

## ~~Kapitel V.~~

### **Das Brennschieferöl und seine Verarbeitungsprodukte.**

#### **Der Krackprozess.**

Unter dem Krackprozess versteht man die Entstehung leichter Rohölprodukte aus schwereren durch Einwirkung erhöhter Temperatur. Je höher die angewandte Temperatur und je länger die Dauer ihrer Einwirkung ist, desto bedeutender sind auch die Änderungen, welche der Krackprozess im Ausgangsmaterial hervorruft. Der Krackprozess kann bis zu einem noch flüssigen Rückstand, dem Heizöl, oder aber noch weiter, bis zu festen Asphalten und Koks, durchgeführt werden. Der Krackprozess ist durch Zufall entdeckt worden und auch seine Weiterentwicklung ist auf rein empirischem Wege vor sich gegangen. Die vollständigste Darlegung über den heutigen Stand der Theorie des Krackprozesses findet sich in dem Buche von Prof. Sachanov: „Krackung in flüssiger Phase“. (russisch und englisch).

Wir können hier nur einige allgemeine Prinzipien und Regeln der Krackung wiedergeben.

#### **Das Gesetz von der Erhaltung der Energie in Anwendung auf den Krackprozess.**

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie erklärt uns leicht die Gründe für die verschiedenen Ausbeuten an leichten Produkten beim Kracken verschiedener Öle und erlaubt uns sogar die ungefähre Grösse der zu erwartenden Benzinausbeuten voranzubestimmen. Von diesem Standpunkt aus betrachtet hängt die Ausbeute an leichten Produkten vom thermischen Charakter dreier Produkte ab: des Ausgangsstoffes, der leichten Produkte des Krackens und des Krackrückstandes.

Die Grundgleichung, welche die Mengen des ursprünglichen Schweröls, des Krackbenzins und des Krackrückstandes verbindet, wird aus dem ersten Gesetz der Erhaltung der Energie abgeleitet; die Menge der Wärmeenergie  $Q_0$  im Ausgangsstoff ist gleich der Summe der Wärmeenergien der leichten Produkte (Gas und Benzin)  $Q_1$  und des schweren Rückstandes  $Q_2$  plus oder minus eine gewisse Bildungswärme:

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 \pm U \quad 1)$$

$U$  ist hierbei für gewöhnlich schwach negativ, d. h. die Reaktionen des Krackprozesses verlaufen meistens schwach endotherm. Es gibt aber auch Fälle, wo die Reaktion exotherm ist (Koksbildung).

Nehmen wir für den Krackprozess 100 kg eines Schweröls und bezeichnen wir mit  $X$  die Menge der leichten Produkte — Benzin und Gas — in Kilogrammen; dann wird der schwere Krackrückstand  $(100 - X)$  Kilogramm betragen. Bezeichnen wir ferner mit  $q_0$ ,  $q_1$  und  $q_2$  die spezifischen Verbrennungswärmen des Ausgangsstoffes, des Benzins (und Gases) und des Krackrückstandes. Dann kann man auf Grund der vorhergehenden Gleichung 1) schreiben:

$$100q_0 = Xq_1 + (100 - X)q_2 \pm U,$$

$$\text{woraus } X = \frac{100(q_0 - q_2)}{q_1 - q_2} \pm \frac{U}{q_1 - q_2} \quad 2)$$

Hier bezeichnet  $X$  die gewichtsprozentuale Ausbeute an Gas und Benzin zusammen. Im weiteren wollen wir der Kürze halber nur von einer „Benzinausbeute“ sprechen.

Treten wir an die Betrachtung der Gleichung 2) heran, so fällt uns zuerst ins Auge, dass die Ausbeute an Benzin von der Endothermiestufe der Reaktion abhängt: je grösser  $U$  zahlenmässig ist, desto grösser ist die Ausbeute an Benzin. Ist aber  $U$  gleich Null, dann verschwindet der zweite Summand und die Benzinausbeute berechnet sich aus dem einfachen Verhältnis:

$$X = \frac{100(q_0 - q_2)}{q_1 - q_2} \quad 3)$$

Betrachten wir nun die Folgerungen, die wir aus dieser Formel ziehen können. Die Benzinausbeute  $X$  wird um so grösser sein, je grösser der Zähler  $(q_0 - q_2)$  und je kleiner der Nenner  $(q_1 - q_2)$  sind. Folglich muss man, um grosse Benzinausbeuten zu erzielen, einen Stoff mit möglichst hohem kalorimetrischem

Wert für den Crackprozess nehmen und ihn bis zu einem Rückstand mit möglichst kleinem Kalorienwert verarbeiten. Da man mit dem Rückstand nicht weiter als bis zum Koks gehen kann, so muss die Verarbeitung bis auf Koks maximale Ausbeuten liefern, was auch tatsächlich beobachtet wird. Schliesslich folgt aus der Betrachtung des Nenners, dass die Benzinausbeute um so grösser sein muss, je schwerer das gewonnene Rohbenzin ist, da in diesem Falle sein kalorimetrischer Wert und ebenso auch die Differenz  $q_1 - q_2$  geringer ist. Somit hängt die Benzinausbeute nicht nur von dem für den Crackprozess verwendeten Ausgangsstoffe ab, sondern auch davon, bis zu welchem Produkte er verarbeitet wurde und welcher Art das erhaltene Rohbenzin ist.

Bis hierher ist die Kette der Folgerungen theoretisch einwandfrei. Geht man jedoch zu den konkreten Fällen des Crackprozesses über und will man die erhaltene Formel in den mannigfaltigen Fällen der Praxis anwenden, so muss man die genaue theoretische Formel in eine angenäherte empirische verwandeln,

Wir haben nämlich noch zu rechnen: 1. mit der Bildung von Gasen in einer Menge von 5—20% vom Gewicht des Ausgangsstoffes und 2. mit dem endothermalen Charakter der Crackreaktion. Der erste dieser Faktoren verkleinert die Benzinausbeute, während der zweite sie vergrössert.

Die Berechnung der Crackausbeuten nach kalorimetrischen Grössen besitzt nur geringen praktischen Wert. Die nötigen Daten hat man nicht immer bei der Hand und zu ihrer selbständigen Bestimmung muss man eine entsprechende Apparatur und die erforderliche Fertigkeit besitzen. Deshalb gehen wir zur Betrachtung anderer Konstanten über, deren Zuhilfenahme uns erreichbarer erscheint.

Eine solche Konstante wird uns in den Daten der Elementaranalyse geboten. Um von den thermischen Konstanten zu den prozentualen Wasserstoffgehalten überzugehen, müssen wir eine Verbindung zwischen den Verbrennungswärmen der Schwerölprodukte und ihrem Gehalt an Wasserstoff herstellen. Zur Vereinfachung der Beziehungen wählen wir ein lineäres Verhältnis der Verbrennungswärme zum Wasserstoffgehalt im Molekül. Es sieht sich folgendermassen an:

$$Q = A + BH, \quad (4)$$

wobei A und B gewisse Konstanten darstellen. Setzt man diese Grössen in die Gleichung 2) ein, so erhält man nach allen erforderlichen Umformungen:

$$X = \frac{100(H_0 - H_2)}{H_1 - H_2} + \frac{U}{H_1 - H_2}. \quad (5)$$

Die vereinfachte Formel wird durch den ersten Summanden dargestellt:

$$X = \frac{100(H_0 - H_2)}{H_1 - H_2}. \quad (6)$$

Man ersieht aus den Formeln 5 und 6, dass vom Standpunkte des Wasserstoffgehalts aus betrachtet diejenigen Schweröle die grösste Benzinausbeute liefern müssen, welche den grössten Wasserstoffgehalt besitzen.

Zu demselben Resultate gelangen wir, wenn wir die Entstehung der Benzine nicht vom energetischen, sondern vom materiellen Gesichtspunkte aus betrachten. Wenden wir uns zur Wasserstoffverteilung. Es sei der prozentuale Wasserstoffgehalt im Ausgangsstoff  $H_0$ , im Benzin  $H_1$  und im Krack-Rückstand  $H_2$ . Nehmen wir wiederum an, dass 100 kg Ausgangsstoff  $X$  kg Benzin und  $(100-X)$  kg Rückstand ergeben, so schreiben wir die Gleichung folgendermassen:

$$100 H_0 = X H_1 + (100 - X) H_2,$$

woraus:

$$X = \frac{100(H_0 - H_2)}{H_1 - H_2}.$$

Schliesslich kann man die Gleichung 2) auch in der Weise verändern, dass man in ihr die Verbrennungswärmen durch die spezifischen Gewichte ersetzt. Beiläufig darf man nicht unterlassen daran zu erinnern, dass wie Formel 5), so auch alle folgenden, schon nicht mehr so absolut genau sind, wie die Formel 2), sondern nur annähernde Relationen ausdrücken, wobei die errechneten Werte um so genauer sind, je richtiger das empirische Verhältnis der Verbrennungswärmen mit den übrigen eingeführten Konstanten getroffen ist. Benutzt man auch hierbei als Grundlage das lineäre Verhältnis:

$$Q = A - Bd,$$

so erhält man aus der Formel 2) folgende Gleichung:

$$X = \frac{100(d_2 - d_0)}{d_2 - d_1} + \frac{U}{d_2 - d_1}. \quad 7)$$

Die durch Weglassung des letzten Bruches vereinfachte Gleichung ist dann:

$$X = \frac{100(d_2 - d_0)}{d_2 - d_1}. \quad 8)$$

Diese Formel gibt häufig gut übereinstimmende Werte für die Benzinausbeute, doch sind in ihr, um die errechneten Werte den experimentell festgestellten Werten näher zu bringen, unbedingt dreierlei Korrekturen vorzunehmen und zwar: erstens, bezüglich der Gasausbeute, zweitens, in bezug auf den endothermen Charakter der Reaktion und, schliesslich, den Bruch  $\frac{U}{d_2 - d_1}$ , betreffend. Mit diesen Korrekturen erhält man folgende empirische Regel für den Gebrauch der Gleichung 8):

1. Bei der Berechnung der Benzinausbeute aus leichten Rohölprodukten, Petroleum und Gasöl muss man von den für X errechneten Werten den Gasprozent abziehen, d. h. zahlenmässig 15 Einheiten.

2. Beim Kracken von leichten Rohölen sollte man nicht mehr als 5 Einheiten abziehen.

3. Beim Kracken von schweren Rohölen ist von X nichts abzuziehen.

Führen wir noch einige Schlüsse aus Formel 8) an.

a) Krackt man den ersten Krack-Rückstand zum zweiten Male, so kann man von ihm keine solche Ausbeute erwarten, wie vorher, weil sein spezifisches Gewicht, mit dem Ausgangsstoff verglichen, grösser geworden ist.

b) Um übereinstimmende Benzinausbeuten zu erhalten muss der Krack-Rückstand, falls ein schweres Ausgangsprodukt in Bearbeitung gelangte, viel weitgehender polymerisiert sein, d. h. ein grösseres spezifisches Gewicht besitzen. Will man z. B. je 40% Benzin aus zwei Ölen mit den spezifischen Gewichten 0,85 und 0,95 erhalten, so muss der Krack-Rückstand im ersten Falle das spezifische Gewicht 0,906, und im zweiten 1,06 aufweisen. Der erste dieser Rückstände wird noch einen flüssigen Brennstoff vorstellen, während der zweite wahrscheinlich schon ein fester Asphalt sein wird.

c) Die allergrössten Ausbeuten an leichtem Benzin müssen beim Kracken von leichtem Petroleum oder schwerem Benzin erhalten werden.

Zu der genannten empirischen Formel nach den spezifischen Gewichten gelangen wir auch noch auf einem dritten und zwar aller kürzesten Wege, wenn wir als annähernde Grundlage annehmen, dass das spezifische Gewicht des Gemisches der Krackprodukte dem spezifischen Gewicht des Ausgangsöles gleich ist.

$$xd_1 + (1-x)d_2 = d_0.$$

Hieraus berechnet sich x unmittelbar in Gewichtsprozenten:

$$\%x = \frac{(d_2 - d_0) 100}{d_2 - d_1}.$$

Da aber in Wirklichkeit das spezifische Gewicht von Gemischen immer ein wenig von dem arithmetischen Mittel abweicht, so ist auch das abgeleitete Verhältnis nur ein annäherndes.

Trotzdem unterstreicht aber die Formel entschieden die Grundregel oder das Wesen des Krackprozesses: drei Produkte mit entsprechenden spezifischen Gewichten befinden sich in einem derartigen Gewichtsverhältnisse, dass man beim Verändern eines dieser spezifischen Gewichte, wenn der Wert für die Ausbeute  $x$  unverändert bleiben soll, sofort einen anderen Wert für die dritte Grösse erhält. Oder aber: man erhält eine andere Ausbeute  $x$ , wenn die dritte Grösse dieselbe bleibt. In jedem Falle gestattet uns die Formel voranzusehen, um wieviel sich die Benzinausbeute bei Veränderung des spezifischen Gewichtes eines der drei Stoffe vergrössert oder verkleinert. Wenn also, beispielsweise, bei den spezifischen Gewichten des Gasöles 0,856, des Krack-Benzins 0,756 und des Krack-Rückstandes 1,07, die Benzinausbeute zu  $68 - 15 = 53\%$  befunden wurde, so werden wir, mag diese Zahl nun genau oder ungenau sein, dennoch wissen, dass beim Verarbeiten auf einen Krack-Rückstand mit dem grösseren spezifischen Gewicht 1,13 bei sonst unveränderten Bedingungen die Benzinausbeute  $73 - 15 = 58\%$  betragen wird. Die Zunahme der Benzinausbeute wird, folglich, 5% betragen, und bei diesem Wert ist schon eine gute Genauigkeit verbürgt.

## I

### Die Reaktionen des Krackprozesses.

Gewöhnlich begnügt man sich, falls von den Reaktionen des Krackprozesses die Rede ist, mit folgendem Schema:



d. h., es wird der Zerfall eines grossen Moleküls unmittelbar in zwei kleine, ohne Zwischenstufen, zugelassen. Es hat sich sogar eine Theorie gebildet, nach welcher die Moleküle das Bestreben haben gerade in der Mitte zu zerfallen. Prof. Sachanov meint sogar, dass es ihm gelungen wäre diese Tendenz thermodynamisch zu beweisen. Er gibt für das Gleichgewicht der ursprünglichen Moleküle mit den gespaltenen Molekülen die Grösse der Konstante  $lgK$  an. Die zugehörige Tabelle sei hier angeführt.

## Die Tabelle von Sachanov.

Reaktion	Wärmetönung	lgK für 477° C
$C_6H_{14} \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	- 32000	- 1,2
$C_{10}H_{22} \rightarrow C_5H_{12} + C_5H_{10}$	- 29000	- 0,3
$C_{12}H_{20} \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}$	- 22000	+ 1,6
$C_{20}H_{42} \rightarrow C_{10}H_{22} + C_{10}H_{20}$	- 12000	+ 4,6

Es scheint allerdings, als ob die Wahrscheinlichkeit eines Zerfallens der Moleküle in ihrer Mitte im selben Masse wachse, als sich das Molekulargewicht der Verbindung vergrößert.

Die Ableitung von Sachanov ist jedoch auf einer nicht einheitlichen Anwendung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe begründet, indem von diesen Verbrennungswärmen die einen einem gasförmigen, die anderen dagegen einem flüssigen Zustande der Produkte entsprechen. Sobald man jedoch alle Produkte einheitlich in gasförmigem oder flüssigem Zustande heranzieht, so beträgt die Wärmetönung für alle angeführten Reaktionen gegen 13000 Kalorien und es lässt sich daher aus diesen Berechnungen keinerlei Tendenz zum Zerfall der Moleküle in ihrer Mitte feststellen.

Das Postulat vom „Zerfall in der Mitte“ ist veraltet und muss zurückgewiesen werden. Auch wenn man den Krackprozess vom alten Gesichtspunkte der „Sprengungen“ aus betrachtet, so wäre auch dann eine „Sprengung in der Mitte“ nur eine der vielen Möglichkeiten, die in jeglichem Falle nach der Sprengung an Stelle der Carboxylgruppe sich ereignen können. Beim Kracken der reinen Kohlenwasserstoffe haben M. Tilitschejev und A. Feigin Neigung zum vorwiegenden Zerfall in der Mitte nur beim Dicetyl  $C_{32}H_{66}$  feststellen können. Bei anderen Kohlenwasserstoffen (Dodekan, Hexadekan, Dekan) erfolgte eine Sprengung an anderen Stellen des Moleküls. Vom Standpunkte der neuesten Ansichten über die Dissoziation der Moleküle in Radikale aus tritt eine Spaltung in fertige Moleküle überhaupt nicht ein, sondern es findet zuerst eine Dissoziation in Radikale statt und weiterhin eine Vereinigung der dissoziierten Teile zu neuen Gruppierungen. In den neuen Molekülen können die Radikale verschiedener alter Moleküle enthalten sein und das Schema des Krackens ist wahrscheinlich das folgende:

Ursprüngliche Moleküle  $\rightarrow$  Dissoziierte Radikale  $\rightarrow$  neue Gruppierungen.

Gegen die Anschauung des Zerfalls in der Mitte sprechen die Fälle von Krackung leichter Kohlenwasserstoffe. Wenn z. B. ein schweres Benzin mit einem Molekulargewicht von etwa 120—130 sich zu 90% in leichtes klopfestes Benzin mit einem Molekulargewichte von gegen 100 verwandelt, so fragt es sich, wie das möglich wäre, wenn das Molekül in der Mitte zerreißen sollte; es müsste doch in einem solchen Falle ein Benzin mit dem Molekulargewicht gegen 60—70 entstehen.

Ferner müsste beim Zerfall eines Moleküles in zwei kleinere Teile die Reaktion des Krackprozesses unbedingt vom Druck abhängig sein, da sich die Zahl der Moleküle verändert. Die Versuche von Sachanov beweisen aber gerade die Unabhängigkeit des Krackprozesses vom Druck. Nur für das Kracken von Paraffin haben Waterman und Perkin (Journal Inst. Petr. Techn: 1925) die Abhängigkeit der erhaltenen Molekülzahl von der Höhe des Vakuums gezeigt, jedoch verläuft das Kracken des Paraffins überhaupt anders.

Aber abgesehen von allem anderen zeigt es sich deutlich, dass die obengenannte Formel den Krackprozess soweit falsch charakterisiert, als sie die Möglichkeit, ja Unvermeidlichkeit von Ausbeuten an leichten Krackprodukten in einer Höhe von 100 Gewichtsprozenten anzeigt, was sehr selten oder niemals vorkommt. Zweitens deutet diese Formel gar nicht jenes Wesen der meisten Krackungsfälle an, welches darin besteht, dass gleichzeitig mit den leichten Krackprodukten sich auch schwerere Produkte bilden. Aus diesem Grunde stellt die obengenannte Formel, als nur für Spezialfälle zutreffend, für die meisten Fälle keine typische Zusammenfassung der Krack-Reaktion dar.

Bevor wir zu den typischen Schemen der Krackprozesse übergehen, wollen wir noch die früher formulierte Definition des Krackprozesses wiederholen.

„Der Krackprozess ist eine chemische Reaktion, die bei erhöhter Temperatur verläuft und bei der aus thermisch weniger widerstandsfähigen Stoffen sich solche mit einer grösseren thermischen Widerstandsfähigkeit bilden.“

Diese einfache und natürliche Definition erklärt uns sofort das Wesen und den Gang des Krackens. Weshalb entstehen beim Kracken im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial gleichzeitig

leichtere und schwerere Produkte? Einfach deshalb, weil von den zerfallenden Kohlenstoffverbindungen die Gase (Wasserstoff) und Koks (Kohlenstoff) die weitgehendste Widerstandsfähigkeit gegenüber erhöhter Temperatur aufweisen und deshalb auch die Spaltung der Moleküle der zu krackenden Substanz in beiden Richtungen verläuft. Natürlich bilden sich die Endstufen nicht sprunghaft, sofort, sondern erst allmählich. Es bilden sich zuerst vorübergehende Zwischenstufen der Spaltung, welche unter Weiterveränderung schliesslich in Wasserstoff und Koks übergehen. Diejenigen leichten Zwischenprodukte, welche eine Tendenz zum Wasserstoff haben, reichern sich mit Wasserstoff an, d. h. sie werden zu Benzin und später — zu Methan; ist doch der Wasserstoffprozent der Grenzkohlenwasserstoffe folgender:

	%H <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>20+2</sub> . . . . .	14,3
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> . . . . .	15,0
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> . . . . .	15,3
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> . . . . .	15,6
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> . . . . .	16,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	20,1
CH <sub>4</sub> . . . . .	25,0
H <sub>2</sub> . . . . .	100,0

Die Anreicherung mit Wasserstoff führt unvermeidlich zu Benzinen, ganz gleich, welcher Art der Mechanismus der Reaktion ist. Die Bemühungen der Techniker und Konstrukteure zielen darauf hin, das hervorgerufene Cracken rechtzeitig unterbrechen zu können und damit zu verhindern, dass der Crackprozess zu weit, d. h. bis zur Bildung permanenter Gase vorschreitet.

Beim Betrachten der Crack-Rückstände müssen wir gerade die umgekehrte Erscheinung feststellen: die Rückstände werden immer ärmer an Wasserstoff, allerdings auch nicht mit einem sofortigen, sprunghaften Übergang auf Koks, sondern unter Bildung von Zwischenprodukten mit einem immer kleiner werdenden Wasserstoffgehalt. Dieser Vorgang wird durch den Prozess der Polymerisation und Kondensation bedingt. In der Methanreihe gibt es keinen niedrigeren Wasserstoffgehalt als 14,3%, von da ab gehen die Verbindungen in ungesättigte und weiter in geschlossen-zyklische über, wobei der Wasserstoffgehalt ständig sinkt. Dieser stufenweise Gang der Koksbildung wurde bisher nur

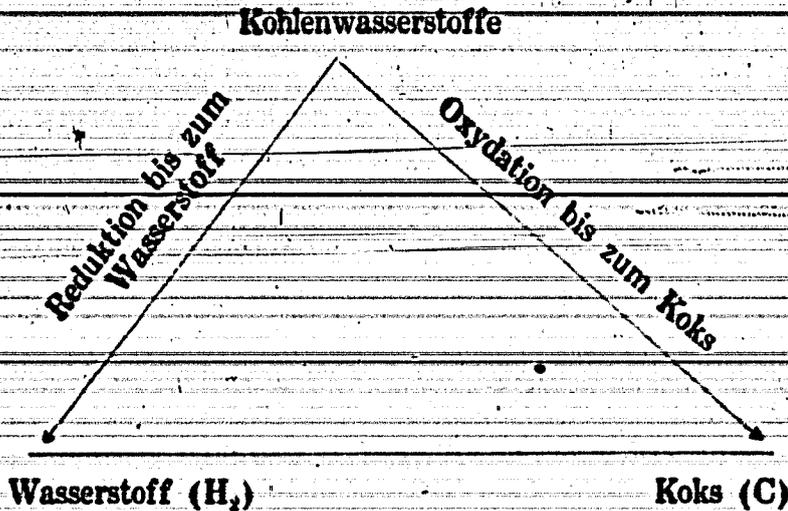
folgenderweise formuliert: der Koks bildet sich aus aromatischen Verbindungen. Richtiger wäre die Formulierung, dass der Koks sich nicht direkt, sondern über aromatische Verbindungen bildet.

Dem Sinken des Wasserstoffprozentos bei fortgesetztem Kracken entsprechend, mit Verzögerung der Dauer und Erhöhung der Temperatur, müssen folgende Gruppen und Individuen auftreten:

Typ der Verbindung:	Wasserstoffprozent:
Olefine der Fettreihe	14,3
Zykloparaffine	14,3
Vollständig hydriertes Naphtalin	13,1
Tetrahydrobenzol	12,2
Zyklopenten	11,8
Dihydrobenzol	10,0
Oktahydronaphtalin	11,8
Hexahydronaphtalin	10,5
Tetrahydronaphtalin	9,2
Zyklopentadien	9,2
Toluol	8,7
Dihydronaphtalin	7,7
Benzol	7,7
Acenaphten	6,7
Diphenyl	6,5
Naphtalin	6,3
Anthrazen und Phenantren	5,7
Chrisen	5,3
Picen	5,0

Dieser Übersicht entsprechend können wir in den leichten Krackprodukten das Vorhandensein von Derivaten des zyklischen Pentens, Hexens, Heptens usw. erwarten, ferner auch das Vorhandensein von Homologen der zyklischen Pentadiene, Hexadiene usw. und unter anderem auch von hydrierten Naphtalinen, da das Dekahydronaphtalin bei 188° und das Tetrahydronaphtalin bei 206° sieden. Natürlich stellt die angeführte Tabelle nur eine schematische Übersicht des allgemeinen Krackvorganges dar. Die Entstehung der einzelnen Individuen, besonders der ungesättigten Reihen, steht noch mit der thermochemischen Seite der Reaktion in Verbindung.

Graphisch lässt sich das Cracken der Kohlenwasserstoffe folgendermassen vorstellen:



Von den diesbezüglichen experimentellen Daten seien folgende erwähnt. S. Birch und W. Scott (Ind. Eng. Chem. 1932) haben in den Crackbenzinen ein Derivat des Pentadiens gefunden. Verbindungen mit zwei Doppelbindungen sind von unserem Laboratorium auch im Brennschieferbenzin gefunden worden. Morgan<sup>1)</sup> fand in den leichten Schwelprodukten der Steinkohle hydrierte Abkömmlinge, z. B. Dihydroxyol, Dihydromesitylen, ferner Hexahydrofluoren usw. P. Weisgerber und Merle<sup>2)</sup> fanden im Steinkohlenschwelter  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylnaphtalin und 1,6 Dimethylnaphtalin. P. Weisgerber<sup>3)</sup> fand ferner noch Dekalin, Methyldekalin und 1,6 Dimethyldekalin, Methylhydrinden usw. J. Herzenberg und S. Ruhemann<sup>4)</sup> fanden im Braunkohlenteer ebenfalls substituierte Abkömmlinge hydrierter Naphtaline, wobei sie noch besonders betonen, dass sich die substituierten Methylgruppen in  $\alpha$ -Stellung befanden.

Was nun die Verbindungen im Crack-Rückstande betrifft, so hat Sachanov in ihm Vertreter aller polyzyklischen Reihen gefunden und gezeigt, dass das Cracken zu einer schnellen

<sup>1)</sup> Brennst. Chem 1923.

<sup>2)</sup> Beiträge zur Kenntnis der Urteeröle. }

<sup>3)</sup> Beiträge zur Kenntnis der Urteeröle. }

Brennst. Chem. 1924.

<sup>4)</sup> J. Herzenberg und S. Ruheman. „Über die arom. und hydroarom. Verbind. des Braunkohlenteeres.“ Braunk., 1927. 528.



verteilt würden, indem man den Rückstand zwingt an Wasserstoff zu verarmen. Die „Verarmung“ des Rückstandes führt hier jedoch beinahe sofort zu Koksbildung und der Prozess bleibt dabei stehen.

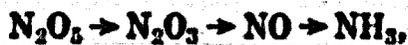
Die Anreicherung der leichten Krackprodukte an Wasserstoff stellt seinem Wesen nach eine Reduktion dar, die Verarmung des Krack-Rückstandes an Wasserstoff dagegen — eine Oxydation. Hieraus ergibt sich noch eine Grundregel für den Krackprozess: beim Kracken verlaufen gleichzeitig sowohl Reduktions- wie auch Oxydationsprozesse.

Eine Analogie mit der Krack-Reaktion haben wir in der anorganischen Reaktion:



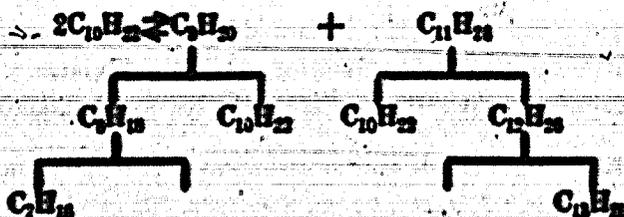
Da die Reaktion des Krackprozesses, in Bezug auf gleichzeitige Oxydation und Reduktion, auch den anderen chemischen Reaktionen ähnlich ist, so muss sie auch der allgemeinen Stufenregel gehorchen, d. h. die Endprodukte der Oxydation und Reduktion bilden sich nicht unmittelbar, sondern über zwischenliegende Verbindungsstufen. Das bedeutet folgendes: das Kracken grosser Moleküle führt nicht sofort zu Endbenzinen und Koksmolekülen, sondern es müssen sich dazwischenliegende Moleküle bilden die ihrerseits bei weiterem Kracken allmählich in Benzin und Gas, andererseits — in Koks übergehen.

Ebenso wie  $\text{N}_2\text{O}_5$  nicht unmittelbar zu  $\text{NH}_3$  reduziert wird, sondern über die Reihe:



so führen auch die Krack-Reaktionen nicht unmittelbar zu Benzin oder Gas, sondern sie durchlaufen die Zwischenstufen der Depolymerisation.

Ein Schema für den Krackprozess wäre folgendes:



Dieses Schema zeigt den Zerfall gesättigter Verbindungen in gesättigte. Dieses wäre einer der allgemein möglichen Typen der Crack-Reaktion. Es seien noch einige andere typische Möglichkeiten angeführt. Der Zerfall ungesättigter Kohlenwasserstoffe in ungesättigte würde sich so darstellen lassen:



Ferner wären gemischte Fälle möglich:



Und schliesslich seien Grenzfälle des Crackens mit Ausscheidung von Kohlenstoff und Wasserstoff genannt:



Die angeführten Reaktionen sind nichts weiter als Schemata, welche anzeigen sollen, dass gleichzeitig mit der Bildung von leichteren Molekülen auch eine Bildung schwererer vor sich geht.

Das Cracken der normalen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe verläuft auf besondere Weise. Der grösste Teil der Moleküle zerfällt in ein Olenfin und einen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe mit geringerem Molekulargewicht:



Produkte der Kondensation treten nur bei besonders tiefgehendem Cracken auf und selbst dann nur in geringer Menge.

Der Mechanismus der Crack-Reaktionen ist wenig erforscht. Die einfachste und wahrscheinlichste Vorstellung ist die, dass die intramolekulären Kräfte durch die Einwirkung hoher Temperaturen soweit geschwächt werden, dass die Stoffe, zwischen denen auch jene Umgruppierung vor sich geht, welche zur Entstehung thermisch widerstandsfähigerer Bildungen führt, sich eigentlich im Stadium der freien Radikale befinden: es verteilt sich der Wasserstoff, es schliessen sich zyklische Bindungen, es kondensieren sich einkernige zyklische Verbindungen zu mehrkernigen usw. Zu dieser Ansicht führen alle neuesten Forschungen im Gebiete des Crackens<sup>1)</sup>. Die Darstellung und die Reaktionen freier Radikalen interessierten die Forscher in neuester Zeit. Ihr Studium wird jedoch durch die kurze Lebensdauer der freien Radikale sehr erschwert. F. Rice und W. Johnston (Amer. Chem. Soc. 54, 1932) haben die Lebensdauer der freien Radikale zu 0,012 Sekunden bestimmt. Die Existenz der Radikale  $C_2H_5 \rightarrow 2CH_3$  und  $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$  ist bewiesen.

<sup>1)</sup> F. Rice, „Die thermische Zersetzung org. Verbindungen vom Standpunkt freier Radikale.“ J. Amer. Chem. Soc. 1933, 3035.

Einige Tendenzen des Krackprozesses können durch thermodynamische Berechnungen gefunden werden. Viele von ihnen sind im Buche von Prof. Sachanov „Kracken in flüssiger Phase“ angeführt. Es seien im Folgenden einige Ergänzungen zu ihnen gebracht.

Erhöhung der Temperatur begünstigt die Bildung vieler kleiner Moleküle (Gas).

Zum Beweise berechnen wir die Gleichgewichtskonstante für das Kracken von Pentadekan nach der annähernden Formel

$$\lg k = \frac{-Q}{4,57 T} + \sum n_1 \cdot 1,75 \lg T + \sum n_2 \cdot C$$

Typus der Reaktion	Q	lgk
$2C_{15}H_{32} \rightleftharpoons C_{10}H_{22} + C_{20}H_{42}$	0	0
$2C_{15}H_{32} \rightleftharpoons C_2H_6 + C_8H_{18} + C_{20}H_{42}$	-13000	+ 4,2
$2C_{15}H_{32} \rightleftharpoons C_2H_6 + 2C_4H_{10} + C_{20}H_{42}$	-26000	+ 8,5
$2C_{15}H_{32} \rightleftharpoons C_2H_6 + 4C_2H_6 + C_{20}H_{42}$	-52000	+ 16,9

Der Zerfall zu Koks und Methan ist von grosser Wahrscheinlichkeit, die um so grösser wird, je grösser die Zahl der entstehenden Moleküle ist.

Typus der Reaktion	Q	lgk
$C_5H_{12} \rightleftharpoons 3CH_4 + 2C$	+ 19500	21,8
$2C_{10}H_{22} \rightleftharpoons 11CH_4 + 9C$	+ 89100	98,3
$2C_{20}H_{42} \rightleftharpoons 21CH_4 + 19C$	+ 188100	207

Wenn obige Reaktionen, welche eine so unerwartet hohe Gleichgewichtskonstante besitzen, sich nur teilweise verwirklichen, so muss man wahrscheinlich als Grund dafür die von Nernst angeführte Gesetzmässigkeit ansehen, nach welcher die Reaktionen mit einem grossen Wärmeeffekt äusserst langsam verlaufen. Daher muss eine grosse Gleichgewichtskonstante nur als Anzeichen dafür aufgefasst werden, welche Tendenz die Reaktion besitzt und wie sie enden würde, wenn man ihr genug Zeit zu ihrer Verwirklichung liesse. Diese Zeit wird ihr jedoch nicht gelassen und es verlaufen deshalb in erster Linie Reaktionen mit einem kleinen Wärmeeffekt und der Krackprozess bleibt bei der Bildung benzinarartiger Kohlenwasserstoffe stehen.

Die Grundregel des Krackprozesses, welche besagt, dass das Kracken zur Bildung thermisch-widerstandsfähiger Produkte führt, erklärt uns die längst bekannte Erscheinung, dass ein zum zweiten Mal zu krackendes Öl — recycling-oil — sich schwerer kracken lässt. Dieses Öl ist doch schon einmal unter der Einwirkung erhöhter Temperatur gewesen und hatte schon

Zeit sich in widerstandsfähigere Verbindungsformen umzugruppieren. Andererseits sind aber die leichten Krackprodukte ebenfalls thermisch widerstandsfähiger und deshalb muss man einen Unterschied in der Leichtigkeit des Krackens wie hinsichtlich der Naphthaprodukte so auch seitens der Brennschieferprodukte erwarten; die leichten Öle müssen sich schwieriger oder mit längerer Dauer kracken lassen als die schweren.

Den allmählichen Gang der primären Krackung eines Öles und den weiteren Gang der sekundären Krackung stellt die nächstfolgende Zeichnung graphisch dar:



Abb. 30. Darstellung des Ganges der primären Ölkrackung und weiteren sekundären Krackung.

## II.

### Die Reaktionswärme des Krackprozesses.

Aus der Gegenüberstellung der theoretischen Benzinausbeuten mit den praktischen kann man interessante Schlüsse betreffs der Reaktionswärme des Krackprozesses ziehen. Auf Grund der Formel 2) Seite 138 ist die Benzin- und Gasausbeute folgende:

$$X = \frac{100 (q_0 - q_2)}{q_1 - q_2} + \frac{U}{q_1 - q_2},$$

wo  $q_0$ ,  $q_1$  und  $q_2$  die entsprechenden Verbrennungswärmen des Ausgangsproduktes, des Krack-Benzins und des Krack-Rückstandes bedeuten. Die praktischen Ausbeuten an Benzin und Gas fallen manchmal mit dem ersten Glied der Gleichung zusammen, manchmal jedoch übersteigen sie es oder aber reichen nicht an dasselbe heran. Dieser Unterschied ist durch den zweiten Summanden der Formel bedingt. Bei schweren Ölen

fällt die theoretische Benzinausbeute nach dem ersten Summanden mit der praktischen Ausbeute zusammen, jedoch entsteht beim Kracken ausser Benzin auch noch Gas in einer Menge von ca. 15%. Gerade diese fehlende Zahl muss durch den zweiten Summanden  $\frac{U}{q_1 - q_2}$  erhalten werden.

Nehmen wir als Gasausbeute aus den schweren Ölen 15% an, so erhalten wir.

$$\frac{U}{q_1 - q_2} = 15,$$

woraus man den annähernden Wert der Grösse U, d. h. der Reaktionswärme berechnen kann. Da  $q_1$  die Verbrennungswärme des Krack-Benzins ist, welche im Mittel 11000 cal beträgt,  $q_2$  jedoch die Verbrennungswärme des Rückstandes vorstellt, welche bei Verarbeitung auf Heizöl 10300 cal ausmacht, so erhalten wir durch Einsetzen dieser Zahlen in die Gleichung:

$$\frac{U}{11000 - 10300} = 15$$

woraus  $U = 12\,000$  cal, oder auf ein Gramm Ausgangsstoff 120 cal. Da die Reaktionswärme U aus der Gleichung  $U = 15 (q_1 - q_2)$  errechnet wird, so ist es einleuchtend, dass sie keine beständige, sondern eine veränderliche Grösse darstellt, welche bei ein und demselben Ausgangsprodukt um so grösser sein wird, je grösser die Differenz  $q_1 - q_2$  ist; d. h. je weiter der Krackprozess vorgeschritten ist, je kleiner dementsprechend  $q_2$  ist, um so grösser wird U zahlenmässig sein.

Wenn, schliesslich, das Ausgangsprodukt ein leichtes ist, z. B. Gasolin, so beträgt der Wert des zweiten, ergänzenden Gliedes der Formel 2) nur einige, etwa 1—5 Einheiten und wir erhalten:

$$\frac{U}{11000 - 10300} = 3,$$

woraus U auf 1 Gramm bezogen im ganzen nur 24 Kalorien beträgt. Die experimentell für die Grösse U bestimmten Werte betragen von 80—150 Kalorien <sup>1)</sup>.

Somit gestattet uns die Analyse der Formel 2) im Zusammenhange mit den experimentellen Daten der Benzinausbeute ein Urteil über den Wert für die Krack-Wärmetönung zu fällen.

<sup>1)</sup> S. Obriadschikov, „The Latent Heat of the Cracking Reaction.“ The Refiner, 1932.

len; ausserdem deutet sie darauf hin, dass die Reaktionswärme keine beständige Grösse ist, sondern von der Intensität des Krackprozesses abhängt.

In der Praxis bezieht man häufig die Reaktionswärme auf die Menge des gebildeten Benzins. In diesem Falle wird dieser Wert im Mittel 500 cal auf 1 kg erhaltenes Benzin betragen, wobei auch diese Grösse nach den Berechnungen von **Obrjad-schikov**<sup>1)</sup> sich ändert. Sie beträgt bei kleiner Benzinausbeute einen Wert, der die dreifache Grösse besitzt, der jedoch schnell in dem Masse sinkt, wie sich grössere Benzinmengen bilden. **N. Butkov**<sup>2)</sup> hat die Reaktionswärme bei der Pyrolyse des Petroleums bestimmt und fand, dass sie mit steigender Temperatur wächst und zwar so:

bei 625° . . . . .	941 — 944 cal auf 1 g Petroleum
„ 675° . . . . .	1053 — 1095 „ „ 1 g „ „
„ 725° . . . . .	1284 — 1337 „ „ 1 g „ „

### III.

#### Die Reaktionsgeschwindigkeit des Krackprozesses.

Praktisch stellt der Krackprozess den Zerfall eines komplizierten Gemisches von Ölprodukten dar, der nicht gleichzeitig bei allen chemischen Individuen dieses Gemisches verläuft, sondern bei den thermisch am wenigsten widerstandsfähigen beginnt. Das sind die grossmolekulären und ebenfalls die Sauerstoff und Schwefel enthaltenden Verbindungen. Das Kracken fängt auf diese Weise am „dicken Ende“ an. Wir führen hier die abgekürzte Tabelle der Temperaturen an, bei denen die Kohlenwasserstoffe ihre molekulare Widerstandsfähigkeit verlieren, die von **C. Burkand** zusammengestellt worden ist<sup>3)</sup>:

$C_8H_{18}$ . . . . .	402° C
$C_{10}H_{22}$ . . . . .	350°
$C_{12}H_{26}$ . . . . .	285°
$C_{21}H_{44}$ . . . . .	215°
$C_{29}H_{60}$ . . . . .	174°

<sup>1)</sup> Труды Института по кракингу и гидрогенизации.

<sup>2)</sup> Н. Бутков. „Опыты определения теплоты пиролиза.“ Нефт. Химическо, 1933, № 7, 92.

<sup>3)</sup> C. Burkand. „Temperature of Molecular Instability.“ Oil and Gas Jour., 1932.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, besitzen die leichten Kohlenwasserstoffe die grösste thermische Widerstandsfähigkeit. Jedoch ist eine Verbindung, die schon einmal den Krack-Apparat durchwandert hat, dadurch teilweise stabilisiert und ein zweites Kracken wird sich nicht mehr mit der früheren Leichtigkeit vollziehen. Während des Prozesses hat die Verbindung noch Wasserstoff verloren. Dieser Umstand erklärt uns die empirisch gefundene Regel, dass recycling-oil sich schwerer kracken lässt und geringere Benzinausbeuten gibt. Lesly und Pothot<sup>1)</sup> haben experimentell die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für den Krackprozess bestimmt und dabei gefunden, dass sich das Kracken nach dem Typus der monomolekulären Reaktionen vollzieht, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit um so grössere Werte aufweist, je schwerer das Ölprodukt ist. Bei 800° F hatte die Konstante K folgende Werte:

für Gasolin . . . . .	0,0029—0,004
für schweres Heizöl . . . . .	0,0035—0,0038
für recycling-oil . . . . .	0,0012—0,0018

Interessante Erklärungen für die Entstehung des Erdöles durch den Krackprozess hat W. Seyer im Journ. Inst. Petr. Techn., 1933, 773 geboten: The Conversion of Fatty and Waxy Substances Into Petroleum Hydrocarbons.

Was die praktische Geschwindigkeit des Krackprozesses anbetrifft, so hängt dieselbe von zwei Umständen ab: von der Temperatur des Krackens und der thermischen Widerstandsfähigkeit der verwandten Stoffe. Sachanov<sup>2)</sup> hat gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Krackens beim Steigern der Temperatur um 25° sich 6mal vergrössert. Infolgedessen wird die Zeit, die zur Erhaltung gleicher Benzinausbeuten nötig ist, folgende sein:

Bei 375° C . . . . .	45 Stunden
„ 400° C . . . . .	9 „
„ 425° C . . . . .	1½ „
„ 450° C . . . . .	12 Minuten
„ 475° C . . . . .	2 „
„ 500° C . . . . .	20 Sekunden

<sup>1)</sup> Ind. and Eng. Chem., 1926.

<sup>2)</sup> Chemistry and Technology of Cracking.

## Der Krack-Betrieb.

Das Kracken von Brennschieferöl ist keine leichte Aufgabe, jedenfalls ist sie bedeutend schwerer wie das Kracken von Erdölen. Man braucht nur darauf hinzuweisen, dass beim Kracken von rohen Erd- und Gasölen das Ausgangsmaterial ein Produkt vom spezifischen Gewicht 0,85—0,90 ist und dass der Prozess gewöhnlich bei einem Heizöl mit einem spezifischen Gewicht von weniger als 1,0 beendet wird. Beim Brennschieferöl beginnen wir jedoch den Krackprozess bei einem spezifischen Gewicht von gegen 0,99, d. h. wir fangen dort an, wo die Erdölindustrie ihn gewöhnlich beendet. Andererseits stellt der Krack-Rückstand der Naphthaprodukte in den meisten Fällen ein Heizöl dar, dessen Anwendung bekannt und gesichert ist, wogegen ein Krack-Betrieb, welcher Brennschieferöl verarbeitet, sich den Markt für eine ganze Reihe von Produkten sichern muss, als da sind: leichte und schwere Benzine, Motorpetroleum, Dieselnaphtha, Imprägnierungsöle vom Recycling, und schliesslich noch der schwere Asphaltrückstand. Ausserdem gleichen die erhaltenen Produkte nur in ihren Benennungen den entsprechenden Naphthaprodukten und den Ölen des Steinkohlenteeres, während sie ihren Eigenschaften nach sich von den einen und anderen merklich unterscheiden; deshalb waren ergänzende Untersuchungen und Forschungen in Bezug auf die Methoden ihrer vorteilhaftesten Nutzbarmachung notwendig.

Das Kracken des Brennschieferöles bis zur Koksbildung würde für die Apparatur sehr belastend sein, da die Menge des resultierenden Kokes sehr gross ist. Nach unseren Versuchen beträgt diese Menge bis zu 35 Gewichtsprozent. Die Entfernung so grosser Koksmassen aus den Apparaten würde dem Krackbetriebe täglich schwere Arbeit verursachen. Deswegen ist es rationeller das Rohöl bis zu einem flüssigen asphaltartigen Rückstande zu verarbeiten, mit gleichzeitiger Gewinnung einer ganzen Stufenleiter verschiedener Destillate.

Vom thermodynamischen Gesichtspunkte aus betrachtet verläuft das Kracken der Brennschieferöle gleich dem Kracken der natürlichen Erdöle. Wenn jedoch die Benzinausbeuten aus den Brennschieferölen gering sind, so lässt sich das in natürlicher und genügender Weise durch die kleinen Verbrennungswärmen der Brennschieferöle oder, was dasselbe ist, durch die

hohen spezifischen Gewichte derselben erklären. Entsprechend der bedeutenden Sauerstoffmenge enthalten die Brennschiefer-Krackgase sowohl  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{CO}$ . Die Gegenwart von Sauerstoff und Schwefel in den zu krackenden Ölen führt zum Auftreten von Wasser und Schwefelwasserstoff in den Gasen.

Die Anwesenheit von Phenolen in den Ölen hat eine schnelle Kondensation des Krack-Rückstandes zur Folge. Die Phenolkernse schliessen sich leicht zu mehrkernigen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht zusammen.

Eine vorübergehende Entfernung der Phenole aus dem Öl und ein Kracken der neutralen Bestandteile würde zu einer merklich grösseren Benzinausbeute führen. Falls ein Markt für das Phenolat vorhanden wäre, würde das der richtigste Weg zur Vergrösserung der Benzinausbeuten sein. Durch das Entziehen der Phenole wird das spezifische Gewicht des Öles herabgesetzt. So war nach vollkommener Entfernung der Phenole aus einem Rohöl von spez. Gewicht 0,99 dieses Gewicht auf 0,97 gesunken. Zieht man in Betracht, dass der Phenolgehalt im Öl 30% betrug, so lässt sich daraus das spez. Gewicht der Phenole berechnen. Es beträgt 1,03. Geht man jetzt davon aus, dass Rohöl mit einem spezifischen Gewicht von 0,99 uns 33% Ausbeute an rohem Krack-Destillat liefert, so lässt sich nach der theoretischen Formel des Krackprozesses die Ausbeute an Krack-Destillat für die neutralen Öle und die Phenole berechnen, wobei wir das spezifische Gewicht des Krack-Rückstandes als unverändert annehmen. Wir erhalten folgende Werte: für reine Phenole 20% und für neutrale Öle 40%. Neutrales Öl gibt, folglich, eine zweimal so grosse Ausbeute an Krack-Destillat als Phenole und 50% mehr als das gesamte Rohöl.

Das Kracken des rohen Brennschieferöles geschieht im Staatlichen Betriebe in der sogenannten „flüssigen Phase“ (Abb. 31). Der angewandte Druck ist nicht hoch: zu Beginn des Prozesses beträgt er 20 at und steigert sich zum Schluss bis zu 40—50 at, wobei diese hohen Drucke nur eine kurze Zeit angewandt werden. Der Krackprozess vollzieht sich in Röhren von 35 mm Durchmesser und von einer Länge von 3,5 M, welche in drei Öfen zu je 120 Röhren angeordnet sind (Abb. 32). Die Heizung vollzieht sich fast ausschliesslich durch Konvektion und nicht durch Strahlung. Um einer Überhitzung vorzubeugen ist die Feuerung mit einem ersten massiven und einem zweiten durchbrochenen Gewölbe überdeckt. Geheizt wird mit Krack-Gasen, denen eine gewisse Menge kalorienarmes Gas aus der Rohölanlage beigemischt wird. Selten wird Ölfenerung zugegeben, wenn aber, dann stets in so geringer Menge, dass der Verbrauch an Öl zur Feuerung 1% nicht übersteigt. Am stärksten heizt man den ersten Ofen, den zwei-

ten schon schwächer und den dritten ganz wenig oder überhaupt nicht. Die Krack-Vorrichtung arbeitet nach folgendem Schema. Die Pumpe für kleine Drucke gibt das rohe Öl der Pumpe C für hohe Drucke weiter, letztere drückt das Öl in die

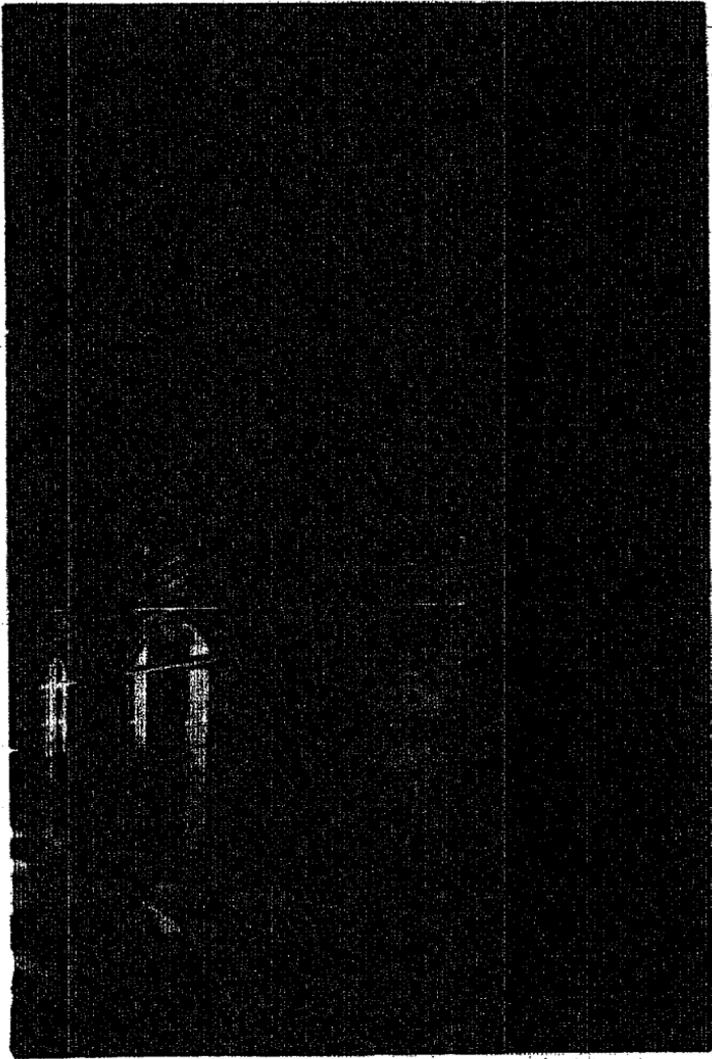


Abb. 32. Die Öfen des Staatlichen Brennschieferbetriebes,

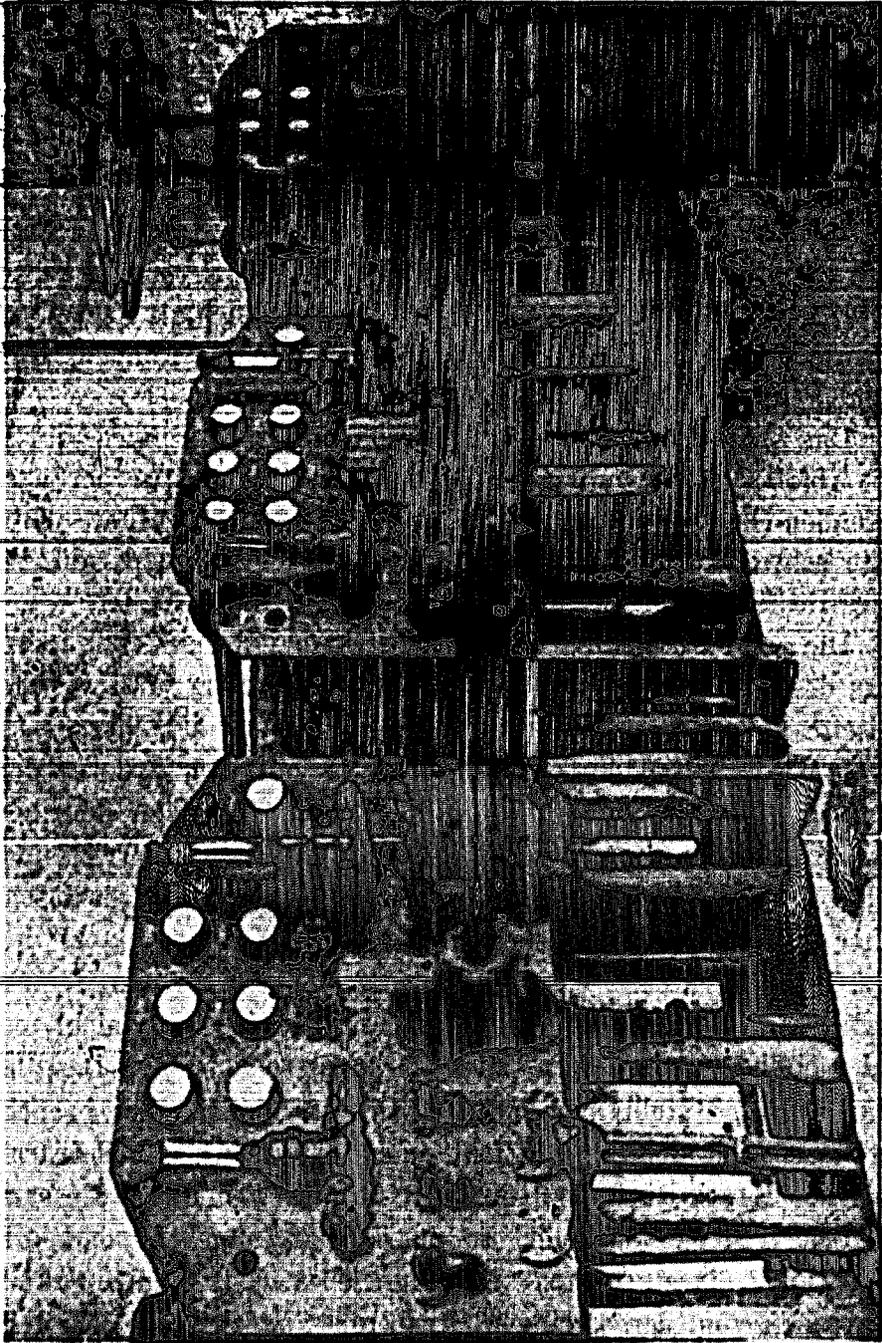


Abb. 33. Kontrolltafel.

Ofen durch ein im Rauchfang befindliches Schlangenrohr D und zwei Vorwärmer über den Ofen. Das Öl wird so allmählich bis zu 420° erwärmt. Der Druck beträgt bei der Pumpe vor dem ersten Ofen 20 at, weiterhin sinkt er stetig. Nach dem dritten Ofen ist in die Rohrleitung eine Scheibe F mit kleiner Öffnung eingebaut, hinter welcher der Druck fällt, die Gase sich ausdehnen und in den Verdampfer g übergehen, während sich der schwere Krack-Rückstand ausscheidet und am Boden ansammelt. Die Temperatur im Verdampfer beträgt am Austrittsende über 300°. Die Gase, das Krack-Destillat und die mittleren Öle gehen weiter in die Kolonne H, wo der schwerere Teil sich als Recycling-oil aussondert, während das Krack-Destillat in die Kondensatoren I und P übergeht.

Das spez. Gewicht des rohen Krak-Destillates wird durch die Kolonne H reguliert: je höher die Temperatur der austretenden Gase ist oder je mehr direkter Dampf eingeführt wird, desto schwerer ist das rohe Destillat. Gewöhnlich wird auf ein rohes Destillat vom spez. Gewicht 0,80—0,81 hingearbeitet.

Die entsprechende Vorrichtung kann ebenso mit Rückfluss des Kolonnenrückstandes im Ofen (Recycling oil), wie mit Beiseiteschaffen desselben arbeiten. Interessant ist, dass man durch Kombination des einen Verfahrens mit dem anderen den Krackbetrieb nicht nur als Mittel zur Herstellung von Benzin ausnutzen kann, sondern auch als Destillationsvorrichtung, welche direkt, ohne weitere Verarbeitung, Öle mit gewünscht hoher oder niedriger Viskosität und hohem Flammpunkt liefert. Ferner liefert das rohe Benzin, eigentlich ein Krack-Destillat, nach erfolgter Raffination und Rektifikation nicht nur Automobilbenzin, sondern auch Motorpetroleum; der Destillationsrückstand stellt auch noch einen für Dieselmotore brauchbaren Betriebsstoff dar. Zieht man schliesslich in Betracht, dass der Krack-Rückstand ein durchaus verwendbares Material für den Wegebau darstellt, so muss man zugeben, dass die Bedeutung eines solchen Krackbetriebes keine geringe ist. Abgesehen von der geringen Ausbeute an leichten Benzin, die durch die Natur des Rohöls sowie durch die geringe Krackstufe bedingt ist, kann eine solche Vorrichtung immerhin rentabel arbeiten, da sie zwei Funktionen: nämlich, die einer Krack- und einer Destillationsvorrichtung, gleichzeitig erfüllt.

Die Produkte des Crackprozesses hängen natürlich vom gewählten Modus des Crackens ab. Es seien hier die gewöhnlichen Produkte angeführt:

### Crackdestillat

Spez. Gewicht bei 20° C . . . . .	0,80—0,81
Beginn des Siedens bei . . . . .	50° C
8—10% Übergang bei bis zu . . . . .	100° C
45—50% " " " " . . . . .	175° C
75—80% " " " " . . . . .	220° C
95% " " " " . . . . .	250—260° C
Gehalt an Phenolen . . . . .	2—4%
" " Schwefel . . . . .	0,9—1,2%

### Recycling-oil

Spezif. Gewicht bei 20° C . . . . .	1,010—1,015
Flammpunkt nach Martens-Pensky über	120°
Beginn des Siedens bei . . . . .	270°
10% Übergang bei bis zu . . . . .	300° C
20% " " " " . . . . .	310° C
30% " " " " . . . . .	320° C
40% " " " " . . . . .	330° C
50% " " " " . . . . .	340° C
Viskosität nach Engler bei 50° C . . . . .	4°—6° E

### Crackrückstand

Viskosität nach Engler bei 100° . . . . .	20°—30° E
Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow . . . . .	25°—35°

Die Reaktionswärme des Crackvorganges ist um 1,7% endotherm. Sie wird durch kalorimetrische Verbrennungen des Rohöls und der Crackprodukte erhalten und ergibt sich folgenderweise aus diesbezüglichen Zahlen:

100 kg Rohöl, $d_{20} = 0,990$ , . . . . .	à 9550 cal = 955.000 cal.
Crackdestillat, $d_{20} = 0,817$ , . . . . .	= 295.484 "
Kondensat, $d_{20} = 1,029$ , . . . . .	= 302.544 "
Crackrückstand mit einem Erweichungs-	
punkt nach K & S 38° C, $d_{20} = 1,128$ . . . . .	= 290.688 "
Gas à 13.400 cal/cbm bei 0°/760 . . . . .	= 82.890 "
	<hr/>
	971.106 cal.
	Differenz 1,7% 16.106 cal.
	<hr/>
	955.000 cal.

Eine detailliertere Beschreibung der Endprodukte der Raffination und Rektifikation wird in den Abschnitten über Benzin, Petroleum, Motornaphtha usw. gegeben werden.

Die grosse Menge an Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in den Krackgasen deutet auf eine andauernde Zersetzung der Sauerstoffverbindungen hin. Die Kohlensäure rührt natürlich von der Zersetzung der Karboxylgruppen her, während das Kohlenoxyd ein Zersetzungsprodukt der Verbindungen mit Karbonylgruppen ist. Es ist hierbei interessant, die grosse Ähnlichkeit zu vermerken, welche die Krackgase mit den Gasen der unmittelbaren Destillation von Brennschiefer im Tunnelofen der Fabrik Sillamäe haben:  $\text{CO}_2$ ...26—27%;  $\text{CO}$ ...7,4%;  $\text{H}_2$ ...10—11%;  $\text{C}_2\text{H}_6$ ...11—12%;  $\text{CH}_4$ ...26%.

Die zweifellose Ähnlichkeit dieser zwei Gase ist im Kracken begründet, dem die Brennschieferdämpfe in den Vorwärmungsröhren des Tunnelofens unterworfen sind.

Die Krackgase bilden sich in einer Menge von 5—7%. Ihre Zusammensetzung schwankt in Abhängigkeit von dem Gange des Krackens. Gewöhnlich haben sie folgende Zusammensetzung:

	%
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . . . . .	14—19
$\text{C}_2\text{H}_6$ . . . . .	11—16
$\text{CO}$ . . . . .	10—12
$\text{H}_2$ . . . . .	7—9
$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$ . . . . .	43—50
$\text{O} + \text{N}$ . . . . .	1—2

Das spez. Gewicht des Gases ist grösser als 1,0. Die Verbrennungswärme beträgt 10.000—11.500 cal. Im Gase bleiben noch gegen 100 g/cbm Benzine zurück, welche bis zu 100° sieden.

Die Ausbeuten an rohem Krackdestillat stimmen gut mit den Daten überein, welche man nach der empirischen Formel errechnet:

$$x = \frac{(d_2 - d_0) \cdot 100}{d_2 - d_1}$$

Hier bedeuten:  $d_0$  — das spez. Gewicht des ursprünglichen Oles,  $d_1$  — das des Rohbenzins und  $d_2$  — das des Krackrückstandes.

Die Abhängigkeit der Viskosität vom spez. Gewicht des Krackrückstandes ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Viskosität bei 100° in Englergraden.	Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow gegen	Spez. Gewicht bei 20° C.
20		1,025
30	8° C	1,045
50	10°	1,070
100	15°	1,1
200	25°	1,12

Der Krackrückstand oder Asphalt steht seinen physikalischen Eigenschaften nach dem geblasenen, oxydierten Bitumen des Rohöls nahe. Er besitzt einen etwas grösseren Temperaturkoeffizienten der Erweichung und ein etwas kleineres Temperaturintervall zwischen dem Punkt der Erweichung und der Schwelle des Brüchigwerdens.

Wenn das geblasene Bitumen sich seinen physikalischen Eigenschaften nach zwischen dem Naphtha- und Steinkohlenasphalt befindet, so muss das Krack-Bitumen neben das geblasene in der Richtung der Steinkohle plaziert werden. Für Wegebauzwecke ist es ein geeignetes Material. Es besitzt wenig in Schwefelkohlenstoff Unlösliches. Die Werte dafür schwanken in Abhängigkeit vom Erweichungspunkte des Asphalts von 2% bei 25° bis zu 5–8% bei 40–50°, Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow.

Nach Dr. D. Lohmann (Erdöl und Teer, 1926, 699) soll ein Schieferöl, nach dem Blümner-Verfahren versuchsweise gekrackt, folgendes ergeben haben:

„Das untersuchte Öl war dicklich, schwarzbraun, spezifisches Gewicht 1,025,  $V_{60} = 90$  E., Flammpunkt 113°. Bei –20° war es nicht mehr fliessend; Schwefelgehalt 0,55%. Regelmässiges Sieden beginnt bei 230°, bei 350–366° starke Zersetzung. Von dem Öl wurden etwa 150 kg in einer Versuchsanlage nach Blümner verarbeitet. Resultat: 46% Leichtöl, 2,2% Wasser, 42% Asphalt. Der Rest ist Gas, das in der Heizung verbrannt wurde. Der entstandene Koks ging in den Asphalt über. Das Leichtöl hatte ein spez. Gewicht von 0,813 und 73% bei bis zu 220° siedendes Benzin, der Rest war Gasöl (Heizöl). Das erhaltene Rohbenzin ( $d_{15} = 0,766$ ) ergab, in zwei Fraktionen zerlegt, 58% Motorbenzin ( $d_{15} = 0,728$ ) und 36% Schwerbenzin ( $d_{15} = 0,796$ ). Der Asphalt hatte ein spez. Gewicht von 1,113, war mittelhart, blank, hochglänzend und sehr duktil. Benzol-

unlösliches (Koks) 7,8%, Asche 0,82%. Die Spaltung geschah bei etwa 40 at und 450—460°. Die Versuche zeigten eine Spaltbarkeit sogar für schwerstes Schieferöl.

Zusammengefasst ergibt sich für Schieferöl also:

Raffinierte Benzine . . . . .	31,5%
Asphalt . . . . .	42,0 „
Schweröl . . . . .	12,5 „
Gas . . . . .	9,8 „
Wasser . . . . .	2,2 „
Verlust . . . . .	2,0 „
	100%

Zu diesen Zahlen vermerken wir, dass die Ausbeute von 46% Leichtöl mit einem spez. Gewicht von 0,813 erheblich höher ist als man zu erwarten vermochte und dass diese Ausbeute mit den Ergebnissen des technischen Krackens nicht übereinstimmt.

Ein Versuch, das Öl zu aromatisieren, d. h. es bei hoher Temperatur zu kracken, ist von Weiderrpass durchgeführt worden. In Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur 600—750° C erhielt er: Benzol 1,5—5,7%, Toluol 1,5—5,5% und Xylol 2,6—8,3%. Das Gas hatte die Zusammensetzung: CO<sub>2</sub>..2,3%; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>..18,7% CO....15,3%; H<sub>2</sub>..17,5%; CH<sub>4</sub>..39,2%.

### Literatur.

Dr. D. Lohmann, „Zur Verwertung d. Öelschiefers“. „Erdöl und Teer.“ 1929 — Nr. 6 (Ergebnisse der Blümmner-Methode).

Dr. N. Weiderrpass. „Über die Aromatisierung des Brennschieferöles durch den Krackprozess.“ 1927. Tartu.

М. Тилъчцов и Г. Селедников. „Кракнинг и гидрогенизация Эстонской и Камширской смол.“ Сборник „Горючие Сланцы“ 1932.

Album: Riigi Põlevikivõõstus 1919—1933.

В. Никанов. Парофазный кракинг веимарской сланцевой смолы. Ж. „Гор. Сланцы“. 1933 № 1.

W. Frey. „Üb. d. Verarb. v. hochsiedenden Produkten durch Druckdestillation.“ *Brenn. Chem.* 1929, 223.

Modern Refining Science and Practice, by Colonel George A. Burrell 1929—1930.

Chemistry and Technology of Cracking, by Prof. Sachanov and Tili-tshojev.

Труды конференция по кракингу и гидрогенизации. 1931.

## Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Brennschieferöle.

### Die Destillation des Rohöls.

Ein Öl, welches bis zu 1% Schwefel und bis zu 7% Sauerstoff enthält, kann nicht so widerstandsfähig gegen Temperatursteigerungen sein wie die reinen Kohlenwasserstoffe, und tatsächlich zersetzt es sich leicht. So kann man schon zwischen 120 und 150° eine zeitweilige Entwicklung von Gas ( $H_2S$ ) fest-

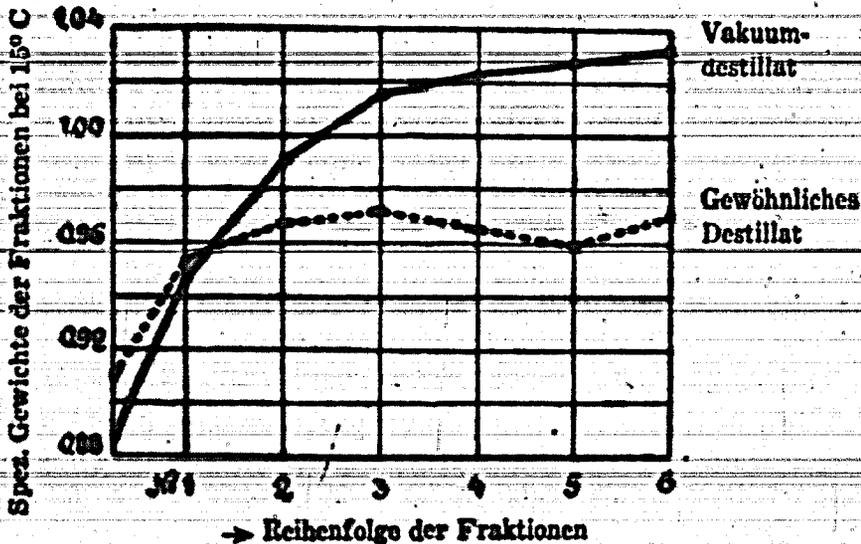


Abb. 34. Spez. Gewichte des Rohölestillats bei gewöhnlichem Druck und in hohem Vakuum.

stellen und bei 300° — eine systematische Zersetzung des Öls mit beständiger Gasentwicklung. Die Temperatur des siedenden Öls steigert sich noch, die der Dämpfe nicht mehr. Das Sinken der Viskosität der aufeinanderfolgenden Fraktionen, ebenso wie das Fallen des Flammpunktes der Fraktionen erklären sich nur durch eine Zersetzung infolge der Krackung. Der Gewichtsverlust des Rohöls bei der gewöhnlichen Destillation aus einem Englerkolben betrug bei normalem Druck 5,7%, im Vakuum von 8 mm Hg nur 0,2%. Dass schon die gewöhnliche Destillation des Rohöls unter gewöhnlichem Druck eine Form des Krackens darstellt, wird am besten durch den Vergleich der spezifischen Gewichte des Destillats unter gewöhnlichem Druck und im hohen Vakuum in der obigen graphischen Darstellung (Abb. 34) erwiesen.

## Spezifische Gewichte der Fraktionen bei 15° C.

Zur Erhaltung vergleichbarer Resultate wurden die Destillationen so durchgeführt, dass man stets gleiche Mengen Destillat erhielt, deren spezifische Gewichte bestimmt wurden. Als Grundlage wurde die Fraktionsmenge genommen, welche man im Vakuum bei 8 mm Hg erhielt. Die Fraktionen wurden wie folgt genommen:

	Temperatur	Menge des Destillates.
	° C	%
Vorlauf	77—150	13,5
Fraktion Nr. 1	150—175	8,4
" " 2	175—200	7,5
" " 3	200—225	10,8
" " 4	225—250	10,4
" " 5	250—275	11,0
" " 6	275—300	12,2

Im Abschnitt „Der Krackprozess“ war von uns eine Tabelle der molekulären Unbeständigkeit angeführt, aus der man ersah, dass für hochsiedende Kohlenwasserstoffe die Temperatur der Unbeständigkeit schnell fällt und sich bis zu 174° C senken kann. Angewöhnlich sind im rohen Brennschieferöl Verbindungen mit so hohem Molekulargewicht vorhanden, dass die Grenze der Beständigkeit schon bei 150° C erreicht wird.

Nach Eller<sup>1)</sup> sind einige Huminsäuren schon bei 100° unbeständig.

## Das spezifische Gewicht der Öle.

Das spez. Gewicht der rohen Brennschieferöle schwankt, in Abhängigkeit von ihrer Herstellungsmethode, von 0,94 bis 1,0. Diese Werte sind hoch, wenn man bedenkt, dass die spezifischen Gewichte der Erdöle sich in den Grenzen von 0,8—0,96 bewegen, die spezifischen Gewichte der schottischen Brennschieferöle zwischen 0,85—0,87 und die der deutschen Braunkohlenöle von 0,80—0,94.

## Das spezifische Gewicht der Ölgemische.

Das spezifische Gewicht der Gemische ist nicht gleich ihrem arithmetischen Mittel, sondern liegt fast immer niedriger. Man muss das bei der Herstellung von Gemischen im Auge behalten.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann., 631, 133 (1923).

So sind von uns bei einem spez. Gewicht des Rohöls 1,0029 und des Benzins 0,7576 folgende spez. Gewichte von Gemischen gefunden worden:

Rohöl	Benzin	Errechnetes spez. Gewicht	Tatsächliches spez. Gewicht
1 Teil	3 Teile	0,8188	0,8111
1 „	1 Teil	0,8800	0,8679
3 Teile	1 „	0,9412	0,9306

Obgleich die Erscheinung der Volumenvergrößerung längst bekannt ist, ist die Ursache derselben noch nicht aufgeklärt. Die wahrscheinlichste Annahme ist die, dass beim Mischen ein Zerfall der assoziierten Moleküle der schwereren Fraktion vor sich gehe.

Bei längerem Aufbewahren zeigen die Brennschieferöle ein Ansteigen des spezifischen Gewichtes. Wittlich hat folgende Veränderungen des spezifischen Gewichtes der Öle nach etwa einjährigem Stehen gefunden:

Spez. Gewicht	
des ursprünglichen Öls	desselben Öls nach einjährigem Stehen.
0,820	0,823
0,844	0,852
0,931	0,956

Die gleiche Erscheinung der spontanen Polymerisation beobachtet man auch bei den Erdölen (Gurwitsch).

Die Zunahme des spez. Gewichtes hängt vom Zutritt von Luftsauerstoff ab. In vollgefüllten Flaschen findet eine Dichtenänderung kaum statt. Ein Öl mit dem spez. Gewicht 0,982 und einer Viskosität von  $3,4^{\circ} E_{50}$  besaß nach dem Aufbewahren in einer vollgefüllten Flasche nach 4 Monaten das spez. Gewicht 0,982 und dieselbe Viskosität  $3,4^{\circ} E_{50}$ . Dagegen zeigte dasselbe Öl in einer halbgefüllten Flasche nach gleicher Zeit eine Zunahme der Viskosität von  $3,4^{\circ}$  auf  $5,0^{\circ} E_{50}$ . Eine direkte Messung der Sauerstoffabsorption zeigte, dass ein hochsiedendes Öl aus der Krackanlage (Kondensat) in 2 Wochen bei Zimmertemperatur ein sechsfaches Volumen des Sauerstoffes absorbierte.

## Die Ausdehnungskoeffizienten der Öle.

Für die leichten Brennschieferöle sind die Ausdehnungskoeffizienten in unserem Laboratorium bestimmt worden und haben bei 15–20° C die Werte von 0,00096–0,00135, in Abhängigkeit vom spez. Gewicht, erwiesen (siehe Abb. 35).

Die Ausdehnungskoeffizienten der Brennschieferöle sind bedeutend grösser als die der Erdölprodukte. Im Folgenden sind die Ausdehnungskoeffizienten der Erdölprodukte von Baku<sup>1)</sup> unseren Bestimmungen für die Brennschieferöle gegenübergestellt.

Spez. Gewichte	Ausdehnungskoeffizienten	
	der Erdölprodukte (von Baku)	d. Brennschieferöls
0,70 – 0,73	0,000820	0,00130–125
0,80 – 0,83	0,000770	0,00104–101
0,86 – 0,865	0,000700	0,000860
0,905 – 0,91	0,000620	0,0006

Nach Cragoe sind die Ausdehnungskoeffizienten des Krackbenzins und Benzols ebenfalls grösser als beim Benzin der direkten Destillation.

Für mittlere Öle sind sie von Prof. Kogerman<sup>2)</sup> bestimmt worden:

Spez. Gewicht bei 20° C.	Mittlerer Ausdehnungs- koeffizient
0,8204	0,000 9712
0,8375	..... 9523
0,8459	..... 9393
0,8582	..... 9027
0,8770	..... 8677
0,8977	..... 8226
0,9257	..... 7716

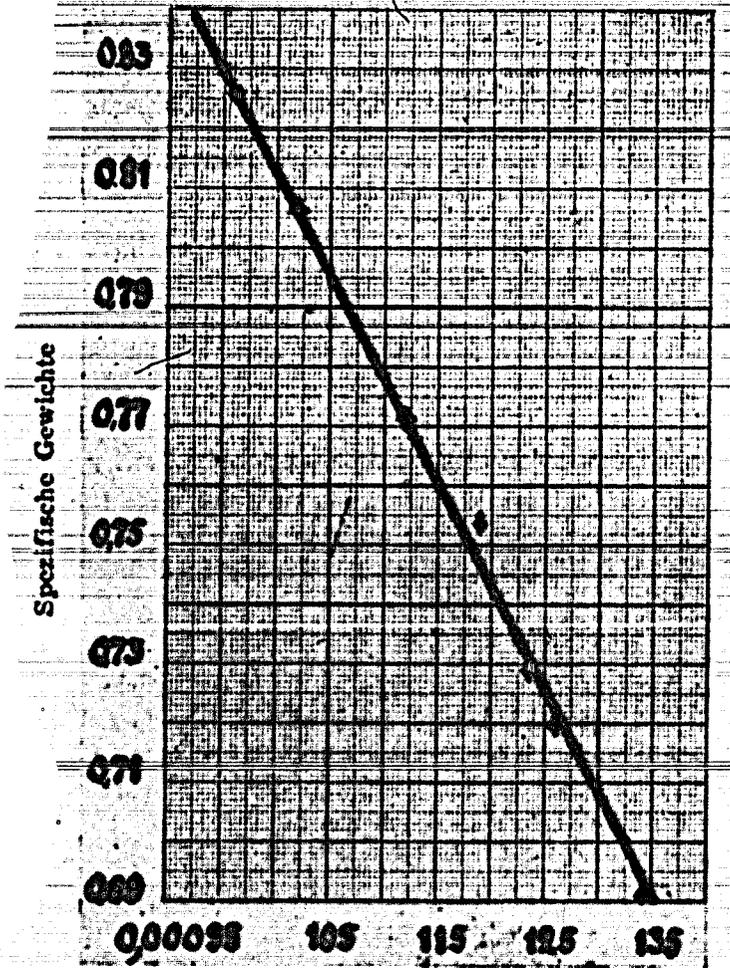
Für Rohöl  $d = 1,0_{20}$  ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient von uns zu 0,00072 von 15 bis 40° C bestimmt worden. Für die Fraktionen im hohen Vakuum sind sie von Hüsse<sup>3)</sup> bestimmt worden:

<sup>1)</sup> Nach Engler. Das Erdöl. I. Bd.

<sup>2)</sup> P. Kogerman. Physical Properties of Estonian Shale Oils.

<sup>3)</sup> J. Hüsse. Zusammensetzung und Eigensch. der höh. Fraktionen des estl. Brennsch.-Rohöls. 1930.

Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient zwischen 15°—40°
0,9911	0,000 761
1,0166	..... 693
1,0236	..... 664
1,0267	..... 642
1,0311	..... 589



Ausdehnungskoeffizienten bei 15—25°.

Abb. 35. Beziehung zwischen dem spez. Gewicht und dem Ausdehnungskoeffizienten der leichten Fraktionen.

### Die spezifische Wärme.

Die Bestimmungen der spez. Wärme der Brennschieferöle sind von Kogerman<sup>1)</sup> durchgeführt worden:

<sup>1)</sup> P. Kogerman, Phys. Prop. of Est. Shale Oils.

Spez. Gewicht bei 20° C	Spez. Wärme bei 20° C
0,8204	0,552
0,8375	0,548
0,8459	0,548
0,8582	0,504
0,8770	0,507
0,8977	0,500
0,9257	0,502

Die genannten spez. Wärmen waren Mittelwerte von 15°—40°.

Es muss bemerkt werden, dass die spez. Wärmen der Öle mit steigender Temperatur wachsen. Somit ist die Wärmemenge, welche nötig ist um eine Einheit Öl von  $t_0$  bis  $t_1$  zu erwärmen, gleich:

$$\int_{t_0}^{t_1} C_p dt$$

Die funktionelle Abhängigkeit zwischen der Temperatursteigerung und dem Zuwachs der spez. Wärme ist für die Brennschieferöle noch nicht bestimmt worden. Alle Bestimmungen für Naphtha und Erdölprodukte haben übereinstimmend gezeigt, dass die Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur eine lineare ist:

$$C = a + bt.$$

Da die spez. Wärmen der Brennschieferöle von Kogerman bei 20° bestimmt wurden und da nach H. Kraussold<sup>1)</sup> der beste Koeffizient für  $b$  bei den Erdölprodukten 0,0011 ist, so kann man die spez. Wärmen der Brennschieferöle bei beliebiger Temperatur vorläufig nach folgender Formel berechnen:

$$C = a + 0,0011 (t - 20°),$$

wobei  $t$  — die gegebene Temperatur ist,  $a$  — die ursprüngliche spez. Wärme bei 20° C, d. h. 0,50 oder 0,55, je nach der Fraktion. Die spez. Wärme eines Rohöls vom spez. Gewicht 1,0 bei 20° C kann man vorläufig mit 0,5 annehmen.

Für die Erdölprodukte ist das Verhältnis der spez. Wärmen zum spez. Gewicht nach Cragoe-Kraussold das folgende:

$$C = \frac{A}{\gamma_{d_{15}}} + 0,0011 (t - 15).$$

wobei

$$A = 0,405 \text{ für naphthenartige Öle}$$

$$A = 0,415 \text{ „ gemischte „}$$

$$A = 0,425 \text{ „ paraffinartige „}$$

### Die Oberflächenspannung.

Entsprechend den Bestimmungen von Kogerman<sup>2)</sup> beträgt die Oberflächenspannung für die verschiedenen Fraktio-

<sup>1)</sup> H. Kraussold: Die spez. Wärme von Mineralölen, Petroleum 1932. Dasselbe ist auch die weitere sowohl alte wie neue Literatur angegeben.

<sup>2)</sup> Physical Properties of Estonian Shale Oils.

nen von 2,8 bis 2,87 mg pro mm. Für das Rohöl aus den Pintschretorten beträgt sie 3,38 mg/mm bei 18° C.

### Die Dielektrizitätskonstanten.

Dieselben sind von V. Koern<sup>1)</sup> bestimmt worden und zwar für die neutralen Teile des Öls, welches aus dem Rohöl der Pintschretorten bei 20 mm Vakuum erhalten wurde.

Fractionen	Spez. Gewicht	DK der neutralen Öle
bis 250°	0,8538	3,114
250—275	0,8698	2,989
275—300	0,8722	2,840
300—325	0,8815	2,817
325—350	0,8933	2,783
350—375	0,9130	2,817
375—400	0,9274	3,327
400—425	0,9423	3,609
425—450	0,9559	3,561

Die entsprechenden Werte für russische Naphthaprodukte haben T. Kowalev und W. Illarionov bestimmt (Журнал прикладной химии 1933, 257/60).

Sie fanden folgende Werte:

	DK
für Petroleum . . . . .	2,020
„ leichtes Solaröl . . . . .	2,035
„ Schiefer-Solaröl . . . . .	2,148
„ Spindelöl . . . . .	2,244
„ Maschinenöl . . . . .	2,382
„ Zylinderöl . . . . .	2,478

### Die Elementaranalysen und die Verbrennungswärmen der Öle.

Im Einklang mit der allgemeinen Natur der durch destruktive Destillation (Kracken) gewonnenen Öle sind auch die Kokeröle stark ungesättigt. Der ungesättigte Charakter zeigt sich bei der Elementaranalyse und in der Verbrennungswärme. Die Brennschieferöle enthalten mehr Sauerstoff und weniger Wasserstoff als die entsprechenden Erdölprodukte. Je höher das spez. Gewicht des Öles ist, um so weiter entfernt sich seine elementare

<sup>1)</sup> V. Koern „Eesti põlevkivi neutralaõli dielektrilised. Situngaber. d. Naturforsch.-Ges. zu Tartu. XXXV, 3—4, 1929.

**Zusammensetzung von der des Erdölproduktes.** Auf die elementare Zusammensetzung und die Verbrennungswärme übt die Anwesenheit von Phenolen, die in den Ölen bei gegen 200° C auftreten, einen starken Einfluss aus.

In der nachfolgenden Tabelle S. 173 sind die Elementaranalysen mit den kalorimetrischen Daten und den Destillationen nach Engler angeführt.

Bei einer graphischen Wiedergabe der spez. Gewichte der Öle und ihrer Verbrennungswärmen in der Bombe (Abb. 36) fin-

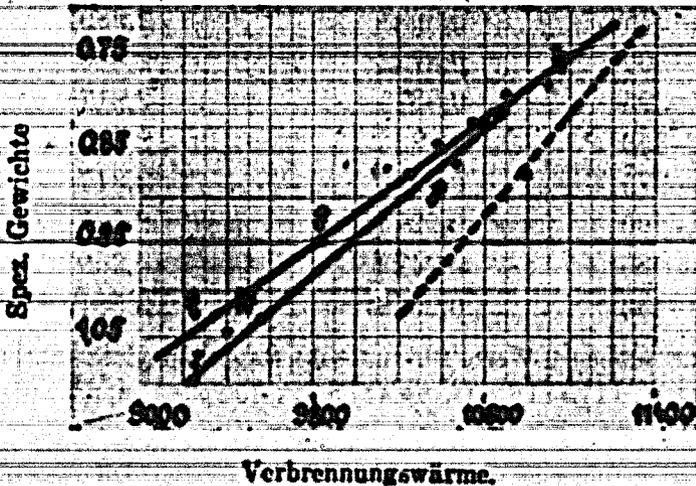


Abb. 36. Beziehung zwischen dem spez. Gewicht und der Verbrennungswärme des Öls.

den wir, dass das Verhältnis dieser Werte ein lineares ist. Zahlenmässig wird es wie folgt ausgedrückt:

$$Q = 6000 (2,58 - d) \text{ cal/g.}$$

Sind die Öle jedoch mit Natriumhydroxyd verarbeitet und die Phenole entfernt, so ist das Verhältnis etwas anders — die zweite Gerade. Die dritte punktierte Gerade drückt dasselbe aus dem gegebenen empirischen Zahlenverhältnis errechneten experimentellen Werten der Brennschieferprodukte und den aus dem gegebenen empirischen Zahlenverhältnis errechneten Werten übersteigt im allgemeinen nicht  $\pm 0,5\%$ ; nur in einem Falle von Benzin war die empirische Zahl um 0,6% kleiner als die experimentelle.

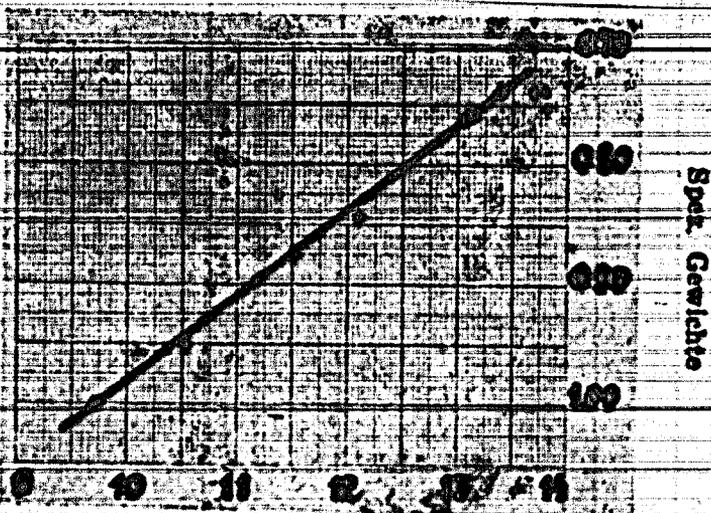
Zur Berechnung des Heizwertes aus der Verbrennungswärme ist die Kenntnis der Wasserstoffmenge im Öl notwendig;

	Spez. Gewicht 20/15	Elementaranalyse				Verbrennungswärme cal/g	Phenole %	Bemerkungen
		C %	H %	O %	S %			
Aviobenzin	0,7193	85,3	14,2	0,27	0,23	11270	0	
Benzin des schwedischen Konsortiums	0,76	85,8	13,0	0,7	0,45	10955	0	62-80° C . . . . . 5,20° C 80-100 . . . . . 29,0 . 100-120 . . . . . 28,8 . 120-140 . . . . . 23,2 . 140-160 . . . . . 12,8 . 99,0° C
Benzin der Staatlichen Brennschieferindustrie	0,7400	84,9	13,7	0,9	0,52	11066	0	0% . . . 53° C 60% . . . 125° C 10 . . . 84 . 70 . . . 132 . 20 . . . 93 . 80 . . . 140 . 30 . . . 102 . 90 . . . 151 . 40 . . . 111 . 95 . . . 162 . 50 . . . 118 .
Benzin von der A/G „Kiviöli“	0,7400	85,6	13,4	0,43	0,53	11150	0	0% . . . 59° C 60% . . . 124° C 10 . . . 86 . 70 . . . 130 . 20 . . . 94 . 80 . . . 144 . 30 . . . 101 . 90 . . . 159 . 40 . . . 109 . 95 . . . 171 . 50 . . . 116 .
Benzin von der Anlage „Gold-Fields“	0,7503	84,8	13,8	0,90	0,60	10953	0	0% . . . 74° C 60 . . . 130° C 10 . . . 95 . 70 . . . 137 . 20 . . . 103 . 80 . . . 149 . 30 . . . 109 . 90 . . . 164 . 40 . . . 116 . 95 . . . 178 . 50 . . . 123 .
Rohöl Destil. Motorpetroleum	0,8444 0,8450	83,8 84,9	12,06 12,3	3,1 1,7	1,0 1,1	10376 10508	0,7 0	0% . . . 166° C 60 . . . 217° C 10 . . . 196 . 70 . . . 222 . 20 . . . 200 . 80 . . . 229 . 30 . . . 205 . 90 . . . 238 . 40 . . . 209 . 95 . . . 247 . 50 . . . 213 .
Rohöl-Destil. Rektifikationsrückstand	0,8773 0,9120	83,6 84,1	11,6 11,3	3,8 4,6	1,0 —	10252 10166	10,0 —	
Rohöl aus der Drehretorte „Gold-Fields“	0,9400	82,9	10,6	5,8	0,7	9750	23	
Rohöl von der A/G „Kiviöli“	0,9455	83,6	10,6	5,2	0,55	9830	23	
Rohöl von Pintschretorten	0,9980	83,0	9,7	6,4	0,9	9455	30	
Vakuumfrakt. des Rohöls bei 15° C	1,0299	—	—	—	—	9552	—	
Krackrückst. Estorbitumen	1,0841 1,0736 1,0699 1,1057	84,6 — — —	6,4 — — —	6,95 — — —	— — — —	9246 9277 9224 9192	— — — —	} Bitumen mit einem Erweichungspunkt von 21° C nach Kraemer-Sarnov.

dieselbe kann aus der unten angeführten Tabelle genommen oder nach folgender empirischer Formel berechnet werden:

$$\% H = 24 - 14,3d$$

Die Grundlage zu dieser Formel bildet folgende graphische Darstellung (Abb. 37), auf der die spez. Gewichte der Brennschieferprodukte und ihr Wasserstoffgehalt eingetragen sind.



% des Wasserstoffes →

Abb. 37. Verhältnis zwischen dem spez. Gewicht und dem Wasserstoffgehalt des Öls.

Beim Vergleich der obigen empirischen Gleichung für den Wasserstoffgehalt mit der Formel von Cragoe für Erdölprodukte

$$\% H = 26 - 15d$$

ersieht man leicht, dass die Brennschieferöle bei gleichem spez. Gewicht mit den Erdölprodukten ungefähr um 1% weniger Wasserstoff enthalten.

Die Verbrennungswärmen der Brennschieferprodukte kann man in folgender Tabelle zusammenfassen:

Brennschieferprodukt	spez. Gewicht	Verbrennungswärme	Wasserstoff %	Heizwert
Motorbenzin . . .	0,76—0,74	10900—11100	13,3—13,9	10180—10350
Schwerbenzin . . .	0,82—0,81	10500—10700	12,2—12,5	9850—10030
Motorpetroleum . .	0,87—0,85	10300—10500	11,5—11,9	9690—9860
Rehöl . . . . .	0,85	10350—10450	11,7—11,9	9720—9810
• . . . .	0,90	10050—10150	11,1—11,3	9450—9540
• . . . .	0,95	9750—9850	10,4—10,6	9190—9280
• . . . .	1,00	9400—9500	9,7—9,9	8880—8970
• . . . .	1,05	9150—9250	9,0—9,2	8670—8750

Näheres findet sich im Artikel „Beziehungen zwischen den spez. Gewichten, den Wasserstoffgehalten und den Verbrennungswärmen in flüssigen Brennstoffen“ (in estnischer Sprache)

K. Luts. Tehnika Ajakiri. 1931. 1932.

### Molekulargewichte der Brennschieferöle.

Für äusserst exakte Untersuchungen wird das betreffende Molekulargewicht des Oles selbstverständlich jedesmal experimentell festgestellt. Für viele technische Untersuchungen genügt jedoch schon eine geringere Genauigkeit. Für solche Fälle können die Molekulargewichte aus der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$M = \frac{T^2}{1580}$$

Diese Gleichung bezieht sich auf phenolfreie Öle. Ihrer Aufstellung liegen folgende experimentelle Werte zugrunde:

	d 20°/4°	Destillation nach Engler		Molekulargewicht	$\frac{T^2}{M}$
Leichtbenzin . . . . .	0,7129	0% — 34° C	60% — 106°	84	1615
		10 . 58	70 . 117		
		20 . 68	80 . 129		
		30 . 76	90 . 149		
		40 . 84	95 . 185		
		50 . 96			
Autobenzin . . . . .	0,7540	0% — 47° C	60% — 133°	101	1595
		10 . 62	70 . 141		
		20 . 96	80 . 150		
		30 . 108	90 . 162		
		40 . 116	95 . 173		
		50 . 126			
Schwerbenzin . . . . .	0,8015	0% — 132° C	60% — 165°	119	1575
		10 . 142	70 . 170		
		20 . 147	80 . 176		
		30 . 151	90 . 185		
		40 . 156	95 . 193		
		50 . 160			
Motorpetroleum . . . . .	0,8450	0% — 186° C	60% — 217°	145	1620
		10 . 196	70 . 222		
		20 . 200	80 . 229		
		30 . 205	90 . 238		
		40 . 209	95 . 247		
		50 . 213			
Diesel-Treiböl . . . . .	0,8860	0% — 243° C	60% — 267°	187	1540
		10 . 252	70 . 270		
		20 . 255	80 . 277		
		30 . 258	90 . 288		
		40 . 261	95 . 297		
		50 . 264			

Alle Molekulargewichtsbestimmungen der Tabelle sind in Benzol bei drei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt und auf Konzentration 0% extrapoliert. Es ist ersichtlich, dass das

Verhältnis  $\frac{T'}{M}$  im Mittel gleich 1580 ist und somit auch das

Molekulargewicht eines Oles  $M = \frac{T'}{1580}$  ist.  $T'$  bedeutet hier

die absolute Temperatur, bei welcher 50% Volumprozent des Oles im Englerschen Kolben übergehen. Die Genauigkeit der Auswertung nach dieser Gleichung ist gleich  $\pm 2,5\%$ .

### Die Neutralisation der Ole.

Das Brennschieferöl kann bei seinem Phenolgehalt von 30—35% nicht absolut neutral genannt werden. Man kann jedoch immer eine Neutralität in bezug auf Methylorange erreichen, d. h. die Mineralsäuren entfernen. Der Träger der von Mineralsäuren stammenden Azidität ist das in dem Öl gelöste Wasser. Somit schwächt schon ein gründliches Waschen des Oles mit frischem Wasser und sorgfältiges Abtrennen desselben die Azidität erheblich. Die weitere Neutralisation muss mit einer möglichst schwachen Lösung von Alkali vorgenommen werden, um dem Öl die Phenole nicht zu entziehen. Das Waschwasser wird von dem Öl durch längeres Stehenlassen und Erwärmen getrennt. Ole mit der Viskosität 5—7° E<sub>50</sub> müssen bis zu 50—60° C erwärmt und 24—48 Stunden ruhig stehen gelassen werden, dann sinkt der Wassergehalt unter 1%. Bei dünnflüssigeren Olen und solchen mit geringerem spez. Gewicht geht die Wasserabtrennung leichter vor sich.

### Das Rohöl der Pintsch'schen Retorten.

Von den technischen Olen ist das Öl des Staatlichen Betriebes (System Pintsch) am meisten erforscht. Nach unseren Bestimmungen weisen die Eigenschaften der Ole aus diesen Öfen nur sehr unbedeutende Schwankungen auf. Es seien zwei Elementaranalysen angeführt, welche mit einem Zwischenraum von einem Jahre gemacht wurden:

	%	%
C . . . .	82,98	83,17
H . . . .	9,66	9,74
S . . . .	0,89	0,92
Cl . . . .	0,21	0,08
O + N . .	6,36	6,09

Das spez. Gewicht eines solchen Oles beträgt gegen  $1,0_{20}^{\circ}$ . Wenn das Öl leichter wird, z. B. vom Leiten durch Benzinwäscher, so ändert sich natürlich sein spez. Gewicht und seine Zusammensetzung. Die Viskosität des erstgenannten Oles schwankt zwischen  $6^{\circ}$  und  $8^{\circ}$  E<sub>50</sub>. Seine spez. Wärme ist 0,5. Der Ausdehnungskoeffizient zwischen  $15^{\circ}$ — $40^{\circ}$  beträgt 0,00072. Die Jodzahl ist 131. Das Molekulargewicht in Benzol ist gleich 270. Paraffin enthält es 0,2%. Die Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure beträgt bis zu 95 Volumprozent. Die Verbrennungswärme in der Bombe beträgt 9450—9500 cal. Es ist zusammengesetzt aus:

	%
Basen . . . .	0,2
Phenolen . . . .	22,5
neutralen Teilen . . . .	76,0
Säuren . . . .	1,5
	100,2

Es muss hier erwähnt werden, dass vom Jahre 1932 an das Rohöl des staatlichen Betriebes nach Einführung der Gaswäsche ein spez. Gewicht von 0,97—0,98 bei  $20^{\circ}$  C besitzt.

### Die Basen.

Nach Kogerman<sup>1)</sup> stellen die Basen des Rohöls eine rötliche Flüssigkeit mit chinolinartigem Geruch vor, deren spez. Gewicht 0,97 und  $n_{19} = 1,539$  ist. Die elementare Zusammensetzung ist folgende:

	%
C . . . . .	81,53
H . . . . .	9,59
N . . . . .	8,59

<sup>1)</sup> P. Kogerman. On the Chemistry of the Estonian Oil Shale „Kubernite“. Tartu, 1931.

Die Menge der Basen verringert sich beim Übergang zu den höheren Fraktionen des Rohöls allmählich. Die Basen gehören zu den Reihen des Pyridins und Chinolins.

### Die Säuren.

Kogerman<sup>1)</sup> hat die Ölfraktion bis 200° bei 90 mm erforscht, ebenso auch die Fraktion 175°—225° bei 40 mm. Für die erste Fraktion fand er:

spez. Gewicht... 0,964; Molekulargewicht..... 131.

Die Säuren gehören zur Fettreihe. Die kleinste Anzahl von Kohlenstoffatomen beträgt in ihnen 5. Ein Teil von ihnen hat wahrscheinlich die Form von Anhydriden. Die elementäre Zusammensetzung schwankt zwischen folgenden Werten:

C . . . . . 60—70%

H . . . . . 9,7—10,4%.

Die Jodzahlen sind — 40—60. In der Fraktion 175—225°/40 mm wurde gefunden, dass die Säuren im Mittel einbasisch sind, dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt.

Die Trennung der Säuren ergab folgendes:

Fractionen bei 120 mm	Spez. Gew. bei 17° C	Refrakt. Index.	Säurezahl.	Jodzahl.	Mittlere empirische Formel	Basizität
200—210°	0,9667	1,4637	352,9	59,2	C <sub>9,9</sub> H <sub>17,9</sub> O <sub>2</sub>	1,02
210—220°	0,9809	1,4749	333,0	65,5	C <sub>10,5</sub> H <sub>19,7</sub> O <sub>2</sub>	1,01
220—230°	1,0030	1,4886	304,5	68,4	C <sub>10,6</sub> H <sub>20,5</sub> O <sub>2</sub>	. .
230—240°	1,0193	1,5051	294,6	72,2	C <sub>11,3</sub> H <sub>21,8</sub> O <sub>2</sub>	0,97
240—250°	1,0304	1,5165	273,2	81,3	C <sub>12,5</sub> H <sub>22,8</sub> O <sub>2</sub>	1,03
250—260°	1,0446	1,5261	250,3	105,7	C <sub>12,7</sub> H <sub>23,5</sub> O <sub>2</sub>	0,96

### Chlor.

Chlor findet sich in kleinen Mengen in allen Fraktionen des Rohöls. Die gefundenen Werte sind:

im Rohöl . . . . . 0,08—0,21%

„ Rohbenzin . . . . . 0,07%

„ raffinierten Benzin vom Betriebe des schwedischen Konsortiums 0,04%

In der Fraktion mit spez. Gewicht 0,908 . . . 0,15%

„ „ „ „ „ 0,951 . . . 0,21%

„ „ „ „ „ 1,022 . . . 0,18%

<sup>1)</sup> Ebenda.

Infolge des geringen Chlorgehaltes ist die Genauigkeit der Bestimmungen gering. Bei der Bestimmung des Chlors im Benzin wurden von uns zur Erhaltung sicherer Werte gegen 2 g Benzin verbrannt. Die Bestimmungen wurden nach Dennstedt ausgeführt.

### Schwefel.

Die Schwefelmenge ist in den Brennschieferölen im allgemeinen nicht hoch. In Abhängigkeit vom spez. Gewicht der Öle schwankt sie zwischen 0,5 und 1,0%. Einem grösseren spezifischen Gewicht entspricht eine grössere Menge Schwefel. Wenn man diese Menge mit den im organischen Teil des Brennschiefers enthaltenen 1,5–2,5% vergleicht, so ist augenfällig, dass ein bedeutender Teil des Schwefels in den Koks und das Gas übergegangen sein muss (siehe Seite 68).

Die Verteilung des Schwefels in den Fraktionen des Rohöles hat Prof. Wittlich<sup>1)</sup> bestimmt:

Fraktionen:	Spez. Gewicht.	% Schwefel.
bis 175° C	0,7557	1,26
175–200°	0,8438	1,11
200–225°	0,8808	1,08
225–250°	0,9224	0,97
250–275°	0,9509	0,80
275–300°	0,9589	0,74
300–325°	0,9589	0,78
325–350°	0,9904	0,78

Nach unseren Bestimmungen verteilt sich der Schwefel in den leichten Fraktionen derart, dass seine Menge in den ersten Fraktionen gering ist, allmählich ansteigt, sein Maximum zwischen 140–160° erreicht, um später wieder leicht abzunehmen.

Über die Verteilung des Schwefels in Brennschiefeln und Brennschieferbenzinen berichtet J. Hissin (Я. Хисин. „Сера в сланцах и сланцевых бензинах“. „Горючие Сланцы“. 1933. № 10).

<sup>1)</sup> M. Wittlich. „Einiges über den Schwefel im Kukerzit und dessen Verschmelzungsprodukten.“ Acta et commentationes Univ. Dorpatensis, 1925.

## Der Stickstoff im Rohöl<sup>1)</sup>.

Nach der Bestimmung Wittlichs<sup>2)</sup> enthält das Rohöl 0,25% Stickstoff, nach H. Raud<sup>3)</sup> ebenfalls 0,25%.

Analyse von Wittlich.		Analyse von Raud.	
Spez. Gewicht d. Oles 0,999—1,009		0,976.	
	%		%
C . . . . .	81,25		82,27
H . . . . .	10,25		10,44
N . . . . .	0,25		0,25
O . . . . .	7,50		6,19
S . . . . .	0,75		0,85

## Metallorganische Verbindungen.

In den Destillaten des Rohöls sind metallorganische Verbindungen in gelöster Form vorhanden, welche durchs Filter gehen, aber beim Verbrennen im Motor einen gewissen Anflug verursachen. Sie sind nicht näher erforscht. Wir haben in ihnen jedenfalls Eisen gefunden.

## Die Jodzahlen.

Im Vergleich mit den Braunkohlenölen und noch mehr mit den Erdölprodukten besitzen die Brennschieferöle hohe Jodzahlen.

		Jodzahl:
Rohöl mit spez. Gewicht . . . . .	0,99—1,0	131
Fraktion „ „ . . . . .	0,908	114,2
„ „ „ „ . . . . .	0,951	131,2
„ „ „ „ . . . . .	1,002	111,3
„ „ „ „ . . . . .	1,022	120,4
Braunkohlenöle nach Graefe:		
		Jodzahl:
Solaröl . . . . .		85
Gasöl . . . . .		69
Paraffinöl . . . . .		60

<sup>1)</sup> Über den Stickstoff in Brennschiefern und ihren Öle berichtet H. Kucera, *Asor s crapan s crapan s crapan*. *Z. „Горное Счастье“* 1933, № 2.

<sup>2)</sup> H. Wittlich, „Beitrag zur Untersuchung des Oles aus estl. Schiefer.“ *Acta et comm. Univ. Dory. A. VI* 1924.

<sup>3)</sup> H. Raud, „Über das estl. Schieferöl.“ *„Braunkohle“* 1937 und *„Braunkohle“* 1939.

**Kaukasisches Naphtha nach Haritschkow:**

Spez. Gewicht		Jodzahl:
0,889		12,8
0,916		13,9
0,937		14,0

Für das Brennschieferbenzin mit spez. Gewicht 0,7129 20°/15°, Molekulargewicht 84 und von der elementaren Zusammensetzung C 85,3%, H 14,26% erhält man als mittlere empirische Formel



woraus ersichtlich ist, dass seine mittlere Zusammensetzung den Olefinen entspricht und daher eine grosse Jodaufnahme stattfinden muss. Von uns sind in der Tat grosse Jodzahlen, 130—140 für die raffinierten und rektifizierten Benzine gefunden worden.

Über die Bestimmung und Bedeutung der Jodzahlen für die Erdölprodukte siehe: Hans Pöll, Petroleum 1931, 817. Nach seinen Untersuchungen ist bei den natürlichen Naphthas die Anlagerung von Jod an die Doppelbindungen gleich Null, und die scheinbar hohen Jodzahlen zeigen nur einen Jodverbrauch für Substitution an.

Zum Schluss dürfte es von Interesse sein, zu erwähnen, dass Brennschieferöle in Äteton löslich sind, während doch die Erdölprodukte bei gewöhnlicher Temperatur in ihm wenig löslich oder ganz unlöslich sind.

### Zyklische Kohlenwasserstoffe im Brennschieferöl.

Gwosdew und Nagornow haben im Rohöl der Weimarnschen Schiefer zyklische Kohlenwasserstoffe mit 7—10 Kohlenstoffatomen, ferner den Hexaterpenen nahestehende Kohlenwasserstoffe und zuletzt offene Ketten mit 9—10 Kohlenstoffatomen und Diolefincharakter gefunden <sup>1)</sup>.

### Der Einfluss flüssiger schwefliger Säure auf die Öle.

Edeleanu hat eine Methode der Raffination von Erdölprodukten durch Lösen der aromatischen Verbindungen und der Naphtene in flüssigem Schwefeldioxyd ausgearbeitet. Um die Möglichkeit einer ähnlichen Reinigung bei den Brennschiefer-

<sup>1)</sup> Sammlung. „Горюче сырье и ее переработка.“ 1932, 263.

ölen zu prüfen wurden Versuche mit den Fraktionen unseres Rohöls und Benzins aus dem Rohöl von den Tunnelöfen unternommen. Die zu untersuchenden Öle wurden bis zu  $-15-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit ungefähr 70% flüssiger schwefliger Säure verdünnt. Dann wurde das Gemisch 4-5 Minuten im Scheidetrichter geschüttelt. Das Rohöl trennte sich überhaupt nicht in Schichten.

Es lösten sich von raffiniertem Benzin . . . . .	100%
„ „ „ „ Rohbenzin . . . . .	90%
„ „ „ „ Destillat von spez. Gewicht 0,85 . . . . .	53%
„ „ „ „ Schmierölfraction . . . . .	40-50%

Nach vorsichtigem Eindampfen wurden die erhaltenen Produkte gewaschen und analysiert. Wie aus der folgenden Tabelle (Seite 183) ersichtlich ist, hat die schweflige Säure nicht alle ungesättigten Verbindungen auszuziehen vermocht, da nach der Jodzahl zu urteilen ihrer noch genug vorhanden waren. Die Säure hatte, nach dem vergrösserten Molekulargewicht zu urteilen, eine Polymerisation der Öle hervorgerufen.

Die gewaschenen Öle haben einen grösseren Wasserstoffgehalt. Aus den Elementaranalysen folgt, dass die Schmieröle viel neutrale sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten, welche keine Phenole sind. So zeigten die Analysen:

Im durch schweflige Säure ausgelaugten Extrakt:	Im Extrakt ohne Phenole:	In den Phenolen:
%	%	%
C . . . 82,96	C . . . 85,17	C . . . 79,49
H . . . 9,44	H . . . 9,87	H . . . 8,65
S + O . 7,60	S + O . 4,96	S + O . 11,86

Im Extrakt waren 12% Phenole enthalten. Das zeigt, dass nur 21% des allgemeinen Sauerstoffes an die Phenole gebunden waren, 79% dagegen an die neutralen Verbindungen.

Die Forschung hat deutlich gezeigt, dass das Waschen mit schwefliger Säure bei den Brennschieferölen nicht anwendbar ist, da bei den genannten Temperaturbedingungen die Brennschieferprodukte fast vollständig in ihr löslich sind.

Die geringere Löslichkeit der hohen Fraktionen erklärt sich dadurch, dass die kritische Temperatur der Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in flüssiger schwefliger Säure mit der Vergrös-

Untersuchter Stoff	Eigenschaften	des Ausgangs- stoffes	d. Wasch- rückstandes	d. Extraktes
Rohbenzin his 180° C.	Phenole und Säuren	1,03 %	0,00 %	0,53 %
	Jodzahl	141	102	145
	Molekular- gewicht	113	—	116
	Elementar- analyse	C . . . 83,24 % H . . . 12,58 % S . . . 1,54 % O . . . 2,64 % C: H = 6,02	84,95 % 14,82 % — 0,23 % C: H = 5,73	84,19 % 12,65 % — 3,16 % C: H = 6,65
	Sättigungs- grad	$C_n H_{2n-2}$	$C_n H_{2n+1}$	$C_n H_{2n-2}$
Geruch	schlecht	gut	schlecht	
Farbe	bräunlichrot	farblos	bräunlichrot	
Destillat des Rohöles bis 320° C	Phenole und Säuren	13,7 %	0,0 %	9,2 %
	Jodzahl.	114	97,5	120
	Molekularge- wicht in Benzol	169	193	166
	Elementar- analyse:	C . . . 83,43 % H . . . 11,59 % S . . . 1,06 % O . . . 3,92 % C: H = 7,21	85,19 % 13,75 % — 1,06 % C: H = 6,19	82,46 % 10,68 % — 6,86 % C: H = 7,73
	Sättigungs- grad	$C_n H_{2n-2}$	$C_n H_{2n-1}$	$C_n H_{2n-2}$
Geruch	schlecht	fast geruchlos	schlecht	
Farbe	dunkelbraun	hellgelb	dunkelbraun	
Schmierölfrak- tion 6,3° E <sub>20</sub>	Phenole und Säuren	18,1 %	0,4 %	13,2 %
	Jodzahl	—	69,2	86,7
	Molekularge- wicht in Benzol	222	268	236
	Elementar- analyse:	C . . . 84,02 % H . . . 10,61 % S . . . 0,91 % O . . . 5,37 % C: H = 7,92	85,82 % 12,19 % 0,91 % 1,08 % C: H = 7,05	82,96 % 9,44 % — 7,60 % C: H = 8,79
	Sättigungs- grad	$C_n H_{2n-2}$	$C_n H_{2n-4}$	$C_n H_{2n-10}$
Geruch	schlecht	geruchlos	kaum merk- lich	
Farbe	dunkelbraun	hellbraun	sehr dunkel	

Untersuchter Stoff	Eigenschaften	des Ausgangs- stoffes	d. Wasch- rückstandes	d. Extraktes
Schmierfraktion 200—320° C bei 10 mm Hg.	Phenole und Säuren	29,5 %	0,3 %	36,5 %
	Jodzahl	—	88,7	104
	Molekulargewicht in Benzol	298	369	334
	Elementaranalyse:	C . . 83,84 % H . . 9,66 % S+O . 6,30 %	84,66 % 11,9 % 4,25 %	83,45 % 9,15 % 4,40 %
	Sättigungsgrad	$C_n H_{2n-12}$	$C_n H_{2n-11}$	$C_n H_{2n-10}$

serung des Molekulargewichtes wächst und für Schmieröle höher als Zimmertemperatur ist. Bei noch höherer Temperatur würden auch die hohen Fraktionen sich vollkommen lösen. (Siehe hierüber die Arbeit W. Seyer and E. Todd. Critical Solution Temperatures of System of  $SO_2$  and N-Paraffins. Ind. Eng. Chemistry, 1931, 825.)

### Von der Eignung der Brennschieferöle für motorische Zwecke.

Alle vorhandenen Motore, mit den Benzinmotoren beginnend und bis zu den heutigen Dieselmotoren, sind für die Verwendung von Erdölprodukten gebaut und dem angepasst. In allen diesen Motoren können aber auch Brennschieferprodukte gebraucht werden, ohne dass dazu ein grundlegender Umbau erforderlich wäre. Nur insofern erweist sich die Konstruktion dieser Motore für einen solchen Zweck ungeeignet, als der Verbrauch an Brennschieferprodukten den an Erdölprodukten übersteigt und Nebenerscheinungen zuungunsten des Brennschieferöls auftreten, wie z. B. ein erschwerter Start, ein harter Gang der Maschine oder vermehrte Koksabscheidung. Alle diese Erscheinungen haben ihren Grund lediglich darin, dass die Motore nicht auf den neuen Betriebsstoff eingestellt sind. Nun sind wir aber imstande den charakteristischen Besonderheiten der Brennschieferprodukte entsprechend in den Motoren kleine Umstellungen vorzunehmen, welche die unerwünschten Haupt- und Nebenerscheinungen zu beseitigen vermögen. Die Motore erhalten einen weichen Gang, die Koksabildung sinkt auf das

normale Mass herab und der Verbrauch an Brennschieferprodukten übersteigt nicht mehr den Verbrauch an entsprechenden Erdölprodukten, sondern ist oft sogar ein geringerer. Bei den Benzinmotoren lässt sich das leicht durch Ausnutzung der hohen Antidetonationseigenschaft des Brennschieferbenzins erreichen. Bei den Diesel- und Halbdieselmotoren basieren die Massnahmen zur Erhöhung des thermischen Koeffizienten der Ausnutzung von Ölprodukten auf der Kenntnis einiger Besonderheiten der Brennschieferöle. Die grundlegendste von diesen ist die erschwerte Zündung und Verbrennung im Vergleich mit den Erdölprodukten. Diese Erscheinung hängt zweifellos mit dem ungesättigten Charakter und dem geringen Wasserstoffgehalt der Brennschieferöle zusammen. Während bei Erdölbenzin und Petroleum direkter Destillation die empirische Formel  $C_n H_{2n+2}$  lautet, ist sie beim Brennschieferbenzin beinahe  $C_n H_{2n}$  gleich und beim Petroleum  $C_n H_{2n-2}$ . Das Verhältnis C : H beträgt für die Erdölbenzine und Petroleum im Mittel 5,6 : 1 und 6,5 : 1, während diese Verhältnisse bei den Brennschieferprodukten entsprechend 6,4 : 1 und 7 : 1 ausmachen. In den höher siedenden Fraktionen der Brennschieferöle gestaltet sich dieses Verhältnis schon bis zu 8,6 : 1. Es ist schon längst bekannt, dass die Öle in den Motoren um so schwerer verbrennen, je höher der Wert für das Verhältnis C : H ist. Daher entzünden sich die Öle des Steinkohlenteeres, bei denen das Verhältnis C : H den Wert 10 : 1 erreicht, nur mit Hilfe eines Zusatzes an Paraffinöl. Nach Ansicht des Autors kann man diese Erscheinungen leicht mit der Annahme erklären, dass dem Prozess der Verbrennung (Oxydation) der organischen Stoffe, mag dieser Prozess auch noch so schnell verlaufen, ein Kracken des Brennmaterials vorausgeht. M. Faraday hat das Vorhandensein von Zerfallsprodukten (Krackprodukten) des Stearins in der inneren, dunklen Zone einer Kerzenflamme nachgewiesen, indem er diese Produkte mit einem Siphon ableitete und sie am unteren Ende desselben wieder entzündete.

Ein zweiter, auch schon längst bekannter Versuch erklärt diese Erscheinung weiter. Das Paraffin ist, wie bekannt, ein sehr schwer oxydiertes Produkt. Aber man braucht nur das Paraffin in einem Reagenzglas zum Sieden zu bringen, dabei die sich ausscheidenden Dämpfe mit der Flamme etwas zu überhitzen (sie werden dabei leicht gekrackt) und dann durch

Umkippen des Reagenzglases den Inhalt an die Luft zu bringen, so tritt schon ein Aufblitzen ein. Der Verbrennung geht also ein Kracken voraus. Wenn dem so ist, so ist die erschwerte Zündung der Brennschieferprodukte vollkommen erklärlich. Sie sind ja schon einst durch Kracken entstanden und kracken sich daher erst bei einer höheren Temperatur, als sie die gesättigten Erdölprodukte benötigen, weiter, oder sie brauchen dazu ein grösseres Zeitintervall (Delay). So bedarf das Brennschieferpetroleum oder Gasöl in den Halbdieselmotoren Kirschrotglut der Heizkugel, während das aus Erdölen gewonnene Gasöl schon bei fast dunklem Glühkopf arbeitet. Die Annahme dieser Voraussetzung erleichtert uns das Auffinden von Massnahmen für ein erfolgreiches Arbeiten der Motore. Die erste und einfachste Massnahme bezweckt eine Förderung des Vorwärmens, Verdampfens, Krackens und Verbrennens des Betriebsstoffes und besteht in einer Vergrösserung der Oberfläche des zu zerstäubenden Oles, d. h. in der Herbeiführung einer möglichst vollkommenen Zerstäubung. In Abhängigkeit davon, ob die Viskosität des im Motor angewandten Brennschieferöles grösser oder kleiner als die des gewöhnlichen Erdölproduktes ist, muss durch Vorwärmen des Oles oder durch Verkleinerung des Zerstäubers, oder aber durch die eine und andere Massregel zusammen eine möglichst feine Zerstäubung erreicht werden. Ferner begünstigen eine Vorwärmung der Luft, eine verfrühte Einspritzung, aber manchmal auch eine etwas schwächere Kühlung des Motormantels denselben Vorgang. Diese Massregeln erhöhen den Arbeitsdruck und verlangen daher einen dichteren Verschluss der Ringe, das heissere Regime aber kann die Anwendung eines Schmieröls mit höherer Viskosität als bisher verlangen. Somit gehen die kleinen am Motor vorzunehmenden Umstellungen und Abänderungen von dem Gedanken aus, den Prozess der Zündung und Verbrennung zu erleichtern und zu beschleunigen. Ihre Anwendungsmöglichkeit ist durch die grössere Antidetonationseigenschaft der Brennschieferöle gegeben. Im Speziellen wird bei den Benzin- und Petroleummotoren mit Kerzen der Durchmesser der Düse verkleinert, der Überschuss an Luft vergrössert und auf Frühzündung bis zu den ersten Anzeichen der Detonation eingestellt. Bei Diesel- und Halbdieselmotoren verkleinert man die Zerstäuber, wärmt das Öl vor und begünstigt auf jede Weise die Zerstäubung. Über die Wirkung von Verkleinerungen der Düsen

finden sich Hinweise im Artikel W. Giesmann. (Motor-Betriebstoffe. „Petroleum“ Nr. 49, 1932). Durch Verkleinerung des Düsendurchmessers hat „Kivioli“ eine Verminderung des Benzinverbrauches um 15—20% erreicht.

Der erstmalige Gebrauch von Brennschieferpetroleum in gewöhnlichen, nicht einregulierten Motoren zeigte eine bedeutende Koksablagerung und im Vergleich mit dem Erdölpetroleum einen Mehrverbrauch an Betriebsstoff um 20%. Die Koksablagerung war eine Folge der schlechten Zerstäubung. Durch Einstellung auf frühere Zündung, Vergrößerung des Luftüberschusses und durch ein gewisses Vorwärmen der Luft, indem man letztere dem Auspuffrohre entlang laufen liess, erreichte man vorzügliche Resultate. Die Koksabildung verschwand, die Leistungsfähigkeit der Maschine wuchs und der Verbrauch an Betriebsstoff pro Pferdekraft sank sogar unter den des Erdölpetroleum. Dabei ist nicht zu vergessen, das die Verbrennungswärme des Erdölpetroleum 11000 cal beträgt, während sie beim Brennschiefermotorpetroleum gleich 10500 ist. Auf diese Weise arbeitet das Brennschieferpetroleum dank der höheren Kompression jetzt mit einem besseren thermischen Effekt. Die Kompressionssteigerung wird beim Erdölpetroleum durch die sofort eintretende Detonation verhindert.

Zum Schluss bringen wir eine Übersicht über die Zusammenstellung und wichtigsten Eigenschaften der Schiefertreib- und Heizöle (Seite 188—189).

### *Literatur.*

- H. v. Winkler und L. Rubenberg. Zur Kenntnis der Leichtöle aus Kuckersait. Beiträge z. Kunde Estlands. Bd. XI 1925. Heft 3.  
 A. Puksov. Põlevkivi bensiniist. Auto. 1928, № 5.  
 K. Luta. Eesti põlevkivi bensin. Auto. 1928, № 7.  
 К. Лутс. Наблюдения воздуха — условие успешного использования сланцевого бензина. Горючие Сланцы, 1933, № 1.  
 P. Jakobson. Motorneid kvaliteetid vedelike slanevõõde tootmisel. Гор. Сланцы. 1932, № 3.  
 В. Гиттис. Прижигание сланцевых смол в двигателях внутреннего сгорания. Гор. Сланцы, 1932, № 2.  
 Я. Хиспи. На ту-же тему. Гор. Сланцы. 1932, № 3.  
 S. Uusna. „Estolin“ bensin automootori kütteinena. Tehn. Ajakiri 1932, № 8.  
 H. Normann. Kodumaa bensin kaitsevõks. Tehn. Ajakiri. 1933, № 10—11.  
 V. Post. Eesti põlevkivi bensiniiga toimitud mõningate katsete tulemusel. „Sõdur“, 1932, № 50—52.

## Zusammensetzung und wichtigste Eigen-

	Autobenzin	Motorpetroleum
Spez. Gewicht bei 20° C . . . . .	0,74—0,75	0,80
% C . . . . .	84,8—85,6	84,9
„ H . . . . .	13,4—13,9	12,9
„ S . . . . .	0,5—0,75	1,2
„ O . . . . .	0,4—0,9	1,7
C:H . . . . .	6,25 : 1	6,9 : 1
Empirische Formel . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O
Mittleres Molekulargewicht . . . . .	102	145
Destillation nach Engler . . . . .	Siedebeginn 52° C 25% übergehend bei 95—100° 50% übergehend bei 116—120° 95% übergehend bei 160—175°	Siedebeginn 185° C 25% bei 205° 50% bei 215° 95% bei 260°
Ausdehnungskoeffizient zwischen 15—20° . . . . .	0,00118	0,00090
Spez. Wärme zwischen 15—20° . . . . .	0,55	0,50
Verdampfungswärme nach Trouton $\frac{H \cdot 1}{T} = 22 \text{ cal/g}$	85	74
Verbrennungswärme cal/g Unterer Heizwert cal/g . . . . .	11070—11150 10365—10425	10508 9960
Luftbedarf für 1 kg in kg . . . . .	14,3	14,0
„ „ in cbm . . . . .	11,2	10,8
In Verbrennungsgasen . . . . .		
% CO <sub>2</sub> . . . . .	13,4	13,8
„ H <sub>2</sub> O Dampf . . . . .	12,4	12,0
„ N <sub>2</sub> . . . . .	74,0	74,2
„ SO <sub>2</sub> . . . . .	0,1	0,1
% CO <sub>2</sub> in trockenen Ver- brennungsgasen . . . . .	15,3	15,7
Absolute (dynam.) Viskosität	Bei 20° C—0,0048	Bei 20°—0,0163 „ 50°—0,0102 > 40° C
Flammpunkt . . . . .	—	—
Viskosität in Englergrad . . . . .	—	—
Wassergehalt . . . . .	—	—

**schaften der Schiefertreib- und Heizöle.**

<b>Motortreiböl</b> (Motorsphtha)	<b>Dieseltreiböl</b>	<b>Heizöl</b>
0,86	0,90	0,99—1,0
84,5	84,1	83,0
11,6	11,3	9,7
1,0	1,0	0,9
2,9	3,8	6,4
		8,6 : 1
$C_{11}H_{20}O$	$C_{11}H_{20}O_{0,5}$	$C_{11}H_{20}O_{1,2}$
178	195	300
Siedebeginn 185° C	Siedebeginn 250° C	Siedebeginn 185° C
50% bei 255°	25% bei 265°	25% bei 300°
95% bei 310°	50% bei 280°	50% bei 360°
	95% bei 320°	—
0,00085	0,00078	0,00072
0,53	0,55	0,53
66	62	—
10300	10200	9460
9690	9600	8950
13,6	13,3	12,4
10,5	10,3	9,6
14,1	14,3	15,0
11,7	11,5	10,4
74,0	74,0	74,6
0,1	0,1	0,1
16,0	16,2	16,7
Bei 20°—0,030	Bei 20°—0,0427	Bei 40°—0,522
„ 50°—0,016	„ 50°—0,0209	„ 60°—0,181
> 60° C	> 60° C	„ 80°—0,088
—	1,3—1,4° Ess	> 70° C
		Bei 30°—15—25° E
		„ 50°—4—7° E
		„ 70°—2—3° E
Sparen	Sparen	Unter 1%

**F. Mehmel.** Pölvkivi õlikütte aurukateldelo. Tehn. Ajakiri, 1932, № 10/11.

**M. Nõu.** Bensiinalkoholi segude plahvatusemootori jõuainena. Tehn. Ajak., 1933, № 1/2.

— Piirituse juuresegamine pölvkivi bensiinile. Tehn. Ajak., 1932, № 12.

**J. Hüsse.** Piirituse ja bensiini segu kui automootorite kvaliteet jõuainena. Tehn. Ajak., 1932, № 8.

**K. Luta.** Piirituse juuresegamine pölvkivi bensiinile. Tehn. Ajak., 1932, № 9.

— Veel mõni sõna p-kivi bensiini ja bensiinalkoholi segu tarvitamisest. Tehn. Ajak., 1933, № 1/2.

**E. Maitenok.** Bensiini-piirituse segude kulust mootori kütmisel. Tehn. Ajakiri, 1932, № 1.

— Õlikivi bensiin ja tema piirituse segu automootori kütteinena. Tehn. Ajakiri, 1931, № 2 und № 5.

**S. Uusna.** Pölvkivikõli küttest keskõlita seadetes. Tehn. Ajak., 1934, 3/4, 7.

### **Brennschieferbenzine.**

Aus der Tabelle der Elementaranalysen und kalorimetrischen Werte ersieht man, dass die Brennschieferbenzine sich von den Erdölbenzinen durch einen kleineren Wasserstoffgehalt und ein grösseres spezifisches Gewicht unterscheiden, untereinander aber ähnlich sind.

#### **Das spezifische Gewicht.**

Die spez. Gewichte der Brennschieferbenzine betragen gegenwärtig in allen drei Betrieben Estlands für gewöhnliches Autobenzin 0,74—0,75 bei 20° C und für Aviobenzine 0,72. Diese Werte übersteigen merklich das spez. Gewicht des Shell'schen Erdölbenzins, welches gleich 0,725/20° C ist. Die Erhöhung des spez. Gewichtes der Brennschieferbenzine bildet keinesfalls das Ziel der Industrie, sondern ist nur die Folge einer anderen Natur des Benzins. Der Siedebeginn der Brennschieferbenzine liegt bei 50—52° C, sie versieden bei 175—180° C und enthalten 25—30% bis 100° übergehende Teile.

Bei sehr einfacher Raffination mit Schwefelsäure und Alkali geben sie fertige Produkte von einwandfreier Farbe, die sich monatelang hält. Sie besitzen alle einen charakteristischen Geruch, der etwas an Zwiebel erinnert. Gewöhnlich nimmt man an, dass dieser Geruch von den Schwefelverbindungen herrühre. Das ist jedoch nicht ganz richtig, denn bei 1,2% und 0,2% Schwefelgehalt ist ein Unterschied im Geruch schwer zu bemerken. Dagegen haben doch auch reine ungesättigte Kohlenwasserstoffe einen scharfen Zwiebelgeruch. Wir wollen nur drei von ihnen erwähnen, die im Benzin anwesend sein können. Das sind

**Methylcyclopenten und ferner di- und tetrahydrierte Benzole.**  
Die Anreicherung von Harzstoffen verschlechtert den Geruch des Brennschieferbenzins.

Von den im Brennschieferbenzin vorhandenen Kohlenwasserstoffgruppen sind die Paraffin- und Naphten-Reihen von Kopwille<sup>1)</sup> und die aromatische Reihe von H. Raud<sup>2)</sup> nachgewiesen worden.

Benzol wurde von J. Kranig<sup>3)</sup> spektrographisch im Benzin nachgewiesen, ebenso auch Thiophen.

### Die Wasserlöslichkeit im Brennschieferbenzin.

Die Wasserlöslichkeit wurde nach der Methode des Trübungspunktes bestimmt. Sie ist bedeutend grösser, als diejenige im Erdölbenzin. So wurde von uns gefunden:

Benzin Shell:		Brennschieferbenzin des Betriebes Sillamäe	
d . . .	0,69	d . . . . .	0,76
Temperatur	Wasserlöslichkeit	Wasserlöslichkeit	
15° C . . . . .	0,016%	0,060%	
21° C . . . . .	0,020 „	— „	
24° C . . . . .	— „	0,065 „	
28° C . . . . .	0,030 „	0,070 „	
32° C . . . . .	— „	0,082 „	

Nach Tarasenko (Zentrbl. 1166, 1931, II) ist die Wasserlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen bei 20° C folgende:

In Benzol . . . . .	0,053%
„ Toluol . . . . .	0,035 „
„ Xylol . . . . .	0,023 „
„ Cyclohexan . . . . .	0,010 „
„ Grossnyschem Benzin	0,008 „

### Einige Eigenschaften des Brennschieferbenzins.

#### Wirkung des Kaliumpermanganats.

Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung ( $H_2SO_4$ ) fast momentan durch Schütteln mit Brennschieferbenzin entfärbt.

<sup>1)</sup> J. Kopwille. Beitrag zur Untera. d. estl. Schieferöle. Dissert. 1927.

<sup>2)</sup> H. Raud. Über das estl. Schieferöl. Braunkohle, 1929.

<sup>3)</sup> J. Kranig. Sur l'étude spectrophotométrique des essences des huiles et des phénols provenant du schiste bitumineux de l'Esthonie. 1932.

Man verbraucht von ihm sehr viel, um bis zu einer bleibenden Färbung zu gelangen. Diese Eigenschaft dient zur Erkennung des Brennschieferbenzins.

Die qualitative Bestimmung des reinen Brennschieferbenzins wird folgendermassen ausgeführt. In eine Flasche mit Glasstopfen bringt man 50 cm<sup>3</sup> 1/10 n Kaliumpermanganatlösung, 5 cm<sup>3</sup> 80%iger Schwefelsäure und 1 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Benzins. Beim Schütteln muss die Mischung innerhalb 5—10 Minuten farblos werden.

### Addition der Halogene.

Eine Stärkelösung, die durch Jodkalium und Brom blau gefärbt ist, wird durch Schütteln mit Brennschieferbenzin entfärbt.

Die reduzierende Eigenschaft der Benzindämpfe zeigt sich auch noch an den Bleikittungen. Mennige wird in ihnen bis zu Blei reduziert. Es ist nicht unmöglich, dass diese leichte Reduktion durch die Dämpfe der Brennschieferöle zukünftig in der Metallurgie ausgenutzt werden wird.

### Der Schwefel.

Die Schwefelmenge des rohen, unraffinierten Leichtöls (Benzins) schwankt von 0,8 bis zu 1,8%. Durch die Raffination werden 0,2—0,3% Schwefel entfernt, so dass noch 0,5—1% zurückbleiben. Die verbleibende Schwefelmenge hängt von der endgültigen Siedetemperatur des Benzins ab, da sich der Schwefel nicht gleichmässig in den Fraktionen verteilt, sondern ein bestimmtes Maximum zwischen 140—160° C zeigt.

Die Schwefelmenge der leichten unraffinierten Fraktionen hängt von der Tiefe des Krackens ab, denn jedes Brennschieferbenzin ist das Produkt eines freiwilligen oder unfreiwilligen Krackprozesses. Je länger die Dämpfe des Rohöls dem Kracken — ob im Tunnelofen, Drehofen oder beim selbständigen zweitmali- gen Kracken in einer Spezialvorrichtung — unterworfen waren, um so weniger Schwefel verbleibt in den Leichtprodukten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In den Tunnelöfen, in denen das Benzin gleichzeitig mit dem Rohöl gewonnen wird, kann eine gewisse Verringerung des Schwefelgehaltes von dem mehrfachen Durchgang der Gase durch das CaCO<sub>3</sub>-haltigen mineralischen Brennschieferfall herrühren. Siehe auch das Patent K. Meier und H. Hoffman D. R. P. 535833 über die Vertheuerung des Rohöl-Schwefelgehaltes bei Destillation des Brennschiefers in Gegenwart von Kalk.

Die Schwefelverbindungen erleiden beim Kracken eine stufenweise Zersetzung und Vereinfachung der Moleküle, indem sie sich über das Petroleum, das schwere und leichte Benzin hinaus bis zum austretenden Gas abbauen, in welchem letzterem sie meist die Form von Schwefelwasserstoff annehmen.

Somit kann der Schwefelgehalt der Rohfraktionen zwischen 0,8 bis 1,4% schwanken, und zwar in Abhängigkeit von der Tiefe des Krackens und auch davon, wo der grösste Teil der Schwefelverbindungen auf dem Wege seines Abbaues bis zu Schwefelwasserstoff zurückgehalten wurde.

So wurden z. B. von uns folgende Schwefelmengen in einem Rohbenzin mit einem spez. Gewicht 0,823 und einem Schwefelgehalt von 1,14% gefunden:

Fraktionen	Spez. Gewicht bei 20° C	Schwefel %
29— 60° C . . . . .	0,6746	0,55
60— 80° C . . . . .	0,6770	0,75
80—120° C . . . . .	0,7200	1,09
120—140° C . . . . .	0,756	1,30
140—160° C . . . . .	0,784	1,53
160—180° C . . . . .	0,805	1,56
180—200° C . . . . .	0,824	1,50
Über 200° C . . . . .	0,869	1,05

In rohem Sillamäo'schem Benzin mit dem spez. Gewicht 0,760 und mit einem Schwefelgehalt von 0,78% war der Schwefel folgendermassen verteilt:

Fraktionen	Spez. Gewicht	Schwefel %
bis 100° C . . . . .	0,739	0,51
100—120° C . . . . .	0,763	0,76
120—140° C . . . . .	0,785	1,06
140—160° C . . . . .	0,804	1,44
160—170° C . . . . .	0,816	1,29

Im Benzin des Betriebes Goldfields:

Fraktionen	Schwefel %
bis 120° C . . . . .	0,36
120—130° C . . . . .	0,57
130—140° C . . . . .	0,77
140—150° C . . . . .	0,87
150—160° C . . . . .	0,93
160—170° C . . . . .	0,97
Über 170° C . . . . .	0,93

Wie man sieht, ist die Fraktion von 140—170° C am schwefelreichsten.

Welche Schwefelmenge ist im Benzin zulässig?

Wenn man die vorhandenen Normen betrachtet, die gewöhnlich direkt oder indirekt eine Kopie der amerikanischen Normen für Erdölbenzin darstellen, so zeigt es sich, dass im Benzin niemals mehr als 0,1% Schwefel enthalten sein sollte. Doch werden auch schon in Amerika Stimmen laut, die sich gegen diese Forderung erheben (Egloff — Petroleum 919. 1930. „Das Gespenst der Entschwefelung“). Ja sogar die Praxis selbst wirft die alten Normen um. Seitdem die Krackbenzine aus schwefelreichen, amerikanischen Erdölen auf dem Markt erschienen sind, zeigt der Schwefelprozent einen langsamen, aber sicheren Anstieg. In den Südstaaten der USA findet man schon bis zu 0,3% Schwefel im Benzin.

Die Versuche in Estland, wo das Benzin 0,5—1,0% Schwefel enthält, haben deutlich gezeigt, dass vom Schwefel keine Gefahr droht, falls der aktive, auf Metalle einwirkende Schwefel entfernt ist. Das estnische Brennschieferbenzin verträgt sogar bei einem Schwefelgehalt von 1,2% die Korrosionsprobe an einer Kupferplatte, während bereits 0,001% elementaren Schwefels eine Schwärzung des Kupfers unter denselben Bedingungen hervorruft. Im Benzol, das als Beimengung zum Benzin sehr geschätzt wird, findet sich unbeschadet 0,2—1,0% Schwefel (Formanek, Benzin und Benzinersatz). Joh. Szeki (Mitteil. d. Hochschule Sopron, Ungarn) behauptet auch, dass bei seinen Versuchen die Verwendung schwefelreicher Brennstoffe zu keinerlei Korrosion der Zylinder geführt habe. Ist es dann so notwendig und hat es überhaupt einen Sinn bei der Raffination zusammen mit dem Schwefel auch einen bedeutenden Teil des Benzins auszutreiben? Der Autor hatte Gelegenheit, ein mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigtes Brennschieferbenzin zu analysieren, welches sogar weniger als 0,1% Schwefel enthielt. Dieses Resultat war jedoch mit dem Verluste von 25% Rohbenzin erkauft worden! Zusammen mit dem Schwefel gehen durch Polymerisation und Löslichkeit äusserst wertvolle Benzinanteile verloren, nämlich die ungesättigten Verbindungen der aliphatischen und die teilweise hydrierten der zyklischen Reihen. Und gerade diese verlorengehenden Teile verleihen den Brennschieferbenzinen ihre Antidetonationseigenschaft!

In unserer Kriegsaviation wurde ein Kontrollversuch mit einem neuen Aviomotor vorgenommen, den man mit Brennschiefer- und Erdölbenzin arbeiten liess. Der Motor arbeitete mit dem einen und anderen Benzin je 100 Stunden. Am Ende des Versuches wurden die Zylinder einer Untersuchung unterworfen. Nach dem Brennschieferbenzin waren sie so glänzend wie vorher, während sie nach dem Erdölbenzin einige Ätzpunkte zeigten.

Somit ist nicht die Menge des Schwefels im Benzin massgebend, sondern seine Korrosionsform. Letztere muss unbedingt entfernt werden, selbst wenn ihre Menge weniger als 0,01% betragen sollte. Für die obere Grenze des allgemeinen Schwefelgehaltes lässt sich eben noch keine Norm festlegen. Jedenfalls ist von uns praktisch erwiesen worden, dass eine Schwefelmenge bis zu 1,0% unschädlich ist. Brennschiefer-Autobenzin mit einem kleineren Schwefelgehalt als 0,5% ist auf dem Markt fast gar nicht zu haben, der Schwefelgehalt schwankt zwischen 0,5 und 0,8%.

Welche Schwefelverbindungen sind am schädlichsten? In der Zeitschrift „Petroleum“ 1927, 646—648, ist folgende Gradation angegeben:

1. Mercaptane — wirken auf Metalle am stärksten;
2. Schwefelwasserstoff wirkt nächst ihnen;
3. Freier Schwefel — reagiert auf Kupfer, Quecksilber; auf die anderen Metalle wirkt er nur schwach;
4. Alkalisulfat ohne Wasser — wenig wirksam;
5. Sulfosäuren — wenig wirksam;
6. Alkydisulfide, Sulfoxyde, Thiophen und Schwefelkohlenstoff — sehr wenig wirksam;
7. Anwesenheit von Wasser — vergrössert die Korrosion;
8. beim Erwärmen — ist die Korrosion stärker.

Die Literatur, den Schwefel und seine Entfernung aus den Ölen betreffend, ist soweit umfangreich, dass es nicht möglich ist, sie anzuführen. Wir weisen hier nur auf einige neuere Arbeiten allgemeinen Charakters hin:

W. Faragher, „Quantitative Bestimm. von S und S-Verbindungen in Petroleumlsg. und Destillation“. Zentralblatt. 613, 1928 I.

H. Taylor, „Study of Chemistry of Organic Sulfur“. Oil and Gas Journ. November 20, 1930.

A. Fürth, „Über Entschwefeln und Hydrieren von Braunkohlen-Teerölen“. Z. f. ang. Chem. 1925.

И. Хисин, Очистка сланц. бензина. Ж. Гор. Сланцы, 1932, № 1. — Сера в сланцах и сланцевом бензине Ж. Гор. Сланцы, 1932, № 10 und № 11/12.

E. Dittrich, Das Verhalten des aktiven Schwefels in Benzin gegenüber Metallen. Brenn.-Chemie, 1933.

### Die Raffination des Benzins.

Die Schwefelsäure stellt auch für die Brennschieferöle ein Universalmittel zur Raffination dar. Sie verbessert den Geruch, die Farbe und die Harzzahl. Natürlich ist ihre Einwirkung proportional ihrer Stärke. Für die Brennschieferöle kann man eine 96%ige Säure nicht verwenden, noch weniger die rauchende, da die Verluste dadurch zu gross würden und der Niederschlag zu dicht und schwer absetzlich würde. Schon eine Konzentration von 85—90% ist in den meisten Fällen genügend um gute Farbe und guten Geruch zu sichern<sup>1)</sup>. Auf den letzteren hat jedoch Plumbit eine grosse Wirkung. Von grosser Bedeutung für die Raffination ist ein Rohbenzin mit möglichst geringem Schwefelprozent zu erhalten (was durch tiefgehendes Kracken erreicht werden kann), da die Verarbeitung mit 85%iger Säure den Schwefelgehalt nicht mehr als um 0,1—0,3% vermindert. So erhält man aus einem Rohbenzin mit 0,8% Schwefel ein Benzin (bis 175°), das 0,5—0,6% Schwefel enthält, und bei einem Rohbenzin, dessen Schwefelgehalt 1,3% beträgt, sinkt dieser unter den gleichen Bedingungen nur auf 1,0—1,1%.

Es ist wünschenswert, die Verarbeitung bei möglichst niedriger Temperatur zu führen, da man beim Mischen der Säure mit dem Benzin eine starke Temperaturerhöhung und manchmal auch die Entwicklung von SO<sub>2</sub> beobachtet. Sehr gute Dienste leistet ein doppelwandiger Agitator, mit dem man das Benzin im Sommer kühlen und im Winter erwärmen kann. Von 90%iger Schwefelsäure nimmt man ca. 4%. Der Verlust durch die Raffination beträgt 5—6%.

Der Verarbeitung mit Schwefelsäure geht die Behandlung mit Alkali (und Plumbit) voraus, von denen ersteres den Schwe-

<sup>1)</sup> Eine 90%ige Säure gibt ein Benzin mit etwas besserem Geruch als die schwächeren Lösungen.

**felwasserstoff und die Phenole entfernt. Man verwendet eine starke Alkalilösung von 25—30%, in einer Menge, welche dem Phenolgehalt im Rohbenzin entspricht.**

**Um die Bildung einer Emulsion zu vermeiden, muss man das Waschen nach der Schwefelsäureverarbeitung mit kleinen Wassermengen durchführen und sofort zur Neutralisation mit Alkali schreiten. Die Raffinationsverluste durch Alkali, Schwefelsäure, Plumbit und Redestillation betragen 7—10%. Das redestillierte Produkt muss man zum Schluss noch einmal neutralisieren, manchmal auch mit Plumbit behandeln, vom Wasser abtrennen und trocknen. Letzteres hat deshalb zu geschehen, weil sich im Brennschieferbenzin mehr Wasser löst als in dem aus Erdöl gewonnenen und weil die kritische Temperatur der Sättigung mit Wasser bei Sommerarbeiten schon bei 0° erreicht wird.**

### **Die Raffination mit Plumbit.**

**Ihr Ziel ist — die Entfernung des Schwefelwasserstoffs, der Merkaptane und die Verbesserung des Geruches. Die Vollkommenheit der Entfernung dieser Produkte wird im Laboratorium durch die „Doktorprobe“ kontrolliert (Doktor-Test), welche in Schütteln des Benzins mit Plumbitlösung besteht.**

**Plumbit wird technisch durch Lösen von PbO in Alkali hergestellt:**

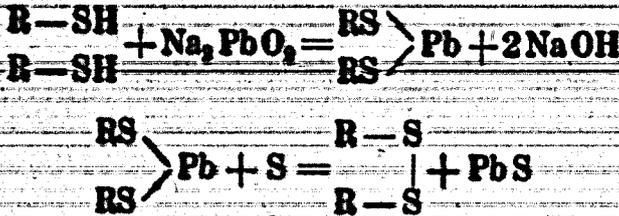


**Empirisch ist gefunden worden, dass ein Zusatz von Schwefelpulver die Verringerung des Schwefelgehaltes in den Destillaten begünstigt. Aus der umfangreichen Literatur über die Frage der Plumbitreaktion und den Mechanismus dieser Reaktion, führen wir am Ende dieses Kapitels nur einen kurzen Auszug an.**

**Die Merkaptane reagieren mit dem Plumbit anfangs unter Bildung von Bleimerkaptiden, welche später in Disulfide übergehen. Die allgemeine Schwefelmenge wird dadurch in der zu verarbeitenden Masse nicht verringert, es vollzieht sich lediglich ein Übergang in die Disulfidform, welche in die höhersiedenden Fraktionen wandert, wodurch die leichten Benzinfraktionen schwefelärmer werden. Die Wirkung des zugefügten Schwefelpulvers, sowie des Mischens mit Luft, beruht auf der Bildung**

**kolloidaler Teilchen, welche durch ihre grosse Oberfläche die Oxydation katalytisch fördern. Man kann dieselben Resultate auch ohne Schwefel und Plumbit erzielen, wenn man andere Stoffe mit grosser Oberfläche anwendet und die nötige Oxydation durch dauerndes Schütteln oder Mischen herbeiführt<sup>1)</sup>. Unseren Versuchen nach gibt schon mit Alkali befeuchtete Kohle dieselben Resultate.**

**Den Gang der Reaktion stellt man sich gewöhnlich in folgender Form vor:**



Bei der Reaktion ist die Mitwirkung von Alkali und auch von Luftsauerstoff von grosser Bedeutung.

Die Doktorprobe ist eine äusserst empfindliche Reaktion; sie zeigt die Merkaptane schon in einer Konzentration von 0,00006 Mol. an.

Die technische Arbeit mit Plumbit ist unangenehm. Man erhält langsam und schwierig sich absetzende Niederschläge. Ausserdem bleibt die Frage offenstehend, ob es notwendig ist Spuren der Merkaptane zu entfernen, wenn im Benzin sowieso noch 0,5—0,8% durch Reaktive nicht entfernbaren Schwefels verbleiben.

### Literatur.

- The Sweetning of Petr. Petr. Times 933, 1924.  
 Regenerating Spent Sodium Plumbit. Petr. Tim. 45, 1926.  
 The Function of Lead Sulfide in Oil Sweetning Petr. Times 931, 1923.  
 J. Green, Removal of Mercaptans. Ind. Eng. Chem. 1929.  
 Recovering Litharge. Oil and Gas-Journ. Oct. 24, 1929.  
 G. Ayora, Mercaptans in Treating Gasolines. Oil Gas-Journ. Okt. 3, 1929.  
 A. Lachmann, Chemistry of the Doctor Sweetening Process. Ind. Eng. Chem. 354, 1931.

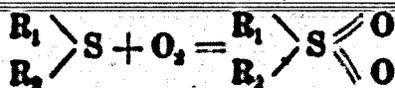
<sup>1)</sup> S. dazu: J. Herzberg, „Die Raffination der Mineralöle mittels aktivem Sauerstoff und ihre wissenschaftl. Grundlagen.“ Erdöl und Teer, 1933, 436.

## Die Raffination mit Hypochlorit.

Diese Methode, welche in grösserem Massstabe zuerst beim persischen Erdöl angewandt wurde und dort zufriedenstellende Resultate lieferte, wird technisch in Estland nicht angewandt. Ihre Ausarbeitung im Laboratorium ist jedoch von uns durchgeführt worden. Das Wesen der Methode beruht in der Oxydation. Schon bei der Beschreibung des Plumbitverfahrens wurde von uns darauf hingewiesen, dass das Verschwinden der Merkaptanreaktion und die Verringerung der Harzzahl durch Oxydation erreicht wird. Hypochlorit ist einer der billigsten und bequemsten Oxydationsstoffe. Die Kunst seiner Anwendung besteht in der Dosierung der Menge und in der Konzentration des Chlors sowie in der Alkalität der Reaktion. Mit kleinen Chlormengen wird das Ziel nicht erreicht, grosse Konzentrationen führen jedoch in das Benzin Chlor ein, welches dort unerwünscht ist und ausserdem für den Oxydationsprozess verlorengeht. Ausserst wichtig ist der Basizitätsgrad der Lösung: starke Lösungen bringen die Reaktion zum Stillstand, bei schwachen kann wiederum das Benzin chloriert werden.

Auf Tiophen wirkt das Hypochlorit nicht ein. Schwefelwasserstoff wird von ihm entweder bis zu Schwefel oder, noch weiter, bis zu Schwefelsäure oxydiert. Beide Vorgänge sind sehr unerwünscht, und deswegen muss der Schwefelwasserstoff vor der Anwendung des Hypochlorits durch Alkali entfernt werden.

Die Sulfide werden von ihm zu Sulfonen oxydiert:



Letztere sind schon wasserlöslich und werden durch Wasser ausgewaschen. Die Merkaptane werden ebenfalls zu Sulfonen oxydiert, entweder direkt, oder über die Disulfide. Da das Brennschieferbenzin nur wenig Merkaptane enthält, so ist auch die Verringerung der Schwefelmenge durch diese Methode nicht gross. Für die Verkleinerung der Harzzahl muss man dieses Verfahren mit der Schwefelsäureverarbeitung kombinieren.

Bei der Verarbeitung des Brennschieferbenzins soll das Hypochlorit in 0,2 N-Lösung verwandt werden, wobei sich in einem Liter Lösung 56 g freien Alkalis befinden muss. 1 g

**Chlor genügt zur Raffination von 1 Liter Benzin, welches bis 185° siedet.**

### **Literatur.**

**F. Birch.** Application of Hypochlorite Process. Oil-Gas Journal, 1929, May 23—30.

**A. Dunstan.** Hypochlorite Process has Many Advantages as Treating Method. Oil-Gas Journ. 1929, May 23.

**K. S. Ritchie.** Hypochlorite Process for Treating Natural Gasoline. Petr. Eng. 1933. (Abst. Inst. Petr. Techn. 1933, 513 A).

Referat: Über die Reinigung von Benzin und Petroleum durch Hypochlorit. Brennst.-Chemie 1923, 137.

### **Die Wirkung der Bleicherden und Kohlen.**

Wir erhoffen von der Raffination:

1. eine Verbesserung der Geruches, 2. eine Verbesserung der Farbe und Haltbarkeit derselben, 3. eine Verkleinerung der Schwefelmenge, besonders ihrer „aktiven“ Form, 4. eine Verkleinerung der Harzzahl.

Die Bleicherden raffinieren das Benzin sehr unvollständig.

Von uns sind einige aktive Erden erprobt worden, darunter auch der kambrische blaue Ton. Filtrol hellt das Rohbenzin leicht auf, die Schwefelmenge ändert sich dabei nicht. Silica Gel adsorbiert eine merkliche Rohbenzinmenge, gibt anfangs aus einem dunkelbraunen Material ein fast farbloses Benzin. Bei einem spezifischen Gewicht des Rohbenzins von 0,746 adsorbierte Silica 17% von spez. Gewicht 0,777, das aufgehellte übrige Benzin hatte das spez. Gewicht 0,742. Der Schwefelgehalt war in ihm von 0,60 auf 0,52% gesunken. Im adsorbierten Teil waren 0,85% Schwefel enthalten.

Der blaue Ton wurde bei 400—500° getrocknet und mit 20%iger Schwefelsäure bei 90° verarbeitet. Dann wurde er gewaschen und bei 130° getrocknet. Bei seiner Anwendung auf rohes Krackbenzin zeigte sich eine starke Verbesserung der Farbe und eine Verringerung der Harzzahl auf 54%; der Schwefelgehalt blieb jedoch unverändert.

Die Wirkungen der Bleicherden und des blauen Tons wurden in dem Betrieb Goldfields praktisch erprobt. Das nach dieser Methode raffinierte Benzin behielt jedoch einen schweren Geruch und seine gelbe Farbe, weshalb man von dieser Methode abging und zur Schwefelsäure überging.

### Die Oktanzahl.

Bei der Bestimmung der Neigung der Benzine zur Detonation wurde als Grundlage ein Benzin genommen, welches am leichtesten detonierte. Diesem fügte man allmählich Toluol hinzu, wobei die Kompression erhöht wurde, bis wieder die Detonation erreicht war, worauf man wieder Toluol zufügte usw. Man erhielt so eine Reihe von Mischungen, von denen jede bei einer bestimmten Kompression detonierte. Der Vergleich des zu untersuchenden Benzins mit dieser Reihe ergab diejenige Mischung, mit der es in gleichem Masse detonierte. Die Menge des Toluols in der gefundenen Mischung war auch die „Toluolzahl“. Später zeigte es sich, dass der Begriff des „allerschlechtesten“ Benzins zu dehnbar war, und deshalb schlug E. G r a h a m im Jahre 1926 vor, zur Grundlage der Vergleiche das Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe — des Normalheptans und Isooktans — zu nehmen. Das erste von ihnen klopft stark, das zweite nicht. Als Oktanzahl bezeichnet man die Menge Isooktan, welche man dem Normalheptan zufügen muss, um die gleiche Detonationsneigung zu erhalten, wie sie das zu untersuchende Benzin hat. So bedeutet die Oktanzahl 70, dass das Benzin im selben Masse zur Detonation neigt, wie eine Mischung von 70 Teilen Isooktan mit 30 Teilen Normalheptan.

Die Beziehung zwischen Oktanzahl und der zulässigen Kompression ist nach F. H o f f m a n n (Brennst. Chemie 1933, 326) folgende:

Zulässige Kompression	Oktanzahl
4,84	50
5,10	59/60
5,27	65
5,95	79/80
6,23	83/84

Die Technik der Autokonstruktion vergrößert von Jahr zu Jahr die Kompression in den Zylindern. So war in den Vereinigten Staaten der Zuwachs der Kompression folgender:

Im Jahre 1927	hatten 50% der Automob.	eine Kompression v.	4,7
„ 1928	„ „	„ „	5,0
„ 1929	„ „	„ „	5,2

Um die Ansprüche der Konstrukteure zu befriedigen, werden an das Benzin immer höhere Anforderungen bezüglich sei-

ner Widerstandsfähigkeit gegen Detonation gestellt. Wir führen hier die Werte der Klopfestigkeit der in den USA verkäuflichen Autobenzine in Oktanzahlen ausgedrückt an:

Die Zahlen waren:

im Jahre 1918 . . . . .	gegen 35
„ „ 1922 . . . . .	43—51
„ „ 1925 . . . . .	53—55
„ „ 1928 . . . . .	55—58
„ „ 1931 . . . . .	61—68
„ „ 1932 . . . . .	74 (Premium Gasoline)

Die Klopfestigkeit wird entweder durch Zusatz organischer Blei- und Eisenverbindungen erreicht oder durch Verwendung von Krackbenzinen. Das Brennschieferbenzin, welches ein Krackprodukt ist, wird stets ein vorzügliches Material für Zylinder mit vergrößertem Arbeitsdruck sein.

Die Detonationsfähigkeit ist für eine gegebene Kohlenwasserstoffklasse unbeständig. In der Paraffinreihe wächst die Detonationsfähigkeit mit der Länge der Kette. Bei den Isomeren verkleinert sie sich im Masse der Zentralisierung des Moleküls. In der Olefinreihe verkleinert sich die Detonationsfähigkeit in dem Masse, wie die Doppelbindung zum Zentrum rückt, und wächst mit der Länge der gesättigten Kette <sup>1)</sup>).

Interessant ist zu bemerken, dass die amerikanischen Benzine hinsichtlich ihrer Klopfestigkeit in drei Klassen eingeteilt werden, wobei sich auch ihr Verkaufspreis entsprechend ändert. Nach dem Oil and Gas Journ. 8. IX. 1932, sind die Oktanzahlen der Benzine folgende:

Premium Gasolin . . . . .	62—80
Regular Grade . . . . .	52—62
Third Class . . . . .	50—56

Die Erforschung der Brennschieferbenzine ist noch nicht so weit fortgeschritten, dass man die Hauptindividuen in ihnen aufzählen könnte. Die Einwirkung der Schwefelsäure ändert ausserdem teilweise die Zusammensetzung des raffinierten Benzins.

<sup>1)</sup> W. Lovell: Detonation Characteristics of Some Hydrocarbons. Ind. Eng. Chem. 1931.

Bei Anwendung der Methoden zur Trennung der Kohlenwasserstoffgruppen, welche im englischen „Fuel Research Committee, Technical Paper nr. 28“ beschrieben sind, fanden wir im Brennschiefer-Krackbenzin vom spez. Gewicht 0,75 des Staatlichen Betriebes folgende Kohlenwasserstoffgruppen:

	%
Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe . . .	35,0
„ „ Naphtenreihe . . .	4,1
„ „ ungesättigten Reihe . . .	56,4
„ „ aromatischen „ . . .	4,1

Der Betrieb „Kiviöli“ gibt für sein Benzin folgende Zusammensetzung an:

	Spez. Gewicht 0,743	Spez. Gew. 0,751
Ungesättigte Verbindungen . . .	63,8	62,9
Aromatische „ . . .	4,9	5,8
Naphtene . . .	4,7	4,3
Paraffine . . .	26,7	26,4

Aus diesen Daten ist schon zu ersehen, dass das Brennschieferbenzin zur Gruppe der klopfesten Benzine gehört. Versuche in speziellen Messmotoren haben gezeigt, dass die Oktanzahl des Brennschieferbenzins gleich 68—70 ist. Diese Eigenschaft ist im höchsten Grade vorteilhaft, da sie gestattet, durch Vergrößerung der Kompression eine Ersparnis an Brennstoff zu erreichen. Ist doch der Wärmeprozess, der sich im Zylinder vollzieht und der mit einer Abgabe mechanischer Energie verbunden ist, nicht nur dem Heizwert des Brennstoffes proportional. Das wäre nur dann der Fall, wenn alle Brennstoffe unter gleichen Bedingungen arbeiten würden, d. h. bei gleicher Kompression des sich entzündenden Gemisches und bei gleicher Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte. Doch schon die letzteren sind, der auseinandergehenden elementaren Zusammensetzung der Brennstoffe wegen, nicht gleich und ergeben einen verschiedenen Nutzkoeffizienten; ausserdem treten aber noch Verschiedenheiten seitens der Kompression auf, welche schon zu wesentlichen Veränderungen der Resultate führen. Zwischen dem Nutzkoeffizienten und der Kompression des sich entzündenden Gemisches besteht folgende Beziehung:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{b-1}}$$

wobei  $n$  — der Nutzkoeffizient,  $r$  — die Grösse der Kompression und  $k$  — das bekannte Verhältnis der Wärmekapazitäten der Gase  $\frac{C_p}{C_v}$  bedeutet. Für Verbrennungen unter den gewöhnlichen Bedingungen eines Automotors ist  $k = 1,388$ .

Natürlich braucht schon ein widerstandsfähiges Spezialbenzin auch einen besonders dazu gebauten oder abgeänderten Zylinder, in dem tatsächlich der dem gegebenen Brennstoff entsprechende erhöhte Druck erreicht werden kann. Dann ermöglicht die Kompressionssteigerung eine Brennstoffersparnis bis zu 25%. Bei den vorhandenen Motoren, in denen eine Kompression von nur 4—5 at vorgesehen ist, kann nur ein Teil der Ersparnis realisiert werden. So haben die Motorstrassenbahnen Revals beim Gebrauch von Brennschieferbenzin eine mittlere Brennstoffersparnis von 18% erwiesen. Der Kunstgriff der Motoristen zur Erreichung der Ersparnis besteht darin, dass sie periodisch mit maximal gefüllten Zylindern arbeiten und dann die Inerz des Wagens ausnutzen. Ausserdem wird die Frühzündung vergrössert usw. Dies alles sind Kunstgriffe, die man aus Mangel an speziellen oder für grösseren Arbeitsdruck umgebaute Motoren anwenden muss.

Weil Brennschieferbenzin schwerer verbrennt, so braucht es zu seiner Verbrennung einen grösseren Luftüberschuss oder eine kleine Brennstoffzugabe. Im Jahre 1932 hat der Betrieb „Kiviöli“ spezielle verkleinerte Düsen für Karburatoren in den Handel gebracht, welche nur einige Kronen kosten. Wie die Versuche gezeigt haben, lässt sich mit diesen Düsen eine Benzinersparnis von bis zu 20% erreichen.

### Harsige Bildungen.

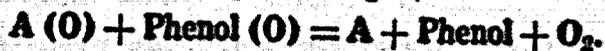
Bei längerem Aufbewahren ungesättigter Kohlenwasserstoffe, darunter auch der Brennschieferbenzine, bilden sich in ihnen sauerstoffreiche Verbindungen, welche sich am Boden der Gefässe in Form von viskosen, schlechtriachenden, gelben Niederschlägen ansammeln. Das sind Produkte der Autoxydation und Polymerisation. Ein solche Substanzen enthaltendes Benzin hinterlässt beim Verdampfen in der Schale eine klebrige, nicht flüchtige Masse. Die Literatur, die sich mit dieser Frage befasst, ist sehr umfangreich und mehrt sich mit jedem Tage.

**Das alte Benzin der direkten Destillation — Straight run —** zeigte diese Erscheinung nicht. Erst mit der steigenden Verbreitung des Krackbenzins ist diese Frage entstanden und ihr wird jetzt viel Aufmerksamkeit geschenkt. Es sind Normen für die zulässige Harzmenge aufgestellt worden. Gewöhnlich wird die amerikanische Norm von 10 mg Harz in 100 cm<sup>3</sup> Benzin als zulässig angenommen. Jedoch herrscht in der Methode der Harzbestimmung bis jetzt noch keine Einigkeit und es fehlt die exakte theoretische Grundlage dazu. Es hat sich gezeigt, dass die im Benzin gefundene Harzmenge stark von der Methode der Bestimmung abhängt. So gibt das Brennschieferbenzin in der von den Amerikanern vorgeschriebenen kupfernen polierten Verdampfungsschale eine grosse Harzmenge, während bei Bestimmung in einer Porzellan- oder Glasschale die Menge mässig ist. Hier spielt zweifelsohne die katalytische Wirkung der Kupferoberfläche eine Rolle. Ferner sind auch die Wanddicke der Schale, die Grösse der zu erwärmenden Oberfläche, die Stärke des Luftzuges über der Schale, die Anfangstemperatur des Benzins, die Dauer der Verdampfung usw. von Bedeutung.

Es hat sich des weiteren gezeigt, dass die Harzmenge im Benzin unbeständig ist. Die einmal bestimmte geringe Harzmenge wächst in manchen Fällen schnell bis zu hundert ja sogar bis zu tausend Milligramm<sup>1)</sup>. So sind im amerikanischen Krackbenzin nach einem Aufbewahren desselben zwei bis drei Monate lang 200 mg Harz gefunden worden. Im nicht stabilisierten Brennschieferbenzin, welches gegen zwei Jahre in einer verzinkten Tonne gelagert hatte, wurden von uns in einer Kupferschale gegen 2500 mg Harz gefunden! Es entstand somit die Notwendigkeit, nicht nur das vorhandene Harz bestimmen zu können, sondern zugleich auch das zukünftige potentielle, das noch entstehen konnte. Eine zuverlässige Methode für diese Bestimmung gibt es aber noch nicht. Andererseits mehrten sich die Nachforschungen nach Stoffen, welche die Bildung und Anreicherung von Harzstoffen zu verhindern vermöchten. Diese Nachforschungen sind erfolgreich gewesen. Die Möglichkeiten zur Hemmung der Autoxydation sind im Laufe vieler Jahre von Ch. Moureau und Dufres erforscht worden, welche die

<sup>1)</sup> Nach K. Bodendorf. (Über die katal. Beeinflussung von Autoxydation. Chem. Zeit. 1932, 813.) ist Autoxydation eine Kettenreaktion.

erhaltenen Kenntnisse später zur Bekämpfung der Autoxydation der Erdölprodukte anwandten. Die Erforschung der Hemmungsmöglichkeiten begann mit den Beobachtungen über die Wirkung von Hydrochinon auf Akrolein, welches letzteres bei Zugabe von Hydrochinon in einer Konzentration von 1:20 000 im Laufe eines Monats vor Oxydation geschützt wurde. Analog dem Hydrochinon wirkten phenolartige Verbindungen, z. B. das Aldehyd der Salizylsäure, Vanilin usw. Sie hinderten das Auftreten sekundärer Erscheinungen: das Schwarzwerden des Furfurols, das Trübwerden des Akroleins, das Verharzen des Styrols, das Austrocknen des Leinöls usw. wurden durch Beigabe dieser Mittel verhindert. Im Jahre 1928 veröffentlichte M o u r e a u die von ihm untersuchten Stoffe und die gefundenen Gesetzmässigkeiten. Nach M o u r e a u können alle oxydationsfähigen Stoffe die Autoxydation hemmen, also „Antioxygene“ sein. Nur in seltenen Fällen beruht die Hemmung der Autoxydation auf einer Paralyse des positiven Katalysators, dem die Autoxydation anscheinend zu verdanken ist. Ein und dieselben Stoffe können je nach den Umständen positive und negative Katalysatoren sein. So wirkt  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , HJ auf Benzaldehyd als Antioxygen, dagegen auf die Oxydation des Styrols als Prooxygen. Obwohl die Antioxygene selbst jahrelang haltbar sind, so üben sie doch nur eine hemmende Wirkung aus und können in keinem Fall den bekämpften Prozess völlig zum Stehen bringen. Ihre Wirkung beruht auf der Hemmung der Bildung von „Zwischenprodukten“, mit denen sie selbst in Reaktion treten. Der Bildungsgang der Peroxyde und die Wirkung der Antioxygene wird, im Fall Phenole angewendet werden, durch folgendes Schema wiedergegeben:



Aus dem Schema ersieht man, dass die Antioxygene in Wirklichkeit den Zerfall des Peroxydes katalysieren  $\text{AO}_2 \rightarrow \text{A} + \text{O}_2$ . M o u r e a u hat auch die Wirkung des bekannten Antidetonnators  $\text{Pb} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$  untersucht und gefunden, dass er ein vorzügliches Antioxygen ist. M o u r e a u vertritt die Ansicht, dass dieser Antidetonnator die Bildung der Peroxyde in flüssiger Phase hemmt und so die Peroxyde hindert, eine explosive Mischung

einzuweichen, in welcher sie mit starker Detonation verbrennen würden.

Es seien einige Stoffe, welche die Autoxydation hemmen, hier angeführt. Es sind das: Pyrogallussäure, p — Aminophenol, Anilin, Diphenylamin, Hydrochinon, Nitrobenzol, Phenol, Dimethylanilin, Kampfer, Naphtalin, Benzoësäure, Mono-benzyl — p — aminophenol<sup>1)</sup> u. a.

Die Anreicherung der Harze verläuft beim Brennschieferbenzin analog ihrem Anwachsen in den Krackbenzinen. Wie hier, so gibt es auch dort eine anfängliche Induktionsperiode<sup>2)</sup>, während derer der Zuwachs sehr gering ist. Ihr folgt die nächste Periode mit einem schnellen Anwachsen der Harzmenge. Nach allgemeinen Beobachtungen führen bei Brennschieferbenzinen rostige Gefässe zu einer schnellen Anreicherung der Harze, ebenso auch geschieht sie durch Einwirkung direkten Lichts und erhöhter Temperatur. Das Ansammeln von Harz verkleinert die Oktanzahl. Gewöhnlich setzt ein Harzzuwachs von 25 mg die Oktanzahl um 3 Einheiten herab.

Jedenfalls steht die Frage der zulässigen Harzmenge vorläufig noch offen. Die amtlichen Normen gestatten nicht mehr als 10 mg Harz in 100 cm<sup>3</sup>; in Wirklichkeit werden jedoch Benzine benutzt, in denen der Harzgehalt vielmal grösser ist. Sagt doch die Harzbestimmung im frischrektifizierten und frischgekauften Benzin nichts darüber aus, wie gross der Harzgehalt nach 2—3 Monaten beim Gebrauchen des Benzins sein wird. Nach unseren Bestimmungen wächst die Harzmenge im unstabilierten Brennschieferbenzin um ca 3 mg täglich. Stabilisiert nennen wir ein Benzin, dem Inhibitore (Antioxygene) zugesetzt sind, welche den Prozess der Harzbildung hemmen. Solche Stoffe werden schon lange benutzt. Ein Benzin, welches mit ihnen beschickt sechs Monate in einem Glaskolben gestanden hatte, zeigte fast gar keinen Harzzuwachs. Welche Stoffe zum Stabilisieren benutzt werden, haben wir oben schon erwähnt. Man muss aus ihrer Zahl nur einen billigen, flüchtigen, löslichen und farblosen Stoff aussuchen, wenn man bei der Farbe

<sup>1)</sup> Letzteres wurde von T. Rogers während der Weltkonferenz in London im J. 1933 als der beste Stabilisator empfohlen.

<sup>2)</sup> Als Induktionsperiode bezeichnet man die Zeit vom Beginn der Autoxydation bis zu dem Moment, in dem der Stoff 1 cm<sup>3</sup> Sauerstoff in der Minute zu absorbieren beginnt.

des „Water—white“ bleiben will. Nach T. H. Rogers<sup>1)</sup> ist die Induktionszeit der zugesetzten Menge des Inhibitors direkt proportional.

Hydrochinon wird in Estland zu diesem Zwecke schon seit Eröffnung des Betriebes in Sillamäe benutzt. Es ist unzweifelhaft ein guter Inhibitor, der auf lange Zeit den Harzzuwachs hemmt; jedoch tritt es in rostigen Gefäßen mit dem Eisenoxyd in Reaktion, wobei es selbst allmählich verschwindet und außerdem das Benzin gelb färbt. Für uns ist von Wichtigkeit, zu wissen, dass schon die gewöhnliche Raffination mit Schwefelsäure, Alkali und Plumbit ein praktisch harzfreies Benzin liefert, d. h. ein Benzin mit einem Harzgehalt von 0—3 mg auf 100 cm<sup>3</sup>.

H. Normann hat Gelegenheit gehabt, alle estländischen Benzine in dem Zeitraume von 1925—1933 kennenzulernen und berichtet hierüber ausführlich im „Tehnika Ajakiri“, 1933, Nr. 10 und 11/12. Seiner Meinung nach, haben sich die Eigenschaften des Brennschieferbenzins bedeutend verbessert, wobei jetzt auch der Harzzuwachs erfolgreich bekämpft wird. So wurden in einer Benzinprobe, welche anfänglich Spuren von Harz enthielt, nach 6 Monaten nur 1,2 bzw. 3,4 mg Harz gefunden, wobei die Benzinflasche im Keller, bzw. im Büreauraum gestanden hatte.

Was die in Rede stehenden Harze eigentlich vorstellen, und auch der Mechanismus ihrer Bildung, ist von vielen Autoren genügend erforscht worden. Diese Harze sind Peroxyde. Prof. Kogerman hat durch Analysen der harzigen Niederschläge ihre nahe Verwandtschaft mit den Peroxyden der Diolefine erwiesen. Durch Versuche an reinen Diolefinen gelang es Kogerman festzustellen, dass nur Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen schnell Sauerstoff absorbieren und sich polymerisieren, während Diolefine mit isolierten Doppelbindungen, wie z. B. Diallyl und 1,4 Pentadien, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysator keinen Sauerstoff aufnehmen. Aus den Fraktionen des Brennschieferbenzins gelang es Kogerman, kristallinische Körper mit einem Schmelzpunkt von 89—91° C und harzige Niederschläge zu erhalten. Ihre Zusammensetzung war folgende:

<sup>1)</sup> T. Rogers. Gum Formation in Gasoline. Ind. and Eng. Chemistry 1933, 520.

	Kristalle	Harz d. Fraktion	Harz d. Fraktion
		107—108°	96—98°
	%	%	%
C . . . . .	61,7	61,4	58,5
H . . . . .	10,4	9,2	8,6
O . . . . .	27,8	28,9	32,9

Durch Oxydation reiner Diolefine, z. B. des Hexadiens, wurde folgende Verbindung erhalten:

C . . . 62,4%; H . . . 8,97%; O . . . 28,6%;

M. Hartmann und Max Seibert haben ein Tetralin-Peroxyd erhalten (Zblatt, 1933, I 1125).

H. Hock und W. Susemihl haben dasselbe gefunden und Peroxyd qualitativ mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  nachgewiesen. (Zbl. 1933, I 1287.)

N. Zelinsky hat ebenfalls das Peroxyd des Zylohexens bei dessen Oxydation mit Luft erhalten.

Nach den vorhandenen Erfahrungen vollzieht sich der Harzzuwachs im in gasförmiger Phase gekrackten Brennschieferbenzin bedeutend schneller, als im Benzin, das durch Cracken in flüssiger Phase gewonnen wurde. So wurden im Brennschieferbenzin des Crackbetriebes Kohtla-Järve, das sich sechs Monate im Reservoir eines Motorrads befunden hatte, nur 6,8 mg Harz in 100 cm<sup>3</sup> Benzin gefunden. Gleiche Werte wurden für ein Benzin gefunden, welches im Laboratorium in einer Glasflasche ein Jahr lang gestanden hatte. Dagegen wurden im in gasförmiger Phase gekrackten Benzin nach einjährigem Stehen Harzwerte von bis zu einigen hundert Milligrammen erhalten. Es ist interessant zu vermerken, dass auch im synthetischen, nach der Methode von Fr. Fischer<sup>1)</sup> durch Hydrierung des Kohlenoxyds erhaltenen Benzin harzige Niederschläge erhalten werden, welche in ihrer Zusammensetzung den obengenannten ähnlich sind. Rote harzige Niederschläge sind auch im deutschen Braunkohlenbenzin<sup>2)</sup> gefunden worden. Zur Reinigung des Benzins von Harz und den Schwefelverbindungen verwendet die deutsche Technik ebenfalls starke Schwefelsäure in einer Menge von 8%.

<sup>1)</sup> G. Tropsch fand im kristallinischen Niederschlag: C — 57,3%; H — 10,8%; O — 31,9%; Ges. Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle. IX. Bd.

<sup>2)</sup> F. Fischer, Ges. Abhandl. III. Bd.

Zum Schluss sei erwähnt, dass das gebildete Harz sich durch einfache Destillation nicht völlig entfernen lässt, da die Harze teilweise ins Destillat übergehen. In unserem Laboratorium wurde sogar der Durchgang der Harze durch die Rektifizierkolonne beobachtet. Neuer Zusats von Stabilisatoren verringert die Gummengen. Die Zerstörung des Peroxyds kann durch wässrige Ferrosalzlösung erfolgen.

Im Einklang mit der Ansicht, dass Peroxyde das Klopfen begünstigen, steht auch die Beobachtung von D. Brooks, dass Ozon ein starkes Klopfen hervorruft. (D. Brooks, „Ozone, Knockinducer Extraordinary.“ Journ. Inst. Petr. Techn., 1933, 335—44.)

### Literatur.

Significance of Gum in Gasoline; Oil-Gas Journ. Dec. 20, 1929.  
Temperature Ratings for Gasolines. Oil-Gas Journ. Sept. 4, 1930.  
Charles Moureau. Die negative Katalyse der Autoxydation; Zbl. 1929 I, 345.

P. Vilkas, Gasoline Gum Content; Oil-Gas Journ. Nov. 14, 1929.

Solving Gum Formation in Motor Fuels. Oil-Gas Journ. 6. March, 1930.

G. Egloff. Stabilisierung von Klopfwert. Petroleum 234, 1930.

L. Story. Chemistry of Gum Formation, Ind. Eng.-Chem. 1929.

E. Zublin, Gum Testing with Oxygen Bomb. Oil-Gas Journ. July 16, 1931.

N. Zelinsky. Autoxydation d. Zyklohexens mit Sauerstoff. Zentra.bl. 3111. 1931/II.

P. Kogerman, Die Autoxydation von Diolefinen II. World Power Conference, Report Nr. 337.

Dupont. Über die Autoxydation, Zbl. 1931. I. 605.

P. Kogerman. A new Method for the Determination of Pre-Formed and Potential Gum in cracked Gasolines. World Petr. Congress, London 1933.

J. Koettnitz. Das Klopfen von Kraftstoffen im Motor. Chem. Zeit. 1932, 613.

E. Torres. Über die Verbrennungsvorgänge in Motoren. Zeit. f. ang. Chemie, 1931, 509.

Trend in Modern Refining Practices Favors the Broader Use of Motor-Fuel Antioxidants. Oil-Gas Journ. March 8, 1934.

### Der Anilinpunkt.

Nach dem Vorschlage von C. Nunn (Refiner 1932, 434) wurden Anilinpunkte von Benzinfractionen bestimmt. In unserem Krack-Benzin (von der Staatl. Fabr.) mit einem spez. Gewicht von 0,754 ( $t^{\circ} = 20^{\circ}$ ) und mit der Gumzahl 6,5 mg/100 cm<sup>3</sup> wurde der Anilinpunkt bei 24,8<sup>o</sup> C gefunden, im Benzin der A/G Kiviöli bei 24,1<sup>o</sup> C.

In einzelnen Fraktionen ergab sich folgendes:

Siedegrenzen		Spez. Gewicht	Anilinpunkt	der A/G Kiviöli:	
				Spez. Gewicht	Anilinpunkt
22° — 60°	0,654	40,9° C	0,664	30,3° C	
60 — 82	0,693	32,9	0,695	27,0	
82 — 90	0,723	27,5	0,714	25,0	
90 — 100	0,733	25,8	0,729	23,9	
100 — 110	0,749	23,8	0,739	23,3	
110 — 120	0,759	22,6	0,751	23,2	
120 — 140	0,775	22,1	0,763	23,0	
140 — 160	0,790	23,5	0,780	25,7	
über 160	0,815	24,7	0,819	25,7	

Die angeführten Zahlen beweisen eine Anreicherung der aliphatischen Anteile in leichteren Fraktionen, wogegen in allen anderen die zyklischen Bestandteile ziemlich gleichmässig verteilt sind.

### Das Motorpetroleum.

Das Brennschieferpetroleum hat bei seiner Verwendung zur Zimmerbeleuchtung keinerlei Vorteile vor dem Erdölpetroleum. Seines eigenartigen Geruches und des Schwefelgehalts wegen ist es sogar für diese Zwecke weniger brauchbar. Anders steht es in bezug auf die Motoren. Das Erdölpetroleum verträgt in den Motoren keine höhere Vorkompression als 2—3 kg, da die Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe im Motor zu detonieren sich um so stärker ausprägt, je höher ihr Molekulargewicht ist. Gewöhnliches Benzin klopft zwischen 4—5 kg, Petroleum also noch früher. Brennschieferpetroleum verträgt jedoch höhere Drucke und ist infolgedessen ökonomischer. Es wurde in Estland mit Erfolg in landwirtschaftlichen und Schiffsmotoren verwandt. Der Standard des Motorpetroleums ist noch nicht endgültig festgesetzt. Jedenfalls werden vorläufig die Phenole aus ihm durch Raffination entfernt. Die Siedepunktgrenzen sind auch noch nicht festgelegt, doch sind die engeren Fraktionen als beim Erdölpetroleum. So wurde durch den Staatlichen Betrieb ein Motorpetroleum in den Handel gebracht, dessen spez. Gewicht 0,83—0,85 betrug. Die Siedepunktgrenzen waren 160—245° C, der Schwefelgehalt betrug 0,8—1,0%, der Flammpunkt nach Martens — Pensky über 40° C.

Beim Lagern rötet sich das Motorpetroleum ziemlich schnell und nimmt schliesslich eine kirschrote Farbe an. Bei seinem Gebrauch in Motoren muss wiederum, wie beim Benzin in den Automotoren, die Notwendigkeit eines grösseren Luftüberschusses in Betracht gezogen werden. Das Ausserachtlassen dieser Bedingung führt zu einem unnützen Mehrverbrauch von Brennstoff und zu einer lästigen Beschmutzung und Verharzung der Zylinder. Ferner hat sich gezeigt, dass auch beim Gebrauch von Motorpetroleum auf eine frühere Zündung eingestellt werden muss, wie dieses schon beim Brennschieferbenzin getan wird. Die Leistungsfähigkeit der Maschine wird dadurch gesteigert.

Zur Wahrung der hellen Farbe und Verhinderung der Gumbildung werden dem Motorpetroleum Stabilisatoren zugefügt. Die wichtigsten Konstanten und Eigenschaften sind aus der Tabelle (S. 189) zu ersehen.

Das Motorpetroleum wird im Krackbetriebe erhalten.

### Das Motortreiböl.

Diese Bezeichnung ist für die schweren Destillate des Brennschieferöls in Analogie mit den Erdölprodukten gebräuchlich.

Im Destillationsgang wird das Motortreiböl unmittelbar nach dem Motorpetroleum gewonnen. Das Motortreiböl (Motor-naphtha) ist mehrfach auf seine Brauchbarkeit in Motoren mit Glühkopf geprüft worden. Bei unseren eigenen Versuchen mit einem Destillat folgender Zusammensetzung:

Spez. Gewicht . . . . .	0,86—0,90
Flammpunkt . . . . .	57—60° C.
Phenole . . . . .	5—8%
Destilliert bei 150—200° . . . . .	20%
„ „ 200—250° . . . . .	40%
„ „ 250—300° . . . . .	25%

haben wir eine sehr befriedigende Arbeit eines 10 PS-Motors erzielt. Der Brennstoffverbrauch bei 92stündiger fortlaufender Arbeit betrug 310 g/PS. Die Koksablagerung in der Heizkugel war kaum grösser als bei der Arbeit mit Erdölprodukten. Bemerkenswert war nur eine Vergrösserung der Öffnung der kupfernen Düse.

**Einen guten Ruf genießt das Motortreiböl von der bekannten Firma Deutz. Für ihre schnelllaufenden Dieselmotore findet diese Firma folgendes Brennschieferprodukt als brauchbar und zweckentsprechend:**

Spez. Gewicht . . . . .	0,870
Säure . . . . .	nicht vorhanden
Stockpunkt . . . . .	bei $-12^{\circ}$ flüssig
Viskosität nach Engler bei $20^{\circ}$ . . . . .	1,1
Flammpunkt im offenen Tiegel . . . . .	$55^{\circ}$
Koksbildung . . . . .	0,93%
Glührückstand . . . . .	0,1%
Unlösliches in Benzin . . . . .	nicht vorhanden
Phenole . . . . .	10%
Farbe des Tropfens . . . . .	hellgelb
Kohlenstoff . . . . .	85,0%
Wasserstoff . . . . .	11,6%
Schwefel . . . . .	0,5%
Verbrennungswärme . . . . .	10385 cal
Siedet bis $178^{\circ}$ . . . . .	1%
"    " $200^{\circ}$ . . . . .	20%
"    " $225^{\circ}$ . . . . .	42%
"    " $250^{\circ}$ . . . . .	64%
"    " $300^{\circ}$ . . . . .	90%
"    " $320^{\circ}$ . . . . .	100%
Farbe des Destillats . . . . .	dunkelrot

Bei der praktischen Arbeit mit Motortreiböl muss man die Temperatur des Glühkopfes höher als bei der Arbeit mit Erdölprodukten halten, da die Temperatur der Selbstentzündung der Brennschieferöle höher als bei den Erdölen liegt.

Es sei nebenbei vermerkt, dass die Verbrennungsbedingungen in einem Glühkopfmotor und ebenfalls die Ausnutzung der Wärmeenergie des Brennstoffes keine guten sind. So fanden wir bei einem ziemlich guten Gange des Motors und bei Anwendung eines guten Gasöles folgende Analyse des Auspuffgases:  $\text{CO}_2$  — 5,3%;  $\text{O}_2$  — 12,3%;  $\text{CO}$  — 0,5%.

Bei der Anwendung unseres Motorpetroleums wurde gefunden:  $\text{CO}_2$  — 8,1%;  $\text{O}_2$  — 15,0%;  $\text{CO}$  — 0,3%. Dabei erwies sich der Brennstoffverbrauch als 332 g (PS) Std. betragend.

## Vakuumdestillation und Schmieröle

Richtig raffinierte Brennschiefer-Schmieröle werden bis jetzt technisch noch nicht hergestellt. Für sehr einfache Schmierzwecke, z. B. zum Schmieren der Achsen von Wagonetts und Lokomotiven der Gruben, erwiesen sich die hochsiedenden Destillate des Rohöls als brauchbar. Diese wurden weder raffiniert noch fraktioniert. Die Viskosität wurde gegen 4–6° Engler bei 50° C gehalten. Auf den heisseren Stellen war ein Austrocknen und Klebrigwerden dieser Öle zu bemerken. In dieser Beziehung erwiesen sich die Fraktionen des Recycling-Oil vom Kracken von Rohöl als bedeutend besser. Diese Öle trockneten kaum mehr, als die gewöhnlichen, aus Erdöl gewonnenen raffinierten Schmieröle.

Die Untersuchungen im Laboratorium über die Anwendbarkeit der Brennschieferöle für Schmierzwecke ergaben folgendes: bei der Vakuumdestillation erweist sich ein bedeutender Teil des Öls als viskos. Stellte man aus ihm neutrale Teile her, so zeigte sich, dass die neutralen Teile, welche keine Formolite bilden, d. h. gesättigte aliphatische und aromatische Verbindungen, einen merklich grösseren Reibungskoeffizienten besitzen als die übrigen ungesättigten Teile. Sauerstoffreiche ungesättigte Schieferöle besitzen im allgemeinen einen kleineren Reibungskoeffizienten, wie die gewöhnlichen, zum Vergleich dienenden amerikanischen Schmieröle, und somit erweisen sie sich als brauchbares Rohmaterial.

Die Aufgabe der Technik und der Laboratoriums-Untersuchungen besteht nun darin, durch entsprechende Fraktionierung und leichte Raffination die vorhandenen Eigenschaften der Schmieröle zu verbessern und schliesslich die Öle vor Autoxydation zu schützen. Die Kenntnis der Antioxydationskatalysatoren lässt eine befriedigende Lösung der letzteren Aufgabe erhoffen.

Von unserem Mitarbeiter J. Hüsse<sup>1)</sup> ist eine umfangreiche Arbeit auf dem Gebiet der Vakuumdestillation geleistet worden. Die Destillation im hohen Vakuum bei 8 mm Hg wurde mit dem Rohöl der Pintschretorten mit einem spez. Gewicht von ca 1,0 vorgenommen. Es wurden 6 Fraktionen und der

<sup>1)</sup> Eine kurze Zusammenfassung findet sich in dem Buche: J. Hüsse. Zusammensetzung und Eigenschaften der höheren Fraktionen des ostl. Brennschiefer-Rohöls und seine Ausnutzungsmöglichkeiten als Schmieröl. Sitzungsberichte der Naturforscher-Gesellschaft. Vol. XXXVI 3–4.

Tab. 1. Haupteigenschaften der Brennschieferrohlfractionen nach Vakuumdestillation.

Fraktion	Menge %	Spez. Gew. 15°C	Löslich in konz. H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	Zusammensetzung			Koks %	Asphaltene	Elementare Zusammensetzung				Viskosität bei 50°C	Siedehöhe	Molekulargewicht	
				Basen	Stärke	Phenole			C	H	S	Cl				O+N
Vorlauf	13.5	0.8835	—	0.45	2.95	7.88	68.73	—	—	—	—	—	—	134.3	—	
1	6.4	0.9435	56.7	0.42	2.12	19.41	77.91	8.81	10.62	0.96	0.12	5.35	1.3	132.0	193	
2	7.5	0.9911	71.3	0.41	5.16	26.52	67.11	12.30	10.20	0.81	0.11	6.15	2.7	146.0	229	
3	10.8	1.0166	80.7	0.37	1.75	31.87	65.82	12.54	9.69	0.83	0.23	6.05	7.1	113.4	262	
4	10.4	1.0236	87.0	0.15	1.40	35.18	62.98	12.81	9.62	0.80	0.25	7.01	14.1	124.1	270	
5	11.0	1.0267	92.2	0.13	1.44	22.72	75.38	4.94	83.22	9.54	0.19	6.16	29.5	138.6	322	
6	12.2	1.0311	97.4	0.10	1.41	18.94	79.00	4.51	83.54	9.51	0.67	6.25	59.5	127.1	348	

Tab. 2. Eigenschaften derselben Fractionen nach Entfernung der Phenole.

Fraktion	Spez. Gewicht 15°C	Löslich in konz. H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	Löslich in Dimethylsulfat	Elementare Zusammensetzung				Molekulargewicht	Asphaltene	Jodzahl	Koks in %	Viskosität bei 50°C
				C	H	S	Cl					
1	0.9083	45.9	29.3	85.35	11.51	1.03	0.15	1.96	197	0	0.22	1.80
2	0.9515	62.5	41.4	84.19	10.49	1.11	0.21	4.00	234	Spuren	0.26	1.48
3	0.9854	69.2	40.5	84.03	9.92	1.09	0.26	4.70	271	0.03	0.44	3.23
4	1.0020	75.6	39.3	84.09	9.88	1.15	0.29	4.49	283	0.19	1.06	0.90
5	1.0126	89.2	26.7	84.36	9.87	0.97	0.21	4.59	330	0.15	1.82	23.5
6	1.0218	93.5	20.6	84.53	9.71	0.99	0.16	5.09	352	0.23	4.76	41.6

erste Vorlauf untersucht. Die wichtigsten Eigenschaften der Fraktionen sind in der Tabelle 1 (S. 215) angeführt.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass über 40% des Destillates einen viskosen Stoff vorstellen. Die elementare Zusammensetzung der Fraktionen unterscheidet sich wenig voneinander. Bedeutende Schwankungen merkt man in den durch Benzin fällbaren Asphaltmengen. Von der Annahme ausgehend, dass die von den Phenolen befreiten Fraktionen in einiger Beziehung interessanter als die allgemeinen Fraktionen sein dürften, wurden aus letzteren die Phenole entfernt. Es erwies sich, dass in den neutralen Teilen auch nach dem Entfernen der Phenole noch viel Sauerstoff enthalten ist, wie aus Tabelle 2 (S. 215) ersichtlich ist.

Die Viskosität der Fraktionen wird durch die Entfernung der Phenole stark herabgesetzt. Kennt man das Mengenverhältnis der neutralen Teile und Phenole und die ihnen entsprechenden Viskositäten, so kann man mit Hilfe der später abgebildeten Kurve der Ölverdünnung berechnen, dass in der Fraktion Nr. 3 die Phenole bei 80° C eine Viskosität von ca 6,8° E haben müssen, während diese in der allgemeinen Fraktion gleich 2,0 und bei den neutralen Teilen — 1,5° E ist.

Beim Versuch, die Typen der Sauerstoffverbindungen in den neutralen Ölen zu erforschen, konstatierte H ü s s e, dass nur ein Teil des Sauerstoffs der neutralen Fraktionen auf die bekannten Gruppierungen des Äthers, Hydroxyls und Karbonyls entfällt. Je höher die Fraktion siedet, um so mehr verbleibt in ihr durch gewöhnliche Reaktive nicht feststellbarer Sauerstoff, d. h. sie enthält desto mehr Sauerstoffverbindungen von unbekannter Struktur. Dieses zeigt die folgende Tabelle.

Fraktionen	Gesamt-Sauerstoff	Ester-Sauerstoff		Hydroxyl-Sauerstoff		Karbonyl-Sauerstoff		Sauerstoff in unbekannt. Verbindungen
		Aufs Öl bezog. %	Vom gesamt. Sauerst. %	Aufs Öl bezogen %	Vom gesamt. Sauerst. %	Aufs Öl bezogen %	Vom gesamt. Sauerst. %	
1	1,98	0,48	24,5	0,59	30,1	0,87	44,4	1,0
2	4,00	0,71	17,8	1,39	34,8	0,98	24,0	23,4
3	4,70	0,72	15,3	2,05	43,6	0,85	18,1	23,0
4	4,49	0,83	7,4	1,33	29,6	0,81	18,0	45,0
5	4,59	0,84	7,4	1,21	26,3	0,25	5,4	60,9
6	5,09	0,62	12,2	1,62	38,0	0,20	3,9	47,9

Zum Schluss sei die Tabelle von H ü s s e angeführt, in der die Reibungskoeffizienten der einzelnen Fraktionen angeführt und mit den Koeffizienten der Erdölprodukte verglichen sind. (S. 218). Das Resultat der Gegenüberstellung ist für die Brennschieferöle sehr günstig.

#### Literatur.

- J. H ü s s e, Zusammensetzung und Eigensch. der höh. Frakt. d. estl. Brennsch.-Rohöles.  
 — Määröli saamise võimalusist Eesti põlevkivist. Tehn. Ajakiri, 1930, Nr. 12.  
 — „Karbonüülhapnik Eesti põlevkivis“. Tehn. Ajakiri. 1931, Nr. 8.

#### Schieferöle als Ölgasquelle.

Zur Feststellung der Anwendbarkeit der Schieferöle zur Ölgasbereitung wurden einige parallele Versuche mit Schieferölen und gewöhnlichem Solaröl ausgeführt. Die Öle wurden tropfenweise in ein dickwandiges eisernes Rohr eingeführt. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes im Inneren gemessen. Als eine allgemeine Regel ergab sich dabei, dass Schieferöle bedeutend höher kracken und dass zur Erzeugung derselben Gasmengen, wie aus dem Solaröl, man sie um etwa 60—120° höher erhitzen musste. Folgende Öle wurden dabei angewandt: Solaröl aus dem Erdöl  $d_{20} = 0,860$ ; Viskosität 1,55  $E_{20}^0$ ; Flammpunkt 85° C; Koks nach Conradson 0,029%; Destillationsgrenzen: 0% bei 219° C; 50% bei 284° und 93% bei 360°; löslich in konz.  $H_2SO_4$  7,4%. Schieferölfraction 215°—305°;  $d_{20}^0 = 0,910$ ; Phenolgehalt 22,5%; Koks nach Conradson 0,2%. Diesellof (Schieferöl)  $d_{20}^0 = 0,883$ ; Siedegrenzen etwa 240—300°; Koks nach Conradson 0,26%.

#### Ausbeute an Ölgas:

Solaröl	Schieferölfraction 215°—305°	Diesellof
bei 563° C . . . 532 cm <sup>3</sup> /g	bei 515° . . . 396 cm <sup>3</sup> /g	bei 537° . . . 402 cm <sup>3</sup> /g
„ 615 . . . 592 „	„ 620 . . . 509 „	„ 591 . . . 470 „
		„ 633 . . . 497 „

Am schwersten krackte ein Recycling Oil aus der staatlichen Krackanlage mit einem spez. Gewicht von 1,0, welches bei 618° C nur 467 cm<sup>3</sup>/g Ölgas erzeugte.

#### Die Hydrierung.

Die Versuche, das Rohbenzin zu hydrieren, hatten zum Ziel, ein Benzin mit minimalem Schwefelgehalt zu erhalten und des-

Tabelle der Reibungskoeffizienten.

Ölbenennung	Versuchs- dauer in Min.	Umdre- hungs- geschwindigkeit Umdreh. in Min.	Lagertempe- ratur °C		Gesamt- Druck (in Pfunden)	Reibungs- koeffizienten		Mittlerer am Schluss des Versuch. bis z. Reissen d. Ölfilmes	Mittlerer bis z. Erreichen der Lagertempera- tur von 50°C
			bei Beginn des Versuches	bei Schluss		Mini- mal	Maxi- mal		
Rizinöl	26	894	20	69,0	100	27	0,080	0,140	0,105 (11 Min.)
Amerik. Maschinöl	11	894	20	55,0	100	27	0,075	0,120	0,093 (10 Min.)
Neutralanteil d. Robb's	12	865	20	54,0	100	27	0,085	0,138	0,108 (10 Min.)
	5	739	20	42,0	100	27	0,082	0,112	—
	26	1057	20	64,0	50	13,5	0,122	0,190	0,156 (12 Min.)
	18	1100	20	70,5	100	27	0,065	0,113	0,086 (10 Min.)
Fr. 1	8	975	20	48,5	150	40	0,065	0,083	—
	16	963	20	39,0	100	27	0,015	0,028	—
	14	940	20	44,0	100	27	0,039	0,066	—
	23	644	20	52,0	100	27	0,065	0,085	0,073 (21 Min.)
Fr. 2	14	527	20	49,0	100	27	0,115	0,145	—
	19	1001	20	30,0	100	27	0,014	0,020	—
	12	1008	20	36,0	100	27	0,027	0,034	—
	11	1035	20	46,0	100	27	0,050	1,100	—
Fr. 3	23	940	20	69,0	100	27	0,069	0,135	0,088 (11 Min.)
	10	924	20	53,0	100	27	0,090	0,146	0,108 (9 Min.)
Neutralanteil der Fr. 2. w. nicht mit HCOH u. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reagiert	8	1081	20	32,5	100	27	0,052	0,033	—
	8	1081	20	32,5	100	27	0,052	0,033	—
Neutralanteil der Fr. 2. in Dimethylsulph. nicht gelöst	8	1081	20	32,5	100	27	0,052	0,033	—

1) Reissen des Ölfilmes.

sen Eigenschaften zu erforschen. Es wurde eine Serie von einigen hundert Einzelversuchen durchgeführt. In der kurzen Übersicht ihrer Resultate führen wir folgende wesentlichen Punkte an. Die katalytische Hydrierung der Öle ist das erfolgreichste Mittel zur Entfernung von Schwefel aus ihnen. Wenn eine wirkliche und äusserste Notwendigkeit vorliegen würde, so könnte man mit Hilfe der Hydrierung praktisch den ganzen Schwefel entfernen und zugleich alle Sauerstoffverbindungen des Öls, darunter auch die Phenole, in Kohlenwasserstoffe verwandeln. Die Verwandlung der organischen Sauerstoff- und besonders Schwefelverbindungen in reine Kohlenwasserstoffe setzt ihren Siedepunkt und ihr spez. Gewicht stark herab. Siedet doch Phenol bei 183°, der entsprechende Kohlenwasserstoff — Benzol — aber schon bei 80°.

Für die erfolgreiche und vollkommene Hydrierung muss man besonders aktive Katalysatoren anwenden. Die einmalige Anwendung von Wasserstoff unter Druck ist nicht hinreichend. Eine vollkommene Entschwefelung ist dabei, infolge der Umkehrbarkeit der Reaktion:



unerreichbar. Die Hydrierung in mehreren Stufen führt dem erstrebten Ziele schon näher. In vielen Fällen wird es für die Praxis genügen, 70% des Gesamtschwefels zu entfernen. Schliesslich kann man sogenannte „schwefelbeständige“ oder giftfeste Katalysatoren anwenden, zu denen z. B. die Molybdensulfide gehören. Nach den in Deutschland und in den Vereinigten Staaten ausgeführten Versuchen arbeiten diese Katalysatoren mehrere Monate. Uns interessierte jedoch die Möglichkeit einer völligen Entschwefelung und die Ausarbeitung der Bedingungen zu ihrer Erreichung.

Aus der obengenannten umkehrbaren Reaktion geht hervor, dass die völlige Schwefelentfernung bei Verarbeitung in einem Prozesse nur dann möglich ist, wenn der gebildete Schwefelwasserstoff im Moment des Entstehens sofort verschwindet. Das wird durch eine chemische Bindung desselben erreicht. Der Katalysator muss genügend aktiv sein und eine grosse Oberfläche besitzen um die Reaktion hervorzurufen, und muss, zweitens, den entstandenen Schwefelwasserstoff binden. Er selbst wird natürlich dabei verbraucht; wenn er jedoch

billig ist, so macht das nichts aus, und schliesslich kann man ihn regenerieren. Als solch ein billiger, überall zu findender Stoff hat sich das Raseneisenerz erwiesen. Wahrscheinlich verleiht nicht allein das Eisen, sondern die Beimengung des überall anwesenden Mangans dem hergestellten Präparat die grosse Aktivität. Die gute Vorbereitung des Katalysators ist die erste Bedingung für eine erfolgreiche Arbeit (Patent Staatl. Brenn-Verwalt. 1930). Die detaillierten Bedingungen der Hydrierung sind in den Artikeln unserer Mitarbeiter Hüsse und Koern auseinandergesetzt (Technika Ajakiri, November 1930).

Die Hydrierung kann sowohl in der gasförmigen als auch in der flüssigen Phase unter Druck ausgeführt werden. Schliesslich ist nicht nur die Hydrierung des rohen Krackbenzins, sondern auch des Rohöls und noch weiter — des Brennschiefers selbst, möglich. Es scheint am rationellsten zu sein, beim letzteren zu beginnen, jedoch treten hierbei technisch-ökonomische Schwierigkeiten auf. Der Brennschiefer verlangt für eine erfolgreiche Hydrierung vollkommene Trocknung und ein feines Vermahlen. Ferner muss man zugleich mit dem Erwärmen der nützlichen organischen Masse 50—60% mineralischen Ballastes miterwärmen und den mineralischen Schwefel hydrieren. Pyrit wird schon bei 230—375° reduziert. (G. Gallo. Das Verhalten des Pyrits gegen Wasserstoff. Zentrbl. 1929 I. 1886.) Schon das Vermahlen des Brennschiefers bis zu staubförmigem Zustand ist infolge der Anwesenheit von Kalksteineinlagerungen sehr erschwert. Ferner ist der Hydrierungsprozess der Paste nach Bergius selbst mit Schwierigkeiten verbunden. Auch ist die Steigerung der Ölausbeute vom organischen Teil nicht so gross, dass sie die grossen Ausgaben für die Verarbeitung zu rechtfertigen vermöchte. In einem Aluminiumapparat gibt reiner Kokerit 65% Öl. Die Hydrierung würde wahrscheinlich diese Ausbeute bis auf 80—90% vergrössern. Doch schon die Destillation des Oles aus dieser Paste wird die erste Schwierigkeit darbieten.

Bedeutend grösseren praktischen Erfolg kann man von der Hydrierung des Rohöls erwarten, welches dadurch ein spezifisches Gewicht von 0,95 erhält. Es ist nicht schwer nach der Formel des Krackprozesses

$$x = \frac{(d_2 - d_0) \cdot 100}{d_2 - d_1}$$

Resultate der Hydrierungsversuche an Schieferöhölen.

Stoff	Katalysator	Temperatur des Versuches °C	Dauer der Einwirkung Std.	Wasserstoffdruck		Hydriertes Öl		Destillat bis 170° C		
				Vor dem Versuche	nach dem Versuche	Spez. Gewicht	% S	% Vol	% S	l/galich in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Roböl	15% reduz. Eisensz (See-Erz)	370-380	2	96	36	0,950	0,18	5,3	0,15	—
Robbenzin	9Ni+1-CrO	370-380	1	86	0	0,7710	0,02	72	0,03	8,6
d . . . 0,900 S . . . 1,0% bis 170° . . 70,0% Vol.	10 Ni + CrO	360-380	2	90	—	0,915	0,06	—	—	—
Robbenzin	See-Erz, Mn-haltig	360-380	2	102	—	—	0,078	—	—	—
d . . . 0,900 S . . . 0,95% Triphenyl aus dem russ. Ölchliefer „Kaschpi“ d . . . 0,883 S . . . 7,73%	10 Ni + CrO	360-380	2	90	—	0,779	unter 0,01	—	—	—

zu berechnen, dass die Benzinausbeute aus hydriertem Rohöl fast doppelt so gross wäre, wie die Ausbeute aus dem Öl mit dem spez. Gewicht 0,99. Das genannte spezifische Gewicht für hydriertes Öl ist von uns erzielt worden, wobei der Schwefelgehalt des Öles nur 0,15% betrug. Aus ihm hergestelltes Krackbenzin wird weniger als 0,1% Schwefel enthalten. Gleichzeitig geht auch eine Herabsetzung des Schwefelgehaltes im Rohöl vor sich.

Krackt man jedoch Rohöl mit dem spez. Gewicht 0,91, welches beim Hydrieren im Laboratorium auch erhalten wurde, so steigt die Ausbeute an Rohbenzin mit dem spez. Gewicht 0,81 bis zu 70%, wenn man die Verluste durch Gasbildung unberücksichtigt lässt.

Von den Hydrierungsbedingungen in der gasförmigen Phase sei zuerst erwähnt, dass sich diese Hydrierung nur bei den leichten Ölfraktionen anwenden lässt, d. h. bei solchen, die sich bei Atmosphärendruck verflüchtigen ohne Pech oder Koks zu hinterlassen. Der Vorzug dieser Methode liegt in ihrer Einfachheit: es sind keine teuren Apparaturen und keine sehr hohen Drucke erforderlich. Als Nachteile dieser Methode sind die grossen Dimensionen der Kontaktöfen und die Ablagerung polymerisierter Ölteile auf der Oberfläche der Kontakte, welche zu einer Herabsetzung der Produktivität und sogar zu einer völligen Unterbrechung der Arbeit führen können, zu nennen. Am Anfang der Regenerierung lässt sich die Ablagerung mittels Durchblasen von Wasserdampf beseitigen, jedoch schon nach einigen solchen Verarbeitungen verliert das Mittel seine Wirksamkeit. Uns gelang es, durch ein Kilogramm Masse den Schwefelgehalt in bis zu 2 kg Rohbenzin zu erniedrigen, wobei der Schwefelgehalt von 0,8% bis auf 0,5% gebracht wurde.

Die von der Oberfläche des Katalysators entfernten Öle erwiesen sich grösstenteils als Phenole. Ihre elementare Zusammensetzung war: C..78,2%; H..9,8%; O + S..12,0%.

Die Hydrierung in der flüssigen Phase hat die besten Aussichten auf Verwirklichung. Sie vollzieht sich bei einem Arbeitsdruck des Wasserstoffes von ca 200 at und bei einer Temperatur von gegen 350° C. Als Katalysatoren erwiesen sich die Mischungen zweier Stoffe am aktivsten: eines Metalles, welches unter 400° reduziert wird, z. B. Nickel, und eines Oxyds,

welches dabei nicht reduziert wird, z. B.  $\text{CrO}$ . Mit solchen Mischung gelang es uns, den Schwefelgehalt beinahe auf Null herabzusetzen. Am stärksten ist die Wirkung der Katalysatoren, wenn man sie auf eine sehr grosse Oberfläche aufträgt, z. B. auf Kieselgur oder Bimsstein. Ferner ist es von Wichtigkeit, dass das Präparat frisch ist, oder vor Luftzutritt geschützt wird. Die aktiven Präparate entzünden sich an der Luft und müssen in der Atmosphäre eines inerten Gases umgeschüttet werden.

Aus der obigen (S. 221) Tabelle, wo nur einzelne Fälle aus der grossen Anzahl der durchgeführten Hydrierungen angegeben sind, ersieht man, dass man auch mit einfachem Raseneisenerz erfolgreich hydrieren kann, natürlich wenn es entsprechend aktiviert ist; nur ist sein Verbrauch grösser als bei Verwendung einer Mischung von Chromoxyd und Nickel. Das Raseneisenerz kann man teilweise mit Dampf und Luft regenerieren, doch verlangt die vollkommene Regenerierung mit Säuren zu grosse Mengen der letzteren und ist deshalb unökonomisch.

Es ist bemerkenswert, dass das schwefelreiche Thiophenöl des russischen Brennschiefers aus „Kaschpir“ mit 8% Schwefel, welches als nicht reinigbar galt, sich leichter als das Kukersitöl hydrieren liess und dabei seinen ganzen Schwefel verlor. Gleichzeitig änderte sich weitgehend seine Natur. Das ursprüngliche Öl besass 10,5% Teile, die bis  $170^{\circ}$  siedeten, das hydrierte Öl hat ihrer schon 49,0%.

Die Hydrierung ist in Estland praktisch nicht durchgeführt, da es sich gezeigt hat, dass Benzin sogar mit einem Schwefelgehalt bis zu 1% anstandslos verbraucht wird und die Furcht vor dem Schwefel sich als übertrieben und unbegründet erwiesen hat. Das hauptsächlichste Hindernis für die Einführung der Hydrierung ist, ausser der teuren Apparatur, der hohe Preis für Wasserstoff. Nach den Daten von P. Brückner kostet ein Kubikmeter Wasserstoff nach dem Lindeverfahren hergestellt 4,5 Pfg. gegen 6,5 Pfg. des Wassergases.

M. Tilitschejew und Seledschijew <sup>1)</sup> hydrierten das Rohöl dreimal nacheinander und erhielten auf diese Weise sehr hohe Benzinausbeuten — bis zu 70% vom Gewicht des

<sup>1)</sup> Обзорные „Горючие Сланцы и их техническое применение“. Ленинград, 1932.

**Rohöls, wobei der Wasserstoffverbrauch 6–7% betrug. Das für die Hydrierung verwandte Rohöl zeigte folgende Fraktionen:**

Siedeintervall der Fraktionen	Ausbeute in Gew. %	$d_{15}^4$	E <sub>100</sub>
bis 200°	3,2	0,823	—
200–300°	19,8	0,895	—
Rückstand über 300°	75,4	1,036	3,3
Destillationsverlust	1,6	—	—

Die Hydrierung wurde bei einem Arbeitsdruck von 200 at. und unter Verwendung von Nickeloxyd als Katalysator ausgeführt. Die Resultate der dreimal wiederholten Hydrierungen sind in der folgenden Tabelle angeführt:

### Wiederholte Hydrierung des Rohöls.

Bedingungen: 425° C, 200 atm Anfangsdruck des Wasserstoffs und 10% Nickeloxyd.

Hydrierungsordnung	Dauer		Ausbeute der Hydrierungsprodukte in Gewicht — %					$d_{15}^4$				
	Stunden	Minuten	Wasser	Gase u. Verluste	Fraktionen bis 200° + Verlust durch Dest.	200–300°	Rückst. > 300°	Bis 200°	200–300°	Rückst. > 300°	Produkt vor der Hydrier.	Produkt nach der Hydrier.
Erste	3	00	1,9	14,9	30,6	26,0	26,7	0,741	0,905	1,057	0,999	0,869
Zweite	6	00	3,4	11,6	26,7	37,3	21,0	0,784	0,907	1,033	0,969	0,887
Dritte	6	01	3,4	4,6	44,3	33,1	14,6	0,826	0,710	0,990	0,984	0,936

Bei allen Versuchen fehlte die Koksbildung. Die Ausbeuten der Hydrierungsprodukte sind im Folgenden auf das ursprüngliche Öl berechnet:

Hydrierungsordnung	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf das Ausgangsöl berechnet			
	Wasser	Gase und Verlust	Fr. bis 200° + Destillationsverlust	Rückstand > 200°
Erste	1,9	14,9	30,6	(52,7)
Zweite	1,9	6,1	14,1	(30,7)
Dritte	1,1	1,6	13,6	14,6
Summe	4,6	22,3	58,3	14,6

Nach drei aufeinanderfolgenden Hydrierungen wurden 58% Benzin (bis 200°) und gegen 15% Rückstand über 200° erhalten. Zieht man in Betracht, dass der Rückstand der Hydrierung noch bis zu 8% Benzin liefern kann und dass sich unter der Zahl der Verluste auch noch bis zu 4% Benzin befindet, so kann nach Tilitschejew die maximale Benzinausbeute folgende sein:

Wasser . . . . .	6%
Gase und Verlust . . . . .	24%
Benzin bis 200° . . . . .	70%

Interessant ist die Fraktionierung der erhaltenen Benzine:

Fraktionen	Benzin der ersten Hydrierung	Benzin der zweiten Hydrierung
Spez. Gewicht	0,742	0,782
Siedebeginn	46° C	55° C
bis 60°	4%	2%
" 80°	19%	12%
" 100°	35%	20%
" 120°	53%	41%
" 140°	71%	53%
" 160°	80%	67%
" 180°	91%	78%
" 200°	94%	89%
" 225°	97%	95%
Verdampft	230° (98%)	249° (98%)
Rückstand	1%	1%
Verluste	1%	1%

Der Schwefelgehalt der hydrierten Benzine schwankte im Bereiche von 0,01—0,04%. Die Zusammensetzung der beim Hydrieren erhaltenen Gase war in Volumprozenten ausgedrückt folgende:

Mittleres spez. Gewicht d. Gases	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	Unbestimm- bares	Sauerstoff	Gesätt. Koh- lenwasser- stoffe	Wasserstoff
0,512	5,0 %	0,1 %	0,0 %	64,5 %	30,4 %

Nach R. Zeidler<sup>1)</sup> ist durch die bei der J. G. Farbenindustrie angestellten Versuche erwiesen worden, dass durch

<sup>1)</sup> R. Zeidler, „Neue Wege der Verwert. d. Glischiefers“.

Hydrieren von getopptem Schieferöl eine Reibenzinausbeute von 90 Gewichtsprozenten erhalten werden kann. Durch eine hydrierende Druckraffinierung des Primärbenzins kann eine Ausbeute von 96—97 Gewichtsprozenten Reibenzin erhalten werden. Der Wasserstoffverbrauch beträgt für die Hydrierung des getoppten Öles 800 m<sup>3</sup> pro Tonne und für die hydrierende Raffinierung 150 m<sup>3</sup> pro Tonne Rohbenzin. Die Veredelungskosten sind mit Kr. 10.— pro Tonne eingehenden Materials und die Wasserstoffkosten mit Kr. 0,10 pro 1 m<sup>3</sup> Wasserstoff, einschliesslich Amortisation der Anlage, aufgegeben. Die Anlagekosten sollen Kr. 0,40 pro m<sup>3</sup> des im Jahre verbrauchten Wasserstoffes betragen, und zwar fallen auf die Wasserstoff-Herstellungsanlage Kr. 0,16 pro m<sup>3</sup> und auf die Hydrierungsanlage Kr. 0,24 pro m<sup>3</sup>.

#### Literatur.

Aus der Literatur nennen wir nur die Arbeiten allgemeinen Charakters der letzten Jahre:

- J. Kopvillem: Beitrag zur Untersuchung der estl. Schieferöle. Tartu, 1927.  
 — Über die thermische Zersetzung von estländischem Schieferöl. Tartu, 1929.  
 M. Tilitschejew und G. Seledschijew: „Kracken und Hydrieren der estnischen und kaschpirschen Schiefersteine“. Sammlung „Brennschiefer“.  
 Bergius: Die Verflüssigung der Kohle. Petroleum, 1926.  
 A. Dyes: Verflüssigung und Veredelung von Braunkohle, Chem. Zeit. 1927, 853, 873.  
 F. J. G.: Gifffeste Katalysatoren, Zbl. 1930, II, 852.  
 C. Krauch: Die Katalyse und ihre Anwendung. Petroleum, 699—706, 1929.  
 H. Brückner: Die Katalyse und ihre Anwendung. Brennst. Chemie, 359, 1930. Catalysts in Oil Synthesis. Petr. Times 508. Sept. 1930.  
 A. Burrel: Hydrogenation Commercial Applied, Oil & Gas Journ. Octob. 16 1929. Annonce Additional Details of Hydrogenation Operation. Oil & Gas Journ. Sept. 18, 1930.  
 R. Haslam and Bauer: Gasoline and Lubs by Hydrogenation. Oil & Gas Journ. Jan. 29, 1931.  
 C. Zerbe: Die Druckhydrierung fester Brennstoffe. Chem. Zeit. 38, 1931.  
 C. Bosch: Erdöl und synthetisches Benzin, Petroleum Nr. 27, 1933.  
 Труды конференции по крекингу и гидрокрекингу. Ленинград. 1931.  
 H. J. Watermann, S. Jong and A. Tulleners: Contribution to the Knowledge of the Treatment of Estonian Oil-Shale. Journ. Inst. Petr. Techn. 1932. 183—186.  
 P. Kogerman and J. Kopvillem: Hydrogenation of Estonian Oil-Shale and Shale-Oil. Journ. Inst. Petr. Techn. 1932. 833—845.

J. Kopville: Pölevkivi termalised lagunemised. Tehn. Ajakiri 1931, Nr. 11.

O. Schmidt: Welche Elemente sind Hydrierungskatalysatoren? Brennst.-Chemie 1933, 391.

P. Byrne: Recent Progress in Hydrogenation of Petroleum. Ind. and Eng. Chem. 1932, 1129.

Р. Намоткин, П. Санин, С. Маковер и А. Цыба: Обессеривание сланцевых бензинов гидрированием под давлением в присутствии катализаторов. Ж. Гор. Снабж. 1934, № 1.

## Die Phenole.

Unter Phenolen verstehen wir diejenigen sauren Bestandteile des Öles, welche sich in Alkali lösen und aus der Lösung durch Kohlensäure verdrängt werden. Allein ihr einfachster Vertreter — das Phenol — kommt, falls es anwesend ist, nur in Spuren vor. Die grösste Menge der Phenole des Rohöls findet sich in den höheren Fraktionen, welche ohne Zersetzung nur in höherem Vakuum sieden. Ob in ihnen ausser den einbasischen auch mehrbasische Phenole vorkommen — ist bis jetzt nicht aufgeklärt. Ebenso ist der Sättigungsgrad der Phenole noch nicht erforscht, d. h. man weiss noch nicht, ob nicht ein Teil von ihnen hydrierte Abkömmlinge von, beispielsweise, Dihydrophenol sind. Ähnliche, teilweise hydrierte Verbindungen sind zweifelsohne in den Urteeren gefunden worden (S. Bucker, Brennst. Chem. 1926). Die Brennschieferphenole bilden in Gegenwart von Basen Phenolate, welche in Alkohol stark fluoreszieren und eine charakteristische intensiv rote Färbung besitzen und dadurch auch das Rotwerden der phenolhaltigen Brennschieferöle bewirken. Ein Tropfen Alkali in die alkoholische Lösung der Phenole gebracht ruft eine intensive Fluoreszenz und Färbung hervor. Die Steinkohlenphenole geben dieselbe Färbung in äusserst schwachem Masse.

Die Analyse der niedrig siedenden Phenole ist von Weiderrpass ausgeführt worden, der Folgendes gefunden hat:

Fraktionen	% Kresole			% Kresole von der allgemeinen Menge
	ortho	meta	para	
188 — 193° C	7,59	10,84	1,26	19,69
193 — 196°	6,40	19,50	1,59	27,49
196 — 201°	6,50	31,20	1,50	39,20
201 — 204°	2,42	22,50	1,34	26,26
204° — 208°	—	21,00	—	21,00
208 — 215°	—	7,77	—	7,77

Die Menge der Phenole steigt in den höheren Fraktionen stetig. So wurde bei der Destillation eines Rohöls von spez. Gewicht 0,99—1,0 unter gewöhnlichem Druck gefunden:

Siedeintervall der Fraktionen	Menge der Fraktion %	Menge der Phenole	
		Ind. Fraktionen %	auf Rohöl um- gerechnet %
200—250° C	5,25	8,2	0,46
250°—300°	13,5	12,4	1,58
300—350°	25,7	21,6	5,55
350—370°	42,3	22,8	9,65

Das Anwachsen der Phenolmengen in den Fraktionen dauert jedoch nicht bis zum Schluss an: in den Endfraktionen nimmt ihre Menge wieder ab. Das sieht man bei der Destillation im Vakuum.

Siedeintervalle bei 8 mm Hg	Phenolgehalt		Säuregehalt	
	° C	%	%	%
150—175 . . . . .		19,4		2,1
175—200 . . . . .		26,5		5,2
200—225 . . . . .		31,9		1,7
225—250 . . . . .		35,2		1,5
250—275 . . . . .		22,7		1,4
275—300 . . . . .		18,9		1,4

Um die vorhandene Phenolmenge richtig einzuschätzen darf nicht vergessen werden, dass die Phenole der Brennschieferöle kombinierte Verbindungen eines aromatischen Kernes mit Seitenketten sind, wobei auf den Kern nur etwa  $\frac{1}{3}$  des allgemeinen Molekulargewichtes entfällt. Das mittlere Molekulargewicht der im Rohöl enthaltenen Phenole beträgt gegen 300, während dasjenige des Kernes  $C_6H_5OH$  nur 94 beträgt. Welcher Art die Struktur der Seitenketten ist, ist vorläufig noch völlig unauferklärt. Infolge der grossen Menge Kohlenstoffatome in den Seitenketten, welche thermisch weniger widerstandsfähig sind als der Grundkern, sind diese Seitenketten leicht dem Kracken unterworfen und geben im Destillat neutrale Öle. So wurden von uns 30% neutraler Verbindungen im Destillat aus den Phenolen des Rohöls bei Atmosphärendruck erhalten. Der Rückstand im Kolben war Koks von blättrigem Charakter. Infolge des Abbaues der Seitenkettenmoleküle wandert die Hauptmenge

der Phenole beim Kracken aus den höheren Fraktionen, in die vorhergehenden mittleren Fraktionen über. Diese Erscheinung verläuft analog der Umgruppierung der Paraffine beim Kracken der Erdöle welche von Sachanow <sup>1)</sup> aufgeklärt wurde.

Dieselbe Erscheinung hat W. Sabavin in der Zeitschrift „Химия теплого топлива“ beschrieben: 1932, 587—94 „Zur Umwandlung höherer Phenolhomologe in niedere“. S. a. Zentrbl. 1933 II 1626.

Aus der Raffinationslauge mit 43,2% Phenolen wurden freie Phenole hergestellt, welche folgende Eigenschaften besaßen:  $d_{20} = 1,065$ ; Viskosität  $2,6^{\circ} E_{50}$ .

#### Destillationsgrenzen nach Engler

Siedebeginn ...	bei 136° C
10 % . . . . .	216° C
20 " . . . . .	225° C
30 " . . . . .	233° C
40 " . . . . .	242° C
50 " . . . . .	254° C
60 " . . . . .	267° C
70 " . . . . .	280° C
80 " . . . . .	289° C
90 " . . . . .	300° C

#### Die konservierenden Eigenschaften der Öle.

Eine sehr wertvolle Eigenschaft der Brennschieferöle ist ihre Fähigkeit, das Wachstum von Fäulnisbakterien im Holz zu verhindern. Diese Eigenschaft verdanken sie der bedeutenden Phenolmenge, die in ihnen enthalten ist. Obwohl unter den Phenolen das erste Glied der Reihe — das sterilisierend wirkende Phenol (Karbolsäure), fehlt, so sind dafür die Kresole mit dem aktiven m-Kresol in merklicher Menge vorhanden. Die Wirkung der konservierenden Stoffe auf das Holz ist eine zweifache, oder sogar dreifache. Erstens rufen sie beim Eindringen eine anfängliche Sterilisation des Holzes hervor; zweitens konservieren sie das Holz, indem sie die Bildung von neuen Fäulniszentren verhindern, und endlich verschliessen die Ölpräparate hermetisch die Poren des Holzes, so dass Wasser nicht mehr ins Innere desselben eindringen kann, — Feuchtigkeit ist ja doch die

<sup>1)</sup> A. Sachanow, Chemistry and Technology of Cracking.

### **Grundbedingung für eine energische Vermehrung der Fäulnisbakterien.**

Für die Konservierung des Holzes (Holzschwellen) sind sowohl das Rohöl selbst wie auch seine Destillate geeignet. Speziell das Rohöl mit dem spezifischen Gewicht gegen 1,0 hat den Vorteil, dass es von Wasser aus den mit ihm durchtränkten Schwellen weder nach oben noch nach unten herausgedrängt wird, also nicht wie beim schweren Steinkohlenöl, welches vom langsam in die Schwelle eindringenden Wasser nach unten hinausgedrückt wird <sup>1)</sup>. Dank dem Vorhandensein hochmolekularer Verbindungen im Brennschieferöl stellt dieses eine Art mit Leichtöl verdünnten Lackes vor, welcher sich schon bei einem geringen Verlust an zwischen 200°—250° siedenden Anteilen verdickt. Entsprechend der Tabelle über die Bestimmung der Viskosität von Gemischen steigt die Viskosität eines Öles von 6° E<sub>50</sub> durch Verdampfungsverlust von 10% Leichtöl sofort auf 10° E<sub>50</sub>. Ausser der Erhöhung der Viskosität durch Verlust der leichten Teile vollzieht sich auch noch ein Oxydationsprozess der Oberflächenteile des Öles durch die Berührung mit Luft, was über Polymerisation ebenfalls zur Verdichtung des Öles führt. Letzterer Umstand ist sehr vorteilhaft, da die dichten Öle weniger wasserlöslich sind, langsamer aus dem Holz ausfliessen oder sich herausdrücken lassen und die Poren der Kapillaren im Holze besser verstopfen, indem sie zuletzt in einen weichen Asphalt übergehen, der das Innere der Schwellen endgültig vor äusseren Einflüssen schützt. Allerdings behindert die Dichtigkeit des Öles bei der Imprägnierung sein Eindringen ins Holz, und nach Beendigung der Imprägnierung fliesst der Überschuss nicht ab, wodurch ein Überverbrauch an Öl entsteht. Beides lässt sich leicht durch Erwärmen des Öles auf eine Temperatur, bei welcher seine Viskosität 2° E nicht übersteigt, überwinden, was für ein Rohöl mit der Viskosität 6—7° E<sub>50</sub> bei ca 80° der Fall ist. Es empfiehlt sich, das Öl etwas zu überhitzen, da die kalte Masse der Schwellen es wieder abkühlt. Die vorherige Erwärmung des Öles begünstigt noch die Sterilisation des zu bearbeitenden Schwellenmaterials.

Die Brauchbarkeit des Rohöls und Phenolats zur Konservierung von Holz ist durch Versuche von Dr. N. Weiderrpass <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Dr. Gram. Teer and Bitum. 1929.

<sup>2)</sup> S. Literaturangaben.

bewiesen worden, der Fäulnisbakterien auf Nährböden züchtete, welche mit bestimmten Dosen Öl und Phenolat beschickt waren.

Es zeigte sich, dass Öle in einer Konzentration von 0,5% und Phenolat in einer Konzentration von 0,125% für die Fäulnisbakterien tödlich sind. Ausserdem zeigte sich, dass mit Öl oder Phenolat getränktes Holz widerstandsfähiger gegen Zerreißen und Druck ist.

Die Forschungen von Weiderpass haben die Verwendung des Phenolats zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen möglich gemacht. Im Verlauf einer Reihe von Jahren wurden die Schwellen der estländischen Bahnen mit 2—4%iger Phenolatlösung durchtränkt, bis ein starkes Sinken der Ölpreise wieder die Anwendung von Öl ermöglichte.

Auf eine Schwelle der breiten russischen Spur verbrauchte man im Mittel 7 kg dreiprozentigen Phenolats. Die Imprägnierung wurde nach der Methode der Volltränkung durchgeführt. Es zeigte sich jedoch nach 5—6 Jahren, dass die mit Phenolat imprägnierten Schwellen einer gewissen Auslaugung unterliegen, weshalb jährlich bis zu 2% von der Gesamtzahl der imprägnierten Schwellen ausgetauscht werden mussten, wogegen von den mit Öl imprägnierten Schwellen nur einzelne von Fäulnis angegriffen waren.

### Technisches Phenolat.

Zum Imprägnieren hölzerner Baumaterialien zwecks Verhinderung einer schnellen Fäulnis wird technisches Phenolat hergestellt. Das ist ein alkalischer Extrakt des Rohöls. In Anbetracht dessen, dass die Extraktion für gewöhnlich nicht bis zu Ende geführt wird, gelangen nicht alle Phenole des Rohöls ins Phenolat, sondern wahrscheinlich nur diejenigen von stärker saurem Charakter, d. h. organische Säuren und vorwiegend niedere Glieder der Phenolgruppe. Im Zusammenhang mit dem Charakter der Darstellung beträgt die Konzentration des Phenolats aus dem Rohöl gewöhnlich 20% und sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 1,03 und 1,08.

Auf das spezifische Gewicht wirken die Konzentration des Phenolats und die in ihm enthaltene Menge an freiem Alkali ein. Stellt man ein neutrales Phenolat her, bestimmt man seine Konzentration und sein spezifisches Gewicht und fügt dann

bestimmte Mengen Alkalilösung hinzu, so kann man eine Kurve zusammenstellen, welche das spezifische Gewicht des Phenolats, seine Konzentration und den Überschuss an Alkali in ihm in gegenseitige Beziehung bringt. Solch eine Tabelle kann man zur annähernden Schnellbestimmung des freien Alkali im Phenolat benutzen.

Zur Herstellung des Phenolats wird das Rohöl mit einer etwa 5% starken Natriumhydroxydlösung portionenweise oder kontinuierlich gewaschen und die am Boden ausgeschiedene Schicht des schweren Phenolats abgetrennt. Zur vollkommenen Trennung der Schichten ist eine genügend hohe Temperatur, nicht unter 50°, und auch genügend Zeit erforderlich. Wenn im hergestellten Phenolat sich ein Überschuss von Alkali als vorhanden erweist, so kann man es von neuem mit Öl waschen. Zwischen den zurückbleibenden neutralen Teilen des Rohöls und dem Phenolat besteht eine gegenseitige Löslichkeit. Deren Bedingungen sind noch nicht erforscht, es ist jedoch bekannt, dass je mehr freies Alkali im Phenolat vorhanden ist, desto kleiner die Löslichkeit der neutralen Öle in ihm ist. Gewöhnlich übersteigt die Menge der neutralen Öle im alkalischen Phenolat 2—3% nicht. In neutralem Phenolat kann ihre Menge bis zu 5% und mehr steigen. Mit Erhöhung der Konzentration des Phenolats steigt auch die Löslichkeit der Öle, wobei sie etwa 10% der Konzentration des Phenolats ausmacht. Öle, die im Phenolat unlöslich sind, rufen in ihm eine Trübung hervor. Diese Eigenschaft haben schon die einfachen Phenole, z. B. das Kresol.

Nach unseren Bestimmungen beträgt das Molekulargewicht der Phenole in unserem aus Rohöl hergestellten Phenolat gegen 290—300. Nimmt man die Phenole als einbasisch an, so muss der Alkaliprozent in ihnen gegen 13% betragen. Ihre elementare Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

	%
C . . . . .	81,9
H . . . . .	9,2
O . . . . .	8,9

was ungefähr der Formel  $C_{21}H_{28}O_{1,7}$  entspricht. Im technischen Phenolat beträgt die Menge des Alkali 11—20% auf reine Phenole berechnet. Das bei der Raffination des Rohbenzins erhal-

lene Phenolat hat ein Molekulargewicht von gegen 200 und folgende elementare Zusammensetzung:

	%
C . . . . .	75,25
H . . . . .	8,21
O + S + N + Cl . . . . .	16,54

Die mittlere empirische Formel daraus ( $C_6H_8O_2$ ) entspricht einer hydroaromatischen Verbindung. Ein Überschuss an Alkali im Phenolat ist schädlich, da das Phenolat, mit dem das Holz imprägniert ist, um so leichter durch Wasser ausgewaschen wird, je länger eine grössere Menge Alkali die gewünschte Reaktion behindert:



Solange nicht alles Alkali sich in Soda verwandelt hat, kann man auch nicht erwarten, dass die wasserlöslichen Phenolate in die unlöslichen freien Phenole übergehen. Das lösliche Phenolat wird jedoch beständig durch Regen, Bodenfeuchtigkeit usw. ausgelaugt, wenn damit z. B. Eisenbahnschwellen imprägniert sind. Zur Erkenntnis, dass ein Überschuss an Alkali schädlich ist, ist man auch in Deutschland in bezug auf die Braunkohlenphenolate <sup>1)</sup> gelangt. Ein Überschuss an Alkali soll den Fäulnisprozess begünstigen.

Zur Imprägnierung von Schwellen verwendet man ein Phenolat von einer Konzentration 2—4%. Obwohl bis jetzt auf unseren Eisenbahnen eine kalte Imprägnierung mit Phenolat angewandt wird, so wäre es doch wünschenswert, diese heiss vorzunehmen, wie es bei der Ölprägnierung geschieht, um das Innere der Schwellen zuerst zu sterilisieren und den Prozess der Fäulnis dort zu hemmen, wo er schon angefangen hat.

Die durch die Phenolatimprägnierung erreichte Ersparnis ist folgende: aus technischen Gründen kann man nicht weniger als 7,5 kg Öl pro Schwelle verwenden, da es sich sonst nicht gleichmässig verteilt, sondern nur stellenweise imprägniert. Diese Menge übertrifft jedoch schon 20mal die für Fäulnisbakterien

<sup>1)</sup> W. Engels, Chem. Zeit. 1931.

**tödliche Konzentration.** Indem man das Phenolat in verdünnten Lösungen anwandte und die Arbeit nach der Methode des Vollverfahrens führte, gelang es, die Imprägnierung ohne Mühe mit 2,5 kg reiner, in verdünnten alkalischen Lösungen verwandter Phenole zu erreichen. Selbst diese Menge stellt schon das Sechsfache der tödlichen Dosis der Öle dar; rechnet man aber noch mit der besonderen Aktivität des Phenolats, so beträgt der Überschuss noch mehr.

Zur Feststellung der Widerstandsfähigkeit der mit Phenolat imprägnierten Schwellen wurde eine Expertise ausgeführt. Aus dem Eisenbahndamm wurden Schwellen entnommen, welche dort 5 Jahre gelegen hatten und mit zwei- bis fünfprozentigem Phenolat imprägniert worden waren, ferner solche Schwellen, die mit einem Rohödestillat vom spezifischen Gewicht 0,93—0,95 durchtränkt worden waren. Ihre ausführliche Analyse ist von Weiderrpass veröffentlicht worden. Eine gleiche Analyse ist in unserem Laboratorium ausgeführt worden. Weiter unten folgen einige Daten aus dieser unserer Arbeit. Aus den von den Enden und aus der Mitte ausgesägten Schwellenstücken wurden radiale Proben aus dem unteren, mittleren und oberen Teil der Schwellen ausgebohrt und jede Probe wurde einzeln auf Feuchtigkeit und allgemeinen Extrakt untersucht. Nach der Bestimmung der Teermenge im Holz, nach seiner Säurezahl und nach Subtraktion dieses Wertes von dem des allgemeinen Extraktes fand sich die restliche Menge der Phenole oder Öle.

#### Mit Öl imprägnierte Schwellen.

	Feuchtigkeit	Gefunden Extrakt	Gefunden Öl auf trockenes Holz
	%	g	%
Oben	17,1	0,503	15,8
In der Mitte	31,7	1,373	17,9
Unten	27,7	1,113	13,7
Oben	23,7	0,491	12,5
Unten	26,7	0,397	13,0
Oben	31,7	0,443	15,0
In der Mitte	41,8	1,686	24,9
Unten	46,8	1,822	24,2

## Mit Phenolat imprägnierte Schwellen.

Feuchtigkeit	Imprägnierungs-		War bei der	War von der
	mittel gefunden:		Imprägnierung	gegebenen
			verbraucht	Menge nach-
	%	%	%	geblieben
<b>2% Phenolat</b>				
Oben	26,5	0,71	1,3	61
	19,8			
Unten	36,3	0,87		
	22,0			
<b>3% Phenolat</b>				
Oben	18,9	1,35	2,1	81
	27,0			
Unten	27,3	2,02		
	26,3			
<b>5% Phenolat</b>				
Oben	28,2	5,41	gegen 6	95
In d. Mitte	37,0	6,20		
Unten	39,2	6,23		
Oben	47,7	6,66		
Unten	38,0	5,76		

Sowohl die mit Phenolat als auch die mit Öl imprägnierten Schwellen waren in gutem Zustande. Der Verlust an Phenolat im Verlaufe von 4—5 Jahren war eine fast konstante Zahl — 0,4% vom Gewicht der Schwelle. Von dieser Erfahrung ausgehend muss man die Imprägnierung mit einer Phenolatkonzentration von nicht unter 3% vornehmen.

Noch einige Jahre nach der genannten Expertise im Jahre 1931 wurden unter den mit Phenolat imprägnierten Schwellen 2% solcher gefunden, die angefault waren und durch neue ersetzt werden mussten.

Welche Fehler der Imprägnierung diesen Prozess begünstigt haben, ist bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Die Imprägnierung der Schwellen mit Phenolat wird nach der Methode der Volltränkung ausgeführt, die Imprägnierung mit Öl — nach dem Sparverfahren. Für eine Schwelle der breiten russischen Eisenbahnspur braucht man 12—18 kg einer verdünnten 3—4%igen Phenolatlösung, Öl jedoch gegen 7 kg. Die Technik der Impräg-

nierung mit Phenolat ist von Ing. Schrötter in der Sammlung „Brennschiefer“ (russisch) ausführlich beschrieben worden.

Ohne uns die theoretischen Meinungsverschiedenheiten darüber, ob das konservierende Produkt im Holz in löslicher oder unlöslicher Form vorhanden sein muss und welche Verbindungen aktiver wären — die Kohlenwasserstoffe oder die Phenole, näher einzulassen, wollen wir uns mit den experimentellen Feststellungen begnügen, dass das Phenolat als solches ein energisches Konservierungsmittel darstellt, und nur die Bedingungen betrachten, unter welchen das Holz am besten von ihm durchdrungen wird.

Erstens ist es wünschenswert, ein möglichst trockenes Holz zu benutzen, welches bis zur Imprägnierung ein Jahr gelagert hat. Rohes Holz, dessen Poren noch mit Säften gefüllt sind, wird in seinen tiefer gelegenen Kapillaren das Phenolat entweder gar nicht aufnehmen, oder aber sein Vordringen dahin unter Anwendung von Druck wird mit mechanischen Schwierigkeiten verbunden sein. Die Lösungen werden sich als zu verdünnt und unwirksam erweisen. Ferner muss das Holz gut von der Rinde befreit sein. Letztere wirkt wie eine undurchdringliche Gummihülle. Wünschenswert und nützlich ist es ferner, die Imprägnierung unter gleichzeitigem Erwärmen vorzunehmen, da durch das Erhitzen des Holzes in Gegenwart von Phenolat sogar in jenen inneren Fäulnisnestern eine Sterilisation erreicht wird, die sich noch vor der Imprägnierung gebildet hatten und wohin die Lösung aus irgendeinem Grunde ohne Erwärmung nicht vordringen würde.

Schliesslich ist es vollkommen unzweckmässig und schädlich, die Imprägnierung im Spätherbst vorzunehmen, wo aus klimatischen Gründen die Luftfeuchtigkeit ihr Maximum erreicht. Das eben erst imprägnierte Holz fängt bald, sobald es dem Regen ausgesetzt wird, an, seine Phenolate zu verlieren, zuerst aus den oberflächlichen Schichten, später aber auch aus den tieferen, und verliert so seine konservierenden Stoffe.

Entsprechend dem eben Gesagten müssen die äusseren, dem Regen ausgesetzten Teile von Bauten, wie z. B. Dächer, Wände, Zäune usw., in einer solchen Jahreszeit mit Phenolat imprägniert werden, in der nach den klimatischen Bedingungen trockene, niederschlagslose Tage zu erwarten sind. Wenn jedoch die Imprägnierung aus irgendeinem Grunde schnell und ungeachtet auf das veränderliche Wetter vollzogen werden muss,

so empfiehlt es sich, die Imprägnierung mit einem der solchen Zwecken entsprechenden Brennschieferöle vorzunehmen. Die Letzteren sind etwas teurer, dafür besteht bei ihnen aber nicht die Gefahr des Ausgelaugtwerdens.

Bei der Imprägnierung muss man mit einem Verbrauch an 20%igem Phenolat von  $\frac{1}{6}$  kg auf 1 m<sup>2</sup> rechnen, falls man das Phenolat mit einem Pinsel aufträgt. Ölfarbe fasst auf angetrocknetem Phenolat. Das Phenolat bleicht in der Sonne, die dunkle schokoladenbraune Farbe geht in hellgrau über. Das ist keine Folge der Auslaugung oder Verflüchtigung, sondern ein ausschliesslich photochemischer Effekt, welcher in allen Fällen des „Bleichens“ der Öle unterm Einfluss des Sonnenlichtes stattfindet. Die Brennschieferöle bleichen in dünnen Schichten ebenfalls. Es ist deshalb empfehlenswert, beim Streichen von Wänden und Dächern mit Phenolat demselben eine Mineralfarbe beizumischen. Es sei hier ein Beispiel für eine gemischte Farbe roter Tönung angeführt:

15%iges Phenolat	— 5 kg,
rote Eisenfarbe	— 1 kg.

Das Phenolat muss in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da es bei der Berührung mit der Luft sich in freie Phenole und Soda zersetzt. Durch Hinzufügen von Alkali wird solch ein zersetztes Phenolat wieder in lösliches übergeführt. Phenolate hoher Konzentration lassen sich schwer aus schweren Rohölen herstellen. Die Trennung der viskosen Flüssigkeit vollzieht sich schlecht und im Phenolat verbleibt eine beträchtliche Menge neutraler Öle.

Die Herstellung von Phenolat hoher Konzentration gelingt dagegen gut aus den leichten Destillaten, wo die Trennung rasch und vollständig erfolgt. Es ist unschwer, aus ihnen ein 50%iges Phenolat zu erhalten. Die Alkalimenge im Phenolat aus den leichten Ölfraktionen kann bis zu 30% gehen, in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Phenole. Trockenes Phenolat kann durch Verdampfen des Wassers im Vakuum erhalten werden. Es stellt ein festes, etwas klebriges Harz vor, welches man in geschlossenen Gefässen aufbewahren und in alkalischem Wasser lösen muss. Die Konzentration der Phenole beträgt in ihm gegen 80–85%; der Rest besteht aus Alkali und Beimengungen.

**Literatur.**

**Dr. Moll:** Neue Erfahrungen in der Holzimprägnierung. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1923.

**R. Novotny:** Über die Bedeutung der wasserlöslichen Bestandteile im Imprägnieröl. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1924.

**P. Niemann:** Grubenholzerstörer. Braunkohle, 1923.

**F. Moll:** Entwicklung der deutschen Imprägnierindustrie. Chemiker Zeitung, 1924.

**W. Engels:** Über die Tauglichkeit der Teeröle für die Imprägnierung. Chemiker Zeitung, 1931.

**J. Gram:** Ist Steinkohlenteer das beste Imprägnieröl? Teer und Bitumen, 1929.

**Dr. Dehnst:** Über den Mechanismus des Holzschutzes. Zeitschrift für angewandte Chemie 1928.

**Wolmann:** Über Holzkonservierung mit wasserlöslichen Salzen. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1931.

**Dr. N. Weiderpass:** Das estnische Brennschieferöl als Holzkonservierungsmittel (in estn. Sprache). Pharmacia Nr. 5 1924.

**J. Kopvillem:** „Über die aus Kokersäure gewonnenen Imprägniermittel“. Kemia Testad 1933.

**Weiderpass und P. Kogerman:** Über die Anwendbarkeit der Brennschieferöl-Phenolate zur Holzkonservierung. Sitz-Berichte d. Naturf. Ges. Tartu, 1926, Bd. 33.

**N. Weiderpass:** Neuere Forschungen über die Anwendbarkeit des Brennschieferöls zur Holzkonserv. Sitz-Ber. Bd. XXXV. 1929.

**N. Weiderpass:** Über Phenole aus Kokersäure, zwischen 230°—270° siedend. Pharmacia, Tartu, 1924.

### Die Brennschieferbitumene (Asphalte).

Es gibt drei Arten von Brennschieferasphalt: erstens — den Destillationsrückstand von der normalen oder Vakuumdestillation, zweitens — den durch Oxydation des Öls mittels Durchblasen von Luft erhaltenen Asphalt, und drittens — den Krackrückstand.

1. Der Asphalt der einfachen Destillation stellt einen spröden Stoff vor mit grosser Duktilität (Dehnbarkeit) aber kleiner Penetrationsfähigkeit. Für Wegebauzwecke ist er nicht angewandt worden und er ist, unzweifelhaft, dafür weniger geeignet als der oxydierte Asphalt.

2. Die Verdichtung des Rohöls mittels Durchblasen von Luft hat das Ziel, die Eigenschaften des Bitumens zu verbessern und weniger sprödes Bitumen zu liefern, als durch die unmittelbare Destillation gewonnen wird. Die Oxydation des Öls wird mittels Durchblasen von Luft ausgeführt. Die Oxydation

verbessert merklich die Eigenschaften des Bitumens. Ausser der Verminderung der Sprödigkeit wächst noch die Weichheit und Penetrationskraft bei demselben Erweichungspunkt. Schliesslich wird das durch Oxydation gewonnene Bitumen bei erhöhten Erweichungspunkten wenig in Benzol und Schwefelkohlenstoff Unlösliches enthalten, während das Bitumen der einfachen

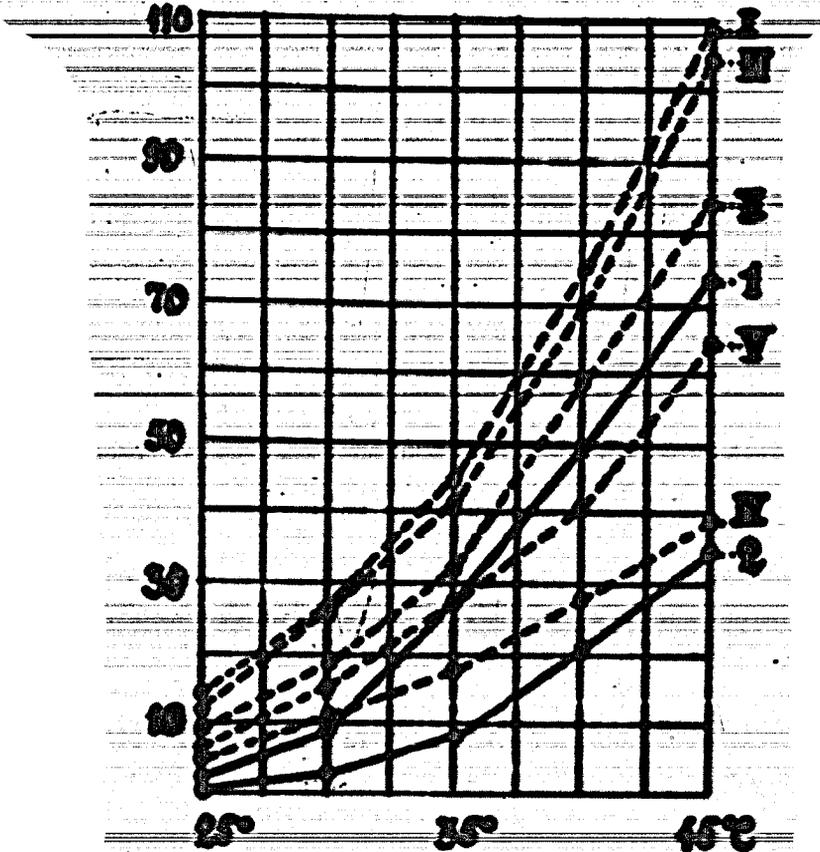


Abb. 38.

I bis IV — Geblasene Bitumene  
1 und 4 — Destillationsrückstände.

Destillation bei einem Erweichungspunkt von 50–60° schon bis zu 10% und bei hohen Erweichungspunkten von 70–90° noch mehr Unlösliches enthält. Wenn man den Gang der Penetrationsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen graphisch darstellt, so werden die Vorzüge des oxydierten „geblasenen“ Bitumens deutlich erkennbar (Abb. 38).

Dabei wird allerdings die Duktilität etwas verringert. Diese Veränderung ist jedoch verhältnismässig klein. Das spezifische Gewicht der geblasenen Bitumene ist kleiner als das der

durch Destillation gewonnenen; so ist es beim Bitumen I gleich 1,09 und beim entsprechenden Destillationsbitumen 1,13.

Der Chemismus des Prozesses, der sich beim Durchblasen des Öls mit Luft abspielt, ist schon soweit erforscht, dass kein Zweifel mehr an folgendem Gang der Reaktion besteht:



D. h. der Prozess stellt eine Kondensation zweier Moleküle zu einem komplizierteren dar, unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome, welche sich zu einem Molekül Wasser vereinigen. Ausserdem vollzieht sich noch eine geringe Oxydation des Öls. Rohes Brennschieferöl enthält gegen 6% Sauerstoff, die gebläsenen Bitumene dagegen bis zu 8%. Die Reaktion ist von uns mit vielen Oxydationsstoffen durchgeführt worden, wobei das Resultat stets das gleiche war. Wenn der Oxydationsstoff — Sauerstoff in freier oder gebundener Form ist, so ist das Reaktionsprodukt immer Wasser. Ist der Oxydationsstoff jedoch Schwefel oder Chlor, so scheiden sich Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoff aus. Bei der Oxydation mit Schwefeldioxyd verläuft die Reaktion sehr energisch, da sowohl der Schwefel als auch der Sauerstoff gleichzeitig an der Reaktion teilnehmen, infolgedessen sich auch gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Wasser bilden.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  wirkt so stürmisch, dass man es nur tropfenweise hinzufügen darf. Die Fähigkeit des Bitumens, sich zu oxydieren und andere Stoffe zu reduzieren ist so stark, dass es sogar von  $\text{CCl}_4$  unter Ausscheidung von  $\text{HCl}$  Chlor abspaltet. Dieses muss man bei der Extraktion der Bitumene mit Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform im Auge behalten. Sie polymerisieren dabei das Bitumen und führen zu einer starken Erhöhung des Erweichungspunktes. Wir haben Fälle beobachtet, in denen der Erweichungspunkt während der Extraktion bei Spramexschem Asphalt von  $30^\circ$  auf  $80^\circ$  und bei unserem Bitumen von  $30^\circ$  auf  $60^\circ \text{C}$  stieg.

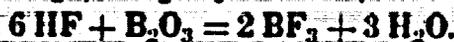
Die Oxydation mit Luftsauerstoff verläuft bis  $150^\circ$  langsam, fängt sich dann zu verstärken an und geht bei Temperaturen über  $250^\circ$  soweit energisch fort, dass die Masse sich entzünden kann und man daher auf die Temperatur aufpassen muss.

Bis jetzt haben alle Versuche gezeigt, dass die Eigenschaften des erhaltenen Bitumens stets gleiche sind, einerlei, mit welchem Stoff die Oxydation durchgeführt wurde. Einen Unter-

schied erhält man nur dann, wenn man an Stelle des Gesamtöls den neutralen, von den Phenolen befreiten Teil verwendet. Hier ist die Penetration besser.

Von den verschiedenen angewandten Reaktionen gab wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  ein Bitumen mit höherer Penetration als bei den entsprechenden mittels Durchblasen von Luft erhaltenen Bitumen. Allerdings war dabei auch die Krackwirkung des Aluminiumchlorids bemerkbar, die sich durch die Ausscheidung leichter Öle kennzeichnete. Wasserfreies Zinkchlorid wirkte schwächer. In bezug zum Sauerstoff sind diese beiden Bitumene noch empfindlicher als die luftgeblasenen.

Ein sehr widerstandsfähiges Bitumen wurde durch Einwirkung von  $\text{BF}_3$  erhalten. Letzteres wurde nach folgenden Reaktionen erhalten:



Das kondensierte Bitumen hatte die Jodzahl 61 (Spramex 52), beim zugleich gewonnenen Öldestillat betrug sie sogar 35. Das ist die niedrigste Jodzahl für Brennschieferprodukte. Das Destillat zeigte blaue Fluoreszenz und hatte den Geruch des Erdölpetroleums.

Die Versuche, das Rohöl zu kondensieren, wurden noch mit verschiedenen Katalysatoren, mittels Durchleiten von Ozon, Voltisieren, Beimengung von Formalin usw. ausgeführt. Die Resultate unterschieden sich jedoch nicht von den mit geblasenen Bitumenen gewonnenen.

Die Zusammensetzung der gewöhnlichen geblasenen Bitumene wurde nach Richardson bestimmt.

Stoff	Erweichungspunkt nach K.-S.	Petrolene %	Asphaltene %	Karbone %	Unlösliches %	Spez. Gewicht.
Pech d. einfachen Destillation	53	65,8	32,2	1,5	1,0	1,123
"	69,5	53,8	29,5	10,7	5,9	1,144
Gebblas. Bitumen	65	53,1	45,7	0,5	0,7	1,111
"	52	57,4	39,7	0,3	1,3	1,101
"	37	65,4	31,1	0,3	3,1	1,097
"	22	66,2	31,0	0,7	2,1	1,03
Rohöl	—	74,1	20,0	—	0,4	1,0

Das Molekulargewicht der Bitumene schwankt zwischen 500 und 800<sup>1)</sup>).

Der Prozess des Luftdurchblasens wird technisch auf zweierlei Weise durchgeführt. Im Staatlichen Betrieb wird die Luft unter leichtem Druck mit einem Kompressor in einer Menge von ca. 1 cbm in der Minute eingeführt. In dem Betriebe Sillamäe wurde die Luft durch ein Vakuum in einer Menge von 6 cbm/Min. eingesogen, was sich bei der Arbeit mit Druck wegen Schäumens des Öls nicht verwirklichen lässt. Der Betrieb Sillamäe kühlt die Retorte. Es ist bemerkenswert, dass das Öl den Sauerstoff soweit begierig aufnimmt, dass eine fast quantitative Absorption stattfindet. Im ausgeblasenen Gas sind bei uns gefunden worden:

Temperatur d. Öls ° C	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %
102	0,0	13,4
112	0,0	12,2
115	0,0	10,1
125	0,2	9,1
197	0,4	2,6
240	0,9	1,4

Die Anwesenheit von Wasser im zu verarbeitenden Öl ist sehr unangenehm und gefährlich. Bei Temperaturen gegen 150° tritt ein plötzliches Aufkochen des Wassers ein, wodurch das heisse Öl aus der Retorte geschleudert wird, was bei direkter Heizung derselben sofort zu Brandschäden führt. Deshalb ist man auch von der Feuerheizung zur Arbeit mit überhitztem Dampf übergegangen, obwohl letztere teurer ist. Bei der Oxydation im Vakuum ist ein Verschleudern des Wassers nicht beobachtet worden.

Die Ölverluste beim Durchblasen von Luft entstehen durch die Bildung von Kohlensäure, Wasser und durch mechanische Entführung von Ölteilchen durch den Luftstrom. Sie betragen 5—10%. Im allgemeinen kann man rechnen, dass das Rohöl der Pintschretorten vom spez. Gewicht 1,0 gegen 70—75% Bitumen, 15—20% Destillat und 10% Verluste gibt.

<sup>1)</sup> Ohne Extrapolierung auf 0% Konzentration.

Bei Laboratoriumsbedingungen lieferte die Oxydation eines Rohöls mit einem spez. Gewicht von ca. 1,0 folgende Produkte:

Nr. d. Bitumens auf Abb. 38	Ausbeute d. Bitumens in %	Menge d. Destillats in %	% des Reaktionswassers	Verlust %	Eigenschaften des Destillats		
					Spez. Gewicht	Phenole %	Ungesättigte Verb. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %
I	75	15,6	0,5	2,9	0,976	9,0	41
II	79	14	3,5	3	0,905	13,0	48
III	77	16	6	1,0	0,885	7	43
IV	75	15,4	4,1	5,5	0,901	14,1	51,6
V	75	15,3	4,3	2,4	0,997	12	49

Die Brennschieferbitumene oxydieren an der Luft, wenn sie längere Zeit erhöhter Temperatur ausgesetzt werden. Dadurch entsteht eine Erhärtung ihrer Oberfläche und ein merklicher Erwärmungsverlust. In einer Atmosphäre inerte Gase übersteigen die Erwärmungsverluste im Laufe von 5 Stunden bei 163° nicht 1%, an der Luft erreichen sie jedoch bis 4% und sogar 5%. Nach den Beobachtungen von Prof. Hoepfner ist es aber nicht notwendig für Wegebauzwecke die Brennschieferbitumene bis 163° zu erhitzen, da sie die nötige flüssige Konsistenz schon bei 120—130° C erreichen und dabei denselben Flüssigkeitsgrad besitzen wie die Erdölbitumene bei 163°.

Dass die Erhärtung der Oberfläche unseres Bitumens durch Oxydation und nicht durch Verdunsten leichter Fraktionen hervorgerufen wird, lässt sich durch die Elementaranalyse beweisen. So hatte die verglaste Oberfläche des Bitumens nach 500-stündigem Erwärmen auf 60° in einer Sauerstoffatmosphäre folgende Eigenschaften:

Ursprüngliches Bitumen	Nach dem Erwärmen
Erweichungspunkt nach K. und S.	42,5° C
Penetration bei 25° C	55
C . . . . .	83,4%
H . . . . .	82,5%
O . . . . .	6,7%
	10,8%

Im Inneren des Bitumens ist die Penetration aber beinahe dieselbe wie vor dem Erhitzen der Probe.

**Geringe Gewichtsverluste beim Erwärmen erklären sich hauptsächlich durch die Oxydation des Stoffes zu Kohlensäure und Wasser.**

Die Versuche, ein Bitumen nur aus den neutralen Teilen des Rohöls herzustellen, ergaben ein Produkt mit höherem Entflammungspunkt (um  $15^{\circ}$ ), kleineren Verlusten beim Erwärmen auf  $163^{\circ}$  (weniger als 1%) und geringerer Erhöhung des Erweichungspunktes nach dem Erwärmen.

Prof. K. Hoepfner<sup>1)</sup> kam bei seinen Forschungen über die Brennschieferbitumene zu dem Schlusse, dass sie ein gutes Material für die Verbesserung der Eigenschaften des Steinkohlenteers, welches zu Wegebauzwecken verwendet wird, vorstellen, da sie die Widerstandsfähigkeit der Steinkohlenteerprodukte erhöhen. Er sagt dazu folgendes:

„Ganz besonders geeignet erscheinen die Esto-Asphalte als Zusatzstoff zu Teer. Im Gegensatz zu Erdöl-asphalten lassen sie sich mindestens bis zu einem Verhältnis 70 Teer zu 30 Esto-Asphalt einwandfrei mischen und ergeben eine unter dem Mikroskop vollkommen homogene Masse. Die Zusätze von Esto-Asphalt verzögern die Verdunstung öligter Bestandteile des Teeres und erhalten diesem sehr lange seine Klebrigkeit und Frische. Andererseits führen Zusätze zwischen 20 und 30% der Gesamtmasse eine schnellere Verfestigung des Bindemittels in den ersten Tagen herbei, weil zunächst die Verdunstung schneller vor sich geht als bei reinem Teer, um dann in der folgenden Zeit stark nachzulassen und unter die des Teeres abzusinken. Die Bindung reift also schnell und bleibt dann verhältnismässig stabil.“

Es seien einige Eigenschaften der Estobitumene, nach den Bestimmungen unseres Laboratoriums, angeführt (Seite 248/49).

Von den besonderen Eigenschaften der geblasenen Bitumene sei ihre kleine Oberflächenspannung genannt, dank der die Bitumene besser an den mineralischen Füllmassen haften. Die Vergleichungsversuche mit dem Bitumen Spramex haben gezeigt, dass die anhaftende Kraft unserer Bitumene zweimal grösser als bei Spramex ist. Die Versuche wurden bei uns nach der Methode des Losreissens einer gewissen Bitumenoberfläche von dem Mineral ausgeführt, wobei die zur vollständigen Trennung von Bitumen und Mineral erforderliche Zeit in Sekunden

<sup>1)</sup> S. Literaturangaben.

fixiert wurde. Es zeigte sich dabei, dass die Bitumene am Granit ungefähr 20mal besser haften als am Kalkstein.

Für die Messungen wurde folgendes einfache Gerät (Abb. 39) benutzt: ein leerer, stark abgestumpfter Konus wurde an die

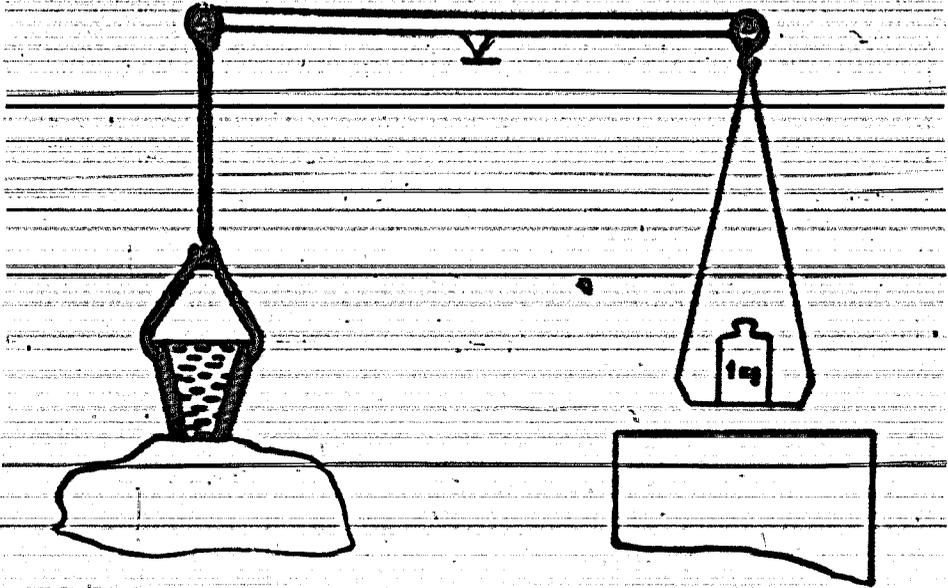


Abb. 39. Gerät zur Messung der Haftbarkeit von Bitumen an Mineraloberflächen.

vorbereitete, zu untersuchende Oberfläche gesetzt und mit Bitumen vergossen. Die Oberfläche des Minerals wurde geebnet, sorgfältig getrocknet und entstaubt. Der mit Hacken versehene Konus wurde an einer Waagschale befestigt, welche als Kontragewicht 1 kg trug. Die Zeit, die zum völligem Abreißen notwendig war, wurde in Sekunden abgelesen.

Man muss eine gewisse Sprödigkeit des Schieferbitumens in Betracht ziehen und für Wegebauzwecke ein Bitumen mit solchem Erweichungspunkte wählen, dass der Sprödigkeitspunkt nicht über  $15^{\circ}\text{C}$  liegt. Unter dem Sprödigkeitspunkt verstehen wir diejenige Temperatur, bei der eine unter  $45^{\circ}$  auftreffende Spitze vom Bitumen Splitter abschlägt. Das Gerät für diesen Versuch (Abb. 40) ist sehr einfach. Ein Aluminiumgefäß, welches zur Bestimmung der Pene-

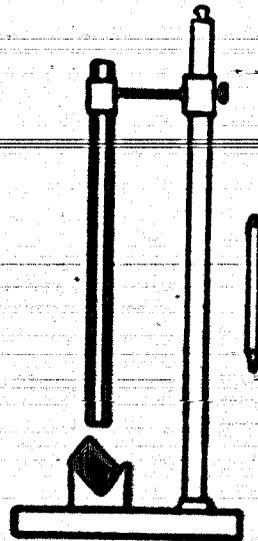


Abb. 40. Gerät zur Bestimmung des Sprödigkeitspunktes von Bitumen.

tration dient, wird mit Bitumen gefüllt und im Wasserbad bei verschiedenen Wassertemperaturen nicht weniger als 1 Stunde erwärmt. Dann wird das Gefäß unter ein Glasrohr in einem Holzrahmen gestellt und man lässt von oben durch das Rohr einen spitzen Stahlstab herabfallen. Die Höhe des Glasrohrs beträgt 1 m. Die Länge des Stahlstabes misst 174 mm und sein Gewicht beträgt 100 g. Es ist zweckmässig, an das untere Ende des Glasrohres ein dickes Gummirohr zu befestigen, welches den Stahlstab am Umfallen hindert.

Die Versuche haben gezeigt, dass bei unseren klimatischen Bedingungen der günstigste Erweichungspunkt für die geblasenen Bitumene 18–22° ist, falls der Wegebau nach der Methode der Bituminierung der Oberfläche erfolgt. Die zweite Bedingung für den Erfolg ist die Wahl eines festen, nicht bröckelnden Minerals.

Die Elementaranalyse der Bitumene ergab folgende Werte:

Bitumen	Erweichungspunkt nach Kraemer- Sarnow °C	C %	H %	O + S + Cl + N %
A	22,5	83,34	8,84	7,82
B	28,5	83,37	8,60	7,97
C	38	83,28	8,69	8,03
D	50,5	83,54	8,20	8,26
Rückstand der Vakuumdest. bei 8 mm	44	84,92	8,84	S. .0,94 Mol. Gew. Cl .0,24 441 O+N5,06 Jodzahl 102,7
Rückstand der Destillation des Rohöls ohne Durchblasung	53	86,2	8,0	5,8

Aus den folgenden Kurven (Abb. 41) ersieht man den Gang der Penetration der Bitumene bei verschiedenen Temperaturen.

Die elementare Zusammensetzung des geblasenen Bitumens unterscheidet sich von der des durch einfache Destillation gewonnenen Bitumens, bei gleichem Erweichungspunkt, durch einen grösseren Wasserstoffgehalt.

	Erweichungspunkt	C %	H %	O+S+Cl %
Destillationsbitumen . .	53°	86,2	8,0	5,8
Geblasenes Bitumen . .	56°	84,0	8,7	7,2

Von den Erdölasphalten unterscheidet sich das geblasene Brennschieferbitumen durch folgende Eigenschaften: das Brennschieferbitumen ist in Azeton merklich löslich, während das Erdölbitumen darin kaum löslich ist und das aus Braunkohle

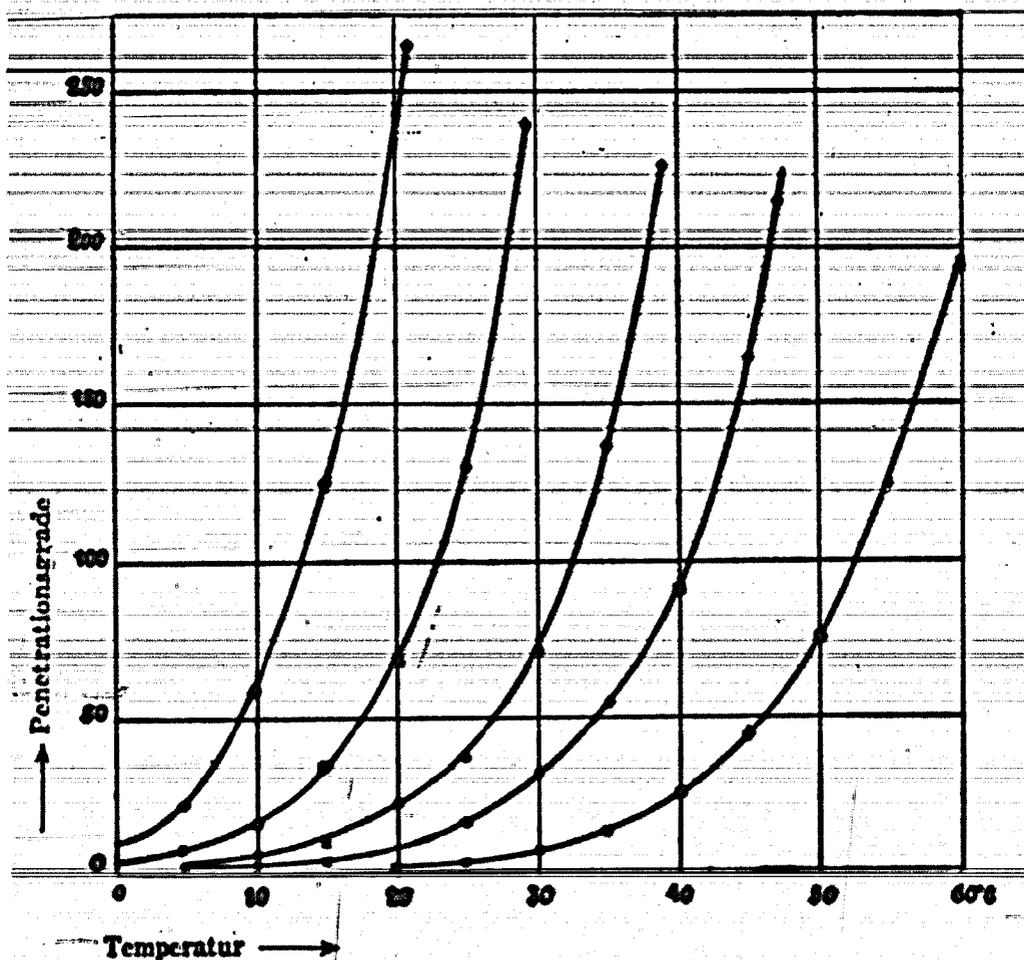


Abb. 41. Die Penetrationen der geblasenen Estobitumens bei verschiedenen Temperaturen.

gewonnene ganz wenig. Das spezifische Gewicht unseres Bitumens ist höher als das des entsprechenden Erdölbitumens. Der Erdölasphalt lässt sich nicht sulfurieren, der aus Brennschiefer gewonnene wohl nicht leicht, aber doch. Das Molekulargewicht unseres Bitumens ist fast zweimal kleiner, als beim entsprechenden Erdölasphalt. Der Entflammungspunkt unserer Bitumens liegt niedriger als bei denen der Erdöle. Im allgemeinen

Eigenschaften

	Schweröl B	Schweröl C	A
Spez. Gewicht . . . . .	1,0-1,1	1,0-1,1	1,0-1,1
Tropfpunkt in °C . . . . .	17-24	22-27	28-32
Erweichungspunkt nach K-S in °C . . . . .	5-10°	10-15°	15-20°
Erstarrungspunkt . . . . .	ca. = 5° C	ca. = 45° C	ca. = 10° C
Spanne zwischen Tropf- u. Erweichungspunkt in °C	12-14°	12-14°	13-15°
Gewichtsverlust bei 163° während 5 Stunden . .	bis 5%	bis 5%	bis 4%
Gewichtsverlust bei 123° während 5 Stunden . .	bis 3%	bis 3%	bis 3%
Löslichkeit in CS <sub>2</sub> . . . . .	Über 98%	Über 98%	Über 98%
Streckbarkeit (Duktilität) . . . . .	-	-	-
Penetration bei 25° C in 1/10 mm . . . . .	-	-	-
Asche . . . . .	unter 0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%
Paraffin . . . . .	0	0	0

ist der Entflammungspunkt der Brennschieferbitumene folgender:

Beim Bitumen mit d. Erweichungspunkt	Flammpunkt
° C	° C
26 . . . . .	182
30 . . . . .	191
35 . . . . .	202
43 . . . . .	212
56 . . . . .	224
59,5 . . . . .	214
62,5 . . . . .	211
63,5 . . . . .	214
64,5 . . . . .	203

Bei dem Mischen zweier Estobitumene lässt sich der entstandene Erweichungspunkt ganz gut nach der bekannten Mischregel berechnen:

$$K_m = \frac{K_0 a + K_1 b}{a + b},$$

wo K<sub>0</sub> und K<sub>1</sub> die Erweichungspunkte der gegebenen Bitumene und a und b ihre Mengenverhältnisse bedeuten.

### Er Estobitumene.

A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D	E
-1,15	1,1-1,15	1,1-1,15	1,1-1,15	1,1-1,15	1,15-1,15	1,15-1,2
-40	38-45	43-50	49-56	55-62	63-75	77-86
-25 <sup>o</sup>	25-30 <sup>o</sup>	30-35 <sup>o</sup>	35-40 <sup>o</sup>	40-45 <sup>o</sup>	45-55 <sup>o</sup>	55-65 <sup>o</sup>
10 <sup>o</sup> C	ca.-25 <sup>o</sup> C	ca.-26 <sup>o</sup> C	ca.-15 <sup>o</sup> C	ca.-10 <sup>o</sup>	ca.-5 <sup>o</sup>	5-15 <sup>o</sup>
15 <sup>o</sup>	13-15 <sup>o</sup>	13-15 <sup>o</sup>	14-16 <sup>o</sup>	15-17 <sup>o</sup>	18-20 <sup>o</sup>	19-21 <sup>o</sup>
1%	bis 3,5%	bis 3%	bis 2,5%	bis 2%	bis 1,5%	bis 1,5%
2%	bis 1,5%	bis 1,5%	bis 1%	bis 1%	unter 1%	unter 1%
25%	über 98%	über 97,5%	über 97,5%	über 97%	über 97%	über 97%
	über 100 cm bei 15 <sup>o</sup> C	über 100 cm bei 25 <sup>o</sup> C	über 100 cm bei 25 <sup>o</sup> C	über 100 cm bei 25 <sup>o</sup>	über 50 cm bei 25 <sup>o</sup>	—
	über 200	110-200	60-110	30-60	10-30	unter 10
0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%
	0	0	0	0	0	0

Schon seit 1926 findet Estobitumen seine Hauptverwendung als Strassenbaumaterial. Seine ersten Anwendungsversuche sind nicht ganz glatt vor sich gegangen, weil zu Beginn der Arbeiten noch keine Erfahrungen mit ihm vorlagen und der Strassenbau nach den Vorschriften der ausländischen Erdölasphalte begonnen wurde. Nun ist aber Estobitumen bei gleichen Erweichungstemperaturen mit den Erdölasphalten verglichen spröder und dem muss man Rechnung tragen. Es muss eine weichere Sorte von Estobitumen genommen werden, um in denselben Grenzen der Plastizität des Materials zu bleiben. Für Oberflächenteerungen nahm man z. B. ein Bitumen mit 30<sup>o</sup> C Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow. Der erwies sich aber als zu hoch gegriffen und nun sank der erwünschte Erweichungspunkt des Estobitumens mit jedem Jahre, bis er 1932 schon 18-20<sup>o</sup> C erreicht hat und in Zukunft vielleicht noch etwas sinken wird. Ein gewisses Weichwerden während der heissen Sommerzeit schadet dem Wege nicht viel, ein Sprödewerden im Winter dagegen führt zu sofortiger Zerstörung der Asphaltstrasse. In einem Lande, in dem Autoverkehr nur einen kleinen Bruchteil von dem gesamten Verkehr bildet und die Strasse starken Hufeisenschlägen in der kalten Jahreszeit unterworfen ist, liegen die Bedingungen besonders ungünstig. Da

muss die Decke genügend weich sein oder sie wird zersplittert. Es kommt noch dazu, dass die mittlere Jahrestemperatur und besonders die Wintertemperatur stark von der Temperatur in Westeuropa abweicht, woher die Baunormen entnommen sind. Die Herabsetzung des Erweichungspunktes ist somit berechtigt. Die städtische Verwaltung der Hauptstadt Reval hat den weitgrössten Teil der Asphaltstrassen gebaut und es ist ihr Verdienst, gezeigt zu haben, dass gute Asphaltstrassen aus Estobitumen gebaut werden können. Ebenso wie man zur Oberflächenteerung den Erweichungspunkt des Estobitumens wenigstens um  $10^{\circ}\text{C}$  niedriger nimmt, als er für Erdölasphalt vorgeschrieben ist, muss das Estobitumen für die kräftige Bauart — Asphaltbeton — ebenfalls weicher genommen werden.

### Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Um die Frage über das Sinken der Viskosität der Bitumens mit Hilfe der Temperatur zu lösen, wendet man die Bestimmung des Tropfpunktes an. Je grösser der Abstand zwischen dem Erweichungs- und Tropfpunkt ist, desto weniger ändert sich die Konsistenz des Stoffes bei Steigerung der Temperatur. Der Tropfpunkt hängt jedoch nicht nur von den Änderungen der Viskosität ab, sondern auch von der Oberflächenspannung, und deshalb ist es zweckmässiger, nur die Viskositäten miteinander zu vergleichen. Wir erreichen dieses, wenn wir die spezifischen Viskositäten nach Engler bei gleichen (entsprechenden) Bedingungen bestimmen. Unter dem entsprechenden Zustand verstehen wir diejenige Temperatur, welche um  $100^{\circ}\text{C}$  höher liegt als der Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow. Wie sich dabei die Viskosität ändert, ist aus der Tabelle S. 251 ersichtlich.

### Der Dachlack.

Der aus Brennschieferprodukten hergestellte Dachlack ersetzt erfolgreich die entsprechenden Steinkohlenprodukte. Lack und nicht Teer wird er deshalb genannt, weil er aus festem Bitumen und leichten Ölen in solchem Verhältnis hergestellt wird, dass er genügend zähflüssig ist um nicht von den Dächern abzufließen und dabei in 24 Stunden trocknet. Der Vor-

zug des Brennschieferlacks vor dem Steinkohlenteer ist der, dass der Lack keine merklichen Mengen unlöslichen „freien“ Kohlenstoffs enthält (welcher die Poren der Dachpappe verstopft) und deshalb vorzüglich in die Dachpappe eindringt und sie völlig durchtränkt. Die mit der Zeit auftretende Aufhellung seiner Farbe hat nur in der Abwesenheit des „freien Kohlenstoffs“ ihren Grund. Sein Verbrauch beträgt etwa 1 kg pro 1 m<sup>2</sup> der Dachpappe.

Analog dem Dachlack wird auch Eisenlack zum Streichen von Metallgeräten hergestellt.

Das Bitumen ist Rohstoff für viele andere Produkte, welche jedoch in Estland wegen fehlenden Marktes oder geringer Nachfrage nicht hergestellt werden, z. B. für Elektrodenpech, Isolierpech usw.

Stoff	Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow	Viskosität nach Engler
Estobitumen A	23°	13,1° E <sub>117°C</sub>
„ B	31,5°	16,3° E <sub>131,5°C</sub>
„ C	41,5°	21,6° E <sub>111,5°C</sub>
Krackrückstand, oxydiert bis	18°	8° E <sub>115°C</sub>
Krackrückstand oxydiert bis	24°	10,4° E <sub>125°C</sub>
Krackrückstand unmittelbar	23,5°	11,5° E <sub>121,5°C</sub>
Rückstand der Vakuumdestillation	30,4°	9,2° E <sub>120,4°C</sub>
Spramex	30°	52° E <sub>120°C</sub>

### Bitumenemulsionen.

Mit gewissen Emulgator-Seifen der Fettsäuren (Harz., Olein usw.) liefern die Brennschieferbitumene Asphalt emulsionen. Ihre Herstellung unterscheidet sich nicht von der Herstellung der entsprechenden Emulsionen aus Erdölbitumenen. Ihre praktische Anwendung im Wegebau ist dieselbe wie bei jenen. Der Herstellungsprozess selbst ist aber bedeutend schwieriger, was auch bei Braunkohlenpech-Emulsionen beobachtet worden ist.

## Über die Eignung der Estobitumene zur Mischung mit Steinkohlenteer.

Über die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Erdölbitumene im Steinkohlenteer sind mehrere Veröffentlichungen erfolgt. Aus ihnen ist zu ersehen, dass das Erdölbitumen bei gewöhnlicher Temperatur nur teilweise im Teer löslich (mischbar) ist. Das Brennschieferbitumen mischt sich aber mit Steinkohlenteer unter denselben Bedingungen in allen Verhältnissen. Die unvollständige Löslichkeit des Erdölbitumens hängt davon ab, dass die kritische Temperatur der völligen gegenseitigen Löslichkeit von Bitumen und Teer über der Zimmertemperatur liegt, während sie sich für die Brennschieferbitumene augenscheinlich tiefer befindet.

### Literatur.

- O. Martin. „Põlevkivi asfalt tee ehitusmaterjalina.“ Tehnika Ajakiri, 1931, Juuni.
- O. Maddisson u. F. Dreyer. „Ergebnisse der Festigkeitsprüfung einiger aus Kukersit hergestellter Asphalte.“ Riiklise katsukoja teated Nr. 1. 1925.
- K. Luts. „Über die Mischungen von Steinkohlenteer mit Estobitumen.“ „Asphalt und Teer Strassenbautechnik“, 1931. 774.
- К. А. Хоёфнер. „Über die Untersuchung von estnischen Brennschieferasphalten unter Anwendung einiger neuartiger Verfahren.“ 1932. Sonderabdruck aus „Asphalt und Teer Strassenbau“
- J. Korvillom. „Eesti põlevkivi bituumeni kasutamisest teede ehitusmaterjalina.“ Keesmia Teated. 1932.
- М. Файнгар, А. Тишина. „Получение битумов из сланц. смолы.“ Горючие Сланцы, 1932, № 1.
- В. Цванцигер. Об асфальтах и битумах из сланцевой смолы. Горючие Сланцы, 1932, № 11-12.
- A. Pargmann. „Lained bituumentöödel.“ Tehnika Ajakiri, 1933, Nr. 5.