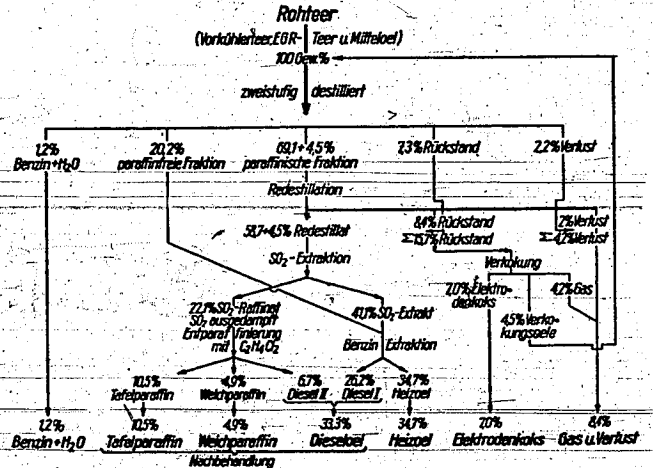


Abb. 17. Zerlegung von Braunkohlenschwefeltee durch Destillation und Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln.

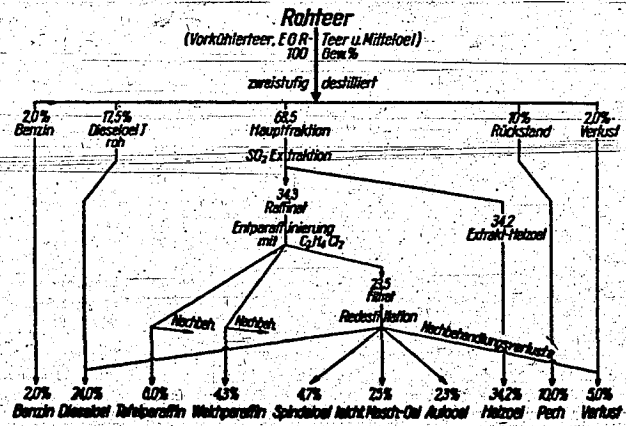


Abb. 18. Zerlegung von Schieferöl durch Destillation und Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln.

Zahlentafel 4.

	Mitteldeutsche Teere				Heusäches Gebiet	Sudetendeutsches Gebiet	Druckvergaserteer
	I	II	III	IV			
Rohrteer zerlegt in							
Benzin	2,0	2,5	1,5	1,8	2,7	1,5	— getoppt
Tafelparaffin	11,5	7,7	12,3	14,0	7,6	3,5	5,9
Weichparaffin		6,0	6,4	6,8	3,8	2,0	
Dieselloil	47,6	36,5	29,2	32,7	29,8	25,1	19,2
Heizöl	17,4	24,3	34,0	30,0	39,8	33,9	63,4
Rückstand	16,5	18,0	12,6	10,2	10,1	27,7	9,4
Destillationsverluste	5,0	5,0	4,0	4,5	6,4	6,3	2,1

stufigen Verdampferstation zugeführt, in der es von den Lösungsmitteln befreit wird. Die vom Trommelfilter abfließende paraffinfreie Filtratlösung wird ebenfalls in einer vierstufigen Verdampferstation von den Lösungsmitteln befreit und stellt dann die Dieselloilkomponente II dar.

Die Ausdampfung des Dichloräthan-SO<sub>2</sub>-Gemisches geschieht in analoger Weise wie die der Benzin-SO<sub>2</sub>-Gemische im Extraktionsteil.

Die Produkte, die die Anlage verlassen, werden mit Ausnahme des Heizöles einer Nachbehandlung unterworfen, und zwar die Dieselloilkomponenten und das Weichparaffin einer Bleicherdebehandlung und das Tafelparaffin einer Schwefelsäure- und Bleicherdebehandlung, um es auf weiße Farbe zu bringen.

Ich zeige nun noch je eine Aufarbeitung von Braunkohlenschwelteer und von Schieferöl mit Angabe der Zerlegungsprodukte und der Ausbeutezahlen.

Aus Abb. 17 geht die Zerlegung eines mitteldeutschen Braunkohlenschwelteers hervor. Der Rohrteer, bestehend aus dem Vorkohlerteer, EGR-Teer<sup>9</sup>) und Mittelöl, wird in einer zweistufigen Destillationsanlage atmosphärisch und im Vakuum destillativ zerlegt in die geringen Anteile Benzin und Wasser, ein paraffinfreies Mittelöl, eine paraffinhaltige Fraktion und einen Destillationsrückstand. Die paraffinhaltige Fraktion wird einer Redestillation unterworfen, um weißes Tafelparaffin erzeugen zu können. Die beiden Destillationsrückstände — der Erstdestillation und der Redestillation — werden auf Elektrodenkoks verkocht, wobei die hierbei anfallenden gefärbten Verkokungsöle mit dem Rohrteer gemeinsam destilliert werden.

Die paraffinfreien und die paraffinhaltigen Fraktionen werden, wie vorhin geschildert, mit selektiven Lösungsmitteln in Dieselloil, Heizöl, Tafelparaffin und Weichparaffin zerlegt.

Aus 100 kg Rohrteer entstehen bei dieser Aufarbeitung:

1,2 kg Benzin und Wasser,
10,5 kg Tafelparaffin,
4,9 kg Weichparaffin,
33,3 kg Dieselloil,
34,7 kg Heizöl,
7,0 kg Elektrodenkoks,
8,4 kg Gas- und Verlust.

#### Die Aufarbeitung von Schieferöl

Abb. 18 bringt die entsprechende Aufarbeitung von Schieferöl. Es ist hierfür das Schieferöl des Puertollano-Ölschiefers aus Spanien ausgewählt, das besonders eingehend untersucht worden ist; aber das hier gebrachte Ergebnis gilt im Prinzip auch für Schwelteer aus Ölschiefer anderer Vorkommen.

Der Rohrteer wird ebenfalls zweistufig destilliert; das dabei erhaltene Destillat läßt sich leichter aufarbeiten als Schwelteerdestillate aus Braunkohle. Das Arbeitsschema ist früher schon besprochen worden.

9) Elektro-Gasreinigungsteer.

Das destillativ anfallende Dieselloil entspricht in Stockpunkt und seinen anderen Eigenschaften einem guten Dieselloil. Nur die Hauptfraktion von 68,5 Gew.-Proz. wird mit flüssigem Schwefeldioxyd etwa zur Hälfte in Raffinat und Extrakt getrennt, und dieses Ergebnis von Versuchen in größerem Maßstab entspricht vollkommen den Schlussfolgerungen aus den Binaden. Das Filtrat der Raffinatentparaffinierung enthält außer Dieselloil nur Schmieröl der verschiedensten Viskosität vom Spindelöl bis zum Flugmotorenöl. Diese Gewinnung von Schmierölen ist der grundlegende Unterschied gegenüber Braunkohlenteer. Das Autoöl hat 12° E/50 und kann weiter in ein 6° E/50 und ein 18° E/50 im Verhältnis 2:1 zerlegt werden.

Die Gesamtzerlegung gibt zahlenmäßig folgendes Bild: 100 kg Rohschweloil gaben:

Benzin	2,0 Gew.-Proz.
Dieselloil	24,0 "
Tafelparaffin	6,0 "
Weichparaffin	4,3 "
Spindelöl	4,7 "
leichtes Schmieröl	7,5 "
Autoöl	2,25 "
Heizöl	34,2 "
Pech	10,0 "
Destillat- und Nachbehandlungsverluste	5,05 "

#### Zahlenangaben über die Zerlegung verschiedener Braunkohlenschwelteere und Eigenschaften der daraus gewonnenen Diesel- und Heizöle.

Die Zahlentafel 4 zeigt die Ergebnisse einiger Schwelteere von Braunkohlen verschiedener Provenienz.

Es gibt, wie die erste Kolonne zeigt, mitteldeutsche Schwelteere, die bis zu 50 vH und mehr Dieselloil und entsprechend weniger Heizöl liefern, aber es gibt nur wenige Braunkohlenvorkommen, die solche Schwelteere geben; bei dem Teer I hätte das Heizöl noch weiter ausraffiniert werden können, wodurch die Ausbeute an Dieselloil noch hätte erhöht und die Dichte des Heizöles über 1,0 gebracht worden wäre. Allgemein ist zu diesen Rohrteerzerlegungen zu sagen, daß die destillative Zerlegung in einer Versuchsapparatur durchgeführt würde, die gegenüber dem Großbetrieb zu hohe Destillationsverluste und auch zu hohe Werte für die Destillationsrückstände lieferte. Wie Vergleiche mit Großversuchen zeigten, sind günstigere Ergebnisse im Großbetrieb zu erwarten.

Nun noch ein Wort über die Eigenschaften der verschiedenen bei dieser Art der Schwelteerzerlegung erhaltenen Produkte.

Nach dem Verarbeitungsschema entstehen zwei Dieselloilkomponenten, die eine aus der Entölung des SO<sub>2</sub>-Raffinats, die andere aus der Benzinwäsche des SO<sub>2</sub>-Extraktes. Die erstere weist Cetenzahlen, im Motor gemessen, zwischen 60 bis 75 auf, je nach der Beschaffenheit des Teerdestillats, das zur Verarbeitung kommt. Die Dieselloilkomponente aus der Benzinwäsche ist niedriger und liegt

Zahlentafel 5.

	Aus mitteldeutschen Schwelteeren				Hessisches Gebiet	Südendeutsches Gebiet	Druckversaugsteer
	I	II	III	IV			
D <sub>20</sub>	0,815	0,837	0,857	0,868	0,840	0,876	0,845
Viskosität °E/20	1,7	1,57	1,71	2,07	1,6	2,0	1,64
Stockpunkt °C	-15	-17	-16	-21	-18	-22	-10
Kreosotgehalt	< 0,5	0	0,5	0	0,5	—	—
Cetenzahl (Motor)	58	55	55	48	46,5	40	50
Oberer Heizwert kcal/kg	10 800	10 580	10 640	—	10 690	10 100	—
Hierzu gehören folgende Heizöle:							
D <sub>20</sub>	0,998	1,030	1,025	1,029	1,006	1,039	1,020
Viskosität °E/50	3,5	2,57	3,1	3,18	1,97	5,67	1,85
Stockpunkt °C	-25	-25	-27	< -25	-20	-13	< -30
Kreosotgehalt	29	50	36	28	55	34	53
Unterer Heizwert kcal/kg	8 750	8 560	8 600	8 700	8 580	8 660	—

zwischen 35 und 45. Die Cetenzahlen des Gemisches aus beiden liegen bei mitteldeutschen Schwelteeren zwischen 48 bis 55 durchschnittlich, bei süddeutschen Teeren um 40. Die mittlere Dichte (D<sub>70</sub>) der Dieselölmischungen liegt zwischen 0,800 und 0,850 und die Viskosität bei 20°, unterhalb 2° E/20. Man kann die selektive Zerlegung auch so leiten, daß ein 4° E/20-Dieselöl dann mit höherer Gesamtausbeute erhalten wird. Der obere Heizwert dieser Dieselöle liegt um 10 600 bis 10 800 und der untere Heizwert um etwa 10 000 kcal/kg. Die Anforderungen, die vom Reichswirtschaftsministerium und vom Oberkommando des Heeres und der Marine gestellt werden, werden in allen Einzelheiten gehalten.

Zahlentafel 5 gibt eine Zusammenstellung der fertigen Dieselöle aus Schwelteeren der Zahlentafel 4 entsprechenden verschiedenen Braunkohlenvorkommen.

Das Heizöl nach unserer Arbeitsweise findet als Marineheizöl Verwendung und entspricht den an dieses gestellten Anforderungen. Vor allen Dingen wird der Forderung entsprochen, daß die Dichte über 1 liegt und der untere Heizwert 8500 kcal/kg nicht unterschreitet. Die Verkokungszahl liegt zwischen 1,4 und 2,5 und bleibt unter dem festgesetzten Höchstwert von 3,0. Der Stockpunkt ist ohne Schwierigkeit unter -20°C zu senken, obwohl nur ein Stockpunkt von 0°C vorgeschrieben ist. Der Kreosotgehalt richtet sich nach dem Kreosotgehalt des Ausgangsteeres; eine Begrenzung des Kreosotgehaltes des fertigen Heizöles ist in den gestellten Anforderungen nicht vorgesehen.

#### Schlußbetrachtung.

Es sei hier nicht verschwiegen, daß die Übertragung des geschilderten Zerlegungsverfahrens in den technischen Maßstab nicht ohne Schwierigkeiten abgegangen ist. Es sind nicht nur Braunkohlenschwelteere sehr verschieden vom Mineralöl, sondern sie sind auch unter sich verschieden. Hinzu kommt zum Teil eine große Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, der leicht Ausscheidungen hervorruft kann. Diese Schwierigkeiten sind nach und nach überwunden worden. Das SO<sub>2</sub>-Raffinat ist heute ein überraschend helles Produkt und leicht zu entparaffinieren. Das Heizöl, in dem sich die gesamten Kreosote anreichern und je nach dem Kreosotgehalt des Ausgangsteeres im Endextrakt 30–60 vH ausmachen, wird hierdurch besonders stabil und mischt sich in jedem Verhältnis mit anderen Heizölen.

Die Eigenschaften entsprechen den Vorschriften der Marine. Apparativ war neben einigen anderen neuen Apparaturteilen ganz neu die Anwendung des geschlossenen Bandzellenfilters. Auch hier waren erst erhebliche Schwierigkeiten im Betrieb, die in gemeinsamer Arbeit mit dem Erbauer, der Maschinenfabrik Buckau R. Wolf AG., die auch die Trommelzellenfilter früher mit uns entwickelt hatte, überwunden wurden. Heute ist die Filtration auf dem Bandzellenfilter wohl der demonstrativste Teil der gesamten Apparatur und verursacht praktisch überhaupt keine Störung mehr.

Die Paraffine, besonders das Tafelparaffin, werden ölfrei erhalten und fallen in höherer Ausbeute an als bei der alten Arbeitsweise; sie sind trotzdem diesen in allen Eigenschaften vollkommen gleichwertig, besonders in der Farbe bei wesentlich kleinerem Verbrauch an Schwefelsäure und Erde bei der Nachbehandlung. Dabei können je nach Einstellung der Filtriertemperaturen die Anforderungen an die Schmelzpunkte weitgehend variiert und dadurch jede Anpassung an den Markt und an Spezialverwendungszwecke erreicht werden.

Ich bin damit am Ende meiner Darlegungen. Ich habe versucht, in großen Zügen einen Überblick in das reichlich verwickelte Gebiet der Raffination mit selektiven Lösungsmitteln zu geben, insbesondere in ihrer Anwendung auf die Zerlegung der Schwelteere. Obwohl ich aus einem reichlichen Material nur das Wesentliche ausgewählt habe, konnte ich leider nicht mehr einschränken, ohne Gefahr zu laufen, dem Überblick seine Vollständigkeit zu nehmen.

Diese Arbeiten und Entwicklungen sind eine Gemeinschaftsarbeit des größeren Teiles des chemischen und technischen Stabes meiner Gesellschaft. Wenn ich auch nicht alle Beteiligten hier nennen kann, so seien doch die besonderen Leistungen hervorgehoben der Herren Dr. Karl Fischer für den chemischen Teil und Dipl.-Ing. Alfred Hoppe für den technischen Teil. Die Deutsche Erdöl-AG. hat unter Aufwand erheblicher Mittel eine Großversuchsanlage von 50 t Tagesleistung auf ihrem Werk Rositz erstellt, und die Durchführung der Versuche ist durch die großzügige Unterstützung durch die Werksleitung im besonderen Maße gefördert worden. Allen beteiligten Kreisen sei hier für ihre Mitarbeit und Förderung aufrichtig gedankt.



APPENDIX "H"

GERMAN OIL REFINERIES  
MINERAL OIL REFINERIES

CIOS SECTION  
INTELLIGENCE DIVISION  
OFFICE, CHIEF ENGINEER, USEET  
APO 887

## Regeneration of Old Oils

- Dr. Gross 1945

The old oil regeneration depends upon the fact that the oil used in industry is not changed chemically, but only contains impurities, which can be removed by the normal means of raffination through  $H_2SO_4$  and Fuller's earth so that the original oils can be returned. The pollution consists of settlings and oxidation products of the lube oil and driving stuff such as coke, Asphalt and Polymerizations, and split products such as  $H_2O$ . There are also farther foreign materials present such as metal splinters and dust. On the other hand mineral oils which are artificially aged according to the Indiana-Test can not be cleaned with the normal means of raffination employing  $H_2SO_4$  and Bleaching Earth since the entire mass changes chemically.

The Regeneration of used Mineral oil is done in the following Operations:

1) The oil is permitted to stand quietly in a settling tank so that the larger mechanical impurities and in part the  $H_2O$  can settle out. In some cases it proves beneficial to centrifuge the oil, especially when the blow off described in 2, which is the lightest drive stuff, is taken into a column.

2) Now the oil is blown with superheated steam, whereby the contained light drive stuff remains and cracked products are driven off. These reduce the viscosity and flame point of the old oil. This process can be done continuously in a column or discontinuously in a distillation still.

3) After cooling to  $30^\circ C$  the oil is then agitated with concentrated  $H_2SO_4$ . The amount of  $H_2SO_4$  depends upon the impurity of the oil and is about 1-4%. The sludge formed in this treatment is drawn off after it is allowed to settle. In order to completely neutralize the acid sludge, it is advantageous to add  $N_2OH$  (30%) under agitation in quantities of 10% based upon the amount of acid added. In this raffination the asphalts and polymerization as well as the ashes are knocked down.

4) The only thing that remains is treatment with 2-4% bleaching earth at  $60-80^\circ C$ , which serves to improve the color and the smell. In a filter press the bleaching earth is separated and the finished regenerated oil is ready.

A regenerated oil practically does not vary from a fresh oil, that is the raffinate of the first oil. The regeneration only has this result if it is done by experienced personnel using suitable apparatus. The sludge depends upon the grade of cleaning as well as on the water content and the power stuff remains. In general it

contains 80-90% old oil

In the following we give 2 examples of the regeneration of old oils. These were out of an experiment and out of the literature.

Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft  
 Trial Installation

Regeneration of Old Oil

	Example 1 from an experiment		Example 2 out of literature				
	Fresh Oil	Regenerate	Fresh Oil	Old Oil After 30 Flow Hours	Regenerate I	Old Oil From Regenerate I After 4000 km in an automobil	Regenerate II
Color (Ostwald)	:62	:6	:---	:---	:---	:---	:---
S.G.	:0.886	:0.885	:0.878	:0.869	:0.883	:0.883	:0.883
Viscosity	:	:	:	:	:	:	:
cSt/20°C	:---	:---	:1635	:739	:1410	:725	:1557
cSt/50°C	:47.5	:42.8	:232	:123	:213	:132	:230
Viscosity Index (Dean & Davis)	:98	:102	:104	:108	:109	:117	:108
Flame point °C	:---	:---	:263	:157	:235	:100	:242
Neutrali- zation No.	:0.04	:0.04	:0.05	:1.48	:0.17	:3.80	:0.12
Conradson Test	:0.20	:0.18	:---	:---	:---	:---	:---
Asphalt %	:---	:---	:---	:0.212	:0.000	:0.905	:0.000
Coal %	:---	:---	:---	:0.614	:0.000	:0.120	:0.000
Ash	:---	:---	:---	:0.158	:0.000	:0.102	:0.000
Indiana- Test	:0	:0	:---	:---	:---	:---	:---
45h/mg	:	:	:	:	:	:	:
100 mg/h	:116	:105	:---	:---	:---	:---	:---