

Kapitel III.

Der thermische Zerfall — das Kracken — des Schiefers.

Unter Abschluss von Sauerstoff erleidet der organische Teil des Schiefers mit steigender Erhitzung eine Reihe von Veränderungen, wobei anfangs Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Wasser abgespaltet werden, worauf sich lösliche Asphalte und endlich Öle, Gas und Koks bilden. Wegen der Stetigkeit dieses Prozesses ist es schwer, genau die Temperaturgrenzen festzustellen, die erreicht werden müssen, um die eine oder andere Veränderung hervorzurufen. Es ist anzunehmen, dass unterhalb 150° die Zersetzung des Schiefers so langsam vor sich geht, dass sie praktisch nicht von Bedeutung ist. Angaben darüber, dass die Destillation schon bei 100° C beginnt (Jansen, Winkler) sind Trugschlüsse. Bei dieser Temperatur auftretende Gase sind nichts anderes, als Luft und im Schiefer eingeschlossene Gase. Unzweifelhafte Gewichtsverluste des Schiefers hat Kogerman bei Temperatur über 170° konstatiert; zugleich wächst dabei auch die Löslichkeit des Kerogens.

Eine weitere Veränderung des Schiefers — schon unter Asphaltbildung — beginnt bei einer etwas höheren Temperatur. Bei 200° ist eine solche jedenfalls festgestellt worden, da die Löslichkeit eines bis zu dieser Temperatur erhitzten Schiefers grösser wird.

Der neue Extrakt ist jedoch nicht ein vergrössertes Quantum des durch Extraktion von kaltem Schiefer erhaltenen Stoffes. Letzterer stellt einen nur wenig gefärbten Körper dar, während der Extrakt vom erwärmten Schiefer typischen schwarzen Asphalt darstellt. Eine schnelle quantitative Umwandlung von Schiefer in Asphalt findet bei $350-380^{\circ}$ C statt. Die neugebildete Substanz verwandelt sich weiter in Öle, Gas und Koks.

Was geschieht nun bei diesem Umwandlungsprozess innerhalb der Moleküle des Schiefers?

Die Mehrzahl der Forscher teilt den thermischen Zerfall des Kerogens in 2 Phasen ein: die eine, bei bis zu 200° eintretende, wird von ihnen als Depolymerisation, die andere, bei über 200° verlaufende, als Asphaltisierung oder Bitumenisierung bezeichnet. Die sich zersetzende organische Substanz wird Polybitumen, die Zersetzungsprodukte werden Katabitumen genannt. Die erwähnte Terminologie steht deutlich unter dem Einfluss der Theorie von C. Engler über den organischen Ursprung des Erdöles, mit entsprechenden Schlussfolgerungen für den Schiefer. Nach Engler geht die Bildung von unlöslichem Bitumen und dessen Umwandlung in Naphta nach folgendem Schema vor sich: Fette → Hydrolyse oder Verseifung → freie Fettsäuren → Desoxydation unter Abspaltung von CO, CO₂ → Entstehung von Kohlenwasserstoffen → Polymerisierung derselben → unlösliches Bitumen → Depolymerisierung → Naphta.

Dieses Schema hat wenig Gemeinsames mit der möglichen Entstehungsweise des Kukersits. Es setzt zum Beispiel eine thermische Desoxydation voraus, die beim Kukersit sicher nicht stattfand, da er einer geothermischen Erwärmung nicht unterworfen war. Auch erklärt dieses Schema, da es nur die Verbindungen der Fettreihe in Betracht zieht, gar nicht die Entstehung zyklischer Verbindungen, z. B. der Phenole. Die Umwandlung des unlöslichen Bitumens in lösliches erklärt es nur durch Depolymerisation. Nach Engler befindet sich der Schiefer im Stadium des unlöslichen Polymerisationsproduktes, und durch die Einwirkung von Wärme wird bloss eine Depolymerisation bewirkt, welche die Substanz des Schiefers in eine der vorangegangenen Formen (Kohlenwasserstoffe vor ihrer Polymerisation) zurückführt. Das entspricht nicht den Tatsachen. Richtig ist nur, was auch Engler festgestellt hat, dass man aus dem Schiefer nach der Erwärmung viel mehr extrahieren kann, als vorher. Wir wissen jetzt darüber viel mehr; wir wissen, dass vom organischen Anteil des Kukersits bis zu 85% in eine lösliche Substanz übergeführt werden können, doch aus dieser Tatsache folgt durchaus nicht, dass der Extrakt gerade das Depolymerisationsprodukt oder Monomer darstellt, aus dem

einmal der Kokersit entstanden ist. Die Erwärmung des Schiefers führt nicht zu einer Regenerierung alter Formen, sondern zu durchaus neuen Formen. Aus den extrahierten schwarzen Produkten, die durch den thermischen Zerfall des Schiefers entstanden sind, lässt sich niemals die hellbraune Substanz des ursprünglichen Kokersits rekonstruieren. Die Wärmeeinwirkung hat das Ihrige getan. Alles, was der hohen Temperatur nicht standgehalten hat, ist unter Austritt von Kohlensäure, Wasser und Schwefelwasserstoff zerfallen, die übriggebliebenen mit Wasserstoff angereicherten Elemente haben sich neu umgruppiert, aber nicht, um zu den alten Formen des „Vorkokersits“ zurückzukehren, sondern einzig den Gesetzen der Thermodynamik — dem Prinzip der Erhaltung der Energie und der chemischen Verwandtschaft (der freien Energie) gehorchend. Ein solcher Umbau durch Wärmeeinwirkung findet ausnahmslos bei allen organischen Stoffen statt und hat in bezug Naphtaprodukte die Bezeichnung „Krackung“ erhalten. Wir übertragen diese bekannte Bezeichnung auf den ganzen Gang der thermischen Zersetzung des Schiefers, da es keinen prinzipiellen Unterschied zwischen der Krackung von Naphta und der Krackung des organischen Anteiles des Kokersits gibt. Der Mechanismus und das Wesen der Krackung sind hier wie dort dieselben:

„Die Krackung ist eine chemische Reaktion, die bei erhöhter Temperatur verläuft und bei der aus weniger hitzebeständigen Stoffen hitzebeständigere gebildet werden.“

Da von den Kohlenstoffverbindungen die höchste Hitzebeständigkeit einerseits, die einfachen Gase (Methan und Wasserstoff) und andererseits der wasserstofffreie Koks besitzen, so wird die Spaltung der Moleküle bei der Krackung immer in diesen beiden Richtungen verlaufen. Einerseits bilden sich Produkte, die mit Wasserstoff angereichert sind — im extremen Fall reiner Wasserstoff —, andererseits sammeln sich im Rückstande immer wasserstoffärmere Verbindungen an, im Extrem — reiner Koks. Man sagt dann: der Rückstand „polymerisier“ sich. Die extremen Resultate der Krackung sind Wasserstoff und Koks. Die Kunst der Technik besteht darin, den Krackungsprozess im rechten Moment zu unterbrechen, um Produkte mit dem erwünschten spez. Gewicht — z. B. das Benzin — aus der Spaltungszone entfernen zu können. Benzine zu gewinnen, ohne dass sie bis zu perma-

nenen Gasen gespalten würden — das ist die Aufgabe der Konstrukteure von Krackanlagen.

Keihen wir zur Zersetzung des Schiefes durch Wärmeeinwirkung zurück. Bei mässiger Erhitzung treten zuerst Gase auf — CO_2 , H_2O und H_2S . Das ist ein Vorgang, der allen Sauerstoff- und Schwefelenthaltenden organischen Stoffen gemeinsam ist.

Ob Holz, Braunkohle oder irgendein Schiefer erhitzt wird — das primäre Gas ist äusserst reich an CO_2 und H_2S . In geringeren Mengen tritt Kohlenoxyd auf (siehe Teil II). Wie soll man diese Erscheinung nennen? Ist das vielleicht eine Depolymerisation? Diese Bezeichnung wäre falsch. Unter Depolymerisation versteht man eine Veränderung der Molekülgruppierung, die ohne Änderung der prozentualen Zusammensetzung, speziell unter Erhaltenbleiben des Verhältnisses C : H, verläuft.

Eine reine Depolymerisation stellt z. B. die Rückbildung von Aldehyd aus Paraldehyd dar. Engler selbst führt als Beispiel einer Polymerisation

die Bildung von Polysalicylid $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad | \\ \quad \quad \text{O} \end{array}\right)_x$ aus Tetrasalicylid $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad | \\ \quad \quad \text{O} \end{array}\right)_4$

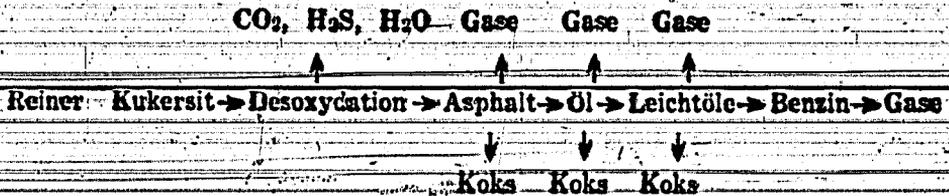
an. Wenn aber ein Stoff beim Erhitzen Kohlensäure oder Wasser ausscheidet und mit Verlust von Sauerstoff seine Zusammensetzung ändert, so ist das schon keine Depolymerisation, sondern eine Desoxydation, als Teilerscheinung der Krackung.

Das erste Stadium der thermischen Zersetzung des Schiefers besteht in einer Desoxydation und Desulfurierung. Wie aber schon erwähnt, sind die Produkte der Desoxydation keineswegs irgend welche Monomere des „Polybitumens“, sondern vollständig neugebildete, an Wasserstoff etwas reichere Verbindungen. Die Desoxydation ist eine Form der Krackung, da der Grundstoff an Wasserstoff reicher geworden ist, das ausgeschiedene Gas (Kohlensäure) aber überhaupt keinen Wasserstoff enthält. Der neugebildete Stoff hat bei weiterer Erhitzung nur ein kurzes Dasein, er geht in einen hitzebeständigeren über — in Asphalt usw. bis in Öl, Gas und Koks¹⁾. Diese Übergänge gehen allmählich vor sich; es findet kein plötzlicher Sprung von der

¹⁾ Ralf McKee war wohl der erste, der die Entstehung des Öles aus Schiefer als einen Krackvorgang anerkannte. Er äussert sich darüber folgendermassen: „Wenn Öle aus dem Schiefer gewonnen werden, so entstehen sie nicht direkt aus der organischen Masse des Schiefers, sondern aus einer sich zuerst bildenden festen oder halbfesten Substanz, in welche die ursprüngliche organische Masse zwischen 400° und 410° übergeht.“

Ursubstanz Kukersit zu Öl, Endgas und Koks statt, worüber nähere Ausführungen im Kapitel über Krackung zu finden sind.

Das Krackungsschema — das Schema des thermischen Zerfalls von Schiefer — ist daher folgendes:



Der ganze Prozess verläuft in dem Sinne gleichförmig, als die Hauptprodukte der Umwandlung sich stetig mit Wasserstoff anreichern und gleichzeitig ihr Heizwert wächst, während im Krackrückstande der Wasserstoffgehalt sich vermindert und ebenso die Verbrennungswärme.

		% Wasserstoff.	Verbrennungswärme.
Verlauf der Krackung.	Reiner Kukersit oder Kerogen	9,2	8900 cal/g
	Asphalt	9,4	9200 "
	Primäres Öl aus der Aluminiumretorte	10,1	9450 "
	Benzin	13,5	11100 "
	Krackgas	20—22	11770 "

Der Übergang aus einem Stadium der Krackung in das andere kann aber nicht 100%ig erfolgen, wie das bei der echten Depolymerisation der Fall ist. Das wird schon durch Faktoren materieller Natur bedingt. In den leichteren Produkten der sukzessiven Krackung wächst doch der Wasserstoffgehalt, wie in der angeführten Tabelle zu sehen ist. Da ein Vorrat an Wasserstoff nicht vorhanden ist, kann der prozentuale Wasserstoffgehalt in den leichten Spaltprodukten nur dann anwachsen, wenn bloss ein Teil des Ausgangsproduktes in leichte Produkte verwandelt wird. Ein anderer Teil des Ausgangsmaterials muss sich zwangsläufig in Kohlensäure oder Koks verwandeln, damit sich im Krackprodukt Wasserstoff anreichern kann. Daher kann sich der reine Kukersit nicht gänzlich in Asphalt und weiter in Öl verwandeln. Wenn trotzdem Forscher (Kopwille) von einer restlosen Umwandlung von Kukersit in Asphalt sprechen, so ist das nur so zu verstehen, dass sie keinen Koks erhalten haben, ein wasserstoffarmes Gas von geringem Heizwert ist aber dabei entstanden.

Unvereinbar mit der Engler'schen Theorie ist auch das erwähnte Anwachsen des Wasserstoffgehaltes in den leichten Produkten. Bei den Polymeren muss das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff dasselbe sein, wie bei den Monomeren. De facto wächst aber beim thermischen Zerfall des Schiefers in den neuentstehenden Produkten der Gehalt an Wasserstoff. Vom Standpunkt der Krackung aus ist das verständlich und natürlich: mit Wasserstoff angereichert werden die leichten Krackprodukte, während die schweren Anteile wasserstoffärmer werden. Ebenso wird auch das Anwachsen der Verbrennungswärme der leichten Produkte als auf Kosten der schwereren einbergehend erklärlich; zu letzteren rechnen wir auch CO_2 und Wasser.

Sowohl unter den Praktikern als auch unter den Forschern ist die Ansicht verbreitet, dass der Schiefer bei der primären Erhitzung direkt eine bestimmte Menge von Benzin ergebe. Dieses Benzin wird als Primärbenzin, straight run, zum Unterschied von dem durch sekundäres Kracken des Rohöles erhaltenen, betrachtet. Diese Ansicht ist ein Trugschluss. Das Benzinkmolekül wird nicht plötzlich von einem Molekül des reinen Kukersits abgesprengt, sondern es ist das Resultat einer allmählichen Vereinfachung des ursprünglich komplizierten Kukersitmoleküls, und wenn man schon nach seinen unmittelbaren Vorgängern suchen wollte, so wären das die Petroleum-Moleküle, aus denen es durch Umgruppierung unter dem Einfluss von Wärme entstanden ist.

Somit ist weder die erste Stufe, noch der weitere Gang der Umwandlungen des Kukersits beim Erhitzen eine Depolymerisation im Sinne Englers, sondern ein allmähliches Kracken seiner Bestandteile unter Bildung durchaus neuer Verbindungen, die bei der Entstehung des Kukersits nicht existierten. Also keine Depolymerisation, sondern eine Krackung findet hier statt. Kein „Polybitumen“ und „Katabitumen“ usw. sind vorhanden, sondern nur das Ausgangsmaterial Kukersit und seine durch die Krackung entstandenen, allmöglichen Spaltprodukte.

Weiche Veränderungen die ursprüngliche organische Masse der vermutlichen Gloeocapsomorpha prisca erlitten hat, bis sie in den abgelagerten Kukersit überging, ist unbekannt und nicht nachgewiesen (Stadnikov vermutet wohl Schwefelwasserstoff-Gärung). Was aber stattgefunden hat, seitdem die Ablagerungen vom Meeresgrunde aufgestiegen sind, ist sicher bekannt, es ist nichts anderes, als eine dauernde mehr oder weniger fortgeschrittene Oxydation mit den entsprechenden Verände-

rungen der organischen Substanz. Keine Erwärmung, keine Desoxydation, keine Depolymerisation hat stattgefunden, sondern nur Oxydation und auch diese in sehr beschränktem Umfange. Die Erwärmung des Kukersits im Laboratorium und in den technischen Schwelöfen wiederholt keinen natürlichen Prozess, sondern stellt klar und deutlich den gut bekannten Krackprozess dar.

Die allmähliche Krackung des Kukersits erinnert in bezug auf die Reaktionswärme durchaus an den Gang der Krackung der Kohlenwasserstoffe. — Die Reaktion ist anfangs eine endotherme und wird zum Ende zu exotherm (siehe Seite 69).

Wenn wir zu den Einzelheiten des thermischen Zerfalls — der Krackung — des reinen Kukersits übergehen, so müssen wir Erscheinungen erwarten, die von der Theorie der Krackung gefordert werden, und zwar:

1. einem Maximum an Ölausbeute muss ein Maximum an Asphaltbildung vorangehen;
2. die Geschwindigkeit der Asphaltbildung muss von der Temperatur abhängig sein und sich bei einer Kracktemperatursteigerung um 10° ungefähr verdoppeln.

Aus Arbeiten unseres Laboratoriums (A. P u k s o v) ist tatsächlich zu ersehen, dass bei einer Erwärmung des Schiefers bis zu 390° 76% Asphalt und Öle in 1,6 Stunden erhalten werden. Dieselbe Menge an Produkten erhielt man in 2,8 Stunden durch Erhitzen bis zu 380° . Das Maximum an Asphalt wurde bei 390° in zwei Stunden erreicht, die maximale Ölausbeute war auch nach 5 Stunden noch nicht erzielt. Auch K l e v e r und M a t c h haben gefunden, dass ein sechstündiges Erhitzen bei 350° dieselbe Menge an Asphalt ergibt, wie ein zweistündiges Erhitzen bei 370° . Das entspricht einer Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 1,72fache bei einer Temperatursteigerung um 10° . Im angeführten Versuch von P u k s o v ist dieser Faktor 1,75. Aus dieser Zahl können wir direkt errechnen, bei welcher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Asphaltbildung gleich Null ist. Dazu wollen wir annehmen, dass wir die Temperatur x suchen, bei der innerhalb 1,6 Stunden 0,001% Asphalt gebildet wird. Da uns bekannt ist, dass in den Versuchen von P u k s o v bei 390° in 1,6 Stunden 76% Asphalt gebildet wurde, und die Reaktionsgeschwindigkeit sich

um das 1,75fache bei je 10° Temperaturabfall verringert, schreiben wir die Gleichung folgendermassen:

$$\frac{76}{380-x} = 0,001,$$

1,75¹⁰

aus der wir durch Logarithmieren $x = 190^\circ$ finden. Diese errechnete Temperatur ist dieselbe, bei der der Schiefer seinen spezifischen Geruch ausströmt. Kogerman¹⁾ hat eine etwas niedrigere Temperatur gefunden: nämlich nach 2stündigem Erhitzen des Schiefers bis zu 210° 2,6% Extrakt, das nach Abzug des ursprünglichen Extraktes (0,5%) 2,1% neuen Extrakt aus und lässt darauf schliessen, dass der Beginn der Zersetzung bei einer Temperatur von zwischen 150–170° liege.

Es ist auch von Nutzen, die Zeit zu berechnen, welche erforderlich ist, um ein und dasselbe Quantum Asphalt (76%) bei verschiedenen Temperaturen zu gewinnen.

Temperatur	Zeit
330°	45 Stunden
360°	8,6 "
380°	2,8 "
390°	1,6 "
400°	55 Minuten
420°	18 "
440°	5,7 "

Wir werden uns später dieser Tabelle bedienen, um den Gang der Hydrierung des Schiefers zu erklären.

Das Temperaturintervall 330–400° C ist nicht nur für den Kokerait kritisch. Auch für Steinkohle (Pittsburg Seam Coal) ist 390° als Temperatur der Haßkokabildung gefunden worden (Allison, Ind. Eng. Chem. 1930).

Auf die Zusammensetzung des Asphalts hat die Gegenwart von Luft einen grossen Einfluss. Bei der herrschenden Temperatur von 350–400° oxydieren schon geringe Luftmengen sowohl den Schiefer als auch den Asphalt und nähern letzteren dem Koks. Damit ist der Unterschied in der elementaren Zusammensetzung von Asphalt zu erklären, wenn er bei raschem oder bei langsamem Erhitzen gewonnen wurde.

Bedienen wir uns nochmals der ziffermässigen Angaben von Paksov, um die Konstante k für die Geschwindigkeit der

¹⁾ P. Kogerman. On the Chemistry usw.

Zersetzung der organischen Masse des Schiefers zu berechnen. Indem wir das Gesetz von der Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktionen

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)$$

anwenden, finden wir durch Integrieren, bei Benutzung der zahlenmässigen Angaben von P u k s o v, dass die Extraktmenge in Prozenten, $x = 76$, gleich ist:

$$76 = 100(1 - e^{-k \cdot 20}),$$

woraus wir dann finden, dass $k =$ die Geschwindigkeitskonstante bei $390^\circ \text{C} = 0,0151$ in der Minute, oder $= 0,00025$ in der Sekunde ist.

Es ist von Interesse diese Zahl mit der Grösse k für die Zersetzung von festem Paraffin durch Kracken zu vergleichen. K i s s ¹⁾ fand hierfür die Zahl $0,01076$ bei 450° . Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen ist durchaus verständlich, da der Kukersit, als ein Sauerstoff enthaltender Körper, bei erhöhter Temperatur weniger stabil ist und sich daher viel leichter zersetzen muss, als der Kohlenwasserstoff Paraffin.

Die beiden Koeffizienten $k = 0,0151$ und der Temperaturabhängigkeitsfaktor $1,75$ ergeben, in einer einzigen Formel zusammengesfasst, folgendes Verhältnis

$$\ln k = 33,515 - \frac{49956}{RT}$$

Zum Vergleich sei hier angeführt, dass Pease und Morton für das Kracken des n Heptans einen weit kleineren Wert gefunden haben (J. Am. Chem. Soc. 1930). $\lg_{10} k = 9,85 - \frac{46500}{2,3RT}$

Bei der Gewinnung von Bitumen aus dem Schiefer (Asphaltierung) laufen zwei Prozesse miteinander parallel: der erste ist der Grundprozess der Bitumenbildung, der zweite — die weitere Zersetzung dieses Bitumens in Öl.

Fraglos ist die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion eine geringere, als die der ersten, da das Bitumen wärmebeständiger als der Kukersit ist; doch in dem Masse als sich Bitumen ansammelt, wächst dem Gesetz der Massenwirkung gemäss die Menge des sich bildenden Oles, während gleichzeitig, demselben Gesetze folgend, die Asphaltmenge zurückgeht. Daher kann

¹⁾ K i s s. Ind. and Eng. Chem., 1931, 315.

man erwarten, dass bei genügend hoher Temperatur und schon merkbarer Geschwindigkeit der Obbildung die Gesamtmenge des sich bildenden Bitumens abnehmen, die Ölmenge dagegen zunehmen wird. Das wird auch tatsächlich beobachtet, wie aus den Tabellen von N. Popoff¹⁾ zu ersehen ist:

Dauer der Reaktion.	Temperatur.	Teerausbeute.	Bitumenausbeute.	Gesamtausbeute.
		%	%	%
1 St. 40 Min.	410°	5,36	32,10	37,46
2 St. 30 Min.	410°	7,94	29,81	37,75
3 St. 30 Min.	410°	9,11	28,34	37,45

Interessant ist, dass die Zahlen, welche N. Popoff für Bitumenausbeuten erhält, mit den theoretisch errechenbaren Zahlen übereinstimmen. So fand N. Popoff, dass bei einer Reaktionsdauer von 1 Std. 40 Min. an Bitumen gebildet wird:

	%
bei 350°	1,16
„ 390°	8,77
„ 400°	20,26
„ 410°	32,10

Vergleichen wir diese Zahlen mit den theoretisch errechneten:

Experimentell nach Versuchen von Popoff:	Theoretisch errechnet mit Hilfe des Koeffizienten 1,75:
bei 390° $\frac{8,77}{1,16} = 8,75$	$1,75^4 = 9,3$
bei 400° $\frac{20,26}{1,16} = 17,5$	$1,75^5 = 16,3$
bei 410° $\frac{32,10}{1,16} = 27,26$	$1,75^6 = 28,4$

In Abhängigkeit vom Grade der Erhitzung und vom Luftzutritt, der eine schnelle Kondensierung bewirkt, ändert sich die Konsistenz des Bitumens: einmal ist es weich oder flüssig, ein andermal spröde und hart. Interessant ist, dass Schiefer, während er sich in Asphalt verwandelt, weich wird und seine Form verliert, so dass sich aus körnigem Schiefer eine plastische zähe

¹⁾ Н. Попов. „Термическое разложение горючих сланцев.“ Обзорник Гос. Станар., 1931. № 1.

Masse bildet, sofern im Schiefer keine Kalksteineinschlüsse enthalten waren. Letztere bleiben natürlich unverändert. Die Wirkungsweise solcher Beimengungen, wie CaO , BaO oder CaCO_3 , deren Anwesenheit, bekanntlich, die Ausbeute und Eigenschaften des primären Oles beeinflusst, ist hier noch nicht untersucht worden.

Ein gutes Extraktionsmittel für Asphalt ist der Schwefelkohlenstoff. **Pezold** fand bei der Extraktion einer Probe mit verschiedenen Lösungsmitteln an „Unlöslichem“ bei Benutzung

von Schwefelkohlenstoff	3,7%
„ Benzol	13,3%
„ Kükersitbenzin	44,8%

Das Molekulargewicht des Bitumens muss in direkter Abhängigkeit von der Herstellungsweise stehen. Das grösste Molekulargewicht muss jener Körper haben, der dem Kükersit am nächsten steht. Ein Bitumen, das längere Zeit erhitzt worden ist, wird ein geringeres Molekulargewicht besitzen. **Puksov¹⁾** fand für ein Bitumen, das durch vierstündiges Erhitzen bei 360° gewonnen wurde, die Zahlen 938 und 945 (in Benzol). (Die Zahlen sind nicht auf 0 Konzentration extrapoliert.)

Mit Hilfe dieser Zahlen und bei Benutzung der Resultate der von **Puksov** ausgeführten Elementaranalyse C...83%, H...9,4% kommen wir zur empirischen Formel des Asphalts (Bitumens) $\text{C}_{65}\text{H}_{85}\text{O}_4$. Wenn wir diese Formel mit der empirischen Formel des Kükersits ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$) vergleichen, so wird die eingetretene Desoxydation ganz augenscheinlich. Natürlich ist diese Formel nur als Behelf zu betrachten. **Klever** und **Mauch** fanden für ihr Bitumen ein viel geringeres Molekulargewicht und zwar nur 370.

Die Verbrennungswärme eines Bitumens, das unter Zusatz von Rohöl gewonnen wurde, haben wir zu 9187 cal. gefunden. Die Jodzahlen schwanken, nach **Puksov**, zwischen 150 und 220. **Puksov** fand in bei 390° hergestelltem Bitumen

Petrolens und Maltens	29,0%
Asphaltens	18,4%
Karbene	52,6%

¹⁾ Dissertation.

N. Popoff und W. Zibassoff¹⁾ fanden in einem ähnlichen Asphalt (Bitumen) folgende Werte:

Erweichungspunkt	99,30
Säurezahl	35,0
Verseifungszahl	79,5
Jodzahl	85,8
Spez. Gewicht bei 15° C.	1,239

%	
Elementaranalyse: C	83,78
H	8,75
S	0,57
O + N	1,43
Asche	5,47 ²⁾

Der direkt aus dem Schiefer gewonnene Asphalt ist ein in technischer Beziehung hochwertiger Stoff. Er befindet sich mit der mineralischen Substanz in einer ebenso innigen Mischung, wie im unverarbeiteten Schiefer. Dank diesem Umstande stellt er ein kolloidales System mit bemerkenswerten Eigenschaften vor, die ganz von der kolloidalen Struktur abhängig sind und durch Extraktion oder sonstige Eingriffe in das kolloidale System zerstört werden.

Im Verbande mit der mineralischen Substanz fehlt dem Asphalt die Sprödigkeit, die dem Bitumen allein sonst eigen ist; ein auf ihn fallender Dorn sinkt ein ohne ein Splintern hervorzurufen; der Schlag klingt dabei dumpf, wie auf Gummi geführt. Das ist eine sehr wertvolle Eigenschaft für ein Strassenbaumaterial, da die Schläge von Pferdehufen und eisenbeschlagenen Rädern die asphaltierte Oberfläche erst zerstören, wenn das Material einer unter dem Punkte der beginnenden Sprödigkeit liegenden Temperatur ausgesetzt ist. Bei sehr spröden Asphalten liegt dieser Punkt nur um 3—4° unter dem Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow und die mit einem solchen Asphalt gedeckten Strassenoberflächen sind daher die kalte Jahreszeit hindurch einer Temperatur ausgesetzt, bei der ein Splintern stattfinden muss. Bei elastischen Asphalten, zu denen auch das sachgemäss direkt aus dem Schiefer hergestellte Bitumen gehört,

¹⁾ Тезис. папк. роп. счанен.

²⁾ In der Elementaranalyse der Autoren ist wahrscheinlich ein Fehler enthalten: es ist zu wenig Sauerstoff und zu viel Kohlenstoff gefunden worden.

ist diese kritische Temperatur nicht höher als bei $+10^{\circ}$ und daher wird der Strassenbelag in den Jahreszeiten, wenn die Strasse nicht unter Schnee liegt, grösstenteils einer Temperatur ausgesetzt sein, bei der eine Splitter- und Rissbildung noch nicht stattfindet.

Sobald man aber aus einem solchen Asphalt das reine Asphalt extrahiert, wird er wiederum spröde und verliert die hohe Qualität des Gemisches.

Es wäre also durchaus nicht zielgemäss, wenn man für Wegebauzwecke durch Extraktion reines Bitumen herstellen und dieses dann mit dem mineralischen Ballast wieder vermischen wollte: die künstlich hergestellte Mischung wird nie so feinkolloidal ausfallen, wie sie im direkt hergestellten Asphalt vorhanden ist, und wird daher des letzteren ausgezeichnete Eigenschaften nicht erhalten.

Der direkt hergestellte Asphalt hat allerdings auch einen Nachteil: er besitzt einen zu hohen Erweichungspunkt: 150° , 200° und mehr sind keine Seltenheit. Um diesen unbequem hohen Erweichungspunkt herabzusetzen, müssen dem Asphalt Flugmittel — flüssige Anteile mit hohem Flammpunkt — zugesetzt werden. Zweckmässig wird schon bei der Gewinnung dem Asphalt Öl zugesetzt, wobei man durch Anwendung eines erhöhten Druckes ein Abdestillieren des Öls verhindert. Das kompliziert wohl den Prozess, gibt aber ausgezeichnete Resultate. Man muss nur entsprechende Vorkehrungen treffen, um die durch Kracken aus der organischen Masse sich bildenden leichten Ölfraktionen abtreiben zu können. Ein mit Dampf durchblasener Asphalt gibt, z. B., dann bei 163° keinen merkbaren Verdampfungsverlust mehr. Gleichzeitig erhält man sowohl aus dem Kukersit als auch aus dem Zusatzöl Krackpetroleum und Benzin.

Die Destillation des Schiefers in flüssiger Phase.

Diese Frage ist von E. Pexold bearbeitet worden. Seine Laboratoriumsversuche haben folgendes ergeben:

Die Destillation des Schiefers beginnt in Gegenwart eines Lösungsmittels und unter Atmosphärendruck bei 200° , wobei eine katalytische Einwirkung der Mineralsubstanz zu bemerken ist. In Gegenwart eines Lösungsmittels beginnt die Asphalt-

bildung bei einer relativ niedrigen Temperatur und es werden höhere Ausbeuten erzielt als beim Arbeiten bei 400°. Als Zusatzöl (Lösungsmittel) kann rohes Schieferöl dienen. Gleichzeitig mit der Asphaltgewinnung erhält man Leichtöl (Benzin), und zwar in einer Ausbeute bis zu 12% von der reinen Substanz. Es wird mehr Leichtöl erhalten, als bei gewöhnlicher Destillation des Schiefers.

Als technisch verfehlt muss aber der Versuch von **L. Nichamoff** bezeichnet werden, der darauf hinzielte, Schieferteer bei gleichzeitiger Destillation des Schiefers auf Koks zu verkracken. Es findet zwar bei einer solchen Arbeitsweise ein Kracken des Teeres statt, doch werden dabei nur 25% dieses Teeres ausgenutzt, 75% gehen zusammen mit dem Schieferkoks verloren. Dagegen kann bei einer unabhängigen Krackung des Teeres der Krackrückstand als Material für Asphaltgewinnung verwandt werden.

Von den hierher gehörenden Arbeiten führen wir an:

E. Pezold. Die Destillation des Schiefers in flüssiger Phase. *Cem. Zeit.*, 1928, 563.

H. Klever und K. Mauch. Über den estländischen Ölschiefer „Kukersit“ 1927.

A. Puksov. Dissertation, 1929.

J. Kopvillem. Beitrag zur Untera. der estl. Schieferöle Zürich 1927.

J. Kopvillem. Über die thermale Zersetzung von estländ. Ölschiefer Kukersit. 1929.

J. Kopvillem. Põlevkivi termaalsest lagunemisest. *Tehn. Ajakiri*, 1931, Nr. II.

П. Когерман. Проліз керогена сланцев при різних температурах.

Н. Попов, В. Цибасов и М. Подклетнов. Термическое разложение горючих сланцев. *Горючие Сланцы*. 1931.

Я. И. Хиспи. Термическое разложение сланцев. *Гор. Сл.* 1931.

И. Ниханов. Термическое разложение гор. сланцев с одновременным кракингом тяжелых фракций слан. смолы *Гор. Сл.* 1932. № 6/9.

В. Челинцев. Экстрагирование битуменов из сланца при помощи орг. растворителей. *Гор. Сл.* 1932.

Die Hydrierung des Kukersits.

Durch Hydrierung des Kukersits werden gleichzeitig zwei Produkte gewonnen: hydriertes Bitumen (Asphalt) und hydrierte Öle. Die Bedingungen, unter denen eine Hydrierung stattfindet, sind ausführlich von Kopvillem untersucht worden. Bei einem Anfangsdruck von 80–90 Atm. und einem Arbeitsdruck von 250 Atm. gelingt es bei 330–410° den ganzen festen Rückstand in ein lösliches Asphalt-Bitumen zu verwandeln, wobei sich gegen 16% Benzine, bis 170° siedend, und fast ebensoviel Petroleumfraktionen bilden. Bei den genannten Temperaturen genügt ein 3stündiges Erhitzen. Bei 370–380° hat die Reaktionskurve einen Knick und es setzt darüber hinaus eine energische Reaktion ein. Die unterhalb dieser Temperatur erhaltenen Produkte sind arm an Benzin und reich an Bitumen, wogegen die oberhalb dieser Temperatur erhaltenen gute Benzinausbeuten geben. In einem von diesen Versuchen wurde nach 3stündigem Erhitzen bei 400–410° und einem Arbeitsdruck von 250 kg/cm² erhalten:

- 12% einer phenolfreien Benzinfraktion (bis 170°)
- 17% einer Petroleumfraktion 170–300° mit 13% Phenolen
- 20% Bitumen (aschefrei)

Bezogen auf reinen Kukersit entspricht das einer Ausbeute von:

- 20,6% Benzin
- 29,2% Petroleum
- 34,4% Bitumen

Im ganzen 84,2% vom reinen Kukersit.

Bei einer Temperatur von 440–450°, dem gleichen Druck von 250 Atm. und einer Dauer von 2 Stunden und 30 Minuten beobachtete Kopvillem schon das Auftreten von unlöslichem Koks im Bitumenrückstande. Auf Grund der Tabelle Seite 88 kann man hierzu bemerken, dass die Reaktionsdauer zu gross gewählt worden ist: wozu bei 400° 3 Stunden nötig sind, das kann bei 440° in bloss 18 Minuten erreicht werden; wenn aber die Erhitzung 2 Std. und 30 Min. gedauert hat, so ist eben der Krackprozess weitergegangen und hat zur unvermeidlichen Koks-bildung geführt.

Die Benzinausbeute kann durch Wiederholen der Hydrierung und Vergrößerung der angewandten Wasserstoffmenge noch bedeutend erhöht werden.

Im hydrierten Bitumen fanden wir gegen 2% Paraffin, während das gewöhnliche Schieferbitumen nur Spuren desselben enthält. Falls einmal eine Herabsetzung des Preises für Wasserstoff stattfindet, so dürfte dieses Verfahren einer gleichzeitigen Gewinnung von Bitumen und Benzin aktuell werden.

Wir führen in verkürzter Form die Haupttabelle (S. 97) aus der Arbeit von Kopvillem an.

Stammbaum der Kokersitprodukte.

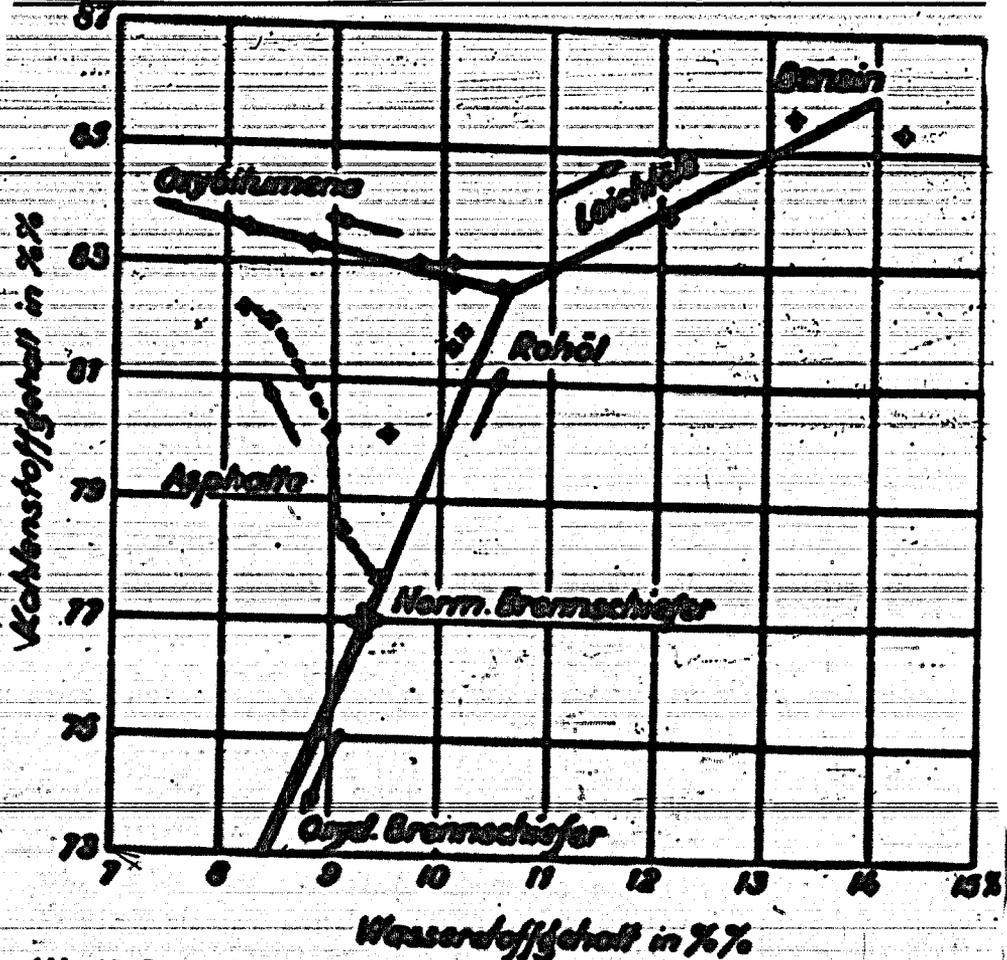


Abb. 17. Darstellung der Krackprodukte des normalen Brennschiefers ihrer elementaren Zusammensetzung nach.

Zum Schluss unserer Betrachtung über den thermischen Zerfall des Schiefers führen wir einen Stammbaum der Schieferprodukte an, in dem die Produkte in Abhängigkeit von ihrer elementaren Zusammensetzung geordnet sind. Der allgemeine Gang der Krackung des Oles, unter Bildung eines mehr und mehr karbonisierten Rückstandes und eines an Wasserstoff reichen Benzines, ist sehr gut zu sehen.

Ergebnisse der Destillation und der Rückstandsanalysen des unter Wasserstoffdruck erhitzten Kokersits.
(Zu jedem Versuch 300 g Kokersit verwendet, davon 58,2% , also 174,6 g organischi.)

Versuch	Zum Versuch verwendete Kokersitmenge in g	Zugesetzt	Wasserstoffdrucke in kg/cm ²			Arbeitstemperatur in °C	Arbeitsdauer Stunden, Min.	Wasser in g	Fraktion Kp. (bis 170° C atm. Naphta-Frakt.)		Fraktion Kp. 60—70° C/10 mm Hg. (Petroleum-Fraktion)		Destillations-Grenze	Rückstand (Asphalt)		Sämtliches gewonnene Bitumen in % bez. auf d. org. Substanz		
			Anfangsdruck a	Druckmaximum	Enddruck e				Differenz a - e	Ölprozent auf den Kokersit bezogen	Ölprozent auf die org. Subst. bezogen	Ölprozent auf den Kokersit bezogen		Ölprozent auf die org. Subst. bezogen	Bitumenprozent bezogen auf d. Rückst.		Koks- od. Pyrobitum. proz. bez. auf d. Rückst.	Mineralasche in % bez. auf den Rückst.
23	300	—	92	250	49	43	430—430	36	13,4	13,0	22,3	14,4	24,7	165	2,3	55,2	18,7	68,2
23	300	—	95	260	58	37	430—410	36	13,0	10,8	18,5	14,0	24,0	170	0	49,3	18,6	74,4
24	300	—	94	250	48	46	410—450	36	12,0	12,5	21,5	17,5	4,2	170	6,9	52,2	13,1	—
25	300	—	93	260	60	33	410—410	36	13,5	11,6	20,0	17,4	29,9	185	8,0	54,7	15,8	69,3
25	300	—	93	243	50	43	410—410	36	13,5	11,5	19,8	16,9	20,0	175	4,9	49,3	14,1	73,5
27	300	—	87	241	53	32	—	36	13,6	11,4	19,7	16,4	28,3	175	0,9	49,8	13,6	82,4
27	300	—	99	260	60	39	—	36	13,5	8,7	14,9	14,0	31,0	180	0	53,5	17,1	79,0
28	300	—	83	240	62	31	340—380	35	13,6	13,5	23,2	17,1	29,4	185	0,2	51,6	16,1	77,7
28	300	—	96	260	54	42	430—430	25	13,5	11,1	19,1	16,5	28,9	170	0,7	60,9	17,6	85,5
30	300	—	47	173	34	9	410—410	38	12,0	11,0	19,9	12	20,6	—	—	—	—	—
31	300	—	52	180	37	15	—	36	12,5	11,6	19,9	13	22,6	—	—	—	—	—
32	300	—	82	225	75	17	370—380	26	11,3	3,4	5,9	16	9,6	170	4,8	49,1	13,7	—
33	300	—	0	153	29	29	410—410	26	13,0	9,5	16,3	16,5	14,5	185	4,0	33,1	8,5	—
34	300	—	88	213	73	9	340—390	166	12,6	3,2	5,5	16,5	8,8	170	20,4	47,4	17,0	46,6
35	300	—	86	232	51	35	—	166	12,6	4,7	15,0	13,7	23,6	170	4,8	32,8	10,9	85,3
36	300	—	85	235	71	14	410—410	166	12,0	6,5	11,2	13,7	17,6	170	0,1	45,9	15,4	80,8
37	300	—	85	235	71	14	—	166	12,0	4,7	11,2	10,2	17,6	170	3,2	40,2	15,5	79,9
38	300	—	84	235	51	33	—	166	12,6	11,3	19,3	13,4	20,5	170	1,3	49,7	13,4	81,2

Die von Puksov untersuchte allmähliche Karbonisierung oder Polymerisierung der primären Asphalte ist sehr lehrreich. Ein plötzliches Abschwenken auf die Koksseite weist auf eine verstärkte Oxydation durch Luft während des Gewinnungsprozesses hin. Bei jeder neuen Erwärmung oxydiert der Luftsauerstoff den Schiefer und Asphalt unter Verbrauch von Wasserstoff.

Die Vergasung des Brennschiefers.

Die Vergasung des Brennschiefers ist sowohl im Laboratorium wie auch technisch in Gasfabriken durchgeführt worden. Die ältesten Versuche führte A. Schamarin (1870) aus. Von den neuesten Versuchen seien die Ergebnisse von A. Puksov angegeben. Puksov erhitzte den Brennschiefer am Teclubrenner in einem Quarzrohr von 12 mm Weite und 200 mm Länge. Der untersuchte unverwitterte Brennschiefer hatte folgende Zusammensetzung:

	%
Feuchtigkeit	1,1
Mineralasche	29,3
CO ₂	8,3
Organisches	61,3

Dieser Schiefer ergab folgende Vergasungsergebnisse:

Reihenfolge	Gewicht des Schiefers	Gasmenge (9 C, 760 mm)	Gasmenge auf 1 g Schiefer	Verbrennungswärme des Gases	Zusammensetzung des Gases:										Verbrennungswärme des Gases
					CO ₂	H ₂ S	CnHm	O ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₆	CH ₄	N ₂		
1	1,7026	691,6	406,1	6903	7,9	0,5	14,7	1,9	15,2	25,0	—	25,6	9,1	2763	
2	1,5756	609,5	386,1	7100	8,0	0,5	17,0	1,9	13,7	23,2	0,8	25,8	9,1	2741	
3	1,5985	671,6	420,0	6778	8,3	0,5	14,2	1,8	15,1	27,6	—	25,8	6,7	2847	

Die Gasanalyse ist mit einem Orsat-Apparat ausgeführt. Der Schwefelwasserstoff wurde titrimetrisch nach Bunte bestimmt und der Heizwert im Unionkalorimeter. Zu den angegebenen Zahlen sei bemerkt, dass die Temperatur der Zersetzung des Schiefers wahrscheinlich 1000° nicht erreicht hat und deswegen die Zusammensetzung des Gases von dem städtischen Gas stark abweicht.

J. Nichamov und B. Zibassov erhielten aus Gdow-schem Schiefer folgendes Hochtemperaturgas:

	Schichten:				Alle Schichten zusammen
	I	II	III	IV	
Flüchtigkeits-% im Schiefer	3,6	2,6	2,8	7,1	2,7
Temperatur der Vergasung	1000°	1000°	1000°	1000°	1000
Gasmenge in m ³ /t	375	490	513	450	425
Verbrennungswärme des					
Gases in kcal/m ³	2830	3752	4196	3804	3625
H ₂ S + CO ₂	15,8	14,7	12,9	10,6	14,5
C _n H _m	5,9	5,1	7,3	3,5	8,3
CO	30,2	26,4	23,5	22,7	26,2
H ₂	32,6	36,7	43,6	52,0	39,1
CH ₄	8,6	13,5	9,8	8,1	7,1
N	6,8	3,2	2,9	3,0	4,8

Zusammensetzung des Schiefers:

% Mineralasche im trockenen					
Schiefer	47,4	47,5	41,5	52,7	47,4
% CO ₂ im trockenen Schiefer	19,3	11,8	12,9	13,6	18,1

Die technische Vergasung geschieht in der Städtischen Gasfabrik in Reval in alten Horizontal-Retorten. Es wird stückiger Brennschiefer und nicht die feine erdige Sorte verwendet. Die Temperatur ausserhalb der Retorten beträgt 1000° C. Die durchschnittliche Gasausbeute von 100 kg Brennschiefer beträgt 30 m³. Die Gasbildung verteilt sich der Zeit nach folgendermassen

Es werden erzeugt in %:

in der 1. Stunde	28,0
" " 2. " "	33,4
" " 3. " "	22,1
" " 4. " "	10,6
" " 5. " "	4,4
" " 6. " "	1,2

Die Zusammensetzung des Gases ist folgende:

Proben entnommen:	Komponenten des Gases %							Berechnete Verbren- nungswärme in kcal/m ³
	CO ₂	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
Ende der 1. Stunde	10,3	18,5	0,5	91,	20,4	38,4	2,8	8468
" " 2. " "	9,7	14,6	0,4	9,3	23,1	40,4	2,5	7921
" " 3. " "	10,5	10,9	0,6	14,6	27,0	33,4	3,1	6730
" " 4. " "	15,2	3,4	0,3	35,3	25,6	18,0	2,0	4292
" " 5. " "	9,6	1,1	0,7	64,6	17,4	4,8	1,8	3181
" " 6. " "	10,9	0,7	0,5	69,1	14,4	2,7	1,8	2942

Die errechnete mittlere Verbrennungswärme des Gases ist 7132 kcal/m³.

Aus den Zahlen der beiden letzten Tabellen ergibt sich folgende mittlere Zusammensetzung des reinen Kokersitgases aus den Horizontal-Retorten:

	Analysen von Walgis	
	%	%
CO ₂	10,5	17,6
C _n H _m	12,8	12,2
O ₂	0,6	0,8
CO	16,5	5,6
H ₂	22,7	17,0
CH ₄	33,7	35,3
N ₂	2,6	11,5

In der zweiten Kolonne sind die Analysen von Walgis angegeben, die 1917 in Petersburg ausgeführt wurden ¹⁾.

Wie zu ersehen ist, weicht die mittlere Zusammensetzung des Brennschiefergases bedeutend von dem Steinkohlengas ab. Es enthält mehr CO₂, C_nH_m und CO, dagegen weniger Wasserstoff. Die Verbrennungswärme des Brennschiefergases ist 7100 kcal/m³ — gegen 5800 des Steinkohlengases; auch sein spez. Gewicht ist höher. Zur Herabsetzung der Verbrennungswärme des Gases fügt man ihm Wassergas bei. 35,7% Brennschiefergas und 64,3% Wassergas ergeben die normierte Verbrennungswärme von 4300 kcal/m³.

Die Eigenschaften des reinen Kokersitgaseeres sind nicht genügend bekannt, da in der Gasfabrik aus wirtschaftlichen Gründen (hoher Preis für den Gaskoks) nur mit einem Zusatz von 12—13% Brennschiefer zu der englischen Gaskohle gearbeitet wird. Der Teer aus diesem Mischbetriebe hat ein spez. Gewicht von 1,257 bei 15° C, enthält bis zu 28% fixen Kohlenstoff und ca. 1,1% Wasser.

Einen neuen Weg zur vollständigen Vergasung des Brennschiefers ohne jeglichen Zusatz von Steinkohle schlägt A. P u k s o v in seinem estnischen Patent vom 8. 12. 1932 vor. Nach P u k s o v soll der Brennschiefer in vertikalen Öfen zuerst entgast werden, wobei ein Gas mit ca 7000 cal gewonnen wird, und der Halbkoks weiter in gewöhnlichen Generatoren unter

¹⁾ S. Literaturangaben.

einer kleinen Zugabe von frischem Brennschiefer in Generatorgas verwandelt werden. Das zuletzt erzeugte Gas dient zur Beheizung der Retorten und wird auch dem primär gewonnenen Gase zwecks Verdünnung zugesetzt.

Derselbe Autor berichtet auch über die Möglichkeit Schieferrohöl als Naphtalinwaschöl zu verwenden. Nach ihm lösen 100 g Rohöl 16,5 g Naphtalin¹⁾.

Über die Generatorgaserzeugung aus dem Brennschiefer berichtet P. Troitzky²⁾. Der Versuch wurde mit einem Hilger'schen Gasgenerator gemacht und das gewonnene Gas im Siemens-Martin-Ofen verbrannt. Dem Brennschiefer wurde 25% Donetzkohle zugemischt. Der Betrieb war befriedigend.

Es war sogar möglich dem stückigen Schiefer 25% feinkörnigen Schiefers zuzugeben. Die erwünschte Stückgrösse variierte jedoch von Nuss- bis zu Faustgrösse. Der ausprobierte Brennschiefer enthielt 10,6% CO₂ und 43,8% Mineralasche. Seine Feuchtigkeitsgehalt betrug 11%. Der Versuch dauerte 3½ Wochen. Es erwies sich dabei, dass bei dem Brennschieferbetriebe gewisse kleine Abänderungen des normalen Betriebes erforderlich wurden. Die Brennschieferasche ist ziemlich leichtschmelzend und diesem Umstande muss der Betrieb Rechnung tragen. Die grosse Menge der flüchtigen Substanzen im Schiefer erfordert einen heisseren Generatorgang und eine niedrigere Schütthöhe der Füllung. Beim Einhalten dieser Massregeln enthielt das Gas nur 2,3% Teer in 1 m³. Das Einblasen von Dampf musste abgestellt werden, da eine Wassergasreaktion nicht stattfand, andererseits aber sich die Teermenge im Gas beim Dampfeinblasen vergrösserte. Um dem Anbrennen des Rostes vorzubeugen muss eine höhere Aschenschicht auf ihm gehalten werden (ca. 300 mm). Ausserdem erwiesen sich noch ein regelmässiges Austragen der Asche und eine regelmässige Beschickung des Generators mit geringeren Schiefermengen als nützlich.

Das Generatorgas besass folgende Zusammensetzung:

	%	bis	%
CO ₂	12,2		10,1
CO	10,9	„	15,0
CH ₄	7,4	„	4,7

¹⁾ A. Puksov, „Põlevkivitooresõli tarvitamise võimalusist naftaliinpesijaa.“ Tehn. Ajakiri, 1932, Nr. 1.

²⁾ S. Literaturangaben.

	%	%
H ₂	6,8	bis 8,7
CnHm	1,4	„ 1,0
O ₂	0,9	„ 0,6
N ₂	60,4	„ 63,0

Die Mittlere Verbrennungswärme des Gases aus dem Schiefer mit 10% Feuchtigkeit betrug 1100 cal/m³. Der Durchsatz des Generators war ebenso gross wie beim Steinkohlenbetriebe.

Literatur.

- A. Schamarin. Chemische Untersuchung des Brandschiefers von Kuckers. Dorpat. 1870.
- И. Вальгис. Светильный газ и смола из сланца. 1917.
- H. v. Winkler. Die Revaler Gasfabrik. 1926.
- A. Puksov. Põlevkivi kõrge temperatuuri gaasi omadusist. Eesti Keemikute Seltsi Album. 1929.
- A. Puksov. Tallinna linna gaasivabriku tõrva omadusist. Tehn. Ajakiri 1930. Nr. 11.
- И. Троицкий. Опыт применения сланцев для газификации в генераторах Гильера и проба газа в сиенце-мартеповских печах путиловского завода. Сборник „Горючие Сланцы и их техническое применение“. 1932.
- И. Низанов и В. Цыбабов. Предварительные данные по исследованию гдовских сланцев. Сборник „Гор. сланцы“. 1933. № 3.
- И. Кляквин. К вопросу о конверсии сланцевых швельгазов. Ж. „Гор. Сланцы“. 1933. № 5.
- A. Puksov. Põlevkivi bensooli kõrgetemperatuuri gaasis. Keemia Teated. 1933, 2.
- A. Пуксов. Высокотемпературное разложение кукурсита. Сборник „Гор. Сланцы“. 1934. 1.
- A. Пуксов. Техническое разл. кукурсита. Гор. Сланцы, 3.