

Auch die Naphthalinausbeute steigt noch in geringer Weise, während der höher siedende Teeranteil ebenso wie die benzolunlösliche Rußausbeute stark fällt. Eine Analyse des Gases von Versuch 1 und 2 lässt deutlich erkennen, daß die Methan ausbeute mit steigendem Wasserstoffüberschuss sich vergrößert. Wegen des allzu großen Wasserstoffüberschusses wurde eine Analyse des Gases bei Versuch 3 nicht ausgeführt.

Selbstverständlich wirken auf Gleichung 2 Katalysatoren richtunggebend ein; und zwar müssen sich bei der Kresolzerersetzung bei den hohen Temperaturen von 650° an die gleichen katalytischen Wirkungen zeigen wie bei der Acetylenkondensation. Bei dieser Kondensation ist die Wirkung der verschiedensten Katalysatoren studiert worden. Unter anderem beschäftigt sich eine Arbeit von Tiede und Jennisch<sup>11)</sup> mit den metallkatalytischen Einflüssen auf die Acetylenkondensation. Die genannten Autoren maßen die Wirksamkeit der Katalysatoren an der Menge der Rußabscheidung und fanden:

1. Stark wirkende Metalle: Li, Na, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Pt und Pd in feiner Verteilung.
2. Nicht wirkende Elemente: Sn, Al, Pb, Au, Cr, C, Mg, Mo, W, Zn usw.
3. Wirkende Metallegierung: Cu-Ni-Legierung.
4. Nicht wirkende Metallegierung: Cu-Au, Cu-Sn, Cu-Al.

In ihrem Schlußwort betonen sie, daß auch auf anderem Gebiete die Wirksamkeit von Metallegierungen konstatiert sei, und erinnern an die Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern: „Über die thermische Bildung von Benzol und Toluol“, wo besonders das Zinn und die Eisenzinnlegierung sich als besonders wertvoll erwiesen haben. Nach meinen obigen Darlegungen ist dies ohne weiteres vorauszusehen, da in beiden Fällen die gleichen Vorgänge ausgelöst werden. Meine Versuche konnten die früheren Feststellungen Franz Fischers nur bestätigen; einerseits starke Rußabscheidung bei dem Versuch 5 mit dem gewöhnlichen Eisenrohr, andererseits geringe Rußabscheidung und bei großem Wasserstoffüberschuss relativ hohe Benzolausbeute bei Versuch 4 mit dem verzinkten Eisenrohr. Ich muß hier aber betonen, daß m. E. eine einfache Reduktion der Hydroxylgruppe, wie es Franz Fischer annahm, nicht stattfindet, sondern bei der Umwandlung der CH-Spaltsstücke, die sich auch ohne Katalysatoren bei den gewählten Temperaturen bildeten, die Benzolausbeute durch die Metallegierung begünstigt und die Rußabscheidung herabgesetzt war. Deshalb war es auch erklärlich, daß bei Anwendung des Metakresols und

<sup>11)</sup> Tiede u. Jennisch, Brennstoff-Chem. 2, 5 [1921].

der anderen Homologen des Phenols als Hauptprodukt immer Benzol entstand und nicht die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (vgl. hiermit die Ergebnisse über die Kresolzerersetzung in Mitteilung 1). Die Aussichten, über die Acetylenkondensation zu einheitlichen Reaktionsprodukten zu gelangen, etwa zu der alleinigen Bildung von Benzol neben Kohlenoxyd, sind gering. Bis heute ist es trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, unter Anwendung von Katalysatoren durch Kondensation des Acetylens einheitliche Produkte zu gewinnen.

Bezüglich des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit erlauben die Experimente keine sicheren Rückschlüsse. Das Gleichgewicht wird durch Druck im Sinne des Le Chatelierschen Prinzips verschoben, wenn die Reaktion unter Volumänderung verläuft. Bei der Zersetzung des Phenols im Gebiet der hohen Temperaturen, die als nicht umkehrbare, praktisch vollständig zu Ende verlaufende Reaktion zu betrachten ist, wird die Bildung der Reaktionsprodukte vom Druck in ihrer Ausbeute nicht wesentlich beeinflußt. Dagegen hängt der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art der Reaktion ab, ob eine homogene oder heterogene, ob eine uni-, bi- oder trimolekulare Reaktion vorliegt. Die wissenschaftliche Aufklärung der reaktionskinetischen Vorgänge bei der Phenolumwandlung und Zersetzung wäre von Interesse, auch im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus.

Bis jetzt haben die experimentellen Untersuchungen über die Umwandlung der Phenole durch thermische Behandlung zu keinem technisch brauchbaren Erfolg geführt, wenn auch thermodynamisch das Phenol zu den mannigfaltigsten Reaktionen befähigt ist. Wie meine Ausführungen zeigen, ist die thermische Behandlung der Phenole hauptsächlich ein Problem der Reaktionskinetik. Für weitere Versuche kann nur die selektive Änderung der Geschwindigkeiten der verschiedenen möglichen Reaktionen Erfolg versprechen; und zwar entweder durch Druckänderungen, Katalysatoren oder durch Reaktionsbeschleuniger anderer Art, die bis jetzt noch wenig erforscht sind, z. B. elektrische Felder, Entladungen und Strahlungsenergie. Unerforscht ist auch das Verhalten der Phenole gegenüber elektrisch geheizten Metalldrähten in der Dampfphase, wobei sich katalytische Wirkung des Metalles, hohe Temperatur und Elektronenwirkung in ihrer Wirksamkeit vereinen. Dabei ist die Dauer der Einwirkung äußerst gering, wodurch das Gleichgewicht, da im strömenden Phenoldampf der Versuch durchgeführt wird, sofort „einfriert“. Letztere Art der Untersuchung wird augenblicklich im hiesigen Institut durchgeführt.

[A. 67.]

## Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralöle. Die technische Entwicklung der Erdölindustrie nach dem Kriege.

Von Dr. MAX NAPHTALI, beratendem Chemiker, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 24. April 1929.)

Inhalt: Wirtschaftlich-statistische Einleitung. — Entstehung, Gewinnung, Verarbeitung. Destillation, Crackprozesse, Theorien. Raffination und Entschwefelung, Herstellung von Schmierölen, ihre Analyse und ihre Wirksamkeit, Benzinanalyse, das Klopfen; Paraffin, Asphalt, Abfallprodukte — Naphthensäuren —, Forschung, die weitere Entwicklung der Mineralölindustrie.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika sind in wirtschaftlicher Beziehung die Nutznießer des Weltkrieges geworden. Die unerschöpflichen Reichtümer des Landes gestatteten ihnen, ihre Industrien in einer Weise auszubauen, die im verarmten Europa auf absehbare Zeit nicht ihresgleichen finden wird. Von diesen Industrien ist die Erdölindustrie nächst der Baumwollen- und Kohlenindustrie die bedeutendste. Es kann daher nicht wundernehmen, daß diese Industrie unter dem befruchtenen Einfluß der in das Land strömenden Reichtümer nach

dem Kriege in wirtschaftlicher, technischer und wissenschaftlicher Beziehung gewaltige Fortschritte aufzuweisen hat, und deshalb ist ein Bericht über die Entwicklung der Erdölindustrie naturgemäß zum wesentlichen Teil ein Bericht über diese Industrie in den Vereinigten Staaten, obwohl auch in Rußland, Deutschland und in anderen Ländern sehr erhebliche technische und wissenschaftliche Fortschritte erzielt wurden, denn der Geist der Forschung ist ja nicht an die Quelle des Rohmaterials gebunden. Wenn wir in diesem Zusammen-

hang davon hören, daß eine Rockefeller-Stiftung in Höhe von 500 000 Dollar pro Jahr nur zur Erforschung des Petroleums<sup>1)</sup> vorliegt, so paßt das durchaus in den angedeuteten Rahmen.

Die Vereinigten Staaten produzieren etwa 70% des gesamten Erdöls. Zur Veranschaulichung der Verteilung unter den Ländern der Erde diene die folgende Übersicht über die Erzeugung an Erdöl in den drei letzten Jahren:

Tabelle 1.<sup>2)</sup>  
Welt-Rohölproduktion (in 1000 Barrels).

Insgesamt	1928 <sup>3)</sup>	1927	Zunahme (+) oder Abnahme (-) 1928		Anteil an der Gesamtproduktion 1928	1926
			%	%		
Insgesamt . . .	1 291 220	1 249 395			109 800	
davon:						
U. S. A. . . . .	900 000	901 000	— 1,25	69,72	770 800	
Venezuela . . . .	107 000	64 000	+ 66,56	8,28	37 200	
Rußland . . . . .	80 000	72 400	+ 10,5	6,20	64 300	
Mexiko . . . . .	47 000	64 121	+ 26,7	3,64	90 400	
Persien . . . . .	37 300	36 800	+ 1,36	2,89	35 800	
Rumänien . . . .	28 000	26 100	+ 7,28	2,16	23 300	
Holländisch						
Indien . . . . .	21 500	21 400	+ 0,47	1,66	21 200	
Kolumbien . . . .	20 000	14 600	+ 37,00	1,55	6 400	
Peru . . . . .	10 500	9 800	+ 7,07	0,81	10 700	
Argentinien . . .	8 800	8 700	+ 1,15	0,68	8 000	
Indien . . . . .	8 000	8 200	+ 2,44	0,62	8 700	
Polen . . . . .	5 600	5 800	+ 3,55	0,43	5 800	
Japan . . . . .	1 700	1 700	—	0,13	1 900	
Deutschland . . .	720	700	+ 2,86	—	650	
Frankreich . . .	540	525	+ 2,85	—	470	

<sup>3)</sup> Zum Teil geschätzt.

Amerika geht jetzt daran, um den Reichtum seiner Quellen nicht vorzeitig zu erschöpfen, seine Produktion einzuschränken, d. h. so weit zu beschränken, wie die stets wachsende Zahl der Kraftwagen — 1928 29,5 Millionen (davon 25 Millionen Personen- und 4,2 Millionen Lastwagen) gegen 27,7 in 1927 (23,8 Millionen Personen- und 3,9 Millionen Lastwagen) — das zuläßt.

Das Hauptprodukt der Industrie, das sie in jeder Weise dominierend beeinflußt, ist das Benzin oder Gasolin, wie es in Amerika heißt, und die nachstehende Tabelle zeigt, in welchem Maße die anteilmäßige Ausbeute an Gasolin aus dem Erdöl im Laufe der letzten Jahre gestiegen ist.

Tabelle 2.<sup>3)</sup>

Erdölprodukte	1914	1919	1923	1924	1926	1927	1928
Gasolin (Benzine)	19,1	27,9	32,7	34,3	36,6	39,9	41,3
Kerosin (Leuchtöl)	25,3	15,3	10,2	9,7	8,0	6,8	6,6
Gas- und Heizöl . .	48,8	51,4	52,3	51,6	50,7	47,4	46,6
Schmieröle . . . .	6,8	5,4	4,8	4,4	4,7	3,8	3,8

Allerdings stammt das in Tabelle 2 aufgeführte Gasolin nicht vollständig aus dem Erdöl, sondern zu einem erheblichen Teil aus dem Erdgas, dessen Verarbeitung sich gerade in den letzten Jahren in gewaltiger Steigerung befindet. (Aus dem Erdgas, von dem in den Vereinigten Staaten jährlich etwa 36 Milliarden cbm zutage treten, werden entweder durch Druck und Abkühlung oder durch Absorption mittels Öl, aktiver Kohle, Silicagel oder dgl. die Benzine ausgeschieden.)

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über den Anteil der einzelnen Gewinnungsarten

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu W. Friedmann, Petroleum 25, 510.

<sup>2)</sup> Nach Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle II, 39, 2 [1929].

<sup>3)</sup> Oil Gas Journ. vom 7. 3. 1929, S. 169.

an der Gasolinproduktion in 1000 Barrels\*).

Tabelle 3.

	1927		1926		1925	
	Zusammen	%	Zusammen	%	Zusammen	%
Gesamtproduktion .	330 667	—	299 734	—	259 601	—
„Straight run“**)	197 282	59,7	178 302	59,5	171 382	66,0
Gasolin . . . . .	101 224	30,6	93 736	31,3	68 583	26,4
Erdgasgasolin . .	32 161	9,7	27 696	9,2	19 636	7,6

\* 1 amerikan. Barrel = 159 L.

\*\*) Durch direkte Destillation erhalten.

Petroleum, Leuchtöl, das bis über die Jahrhundertwende das Hauptprodukt bildete, sinkt infolge des Vordringens von Elektrizität, Gas usw. immer weiter an Bedeutung herab, so daß Fortschritte auf diesem Gebiete im folgenden Bericht kaum verzeichnet sind.

Schmieröl hat nächst dem Benzin das größte technische Interesse, und in starkem Aufstieg befindet sich auch infolge des ständig wachsenden Straßenbaues das Interesse für Asphalt.

Asphalt und Paraffin sind in Tabelle 2 im Gas- und Heizöl enthalten. 1927 betrug die Produktion an Erdöl-asphalt (Asphaltrückstand) in U. S. A. 3½ Mill. t, d. h. 60% mehr als 1926.

Bis zu welchem gigantischen Umfang die Verarbeitung in Amerika gediehen ist, zeigt eine Illustration der größten Raffinerie der Welt<sup>4)</sup>, die täglich 125 000 Barrels, d. i. etwa 17 000 t Rohöl, verarbeitet. Es ist die der Gulf Refining Co. gehörige Anlage in Port Arthur, Texas. —

Wir wollen nun im folgenden versuchen, die Fortschritte aufzuzeichnen, die sich in technischer und wissenschaftlicher Beziehung auf dem gesamten Erdölgebiete in den letzten Jahren im wesentlichen, also in den Jahren nach dem Kriege, vollzogen haben. Im Rahmen dieses kurzen Berichtes kann nicht auf jedes Sondergebiet eingegangen werden, sondern vor allem auf die, wo Fortschritte von allgemeinem Interesse vorliegen.

Um den zur Verfügung stehenden Raum nicht zu überschreiten und doch nach Möglichkeit die wichtigsten Tatsachen auf dem großen Gebiete zu registrieren, konnten einzelne Gegenstände nur stichwortartig unter Anführung der Zeitschriften- und Buchliteratur behandelt werden. Dabei sei eingeschaltet, daß als Standardwerk das vierbändige Werk von Engler-Höfer: „Das Erdöl“ zu gelten hat, dessen Neuauflage unter der Redaktion von J. Taub begonnen hat, zu erscheinen. In kürzerer Form ist das Gebiet von R. Kibling bearbeitet worden, dessen Werk „Chemische Technologie des Erdöls“ 1924 erschienen ist. In analytischer Beziehung ist D. Holdes Werk „Kohlenwasserstoffe und Fette“, Berlin 1924, maßgebend.

Bei der Berichterstattung konnte die Erdgasindustrie nur gelegentlich gestreift werden. Von einer Behandlung der Verarbeitung der bituminösen Schiefer, die zwar in ausgedehntem Maßstab in Estland betrieben wird, aber im Verhältnis doch zur Zeit von geringerer Bedeutung ist, konnte abgesehen werden. Als Reserven für die Beschaffung von Erdölprodukten werden diese Schiefer, die in verschiedenen Erdteilen, besonders auch wieder in Amerika, in ungeheuren Lagern vorkommen, in nicht zu ferner Zukunft eine wesentliche Rolle spielen.

#### Entstehung.

Hinsichtlich der Entstehung des Erdöls ist der Kampf zwischen anorganischer und organischer Hypothese, dessen Entscheidung sich schon zugunsten der

<sup>4)</sup> Ebenda vom 7. 3. 1929, S. 171.

letzteren vollzogen hatte, in den letzten Jahren neu aufgeklärt, insbesondere durch die von Fischer und Tropisch aufgestellte Hypothese, daß eine Synthese über das aus Wassergas erhaltene Synthol oder ähnliche Produkte denkbar erscheine. Wasserdampf aus tieferen Erdschichten müßten also über Carbide (Moissan) oder freien Kohlenstoff strömen und so Wassergas oder ähnliche Gasgemische erzeugen, die unter katalytischem Einfluß weiterer Schichten sich zu Synthol oder dgl. umsetzen. Derartiges Gas aus einer Fumarole am Mont Pelé ist tatsächlich schon 1902 von Moissan analysiert worden. Theoretisch ist die natürliche Entstehung der Bitumina auf rein anorganischem Wege sehr wohl möglich, doch muß man sie mit R. Potonie<sup>5</sup>), so lange an zweite Stelle rücken, als sie wesentlich vom Laboratoriumsversuch und nicht auch wie die organischen Hypothesen durch eindeutige geologische Tatsachen gestützt wird. — Einige interessante Ausnahmen, Funde bituminöser Substanzen oder sogar von ganzen Ölquellen im Bereich von Erstarrungsgesteinen, führte Potonié in der zitierten Arbeit an, die aber durch Migration in Spalten erklärt werden können und keinerlei Beweiskraft haben. — Vor kurzem ist auf Grund der Gewinnung von petroleumähnlichen Gemischen aus Braunkohlen unter hohen Druck- und Temperaturbedingungen, zu denen sich noch die Wirkungen elektrischer Strahlen gesellen, die Hypothese aufgestellt worden, daß das Erdöl aus Kohlen<sup>6</sup>) entstanden sei. Diese Hypothese hat aber wegen der fast völligen Abwesenheit von Phenolen im Erdöl und aus geologischen Gründen nur wenig Wahrscheinlichkeit. — Rakusin<sup>7</sup>) hält es nach Versuchen mit Palmitin- und Stearinäure und Aluminiumchlorid, die feste Paraffine ergeben, für überaus wahrscheinlich, daß diese zwei Hauptbausteine der Fette auch in der Natur die Muttersubstanzen der festen Paraffine gewesen sind. v. Stahl<sup>8</sup>) begründet die Ansicht, daß Salzwasser-Faulschlämme als Muttergestein des Erdöls zu verwertern sind, während Süßwasser-Faulschlämme zur Bildung von bituminösen Schiefern führen.

Hinsichtlich der **Auffindung** des Erdöls müssen nach Kühn<sup>9</sup>) die geophysikalischen Methoden (Pendel und Drehwaage für die Schwere, Magnetnadel, elektrische Leitfähigkeit des Gesteins) von Fall zu Fall in ihrer Anwendung beurteilt werden; nur der mit den allgemeinen Verhältnissen der Lagerstätte vertraute Geologe kann die Fragestellung so genau formen, daß der Physiker das richtige Verfahren anwendet. — In Amerika wird das Flugzeug mit Erfolg zu erdölgeologischen Aufnahmen herangezogen.

Die **Gewinnung** des Rohöls mit ihren technischen Einzelheiten kann hier nur gestreift werden. Hier ist die in den letzten Jahren erlangte Erkenntnis wichtig, daß das der Erde bisher direkt entströmte oder durch Pumpen entnommene Öl nur etwa ein Fünftel der Menge darstellt, die in Sanden verteilt in der Tiefe lagert, daß also vier Fünftel sich bisher der Gewinnung entzogen haben. Diese müssen nach einer von Nöllenburg ausgesprochenen und von K. Grossé im Wietzer Ölgebiet durchgeführten Idee bergmännisch, also durch Schachtbau gewonnen werden<sup>10</sup>).

Ebenfalls aus den letzten Jahren stammt die „**Air-Gas-Lift**“-Methode, die Förderung von Erdöl mit Luft bzw. mit Gas, die im Seminolegebiet U. S. A.

<sup>5</sup>) Petroleum 22, 973.

<sup>7</sup>) Ebenda 24, 1519.

<sup>9</sup>) Allg. Österr. Chem. u. Techn. Ztg. 1929, 34.

<sup>10</sup>) W. Schulz, Internat. Ztschr. f. Bohrtechnik usw. 1928, 54.

<sup>6</sup>) Ebenda 25, 147.

<sup>8</sup>) Ebenda 24, 1171.

bereits die gebräuchlichste Fördermethode darstellt und die sich, wie der Name andeutet, durch Einpressen von Luft bzw. Erdgas in das Gemisch von Rohöl und Wasser auf dem Grunde des Bohrloches vollzieht. Erdgas bietet hierbei u. a. auch den Vorteil, die Viscosität des Rohöls zu verringern. Es gelangt in Kalifornien vielfach zur Anwendung<sup>11</sup>).

Der **Transport** vollzieht sich in vielen Ländern durch Rohrleitungen (pipelines), die das Öl oder seine Produkte von den Fundstellen in die Raffinerien oder zu dem nächsten Hafen führen. In Amerika beträgt die Gesamtlänge der Rohrleitungen nach neuesten Angaben etwa 140 000 km (90 000 Meilen). In diesen Rohren ist ein gewaltiges Kapital investiert. In Kalifornien hat die Korrosion, die durch den hohen Schwefel- und Chloridgehalt des dortigen Rohöls auftritt, auch in den Rohrleitungen schweren Schaden hervorgerufen, dem bis jetzt trotz vielfacher Versuche noch nicht mit vollem Erfolg entgegengetreten werden kann. Asphaltmastix, Asbestzementrohre, Metall-Legierungen wurden angewandt. Als besonders widerstandsfähig hat sich Aluminium erwiesen.

Über feuer- und explosionssichere Lagerung läßt sich ein Gutachten der chemischen Fakultät der Technischen Hochschule in Wien aus<sup>12</sup>), auf das hier verwiesen sei. Zur Bekämpfung des Feuers haben sich in letzter Zeit die Schaumlöschverfahren in sehr vielen Fällen vorzüglich bewährt. Auch Kohlensäureschnee kommt hierfür nach Karsten<sup>12a</sup>) zur Anwendung.

#### Verarbeitung.

Zur Verarbeitung des Rohöls ist oft eine Zerstörung der hartnäckigen Emulsionen erforderlich. Dank den Fortschritten der Kolloidchemie ist eine große Anzahl von Stoffen zu diesem Zwecke herangezogen worden, von denen Kissling<sup>13</sup>) Säureteer, sulfurierte Fettsäuren, Naphthensäuren u. a. erwähnt. Als leistungsfähigstes wird von Kissling das Cottrellverfahren bezeichnet, bei dem das emulgierte Öl durch eine durchbohrte Elektrode geleitet und einer Spannung von 11 000 Volt ausgesetzt wird. — Auch die Erhitzung unter Druck, die Druckfiltration unter Benutzung von Infusorienerde als Filterstoff sowie die Ausschleuderung mittels Zentrifuge werden günstig beurteilt.

Die **Destillation** ist trotz vielfacher Versuche, durch Lösungsmittel eine Trennung der Petroleumkohlenwasserstoffe herbeizuführen, nach wie vor die einzige technisch durchgeführte Methode. Aber neben der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Destillation in umfangreichen Kesseln und Kesselaggregaten mit vielen Waggons höchst feuergefährlichen Inhalts hat sich ein neues Verfahren in den letzten Jahren immer mehr eingebürgert, die Destillation in **Röhrenkesseln**. Durch einen Ofen ziehen sich, ähnlich wie bei den Lokomotivkesseln, ein oder mehrere Heizrohre, in denen sich das vorwärmte, von Benzinfractionen bereits mehr oder weniger befreite Rohöl im Gegenstrom zu den Heizgasen bewegt. Bei der Konstruktion ist besondere Sorgfalt darauf verwendet, dem Öl gerade die zur Verdampfung erforderliche Wärmemenge zuzuführen, so daß Zersetzung vermieden wird. — Die Konstruktion der Öfen ist vielfach derart, daß sie durch eine Wand in zwei Teile geteilt werden, die Verbrennungskammer und die Heizkammer. Die Rohrbündel werden, von Eisen-

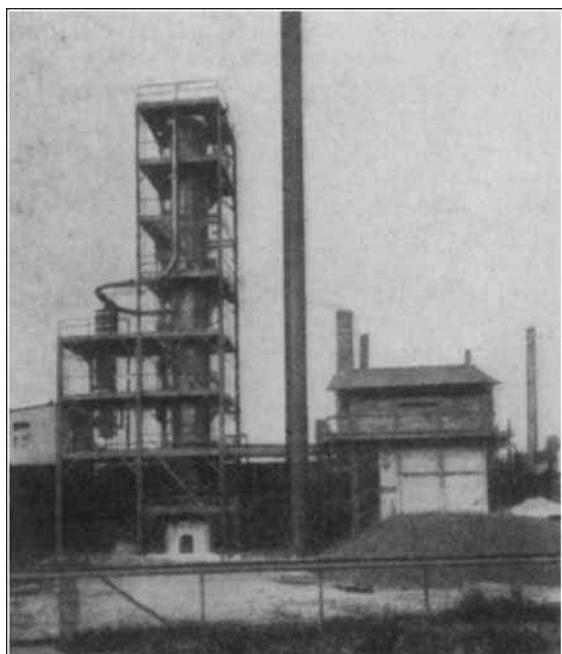
<sup>11</sup>) Vorträge vom Kongreß des American Institute of Mining Engineers Fort Worth 1927. Allg. Österr. Chem. u. Techn. Ztg. 1928, 106, 124, 142, 148. Pacher, Petroleum 25, 446.

<sup>12</sup>) Petroleum 24, 1096. <sup>12a</sup>) Chem. Fabrik 1929, 194.

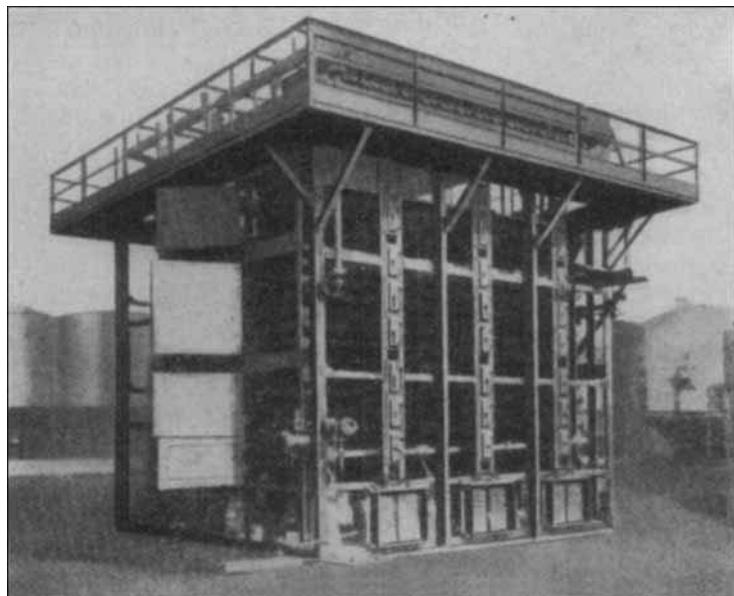
<sup>13</sup>) Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle II, 49, 53 [1929].

blöcken umschlossen, unterhalb der Ofendachung montiert, wobei die Eisenblöcke zur Absorbierung der Wärmestrahlung, also zum Schutze der Röhre, dienen. Vielfach werden die Heizgase auch mit kühleren Abgasen vom Feuerzug verdünnt. Die Abgase gehen also in den Betrieb zurück. (Recycling-Verfahren.)

Die beistehenden Abbildungen geben von dieser neuen Art der Destillation eine Vorstellung.



Destillationsanlage aus Röhrenkessel (rechts) und Fraktionier-  
turm (links).



Röhrenkessel im Bau vor der Ummauerung.

Das z. B. auf eine Temperatur von 600° F (= 315,5° C) erhitze Öl gelangt in eine gut isolierte Verdampfungs-  
kammer, und aus dieser steigen die Dämpfe in hohe *Fraktioniertürme* (Bubble Towers), die ähnlich den in der Spiritusindustrie gebräuchlichen Dephlegmatoren eingerichtet sind, in denen sich nun eine *fraktionierte Kondensation* vollzieht, indem die verschiedenen Destillate, Gasolin, Kerosin, Gasöl, Paraffindestillat, in den verschiedenen Höhen des Turmes sich kondensieren und durch Abzugsrohre in ihre Reservoirs laufen, während vom Boden des Fraktionierturms je nach Bedarf

Zylinderöl oder Heizöl abläuft. Eingeleitet wird diese gegenseitige Waschung von Dämpfen und Flüssigkeit dadurch, daß eine leichte Fraktion oben in den Turm eingeführt wird, wo sie dann von Platte zu Platte herunterfließt, wobei sie teilweise kondensierend auf die Dämpfe wirkt, zum Teil selbst verdampft. Die Anlage ist leicht zu betreiben, die Kosten sind sehr erheblich geringere nicht nur für die Errichtung, sondern auch für die Unterhaltung der Anlage, weil die Wärmeübertragung auf dünne Rohre sich natürlich viel rationeller vollzieht als bei großen Blasenkesseln. Ihr Wirkungsgrad ist nach Isom<sup>14)</sup> bei Anwendung von Heizöl auf 80% oder sogar noch höher gebracht worden. Die Fraktionierung ist so weit gediehen, daß großtechnische Anlagen dieselbe Ausbeute und Qualität ergeben wie sorgfältigste Analyse im Laboratorium. Die verhältnismäßig einfache Montierung dieser Anlagen gestattet in wirtschaftlicher Weise, bei Erschöpfung des Ölfeldes die Apparatur nach einem ergiebigen Feld zu verlegen. Die neuen Röhrendestillationen brauchen nach Isom an Heizung nur 1% der Charge, während Mantelkessel (Blasen) 4% erfordern. — Sehr ausführlich berichtet hierüber auch Edmonds<sup>15)</sup>. In Europa ist das Verfahren der Destillation in Röhrenkesseln unter der Bezeichnung „Stromdestillation“ in Rumänien eingeführt worden, wo der Ingenieur Savo eine Anlage nach einem Schema der Dampfkessel- und Gasometerfabrik A.-G., Braunschweig, errichtet hat<sup>16)</sup>.

Auch zur *Vakuumdestillation* zwecks Erzielung von Schmierölen bedient man sich bereits der Röhrenkessel, die aber in diesem Falle von Röhren durchzogen werden, die sich in der Richtung zum Vakuum hin allmählich (konisch) erweitern, so daß das Vakuum auf die im konischen Abschnitt befindliche Öl-Dampf-Mischung wirkt<sup>17)</sup>.

#### Der Crackprozeß.

Das Verfahren, in dem sich der Fortschritt in der Verarbeitung des Rohöls am sinnfälligsten zeigt, ist der *Crackprozeß*. — Mit dem wachsenden Bedarf an Treib- und Kraftölen ergab sich, daß die aus dem Rohöl durch direkte Destillation erhältlichen Benzink Mengen zur Belieferung der Motoren nicht ausreichten. Und so verstärkten sich seit dem ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts immer mehr die Bestrebungen, durch Zersetzung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe der höheren Fraktionen die Benzinausbeute zu vergrößern<sup>18)</sup>.

Da im Laufe der letzten 15 Jahre besonders in Amerika weit über 1000 Verfahren patentiert wurden, kann im Rahmen dieses Berichtes nur der Entwicklungsgang in seinen wesentlichsten Zügen zu charakterisieren versucht werden. Zunächst unterschied man beim Cracken zwei Verfahrensarten, das Spalten in flüssiger Phase und das in Dampfphase. Der Sinn dieser Bezeichnungen ist ohne weiteres verständlich. Wird das Material durch entsprechenden Druck bei der Spalttemperatur an der Verdampfung gehindert, so spricht man von der Spaltung in flüssiger Phase. Ist das zu spaltende Material bereits in Dampfform übergegangen und wirkt die Spalttemperatur nun auf die Dämpfe ein, so spaltet man in Dampfphase. Da oft schwer zu unter-

<sup>14)</sup> Oil Gas Journ. vom 6. 12. 1928, S. 136; Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle 1929, 13.

<sup>15)</sup> Journ. Inst. Petrol. Technol. 14, 388 [1928].

<sup>16)</sup> Flachs, Allg. Österr. Chem. u. Techn. Ztg. 47, 52.

<sup>17)</sup> Harnsberger, Oil Gas Journ. v. 12. 12. 1928; Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle II, 45 [1929].

<sup>18)</sup> Eine ausführliche Wiedergabe der Crackverfahren findet sich in meinem Buche: Leichte Kohlenwasserstoffe, Berlin 1928, bei M. Krayn.

scheiden ist, in welchem der beiden Medien die gewünschte Zersetzung eintritt, so darf man diese Trennung mehr als eine praktische denn als eine absolute ansehen.

Als das Crackverfahren, das in großtechnischem Umfange zuerst weitgehende Anwendung erfuhr, ist der *Burton-Prozeß* zu bezeichnen, der vom Jahre 1912 datiert und bei dem unter einem Druck von 4—5 Atmosphären die schweren Kohlenwasserstoffe von Gas- oder Heizöl in leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe vorwiegend der Paraffinreihe verwandelt wurden. Dieser Vorgang vollzog sich zunächst in Kesseln meist diskontinuierlich. Seit etwa 10 Jahren geht die Petroleumindustrie in wachsendem Umfange dazu über, sich von der Destillation in Kesseln zu emanzipieren, und wendet sich, wie bereits erwähnt, zur Destillation in Röhren, ein Vorgang, der die Erfahrungen des Dampfkesselbaus ausnutzt, bei welchem die Anwendung von Siederohren erhebliche technische Vorteile in der Geschwindigkeit und Wirksamkeit der Wärmeübertragung gezeigt hat. Diese Siederohre fanden auch beim Crackprozeß Verwendung, und die neueren Verfahren basieren fast ausschließlich auf dem Cracken in Siederohren. Der Prozeß kann hier kontinuierlich vonstatten gehen. Das vorgewärmte Öl strömt den in den Ofen eingebetteten, von Heizgasen umspülten Siederohren zu, die, horizontal gelagert, in vielen Windungen den Ofen durchziehen. Die Heizvorrichtungen sind vorzüglich ausgebildet, und die Temperatur der Feuergase kann in engen Grenzen so geregelt werden, daß eine Überschreitung der Spalttemperatur und der damit verbundene Ansatz von Koks an den Rohrwandungen weitgehend vermieden wird. Das geschieht ferner auch dadurch, daß man gelernt hat, das Tempo, in dem das Öl die Rohre durchströmt, so abzumessen, daß keinerlei Überhitzung von Ölteilchen an den Wandungen stattfinden kann. — Ein Verfahren, das sich all dieser Vorteile mit vorzüglichem Nutzen bedient, ist der *Dubbs-Prozeß* der Universal Oil Co., der bei etwa 10—15 Atm. bei etwa 465° arbeitet. Nachdem das Öl den Röhrenkessel passiert hat, gelangt es bei Cracktemperatur in die Verdampfungs- oder Reaktionskammer, auch Expansionskammer genannt; das ist ein stehender, gegen Wärmeverluste gut isolierter zylindrischer Kessel, in dem sich eine Trennung der durch das Cracken entstandenen leichten Kohlenwasserstoffe von den schweren Rückstandsölen vollzieht. Je nachdem der Prozeß geleitet wird, scheiden sich hier schwere, mehr oder minder koksartige Ölmassen ab. Koksreiche Massen werden abgelassen und als Heizmaterial verfeuert, koksärmere Schweröle gehen mit frischem Material verdünnt zur wiederholten Spaltung in die Crackrohre zurück. — Rittmann hat kürzlich von erfolgreichen Versuchen berichtet, solche koksreichen Rückstände zu hydrieren oder als Zusatz bei der Hydrierung von Kohle zu verwerten. Von anderen in flüssiger Phase arbeitenden Verfahren, die weitere Anwendung gefunden haben, sind in erster Linie die von Cross, Holmes-Manley und Jenkins zu nennen. Sie unterscheiden sich zunächst durch die Höhe des Drucks und der Temperatur und die z. T. hierdurch bedingten Änderungen in der Apparatur. Cross arbeitet bei etwa 465° (wie Dubbs), aber bei Drucken von 46—50 Atm. Er benutzt eine liegende, sehr stark gebaute Reaktionskammer, in der das Reaktionsgut etwa 15 Minuten verweilt, um den Crackprozeß zu vollenden. Das Reaktionsgemisch verläßt dann die Kammer als sogenanntes „synthetisches Rohöl“ und wird dann in üblicher Weise fraktioniert. — Vom eingebrachten Gasöl sollen hierbei 72% in Benzin verwandelt werden, es hinterbleiben 18%

Rückstände, 12% verteilen sich auf Koks, Gas und Verluste. Holmes-Manley arbeiten bei 25 Atm. und 430° C in stehenden Reaktionskesseln, die mit Koksabstreichern versehen sind.

Bis vor wenigen Jahren hatten sich die Verfahren in flüssiger Phase immer mehr Raum in der Industrie erobert. Flüssigkeiten sind leichter durch eine Metallwand hindurch zu erhitzten als Gase, haben bessere Wärmeleitfähigkeit als diese und führen etwa ausgeschiedene Koksteilchen im Strom mit sich fort, während sich diese Teilchen, wenn sie aus Gasen abgeschieden werden, leicht an den Rohrwandungen absetzen. — Nun ist in den letzten Jahren aber ein Umschwung zugunsten der Crackverfahren in Dampfphase eingetreten. Die Kompressionsfestigkeit der in Dampfphase hergestellten Gasoline ist nämlich infolge ihres höheren Gehalts an ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine wesentlich höhere. Höhere Kompression im Kolbenraum bedeutet aber größeren Aktionsradius für das Fahrzeug bei gleichem Verbrauch an Kraftstoff. Die höhere Kompression wird in Deutschland durch Zumischung von Benzol zum Benzin erreicht. Die amerikanische Industrie geht dazu über, kompressionsfestere Kraftstoffe durch *Cracken in Dampfphase* herzustellen. — Auch hier sind zahllose Apparate und Verfahren patentiert worden. Im Prinzip handelt es sich darum, die verdampften Kohlenwasserstoffe unter optimalem Druck und Temperaturbedingungen zu spalten. Am bekanntesten ist der *Rittmannprozeß* geworden, bei dem die Angaben über die Arbeitsbedingungen in sehr weiten Grenzen schwanken (Drucke von 8—112 Atm. und Temperaturen zwischen 650 und 800° C), und der im Kriege zur Herstellung von Benzolkohlenwasserstoffen aus Erdöl Anwendung fand. Auch das *Gyroverfahren* arbeitet in Dampfphase (bei 760°), aber ohne Druck in Gegenwart von Eisenoxyd und Wasserdampf. — Nachdem es durch neuere Raffinationsmethoden (s. d.) gelungen ist, auf diese Weise ein erträglich riechendes und haltbares Benzin zu gewinnen, dürften die Aussichten für weitgehende Anwendung des Dampfphasenprozesses sehr günstige sein.

Die Behandlung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls im Dampfzustand liegt auch zum größten Teil den zahlreichen *katalytischen Verfahren* zugrunde, die von zahlreichen Erfindern Amerikas und aller beteiligten Länder, insbesondere aber seitens der I.-G. Farbenindustrie in den letzten Jahren ausgebildet wurden. Allerdings besteht hier ein prinzipieller Unterschied von weittragender Bedeutung. — Die meisten der amerikanischen Verfahren sehen nur eine Spaltung großer Molekülkomplexe in kleinere vor. — Bei den Verfahren der I. G. handelt es sich aber um *Spaltung unter Hydrierung*<sup>19)</sup>, die Bergius ohne Katalysator bereits 1913 (D. R. P. 304 348) angewandt hat, also in Gegenwart von Wasserstoff.

Hier ist der Punkt, an welchem die bis dahin an der Entwicklung der Erdölchemie und -industrie nur in geringerem Maße beteiligte deutsche Technik mit Erfolg eingreift und an Hand der bei der Verflüssigung der Kohle und Kohlenprodukte gewonnenen Erfahrung auch die Entwicklung der Erdölindustrie befürchtet.

Braun- oder Steinkohlenteere oder Mineralöle werden bei Temperaturen zwischen 400 bis 500°, also in Dampfphase, unter Drucken bis zu 100 und 200 Atm. mit allen erdenklichen Katalysatoren und Kombinationen von solchen behandelt, Katalysatoren in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand. Von großer Bedeutung ist auch das Material der Reaktionsgefäß, die Anordnung der Mischvorrichtungen. So sehen die englischen Patente der I. G. 272 194, 272 483, 272 539 Apparaturen vor, die aus horizontalen rotierenden Retorten mit beweglichen

<sup>19)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 100 [1928].

Heizflächen aus Nickelchromblech bestehen, zwischen denen Nickelchromkugeln zur Verbesserung von Durchmischung und Wärmeübertragung laufen. So kommen nach dem englischen Patent 275 662 zur destruktiven Hydrierung kohlehaltigen Materials als Legierungen für die katalytisch wirkenden Gefäßwände Kobalt, Molybdän, Wolfram, Vanadin und Nickel, ferner Bor, Arsen, Antimon, Silicium, Wismut, Phosphor und Selen in Betracht, und zwar vorzüglich „Legierungen, in denen die Räume zwischen den Kristallen frei von mikroskopischen Unreinheiten sind“<sup>20</sup>).

Daß dieses gewaltige, in erster Linie auf die Hydrierung der Kohle gerichtete Forschungsmaterial auch für die amerikanische Industrie von größtem Interesse ist, wird durch die Verhandlungen bewiesen, die gerade jetzt zwischen den Riesenkonzernen der I. G. Farbenindustrie und der Standard Oil Co. zu einem gewissen Abschluß gekommen sind.

Schließlich müssen noch zwei Crackverfahren Erwähnung finden, die sich einiger Verbreitung erfreuen, und deren Entwicklung noch nicht abgeschlossen zu sein scheint, das *Verfahren*, das von Blümner in München entwickelt, von A. Borsig, Berlin-Tegel, apparativ ausgebildet wurde und bei welchem die zu crackenden Kohlenwasserstoffe von unten in ein Bad aus geschmolzenem Blei gedrückt werden, in dem sich Raschigringe oder ähnliche Verteilungskörper befinden<sup>21</sup>), und die *Crackverfahren mit Aluminiumchlorid*, die eine technische Anwendung der Friedel-Craftschen Reaktion darstellen. Dem geschmolzenen Aluminiumchlorid oder seinen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen wohnt die Fähigkeit inne, bei erhöhten Temperaturen Spaltungen durch Verschiebung von Wasserstoff oder Methylgruppen zu bewirken. Die Gulf Refining Co. führt den Prozeß nach Patenten von Mac Afee durch, doch ist in letzter Zeit über eine Ausdehnung dieser interessanten Methode nichts bekanntgeworden. In theoretischer Beziehung ist hierzu eine Studie von Watermann und v. Soest<sup>22</sup>) von Interesse, die Rangoon-Paraffin mit 10%  $\text{AlCl}_3$  bei Vakuum allmählich bis 330° erhitzten und bei 180° bereits die Bildung von Gasolin feststellen konnten. Die Ausbeuten betragen 18 bis 23%.

Endlich muß auch noch der *Knox-Prozeß* genannt werden, der in der amerikanischen Literatur der letzten Zeit nicht eben häufig erwähnt wird, der aber kürzlich in einem Bericht<sup>23</sup>) aus Amerika als „der richtige Gascrackprozeß“ bezeichnet wurde. Das Rohmaterial wird nicht durch äußere Wärmezuführung, sondern mittels eines inerten heißen Gases verdampft und weiter erhitzt. Die Dämpfe gelangen in einen mit Ziegeln, die die Korrosion der Apparaturwandungen weitgehend verhindern, ausgefütterten Misch- und Crackapparat. (Druck 3 Atm. Temperatur 535 bis 700°).

Das Prinzip des *Crackens in chemischer Hinsicht* ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten bearbeitet worden, so für amerikanische Öle von Leslie und Potthoff<sup>24</sup>) sowie von Auld und Dunstan, für russische Öle von Sachanow und Tilitchew. Nach Leslie und Potthoff liegt die günstigste Cracktemperatur bei 426°. Der Crackprozeß wird durch die metallische Gefäßwand katalytisch begünstigt. Die Gasolinbildung ist mit wenig Ausnahmen Funktion der Zeit und läßt sich durch die Gleichung  $K = \frac{x}{A \cdot t}$  ausdrücken, wobei der Prozentgehalt an gebildetem Gasolin,  $A = (100 - x)/t$ , die Zeit in Minuten und  $K$  eine Reaktionskonstante — die insbesondere bei schwerem

<sup>20</sup>) Weiteres über diese Verfahren s. a. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 100 [1928].

<sup>21</sup>) G. Zotos, Petroleum 25, 506 [1929].

<sup>22</sup>) Journ. Inst. Petrol. Technol. 14, 756.

<sup>23</sup>) Chem.-Ztg. 53, 167 ff.

<sup>24</sup>) Ind. Engin. Chem. 18, 776 [1929] (nach Brennstoff-Chem.).

Heizöl ziemlich genau 0,0038 beträgt — bedeuten. Der angewandte Druck ist von untergeordnetem Einfluß, höchstens wird die Olefinbildung durch den Druck beeinflußt. Der Prozeß verläuft endotherm und beansprucht pro Gramm erzeugten Gasolins 500 Calorien. Nach Auld und Dunstan<sup>25</sup>) muß der Druck hoch genug sein, um das zu crackende Öl flüssig zu erhalten und die Menge der ungelösten gasförmigen Reaktionsprodukte so niedrig wie möglich zu halten. Für jedes Öl gibt es ein bestimmtes enges Temperaturgebiet, in dem das Cracken beginnt. Darüber wächst die Zersetzungsmenge schnell, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit für je 10° Temperaturerhöhung fast verdoppelt. Es gibt einen erkennbaren Zeitfaktor, der die Bildung von Leichtbenzin regelt und eine Funktion der Temperatur ist. Die Strömungsgeschwindigkeit muß danach eingerichtet werden. Das Öl muß in dünnen Strömen mit geringer Geschwindigkeit erhitzt werden, um Ofen- und Oberflächentemperatur zu ermäßigen. Die niedrigste Geschwindigkeit oder die Zeit, während der das Öl tatsächlich erhitzt wird, bevor es in den Kokabscheider gelangt, ist der erwähnte Zeitfaktor. Die Versuche von Auld und Dunstan sind in einer besonderen Apparatur angestellt.

Auch Sachanow und Tilitchew<sup>26</sup>) kommen nach umfangreichen Versuchen über paraffinfreies und paraffinhaltiges Rohöl zu einer Reihe von wichtigen Befunden, denen folgendes entnommen sei:

Die Geschwindigkeit, mit der die maximale Benzinausbeute aus paraffinreichem (Grosnyer) Destillat erreicht wird, beträgt bzw. bei

375°	400°	425°	450°	475°	500°
45h	9h	1 1/2 h	12'	2'	20"

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt in der Regel mit steigendem spezifischem Gewicht der Fraktion zu. Masute und Schmieröldestillate, die etwa das gleiche spezifische Gewicht wie das untersuchte paraffinreiche Destillat aufweisen, werden annähernd ebenso rasch wie diese zersetzt, während sich das leichte Solaröl zweimal langsamer und das Leuchtöldestillat sogar fünfmal langsamer als letzteres zersetzen. Auch diese Autoren finden, daß Temperatursteigerung um 10° Verdopplung der Crackgeschwindigkeit zur Folge hat. Überschreitung eines bestimmten Maximaldruckes im Crackkessel bedingt Rückgang der Benzinausbeute. Mit zunehmendem Druck sinkt der Gehalt des Crackbenzins an Olefinen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Bei Crackung von Paraffinkohlenwasserstoffen findet überhaupt keine Koksbildung statt, um so mehr bei der Crackung von Aromaten. Die bei der Crackdestillation entstehenden Olefine schließen sich nicht in nachweisbaren Mengen zu Naphthenringen, wie dies von vielen Autoren behauptet wird. Auch G. Zotos hat kürzlich (loc. cit.) zu den Grundlagen des Crackens Stellung genommen.

#### Die Raffination und Entschwefelung.

Die Raffination der Erdölprodukte vollzieht sich in vielen Fällen noch immer nach dem Schwefelsäureverfahren. Die Nachbehandlung mit Lauge dürfte — in Amerika wenigstens — zu den Ausnahmen gehören.

Neuerungen und Fortschritte wurden auf diesem Gebiete durch die Crackverfahren und durch die Luste angeregt, die bei der Schmierölraffination eintreten, insbesondere auch durch die Notwendigkeit, den Schwefel und seine Verbindungen aus Gasolin und Schmierölen zu entfernen. Diese Verfahren seien zunächst besprochen. Die Neuerungen in der Raffination werden daran anschließend behandelt.

<sup>25</sup>) Ebenda 18, 803 [1926] (nach Brennstoff-Chem.).

<sup>26</sup>) Erdöl u. Teer VI, 9 u. 43 [1928]. Die umfangreiche Arbeit ist in deutscher Übersetzung von L. Singer in der Beilage „Mineralöle der Allgem. Öl- u. Fettztg. 1928, S. 5—38, 1929, S. 2—14, erschienen.“

Die Entfernung des **Schwefels** aus den Erdölprodukten ist von großer wirtschaftlicher Tragweite geworden, insbesondere, seitdem man in Texas, in Kalifornien, Kansas außerordentlich ergiebige Rohölquellen mit hohem Schwefelgehalt bis 2% erschlossen hat.

Schwefel, meist als Schwefelwasserstoff, Mercaptan oder auch elementar vorkommend, verleiht manchen Rohölen hochgradig korrodierende Eigenschaften, wodurch Reservoir und Rohrleitungen schnell zerfressen werden, ein Übelstand, der noch durch Bildung leicht entzündlicher Schwefeleisenverbindungen an den Decken der Reservoirs die Feuergefährlichkeit der Anlagen bedenklich erhöht. Während hiergegen durch Anstriche bisher nicht genügend Abhilfe geschaffen werden konnte, sind zur Entfernung von Schwefel und seinen Verbindungen aus den Destillaten, insbesondere aus den Crackdestillaten, zahlreiche Verfahren mit mehr oder weniger Erfolg zur Anwendung gekommen. Ein Schwefelgehalt im Kraftstoff liefert in den Explosionsprodukten im Motor  $\text{SO}_2$ , das sich zu Schwefelsäure umsetzt.

In den V. St. A. hat man daher 0,1% S als Maximalgehalt des Gasolins spezifiziert, eine Grenze, die heute bereits wieder mit Recht angefochten wird, weil die dafür aufgewendeten Raffinationskosten in keinem Verhältnis zu der Qualitätsverbesserung stehen. In vielen Fällen wird der Schwefel in Amerika nach dem sogen. Doctor treatment mit Natriumplumbit bzw. Bleioxyd und NaOH unter Zusatz von Schwefelblumen aus den Destillaten entfernt. Nach dem „Doctor test“<sup>27)</sup> wird dann festgestellt, ob die Destillate sweet (süß) oder sour (sauer) sind. Viel wirksamer und darum jetzt sehr verbreitet ist insbesondere für leichte Destillate (Kraftstoffe) die Raffination in der Dampfphase (nach Gray), wobei die Dämpfe adsorbierende Stoffe, z. B. Silicagel oder Fullererde, von oben nach unten durchstreichen, die in Türmen angeordnet sind, die etwa 1 t Erde enthalten<sup>28)</sup>. A. E. Dunstan<sup>29)</sup> faßt vieljährige Erfahrungen auf dem Gebiete der Entschwefelung dahin zusammen, daß dieselbe auf physikalischen, nicht auf chemischen Wege erzielt werden muß. Vor allem müssen bei Gasolin Schwefelwasserstoff und Mercaptane so schnell und so früh wie möglich, noch während der Destillation, z. B. durch Waschen mit bzw. Einspritzung von Sodalösungen noch im Kühler entfernt werden; Mercaptane, Alkylsulfide und Disulfide werden mit frisch bereiterter Chlorkalklösung entfernt. (Petroleum wird mittels Filtration durch in reiner Luft unter besonderen Kautelen gerösteten Bauxit entschwefelt.) Dunstan, der sich als entschiedener Gegner der Reinigung mit Schwefelsäure erklärt, verwirft diese auch bei Schmierölen, da hier quantitative und qualitative Verluste entstehen. Auch hier empfiehlt er physikalische Reinigung mit Bleicherden. Bei Crackgasolin wirkt die Behandlung mit Fullererde in Dampfphase sehr günstig. Von anderer Seite (Saladini)<sup>28a)</sup> wird Aluminiumchlorid zur Entschwefelung vorgeschlagen.

Auch der Seabordprozeß der Koppers Company<sup>30)</sup> ist hier zu erwähnen, bei dem schwefelhaltige Gase aus Kohlenschwefelung, Crackverfahren usw. — herrührend durch Behandlung mit Sodalösung unter Drucken von 20—80 Pfd. — in entsprechend konstruierten Waschtürmen gereinigt werden.

Restlos ist die Frage der Entschwefelung noch nicht gelöst. Es gibt insbesondere in West-Texas Rohöle, bei denen alle erwähnten Verfahren und die Anwendung der verschiedensten Reagenzien, von denen nur Eisen-erz, Phosphorsäure, Salzsäure, Fluorwasserstoff genannt werden, mehr oder weniger versagten<sup>31)</sup>. Aluminiumchlorid gab zwar bemerkenswerte Resultate, führte aber ungesättigte in gesättigte Kohlenwasserstoffe über, was wegen der Klopfwirkung unerwünscht ist.

<sup>27)</sup> Siehe Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin 1924, S. 789.

<sup>28)</sup> Erdöl u. Teer S. 553 [1927]; Oil Gas Journ. 25, Nr. 51, S. 127.

<sup>29)</sup> Ebenda 27, Nr. 30, S. 138.

<sup>28a)</sup> Annali Chim. appl. 18, 337; Chem. Ztrbl. 1928, II, 2691.

<sup>30)</sup> Patt, Amer. Pat. 1 389 980, 1 390 037; Chem. Ztrbl. 1922, IV., 1114.

<sup>31)</sup> Hewetson, Oil Gas Journ. 27, Nr. 29, S. 118.

Die **Raffination der Erdölprodukte** hat, wie sich aus den Bemerkungen über die Verfahren zur Entschwefelung schon ergibt, das lebhafte Bestreben, sich von der althergebrachten Schwefelsäure-Natronlauge-Behandlung zu befreien. Dazu hat die Erkenntnis geführt, daß die Gasoline durch die konzentrierte Schwefelsäure sehr wertvolle, das Klopfen verhindende Anteile, vorwiegend Oletinkohlenwasserstoffe, verlieren, ein Umstand, der bei den an solchen ungesättigten Kohlenwasserstoffen besonders reichen Crackbenzinien noch schwerer ins Gewicht fällt. Dann sucht man aber auch bei den Schmierölen — wie schon ausgeführt — die Verluste an Material und die Verringerung der Viscosität der Produkte, die durch Behandlung mit Schwefelsäure eintreten, zu vermeiden durch Behandlung mit Fullererde, Silicagel und ähnlichen absorbierend wirkenden Stoffen. Jedenfalls hat man aber in letzter Zeit den Prozentsatz der angewandten Schwefelsäure in der Technik sehr erheblich reduziert.

Aus der Legion von neuen Raffinationsverfahren seien einige wenige genannt, die dem Referenten von besonderem Wert erscheinen. Halloran<sup>32)</sup> von der Standard Oil Co. hat durch Raffination von Benzin mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei sehr tiefen Temperaturen ( $-5$  bis  $-10^\circ$ ) anscheinend recht bedeutsame Resultate erzielt, indem sich bei dieser Temperatur nur die gummiartige Ausscheidungen aus dem Benzin bedingenden Diolefine und vor allem die Schwefelverbindungen herauswaschen lassen, während die klopfhindernd wirkenden Olefine dabei nicht angegriffen werden. Es werden 40% weniger Säure erforderlich und die Verluste sind wesentlich geringer als beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur.

Verfahren zur Behandlung der Destillate mit Seife sind in Deutschland von F. Schwarz, D. R. P. 403 135, und in Amerika von D. F. Gerstenberger<sup>32a)</sup> durchgeführt worden, in denen die Seife teils in flüssiger Form, teils in Pulverform Ausflockung von verharzenden Stoffen aus den Destillaten herbeiführen und auch durch Zersetzung von Schwefelverbindungen in der Hitze entstehende  $\text{SO}_3$  neutralisieren soll.

Schließlich darf hier auch das Edeleanuverfahren nicht unerwähnt bleiben, das in letzter Zeit sehr stark in Aufnahme gekommen ist, obwohl die ersten Anlagen bereits um das Jahr 1910 in Betrieb kamen, die erste in Rouen, weitere in Rumänien<sup>33)</sup>. Es ist besonders in apparativer Hinsicht so weit vervollkommen worden, daß in allen Erdteilen große Anlagen danach arbeiten. Es beruht bekanntlich darauf, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe und die Naphthene in flüssiger schwefriger Säure unlöslich sind, im Gegensatz zu Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Mischung findet bei  $-10^\circ$  statt. Das Lösungsmittel wird in modernen Anlagen mit 0,05% Verlust wiedergewonnen<sup>34)</sup>. Man erhält dabei einerseits die Raffinate, die in der Leuchtölfraktion vorzüglich brennende Öle darstellen (die Herstellung solcher war die erste Veranlassung zur Ausbildung des Verfahrens), in der Schmierölfraktion Produkte von guter Farbe in guter Ausbeute und die an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten reichen Extrakte, die als gutes Ausgangsmaterial für Oxydationsprozesse von Wert sein können, die aber auch für gewisse Schmierzwecke gerade wegen ihrer che-

<sup>32)</sup> Ebenda 8, VII, 35 [1927].

<sup>32a)</sup> Nation. Petrol. News 21, 61.

<sup>33)</sup> Siehe Edeleanu, Ztschr. angew. Chem. 36, 579 [1923].

<sup>34)</sup> R. Plank, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72, 1613. Cattaneo, Ztschr. Eis- u. Kälte-Ind. 21, 121, 133. B. Neumann, Chem. Fabrik 1, 641 [1928].

mischen Zusammensetzung außerordentlich geeignet sein dürften.

Die Herstellung von Schmieröl ist in den letzten Jahren hinsichtlich der Destillation durch Anwendung hohen Vakuums verbessert worden, das man auch — wie oben angeführt — begonnen hat, auf Röhrenkessel zu übertragen. Aber auch die Destillation in der Blase hat durch stetige Verbesserung des Vakuums bedeutende Verbesserungen aufzuweisen. Besonders ist das Hochvakuumverfahren mit 2-Phasenverdampfung der Brünn-Königsfelder Maschinenfabrik von M. L. Steinschneider zu erwähnen, das unter einem absoluten Druck von 20 bis 60 mm Quecksilber unter Zuziehung von Dampf arbeitet<sup>35)</sup>. Es stellt eine Verbindung von Blase und Röhrenkessel dar, indem das Öl aus der Blase mittels einer Pumpe abgezogen und durch den Röhrenofen erhitzt zurück in die Blase gedrückt wird, die unter der Wirkung des Vakuums steht. Das Verfahren ist technisch weitgehend durchgebildet und in verschiedenen Kombinationen, insbesondere auch im kontinuierlichen Betrieb, ausführbar.

Die wirtschaftliche Leistung des Vakuums bei Röhrendestillation wird durch eine Arbeit von Howard und Loomis<sup>36)</sup> illustriert, die nachweisen, daß man aus einem Mid Continent-Rohöl, das bei gewöhnlicher Destillation 6—7% Schmieröl von 285 Viscos. bei 100° F ergab, durch Vakuumdestillation 24% des Öls von gleicher Viscosität erhalten kann. Wesentlich ist dabei, daß das Öl in schnellem Tempo die Heizzone passiert, so daß es der Hitze nur kurze Zeit ausgesetzt ist, und daß diese Hitze infolge Vakuums erheblich gemäßigt ist. Eine andere Lösung der Schmieröldestillation hat Harnsberger<sup>37)</sup> gefunden, die bereits S. 511 beschrieben wurde.

Ein sehr bedeutsames Verfahren, das von der Sun Oil Co. großtechnisch ausgeführt wird<sup>38)</sup>, ist die Hochvakuumdestillation auf Schmieröl mit Quecksilberdampf. Der Quecksilberdampf, dessen Temperaturbereich durch Evakuierung nach unten erweitert wird, wirkt als Heizmedium ähnlich wie Wasserdampf. Der Apparat ist gut verschweißt, so daß der Quecksilberverlust gleich Null sein soll. Das Quecksilber wird in 4" weiten senkrechten Rohren verdampft und der Dampf bei der genannten Raffinerie unter einem Druck von 3—10 lbs. angewandt. Das entbenzinerte Rohöl wird nach Vorbehandlung mit Alkali unter 6—7 mm absolutem Druck destilliert. Eine geringe Menge übelriechenden Öls wird besonders kondensiert, während das Hauptprodukt Öle von vorzüglicher heller Farbe sind, die keiner weiteren Behandlung mit Säure oder Bleicherde mehr bedürfen. Es liegt hier also ein ganz wesentlicher technischer Fortschritt vor.

Bei der vielseitigen Natur der Erdöle ist die Praxis der Raffinerien eine sehr mannigfaltige. Die Kontaktfiltration mit Bleicherde nach der Säurebehandlung wird viel bearbeitet, scheint nach Lederer<sup>39)</sup> nicht allzu große Fortschritte zu machen, weil bisher kein wirtschaftlich befriedigendes Verfahren zur Wiedergewinnung der Bleicherde existiere. Indessen erreicht man,

<sup>35)</sup> B. T. Brooks, Journ. Inst. Petrol. Technol. 1928, 552. Klemgard, The Refiner 1928, Februar, S. 57. Steinschneider, Journ. Inst. Petrol. Technol. 1928, 621.

<sup>36)</sup> Nation. Petrol. News (14) XII, 28 [1927].

<sup>37)</sup> Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle II, 45 [1929].

<sup>38)</sup> B. T. Brooks, Journ. Inst. Petrol. Technol. 1928, 552. Klemgard, The Refiner 1928, Februar, S. 57.

<sup>39)</sup> Oil Gas Journ., 13. Oktober 1927.

wie auch Davis<sup>40)</sup> bemerkt, durch die Bleicherdekontaktbehandlung zweierlei: 1. ein besseres Produkt als das bei der Laugenwäsche erzielte, 2. vermindert man die Emulsionen und kürzt die Arbeitszeit sehr erheblich ab.

Eine besondere Methode zur Herstellung hochwertiger Schmieröle hat sich im Voltolverfahren ergeben<sup>41)</sup>. Auf Grund von Arbeiten Berthelots und besonders von de Hemptinne über die Wirkung elektrischer Glimmentladungen gelangten Eichwald und Vogel zur Herstellung der Voltöle, zur Voltolisierung. Nach einer von Nernst aufgestellten Theorie wird die Voltolisierung auf den Stoß von Gasmolekülen zurückgeführt. Dabei wird aus den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen der Schmieröle Wasserstoff abgespalten und es werden die ungesättigten Moleküle teils polymerisiert, teils weiter dehydriert, teils auch durch Wasserstoffaufnahme wieder gesättigt. Das Reaktionsgut, das durch eine besonders flache Viscositätstemperaturkurve ausgezeichnet ist, wird in Verbrennungsmaschinen, Dieselmotoren usw. angewendet und eignet sich ferner zur Herstellung der neuerdings für Turbinenschmierung und ähnliche Zwecke angewendeten Schmierölemulsionen.

Eins der schwierigsten und meistbearbeiteten Kapitel ist die Analyse und die Wirksamkeit der Schmieröle. — Immer neue Arten von Viscosimetern erscheinen, immer neue Ölprobiermaschinen und immer neue Arbeiten, die die Zähflüssigkeit des Öles mit der Zähigkeit des Forschers ergründen wollen.

Die Apparatur des Viscosimeters wurde verbessert. Am alten Englerapparat, der immer noch sehr viel zur Viscositätsbestimmung gebraucht wird, sind Verbesserungen in der Heizvorrichtung angebracht worden, Schlüter hat die Bestimmung der Temperatur durch ein Kniesthermometer gesichert, Holdé hat einen nach dem Englertyp gebauten Apparat konstruiert, der besonders wärmetechnisch gut durchgebildet ist<sup>42)</sup>. Er hat das Gebiet durch zahlreiche eigene Arbeiten bereichert und gibt in seinem eben zitierten Buche eine vortreffliche Übersicht über das Problem. Bis zum Jahre 1925 ist die Materie mit guter Literaturübersicht von H. Vogel in Eichwalds Fortschrittsbericht<sup>43)</sup> bearbeitet worden. Über Verbesserungen der physikalischen Mineralölprüfungen berichtet Typke<sup>44)</sup>. Über die neueren Arbeiten zum Problem der Schmierung berichtet Jacobsohn<sup>45)</sup>.

In diesen Berichten werden die Versuche Wilharm zur Bestimmung des Benetzungsvermögens, der sogenannten „oiliness“, geschildert, in deren Ergebnissen Wilharm eine Bestätigung seiner Auffassung sah, daß der Schmierwert eines Öles von der Viscosität in weiten Grenzen unabhängig ist, und daß fette Öle bei der trockenen Reibung sich günstiger verhalten als Mineralöle. — Auf Grund eines völlig anders gewonnenen Untersuchungsmaterials kamen A. F. und H. Gill zu einer ähnlichen Beurteilung. In Anlehnung an die Arbeiten Perrotts über den Wertvergleich von Rüßproben versuchten sie mit Hilfe des Viscosimeters von MacMichael, das zu den Pendelviscosimetern gehört<sup>46)</sup>, Vergleichswerte für das Benetzungsvermögen (oiliness) und für die Fettigkeit (greasiness) zu erhalten. In seinem dritten Aufsatz berichtet Jacobsohn über Versuche von Marshall und Barton<sup>47)</sup> mittels der Deelyschen Ölprüfmaschine, in der sie im wesentlichen zu dem Schluß gelangen, daß das Benetzungsvermögen über den

<sup>40)</sup> The Refiner, März 1928, S. 90.

<sup>41)</sup> Brückner, Chem.-Ztg. 52, 637.

<sup>42)</sup> Kohlenwasserstoffe u. Fette, 6. Aufl., S. 30.

<sup>43)</sup> Mineralöle, Theodor Steinkopf, Dresden.

<sup>44)</sup> Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, 1929, 33.

<sup>45)</sup> Ebenda Nr. 10, S. 37, v. 26. 12. 1928; Nr. 10, S. 37, v. 6. 3. 1929; Nr. 17 v. 25. 4. 1929.

<sup>46)</sup> Ind. Engin. Chem. 1915, 961. Der Apparat mißt die Kraft, welche nötig ist, eine zu prüfende Fläche in einer gegebenen Zeit in eine bestimmte kreisende Bewegung zu setzen.

<sup>47)</sup> Petrol Times VI, 687, 725 [1927].

Wert eines Schmiermittels im praktischen Betrieb hinsichtlich Reibung und Abnutzung nichts aussagt, und, was immerhin überraschen kann, daß die Compundierung der Mineralöle unter Umständen mehr schadet als nützt, da Zusätze von fettem Öl leicht schädliche Krustenbildung verursachen. — Auf die Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von C. Walther<sup>48</sup>) und über denselben Gegenstand von G. Bandte<sup>49</sup>) kann hier nur verwiesen werden. — Über Transformatorenöle und ihre Untersuchung muß ebenfalls auf eine zusammenfassende Arbeit von Typke<sup>50</sup>) verwiesen werden.

### Benzin-Analyse.

Wa. Ostwald<sup>51</sup>) hat zur Interpretierung der Benzinsiedekurve die „Kennziffer“ vorgeschlagen, zu der man durch rohe Integrierung (addieren der Temperaturen von 5, 15 usw. Vol.-% und Teilung durch 10) gelangt, während E. H. Riesenfeld<sup>52</sup>) dafür die Siedezahl empfiehlt.

Die Dimethylsulfatmethode hat sich zur Untersuchung von Kohlenwasserstoffgemischen und speziell zur Charakterisierung von Benzinen als unbrauchbar erwiesen<sup>53</sup>). An Stelle der Dracorubinprobe zum Nachweis von Benzol im Benzin empfiehlt Kettle die Probe mit Indanthrenblau<sup>54</sup>).

Zur Bestimmung der Zusammensetzung von Benzin nach der Klasse und Menge der verschiedenen Kohlenwasserstoffe dient neben anderen Verfahren der Anilinpunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei der sich eine Mischung gleicher Teile (5 ccm) reinen trockenen Anilins mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. Gasolin, unter Mischung mit einem Glasrührer zu trüben beginnt. Dieser Punkt steigt in der Paraffinreihe mit dem Molekulargewicht, ebenso bei den einfacheren Gliedern der Naphthenreihe, liegt aber niedriger als bei den entsprechenden Paraffinen, hält sich für aromatische Kohlenwasserstoffe zwischen —20° und 0° C und für ungesättigte Kohlenwasserstoffe im allgemeinen bei Werten zwischen denen von Aromaten und Naphthenen (Carpenter). Auf die außergewöhnlich umfassende und instructive Untersuchung sei besonders verwiesen<sup>55</sup>). Auch zur weiteren Trennung der Paraffine, Naphthene und Aromaten wird die verschiedene Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Anilin bei verschiedenen Temperaturen (+10°, 0° und —10° C) mit Erfolg benutzt<sup>56</sup>).

Sehr eingehend ist in der Berichtszeit das **Klopfen der Benzine** bearbeitet worden, jenes unwillkommene Geräusch, das auf Frühzündung im Motor beruht<sup>57</sup>). Das Klopfen tritt bei paraffin-kohlenwasserstoffhaltigem Gasolin ein, während es sich bei oleinhaltigen Kohlenwasserstoffen nur schwach und bei aromatischen, z. B. Benzol oder Toluol, gar nicht zeigt. Hand in Hand mit der Klopfestigkeit geht die Kompression und damit der Wirkungsgrad und Aktionsradius des Kraftstoffs. Nach Butkow<sup>58</sup>) haben neuere Untersuchungen zur

<sup>48</sup>) Erdöl u. Teer 4, 510, 526.

<sup>49</sup>) Ebenda 543.

<sup>50</sup>) Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, I, 29, 33 [1928].

<sup>51</sup>) Ztschr. angew. Chem. 39, 98 [1926].

<sup>52</sup>) Auto-Technik 17, Nr. 5, 10.

<sup>53</sup>) Weller, ebenda 17, Nr. 3, S. 7. Heilingötter, Chem.-Ztg. 52, 437.

<sup>54</sup>) Chem. Ztrbl. 1928, II, 1735.

<sup>55</sup>) Journ. Inst. Petrol. Technol. 14, 448 [1928]. Derselbe ebenda 12, 518 [1926]. Petroleum 24, 781.

<sup>56</sup>) Journ. Inst. Petrol. Technol. 12, 518 [1926]. Ormandy u. Craven, ebenda 10, 101 [1924]. Bramé u. Hunter, ebenda 13, 794 [1926]. Bramé, ebenda 12, 48 [1926]. — Vgl. auch Chavanne u. Simon, Compt. rend. Acad. Sciences 1919, 168, 1324. Griffith, Unters. von Gasölen und Teerkohlenwasserstoffölen, Journ. Soc. chem. Ind. 47, 21 T [1928]. (Vgl. auch Burstin u. Winkler, Erdöl u. Teer 5, 26 ff. sowie Riesenfeld u. Bandte, ebenda 3, 141 und 5, 64. Zur Analyse von Crackbenzinen. Vgl. ferner Garner, Journ. Inst. Petrol. Technol. 14, 695.)

<sup>57</sup>) Steinitz, Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, 1928, 25.

<sup>58</sup>) Erdöl u. Teer IV, 162 [1928].

Aufklärung der Klopferscheinungen<sup>59</sup>) immerhin gezeigt, daß zwischen dem Auftreten des Klopfphänomens und den sich im Innern des Motors abspielenden Oxydationsvorgängen enge Beziehungen bestehen und die Klopfestigkeit eines Brennstoffs gewissermaßen eine Funktion der Oxydierbarkeit seiner Komponenten darstellt. Hieraus folgt weiter, daß die Wirkung der Antiklopfmittel im wesentlichen auf ihren den Oxydationsprozeß hemmenden Eigenschaften beruhen muß.

Eine vorzügliche kritische Studie über dieses Gebiet hat Wa. Ostwald in seinem Vortrag gegeben: Die Kraftstoffe des Verkehrs, ihre Beschaffung und die wirtschaftliche Bedeutung der Druckerhöhung in der Maschine<sup>60</sup>).

In der Praxis hat man mit Erfolg versucht, die Benzine durch Zusätze klopfester zu machen. Solche Zusätze sind entweder andere Kraftstoffe von hoher Kompressionsfestigkeit, wie Benzol, Spiritus, Crackgasolin (und zwar ist in Dampfphase gecracktes Gasolin wirksamer als in flüssiger Phase gecracktes). So braucht Amerika nach Midgley's Arbeiten Tetraäthylblei, das dem Kraftstoff in kleinen Mengen zugesetzt wird. Die Befürchtung, daß das so hergestellte Produkt („Ethylgasoline“) wegen seines Bleigehaltes im Straßenverkehr, in Garagen und Untertunnelungen Gesundheitsschädigungen, wenn nicht schwerere Gefahren bringt, wird nach amerikanischen Untersuchungen bestritten. In Deutschland wird das von der I. G. Farbenindustrie hergestellte Eisencarbonyl [Fe(CO)<sub>5</sub>] als Antiklopfmittel angewandt. Es ist vollständig ungiftig und kommt unter dem Namen Motyl als konzentrierte Lösung in Benzin, unter dem Namen Motalin als gebrauchsfertiger Kraftstoff in den Verkehr.

Aus der Reihe der Arbeiten zur Klärung der Ursachen des Klopfens oder der Detonation sei die von G. L. Clark<sup>61</sup>) erwähnt, der die ultravioletten Spektra der Detonationsflamme einiger Gasoline des Handels untersucht hat und daraus wertvolle Folgerungen über Verbrennung, Explosion und Detonation zieht. Er stellt eine Liste von zwölf Theorien über die Wirkung von Antiklopfmitteln zusammen und kritisiert sie mit dem Resultat, daß keines zurzeit restlos befriedigt. — Über Motorkonstruktion in ihrer Auswirkung auf Detonationserscheinungen sei auf die Arbeiten H. R. Ricardo<sup>62</sup>) verwiesen. Zur praktischen Ermittlung der Kompressionsfähigkeit eines Kraftstoffes hat sich der Zündwertprüfer von H. Jentzsch<sup>63</sup>) bewährt, ein Apparat, der die Temperatur mißt, bei der Entzündung ohne Annäherung einer Flamme nur durch den Einfluß von Sauerstoff und Wärme erfolgt<sup>64</sup>).

### Paraffin.

Auch auf diesem Gebiet liegt eine große Zahl von Arbeiten vor, die sich mit der Analyse, mit der groß- und kleinkristallinen Natur der Abscheidungen beschäftigen<sup>65</sup>). In technischer Beziehung sei ein Verfahren von Sharples<sup>66</sup>) erwähnt, bei dem das mit Benzin verdünnte, zu entparaffinierende Öl nach Zusatz von Kochsalzlösung unter starker Kühlung zentrifugiert

<sup>59</sup>) Lewis, Journ. chem. Soc. London, Juli 1927. Mourre, Chim. et Ind., Juli 1927.

<sup>60</sup>) Jahrbuch d. Brennkrafttechn. Ges. 1927, Halle 1928, bei Knapp.

<sup>61</sup>) Journ. Soc. Autom. Engin. 23, 167 [1928]. Chem. Ztrbl. 1928, II, 1640. Ferner Ind. Engin. Chem., Mai 1926, S. 528.

<sup>62</sup>) Journ. Inst. Petrol. Technol. 14, 2 [1928]. Chem. Ztrbl. 1928, I, 2222.

<sup>63</sup>) Chem. Fabrik 1928, 189.

<sup>64</sup>) Vgl. hierzu Wa. Ostwald, Ztschr. angew. Chem. 35, 279 [1922]; Taussu. Schulte, Ztschr. V. D. I. 48, 574 [1924], u. Eichwald, Mineralöle S. 131.

<sup>65</sup>) Z. B. Y. Tanaka u. Mitarbeiter, Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. 17, Nr. 15, S. 275.

<sup>66</sup>) Engl. Pat. 166 031. Chem.-Ztg. 1924, 261.

wird. — Theoretisch interessant ist eine Arbeit von *Herbst* in Jena<sup>67)</sup>), dem es gelungen ist, Paraffin mit Hilfe von aktiver Kohle ohne Druck weitgehend in leichte Kohlenwasserstoffe umzuwandeln.

### A s p h a l t.

Der Asphalt hat mit den Fortschritten, die der durch Automobilisierung der Stadt- und Landstraßen zu frischem Leben erwachte Straßenbau gemacht hat, in letzter Zeit große Bedeutung erlangt. Der Bedarf wird durch die Naturasphalte und die diesen in der Zusammensetzung und den Eigenschaften sehr nahekommenden Erdölasphalte gedeckt. Hinsichtlich der Verwendung ist eine neue Industrie entstanden, die sich der Herstellung von **Kaltasphalt-Emulsionen** widmet.

Diese Emulsionen, deren Vorläufer ein Teerprodukt, das von *Raschig* erfundene Kiton, ist, erleichtern die Herstellung der Straßen sehr wesentlich, da die umständliche Erhitzung des Asphalts an der Baustelle fortfällt und die Verlegung bzw. Vergießung bedeutend vereinfacht wird. Hier ist mit oder ohne Einfluß der Kolloidchemie eine große Anzahl von Erfindungen zustande gekommen, und die Reihe der technisch hergestellten Emulsionen und der zur Herstellung erforderlichen Mühlen und Mischer ist in verhältnismäßig kurzer Zeit bereits derartig angewachsen, daß sie einen wesentlichen Teil einer vor kurzem erschienenen Monographie von *Aladin*<sup>68)</sup> ausfüllt, auf die verwiesen sei. Übrigens kommt der Asphalt beim Straßenbau vielfach als Zusatz zum Teer zur Verwendung, doch ist die Zusatzmenge nach *Mallison*<sup>69)</sup> auf etwa 10 bis 15% begrenzt.

Der Untersuchung des Asphalts wird demnach ebenfalls erhebliche Aufmerksamkeit gezollt. So wurde zur Bestimmung des Erweichungspunktes vielfach die amerikanische Ring-Ball-Methode<sup>70)</sup> empfohlen, während sich neuerdings *Spilker* in dieser Zeitschrift für eine verbesserte *Krämer-Sarnow*-Methode, die Methode *Krämer-Spilker*, die an Stelle des Quecksilbers ein Stäbchen aus Letternmetall von 8,0 g Gewicht verwendet, eingesetzt hat.

Die chemische Natur des Asphalts ist größtenteils durch die gründlichen Arbeiten *Marcusson*<sup>71)</sup> aufgeklärt worden. Mit der kolloidchemischen Natur der Asphalte befassen sich die Arbeiten *Nellensteyns*<sup>72)</sup>. Eine Übersicht über die technischen Fortschritte bietet das Buch von *E. J. Fischer*: *Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Pech*, Leipzig 1928.

### A b f a l l p r o d u k t e.

Über die Abfallsäuren von der Schwefelsäureraffination liegen Patente in großer Zahl vor, die in den einzelnen Fällen unter den jeweils vorliegenden Umständen sich wohl bewährt haben mögen. Verdünnung, Druck, Erwärmung spielen dabei die Hauptrolle. Endgültig ist das Problem noch nicht gelöst. Erwähnt sei die Herstellung von Kunstrasphalten aus Säureharzen nach dem *D. R. P.* 336 603 und die Herstellung von Naphthensulfosäuren nach den Patenten der Firma *Sudfeldt & Co.*, bzw. von *Grigori Petrow*<sup>73)</sup>, die zur Herstellung von technisch wertvollen Fettsäuren führte.

<sup>67)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 194 [1926].

<sup>68)</sup> Technisch verwendbare Emulsionen, Berlin 1929, Allg. Industrie-Verlag.

<sup>69)</sup> Petroleum 25, 403.

<sup>70)</sup> *Mallison*, Asphalt u. Teer 28, 1129 [1928].

<sup>71)</sup> Ztschr. angew. Chem. 27, 2, 582; 29, 1, 23, 346, und das Buch: *Marcusson*, *Die natürlichen und künstlichen Asphalte*, Leipzig 1921.

<sup>72)</sup> Chem. Ztbl. 1928, I, 2221, 2475; 1929, I, 1771.

<sup>73)</sup> Vgl. *Naphtali*, *Naphthensäuren*, S. 135 ff., Stuttgart 1927. Wissenschaftliche Verlagsges.

Wie diese Produkte aus den Abfallsäuren, so sind die **Naphthensäuren** aus den Abfallaugen hervorgegangen bzw. auch dem Rohöl durch Laugebehandlung entzogen worden. Diese chemisch und technisch sehr interessanten Stoffe sind in dem genannten Buche<sup>74)</sup> ausführlich behandelt worden. Auf die Entschleierung ihrer chemischen Konstitution wird an anderer Stelle eingegangen. Praktisch mag die Tatsache von Interesse sein, daß diese Produkte derart begehrte sind, daß es kürzlich dem Referenten nicht möglich war, größere Mengen davon in Deutschland zu erhalten. Als Emulsionszerstörer bei der Erdölverarbeitung, als Emulgatoren z. B. bei der Herstellung von Kaltasphalten zur Herstellung gewisser Farblacke und auch als Schädlingsbekämpfungsmittel scheinen sich die Naphthensäuren und ihre Derivate großer Beliebtheit zu erfreuen.

### F o r s c h u n g.

Die Forschung auf dem Erdölgebiete ist zwar im vorstehenden vielfach berücksichtigt worden, doch geht eine ausführliche Berichterstattung weit über den verfügbaren Raum hinaus. Als treffliche Zusammenfassung dieser Materie bis zum Jahre 1924 sei das Buch des früh verstorbenen *Gurwitsch*: *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Erdölverarbeitung*, Berlin 1924, genannt: — Als Ziele, die erstrebgt werden und zum Teil schon erreicht sind, nenne ich die folgenden: Die Aufklärung der Verbrennungsvorgänge im Motor, die Aufklärung des Spaltungsprozesses, das Problem der Schmierung, die Zusammensetzung der höhermolekularen Bestandteile des Petroleums, also der Schmierölfraktionen, und die Zusammensetzung der Schwefelverbindungen. — Die genauere chemische Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile des Petroleums harrt noch der Aufklärung. Zwar sind aus den niederen Fraktionen bereits eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen, normalen und Isoparaffinen und Olefinen, auch Naphthene und Aromaten isoliert worden. Ob aber die zum Teil recht komplizierten Körper in der Form im Rohöl vorliegen, in der sie zur Analyse gelangten, kann nicht überall mit Sicherheit entschieden werden. Ist doch schon bei 200° eine Änderung der Zusammensetzung ins Bereich des Möglichen gerückt. — Einen gewissen Einblick in die Spaltungsorgänge, die sich bei der Destillation bereits ohne Druck und bei relativ niedrigen Temperaturen vollziehen, gestatten die bedeutsamen Untersuchungen *J. von Brauns*<sup>75)</sup>. Bei der Erforschung der Konstitution der Naphthensäuren machte *von Braun* die Beobachtung, daß sich aus Erdölen, die der Wärmebehandlung, Destillation, unterworfen waren, Naphthensäuren von der Zusammensetzung  $C_8H_{12}O_2$  abscheiden ließen, während dieselben Rohöle ohne Wärmebehandlung Naphthensäuren von der Formel  $C_{12}H_{22}O_2$  und höhere Homologe ergaben. Diese Tatsache ist wohl nur durch eine Zersetzung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ohne Druck erklärbar. — Die Konstitution der Naphthensäuren, die immerhin gewisse Rückschlüsse auf die Konstitution der Kohlenwasserstoffe des Erdöls gestattet, ist in den letzten Jahren durch die Arbeiten *Zelinsky* zum Teil aufgeklärt worden. *Zelinsky*, der sich dabei der dehydratisierenden Katalyse mittels Platin- oder Palladiumschwarz bediente<sup>76)</sup>, kommt zu dem Schluß, daß die Naphthensäuren in der Hauptmasse keine Derivate der hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe sein können. Der Kern der Naphthensäure ist ohne Zweifel cyclischer Natur, vermutlich unter Prävalenz der Pentamethylenform<sup>77)</sup>. Von

<sup>74)</sup> Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle I, 1928, 13.

<sup>75)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 3121; 45, 3678; 56, 1716; 57, 42, 1932.

<sup>76)</sup> *Naphtali*, loc. cit., S. 91.

Braun hat unsere Kenntnisse dadurch bereichert, daß es ihm gelang, die Konstitution der Seitenketten als aliphatische Carbonsäuren verschiedener Länge weitgehend sicherzustellen<sup>77).</sup>

### Die weitere Entwicklung der Mineralölindustrie

ist zur Zeit vor allem bedingt durch den Verbrauch an Motortreibstoffen. Solange flüssige Kraftstoffe als Treibmittel Verwendung finden, ist demnach eine wesentliche Änderung in den Verarbeitungsverfahren nicht vorauszusehen. Immerhin beginnen sich aber bereits Bestrebungen geltend zu machen, Motoren für gasförmige Kraftstoffe zu betreiben, und in Frankreich hat man nach dieser Richtung mit Kraftgasen verschiedener Art beachtenswerte Versuche angestellt, insbesondere unter Benutzung von drahtarmierten Stahlblechzylindern von hohem Druckwiderstand und verhältnismäßig geringem Gewicht. In Deutschland ist I. Brönn, Charlottenburg, betrebt, Methan als Treibstoff für schwere Automobilwagen einzuführen<sup>78).</sup> — Von den Möglichkeiten, solche Gase aus Kohle zu gewinnen, bzw. Abgase von Kokereien, Hochöfen usw. für solche Zwecke zu verwenden, kann im Rahmen dieses Berichts nicht gesprochen werden. — Bei der Anpassungsfähigkeit, zu welcher der Crackprozeß heute entwickelt ist, würde eine Umstellung von der Erzeugung flüssiger auf gasförmige Treibstoffe durchaus im Rahmen des technisch Erreichbaren liegen. Überhaupt scheint dieser Prozeß zur Durchführung der weiteren Entwicklung der Mineralölindustrie nach der Seite der „angewandten Chemie“ berufen zu sein. In welchem Umfange diese Entwicklung bereits eingesetzt hat und für eine nahe Zukunft zu erwarten ist, hat Egloff<sup>79)</sup> kürzlich ausgeführt. In großtechnischem Umfang wird bereits aus

<sup>77)</sup> Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, 1928, 13.

<sup>78)</sup> Ebenda 25, 654 [1928].

<sup>79)</sup> Oil Gas Journ. v. 18. 10. 1928, S. 285; Allg. Öl- u. Fett-Ztg., Mineralöle, 1929, S. 26.

dem Äthylen der Crackgase Glykol hergestellt. Durch Regulierung der Verfahren können auch Propylene, Butylene usw. erhalten und z. B. durch Chlorierung in wertvolle Lösungsmittel oder in Alkohole umgewandelt werden, was in großtechnischem Umfange bereits bei Äthyl- und Isopropylalkohol der Fall ist. Aus der Reihe der Diolefine ist das Butadien (das zum Kautschuk führt) isoliert worden. Diolefine sind ferner zu Harzen für Isolierzwecke usw. polymerisierbar. Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden bereits im Kriege durch Cracken in großem Umfang dargestellt und können natürlich auch zu friedlichen Zwecken mannigfaltigste Verwendung finden. Auch aus den Pentanen des Erdgases werden bereits großtechnisch in einer Anlage in der Nähe von Charleston durch Chlorierung Amylchloride und aus diesen Amylalkohol und andere Lösungsmittel hergestellt. Durch Oxydation der Petroleum-Kohlenwasserstoffe gelangt man zu höheren Fettsäuren; es bestehen vorläufig noch wirtschaftliche Bedenken, ob z. B. die Seifenindustrie ihre Rohprodukte aus dieser Quelle decken soll. Als Rohmaterialien zur Herstellung von Estern, Benetzungsmitteln u. dgl. würden die Oxydationsprodukte immerhin in Betracht kommen.

So sieht man, daß die Erdölindustrie bestrebt ist, die kostbaren, der Erde entströmenden Güter nicht nur in mehr oder weniger verschwenderischer Weise als Kraftstoffe zu verbrennen, sondern auch erfolgreich bemüht ist, sie in hochwertigere Werkstoffe überzuführen. Und man darf dieses Streben als wirtschaftlich richtig bezeichnen. Die in absehbarer Zeit ins Ungeheuerliche gesteigerte Verwendung von Kraftstoffen muß früher oder später zur Erschöpfung der Erdöllager führen. Deshalb ist Ersatz der Kraftstoffe, sei es durch Gas, sei es durch den aus der Elektrolyse des Wassers unter Druck gewonnenen Wasserstoff oder andere Mittel zu erstreben, damit die Technik nicht genötigt wird, das unverderbringliche Kapital der Erdschätze, wie Sombart die Mineralien bezeichnet, vorzeitig zu vergeuden.

[A. 71.]

## Elektrolytische Metallgewinnung.

Allgemeine Grundlagen und Gesichtspunkte für die praktische Durchführung der Verfahren<sup>1).</sup>

Von Dr.-Ing. GEORG EGER, Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 6. Mai 1929.)

Das Ziel aller Verfahren der elektrolytischen Metallgewinnung ist, von einigen Ausnahmen abgesehen, ein möglichst hochwertiges, d. h. reines Metall unter Verwendung elektrischer Energie in wirtschaftlichster Weise zu gewinnen. Hierbei werden die Gesamtkosten der einschlägigen Verfahren nicht nur von den Kosten der verbrauchten elektrischen Energie allein, sondern auch von einer Reihe anderer Faktoren abhängen. Dies sind beispielsweise die Anlagekosten und die sich daraus ergebenden Beträge für Amortisation und Verzinsung, die aufzuwendenden Löhne und Gehälter, der Verbrauch an Betriebsmaterialien, die Verkaufskosten des raffinierten Metalles, dessen Bewertung im Rohstoff, die Kosten der Aufarbeitung oder die Bewertung gewisser Neben- und Zwischenerzeugnisse, die Beträge für Versicherungen, Steuern usw.

<sup>1)</sup> Teilauszug aus einem Vortrag des Verfassers über: „Elektrolytische Metallgewinnung“ am 21. 2. 1929 im Bezirksverein Rheinland-Westfalen des Vereins deutscher Chemiker in Duisburg. Ein weiterer Auszug dieses Vortrages, soweit er die Verfahren selbst behandelt, erscheint demnächst in der „Chemischen Fabrik“.

Dies bedingt, daß bei den verschiedenen Betriebsmöglichkeiten eines Verfahrens die Mindestenergiekosten nicht immer gleichbedeutend mit einem Höchstmaß von Wirtschaftlichkeit sein müssen. Um hierfür die günstigsten Gesamtbedingungen festzulegen, sind deshalb Prüfungen der verschiedensten Art erforderlich, die nicht nur von dem Verfahren als solchem abhängen.

So ist z. B. manchmal das eigentliche Verfahren mit mehr oder weniger umfangreichen Nebenbetrieben zwangsläufig verbunden, z. B. mit der Gewinnung von Laugen für den eigentlichen Zweck der Elektrolyse und dergleichen.

Sind alle sonstigen Bedingungen geklärt, so muß man in dem dadurch gegebenen Rahmen auf einen Mindestenergieverbrauch, gerechnet auf die Gewichtseinheit des fertigen Metalles, hinstreben.

Das Mindestpotential, das man z. B. zur Abscheidung des Kupfers braucht, ist gleich dem Potential, das dieses Metall beim Eintauchen in die gleiche Lösung annimmt. Hierfür gilt die bekannte Nernstsche Formel:

$$\epsilon = \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p}$$