

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 177—200

Aufsatzeil

4. April 1913

## Über das Edeleanusche Verfahren der Raffination von Erdöl mit Schwefeldioxyd.

Von C. ENGLER und L. UBBELOHDE, Karlsruhe i. B.

(Eingeg. 26.3. 1913.)

Bei der Herstellung von Leuchtpetroleum spielt die Qualität des Rohöls eine sehr wichtige Rolle. Nicht allein, ob die gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe oder die Naphthen darin vorwiegen, ist wichtig, sondern vor allem auch, welche Mengen von noch kohlenstoffreicherem, sogenannten ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Rohöle bzw. die Leuchtöldestillate enthalten. Je mehr von diesen letzteren vorhanden sind, um so schlechter brennen die Öle auf unseren üblichen Lampen.

Man hätte vielleicht durch Anpassen der Lampen an die Eigenschaften dieser Öle ihre Brennfähigkeit verbessern können. Dies erwies sich jedoch unmöglich, da man dem Konsumenten nicht für bestimmte Öle bestimmte Lampen vorschreiben konnte. Und wenn es auch gelungen wäre, so hätten die vorwiegend nur gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Öle dennoch einen weiten Vorsprung gehabt, weil sie auf allen Lampen brennen und keine Spezialkonstruktionen erfordern.

Unter dem bisher überwiegenden Einfluß der pennsylvanischen Öle haben sich nun einige Brennertypen allgemein eingeführt, mit denen unbedingt gerechnet werden muß. Man war deshalb gezwungen, die von Natur viel kohlenstoffreiche Bestandteile enthaltenden Öle unter ungünstigen Bedingungen zu brennen oder ein kostspieliges Raffinationsverfahren<sup>1)</sup> anzuwenden.

Eine grundsätzliche Änderung in dieser Sachlage bringt das Edeleanusche Raffinationsverfahren. Als uns deshalb durch die Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie in Berlin die Anregung dazu gegeben wurde, dieses Verfahren einer kritischen Prüfung im Großbetrieb in einer Raffinerie in Rouen und in der Raffinerie „Vega“ der Rumänischen Petroleumraffinerie A.-G. in Ploesti zu unterziehen, haben wir diese Aufgabe gern übernommen, zumal da uns dabei auch Einblick in alle Einzelheiten der Apparate, sowie auch in die Betriebsbücher gewährt wurde, so daß es uns möglich war, auf dieser Grundlage in Verbindung mit einer ganzen Reihe eigener Versuche uns ein zuverlässiges Urteil über das Verfahren zu bilden. — Die Resultate dieser Arbeit glaubten wir unter Zustimmung der genannten Gesellschaft unseren Fachgenossen durch die vorliegende Veröffentlichung zugänglich machen zu sollen.

### Das bisher übliche Raffinieren mit Schwefelsäure.

Die Leuchtzwecken dienenden Erdöldestillate müssen vor ihrer Verwendung raffiniert werden, was bis jetzt fast ausschließlich durch Behandeln mit Schwefelsäure und darauf folgendes Waschen mit Wasser und Alkalien geschieht und den Zweck hat, gewisse beim Brennen auf Lampen störende Anteile aus dem Leuchtöl zu entfernen. Die Erdöldestillate enthalten nämlich neben den gesättigten, mit hellem, weißem Licht brennenden Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffen noch verschiedene weniger gut brennende ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Olefine und Benzolhomologe, manchmal auch terpenartige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die die Lichtstärke herabdrücken, der Flamme eine gelbe Färbung und die Neigung zum Rußen erteilen. Die relative Menge dieser unerwünschten Bestandteile schwankt bei Ölen verschiedener Herkunft sehr stark. So enthielten die alten pennsylvanischen Öle

nur sehr geringe Mengen davon. Auch die anfangs auf Leuchtöl verarbeiteten russischen Öle hatten ähnliche gute Eigenschaften. Bei diesen Ölen genügte deshalb eine oberflächliche Behandlung mit Schwefelsäure usw., und die Menge der hierzu nötigen Säure, sowie die durch sie entfernte Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen war so klein, daß dies bei der schätzenswerten Einfachheit der Raffination mit Schwefelsäure in Kauf genommen werden konnte.

Eine große Anzahl der später entdeckten und als sehr ertragreich gefundenen Ölfelder liefert jedoch Leuchtöldestillate, die einen viel höheren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufweisen als die pennsylvanischen Öle. Diese Petroleumsorten erfordern deshalb eine viel weitergehende und schärfere Behandlung mit Schwefelsäure, wenn sie ein dem russischen und pennsylvanischen Öl etwa gleichwertiges Leuchtöl geben sollen. Bei solcher Behandlung waren aber nicht nur sehr erhebliche Mengen Schwefelsäure nötig, sondern durch die große Menge der zu zerstörenden Stoffe ergaben sich auch zu große Raffinationsverluste und sonstige Schwierigkeiten, wie Zerstörung der eigentlichen Lichtgeber, Polymerisationen usw., so daß die Raffination kostspielig wurde, da der unter der Einwirkung der Schwefelsäure erhaltenen „Säuregoudron“ ziemlich wertlos ist. Man war deshalb oft gezwungen, ein Kompromiß zu schließen: raffinierte eben so weit, daß das Öl einigermaßen, wenn auch mit gelber Flamme brannte, und half sich im übrigen oft dadurch, daß man für sich allein nicht genügend gut brennende Öle mit besser brennenden mischte.

Hier konnte nur ein Verfahren Wandel schaffen, bei dem die schlecht brennenden Stoffe bei der Raffination nicht zerstört, sondern in möglichst unverändertem Zustande isoliert und wiedergewonnen werden. Denn wenn diese Kohlenwasserstoffe auch den Leuchtwert beeinträchtigen, so haben sie doch für andere Zwecke unter Umständen höheren Wert als die gut brennenden gesättigten Kohlenwasserstoffe. Ein Verfahren, welches in diesem Sinne arbeitet, ist das im nachfolgenden beschriebene.

### Das Prinzip des Edeleanu-Verfahrens.

Das neue Raffinationsverfahren<sup>2)</sup> beruht darauf, daß das flüssige Schwefeldioxyd bei tiefen Temperaturen die aromatischen und anderen kohlenstoffreichen Anteile des Erdöls leichter löst als die gut brennenden Hauptbestandteile des Leuchtöls, die Paraffine und Naphthene, in denen es selbst auch nur wenig löslich ist. Mischt man also ein Erdöldestillat mit flüssigem Schwefeldioxyd, so löst sich zunächst eine bestimmte Menge in dem Öl auf, dann aber bilden sich zwei Schichten, deren untere hauptsächlich die kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffe in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst enthält, während die obere hauptsächlich die gesättigten Kohlenwasserstoffe und geringe Mengen Schwefeldioxyd enthält. Die Verteilung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zwischen der oberen und unteren Schicht geschieht dabei nach dem Verteilungsgesetz:

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{konstant},$$

worin  $C_1$  die Konzentration in der oberen,  $C_2$  in der unteren Schicht bedeutet. Da die Konstante mit fallender Temperatur wächst, und die Trennung um so vollständiger ist, je größer die Konstante ist, so arbeitet man folgerichtig in der Praxis bei niederen Temperaturen, gewöhnlich bei  $-5$  bis  $-10^\circ$ .

Ferner lehrt die Theorie der Ausschüttung, auf die wir hier im einzelnen nicht näher eingehen wollen, daß man

<sup>1)</sup> Vgl. folgenden Abschnitt.

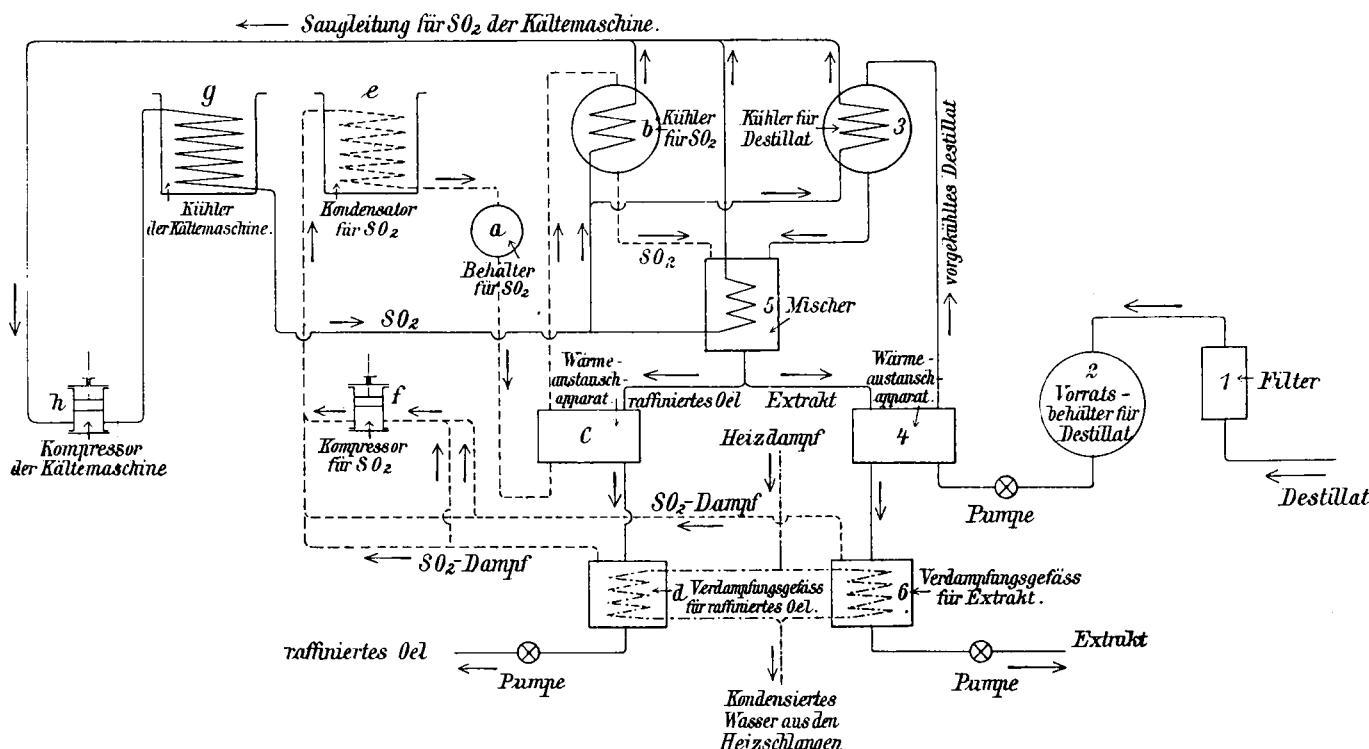
mit der gleichen Menge Lösungsmittel eine bessere Trennung erzielt, wenn man nicht die ganze Menge an Lösungsmittel auf einmal, sondern in möglichst kleinen Portionen nacheinander zur Anwendung bringt. Auch dem wird in der Praxis Rechnung getragen.

#### Einige Laboratoriumsversuche.

Im Laboratorium kann man folgendermaßen arbeiten: Man kühlte in einer Bürette<sup>3)</sup> das zu behandelnde Rohdestillat auf etwa  $-10^{\circ}$  ab und setzt zunächst so viel flüssiges Schwefeldioxyd hinzu (das sich bei freier Verdunstung von selbst auf etwa  $-10^{\circ}$  abkühlt), bis eben die Bildung von zwei Schichten eintritt. Man gibt nun ein Drittel des noch verbleibenden Restes des flüssigen Schwefeldioxys hinzu, schüttelt damit durch, läßt die Bürette einige Zeit ruhig stehen und zieht dann die untere Extraktsschicht ab. Diese Operation wiederholt man mit jedem der beiden zurückbleibenden Drittel des Schwefeldioxys,

Die Tatsache, daß das spez. Gew. der früheren Extrakte immer höher ist als das der folgenden, deutet darauf hin, daß zuerst Vertreter der kohlenstoffreichsten Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen.

Um einen weiteren Anhalt über die Art der durch Schwefeldioxyd extrahierten Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, wurden dem zuvor in oben beschriebener Weise hergestellten Raffinat wieder gemessene Mengen Kohlenwasserstoffe: Pseudocumol, Xylol, Amylen und Pinen zugemischt und versucht, diese mit dem oben beschriebenen Verfahren wieder zu isolieren. Dies gelang bei Pseudocumol, Xylol und Amylen, nicht aber bei Pinen. Die mit Zusatz von 10–20% der ersten drei Kohlenwasserstoffe erzielten Resultate zeigten zwar noch nicht die gewünschte Genauigkeit, weshalb diese Versuche noch fortgesetzt werden, lassen aber doch erkennen, daß die zugesetzten Mengen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Verlust von nur wenigen Prozenten wiedergewonnen werden<sup>5)</sup>.



dunstet schließlich die Hauptmenge des Dioxyds vorsichtig ab und wäscht die letzten noch in Raffinat und Extrakt zurückgebliebenen Mengen mit Wasser aus. Eine merkbare chemische Einwirkung durch Schwefeldioxyd findet dabei auf die reinen Kohlenwasserstoffe nicht statt. Wohl aber scheint eine Einwirkung auf die schwefelhaltigen Bestandteile einzutreten.

In dieser Weise wurden drei sehr verschiedenartige Rohdestillate behandelt, indem auf 1 Teil Öl im ganzen 1,3 Teile Schwefeldioxyd bei  $-10^{\circ}$  zur Anwendung kamen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Das Öl von Tustanovice (Galizien) z. B. mit dem spez. Gew. 0,8150 (15/4) ergab drei Extrakte, die unter sich in der Reihenfolge der Behandlung abnehmendes spez. Gew. (0,9083, 0,8932, 0,8803), aber alle viel höheres spez. Gew. wie das Ausgangsöl haben. Das Raffinat hatte infolgedessen natürlich niedrigeres spez. Gew., nämlich 0,8040. Die Gesamtmenge des Raffinats betrug 77%<sup>4)</sup>. Grundsätzlich gleichen Verlauf zeigten auch die Zahlen der anderen Öle.

<sup>3)</sup> Die Bürette muß oben und unten mit Hähnen versehen sein, deren Küken gegen Herausgedrücktwerden gesichert ist. Die vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin liefern Spezialbüretten für den vorliegenden Zweck.

<sup>4)</sup> Da wir bei diesen Versuchen die Hauptmenge des Schwefeldioxys an der Luft frei verdunsten ließen und den Rest mit Wasser ausgewaschen haben, waren Verluste an Kohlenwasserstoffen unvermeidlich. Deshalb erreicht die Gesamtausbeute bei diesen Laboratoriumsversuchen natürlich auch nicht 100%. Bei der tech-

Tabelle Nr. 1.  
Raffinierung von Leuchtöldestillaten mit  
Schwefeldioxyd.

Ausgangsöl war Leuchtöldestillat aus	Spez. Gew. des Extrakts			Spez. Gew. des Raffinats	Summe der wiedergewonnenen Mengen in %
	Nr. 1	2	3		
1 Tustanovice spez. Gew. 0,8150 (15/4) Mengen in % ...	0,9083	0,8932	0,8803	0,8040	95,7
	11,0	4,8	2,9	<b>77,0</b>	
2 Mexiko spez. Gew. 0,8014 (15/4) ... Mengen in % ...	0,8872	0,8768	0,8743	0,7901	95,8
	10,2	5,0	2,6	<b>78,0</b>	
3 Peru spez. Gew. 0,8042 (15/4) ... Mengen in % ...	0,8650	0,8610	0,8565	0,7890	95,0
	9,3	5,2	3,3	<b>77,2</b>	

nischen Ausführung des Verfahrens kommen Verluste nicht vor, da das mit etwa verflüchtigten Kohlenwasserstoffen vermischt Schwefeldioxyd wieder in den Kreislauf der technischen Operation zurückgeht.

<sup>5)</sup> Auch für die Reinigung gekräcker Produkte verschiedener Herkunft dürfte das Verfahren brauchbar sein.

### Durchführung des Verfahrens in der Technik.

Das Verfahren wird in der Technik in folgender Art durchgeführt<sup>6)</sup>:

Das zu raffinierende Petroleumdestillat gelangt zunächst in das Filter 1 (vgl. Fig. S. 178), in dem es mit einer durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Chlorcalcium und 4 Teilen Kochsalz gewonnenen Trockenmasse vom Wasser befreit wird. Diese Trockenmasse hat gegenüber dem reinen Chlorcalcium den großen Vorteil, daß sie gleichmäßig Feuchtigkeit aufnimmt, ohne zusammen zu backen, wie es Chlorcalcium bei einem bestimmten Feuchtigkeitsgrad tut. Das Trocknen ist für das Raffinieren an sich nicht nötig, aber zweckmäßig, da durch etwaige Feuchtigkeit Korrosionen in der Apparatur zu befürchten sind, die bei trockenem Leuchtöl nicht vorkommen. Das getrocknete Destillat gelangt in den Vorratsbehälter 2 und wird von dort durch eine Pumpe in den Destillatkühler 3 geführt. Auf dem Wege zu dem Kühler passiert das Destillat einen Wärmeaustauschapparat 4, in dem es durch kalte, von der Raffination herkommende Flüssigkeiten vorgekühlt wird.

Einen ähnlichen Weg beschreibt auch das flüssige Schwefeldioxyd. Es wird aus dem Behälter a in den Kühler b geleitet und passiert auf diesem Wege einen anderen Wärmeaustauschapparat c. Sind die beiden Flüssigkeiten, Destillat und Schwefeldioxyd, in den Kühler 3 bzw. b genügend abgekühlt, so läßt man zunächst das Destillat in den Mischer 5 fließen und gibt dann aus dem Kühler b die erforderliche Menge Schwefeldioxyd hinzu. Man läßt dabei letzteres in feiner Verteilung auf die Oberfläche des Destillats in dem Mischer fließen, so daß das Dioxyd in feinen Tropfen das Destillat durchrieselt. Auf diese Weise wird ohne mechanisches Rühren leicht die Destillatschicht mit Schwefeldioxyd gesättigt, und wenn dies geschehen ist, bilden sich zwei Schichten, von denen die untere — wie im vorigen Abschnitt erörtert — hauptsächlich aus Schwefeldioxyd und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die obere aus Petroleum besteht.

Das Durchrieseln durch die obere Schicht (Petroleumsschicht) wird fortgesetzt, bis sie genügend gereinigt ist, was bei rumänischen Leuchttölen z. B. erreicht ist, wenn bei einer Arbeitstemperatur von etwa  $-10^{\circ}$  das Mengenverhältnis von Destillat zu Schwefeldioxyd 1 : 1,3 ist.

Da bei dem beschriebenen Durchrieseln die obere Schicht stets mit reinem Schwefeldioxyd zusammentrifft, wird ein ähnlicher Effekt erzielt, wie er erzielt werden würde, wenn man vielmals nacheinander mit kleinen Mengen ausschüttete. Denn eine rückläufige Diffusion der konz. Lösung aus der unteren Schicht in die obere findet jedenfalls nur zu einem ganz geringen Teil statt, um so weniger, als man noch während des Durchrieselns der letzten Teile des Schwefeldioxyds die untere schon völlig abgesetzte konz. Schicht abläßt und sie dadurch der Rückdiffusion in die obere Schicht völlig entzieht.

Die untere Extraktsschicht gelangt nun beim Ablassen durch den Wärmeaustauschapparat 4 in das Verdampfgefäß 6, und sobald die Extraktsschicht aus dem Mischer 5 völlig ausgelaufen ist, wird durch Umstellung eines Ventils das Raffinat (die obere Schicht) durch den Wärmeaustauschapparat c in das Verdampfgefäß für das Raffinat d geleitet. In den Verdampfern d bzw. 6 wird durch Erwärmung mittels geschlossener Dampfschlangen und später durch Evakuieren das Schwefeldioxyd nahezu vollständig aus Extrakt und Raffinat abgetrieben. Im Raffinat bleiben nur etwa 0,2% und im Extrakt 0,4% SO<sub>2</sub> zurück, die durch Auswaschen mit Wasser leicht entfernt werden können und verloren gegeben werden. Der größte Teil des in den Verdampfern abdestillierten Dioxyds — mehr als 90% — gelangt durch eigenen Druck in den Kondensator für Dioxyd, wird dort verflüssigt und läuft in den Ausgleichbehälter für Schwefeldioxyd a zurück. Der Rest des Dioxyds, welcher während des Evakuierens der Destillatoren 6 und d abgesaugt wird, wird durch den Kompressor f in den Kondensator e gedrückt, wird dort verflüssigt und läuft dann ebenfalls in den Behälter a.

Das Kühlen von Rohdestillat und Schwefeldioxyd in den Tanks 3 und b, sowie die eventuelle Nachkühlung beider

in dem Mischer 5, wird durch eine gewöhnliche Kältemaschine bewirkt, deren Kompressor h und Kühler g in der Figur schematisch gezeichnet sind.

Der ganze Raffinationsvorgang geschieht in geschlossenen Gefäßen, und obwohl mit einer leicht flüchtigen Substanz wie Schwefeldioxyd gearbeitet wird, ist der Verlust außerordentlich gering. Auch ist trotz der niedrigen Temperatur der Arbeitsprozeß relativ billig, da infolge des sorgfältigen Wärmeaustausches in den Apparaten 4 und c eigentlich nur diejenige Arbeit aufgewandt werden muß, welche nötig ist, um das SO<sub>2</sub> zu verdampfen und zu kühlen und den Kälteverlust der Apparate zu decken. Die kleine, eigentlich aber nur apparative Schwierigkeit, daß man gezwungen ist, bei tiefen Temperaturen zu arbeiten, wird weitaus dadurch ausgeglichen, daß das SO<sub>2</sub> sehr billig ist und eine so niedrige Verdampfungswärme besitzt, daß man kaum ein geeigneteres Lösungsmittel für den vorliegenden Zweck finden dürfte.

Die Bedienung der Apparate ist durch übersichtliche Anordnung der zu bedienenden Hähne und der Kontroll- und Sicherheitsvorrichtungen so einfach, daß drei Arbeiter eine Anlage mit einer Kapazität von 62 t pro Tag leicht bedienen können.

### Die Eigenschaften der technischen Produkte.

Durch das oben beschriebene technische Verfahren gewinnt man aus dem Rohdestillat zwei Produkte:

1. Raffinat,
2. Extrakt.

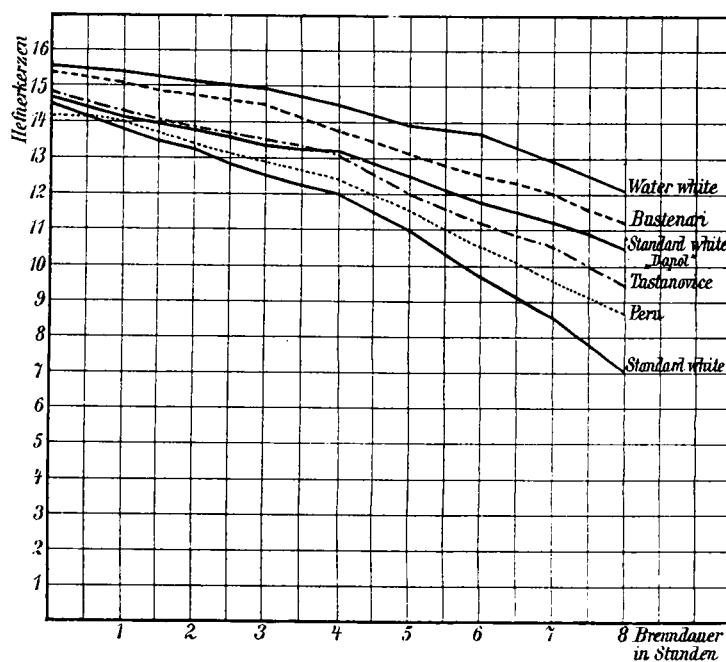
Das erste Produkt hat immer ein niedrigeres spez. Gew. als das Rohdestillat, das zweite Produkt dagegen ein höheres spez. Gew., weil es die kohlenstoffreichen schweren Kohlenwasserstoffe enthält.

Das Raffinat aus allen Rohdestillaten ist nahezu wasserhell oder nur schwach gelb gefärbt, und diese Färbung kann durch schwache Nachraffination mit  $\frac{1}{2}\%$  Schwefelsäure leicht vollständig beseitigt werden. Das Raffinat brennt auf allen Lampen ohne jede Neigung zum Rußen mit sehr lichtstarker Flamme und weißem Licht und ist in seinen Eigenschaften den besten Leuchttölen gleichwertig.

Der Extrakt dagegen ist gelb bis braun gefärbt und auf Lampen überhaupt nicht mehr zu brennen. Er gibt eine dunkelgelbe, sehr schwach leuchtende und rußende Flamme.

Im übrigen schwanken Menge und Beschaffenheit der Produkte natürlich je nach dem Rohdestillat. Die nachfolgenden Tabellen und Kurven zeigen die Eigenschaften der Produkte aus mehreren Rohdestillaten verschiedener Provenienz.

Von Interesse ist, die Eigenschaften des mit Schwefeldioxyd behandelten Leuchttöls mit dem durch gewöhnliche Raffination mit Schwefelsäure behandelten zu vergleichen.



<sup>6)</sup> Die Apparate werden geliefert von der Firma A. Borsig, Berlin.

Man erkennt aus der Tabelle 2, daß das spez. Gew. der durch Behandlung mit Schwefeldioxyd gewonnenen Öle außerordentlich viel niedriger ist, als das der durch gewöhnliche Raffination mit  $H_2SO_4$  gewonnenen Öle, was darauf hindeutet, daß bei der Schwefeldioxydraffination die schweren Kohlenwasserstoffe weit vollständiger entfernt werden.

Dies ist auch der Grund der Überlegenheit der so raffi-

nierten Öle bei der photometrischen Prüfung, welche die uns von der Allgemeinen Gesellschaft für chemische Industrie zur Verfügung gestellte Tabelle 3 zeigt. Eigene Versuche dagegen enthält die Kurventafel S. 179, aus der hervorgeht, daß die mit Schwefeldioxyd raffinierten Öle in der Lichtstärke den besten amerikanischen Ölen, wie z. B. Water white nahezu gleich kommen.

Tabelle Nr. 2  
Versuchsresultate mittels  $SO_2$ -Verfahrens (Versuchstemperatur —  $10^\circ$ )

1	2	3	4	5	6	7
Rohöl aus	Eigenschaften	Verarbeitetes Rohdestillat	Leuchtöl durch gewöhnliche Raffination	Leuchtöl durch Behandlung mit $SO_2$ ohne Nachraffination	Leuchtöl durch Behandlung mit $SO_2$ mit Nachraffination	Extrakt
1 Bustenari	Spez. Gewicht . . . .	0,8200	0,8195	0,8030	0,8028	0,8650
	Flammpunkt . . . .	27,0°	27,5°	28°	28°	
	Schwefelgehalt . . . .	0,052 %	0,016 %		0,008 %	0,042 %
	Ausbeute (auf Rohöl bezogen) . . . . .	33,0 %	32,8 %	24,7 %	24,5 %	25,0 % (auf Destillat bezogen)
2 Tustanovice	Spez. Gewicht . . . .	0,8090	0,8084	0,7975	0,7970	0,8875
	Flammpunkt . . . .	35°	35°	35,5°	35,5°	—
	Schwefelgehalt . . . .	—	—	—	—	—
	Ausbeute (auf Rohöl bezogen) . . . . .	32,2 %	32,0 %	26,7 %	26,5 %	17,1 % (auf Destillat bezogen)
3 Mexiko	Spez. Gewicht . . . .	0,8030	0,8025	0,7930	0,7926	0,8640
	Flammpunkt . . . .	26°	26,5°	27°	27 %	
	Schwefelgehalt . . . .	—	0,404 %	—	0,164 °	1,10 °
	Ausbeute (auf Rohöl bezogen) . . . . .	26,6 %	26,1 %	22,3 %	22,1 %	16,1 % (auf Destillat bezogen)
4 Peru	Spez. Gewicht . . . .	0,8175	0,8165	0,8125	0,8122	0,8630
	Flammpunkt . . . .	23°	23,5°	23,5°	24°	
	Ausbeute (auf Rohöl bezogen) . . . . .	37,6 %	37,2 %	33,5 %	33,3 %	10,5 % (auf Destillat bezogen)

Tabelle Nr. 3.

Photometrische Messungen mit dem Kosmosbrenner 14"

Lichtstärke in Hefnerkerzen.

Rohöl aus	Raffinat	Brenndauer in Stunden									Ölverbrauch pro Hefnerkerze und Stunde
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
1 Bustenari	gewöhnliches Raffinat . . .	7,2	7,1	7,1	7,2	7,1	7,1	7,1	6,7	6,7	4,88 g
	mit $SO_2$ bei — $10^\circ$ behandelt	13,8	13,3	13,2	13,2	13,2	13,0	12,8	12,5	12,4	3,49
2 Tustanovice	gewöhnliches Raffinat . . .	10,0	10,0	9,8	9,8	9,4	9,2	9,1	8,9	8,8	4,04
	mit $SO_2$ bei — $10^\circ$ behandelt	14,7	14,3	13,7	13,5	12,8	12,1	11,8	10,7	10,4	3,27
3 Mexiko	gewöhnliches Raffinat . . .	12,6	12,5	11,8	11,3	11,0	10,7	10,5	9,9	9,7	3,74
	mit $SO_2$ bei — $10^\circ$ behandelt	14,1	14,3	13,8	13,4	12,6	12,1	11,0	10,4	9,9	3,48
4 Peru	gewöhnliches Raffinat . . .	11,0	10,7	10,4	10,1	9,9	9,8	9,6	9,4	9,2	3,77
	mit $SO_2$ bei — $10^\circ$ behandelt	13,7	13,5	13,2	12,6	12,5	12,1	12,0	11,8	11,8	3,20

## Eigenschaften der Extrakte.

Da der Extrakt wesentlich höheres spez. Gew. hat als das Raffinat, könnte man zunächst denken, daß die Wirkung des Schwefeldioxyds hauptsächlich darauf beruhe, daß die höher molekularen, also höher siedenden Kohlenwasserstoffe dem Erdöl entzogen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie sich aus der nachstehenden Tabelle 4 ergibt, welche die fraktionierte Destillation von Destillat und zugehörigem Extrakt enthält. Die in gleicher Reihe stehenden

den Fraktionen von Raffinat und Extrakt haben ungefähr dieselben Siedegrade.

Da — wie schon mehrfach erwähnt — der Extrakt zum größten Teil aus ungesättigten offenkettigen und geschlossenen Kohlenwasserstoffen, Benzolhomologen usw. besteht, so läßt sich derselbe jedenfalls mit Vorteil als Terpentinersatzmittel verwenden, wofür heute schon diejenigen Petroleumsorten vorzugsweise Verwendung finden, welche sich durch einen hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen auszeichnen, z. B. die Öle von Borneo und Texas.

Diese Öle sind deswegen als Terpentinersatzmittel besonders gut brauchbar, weil die in ihnen reichlich vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe außerordentlich gute Lösungsmittel für viele Arten von Lack usw. sind. Da aber der Extrakt nahezu ausschließlich aus diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, so ist er für die vorgenannten Zwecke noch besser geeignet.

Die höher als 200° siedenden Bestandteile des Extraktes können für Lacklösungsmittel im allgemeinen keine Verwendung mehr finden, doch dürften sie als Treiböle benutzbar sein. Auch als Gasöle lassen sie sich verwenden, wenngleich ihr geringer Wasserstoffgehalt die Vergasungsfähigkeit beschränkt. Der dabei gewonnene Teer enthält jedoch sehr viel der niedriger homologen aromatischen Kohlenwasserstoffe und hat dadurch unter Umständen höheren Wert.

Tabelle Nr. 4.

Spezifisches Gewicht der Destillatfraktionen von Raffinat und zugehörigem Extrakt.

Fraktionen in $1/10 \times$ des angewandten Volumens	Bustenari		Tustanovice	
	Raffinat	Extrakt	Raffinat	Extrakt
	spez. Gew. (15/4)	spez. Gew. (15/4)	spez. Gew. (15/4)	spez. Gew. (15/4)
1	0,7712	0,8088	0,7750	0,8157
2	0,7789	0,8163	0,7814	0,8245
3	0,7835	0,8251	0,7854	0,8340
4	0,7915	0,8308	0,7940	0,8419
5	0,7996	0,8424	0,8033	0,8516
6	0,8060	0,8595	0,8116	0,8673
7	0,8210	0,8684	0,8165	0,8902
8	0,8395	0,9006	0,8341	0,9125
9	0,8585	0,9256	0,8445	0,9415
10	0,8837	0,9620	0,8512	0,9705

#### Leistung der Anlagen und Kosten des Verfahrens.

Um bestimmte Angaben über die Kosten des Verfahrens machen zu können, war es nötig, folgende Feststellungen zu machen:

1. Die Kapazität einer Anlage.
2. Den Verbrauch an Kühlwasser usw. pro Tonne Rohdestillat.
3. Den Verbrauch an Dampf zum Betrieb der Dampfmaschinen und zum Abdestillieren des Schwefeldioxyds pro Tonne Rohdestillat.
4. Den Verlust an Schwefeldioxyd pro Tonne Rohdestillat.

Kontrolliert wurde für diesen Zweck zuerst von den beiden Vff. die Raffinerie in Rouen und dann während mehrerer Tage von dem einen von uns (U.) eine Anlage, welche sich auf der Raffinerie der „Vega“ seit dem 13. April vorigen Jahres in Betrieb befand. Es wurde dabei festgestellt, daß bei je 11stündiger Tag- und Nachschicht 22 Operationen zu je 31 000 kg, also pro Tag 62 t Rohdestillat raffiniert werden konnten. Bei dieser Inanspruchnahme der Anlage war der von einem Wassermesser gemessene Verbrauch an Wasser 5,5 cbm pro 1000 kg Rohdestillat. Der mittlere Verbrauch an Dampf pro 1000 kg Rohdestillat war 416 kg Frischdampf und 220 kg Abdampf. Das spez. Gew. des Raffinats war 0,8028, und nach dem Abdestillieren des Schwefeldioxyds im Verdampfer enthielt dasselbe im Durchschnitt noch 0,21% Schwefeldioxyd. Das spez. Gew. des Extraktes war 0,8691, und der Extrakt enthielt nach dem Abdestillieren im Durchschnitt 0,464% Schwefeldioxyd. Da der Extrakt etwa 20% ausmacht, das Raffinat dagegen 80%, ergibt sich hieraus ein mittlerer Verlust an Schwefeldioxyd von 0,35%. Verlust durch Undichtigkeit kommt bei dem ganzen Verfahren nicht in Betracht. In der ganzen Anlage war kaum ein Geruch von schwefliger Säure zu verspüren. Nichtdestoweniger ist in der umstehenden Aufstellung ein Verlust von 0,6% Schwefeldioxyd in Ansatz gebracht. Effektiv gingen in der Anlage in Ploesti 0,5% verloren.

Unter Benutzung dieser Feststellungen, die sich im übrigen mit den sorgfältig geführten Journalen der Anlage bis auf äußerst geringe Unterschiede vollkommen deckten, ergibt sich die folgende Aufstellung über Anlage- und

Betriebskosten einer Anlage mit einer Verarbeitungskapazität von 62 t pro Tag. Die Angaben der Position I über Anlagekapital usw. stammt von der Firma Borsig, Berlin, welche die Anlage geliefert hat.

Es ergibt sich alles in allem, daß die Gesamtkosten der Raffination von 100 kg Petroleum sich belaufen auf 0,436 M. d. h. also pro 1 kg auf etwa  $\frac{1}{2}$  Pf.

#### Anlage- und Betriebskosten einer Anlage mit einer Verarbeitungskapazität von 62 t pro Tag.

##### I. Allgemeine Betriebskosten.

Anlagekapital 200 000 M.

Amortisation 10% von M 105 000 . . . . .	M 10 500
5% von M 95 000 . . . . .	4 750
Verzinsung von M 200 000 . . . . .	10 000
Unterhaltung, Reparatur, Betriebsmaterial pro Jahr . . . . .	5 000
Löhne und Gehälter pro Jahr . . . . .	7 000
Versicherung 1½% . . . . .	3 000
Beleuchtung und Beheizung . . . . .	2 000
Allgemeine Spesen, Unvorhergesehenes usw. . . . .	2 500
	M 44 750

Bei einer Verarbeitung von 62 t täglich wird die Totalverarbeitung pro Jahr betragen  $62 \times 320 = 19840$  t. Die allgemeinen Betriebskosten betragen demnach für 100 kg . . . . . M 0,225

##### II. Materialkosten.

Die Materialkosten pro 100 kg verarbeitetes Öl betragen:

Dampf: 41,2 kg Frischdampf à 1000 kg M 2,85	M 0,118
„ 22,0 kg Abdampf à 1000 kg M 1,25	, 0,027
Wasser: 0,55 cbm à M 0,032 . . . . .	, 0,018
SO <sub>2</sub> : 0,6 kg à 100 kg M 8,— . . . . .	, 0,048
	Materiakosten M 0,211
	Allgemeine Betriebskosten , 0,225
	Gesamtkosten pro 100 kg M 0,436

#### Schlußwort.

Das Elefantische Verfahren hat unter Abweichen von den bisher üblichen Methoden der Raffination gründlich neue Bahnen eingeschlagen und liegt uns heute in technisch vollendet durchgearbeiteter Form vor.

Seine wirtschaftliche Bedeutung liegt darin, daß es uns in den Stand setzt, aus bisher nur unvollkommen raffinierbarem und darum minderwertigem Material Leuchtole herzustellen, die in ihren Eigenschaften den besten bekannten Ölen gleichkommen. Besonders für rumänische, galizische, indische, aber auch für manche amerikanische und russische, außerdem auch für alle gekräckten Öle, wird das neue Verfahren Bedeutung erlangen. Es eröffnet auch weite Perspektiven für die Behandlung der übrigen Petroleumprodukte.

[A. 77.]

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1912<sup>1)</sup>.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. 26.2. 1913.)

Die abnorme Teuerung auf dem Fettmarkte hat im Laufe des letzten Jahres wieder abgeebbt. Mit Recht wurde aus Anlaß dieser Teuerung darauf hingewiesen, daß der „Ölfrage“ als weltwirtschaftlichem Problem zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird. Die deutsche Ölfabrikation allein verarbeitet jährlich 1 Million Tonnen Rohmaterial und stellt daraus Produkte im Wert von 100 Millionen Mark her. Die gesamte deutsche Fettindustrie gab im Jahre 1909 330 Millionen Mark für ihre Rohmaterialien aus und davon wurden nur für 4 Millionen Mark aus den deutschen Kolonien eingeführt.

Im übrigen war die aktuellste Frage des letzten Jahres

<sup>1)</sup> Eine eingeklammerte Jahreszahl im Text bedeutet den betreffenden Jahresbericht; wenn in den Fußnoten keine Jahreszahl genannt ist, ist 1912 gemeint.