

Über Entschwefelungsversuche von Mineralölen.

(Aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen Actiengesellschaft für Braunkohlenverwerthung.)

Mitgetheilt von

Dr. Walter Heinrici.

Bei der lebhaften Antheilnahme, welche die sächsisch-thüringische Mineralölindustrie einem für ihre Braunkohlentheeröle brauchbaren Entschwefelungsverfahren entgegenbringt, war es natürlich, dass das Entschwefelungsverfahren von Fr. Heusler¹⁾ berechtigtes Aufsehen erregte.

Wenngleich man sich von Anfang an nicht verhehlte, dass eine Anwendung des Verfahrens auf den Grossbetrieb nur mit bedeutenden Kosten und unter grossen technischen Schwierigkeiten durchzuführen sei, so wurde es doch eingehend in unsern Laboratorien geprüft, da das Verfahren eine vollständige Entfernung des Schwefels bewirken sollte und eben nur ein solches im Stande ist, uns Nutzen zu bringen und Aussicht hat, verwendet zu werden. Die Versuche haben jedoch ergeben, dass das Verfahren nicht das zu leisten vermag, was es versprach. Im Nachfolgenden sei auf die Punkte näher eingegangen, die sich als abweichend von den Angaben Heusler's (d. Z. 1896, 288 und 318.) herausgestellt haben.

Die Versuche wurden anfänglich in derselben Weise ausgeführt, wie sie Heusler in seiner angeführten Veröffentlichung eingehend beschreibt. Zur Verwendung gelangte in allen Fällen frisches, aus Aluminiumspähnen selbst dargestelltes, pulverförmiges Aluminiumchlorid und vollständig entwässertes Solaröl mit einem Schwefelgehalt von 1,2 Proc. Zum ersten Versuch kamen nach der Heusler'schen Vorschrift 5 Proc. Aluminiumchlorid zur Verwendung. Die Reaction musste etwa 24 Stunden im Gange erhalten werden, da während der ganzen Zeit aus dem Gasableitungsrohre neben gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Salzsäuregas Schwefelwasserstoff entwich. Nach dem Erkalten wurde das Öl von den steifen Harzen abgegossen, entsäuert, und mit Dampf destillirt. Der Schwefelgehalt der Leuchtölfraction betrug 0,274 Proc.²⁾ Durch Schwefelsäure wurde es braun ge-

färbt. Mehrere derartig angestellte Versuche lieferten dasselbe Ergebniss. Da uns aber daran gelegen war, ein schwefelfreies Leuchtöl zu erhalten, so änderten wir die Heusler'sche Vorschrift dahin ab, dass wir grössere Mengen Aluminiumchlorid, zuerst 10 Proc., in Reaction brachten. Erhitzt wurde bis zum vollständigen Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung, welcher Punkt nach etwa 120 Stunden eingetreten war. Bei der Trennung der Reactionsergebnisse verfahren wir gleichfalls abweichend. Wir hatten beobachtet, dass das Öl nach dem Absetzen der Harze stets noch grössere oder geringere Mengen von Harzen gelöst enthält, die sich beim Zusammenbringen mit Wasser, oder Wasserdampf zersetzen, wobei die in ihnen enthaltenen Schwefelverbindungen frei werden, (wie wir weiter unten noch ausführen werden) und in das Öl zurückgehen. Diesem Übelstand sind wir dadurch begegnet, dass wir die vom Harz abgegossenen Öle unter Ausschluss von Feuchtigkeit über freier Flamme fractionirt haben. Die einzelnen Fractionen wurden dann erst entsäuert (sie enthalten Salzsäure), getrocknet und nach einer nochmaligen Destillation zur Schwefelbestimmung verwendet. Das Leuchtöl dieses Versuches zeigte einen Schwefelgehalt von 0,058 Proc.; ein anderes, das mit 15 Proc. Aluminiumchlorid in der gleichen Weise behandelt war, ergab 0,038 Proc. Schwefel. Letzteres Öl ist dann noch zweimal nacheinander mit je 5 Proc. Aluminiumchlorid in Reaction gebracht worden, und erst dadurch gelang es, den Schwefelgehalt auf 0,0085 Proc. zu erniedrigen.

Als Nebenerzeugnisse wurden bei diesen Versuchen noch hochsiedende, dunkle, grünlich fluorescirende Öle erhalten, denen Heusler den „Charakter von Schmierölen“ beilegt und die schwefelfrei sein sollen. Ihr Werth als „Schmieröl“ dürfte ein sehr zweifelhafter sein, da die höchste von uns gefundene Viscosität nur 4,5 betrug³⁾. Die Ausbeute an diesen Ölen ist übrigens von der Dauer der Einwirkung abhängig, derart, dass mit der Zeit die Harzmengen auf Kosten des „Schmieröles“ zunehmen; wir beobachteten Schwankungen in der Ausbeute von 5 bis 32 Proc. Auch haben wir keines dieser „Schmieröle“ erhalten, das schwefelfrei gewesen wäre. Durch anhaltendes Abblasen mit Wasserdampf liess sich aus ihnen ein Öl gewinnen, das 1,3 Proc. Schwefel enthielt.

¹⁾ Patent No. 83 494 (d. Z. 1895, 600.)

²⁾ Die Schwefelbestimmungen wurden nach dem Engler'schen Verfahren (Chemzg. XX. No. 21) ausgeführt; dabei war natürlich Sorge getragen, dass die der Lampe zugeführte Luft durch geeignete Waschvorrichtungen von einem etwaigen Schwefelgehalt befreit war.

³⁾ Im Engler'schen Viscosimeter bei 20° bestimmt.

Bei Untersuchung der Aluminiumchloridharze zersetzten wir diese durch Wasserdampf. Dabei destillirten geringe Mengen eines gelb gefärbten Öles über, das 4,41 Proc. Schwefel enthielt, und das einen höchst widerwärtigen und nicht „eigenthümlich pfefferminzartigen“ Geruch besass, wie Heusler angibt. Inwieweit die Behauptung Heusler's, dass die Schwefelverbindungen der Braunkohlentheeröle ausschliesslich den „Thiophenen“ angehören, auf Richtigkeit beruht, müssen wir dahingestellt sein lassen; jedenfalls haben wir in keinem Falle eine diesbezügliche Reaction erhalten können.

Es erübrigt noch, hier anzuführen, dass die Reaction des Aluminiumchlorids auf Braunkohlentheeröle (Solaröl) verschiedener Herkunft auch verschieden zu verlaufen scheint. So berichtet Eisenlohr⁴⁾, dass die Einwirkung des Aluminiumchlorids sich schon in wesentlich kürzerer Zeit, als in der von uns benöthigten, hätte zu Ende führen lassen. Dabei ist es ihm aber ebensowenig wie Höland und Grotowsky⁵⁾ gelungen, die Öle zu entschwefeln; ja die letztgenannten Herren sind sogar zu noch ungünstigeren Ergebnissen gelangt, als die oben von uns angeführten. Alle diese Versuche haben die Worthlosigkeit des Patentes für unsere Industrie ergeben.

Man kann übrigens eine gleiche Verminderung des Schwefelgehaltes und eine Entfernung der ungesättigten Verbindungen herbeiführen, wenn man die Braunkohlentheeröle (Solaröl) mit grösseren Mengen Schwefelsäure behandelt. Der Satz in Heusler's Veröffentlichung: „Man erzielt also (mit Aluminiumchlorid) einen Effect, wie er durch die übliche Schwefelsäurewäsche der Braunkohlentheeröle überhaupt nicht erreicht werden kann; denn diese entfernt stets nur einen Theil der ungesättigten Substanzen, welche zudem nicht oder nur zum kleinen Theil in verwertbare Producte umgewandelt werden, und ist ebensowenig im Stande, eine vollständige Entschwefelung der Theeröle herbeizuführen“, ist an sich richtig, wenn man das Wort „übliche“ Schwefelsäurewäsche betont, da z. Zt. Rohsolaröl und theilweise auch Solaröl in den Grossbetrieben nur mit etwa 5 Proc. Schwefelsäure gesäuert werden. Auf diese Weise lässt sich allerdings nur ein Theil der ungesättigten Körper entfernen und der Schwefelgehalt nur um etwa 0,2 bis 0,4 Proc. er-

niedrigen. Wenn man aber bedenkt, dass man für den Preis der 5 Proc. Aluminiumchlorid ebenso gut 50, ja 100 Proc. Schwefelsäure von 66° Bé. verwenden könnte, die dieselbe Wirkung auf das Öl ausüben, wie das Aluminiumchlorid, so würde man wohl diesem alten, etwas abgeänderten Verfahren auch schon deshalb den Vorzug geben müssen, weil es sich in den üblichen Apparaten zur Ausführung bringen lässt und ausserdem kein vollständig wasserfreies Arbeiten verlangt. Nachstehende Versuchsreihe mag einen Überblick geben, in welcher Weise die Schwefelsäure (von 66° Bé.) auf den Schwefelgehalt des Solaröles wirkt:

	Gew.- Proc.		Proc. Schwefel
Solaröl + 5 Schwefels.		gab ein Leuchtöl mit	0,796
- + 10	-	-	- 0,629
- + 15	-	-	- 0,241
- + 25	-	-	- 0,135
- + 50	-	-	- 0,100
- + 100	-	-	- 0,063
- + 200	-	-	- 0,046
- + 400	-	-	- 0,0074

Die Versuche sind in der Weise ausgeführt, dass das Solaröl mit der Schwefelsäure durch kräftiges Schütteln gemischt wurde, wobei reichliche Entwicklung von Schwefeldioxyd unter starker Wärmezunahme auftrat. Nach der Trennung von den Harzen wurden die Öle ohne vorheriges Entsäuern in derselben Weise destillirt, wie dies schon weiter oben bei der Trennung der Reactionsergebnisse nach Einwirkung von Aluminiumchlorid angegeben ist. Bei 140 bis 150° begann Zersetzung der Einwirkungserzeugnisse der Schwefelsäure unter Abscheidung von fein vertheilter Kohle und unter starker Entbindung von Schwefeldioxyd. Die Destillate selbst waren wasserhell und konnte in ihnen nach dem Entsäuern, Trocknen und nach einer nochmaligen Destillation der Schwefel bestimmt werden. Diese mit viel Schwefelsäure gereinigten Öle lassen sich nach Aussehen und Brennfähigkeit von den mit Aluminiumchlorid behandelten nicht unterscheiden; ihr passives Verhalten gegen erneuten Zusatz von Schwefelsäure beweist auch, dass sie nur noch aus gesättigten Körpern bestehen. Bei längerer Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure (etwa 24 Stunden) konnte keine grössere Abnahme im Schwefelgehalt festgestellt werden, wohl aber wurde beobachtet, dass auch hierbei Condensationsreactionen stattgefunden hatten; der Destillationsrückstand besass eine grössere Viscosität als der Rückstand eines mit wenig Schwefelsäure behandelten Öles. Doch wurde die Viscosität 3 nicht überschritten.

Fast ohne Einfluss auf den Schwefelgehalt war es, ob das Mischen bei gewöhn-

⁴⁾ Privatmittheilung.

⁵⁾ Sitzungsberichte des Technikervereins der Sächsisch-Thüringischen Mineralölindustrie No. 31 und 32.

licher Temperatur, bei 100°, oder bei andauernder Siedetemperatur des Öles vorgenommen wurde. Durch Einwirkung von 40er und 50er Säure konnte keine Verminderung des Schwefelgehaltes festgestellt werden; erst nach dem Behandeln gleicher Volumina Solaröl mit 60er Säure war der Schwefelgehalt von 1,2 auf 0,597 Proc. zurückgegangen. Monohydrat und rauchende Schwefelsäure (10 Proc. SO₂) verhielten sich der 66er Säure ganz ähnlich. Bei Anwendung von je 5 Proc. Säure betrug der Schwefelgehalt des Destillates im ersten Falle 0,790 Proc., im zweiten Falle 0,686 Proc., beides Werthe, die von dem Schwefelgehalt eines mit 5 Proc. 66er Säure gesäuerten Öles mit 0,796 Proc. nicht erheblich abweichen. Die Mischverluste betrugen bei Anwendung von 100 Proc. 66er Säure 26,2 Proc., nicht mehr als die Verluste bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid.

Dass das Säuern mit solchen Mengen Schwefelsäure, des Kostenpunktes wegen, ebenso wenig für den Grossbetrieb geeignet ist, wie das Aluminiumchloridverfahren, bedarf wohl keiner weiteren Ausführung.

Ein neues Sedimentirglas.

Von

Dr. Eduard Spaeth.

Bei dem qualitativen Nachweise bez. der Vorprobe auf Zucker in gemahlene Gewürzen — als solche kommen hier besonders Zimmt, ferner Macis in Betracht — vermittelt der Chloroformmethode habe ich die gewöhnlich hierbei in Anwendung kommenden Sedimentirgläser, Reagirkelche als unzweckmässig und ungeeignet befunden und auf diese Thatsache bereits an anderer Stelle (Forschungsberichte Lebensmittel 1896, 293) hingewiesen. Auch bei der Prüfung von andern Producten von staubförmiger Beschaffenheit, wie Mehl und andere Mahlproducte, aus welchen fremde Stoffe, besonders Mineralbestandtheile, durch Sedimentiren getrennt und isolirt werden sollen, empfand ich es stets störend, dass das Abgesetzte nur schwer für sich zu erhalten war, denn die am Boden des Sedimentirgefässes zwar abgeschiedenen fremden Bestandtheile konnten erst nach Entfernung der darüber stehenden Flüssigkeit mit den darin suspendirten Stoffen (Mehl, Gewürze) gewonnen werden, wobei trotz grosser Sorgfalt meist auch ein beträchtlicher Theil des Sedimentes verloren ging und letzteres auch nur unrein

erhalten werden konnte. Ich habe deshalb ein einfach zu handhabendes Sedimentirglas construirt, das nicht nur für die bereits angeführten Zwecke, sondern auch für alle die Arbeiten, bei denen das auch aus Flüssigkeiten abgesetzte Sediment für sich geprüft werden soll und muss, viel zweckentsprechendere Dienste leistet als die gewöhnlichen, bis jetzt verwendeten Gläser.

Dieser Sedimentirapparat, dessen Construction leicht aus der nebenbefindlichen Abbildung zu ersehen ist, besteht aus einem schlanken Glase von bekannter Form, das über dem konisch zulaufenden unteren Ende einen Glashahn eingeschliffen enthält, der mit einer ungefähr 1 bis 2 cc fassenden Höhlung versehen ist.

Diese Höhlung bildet den untersten zur Aufnahme des abgeschiedenen Sedimentes dienenden Raum im Glase, und stimmen die Wandungen der Höhlung mit denen des Glases zusammen.

Beim Gebrauch stellt man den Glashahn deshalb auch so, dass seine Höhlung genau mit den Glaswandungen zusammenstimmt, worauf man die zur Prüfung dienenden Stoffe (Gewürze, Mehl) und die nothwendige Flüssigkeit (Chloroform, Alkohol, Äther u. s. w.) oder trübe Flüssigkeiten, deren suspendirte Theile sich absetzen sollen, in das Glas bringt, umschüttelt oder umrührt und absitzen lässt. Nach dem genügenden Absitzen dreht

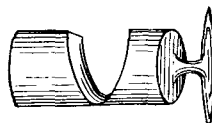


Fig. 2.

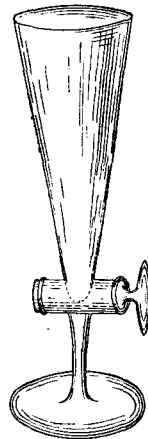


Fig. 1.

man den Glashahn soweit, bis die Höhlung desselben mit dem Sediment so gestellt ist, dass sie nicht mehr mit der Öffnung im Glase in Verbindung steht. Hierauf entleert man den Inhalt des Glases, reinigt das Glas noch durch Auswaschen vollkommen, nimmt dann den Hahn heraus und verwendet das in seiner Höhlung Abgeschiedene zur weiteren Untersuchung. Das Gefäss ist, um bei längerem Stehen ein Hineinfallen von Staub und dann ein Verdunsten der bei der Abscheidung nothwendigen Flüssigkeit zu verhindern, mit einer aufgeschliffenen Glasplatte versehen. Man erhält das Sediment schön und für die chemische wie mikroskopische Untersuchung brauchbar vorbereitet.