

sich das Braunkohlenbrikett auf Grund seiner vorzüglichen Eigenschaften im Haushalt erworben hat. Der andere Teil ging in die Industrie.

Die gewaltige Bedeutung, die sich der mitteldeutsche Braunkohlenbergbau in dem deutschen Wirtschaftsleben errungen hat, geht auch daraus hervor, daß sich heute fast die gesamte Industrie Mitteldeutschlands auf mitteldeutsche Braunkohle und Braunkohlenbriketts aufbaut. Es ist dies ein Gebiet, das sich mit den politischen Grenzen der Provinz Sachsen, der Länder Anhalt und Braunschweig, Thüringen und des Freistaates Sachsen deckt. Es umfaßt ferner einen beträchtlichen Teil der Provinz Brandenburg, den westlichen Zipfel der Provinz Schlesien und den nördlichen Teil des Landes Bayern. Dazu wäre noch zu rechnen der östliche Teil der Provinzen Hannover und Hessen.

Selbstverständlich hätte der Braunkohlenbergbau einen solchen Aufschwung nicht nehmen können, wenn er der deutschen Wirtschaft nicht einen Brennstoff zur Verfügung gestellt hätte, der allen, auch den höheren Ansprüchen genügt. Es ist noch gar nicht so lange her, daß an einer allgemeinen Verwendung der Braunkohle in industriellen Betrieben starke Zweifel bestanden, und es hat harter Kampf bedurft, bis sie sich durchsetzen konnte. Eigentlich erst, nachdem der mitteldeutsche Braunkohlenbergbau das Brikett auf den Markt brachte, das einen Siegeszug ohnegleichen antrat, und in höherem Maße noch später, als wir nach dem Kriege infolge der Steinkohlenknappheit mehr und mehr auf die Braunkohle zurückgreifen mußten, wurde der Verwendung der Rohbraunkohle auch in industriellen Betrieben, die mit sehr hohen Heizeffekten rechneten, erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet. Außerordentliche Fortschritte auf heiztechnischem Gebiete haben inzwischen erkennen lassen, daß der Verwendung der Rohbraunkohle kaum noch Grenzen gezogen sind, und daß es keinen Zweig industrieller Verarbeitung mehr gibt, der nicht Braunkohle mit Erfolg verwenden kann.

Viel Interessantes über die Braunkohle, insbesondere über deren Verwendung, wird der Besucher der 2. Braunkohlenfachmesse finden, die im Rahmen der Großen Leipziger Frühjahrsmesse vom Mitteldeutschen Braunkohlen-Syndikat G. m. b. H., Leipzig, und dem Ostelbischen Braunkohlen-Syndikat G. m. b. H., Berlin, gemeinsam vom 1.—11. März veranstaltet wird. Zweifellos wird sie, wie im vorigen Jahre, einen Anziehungspunkt für zahlreiche Besucher bilden.

[A. 19.]

## Über Entschwefeln und Hydrieren von Braunkohlenteerölen.

Von A. FÜRTH und M. JÄNICKE<sup>1)</sup>.

Aus dem Versuchslaboratorium der Werschen-Weißenfelser Braunkohlen-Aktien-Gesellschaft.

(Eingeg. 15./12. 1924.)

In neuerer Zeit werden bei der Herstellung und Verarbeitung des Braunkohlenteers auch besonders leichtsiedende Öle gewonnen. Ein Teil dieser Öle ist im Teer als leichteste Fraktion enthalten und wird bei der normalen Destillation des Teers erhalten. Ein anderer Teil geht mit dem Schwelgas unverdichtet durch die Kondensationseinrichtungen und kann durch Auswaschen des Gases mit Öl oder durch Absorption in festen Absorptionsmitteln, wie aktiver Kohle oder Kieselsäuregel, aus dem Gas herausgenommen werden. Schließlich werden leicht-

siedende Benzine aus den hochsiedenden Fraktionen des Braunkohlenteers mit Hilfe von Krackverfahren, also durch pyrogene Zersetzung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe erzeugt. Diese auf solchen Wegen gewonnenen leichten Öle sind bezüglich der Siedegrenzen, der spezifischen Gewichte und vor allem des Heizwerts den aus Erdöl gewonnenen Benzinen sehr ähnlich, in der chemischen Zusammensetzung hingegen unterscheiden sie sich von ihnen. Während die Erdölbenzine zum größten Teil aus Paraffinkohlenwasserstoffen, zum geringen Teil aus hydrocyclischen Kohlenwasserstoffen bestehen, enthalten die Braunkohlenbenzine im allgemeinen neben den Kohlenwasserstoffen der genannten Art auch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzol und seine Homologe, ferner Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Da die aus Braunkohlenteer oder aus dem Schwelgas gewonnenen leichtsiedenden Öle in erster und wohl hauptsächlichster Linie zur Verwendung als Motorbetriebsstoffe dienen sollen, so ist das Bestreben begreiflich, ihnen zur Erleichterung des Konkurrenzkampfes mit den Erdölprodukten eine den letzten gleiche Beschaffenheit zu verleihen. Dies kann erreicht werden vor allem durch die Umwandlung der ungesättigten Bestandteile in gesättigte und durch Beseitigung der Schwefelverbindungen. Inwieweit die Schwefelverbindungen an sich schädlich sind, darüber ist man sich noch nicht einig. Theoretisch schadet das bei der Verbrennung entstehende Schwefeldioxyd den Metallteilen des Motors nicht, da das bei der Verbrennung mit entstehende Wasser bei der hohen Temperatur der Auspuffgase dampfförnig bleibt und somit die zur Korrosion erforderliche Lösung in Wasser ausgeschlossen erscheint. Wohl aber ist es denkbar, daß die Schwefelverbindungen bei der hohen Temperatur im Zylinder zu Verharzungen und zur Asphaltbildung Anlaß geben. Wir haben deshalb eine Reihe von Versuchen angestellt, welche die Prüfung der in der Patent- und wissenschaftlichen Literatur bisher vorgeschlagenen Entschwefelungsverfahren, ferner die Hydrierung schwefelhaltiger Braunkohlenöle zum Gegenstand haben.

In der Literatur sind sehr viele Entschwefelungsverfahren erwähnt. Ein ganz geringer Bruchteil hat sich in die Praxis Eingang verschafft. Viele Verfahren eignen sich nur für ganz bestimmte Öle, und eine große Anzahl erscheint sinnlos. Bei den vorgenommenen Versuchen wurde a priori nicht kritisch vorgegangen, sondern möglichst jedes Verfahren, das mit unseren Mitteln durchführbar war, nachgeprüft. Als Versuchsmaterial dienten Braunkohlenteerbenzin (Schwefelgehalt 1,04 %, Jodzahl 76) und Krackbenzine. Zur Schwefelbestimmung wurde die Methode von Engler und Heusler in etwas modifizierter Form verwendet. Die Apparatur, die in ähnlicher Ausführung bereits von Rüpke<sup>1a)</sup> zur Bestimmung von Halogenen in Benzaldehyd benutzt worden ist, ist in Fig. 1 dargestellt. Diese Methode mag bei gewissen stark verharzenden Benzinen etwas zu niedrige Resultate

<sup>1)</sup> Vorgetragen im Bezirksverein Leipzig des Vereins deutscher Chemiker am 18. November 1924.

<sup>1a)</sup> Ber. von Schimmel & Co., April 1921, S. 53.

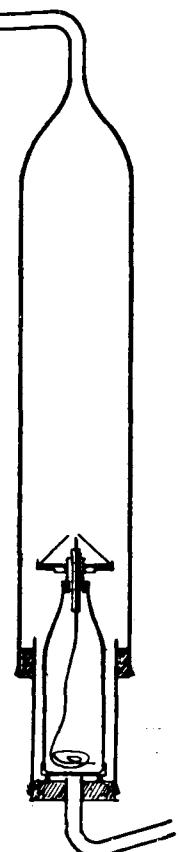


Fig. 1.

ergeben, hat aber vor den andern Verfahren den Vorzug der bequemen und schnellen Durchführbarkeit, was bei der großen Zahl der ausgeführten Untersuchungen sehr ins Gewicht fällt.

Zunächst wurden Entschwefelungsversuche durch Oxydation angestellt. Der Gedankengang war hierbei der, daß durch die oxydierenden Agentien die Schwefelverbindungen aufgespalten, und der Schwefel entweder in elementarer Form oder als Schwefeldioxyd entfernt werden sollte.

Die Arbeitsweise war folgende:

Versuch I. Zu 50 ccm Benzin wurden 10 g gepulvertes Natriumperoxyd gegeben. Beides zusammen am Rückflußkühler unter Röhren vier Stunden erhitzt, und darauf das Benzin vom Rückstand abdestilliert.

Schwefelgehalt vorher: 1,04 %,  
„ nachher: 1,03 %.

Versuch II. 10 g eines zusammengeschmolzenen Gemisches von Kaliumhydroxyd und Bleisuperoxyd wurden in fein gepulvertem Zustande mit 50 ccm Benzin erhitzt. Ausführung des Versuches siehe unter I.

Schwefelgehalt vorher: 1,04 %,  
„ nachher: 1,04 %.

Versuch III. Nach einer Angabe von Klemmer\*) werden schwefelhaltige Gase beim Durchleiten durch eine Mischung von 10 ccm Perhydrol und 80 ccm Natronlauge durch Oxydation entschwefelt. Wir haben deshalb auch einmal schwefelhaltige Benzine mit dieser Mischung behandelt. Ausführung des Versuches wie unter I.

Schwefelgehalt vorher: 1,04 %,  
„ nachher: 1,04 %.

Versuch IV. Da es möglich erschien, den Schwefelgehalt der Benzine durch partielle Verbrennung der organischen Schwefelverbindungen zu mindern, wurden die Dämpfe, mit Sauerstoff gemischt, bei verschiedenen Temperaturen über fein verteilt Kupferoxyd (Kupferoxydasbest) geleitet. Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials: 1,04 %.

Temp. 250 °:	Temp. 350 °:	Temp. 500 °:
Schwefel 1,03 %	0,90 %	0,86 %

Wie diese Zahlen zeigen, vermindert sich der Schwefelgehalt, vor allem bei höheren Temperaturen, um ein geringes. Abgesehen von der Explosionsgefahr, die ein Sauerstoff-Benzingemisch in sich schließt, sind die Verluste, die durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen, zu groß.

Wie die vorhergehenden Versuche beweisen, führt die Anwendung von oxydierenden Substanzen nicht zu dem gewünschten Resultat. Noch stärker wirkende oxydierende Agentien anzuwenden (z. B. Chromsäure und Schwefelsäure, Ozon usw.), ist nicht möglich, da diese auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe angreifen. Wir haben deshalb versucht, die Schwefelverbindungen durch Reduktion zu zerstören. Den eventuell gebildeten Schwefelwasserstoff könnte man dann leicht mittels passender Absorptionsflüssigkeiten herauswaschen.

Versuch I. Es war denkbar, daß aktive Kohle in Gegenwart von Wasserstoff die Fähigkeit besitzt, sauerstoffhaltige Körper zu reduzieren. Weiterhin ist es möglich, daß Verbindungen, die an Stelle des Sauerstoffs Schwefel im Molekül enthalten, ebenfalls reduziert werden. Da es wahrscheinlich ist, daß ein Teil der im Benzin vorhandenen Schwefelverbindungen als Thiophenole und dergleichen vorliegen, haben wir in dieser Richtung einige Versuche ausgeführt.

Die Dämpfe von etwa 20 ccm Benzin wurden unter reichlicher Wasserstoffzugabe über aktive Bayerkohle destilliert. Diese befand sich in einer etwa 40 cm langen Schicht in einem elektrisch geheizten Glasrohr. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 300—500 ° ausgeführt. Der Schwefelgehalt im Benzin bleibt jedoch derselbe.

Bei einem ähnlich angestellten Versuche, wo jedoch an Stelle der aktiven Bayerkohle reduzierte Kupferspiralen ver-

wendet wurden, ging der Schwefelgehalt von 1,04 % auf 0,81 % herunter.

Versuch II. Die Abnahme des Schwefelgehalts beim Überleiten von Benzindämpfen mit Wasserstoff über Kupferspiralen veranlaßte uns, an Stelle der letzteren fein verteilte Metalle zu verwenden. Wie Tabelle 1 beweist, läßt sich mit diesen bei einer Temperatur von etwa 200—300 ° das Benzin vollständig entschwefeln. Allerdings läßt die Wirkung des Metalles je nach der im Benzin enthaltenen Schwefelmenge früher oder später nach. Dieser Entschwefelungsversuch wurde mit der Hydrierungsapparatur ausgeführt, die später beschrieben werden soll. Das Glasrohr war mit einer etwa 30 cm langen Nickelasbestschicht gefüllt. Diese setzte sich zusammen aus 10 g Nickel und 12 g Asbest. Das Benzin wurde in kleinen Fraktionen aufgefangen und in diesen der Schwefelgehalt bestimmt. Der Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials betrug 0,35 %.

Tabelle 1.  
Das Benzin enthielt nach Destillation von:

2 ccm	0 % Schwefel
10 "	0 %
16 "	0,016 %
38 "	0,04 %
45 "	0,05 %
55 "	0,07 %
65 "	0,12 %
72 "	0,18 %
86 "	0,24 %

Man ersieht, daß nach diesem Verfahren, das übrigens auch von Sabatier und Senderens erwähnt wird, eine Entschwefelung gelingt. Praktisch durchführbar wird es aber nur sein, wenn es möglich ist, die unwirksamen gewordenen Metalle auf einfache Art zu regenerieren.

Versuch III. Die Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi (z. B. mit Zinkstaub und Natronlauge), die von Schiller im A. P. 580 657 für Erdöldeivate angegeben wird, zeigt bei unseren Benzinien folgendes Ergebnis:

Schwefelgehalt vorher: 1,04 %,  
„ nachher: 1,02 %.

#### Sonstige Entschwefelungsversuche.

Die Ergebnisse der Einwirkung verschiedener anderer Chemikalien auf schwefelhaltige Benzine sind in Tabelle 2 übersichtlich zusammengestellt. Apparatur und Arbeitsweise waren die gleiche wie bei Versuch I angegeben, nämlich Erhitzen des Benzens mit dem betreffenden Zusatz am Rückflußkühler.

Über einige Versuche, bei denen die betreffenden Chemikalien nicht mit dem flüssigen Benzin, sondern mit Benzindämpfen bei niedriger oder höherer Temperatur zur Einwirkung kamen, berichtet Tabelle 3. Die Menge des durchgesetzten Benzens betrug in der Stunde 4—5 g.

Des weiteren wurden nun noch Entschwefelungsversuche ausgeführt, die bezweckten, mittels passender organischer Lösungsmittel die Schwefelverbindungen aus dem Benzin herauszulösen. Ein ähnliches Verfahren, nämlich die Raffination von Braunkohlenteer und -ölen zur Befreiung von Kresolen wird ja heute bereits von den Riebeckschen Montanwerken praktisch durchgeführt. Es wird dort zur Herauslösung Spiritus benutzt. Auch eine Entschwefelungsmethode derartiger Öle mit Spiritus ist in der Literatur angegeben<sup>2)</sup>. Die Verfasser haben ein etwa 1 % Schwefel enthaltendes Fettöl und Paraffinöl nach fünfmaligem Waschen mit Spiritus vollkommen schwefelfrei erhalten. Wir haben nun versucht, diese Methode auch auf das Benzin anzuwenden. Das Benzin wurde mit je 10 und 20 % Spiritus gewaschen. Trotz mehrmaligen Waschens ist der Schwefelgehalt des

<sup>2)</sup> Jahresb. Techn. Verein. d. sächs. Thür. Mineralöl-Ind. 1887, S. 24.

Tabelle 2.

Angewandte Chemikalien (in der Siedehitze gerührt)	Ausgangsmaterial (in Gramm)	Schwefelgehalt des Ausgangs- materials	Schwefelgehalt nach Ausführung des Versuches	Literaturangaben	Bemerkungen	
					Geruch	Farbe
4 g Quecksilber . . . . .	100	0,85 %	0,81 %		derselbe	dieselbe
4 g Zinkstaub . . . . .	100	0,85 %	0,86 %		derselbe	dieselbe
4 g fein gepulv. Natriumhydroxyd	75	0,85 %	0,69 %		besser	heller
6 g metallisches Natrium . . .	100	1,11 %	0,72 %	D. R. P. 160717 Ch. Ztg. 29, 674 [1905]	Erdölgeruch	"
6 g Calciumspäne . . . . .	100	1,11 %	1,11 %	A. P. 525969	derselbe	dieselbe
10 g wasserfreies Kupfersulfat . .	100	1,11 %	1,04 %	Engl. P. 19744 D. R. P. 187650 Belg. P. 179502	derselbe	heller
10 g feingepulvertes Calciumcarbid	100	1,11 %	1,08 %	Z. ang. Ch. 7, 15, 69 [1894]	derselbe	dieselbe
10 g Kupferoxyd (gepulvert) . . .	100	0,85 %	0,68 %	Nach einer Patentanmel- dung der Allgem. Ges. f. Chem. Ind. Berlin	besser	dieselbe
10 g Kupferoxyd u. Stearinsäure . .	100	1,04 %	0,93 %		besser	dieselbe
10 g Zinkchlorid (wasserfrei) . . .	100	1,11 %	0,72 %		besser	wasserhell

Benzins höchstens auf 0,84 % heruntergegangen, bei einem Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials von 1,11 %. Da die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Alkohol mit fallendem Siedepunkt eine größere wird, ist es nicht zu verwundern, daß wir, in Sonderheit bei niedrig siedenden Benzinen, große Verluste hatten, die ein Waschen mit Spiritus ohne weiteres ausschlossen.

Tabelle 3.

Angewandte Menge	Destilliert über	Tem- peratur °	Schwefelgehalt	
			vorher %	nachher %
10 g 3>destilliert	Calcium- späne	375	1,11	1,10
"	Calcium- carbid	250	1,04	1,04
"	"	350	1,04	1,01
"	"	500	1,04	1,00
12 g 3>destilliert	Schwefel- eisen (gekörnt)	375	1,04	1,03
10 g 2>destilliert	Kupferoxyd (in Stangen)	250	1,04	1,03
"	"	350	1,04	0,98
"	Kupferoxyd- asbest	250	1,04	0,84
"	"	350	1,04	0,86
"	Kupferspiralen	375	1,11	0,83

Auch haben wir einmal dasselbe Verfahren an höher siedenden Braunkohlenteerölen nachgeprüft. Ein mit überhitztem Wasserdampf destilliertes Fettöl, das reichlich 1 % Schwefel enthielt, wurde mit 10 % Spiritus mehrmals gewaschen. Nach 15maligem Waschen hatte das Öl jedoch noch einen Schwefelgehalt von 0,81 %.

Die mit andern organischen Lösungsmitteln (Methylalkohol usw.) ausgeführten Ausschüttelungsversuche führten, neben noch beträchtlicheren Verlusten, ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis.

In der Literatur sind nun vornehmlich noch zwei Entschwefelungsverfahren mitgeteilt. Erstens das Verfahren mit Aluminiumchlorid nach Heusler<sup>3</sup>), zweitens die Raffination und Entschwefelung mit konzentrierter Schwefelsäure. Diese beiden Verfahren glaubten wir von vornherein ausschalten zu müssen, da wir sie für Krackbenzine nicht geeignet hielten; wir haben dann aber dennoch, um das Bild abzurunden, einige Versuche ausgeführt.

Die Heuslersche Methode mit Aluminiumchlorid ist unbestreitbar eine der wirksamsten. Es gelingt mit

<sup>3</sup>) Z. ang. Ch. 9, 288 1896].

wenigen Prozenten Aluminiumchlorid nach längerer Einwirkung in der Siedehitze ein Material, das etwa 1 % Schwefel enthält, praktisch vollkommen zu entschwefeln. Die Wirksamkeit des Aluminiumchlorids beruht auf seiner polymerisierenden und zersetzen Wirkung. Ein Teil der Schwefelverbindungen verharzt, ein anderer Teil zerfällt sich unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff. Derselben Wirkung unterliegen aber auch die Kohlenwasserstoffe, vor allem die ungesättigten.

Ein Krackbenzin von der Jodzahl 106,1 und einem Schwefelgehalt von 0,54 wurde mit 10 % Aluminiumchlorid 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Darauf wurde von den harzigen Bestandteilen abdestilliert. Der Schwefelgehalt betrug 0,04 %, die Jodzahl 0.

Die Siedeanalysen sind aus Tabelle 4 zu ersehen.

Tabelle 4.

Temperatur °	Ausgangsmaterial %	Erhaltenes Produkt %
80—120	28,8	29,1
120—150	36,8	18,3
150—175	24,0	15,7
über 175	10,4	36,9

Wollte man also die Krackbenzine mit Aluminiumchlorid entschwefeln, so würde man gerade das, was man durch die pyrogene Zersetzung erreicht hat, wieder illusorisch machen.

Da nun nach den Angaben Heuslers das Aluminiumchlorid zuerst auf die Kohlenwasserstoffe einwirkt und dann erst auf die Schwefelverbindungen, ist es auch nicht möglich, durch Anwendung geringerer Mengen Aluminiumchlorids oder kürzerer Einwirkungsdauer die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe zu vermindern.

Nun zu den Entschwefelungsversuchen mit konzentrierter Schwefelsäure. Auch hier ist damit zu rechnen, daß die Schwefelsäure die ungesättigten Verbindungen herauslösen oder polymerisieren würde. Wir haben nun Braunkohlenteerbenzin mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure je eine Stunde mit der Schüttelmaschine geschüttelt, darauf die Schwefelsäure und harzige Bestandteile abgetrennt, sorgfältig das Benzin gewaschen und dann destilliert. Der Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials betrug 1,04 %, die Jodzahl war 73,9. Folgende Tabelle zeigt die Einwirkung der Schwefelsäure auf Braunkohlenteerbenzin.

Wie diese Zahlen zeigen, verringert sich der Schwefelgehalt bedeutend. Er nimmt mit der wachsenden Menge angewandter Schwefelsäure ab. Allerdings sind auch dann die Raffinationsverluste bedeutend größer.

Tabelle 5.

Schwefelsäure %	Schwefelgehalt %	Jodzahl	Verlust %
2	0,82	65,2	3,0
5	0,55	60,7	7,4
8	0,36	52,9	10,0
10	0,29	43,1	11,4
13	0,22	35,1	14,5
18	0,17	23,3	18,0

Dies beruht darauf, daß dann eine größere Menge ungesättigter Verbindungen herausgelöst wird, wie man aus der Abnahme der Jodzahl ersieht.

Bei unseren sämtlichen Entschwefelungsversuchen haben wir uns stets vor Augen gehalten, daß eine auf Braunkohlenteerbenzin nur schwach entschwefelnd wirkende Substanz auf Krackbenzine von anderer Wirkung sein kann. Es ist einleuchtend, daß die Einwirkung der zur Entschwefelung dienenden Substanz von den im Benzin vorhandenen Schwefelverbindungen abhängig ist. Ist der Schwefel nur locker im Molekül gebunden, so wird er sich durch Metalle, die eine große Affinität zum Schwefel besitzen, bei einer gewissen Temperatur entziehen lassen. Man kann wohl mit Recht annehmen, daß die ursprünglich im Braunkohlenteeröl vorhandenen Schwefelverbindungen bei einer pyrogenen Zersetzung ebenfalls eine Veränderung erleiden. Teilweise werden die Schwefelverbindungen aufgespalten, was sich aus dem Vorhandensein von Spuren Schwefelwasserstoff in den Abgasen bei der Kracking folgern läßt<sup>4)</sup>. Auch erscheint es nicht ausgeschlossen, daß sich mehrere Moleküle oder Bruchstücke derselben zu neuen beständigeren Molekülen zusammenschließen. Dies geschieht vielleicht unter Bildung einer ringförmigen Schwefelverbindung. Aus diesen Gründen haben wir in einigen Versuchen die entschwefelnde Wirkung der Schwefelsäure an Krackbenzinen festgestellt. Dies zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 6.

Schwefelsäure %	Schwefelgehalt	
	vorher %	nachher %
2	0,54	0,36
3	0,54	0,31
5	0,54	0,11

Wie vorstehende Tabelle zeigt, ist die entschwefelnde Wirkung der Schwefelsäure bei Krackbenzinen eine viel weitergehende als beim Braunkohlenteerbenzin. Die Verluste an Benzin sind bei der Entschwefelung mit konzentrierter Schwefelsäure je nach der im Benzin enthaltenen Menge ungesättigter Verbindungen recht beträchtlich. Bei verschiedenen Versuchen betragen dieselben bis 15 %. Aus diesem Grunde wird eine wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens nicht möglich sein.

Bei den Entschwefelungsversuchen mit konzentrierter Schwefelsäure gelingt es nicht, den Schwefeldioxydgeruch, der allen mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten Benzinen anhaftet, durch Waschen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge zu beseitigen. Durch ein halbstündiges Erhitzen des Benzin am Rückflußkühler verschwindet dieser Geruch jedoch vollkommen. Die Dif-

<sup>4)</sup> Wir möchten nicht unterlassen, hier auf verschiedene Verfahren hinzuweisen, die schwefelhaltige Öle unter hohem Druck erhitzen, um auf diese Weise die Schwefelverbindungen zu spalten. Leider war uns eine Nachprüfung mangels einer geeigneten Apparatur unmöglich.

ferenz im Schwefelgehalt ist gering. Ein nach Schwefeldioxyd riechendes Benzin enthielt 0,15 % Schwefel. Nach dem Erhitzen am Rückflußkühler enthielt es 0,11 % Schwefel. Diese Differenz im Schwefelgehalt läßt sich nur durch Anlagerungsverbindungen der Schwefelsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder durch Bildung von Dialkylschwefelsäureestern, welche dann auch zu einer Vermehrung des Schwefelgehaltes Anlaß geben können, erklären. Diese können auch durch häufiges Waschen mit Alkali nicht beseitigt werden; sie zersetzen sich jedoch beim Erhitzen unter Abspaltung von Schwefeldioxyd.

In allerneuester Zeit wird in Amerika ein Entschwefelungsverfahren von Benzin und Petroleum mittels Hypochloriten<sup>5)</sup> angewandt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß auch das bekannte Frasch-Verfahren<sup>6)</sup> zur Entfernung des Schwefels aus Erdölprodukten bei manchen Erdölarten, z. B. den mexikanischen, vollkommen versagt. Frasch benutzt deshalb neuerdings zur Entschwefelung derartiger Erdölsorten Chlorkalk oder ähnliche Chlor abgebende Mittel. Da bei diesem Verfahren auch in geringerem Maße gechlort Kohlenwasserstoffe entstehen, hat Frasch gleichzeitig ein weiteres Verfahren<sup>7)</sup> ausgearbeitet, um das so von Schwefelverbindungen befreite Öl zu entchloren, indem er es mit alkalischer Bleilösung erhitzte. Wir haben versucht, nach diesem Verfahren Braunkohlenteer- und Krackbenzine zu entschwefeln.

100 ccm Krackbenzin von Siedegrenzen 80—175° und mit einem Schwefelgehalt von 0,52 % wurden mit je 20 ccm und 40 ccm einer Natriumhypochloritlösung eine Stunde geschüttelt. Die Natriumhypochloritlösung enthielt im Liter 12 g wirksames Chlor. Die Schwefelbestimmungen ergaben:

Bei Anwendung von 20 ccm Natriumhypochloritlösung = 0,52 % S.

Bei Anwendung von 40 ccm Natriumhypochloritlösung = 0,51 % S.

Wie man sieht, erzielt man auch mit diesem Verfahren kein positives Ergebnis.

Überblicken wir nun die angestellten Entschwefelungsversuche in ihrer Gesamtheit noch einmal, so sehen wir, daß nur wenige einen durchgreifenden Erfolg haben. Werfen wir nun einmal die Frage auf: Weshalb bleibt die Wirkung verschiedener Entschwefelungsmittel, die doch sonst, vor allem in der Erdölindustrie, mit gutem Erfolg angewandt werden, bei Braunkohlenteerbenzin und Krackbenzin vollständig aus? Und weshalb wirkt z. B. konzentrierte Schwefelsäure, in denselben Mengen angewandt, auf Braunkohlenteerbenzin bei weitem nicht so gut entschwefelnd wie auf Krackbenzin ein? Diese verschiedene Wirkung kann nur in dem Vorhandensein verschiedenartiger Schwefelverbindungen begründet sein. Leider sind wir bisher über die in Braunkohlenteerölen vorhandenen Schwefelverbindungen nur teilweise unterrichtet. Über die Schwefelverbindungen im Erdöl haben wir jedoch bereits nähere Kenntnis, obwohl auch hier die Angaben sich zum Teil recht widersprechen. In den vorliegenden Arbeiten ist jedoch mit einiger Sicherheit nachgewiesen, daß die im Erdöl enthaltenen Schwefelverbindungen meist aliphatischer Natur sind. Diese bestehen im allgemeinen aus Merkaptanen und Disulfiden, bei denen der Schwefel verhältnismäßig locker im Molekül gebunden ist, und es genügt daher ein Erhitzen mit verschie-

<sup>5)</sup> Brennstoff-Chemie 1923, Seite 137.

<sup>6)</sup> Z. ang. Ch. 15, 69 [1894].

<sup>7)</sup> U. S. P. 525 811.

denen Metalloxyden, um diesen den Schwefel zu entziehen. Diese oder ähnliche Verfahren versagen nun aber, wie neuere Referate<sup>8)</sup> zeigen, auch bei einigen Erdölsorten, die infolge der Art und Weise ihrer Entstehung wohl auch andere Schwefelverbindungen enthalten. Nach Angaben von Rosenthal und von Heusler<sup>9)</sup> kommen im Braunkohlenteeröl wechselnde Mengen von Schwefelkohlenstoff, Merkaptanen und Thiophen vor. Aus den ergebnislos verlaufenen Entschwefelungsversuchen mit Metallen und Metalloxyden muß man folgern, daß im Braunkohlenteeröl Schwefelverbindungen enthalten sind, bei denen der Schwefel sehr fest im Molekül gebunden ist. Dies werden vor allem ringförmige Schwefelverbindungen sein, wie Thiophen und dessen Homologe. Die Abnahme des Schwefelgehaltes von etwa 1,1 auf 0,8 % durch Behandeln des Braunkohlenteerbenzins mit verschiedenen Metallen (Kupfer, Natrium) und Metalloxyden (Kupferoxyd) hat wohl seinen Grund darin, daß dieser Prozentsatz Schwefel solchen Schwefelverbindungen entspricht, die den Schwefel lose im Molekül gebunden haben (Merkaptane und Disulfide).

Um einmal festzustellen, wie der Schwefelgehalt in den einzelnen Fraktionen des Braunkohlenteerbenzins verteilt ist, haben wir eine größere Menge desselben von 10 zu 10° fraktioniert destilliert und in den einzelnen Fraktionen den Schwefelgehalt bestimmt.

Tabelle 7.

Fraktion	—160°	1,26 % Schwefel
”	160—170°	1,24 %
”	170—180°	1,09 %
”	180—190°	0,98 %
”	190—200°	0,83 %
”	200—210°	0,86 %
”	210—220°	0,90 %
”	220—230°	0,96 %
”	230—240°	0,97 %
”	240—250°	1,58 %
”	über 250°	1,71 %

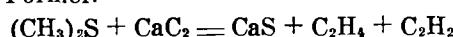
Hieraus ersieht man, daß im Braunkohlenteerbenzin eine große Anzahl organischer Schwefelverbindungen mit verschiedenem Siedepunkt vorhanden ist, die alle einzeln zu identifizieren noch langwierige Arbeit erfordern wird. Die Ausarbeitung eines wirksamen Entschwefelungsverfahrens ist nur mit genauer Kenntnis dieser Schwefelverbindungen möglich. Zumindest wird dieselbe ein Wegweiser für die einzuschlagenden Versuche sein. Der Nachweis von Thiophen, wie er mittels der bekannten Indopheninreaktion so einfach erscheint, ist bei Braunkohlbenzinen nicht anwendbar. Weder die Prüfung auf Thiophen mit Isatin und Schwefelsäure, noch das Liebermannsche Reagens, Nitrososchwefelsäure oder Amylnitrit und Schwefelsäure, lassen sich beim Braunkohlbenzin benutzen. Da dieses bereits allein mit konzentrierter Schwefelsäure eine rot bis rotbraune Färbung gibt, werden die genannten Farbreaktionen durch diese Farbe derart überdeckt, daß man nie zu einem einwandfreien Ergebnis gelangt.

Ein Versuch, das eventuell im Braunkohlenteerbenzin enthaltenen Tiophen oder seine Homologen in Form von Quecksilbersalzen abzuscheiden, gelang nicht, obwohl dieser Versuch unter mehrfach geänderten Versuchsbedingungen ausgeführt wurde. Ruhemann, dem es auf obige Weise auch nicht möglich war<sup>10)</sup>, Thiophen-

homologe nachzuweisen, verneint deshalb auf Grund dieses Versuches die Anwesenheit von Thiophenhomologen im Braunkohlenteerbenzin. Nach Steinkopf<sup>11)</sup> reagieren aber besonders die höheren Homologen des Thiophens nicht ohne weiteres mit Quecksilbersalzen. Nach seinen Versuchen kann das Ausbleiben obiger Reaktion nicht als Beweis für die Abwesenheit von Thiophenhomologen gelten.

Er hat ferner gezeigt, daß Thiophen und seine Homologen mit Säurechloriden unter der kondensierenden Wirkung von Phosphorpentoxyd sich zu Ketonen kondensieren lassen. Nach dieser Methode haben Pfaff und Kreutzer<sup>12)</sup> zuerst das Thiotolen als *α*-Methyl-*α*-Acetothionon und später der erstere zusammen mit Bruncck<sup>13)</sup> das Thioxen und das Thiophen nachgewiesen. Die Anwesenheit der Thiophene und ihrer Homologen erklärt die Schwierigkeiten, die sich der Entschwefelung des Braunkohlenteeröls entgegenstellen. Sie erklärt aber auch die Wirkung der Schwefelsäure auf den Schwefelgehalt der Öle. Es ist bekannt, daß das Thiophen im raffinierten Benzol nicht mehr vorkommt, d. h. die Behandlung des Benzols mit konzentrierter Schwefelsäure ist es, die das Thiophen beseitigt. Ähnlich muß man sich die Entschwefelung auch bei den Braunkohlenölen denken. Hierbei tritt leider die Einwirkung auf die Kohlenwasserstoffe eher ein als die auf die Thiophene, daher die großen Verluste, die mit der Entschwefelung auf diesem Wege vorhanden sind.

Auf der Tabelle 3 war eine Anzahl von Versuchen mit Calciumcarbid ausgeführt, die durchweg negativ ausfielen. Dieses Verfahren, das von Blackmore erfunden wurde und seinerzeit viel Aufsehen erregte, sollte die Entschwefelung so bewirken, daß beispielsweise Kohlenwasserstoffsulfide und Merkaptane eine Zersetzung nach der Formel:



erleiden, d. h. daß der Schwefel sich mit dem Calcium des Carbids zu Schwefelcalcium verbindet, während der Kohlenstoff des Carbids an den organischen Rest der Schwefelverbindung treten soll. Diese Behauptung erscheint äußerst unwahrscheinlich, und das Verfahren kann deshalb mit Recht ad acta gelegt werden.

Über die neuerdings in der Literatur ausführlich behandelten vielversprechenden Raffinationsverfahren mit Kieselsäuregel und ihre besondere Anwendung auf Braunkohlenöle sind Untersuchungen im Gange.

Unsere zweite Aufgabe bestand darin, festzustellen, wie man die mehr oder weniger vom Schwefel befreiten ungesättigten Benzine mittels Wasserstoff bei Anwesenheit von Katalysatoren in gesättigte überzuführen vermag. Die Hydrierung organischer Verbindungen ist wissenschaftlich sehr genau durchforscht und wird in der Technik bereits in größtem Maßstabe ausgeführt. Unsere Versuche fußen auf der von Sabatier und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Methode zur Hydrierung organischer Verbindungen. Diese beruht auf der Verwendung von feinverteilten Metallen als Katalysatoren. Die Verfahren der Hydrierung unter hohem Druck ohne Katalysatoren, wie sie Bergius ausübt, oder die Hydrierung mit Hilfe von Formiaten nach Fischer und seinen Mitarbeitern haben wir nicht verwendet, ebensowenig konnten die Arbeiten von Paal berücksichtigt werden.

Für die glatte Hydrierung eines bestimmten Stoffes ist eine ganz bestimmte Temperatur erforderlich. Unter-

<sup>8)</sup> Journ. Ind. and Engin. Chem. 14, 1112 [1922].

<sup>9)</sup> Z. ang. Ch. 6, 109 [1893]; B. 28, 493 [1895].

<sup>10)</sup> Z. ang. Ch. 36, 153 [1923].

<sup>11)</sup> A. 424, 23 [1920].

<sup>12)</sup> Z. ang. Ch. 36, 437 [1923].

<sup>13)</sup> Privatmitteilung.

halb dieser Temperatur ist die Hydrierung unvollkommen, oberhalb derselben zersetzen sich die Verbindungen zum Teil und gehen zumeist in gasförmige Spaltprodukte über. Ist schon somit bei der Hydrierung einheitlicher Materialien die Einhaltung der passenden Hydrierungstemperatur unbedingt geboten, so muß dies bei der Hydrierung eines Gemisches von Verbindungen erst recht geschehen. Besteht das Gemisch aus Verbindungen, deren physikalische und chemische Eigenschaften sehr verschieden sind, so kann es unter Umständen unmöglich werden, dieses Gemisch auf einmal zu hydrieren. Die hier von uns verwendeten Krackbenzine sind Gemische von verschiedenen Zersetzungspunkten, die einerseits ungesättigte, anderseits Paraffinkohlenwasserstoffe sind. Es war hier also besonders wichtig, eine mittlere Hydrierungstemperatur zu finden, bei der die Hydrierung hinreichend schnell und unter möglichst geringer Zersetzung des Ausgangsmaterials verläuft. Sodann war die Aufgabe, den passenden Katalysator anzuwenden. Zur Untersuchung standen Nickel, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickeloxyd. Daß auch die Form, in der beispielsweise der Nickelkatalysator angewendet wird, eine große Rolle spielt, ist unter anderem aus den Forschungen von Pfaaff und Brünck<sup>14)</sup> zu ersehen. Der von ihnen angewandte Katalysator, der durch Niederschlagung des Nickels auf Tonerde hergestellt wurde, wirkte derart bei Temperaturen, die nur wenig höher als die von uns angewandten waren, daß die von ihnen behandelten Braunkohlenteeröle von Siedegrenzen 80—150 vollständig zu Methan aufgespalten wurden. An dieser Stelle kann vorweggenommen werden, daß wir bei unseren Katalysatoren diese Beobachtung nicht gemacht haben, sondern daß wir bei verhältnismäßig geringen Verlusten immer flüssige Reaktionsprodukte erhalten. Wir erinnern hier auch an den „inaktiven“ Nickelkatalysator von Willstätter und Waldschmidt-Leitz<sup>15)</sup>, der aus Nickeloxalat durch dreistündiges Erhitzen auf 350—360° im Wasserstoffstrom erhalten wurde und der erst durch Sauerstoff aktiviert werden mußte.

Als Ausgangsmaterial für unsere Katalysatoren dienten chemisch reine Nitrate, die meist käuflich zu haben waren. Wo sie nicht in genügender Reinheit zu beschaffen waren, wurden sie durch Auflösen des betreffenden Metalls in chlorfreier Salpetersäure hergestellt. Die Nitrate selbst wurden immer in der gleichen Menge Wasser gelöst, und die Hydroxyde immer unter denselben Verhältnissen ausgefällt. Diese wurden dann sorgfältig gewaschen. Zu dem breiartigen Niederschlag wurde fein zerfasster und gereinigter Asbest gegeben, beides innig verrührt und getrocknet. Die Menge des angewandten Metalls betrug meist 5 g, die Asbestmenge stets 15 g.

Wir stellten es uns ferner zur Aufgabe, die Lebensdauer des betreffenden Katalysators festzustellen und nähere Untersuchungen über die Vergiftungserscheinungen, wie sie beim Hydrieren schwefelhaltiger Benzine auftreten, auszuführen. Die benutzte Apparatur ähnelte der von Sabatier und Senderens benutzten. Sie bestand aus dem Verdampfer, dem Hydrierungsrohr mit dem Katalysator und dem Kondensationsgefäß. (Fig. 2.)

In einigen Vorversuchen wurde ermittelt, daß von den angewandten Metallen sich zur Hydrierung unserer Benzine am besten Nickel und Kobalt eignen, bedeutend weniger Eisen und am schlechtesten Kupfer. Wir haben im folgenden daher uns auf die beiden ersten Metalle beschränkt. Da wir feststellen mußten, daß aber diese Metalle besonders empfindlich gegen die Schwefelverbin-

dungen in unseren Benzinen sind, so haben wir mehrere Benzine mit verschiedenem Schwefelgehalt über Kobalt und Nickel hydriert und durch Ermittlung der Jodzahlen der Reaktionsprodukte ein Bild der Vergiftungserscheinungen gewonnen. Ähnliche Versuche haben schon Paal und insbesondere auch Kellbe r angestellt, wobei allerdings der letztere mit bedeutend einfacheren Verhältnissen rechnen konnte. Er bestimmte die Wasserstoffaddition mit drei verschiedenen hergestellten Nickelkatalysatoren an einem chemisch einheitlichen Körper und bei meßbarer Zugabe verschiedener, ebenso einheitlicher Katalysatorgifte. Bei uns lagen die Verhältnisse anders, denn abgesehen davon, daß, wie erwähnt, die Benzine schon Gemische verschiedener Individuen sind, sind auch die

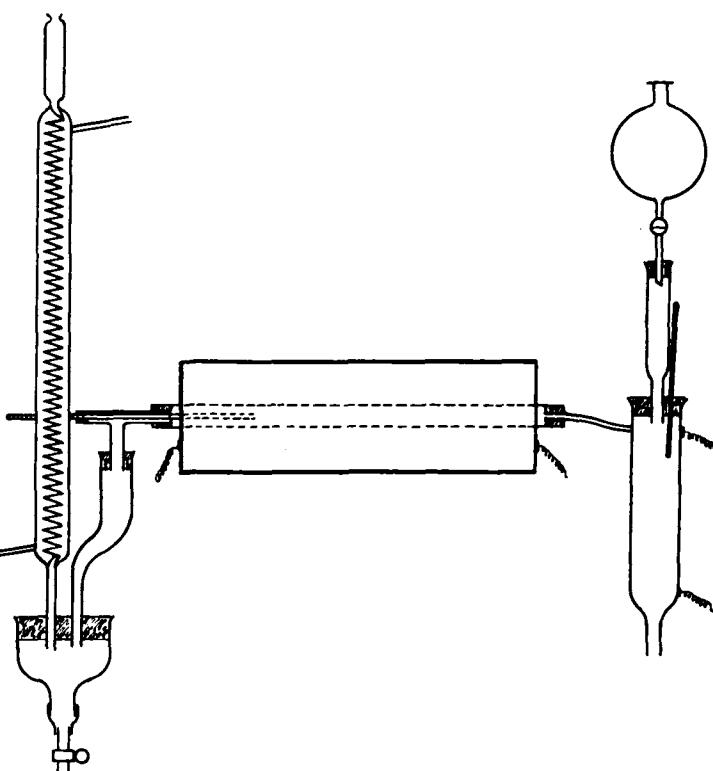


Fig. 2.

Schwefelverbindungen verschiedener, zum großen Teil unbekannter Natur und lediglich durch ihren Gehalt an Schwefel definiert. Aus den nebenstehenden graphischen Darstellungen sind die Versuchsergebnisse zu ersehen. Der Versuch I, der nicht vermerkt ist, wurde angestellt mit einem Benzin vom Schwefelgehalt 0,12 %, der Jodzahl 70,2, einem bei 300° reduzierten Nickelasbest und der Temperatur von 250°. Da die Jodzahl geraume Zeit sich auf Null hielt, so wurde der Versuch nicht graphisch dargestellt. Wir haben hier auf diesen Tabellen die Anzahl der hydrierten Kubikzentimeter Benzin auf der Abszisse, die dazugehörigen Jodzahlen auf die Ordinate aufgetragen. Für den ersten Fall wäre die Kurve eine gerade Linie, die mit der Abszisse zusammenfiel. Der Versuch II wurde mit einem Benzin der gleichen Siedegrenzen wie beim ersten Versuch, der Jodzahl 78,5, dem gleichen Nickelkatalysator und der gleichen Temperatur vorgenommen wie bei Versuch I. Der Schwefelgehalt betrug hier aber 0,32 %. Aus dem Verlauf der Kurve ist ersichtlich, wie die Wirksamkeit des Katalysators nachläßt. Die nächste Kurve III betrifft ein Benzin vom Schwefelgehalt von 0,72 %, die dritte IV vom Schwefelgehalt 1,04 %, die übrigen Verhältnisse sind gleich geblieben. Zur Feststellung, wie die Menge des als Katalysator wirkenden Nickels auf den Hydrierungsvorgang

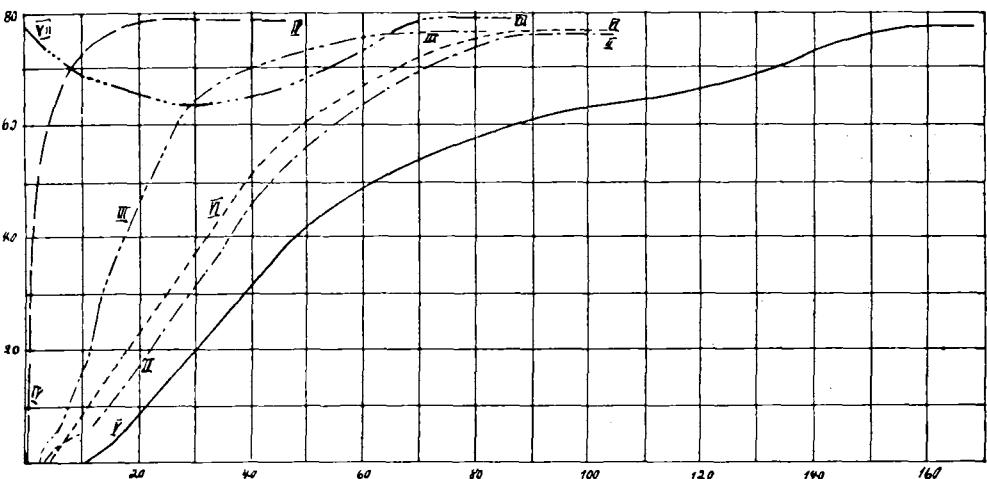
<sup>14)</sup> B. 56, 2463 [1923].<sup>15)</sup> B. 54, 1702 [1921]; 54, 113 [1921].

einwirkt, wurde der Versuch II unter Anwendung der doppelten Nickelmenge, also 10 g, wiederholt (Kurve V). Die Vergiftung erfolgt wesentlich langsamer und die Kurve verläuft viel flacher. Der nächste Versuch VI ist mit Kobalt als Katalysator angestellt. Die Kurve verläuft ganz ähnlich wie die von Nickel. Die letzte Kurve VII stellt die Wirksamkeit eines Nickeloxyd-katalysators dar. Das angewandte Benzin hatte einen Schwefelgehalt von 0,72 %, entsprach also dem der Kurve II. Der Verlauf der Kurve ist nun wesentlich verschieden von dem der metallischen Katalysatoren. Während beim metallischen

250° zur Hydrierung darüber geleitet. Die beiden Reaktionsprodukte unterschieden sich in der Jodzahl nicht vom Ausgangsmaterial. Der Katalysator ist also vollständig unwirksam geblieben. Da es denkbar war, daß das gebildete Nickelsulfid sich durch Sauerstoff abrosten läßt, wurde ein Regenerierungsversuch mit Sauerstoff ausgeführt. Ein vergifteter Katalysator wurde 8 Stunden mit Sauerstoff bei 330° behandelt und dann bei 300° reduziert. Anschließend wurden dann 3 ccm schwefelfreies Benzin darübergeleitet. Die Jodzahl des Reaktionsproduktes betrug 35, woraus sich erkennen läßt, daß eine Regenerierung des vergiften Katalysators durch Sauerstoff möglich ist.

Dieses Resultat stimmt mit den Beobachtungen von Kelber überein, der gefunden hat, daß auch der bei Zimmertemperatur in der Flüssigkeit angewandte Nickelkatalysator sich bei Zugabe von Schwefelwasserstoff in Nickelsulfid verwandelt hat.

Was die Verwendung von Nickeloxyd anbelangt, so haben Versuche gezeigt, daß es auch ein schwefelfreies Benzin bei einer Temperatur von 200° zunächst nicht



Nickel die Reaktionsfähigkeit je nach dem Schwefelgehalt des zu hydrierenden Benzins schnell oder langsam abnimmt, steigt sie beim Nickeloxyd bis zu einem gewissen Optimum an, um dann ebenfalls wieder nachzulassen.

Ein weiterer Hydrierungsversuch mit einem Benzin von einem Schwefelgehalt von 0,04 % zeigte, daß ein beträchtliches Volumen des Benzins durchgehen konnte, ohne daß eine andere Jodzahl als Null erhalten wurde. Daraus ergibt sich, daß bei der Hydrierung der Benzine der Schwefelgehalt zumindest unter 0,1 % liegen muß, wenn man nicht allzuoft den Katalysator regenerieren will.

Was den Chemismus der Katalysatorvergiftung anlangt, so sind zwei Möglichkeiten denkbar. 1. Die im Benzin enthaltenen Schwefelverbindungen verhindern, ohne selbst dabei in Reaktion zu treten, sozusagen als negative Katalysatoren, die Anlagerung von Wasserstoff. 2. Die Schwefelverbindungen oder ihre Reduktionsprodukte, wie Schwefelwasserstoff, treten mit dem metallischen Nickel unter Bildung eines Nickelsulfids in Reaktion. Bei Annahme der ersten Möglichkeit müßte derselbe Katalysator, nachdem die schwefelhaltigen Benzine durch schwefelfreie ersetzt worden sind, seine Reaktionsfähigkeit wieder gewinnen. Ein diesbezüglich vorgenommener Versuch zeigte die Hinfälligkeit dieser Annahme. Der einmal durch Schwefelverbindungen vergiftete Katalysator hydriert auch späterhin kein schwefelfreies Benzin mehr, ein Beweis, daß der Schwefel mit dem Katalysator in eine Reaktion eingetreten ist, wodurch sich die Oberfläche des selben dauernd verändert hat. Auch nach längerem Überleiten von Wasserstoff kehrt die Reaktionsfähigkeit des einmal durch Schwefelwasserstoff vergifteten Katalysators nicht wieder, wie folgender Versuch zeigt: Ein bei den vorhergehenden Versuchen vergifteter Katalysator wurde bei 300° reduziert, und darauffolgend wurden 3 ccm schwefelfreies Benzin mit Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen wie bei den sonstigen Hydrierungsversuchen darüber geleitet. Dann wurde über den Katalysator 12 Stunden lang Wasserstoff geführt bei 330°. Anschließend wurden wieder 3 ccm schwefelfreies Benzin bei

hydriert. Wohl aber setzt die Hydrierung ein, wenn man den Katalysator auf eine höhere Temperatur, z. B. 300°, erhitzt. Hier finden sich dann in der Vorlage merkliche Mengen Wasser. Geht man darauf wieder auf eine Temperatur von 200° zurück, so bewirkt der Katalysator auch bei dieser Temperatur Hydrierung. Der Nickeloxyd-katalysator hat dabei offenbar eine Veränderung durch Reduktion erfahren. Ob das Nickeloxyd hierbei nur bis zum Suboxyd oder aber bis zum Metall reduziert worden ist, bleibt dahingestellt. Ein späterer Versuch zeigte, daß das Nickeloxyd nach längerer Einwirkung von Wasserstoff und Benzindämpfen schon bei einer Temperatur von 250° anfängt allmählich und dann in immer steigendem Maße zu hydrieren. Auch hier treten geringe Mengen Wasser auf. Hieraus kann man schließen, daß erst nach stattgefunder teilweiser Reduktion des Nickeloxys die Hydrierung beginnt, und zwar in immer stärkerem Maße, je länger der bei jeder Hydrierung vorhandene überschüssige Wasserstoff auf den Nickeloxyd-katalysator einwirkt. Die Versuche mit Nickeloxyd wurden unternommen, weil Nickeloxyd als weniger empfindlich gegen Katalysatorgifte gilt. Nach unseren Feststellungen ist dies nicht der Fall. Wir haben ein Benzin mit dem Schwefelgehalt von 0,326 % benutzt. Aus dem Verlauf der Kurve VII ersieht man, daß hier zwei Reaktionen nebeneinander herlaufen: Reduktion des Nickeloxys und Vergiftung des Katalysators. Bei Anwendung schwefelfreien Benzins verläuft die Hydrierungskurve in abfallender Richtung. Die Jodzahlen der Produkte fallen bei genügend langer Einwirkung auf Null und behalten den letzteren Wert bei. Die Vergiftungskurve bei metallischem Nickel mit schwefelhaltigen Benzinen verläuft in steigender Richtung. Die Jodzahlen steigen von Null auf den ursprünglichen Wert. Nur unter der Annahme, daß bei der Vergiftungskurve des Nickeloxys diese beiden entgegengesetzten verlaufenden Reaktionen zusammen auftreten, läßt sich der Umkehrpunkt in der Kurve des Nickeloxys erklären. Zunächst überwiegt die Reduktion und der Katalysator hydriert in steigendem Maße. Dann wird mit

der Dauer des Versuches die Giftwirkung stärker und die Hydrierungsfähigkeit des Katalysators nimmt wieder ab, um schließlich ganz aufzuhören.

Nachdem so die Bedingungen, unter denen die Hydrierung am günstigsten verläuft, festgestellt waren, wurden die einzelnen, durch Reduktion über Nickel (Versuch II) entschwefelten Fraktionen des Krackbenzins über Nickel bei 250° hydriert. Die durch Zersetzung bei der Hydrierung entstandenen Gase haben wir nicht untersucht, da uns nur an dem flüssigen Reaktionsprodukt gelegen war.

Durch die Hydrierung werden alle nachteiligen Eigenschaften der Braunkohlenbenzine, wie unangenehmer Geruch, Nachdunkeln und Schwefelgehalt vollständig beseitigt. Man erhält Produkte, die in jeder Beziehung denen des Erdöls gleichwertig sind. Der unangenehme Geruch verschwindet, soweit er auf Schwefelverbindungen zurückzuführen ist, schon bei der Entschwefelung, nach der Hydrierung wird er angenehm, schwach süßlich. Das Öl ist ferner wasserhell und lichtbeständig. Dank diesen Eigenschaften kann ein solches Benzin nicht nur als hochwertiger Brennstoff, sondern auch für Lösungs- und Reinigungszwecke Verwendung finden.

Ist die Herstellung eines solchen, dem Erdölbenzin völlig gleichwertigen Brennstoffs — und als solcher muß das Braunkohlenteerbenzin in erster Linie bewertet werden — also auch technisch möglich, wie wir durch unsere Versuche dargetan haben, so erheben sich vor allem die Fragen: Ist eine solche weitgehende Reinigung der Braunkohlenbenzine wirtschaftlich und ist sie nötig?

Es war uns leider nicht möglich, auf Grund der Versuche im kleinsten Maßstabe die Kosten dieser Reinigung zu berechnen, aber es muß schon die einfache Überlegung, daß für die vor der Hydrierung notwendige Entschwefelung bis auf einen Gehalt von 0,1% Schwefel mindestens 5—6% Schwefelsäure, für Gasbenzin noch mehr, nötig sind, und daß damit ein Verlust der gleichen Menge Benzin verbunden ist, daß ferner bei der Hydrierung selbst Kosten und mit der Temperatur wechselnde Benzinverluste entstehen, lehren, daß ein solches Verfahren nicht wirtschaftlich sein kann.

Was die Frage der Notwendigkeit der Entschwefelung und Hydrierung anlangt, so muß überlegt werden, ob es für den Kraftwagenbetrieb notwendig ist, ein ganz schwefelfreies, gesättigtes Benzin zu verwenden. Die erste Eigenschaft ist erwünscht, jedoch wie eingangs erwähnt, nicht unbedingt erforderlich. Es genügt, den hohen Schwefelgehalt mancher Gasbenzine herabzusetzen, was ja bei der Schwefelsäureraffination zur Genüge geschieht. Die Hydrierung geschieht in erster Linie zu dem Zwecke, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die zur Polymerisation und Harzbildung neigen, in gesättigte überzuführen und ihnen damit diese Eigenschaft zu nehmen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die im Benzin vorkommen, sind teils Monoolefine, teils Di- oder Triolefine. Zwei amerikanische Forscher, Brooks und Humphrey<sup>16)</sup>, haben nachgewiesen, daß zwar beide Arten von Olefinen zur Polymerisation neigen, daß aber nur die letzteren diejenigen sind, die die dunklen Schmieren liefern, wohingegen die Polymeren der Monoolefine wasserhelle Öle sind, die eine normale Kohlenstoffkette mit einer Doppelbindung besitzen. Die Diolefine, die so leicht oxydieren, die den unangenehmen Geruch verursachen, die das braune bis schwarze Harz beim Stehen absondern, werden aber glücklicherweise durch die Schwefelsäurebehandlung entfernt.

Es ist also möglich, durch die einfache Schwefelsäureraffination Benzine zu erhalten, die sowohl schwefelarm,

wie auch frei von verharzenden Kohlenwasserstoffen sind und somit auch ohne Hydrierung die für einen Kraftwagenbetriebsstoff notwendigen Eigenschaften aufweisen. Infolge ihres Gehaltes an Benzolhomologen haben die Braunkohlenbenzine ferner die angenehme Eigenschaft, im Motor nicht zu klopfen.

[A. 273.]

## Chemie und Technik der Braunkohlen-gaserei.

Von Dr. ALFRED FABER, Leipzig.

(Eingeg. 2./11. 1924.)

Restlose Vergasung eines Brennstoffes bezieht die wirtschaftliche Erzeugung heizkräftigen Gases, wobei im Falle der Verarbeitung bitumenhaltiger Kohlen durch Gaskühlung und Niederschlagung der entstehenden Teerdämpfe Wasser und teerfreies Reingas sowie wertvolle Urteere anfallen.

Wärmewirtschaftlich liegt ein Hauptvorzug der Umsetzung fester Brennstoffe in gasförmigen Zustand darin, daß durch Vergasung aus verhältnismäßig heizwertarmen Brennstoffen heizkräftige Gase gewonnen werden können. Auf diesem Wege ist es möglich, hohe Verbrennungstemperaturen auch dann zu erzielen, wo diese bei unmittelbarer Verfeuerung der betreffenden Kohle auf dem Rost meist nicht erreichbar wären. Für die Braunkohle treten die Vorteile der Vergasung besonders für diejenigen Großgewerbe in Erscheinung, die entweder orts- und frachtgünstig zur Braunkohle liegen, oder in Ermangelung anderer Wärmequellen oder wegen ungünstiger geographischer Lage auf die Verwendung von Braunkohle allein angewiesen sind. Für sie ist der technische Umweg der Wärmeerzeugung durch Vergasung von Braunkohle das zweckmäßige Mittel zur Deckung ihres gegebenen Wärmebedarfes und zur Erzeugung hoher Verbrennungstemperaturen. Für Deutschland und manche Gebiete Ost- und Südosteupas bietet die wasser- und aschereiche Braunkohle eine willkommene Brennstoffgrundlage, auf der zahlreiche, neuzeitliche Betriebe ihre Wärmewirtschaft mit Nutzen aufbauen können. Neben den wirtschaftlichen Vorteilen stehen ganz augenfällig wesentliche feuerungstechnische und betriebliche Vorteile der Gasfeuerung; sie dürfen im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden. Diese technischen Vorteile der Gasfeuerung sind im wesentlichen der geringere Luftüberschuß bei der Gasverbrennung gegenüber der Kohleverbrennung, beliebige Regelung der Flammenlänge und Zusammensetzung, Möglichkeit weitgehender Vorwärmung von Gas und Zweitluft und damit Erhöhung der Verbrennungstemperatur, Reinheit der Gasflamme, leichte Handhabung und sauberer Betrieb, einfache Überwachung und Einstellung des Gasbetriebs, Vielseitigkeit der Gasverwendung u. a. m.

Nach dem heutigen Stande der Gastechnik kommt für die Vergasung von Braunkohle vorwiegend die lignitische, stückige Knorpelkohle, das Braunkohlenbrikett oder der Naßpreßstein, nicht aber die hauptsächlich mulmige, erdige Braunkohle in Frage. Der bedauerlicherweise vielfach mißbräuchlich genannte Sammelname „Rohbraunkohle“ umfaßt ebenso die stückige wie erdige Abart; letztere ist im Dauerbetriebe nur mit bedeutenden technischen Schwierigkeiten vergasbar. Für jeden Vergasungszweck ist deshalb die Kenntnis der physikalischen und auch chemischen Eigenschaften der verwendeten Braunkohle notwendig.

In ihrem geologischen Alter steht die Braunkohle zwischen der älteren Steinkohle und dem jüngeren Torf. Innerhalb der Braunkohle selbst lassen sich einige Altersstufen unterscheiden: die jüngste Abart ist der glanzlose,

<sup>16)</sup> E. H. Leslie, Motor Fuels (New York 1923), S. 403 ff.