

Denne fil er downloadet fra
Danmarks Tekniske Kulturarv
www.tekniskkulturarv.dk

Danmarks Tekniske Kulturarv drives af DTU Bibliotek og indeholder scannede bøger og fotografier fra bibliotekets historiske samling.

Rettigheder

Du kan læse mere om, hvordan du må bruge filen, på www.tekniskkulturarv.dk/about

Er du i tvivl om brug af værker, bøger, fotografier og tekster fra siden, er du velkommen til at sende en mail til tekniskkulturarv@dtu.dk

L.B.

Münster / Die flüssigen Brennstoffe

L.B.

LEBENDE BÜCHER
Herausgegeben von Adalbert Deckert

Die flüssigen Brennstoffe

von

Wilhelm Münder

Chemiker und Betriebsleiter

1922.
VERLAG

JOSEF KÖSEL & FRIEDRICH PUSTET

Komm.-Ges. München

Verlagsabteilung Kempten



+ 662 12

Industribiblioteket

Grp: 662.75 Forfatter: W. Dünder.

Titel: Die flüssigen Brennstoffe

Bind: Udgave: Trykaar: 1922.

Aus der Gruppe

Praktische Wärmewirtschaft

Industribiblioteket sind zur Zeit in Bearbeitung

Die flüssigen Brennstoffe

Die gasförmigen Brennstoffe

Der praktische Kesselbetrieb

Der Dampfmaschinenbetrieb

a) Kolbenmaschinen

b) Dampfturbinen

Die Gasmaschine

Der Explosionsmotor

Die Ölmaschine

Die Hilfsmaschinen

Die Betriebskontrolle im Kessel- und Maschinenhaus

662.75

662.75 mün

1922

DANMARKS
TEKNISKE BIBLIOTEK

H

Grp: 662

Titel: 6

Bind:

66

Wilhelm Münder / Die flüssigen Brennstoffe





LEBENDE BÜCHER

Herausgegeben von Adalbert Deckert

Die flüssigen Brennstoffe



Natürliche Erdöle

und ihre Fraktionen, sowie aus der
Schwelung und Vergasung von festen Brenn-
stoffen und Ölschiefern gewonnene Schwelöle und Schwel-
teere, deren Zusammensetzung, Eigen-
schaften und Verwendungs-
möglichkeiten

von

WILHELM MÜNDER

Chemiker und Betriebsleiter

Eislingen a. F.



1922

Verlag Josef Kösel & Friedrich Pustet, K.-G., München
Verlagsabteilung Kempten

*

LEBENDE BÜCHER

nennt sich die Buchreihe, von der hier ein Band vorliegt. Sie hat zum Ziel eine Darstellung der gesamten Technik. Diese ist in Gruppen unterteilt, die nach einheitlichen Gesichtspunkten bearbeitet werden sollen. Möge beim Ausbau der Buchreihe immer mehr verwirklicht werden, was dem Herausgeber bei der Namengebung der Bücher vorschwebte

PROFESSOR DR. DECKERT

*

1923/11 175-

VORWORT

Unter den flüssigen Brennstoffen sind in erster Linie das natürliche Erdöl und seine Produkte zu nennen, ferner die aus Steinkohle, Braunkohle, Ölschiefer und Torf erhaltenen Schwelöle und Schwelteere, sowie deren Derivate. Die Bedeutung der flüssigen Brennstoffe ist heute nicht nur jedem Techniker, sondern auch weiteren Kreisen bekannt, besonders dort, wo es sich um Heizöle, Treiböle, Benzin usw. handelt. Der Weltkrieg hat diese Kenntnis erst richtig gefördert. Vorher ging man verhältnismäßig gleichmütig über diesen Industriezweig hinweg, in der Annahme, die so vielfach verkannte Mineralöl-Industrie werde schon für genügende Mengen flüssiger Brennstoffe sorgen.

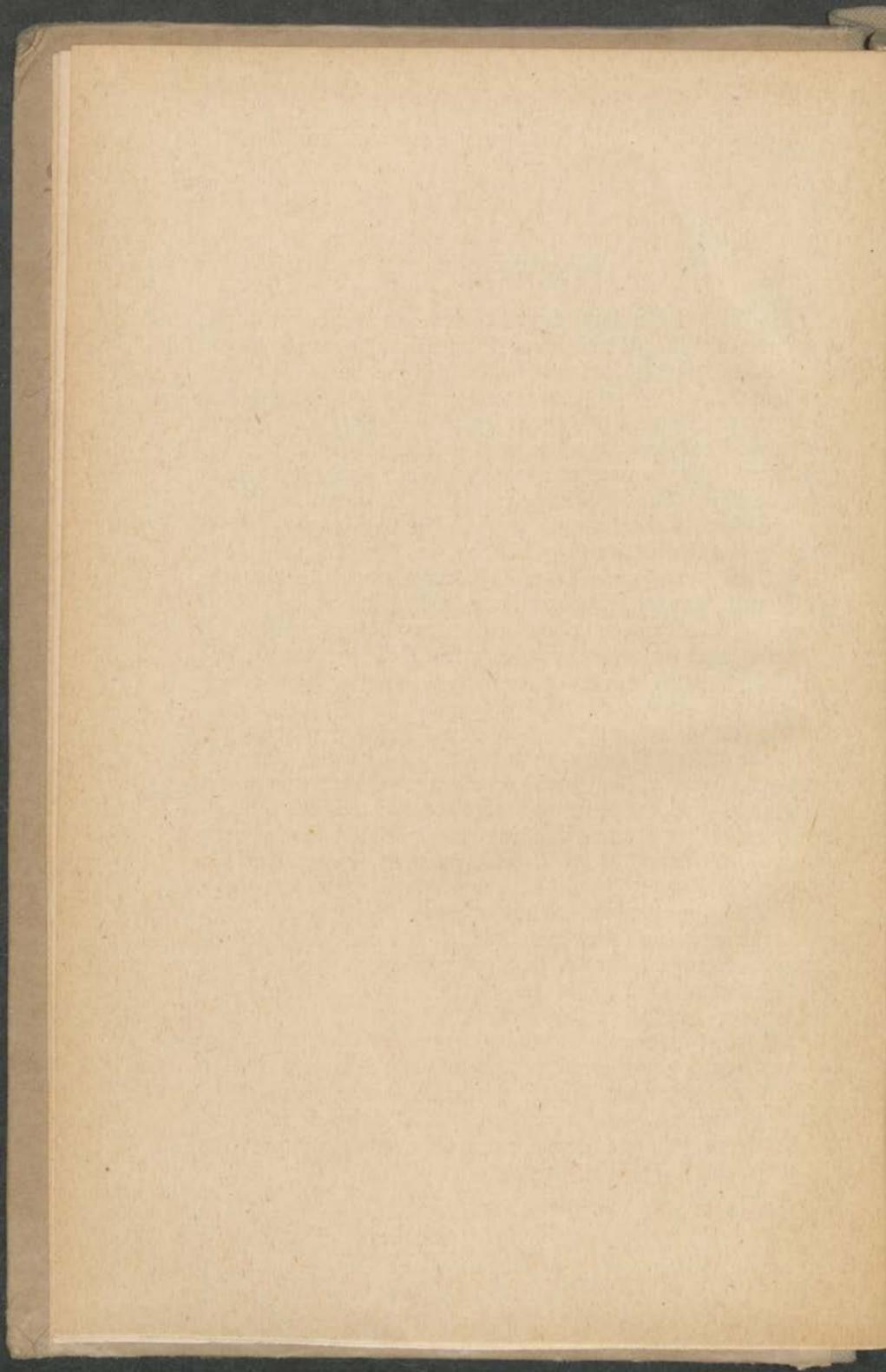
Es gibt außer den oben erwähnten Stoffen auch noch andere flüssige Brennstoffe wie Spiritus, Holzteer usw. Doch soll sich die vorliegende Abhandlung in der Hauptsache mit den oben genannten Stoffen befassen.

Sie hat den Zweck, Studierenden, Technikern und auch Laien die Möglichkeit zu geben, sich eingehender über die flüssigen Brennstoffe, ihre Entstehung, Verarbeitung und Verwendung zu unterrichten. Das Buch ist in der Hauptsache neben Benützung der angegebenen Literatur verfaßt worden auf Grund der Erfahrungen, die der Verfasser in fast 20jähriger Praxis in der Industrie der flüssigen Brennstoffe gesammelt hat, unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Arbeitsmethoden, auf welche auch diejenigen, die dieser Industrie ferner stehen, durch immer wiederkehrende Artikel in den großen Tageszeitungen aufmerksam gemacht worden sind.

Möge das Buch in diesem Sinne seinen Zweck erfüllen. Es wird dann nicht nur die Kenntnis der flüssigen Brennstoffe einer größeren Anzahl der Leser näherbringen, sondern auch zeigen, daß es von größter Wichtigkeit ist, diese Produkte nicht unnützerweise zu verschwenden, wie dies früher vielfach der Fall war.

Eislingen a. d. Fils, September 1921

Der Verfasser



Inhalts-Verzeichnis

	Seite
Vorwort	V
Entstehung des natürlichen Erdöls	1
Die anorganische Synthese	1
Die organische Synthese	4
Bildung des Erdöls aus pflanzlichem Material	6
Die Geologie und das Vorkommen des Erdöls	7
Förderung, Lagerung und Transport	12
Verschiedene Bohrmethoden	12
Einlagerung von Erdölen	14
Transport des Erdöls und seiner Produkte	16
Chemische und physikalische Eigenschaften des Erdöls	18
Analyse des Erdöls	19
Physikalische Eigenschaften der Erdöle	26
Optische Aktivität	27
Optische Eigenschaften	27
Thermische Eigenschaften	28
Spezifische Wärme	28
Verdampfungswärme	28
Wärmeausdehnung	28
Wärmeleitfähigkeit	29
Verbrennungswärme	29
Verdampfen und Sieden	30
Erstarrungspunkt	31
Charakteristik der verschiedenen Erdöle	32
Verarbeitungsmethoden der Erdöle	34
Die wesentlichen Apparaturen bei der Destillation	35
Raffinationsapparate	40
Apparate für die Paraffinfabrikation	43
Die einfache Destillation	43
Die Destillation mit überhitztem Dampf	44
Destillation im Vacuum	45
Destillation mit Wasserdampf und Vacuum	47
Krakdestillation oder destruktive Destillation	48
Die Destillation unter erhöhtem Druck	49
Verschiedene Destillations-Methoden	50
Wärmeübertragung und wärmeökonomische Verhältnisse bei der Destillation	52
Wärmeübertragung durch Einblasen von überhitztem Dampf	55
Wärmeverlust	56
Wärmeübertragung bei Kühlern	56
Raffination	56
Paraffinfabrikation	58

	Seite
Eigenschaften des Erdöls und der aus Erdöl gewonnenen Produkte, deren Verwendung und die Anforderungen, die an diese Produkte gestellt werden	60
Verwendung des Erdöls als Treiböl	61
Verwendung des Erdöls zu Beleuchtungszwecken	62
Verwendung des Erdöls als staubverhinderndes Mittel zum Straßenbau	62
Benzine	63
Leuchttöl	66
Gasöl	67
Schmieröle	68
Erdölkoks	72
Chemische und physikalische Untersuchungsmethoden des Erdöls und seiner Produkte	72
Erdgas, Erdwachs, natürlicher und künstlicher Asphalt	78
Erdwachs oder Ozokerit	80
Natürlicher Asphalt oder Erdpech	82
Künstlicher Asphalt	84
Neuere Entwicklung der Schweißindustrie	86
Vergasung und Entgasung der Steinkohle	88
Kennzeichnung der Urteere	100
Schieferöl-Industrie	101
Verschmelzung des Schiefers in Generatoren	107
Verschmelzung des Schiefers in Retorten	119
Verwertung der Schieferschlacke	126
Schiefer als Heizmaterial für Dampfkessel	126
Braunkohlenschmelzung nach älteren und neuen Methoden	128
Rolle-Öfen	131
Verschmelzung der Braunkohle in Generatoren	134
Verarbeitung des Braunkohlenteers	137
Urteererzeugung aus Torf	138
Verbrennungswärme verschiedener als Heizöl oder als Benzinersatz in Betracht kommender Stoffe	140
Zusammenstellung der Literatur	141
Namenverzeichnis	142
Sachregister	143

Entstehung des natürlichen Erdöls.

Die Frage nach der Entstehung des Erdöls hat zahlreiche Forscher, und zwar sowohl Chemiker wie Geologen, Jahrzehntelang beschäftigt. Obgleich man nach den grundlegenden Untersuchungen hervorragender Gelehrter wie Engler, Höfer, Krämer und Spilker, Mendelejew, Charitschkow, Sabatier und Senderens, Moissan und noch vieler anderer die Frage über den Ursprung des Erdöls nunmehr als geklärt ansehen darf, tauchen doch immer wieder neue Hypothesen auf, die sich mit diesem Problem beschäftigen. Die Frage nach der Entstehung des Erdöls kann nicht einseitig vom Chemiker oder vom Geologen allein beantwortet werden. Der Chemiker hat experimentell festzustellen, welche Prozesse zur Bildung des Erdöls geführt haben können. Dem Geologen fällt dann die Aufgabe zu, nachzuprüfen, ob die Stoffe, die der Chemiker bei seiner Synthese benutzt hat, im Erdinnern in solcher Menge und Beschaffenheit vorhanden gewesen sein können, daß sich bei entsprechenden Reaktionsbedingungen die zum Teil riesengroßen Lager von Erdöl gebildet haben können. Man hat vom Standpunkt des Chemikers zwei Synthesen zu unterscheiden, und zwar die anorganische und die organische. Bei der letzteren sind aus tierischem Organismus stammende Stoffe als Ausgangsmaterial anzunehmen, event. könnte auch pflanzliches Material angenommen werden oder tierisches und pflanzliches Ausgangsmaterial zusammen. Neben diesen beiden Synthesen finden sich noch einige andere, die später nur kurz erwähnt werden sollen, weil sie entweder dem Beweis des Chemikers oder dem des Geologen nicht standhalten.

Die anorganische Synthese.

Mendelejew behauptet, daß durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Eisenkarbid, wie es wahrscheinlich im Erdinnern anzunehmen ist, das Erdöl sich ge-

bildet habe, und daß die bei dieser Reaktion entstandenen Kohlenwasserstoffe bei der Wanderung in kältere Regionen sich kondensiert und das flüssige Erdöl gebildet haben. Er stützt sich bei seiner Annahme auf Cloéz, der bei Behandlung von Gußeisen mit Schwefelsäure gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhielt.

Nach Abscheidung der gebildeten Olefine mittelst Brom und Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure konnte Cloéz bei der fraktionierten Destillation des Restes die Glieder der Methanreihe vom Dekan $C_{10} H_{22}$ bis zum Hexadekan $C_{16} H_{34}$ isolieren und nachweisen. Weitere Anhänger dieser Theorie sind Förster und Schöne, Le Bel, Moissan und andere. Der russische Geologe Abich glaubte, die Lagerungsverhältnisse der kaukasischen Erdölvorkommen mit dieser Hypothese in Einklang bringen zu können; nach späteren Forschungen im Kaukasus haben andere Geologen diese Annahme als unrichtig abgewiesen.

Charitschkow nahm an, daß bei der Bildung des Erdöls Salzlösungen, z. B. Magnesiumchlorid, neben Kohlensäure und Wasser auf Eisenkarbid unter Druck eingewirkt habe. Bei dem experimentellen Beweis, den er für seine Annahme erbrachte, erhielt er in der Hauptsache ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Moissan bewies, daß sich schon bei normaler Temperatur aus Karbiden durch Einwirkung von Wasser Kohlenwasserstoffe bilden: z. B. bildet sich aus Kalziumkarbid Azetylen, aus Aluminiumkarbid das Methan, ferner erhielt er flüssige Kohlenwasserstoffe aus den Karbiden der seltenen Erden.

Sabatier und Senderens benutzten zu ihrer Synthese über die Entstehung des Erdöles ihre Methode der Reduktion von Kohlenwasserstoffen mittels Wasserstoff in Gegenwart von Metallen, wobei die letzteren als Katalysatoren wirken.

Als Ausgangsmaterial benutzten sie Azetylen, das bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteilem Nickel je nach den Versuchsbedingungen Produkte ergab, die in ihrer Zusammensetzung dem Erdöl nahekamen. So bildete sich bei der vorstehenden Reaktion bei Temperaturen unterhalb $180^{\circ} C$ eine stark fluoreszierende, ölige Flüssigkeit mit ausgesprochenem Geruch nach

Erdöl und einem spez. Gew. von 0,791, die in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe bestand, wie dies bei dem pennsylvanischen Erdöl der Fall ist.

Ein dem kaukasischen Erdöl ähnliches Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen erhielten sie, indem sie zuerst Azetylen bei 200° C ohne Wasserstoff über Nickel leiteten. Das hierbei gebildete Öl behandelten sie in Dampfform bei 210—220° C in Gegenwart von Nickel mit Wasserstoff und erhielten dabei ein Öl, das in der Hauptsache aus Naphthenen bestand und nebenbei geringe Mengen Paraffinkohlenwasserstoffe enthielt, wie dies bei dem kaukasischen Erdöl der Fall ist. —

Gegen die anorganische Bildung des Erdöles sprechen verschiedene Gründe: Wenn die Bildung des Erdöls in großen Tiefen des Erdinnern stattgefunden hätte und die entstandenen Kohlenwasserstoffe in höhere Regionen aufgestiegen wären, müßten verschiedene heiße Quellen, die nach Ansicht von Sueß aus dem Magma stammen, Erdgas oder Erdöl führen, ein Fall, der bis jetzt nirgends beobachtet worden ist. Ein weiterer Umstand, den besonders die Chemiker gegen die anorganische Synthese ins Feld führen, ist der, daß den nach der anorganischen Synthese hergestellten Erdölen die stickstoffhaltigen Verbindungen fehlen, die als Begleiter fast sämtlicher Erdöle auftreten, wenn auch meist nur in geringer Menge. Weiterhin fehlt den nach dieser Synthese erhaltenen Erdölen das optische Drehungsvermögen, das bisher an natürlichen Erdölen ausnahmslos festgestellt werden konnte. Für die Annahme, daß das im Erdinnern gebildete Erdöl erst bei der Wanderung in kältere Regionen optisch aktive Stoffe und stickstoffhaltige Verbindungen aufgenommen habe, fehlt bis jetzt jeder Beweis.

Engler-Höfer sagen als Vertreter der organischen Synthese, „daß sämtliche geologische und chemische Tatsachen entschieden gegen den anorganischen Ursprung und gegen die damit in Verbindung gebrachte Emanation sprechen, daß somit diesen Hypothesen keine wissenschaftliche Berechtigung zugesprochen werden kann“.

Die organische Synthese.

Die grundlegenden Versuche zu dieser Synthese, die heute wohl als die wahrscheinlichere angesehen werden darf, und zwar nicht nur vom Standpunkt des Chemikers, sondern auch von dem des Geologen, stammen in der Hauptsache von Engler und seinen zahlreichen Schülern. Als Ausgangsmaterial benutzten sie neben verschiedenen anderen Fetten in der Hauptsache Fischtran. Es war bekannt, daß Fette bei der Destillation im Vacuum fast ohne Zersetzung destillieren, bei der Destillation unter atmosphärischem oder höherem Druck sich dagegen stark zersetzen, wobei neben weitgehender Verkohlung starke Gasentwicklung auftritt. Engler unterwarf nunmehr die Fette, besonders Fischtran, der Destillation unter erhöhtem Druck und erhielt dabei flüssige Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen. Bei einer Destillation von 492 kg Tran bei einer Temperatur bis zu 900° C und 10 Atmosphären Überdruck destillierte neben Wasser und nicht kondensierbaren, brennbaren Gasen ein Öl über, das neben Kohlenwasserstoffen immerhin noch unzersetzes Fett sowie Fettsäuren enthielt und nochmals der Druckdestillation unterworfen wurde. Auf diese Weise erhielt Engler 299 kg Öl vom spez. Gewicht 0,8105, das zu 90% aus Kohlenwasserstoffen bestand. Das Öl zeigte eine bräunliche Farbe, stark grüne Fluoreszenz und ausgeprägten Erdölgeruch. Spätere Untersuchungen zeigten, daß das auf diese Weise erhaltene Erdöl sowie dessen Fraktionen optisch aktiv waren, und zwar meist rechtsdrehend.

Nach der Reinigung dieses Öles mit konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgender Neutralisation und Trocknung wurde das Öl der fraktionierten Destillation unterworfen und ergab in den niedrig siedenden Fraktionen hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe vom Pentan bis Nonan. Aus den über 300° C siedenden Fraktionen wurden neben Schmierölen auch Paraffin mit dem Schmelzpunkt $49 - 51^{\circ}$ C erhalten. In den Destillationsprodukten fanden sich weiter Olefine, die mittelst Brom abgetrennt wurden, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol, die in Form ihrer Nitroverbindungen identifiziert wurden, sowie Naphthene, die, allerdings nicht mit abso-

luter Sicherheit, indirekt aus der Analyse nachgewiesen wurden, nach Entfernung der andern Kohlenwasserstoffe. Neben der Druckdestillation von tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen wurden dieselben Kohlenwasserstoffe bei gleicher Behandlung aus Ölsäure und Stearinsäure erhalten. Spätere Versuche zeigten, daß eine Druckdestillation nicht erforderlich war, sondern daß sich synthetische Erdöle aus Fetten und Ölen gewinnen lassen durch einfaches Erhitzen derselben in einem Autoklaven bei höherer Temperatur.

Die Vermutung, daß das Erdöl ein Produkt sei, das sich durch Zersetzung und Abbau tierischer Fette gebildet habe, war schon vor Engler von verschiedenen Forschern ausgesprochen worden, und zwar unter anderem von Quenstedt, Fraas und H. Höfer für die Ölfelder Amerikas. Diese Forscher wiesen auch zum Teil schon darauf hin, daß das Erdöl, soweit es damals bekannt war, stets zusammen mit Salzlagern oder Salzquellen vorkommt.

Die Annahme, daß das Erdöl animalischen Ursprungs sei, stützt sich nach Kibbling auf folgende Tatsachen:

1. Man findet Erdöl wie allgemein echte Bitumina auf primärer Lagerstätte in Begleitung von tierischen Resten, während pflanzliche nahezu fehlen. Hierher gehören der Fischschiefer und die an Foraminiferen und Kriechspuren reichen Ölschichten der Karpathen, die bitumenreichen, liasischen Ölschiefer Schwabens und Ungarns, die Kalke Kanadas usw.

2 Schichten, die nur Pflanzen führen, sind nicht bituminös.

3. Aus tierischen Fettresten lassen sich erdölähnliche Kohlenwasserstoffgemische herstellen.

4. Das in den Lagunen und Korallenriffen von Djebel-Zeit in Ägypten vorkommende Erdöl kann nur tierischer Ursprungs sein.

Die Möglichkeit der Bildung des Erdöls aus tierischen Resten wird von den Geologen bestätigt, und zwar gehen die neueren Ansichten dahin, daß sich durch Senkungen und Hebungen der Küste große, vom Meer plötzlich abgeschnittene Binnenseen (Buchten) gebildet haben. In diesen trat ein Massensterben der darin befindlichen Tiere ein durch plötzlich veränderte Lebensbedingungen und darauf folgende Überlagerung der Buchten durch tonige Schichten. Solche

Massensterben werden bei der Erforschung der Meere auch heutigen Tages noch von Zeit zu Zeit beobachtet.

Nach Höfer hat sich Erdöl zu allen Zeiten der Erdgeschichte gebildet, soweit organisches Leben bestanden hat, und zwar auf primärer Lagerstätte, soweit diese durch undurchlässige Überdeckungsschichten eine Wanderung des Erdöls verhindert hat. Wo sich Erdöl infolge von Wanderungen auf sekundärer Lagerstätte findet, ist es durch eigene Kraft, besonders durch Gasdruck dahin gelangt, bis auf der Wanderung angetroffene undurchlässige Schichten eine weitere Bewegung verhinderten.

Gegen die **Bildung des Erdöls aus Zellulose**, d. i. pflanzlichem Material, spricht die Tatsache, daß kohlige Reste, die vorhanden sein müßten, in den Lagerstätten des Erdöls vollständig fehlen. Eher ist anzunehmen, daß pflanzliche Fette und Harze zur Bildung des Erdöls geführt haben, eine Ansicht, die besonders Mabery vertreten hat.

Nach Potonié ist das Erdöl unter bestimmten Bedingungen gebildet als Destillationsprodukt aus dem ständig neu sich bildenden Faulschlamm der stehenden Gewässer. Diese Ansicht wird von den Geologen im allgemeinen nicht geteilt, da sich dieser Bildung entsprechende Schichten an den Erdöllagerstätten nicht finden. Derselbe Einwand wird von den Geologen gegen die Anschauung geltend gemacht, daß Tange, Algen und deren Reste das Ausgangsmaterial für das Erdöl gebildet hätten.

Eher läßt sich die Hypothese der Erdölbildung aus Diatomeenfett, die hauptsächlich von Krämer und Spilker vertreten wird, vom Standpunkt des Chemikers annehmen. Geologen wenden gegen diese Annahme ein, daß sich Diatomeenpanzer bis jetzt in erdölführenden Schichten nicht haben nachweisen lassen.

Absolut gültige Beweise für die chemische und geologische Anschauung haben sich bis heute weder für die anorganische noch für die organische Synthese erbringen lassen, doch hat die organische Bildungsweise immerhin die größere Wahrscheinlichkeit für sich.

Die Geologie und das Vorkommen des Erdöls.

Erdöl bzw. Asphalt dürfte schon seit mehreren tausend Jahren der Menschheit bekannt und von ihr zu verschiedenen Zwecken benutzt worden sein.

Etwa 450 v. Chr. meldete bereits Herodot das Vorkommen des Erdöls in Persien, und zwar berichtet er von einem Brunnen, in dem sich Öl und Salzwasser finde. Auch Plinius erwähnt 65 n. Chr. einen Sumpf in Syrien mit brennbarem Schlamm, der den Bewohnern als Verteidigungsmittel diente. Plinius führt weiter Quellen in Indien, Ägypten und Sizilien an, die ein Öl führen, das sich zur Verbrennung in Lampen eigne. Die Bibel erwähnt an einer Stelle, daß die Juden in Persien Schächte gefunden hätten, in denen die Priester das für ihre Opfer notwendige Feuer aufbewahrt hätten. Auch der Asphalt wurde schon von den Griechen verwendet, und zwar als Angriffs- und Verteidigungsmittel. Beim Turmbau von Babel wurde er als Mörtel benützt. Der eigentliche Beginn der Erdölindustrie datiert aber erst aus den fünfziger Jahren des neunzehnten Jahrhunderts, und zwar aus Nordamerika, wo man allerdings ebenfalls schon mehrere Jahrhunderte vorher Erdöl in primitiver Weise im Schachtbau gewonnen hatte.

Zu seiner Ansammlung erfordert das Erdöl ein aufsaugendes Gestein, wie Sandstein, Sand, Dolomit, Kalk u. a. Man bezeichnet solche Lagerstätten als Imprägnationslagerstätten und teilt sie in Lagerschlüche, Lagerstöcke, Lagerzüge und Erdölflöze. Sie müssen allseitig umgeben sein von gas- und öldichtem Gestein. Ist dies nicht der Fall, so wandert das Erdöl, vom Gasdruck und dem Druck der umgebenden Gesteinsschichten getrieben, durch Spalten oder Gänge von der Entstehungs- oder primären Lagerstätte an eine andere, sekundäre, wo die Ansammlungsbedingungen gegeben sind. Für die Bohrung nach Erdöl ist dies von großer Bedeutung, denn es ist ungleich schwieriger, ein abgewandertes Erdöl anzubohren als ein solches, das sich auf primärer Lagerstätte findet.

Ein Teil der gewaltigen Erdölschätze Nordamerikas findet sich in der Silurformation, die überreich an niedrigen Meerestieren war, während der größere Teil sich im Devon findet. In der dem Devon folgenden Karbonzeit

überwog die Vegetation, die das Ausgangsmaterial für die Kohle lieferte, während die Erdölbildung in dieser Periode zurücktritt. Der Grund hiefür war neben der Unmöglichkeit der Ablagerung großer Mengen von Meerestieren das Fehlen von Sandstein und Tonen. Auch im Perm findet sich Erdöl nur in geringer Menge, wohl aus Mangel an einer entsprechenden Tierwelt. Vollständig mangelt das Erdöl im Trias, da einmal die Fauna fehlt, andererseits diese Periode keine gewaltsamen geologischen Veränderungen erfahren hat. Der Übergang zur Juraformation, der Keuper liefert an manchen Stellen Erdöl in größerer Menge, z. B. in der Lüneburger Heide; die Juraformation selbst ist trotz ihres enormen Reichtums an Fischen arm an Erdöl, weil die entsprechenden Gesteinsschichten fehlen. Auch die Kreide enthält, von einigen Ausnahmen (Schweiz, Holstein) abgesehen, so gut wie kein Erdöl.

Den größten Reichtum an Erdöl hat die Tertiärzeit aufzuweisen, die der Kreidezeit folgt. Durch Rückgang des Meeres werden Seen, Buchten und Meeresarme in großer Menge gebildet, die die idealsten Bedingungen zur Ansammlung tierischer Reste in ungeheurer Ausdehnung erfüllen. Eine solche große Bucht, aus der sich der Kaukasus als Insel erhob, zog sich von Südfrankreich am Nordrand der Alpen entlang durch Galizien und Rumänien bis nach Asien. Die in dieser Periode erfolgten gewaltigen Gebirgsbildungen der Alpen, der Karpathen, des Kaukasus usw. und die fortwährend stattfindenden vulkanischen Ausbrüche änderten das Bild der Erdoberfläche von Grund aus. Die dadurch entstandenen Tertiärmeere bildeten keine eigentliche Tiefmeere, wohl aber ein hervorragendes Ablagerungsgebiet für das zur Bildung ungeheurer Erdölmengen nötige Ausgangsmaterial.

Von hervorragender Bedeutung für die Erdölgewinnung ist die Antiklinalbildung, d. h. eine sehr häufig vorkommende Faltung erdölführender Gesteinsschichten. In diesem Falle findet sich das Erdöl in den Sätteln der Faltungen, den Antiklinalen, während die Mulden, das sind die Synklinale, nur Wasser führen. Bei einer Bohrung wird zuerst das Wasser in der Synklinale erbohrt, das durch den Druck des darüber befindlichen Erdöls und Gases als Springquelle hervorgepreßt wird; nach Erschöpfung des Wasservorrats erscheint

die eigentliche Erdölfontaine. Ist der Gasdruck nicht mehr groß genug, um das Erdöl zu Tage zu fördern, so muß man zum Pumpbetrieb übergehen.

Wie oben erwähnt, findet sich das Erdöl über die ganze Welt verbreitet.

Nordamerika mit dem appalachischen Gebiet umfaßt die Staaten Pennsylvanien, New-York, Kentucky, Ost-Ohio, West-Virginien und Tennessee, weiterhin das Limagebiet mit Indiana, Illinois und Ohio Nordwest, das Mid-Kontinentalgebiet mit den Staaten Kansas, Oklahoma, Texas, Luisiana und den Indianerterritorien, dem Rocky-Mountains-Gebiet mit den Staaten Wyoming, Kolorado, Süddakota, Utak und dem kalifornischen Gebiet.

Das appalachische Gebiet dehnt sich durch 15 Breitegrade mit etwa zehn Meilen Breite von New-York bis Tennessee aus. Dieser Gebietsstreifen, und zwar Pennsylvanien, ist die Wiege der eigentlichen Erdölindustrie. Hier wurden 1859 zweitausend Barrell Erdöl gewonnen. Die Gewinnung stieg 1891 auf 33 Millionen Barrell und ist seit dieser Zeit in der Abnahme begriffen. Im Limagebiet findet sich das höchstwertige Erdöl, während die größte Menge in Illinois produziert wird.

Das Mid-Kontinentfeld umfaßt zirka 12 000 englische Quadratmeilen und weist eine sehr bedeutende Produktion auf.

Das Rocky-Mountains-Gebiet ist mit seiner Produktion erst seit etwa zehn Jahren richtig in der Entwicklung begriffen. Kalifornien liefert zirka 25% der gesamten amerikanischen Produktion, allerdings in weniger guter Beschaffenheit als die vorigen Gebiete.

In Mittel- und Süd-Amerika sind folgende Produktionsorte zu erwähnen: Cuba, Barbados, Trinidad; diese Fundorte liefern neben Erdöl besonders Asphalt. Berühmt ist der Pechsee von Trinidad mit zirka 40 ha Fläche und einer durchschnittlichen Tiefe von 40—45 m.

In Mexiko lagern ungeheure Mengen Erdöl, neben Persien wohl die reichsten Lager der Welt, die erst vor weniger als zehn Jahren erschlossen wurden. Hier sind besonders die Staaten Tamanlipa, Veracruz und Tehuantepec zu erwähnen. Ihre Produktion dürfte in absehbarer Zeit diejenige von Nordamerika, bisher die bedeutendste der

Welt, übertreffen. Schon heute führt Nordamerika von Mexiko über 300 Millionen Barrell Erdöl ein.

In Argentinien finden sich am Ostabhang der Anden große Erdöllager, die noch der Erschließung harren. Einstweilen sind die ungünstigen Lebens- und Wegeverhältnisse diesem Vorhaben hinderlich.

In Europa sind die größten Lager in Rußland, und zwar im Bakudistrikt, ferner in Bibi-Eibad, Ssurachany, im Kaukasusgebiet, sowie am Nordabhang des Kaukasus im Gebiet der schwarzen Berge und Grosny, an der Westküste des Kaspischen Meeres und in Maikop, im Nordosten des Schwarzen Meeres. Bis zum Beginn des Weltkrieges besaß Rußland die zweitgrößte Produktion der Welt. Während des Krieges bzw. seit der Herrschaft der Bolschewisten ist die Produktion auf einen Bruchteil zurückgegangen, und es wird nach Eintreten geordneter Verhältnisse noch lange dauern, bis in dem russischen Erdölgelände wieder die Ertragfähigkeit annähernd den alten Stand erreicht haben wird.

Das frühere österreichisch-ungarische Gebiet mit den Hauptlagerstätten am Nordabhang der Karpaten in Galizien ist durch den Zerfall der Monarchie an die Nachfolgestaaten gekommen. Das Gebiet war eingeteilt in die Bergämter Jaslo, Drohobycz und Stanislau, in denen der berühmteste Fundort Boryslaw im Bergamt Drohobycz war. Weiter befinden sich im Gebiet der ehemaligen Monarchie Lagerstätten in der Bukowina, am Südabhang der Karpaten, sowie in einigen kleinen Distrikten von untergeordneter Bedeutung. Auch hier ist durch den Zerfall der Monarchie ein Chaos entstanden. Die Besitzverhältnisse zwischen Polen, Ungarn und Tschechoslowakien harren noch einer endgültigen Regelung. Die ehemals blühende Industrie geht vorerst eher zurück als vorwärts.

In Rumänien sind ebenfalls reiche Erdöllager vorhanden. Die Hauptgebiete sind die Gebirgsregionen mit der Moldau sowie die sub-karpathische Zone, die sich von Succava bis zum Daimbovitzatal hinzieht. Vor allem sind zu nennen die Distrikte Bustenari, ferner Campina, Baicoi, Telega und Moreni. Die Produktion ist auch hier noch nicht wieder auf der Höhe der Vorkriegszeit.

Deutschland besaß Ölsvorkommen im Elsaß (Pechelbronn), die durch den Frieden von Versailles an Frankreich

gefallen sind. Ferner befinden sich Lager in der Lüneburger Heide bei Wietze und Hänigsen, Obershagen, sowie in Ölheim bei Peine. Die deutsche Produktion betrug zirka 0,25% der Weltproduktion und ist durch den Verlust der elsässischen Lager auf zirka 0,1% gesunken. Ein kleines Lager befindet sich noch in Wiessee am Westufer des Tegernsee, das zurzeit monatlich zirka fünf Tonnen produziert. Kleine Asphaltlager haben wir in Deutschland in Limmer und Vorwohle in der Provinz Hannover, ferner in Heppenheim und Mettenheim in Hessen, in Wettin in Sachsen und Laudenbach in Baden.

In den übrigen Ländern Europas, wie Italien, Spanien, Portugal, Frankreich und Griechenland, finden sich noch vereinzelte Vorkommen an Erdöl, jedoch von so untergeordneter Bedeutung, daß sie bei der Weltproduktion nur summarisch genannt werden.

Asien hat reiche Erdöllagerstätten, die meist noch der Erschließung harren, für die Weltproduktion in absehbarer Zeit jedoch von ausschlaggebender Bedeutung werden dürften. Die Hauptlager befinden sich in Persien und Mesopotamien.

Auf den Sundainseln wird Erdöl in nennenswerter Menge produziert auf Sumatra, Java und Borneo, ebenso in Teilen Ostindiens wie Baludschistan, Oberassam sowie an der Westküste von britisch Burma und einigen anderen Orten.

In Japan ist die Produktion an Erdöl in fortwährendem Steigen begriffen, besonders in der Provinz Eschigo.

Die Lagerstätten in China, südlich der Wüste Gobi in der Provinz Schen-si und Kan-su sind noch wenig erforscht.

In Afrika sind zahlreiche Lagerstätten gefunden worden, aber noch nicht genauer erforscht; eine Produktion findet so gut wie gar nicht statt. Als Hauptfundorte sind zu nennen Algerien, Ägypten, Nigeria, Guinea, Kapkolonie, Transvaal, Portugisisch-Ostafrika und das frühere Deutsch-Ostafrika.

Wie in Afrika, so ist auch in Australien von einer nennenswerten Produktion nicht zu reden. Besonders die Erforschung der Lagerstätten liegt noch im Argen. Man

hat Vorkommen gefunden in Neuseeland, Südaustralien, Viktoria, Queensland und Neukaledonien.

Nach den letzten zuverlässigen Ziffern betrug die **Weltproduktion 1913** in Prozenten nach Kibling:

Vereinigte Staaten	63,63%
Rußland	18,20%
Rumänien	3,72%
Galizien	2,14%
Niederl. Indien	3,02%
Mexiko	5,90%
Brit. Indien	1,97%
Japan	0,49%
Deutschland	0,25%
Sonstige Länder	0,68%
	100,00%

Förderung, Lagerung und Transport.

Die Förderung des Erdöles, das verschiedene, meist mehrere hundert Meter tief lagert, durch Tiefbohrung, hat sich im Laufe der Jahre zu einer besonderen Industrie entwickelt, wobei außerordentlich vielseitige Erfahrungen gesammelt worden sind. Anfangs wurde das Erdöl durch Abschöpfen von dem Wasser gewonnen, das sich in natürlichen oder künstlich angelegten Schächten gesammelt hatte. Als diese primitive Arbeitsweise keine genügenden Mengen Öl mehr ergab, versuchte man es zunächst in Amerika mit Hilfe artesischer Brunnen zu gewinnen, wobei Handarbeit verhältnismäßig schnell durch Maschinenarbeit ersetzt wurde. Bei dem heutigen Stande der Technik mit ausschließlich maschineller Arbeitsweise unterscheidet man zwischen Trockenbohrung und Wasserspülbohrung. Bei der Trockenbohrung arbeitet man im allgemeinen nach drei Verfahren:

1. Freifallbohrung (deutsche Methode), die fast überall angewendet werden kann und besonders in Rußland in Gebrauch ist.
2. Bohrung mit der Rutschschere, die zuerst in Kanada in Anwendung kam (kanadisches Verfahren).

Diese sehr einfache Methode eignet sich besonders für nicht zu harte Gesteinsschichten und findet in Deutschland, Rumänien und Galizien vielfach Anwendung.

3. Seilbohrung oder pennsylvanisches Verfahren, das besonders in Pennsylvanien Anwendung findet. Es eignet sich ebenfalls am besten für weichere Gesteinsschichten.

Die

Wasserspülbohrung

wird eingeteilt in:

1. Spülbohrung mit Meißel am festen Gestänge,
2. Bohrung mit Diamanten und Stahlkrone,
3. Spülbohrung ohne Schere nach Raky,
4. Spülbohrung ohne Schere nach Faulk,
5. Spülbohrung mit hydraulischem Bohrwidder.

Die Spülbohrung mit Meißel am festen Gestänge findet nur noch wenig Anwendung, trotzdem sie sich bei Tiefen bis zu 300 m gut bewährt hat. Die Bohrung mit Diamant- oder Stahlkrone zermahlt durch fortwährende Drehung während der Arbeit auch das härteste Gestein. Durch verhältnismäßig schnelle Abnutzung der Diamant- oder Stahlkrone stellt sich diese Methode in den Betriebskosten sehr hoch.

Weltberühmt ist das Rakysche Verfahren ohne Schere geworden. Schnell aufeinanderfolgende Schläge des Bohrmeißels macht diese Methode besonders wirksam. Die Spülbohrung nach Faulk ist ebenfalls sehr leistungsfähig, gibt gute Bohrkerne und hat besonders in Argentinien Eingang gefunden. Die Spülbohrung mit hydraulischem Widder ist weniger verbreitet. Bei dieser Methode setzt ein durch das Gestänge fließender Wasserstrahl einen hydraulischen Motor, Widder genannt, in Bewegung, der jedoch sehr empfindlich ist. Infolgedessen hat sich diese, sonst sehr sparsam arbeitende Methode nicht einzubürgern vermocht.

Die Trockenbohrung hat den Nachteil, daß die abgeriebenen oder abgestoßenen Gesteinsschichten im Bohrloch zunächst zurückbleiben und nach Herausziehen des Bohrmeißels durch den sogenannten Schmandlöffel herausgefördert werden müssen. Diese doppelte Arbeitsweise ist natürlich bedeutend zeitraubender und verursacht dementsprechend höhere Unkosten gegenüber dem Spülverfahren, bei dem die abgelösten Gesteinsschichten während

der Bohrung durch einen eingepreßten, kräftigen Wasserstrahl aus dem Bohrloch entfernt werden. Dabei tritt der Wasserstrahl entweder durch das Gestänge ein, und der Bohrschmand aus dem verrohrten Bohrloch aus oder umgekehrt, das Wasser tritt durch das verrohrte Bohrloch ein und der Borschmand durch das Gestänge aus. Bei der Trockenbohrung beträgt die durchschnittliche Tagesleistung 3—4 m, bei der Spülbohrung 20—30 m.

Bei den Trocken- und Spülverfahren ist es Hauptbedingung, das Wasser aus den umgebenden Gebirgsschichten von dem Eindringen in das Bohrloch abzuhalten, da dieses sonst „ersäuft“. Diese Wasserabhaltung erfolgt durch Verrohren der Bohrlöcher mittels schmiedeeiserner, mit Gewinde versehener Rohre von verschieden großem Durchmesser. Die Bohrlöcher müssen von Zeit zu Zeit von dem mit Erdöl und Wasser eindringenden Schlamm gereinigt werden.

Die Förderung des Erdöls aus einem Bohrloch erfolgt entweder selbsttätig durch den im Erdinnern herrschenden Gasdruck, der das Öl an einigen Stellen als „Springquellen“ bis zu 70 m Höhe herausgeworfen hat. Nicht selten sind sie durch die Reibung an den Wandungen der Bohrlöcher in Brand geraten. Tritt das Erdöl nicht selbsttätig aus, so wird es aus den Bohrlöchern durch Pumpen herausbefördert. Man benützt hiezu entweder Saug- und Druckpumpen oder Schöpföffel mit selbsttätigem Bodenverschluß bis zu 10 m Länge.

In neuerer Zeit, d. h. während des Weltkrieges und in der Nachkriegszeit, ist man besonders in Deutschland dazu übergegangen, der Erschöpfung entgegengehende Quellen dadurch restlos auszunützen, daß man große viereckige Schächte bis möglichst auf die Grundfläche der Bohrlöcher heruntergebracht und in diese bezw. die umgebenden Gesteinsschichten Preßluft eingeführt hat, wodurch die letzten Reste des Erdöls zum Austritt gezwungen wurden. Ob dieses Verfahren, das vereinzelt auch in Amerika zur Anwendung gekommen sein soll, sich auf die Dauer bewähren wird, muß die Zukunft ergeben.

Zur

Einlagerung von Erdölen

benutzte man anfangs, besonders bei Förderung großer

Mengen, Erdgruben von verschiedenen Abmessungen, wie man sie auch heute noch vereinzelt in Polen und Rußland antrifft. Man schachtete große Gruben bis zu 4 oder 5 m Tiefe aus und gebrauchte die ausgehobene Erde zu einem die Grube umgebenden Damm. Der Boden und die Wände der Grube wurden mit festgestampftem Lehm öldicht gemacht und das so geschaffene Reservoir mit einem Wellblech- oder Holzdach mit Dachpappe bedeckt. Solche Gruben hatten vereinzelt bis zu 80 000 t Inhalt. Handelte es sich um die Einlagerung stark benzinhaltiger Erdöle, so waren die Verluste infolge Verdunstens des Benzins sehr hoch. Solange man für das Benzin keine besondere Verwendung hatte, schenkte man diesem Vorgang keine besondere Beachtung.

In den letzten Jahrzehnten mit der ungeheuer wachsenden Motorenindustrie ist dies natürlich anders geworden, und man verwendet jetzt zur Einlagerung des geförderten Erdöls geschlossene eiserne Behälter, Tanks genannt, nachdem sich gemauerte oder aus Beton hergestellte Behälter nicht als öldicht bewährt haben. Die Tanks haben gewöhnlich zylindrische Form mit flachgewölbtem Deckel oder mit geradem Deckel, der mit einem Rand umgeben ist. Eine Wasserschicht auf dem Deckel dient zum Kühlthalten der Tanks. Solche Tanks haben bis zu 12 000 cbm Inhalt und werden gewöhnlich aus Siemens-Martin-Flußeisen hergestellt. Die Stärke der Mantelbleche beträgt im Durchschnitt unten 6 mm und nimmt nach oben bis auf 5 mm ab; die Blechstärke für das Dach beträgt 2—3 mm, bei Wasserhaltung auf dem Dach 4—5 mm. Die Nähte werden doppelreihig genietet. Außer den Füll- und Entleerungsleitungen, Ablaßhähnen und Flüssigkeitsanzeigern erhalten die Tanks mitunter Blitzableiter. In Deutschland werden sie von der Behörde verlangt, in fast allen nicht-deutschen Ländern dagegen untersagt in der Annahme, daß ein mit Blitzableiter versehener Tank durch den Blitz mehr gefährdet sei als ein Tank ohne Blitzableiter. Weiterhin haben die Tanks im unteren Mantelblech und im Deckel Mannlöcher, sowie außen und innen Steigleitern. Für zähe oder paraffinhaltige Öle erhalten die Tanks Heizschlangen, um in der kälteren Jahreszeit das Öl vor dem Fortpumpen anwärmen zu können. Im Deckel der Tanks befinden

sich zum Ableiten der Gase aus dem Innern der Tanks ins Freie Entlüftungsrohre, die durch Davysche Sicherheitsnetze geschützt sind. Für das Abpumpen des Öles aus den Tanks benutzt man Rohre mit Doppelgelenk, die mittels einer Windevorrichtung auf und ab bewegt werden können, so daß man Öl aus jeder beliebigen Tankhöhe entnehmen kann. Gegen die Witterungseinflüsse werden die Behälter mit einem Schutzanstrich von Ölfarbe versehen, der etwa alle zwei Jahre erneuert werden muß.

Kurz erwähnt sei hier noch die Lagerung feuergefährlicher Flüssigkeiten unter Schutzgas wie Kohlensäure oder Rauchgas, von denen das System von Martini und Hünecke, oder das der Schwelm e r Eisenwerke, Müller & Co. die bekanntesten sind. Die feuergefährliche Flüssigkeit lagert nicht nur im Ruhezustand unter dem Schutzgas, sondern die Füll- und Entleerungsvorrichtungen, sowie auch die Hähne stehen während der Füllung und Entleerung unter Schutzgas.

Zum

Transport des Erdöles und seiner Produkte

dienen Holz- und Eisenfässer, Kannen, Kesselwagen, Tankschiffe und Rohrleitungen. Die Holzfässer sind in der Hauptsache aus Eichenholz hergestellt, daneben findet man auch solche aus Buchen- und Kastanienholz. Sie haben einen durchschnittlichen Inhalt von 160—180 Liter. Soweit dünnflüssige Mineralölprodukte, wie Benzin und Petroleum überhaupt noch in Holzfässern transportiert werden, werden die Fässer mit einer Lösung von Tischlerleim getränkt, d. h. geleimt, um sie weniger durchlässig zu machen. In der Hauptsache werden aber für diese Produkte, wie zum Teil auch für Schmieröle, Eisenfässer mit einem Inhalt von 200 l benutzt, die man auch in Größen von 300, 400 und 500 l, mitunter auch 1000 l Inhalt findet. Es sind dies geschweißte Fässer mit eingeschraubtem Spund; in die Spundlöcher ist zum Schutz gegen Funken mitunter ein bis auf den Boden führendes Rohr eingesetzt, das mit einem Davyschen Sicherheitsnetz versehen ist. Um die Eisenfässer gegen Witterungseinflüsse und Rostbildung zu schützen, werden sie gewöhnlich verzinkt.

Als Kannen, besonders zum Transport von Benzin und

Petroleum, benutzt man in der Hauptsache verzinkte Weißblechkannen, teils rund, teils viereckig, von 1—50 l Inhalt.

Zum Transport von Benzin und Petroleum vom Lager zum Händler verwendet man in größeren Städten vielfach Straßentankwagen von 3—5000 l Inhalt, aus denen die Lagerbehälter der Händler mittels Schlauchleitung gefüllt werden.

Zum Eisenbahntransport von Erdöl und dessen Produkten benutzt man Eisenbahntankwagen von 10—19 000 l Inhalt, die oben mit einem Mannloch zum Füllen und Befahren des Innern versehen sind. Oben auf dem Wagen befindet sich ein Füllrohr. Im Innern befindet sich eine bis zu $\frac{3}{4}$ Höhe des Tankwagens reichende, durchlöcherte Scheidewand, um die Bewegung der Flüssigkeit beim Transport abzuschwächen. Weiter befindet sich im Innern des Kesselwagens eine Heizschlange, um dickflüssige oder paraffinreiche Öle vor der Entleerung des Tankwagens mittels Dampf anwärmen zu können. An beiden Längsseiten haben die Tankwagen Auslaufhähne von 1—5" Größe, die noch durch einen Ventilverschluß im Innern des Wagens gesichert sind. Dieses Ventil wird von einer Führungsstange, die bis in den Dom des Wagens reicht, bedient.

Für den Transport über See, der früher allgemein in Holzfässern erfolgte, gebraucht man heute fast ausschließlich eiserne Tankschiffe, die in mehrere einzelne Tanks unterteilt sind. Neben Füll- und Entleerungsvorrichtungen sind sie mit einer Heizschlange im Inneren und außerdem mit allen erforderlichen Sicherheitsmaßregeln versehen. Als Antriebsmaschinen für Tankschiffe benutzt man in der Regel Dieselmotoren.

In Erdölgebieten, die im Innern des Landes liegen und von der Verladestelle an der Küste oder von der Verarbeitungsstelle ziemlich weit entfernt sind, benutzt man heute fast ausschließlich große Rohrleitungen, sog. pipelines, die bis zu mehreren hundert Meilen lang sind. Es sind dies aus Stahl oder Schmiedeeisen hergestellte, geschweißte Rohre von 5—10" Durchmesser, die einen Druck bis zu 100 Atm. und mehr aushalten müssen. Sie werden meist offen auf der Erde verlegt, an Straßen oder Bahnlinien entlang, und haben verschiedene Zwischen-

stationen mit großen Lagertanks. Solche Rohrleitungen können täglich bis zu 100 000 Barrel Erdöl oder Erdölprodukte befördern und haben besondere Reinigungsvorrichtungen, um die Röhren von Zeit zu Zeit vom abgesetzten Schlamm oder Paraffin reinigen zu können. Als Pumpen benutzt man solche mit 250—500 PS und einem Druck von 50—90 Atm. Die Transportkosten betragen bei Leitungen nur etwa 20 bis 25 % der Transportkosten in Fässern und Tankwagen.

Chemische und physikalische Eigenschaften der Erdöle,

Charakteristik der verschiedenen Erdöle.

Unter Erdöl versteht man im allgemeinen mehr oder weniger dickflüssige Substanzen von ölartiger Beschaffenheit, ausgeprägt charakteristischem Geruch und verschiedenen anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Vom Standpunkt der Wissenschaft ist diese kurze Definition alles andere eher als genau, und man hält sich besser an die Definition der Altmeister der Erdölforschung Engler und Höfer, wie sie auch Kibling wiedergibt.

Darnach bezeichnet man die Gesamtheit der hier in Frage kommenden organischen Substanzen als Bitumen (entstanden aus pix tumens = schwelendes Pech), und bezeichnet das Erdöl als eine besondere Gruppe der Bitumina. Nach Engler versteht man unter Bitumen organogene, fossile Stoffe von festem, flüssigem oder gasförmigem Formzustand, die in der Hauptsache aus kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Verbindungen bestehen und fast stets etwas Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten. Sie entstammen vorwiegend tierischen und pflanzlichen Resten, doch können auch Harze, Balsame und ähnliche Dauerstoffe zu ihrer Bildung beigetragen haben.

Höfer gibt folgende Übersicht über die als Bitumina bezeichneten Stoffe:

I. Gruppe der Bitumina:

1. Erdgas,
2. Erdöl,

3. Erdteer (Bergteer),
 4. Erdwachs (knetbar oder starr, gelb bis braun),
 5. Erdpech (Beschaffenheit wie 4),
 6. Asphalt (spröde und schwarz).
- II. Gruppe der Bitumina, mit Braun- oder Schwarzkohle vermengt.
- III. Gruppe der Bitumina, mit Gestein vermengt.
Gruppe II und III finden später bei der Behandlung derselben nähere Erwähnung.

Das Erdöl ist von außerordentlich komplizierter und verschiedenartiger Zusammensetzung. Es enthält neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit geraden und Seitenketten, Säuren, Basen, Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Nach der Elementaranalyse schwankt der Kohlenstoffgehalt zwischen 83 und 86 %, der Gehalt an Wasserstoff zwischen 11 und 13 %, während der Gehalt an Sauerstoff 0—3 %, an Stickstoff und Schwefel 0,01—1 % beträgt; doch erreicht besonders bei mexikanischen Erdölen der Gehalt an Schwefelverbindungen vereinzelt eine Höhe bis zu 5 %, was die Verarbeitung solcher Erdöle bedeutend erschwert. Das in Verbindung mit dem Erdöl stets geförderte Wasser hat kein besonderes wissenschaftliches Interesse, ebenso röhrt der Aschegehalt des Erdöls in der Hauptsache von mechanischen Beimengungen her oder von geringen Mengen in den Erdölsäuren gelöster Basen. Haben Wasser- und Aschegehalt, wie eben erwähnt, auch kein wissenschaftliches Interesse, so sind sie doch für die technische Verarbeitung des Erdöls von großer Bedeutung. Man hat ferner im Erdöl nachgewiesen: Chlor, Jod, Silicium, Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Eisen und andere Elemente, alles jedoch in solch minimalen Mengen, daß sie ohne jede Bedeutung sind.

Die

Analyse des Erdöls

ist wohl eine der schwierigsten der organischen Chemie. Die genaue Trennung und Isolierung aller im Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe und anderen Verbindungen durch Fraktionierung oder Fällungsmethoden ist bis zum heutigen Tage noch eine Unmöglichkeit. Sonst hätte zweifellos die Erdölindustrie die hochentwickelte Teerindustrie in kürzester Zeit weit überholt. Vorläufig jedoch ist die Erdöl-

industrie bzw. die Verarbeitung des Erdöls eine recht rückständige Industrie, die in der Hauptsache noch nach denselben Methoden arbeitet wie bei ihrer Entstehung. Selbstverständlich ist hinsichtlich der Apparatur die Technik durchaus auf der Höhe, auch die Arbeitsweisen sind in mancher Hinsicht bedeutend verbessert worden, so daß man heute Erdöle glatt verarbeiten kann, die man früher lieber in der Erde ließ, da man keine brauchbaren Produkte daraus zu gewinnen verstand. So lange aber eine Isolierung der unzersetzen Produkten aus dem Erdöl nicht möglich ist, kann man von einer modernen Industrie nicht sprechen. Bedeutende in- und ausländische Forscher und ihre Schüler haben die Lösung dieser Aufgabe zu ihrem Lebenswerk gemacht; ein wesentlicher Erfolg, wie er für die Industrie zu wünschen wäre, ist ihnen bis jetzt nicht beschieden gewesen. Wohl ist es gelungen, einzelne Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, besonders aus den niedrigsiedenden Fraktionen unzersetzt zu isolieren; bei höhersiedenden Fraktionen, besonders über 300° C, treten jedoch bei der fraktionierten Destillation, die hauptsächlich zur Trennung der einzelnen Körper in Frage kommt, derartig weitgehende Zersetzung und Umlagerungen auf, daß man mit ziemlicher Sicherheit annehmen darf, daß eine hierbei isolierte Verbindung nicht in der Zusammensetzung im Erdöl vorliegt, in der sie isoliert worden ist. Außerdem wächst mit steigendem Siedepunkt das Molekulargewicht der einzelnen Verbindungen und damit die Zahl ihrer Isomeren. Wohl kann man im Erdöl enthaltene Basen durch Säuren oder vorhandene Säuren durch Basen entfernen und hieraus die entsprechenden Verbindungen isolieren. Kolloidal im Erdöl gelösten Hartasphalt kann man durch Benzin, bzw. Weichasphalt durch Äther-Alkoholgemisch fällen, ebenso das Paraffin mit Amylalkohol und Äthylalkohol, doch sind diese Produkte keine einheitlichen Verbindungen, sondern ebenfalls höchst komplizierte Gemische von Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen, die ihrer Trennung den größten Widerstand entgegensezten.

Die Erdöle werden eingeteilt in Methan- und Naphthen-Erdöle und solche, die als aus Methan- und Naphthenölen gemischte Typen anzusehen sind.

In der Hauptsache bestehen, wie schon gesagt, die Erd-

öle aus Kohlenwasserstoffen, und zwar finden wir gesättigte, ungesättigte, aromatische und Naphthenkohlenwasserstoffe mit ihren zahlreichen Isomeren.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe = Methan-, Paraffin-Grenzkohlenwasserstoffe ($C_n H_{2n+2}$). Sie finden sich besonders in den Erdölen von Pennsylvanien, Galizien und Tegernsee und sind hauptsächlich in den niedrigsiedenden Fraktionen der Erdöle enthalten. Vom Methan bis Butan sind diese Kohlenwasserstoffe gasförmig, vom Pentan bis Pentadekan flüssig, und vom Pentadekan angefangen sind sie bei gewöhnlicher Temperatur fest, wenigstens soweit es die normalen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe betrifft, während diejenigen mit Seitenketten zum Teil andere Aggregatform aufweisen. Gegen Schwefelsäure sind die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe im allgemeinen ziemlich beständig, während die höheren Glieder, besonders mit rauchender Schwefelsäure, Mono- und Disulfosäure bilden, wobei die höhere oder niedrigere Temperatur eine Rolle spielt. Die Halogene Chlor, Brom, Jod wirken substituierend auf diese Kohlenwasserstoffe ein, d. h. ein oder mehrere Wasserstoffatome werden durch ein oder mehrere Atome der Halogene ersetzt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff; auch hier spielen die Temperatur und sonstige Reaktionsbedingungen eine Rolle.

Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe (Olefine oder Alkylene) $C_n H_{2n}$ sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe und finden sich in geringerer Menge in den Erdölén. Auch in dieser Reihe sind die niederen Glieder gasförmig, vom Pentylen $C_5 H_{10}$ an flüssig und vom Hexadecylen $C_{16} H_{32}$ an bei normaler Temperatur fest. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind sehr reaktionsfähig, sie addieren Wasserstoff, Halogene und andere Verbindungen, sowie freien Sauerstoff. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden sie Alkylschwefelsäure; bei der Oxydation mit Chromsäure bilden sie ein- und zweibasische Säuren. Um den Gehalt der Erdöle an diesen Kohlenwasserstoffen festzustellen, benutzt man neben der Brom- und Jodzahl die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure. In der Hauptsache finden sie sich in den hochsiedenden Anteilen der Erdöle. Sie bilden sich bei der Destillation derselben infolge der bei

hoher Temperatur eintretenden Spaltungen der Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe der Naphthenreihe (Polymethylene) $C_n H_{2n}$. Sie haben die gleiche Formel wie die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, sind aber im Gegensatz zu der offenkettigen Äthylenreihe ringförmig gebundene Kohlenwasserstoffe. Die Naphthene wurden zuerst im russischen Erdöl entdeckt und für hydrierte Benzolkohlenwasserstoffe gehalten; später wurde festgestellt, daß außer Kohlenwasserstoffen mit einem Sechsring auch Kohlenwasserstoffe dieser Reihe mit fünf und sieben Ringen in dem Erdöl enthalten sind. Konzentrierte Schwefelsäure greift in der Kälte nur die niedrigen Glieder dieser Reihe an; mit verdünnter Salpetersäure bilden sie Nitroprodukte, mit konzentrierter Salpetersäure zweibasische Fettsäuren.

Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n-2}$ finden sich im Erdöl als offenkettige, und zwar als Glieder der Azetylenreihe, die stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind und mit Leichtigkeit zwei bis vier Atome Halogen addieren; durch oxydierende Mittel werden sie zu ein- oder zweibasischen Fettsäuren oxydiert; durch Schwefelsäure in aromatische Kohlenwasserstoffe umgewandelt unter Polymerisation. Ferner finden sich im Erdöl ringförmige Kohlenwasserstoffe der gleichen Formel, die auch als Naphtylene bezeichnet werden.

Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n-4}$. Hierzu gehören die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit offener Kette, Olefinacetylene oder Polyolefine genannt, ferner die Terpene oder Cycloolefine. Sie nehmen aus der Luft Sauerstoff auf unter Bildung harzartiger Produkte.

Das bei manchen Erdölen sehr leicht auftretende Verharzen, sowie die Asphaltbildung besonders durch intensives Einwirken des Tageslichtes ist auf die Anwesenheit der Terpene zurückzuführen.

Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n-6}$. Hierher gehören die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in verschiedenen Erdölen nachgewiesen worden sind, besonders in den Erdölen von Sumatra und Borneo, welche bis zu 40 % Benzolkohlenwasserstoffe enthalten, ferner in einigen kalifornischen Erdölen mit ca. 35 % Benzolkohlenwasserstoffen, außerdem in verschiedenen Erdölen von Japan,

Kanada und Galizien. Geringe Spuren aromatischer Kohlenwasserstoffe sind in fast allen Erdölen enthalten. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe bilden mit Schwefelsäure Sulfosäuren, mit Salpeterschwefelsäure bilden sie Nitroprodukte. Entstanden sind die Benzolkohlenwasserstoffe im Erdöl wahrscheinlich aus Naphtenen.

Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n-8}$, $C_n H_{2n-10}$ usw. bis $C_n H_{2n-40}$ sind solche, die besonders reich an Kohlenstoff sind. Zu diesen gehören Naphthalin, Anthrazen, Pyren, Chrysen, Picen und viele andere. Sie finden sich in vielen, besonders in kalifornischen, amerikanischen Erdölen, allerdings in sehr geringen Mengen; auch bilden sie sich bei der Destillation der Erdöle bei höherer Temperatur.

Ist schon die Untersuchung der Erdöle, wie bereits erwähnt, hinsichtlich der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe sehr schwierig, und sind genaue Resultate fast ausgeschlossen, so ist dies in noch höherem Maße der Fall bei den sog. Rückständen der Destillation, die unter dem Namen Resid, Mazut, Pakura, Goudron usw. bekannt sind, und erhalten werden, wenn aus dem Erdöl Benzin, Petroleum und Gasöl abdestilliert sind. Durch die hierbei herrschenden hohen Temperaturen sind so weitgehende Umsetzungen, Zersetzung, Polymerisationen und Oxydationen eingetreten, daß man mit ziemlicher Sicherheit annehmen darf, daß hieraus etwa isolierte Kohlenwasserstoffe in dieser Form im ursprünglichen Erdöl nicht vorhanden waren.

Sauerstoffverbindungen des Erdöls. Der Sauerstoffgehalt der Erdöle schwankt im Durchschnitt zwischen 0 und 3%. Als Sauerstoffverbindungen kommen nach Gurwitsch einige Glieder der Fettsäurerie in minimaler Menge in Betracht, wie Ameisensäure und Essigsäure, ferner besonders die Naphthensäuren und Polynaphthensäuren, harz- und asphaltartige Stoffe und ev. Phenole und Ester der organischen Säuren.

Naphthensäuren sind gesättigte Säuren der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2}$ ($C_0O H$) oder $C_n H_{2n} O_2$, es sind Karbonsäuren der Naphthene. Naphthensäuren werden in großer Menge, besonders aus russischen Ölen erhalten, und zwar auf verschiedene Weise aus der bei der Raffination anfallenden Seife. In weniger großer Menge lassen sie sich aus den Raffinationsseifen aller Erdöle gewinnen. Reine

Naphthensäuren sind farblose ölige Flüssigkeiten von spez. Gew. zirka 0,980. Sie besitzen einen durchdringenden unangenehmen Geruch, der sich allen daraus hergestellten Erzeugnissen mitteilt. Im Wasser sind sie unlöslich, löslich in Schwefelsäure, aus welcher Lösung sie durch Wasser wieder ausgefällt werden. Mit Natronlauge und Kalilauge verseifen sie sich. Sie addieren weder Chlorwasserstoff noch Bromwasserstoff. Gebildet haben sich die Naphthensäuren jedenfalls aus den Naphthenen bzw. aus den Alkylverbindungen derselben. Über Polynaphthensäure ist bis jetzt sehr wenig bekannt geworden.

Harz- und asphaltartige Stoffe. Über die chemische Zusammensetzung dieser Stoffe weiß man mit Bestimmtheit nicht viel, obgleich in den letzten zehn Jahren Forscher wie Holde, Marcusson, Ubbelohde und andere sich mit dem Studium dieser Körper eingehend beschäftigt haben. Man unterscheidet drei Hauptgruppen,

1. in Benzin, sog. Normalbenzin unlösliche Hartasphalte,
2. in Äther-Alkohol unlösliche Weichasphalte,
3. in 70%igem Alkohol lösliche Harze, die in Petroläther teils löslich teils unlöslich sind.

Alle drei Verbindungen sind Sauerstoffverbindungen, die mitunter auch Schwefelverbindungen enthalten, und zeigen ungesättigten Charakter. Diese Eigenschaft bedingt ein Verharzen und Eintrocknen an der Luft, besonders bei höherer Temperatur, wodurch die Schmierwirkung der Öle, soweit sie diese Körper in größerer Menge enthalten, ungünstig beeinflußt wird. Durch genügende Raffination, d. h. Reinigung mit Schwefelsäure und Lauge und nachfolgendem Waschen mit Wasser werden sie aus den Ölen entfernt, während sie in unraffinierten Ölen, besonders in sog. Rückstandsölen in mehr oder weniger großer Menge enthalten sein können.

Der Hartasphalt schmilzt bei zirka 100° C, hat ein spez. Gew. über 1 und ist löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Er findet sich in einigen Erdölen bis zu 5%.

Der Weichasphalt ist eine Übergangsstufe zum Hartasphalt und findet sich in einzelnen Erdölen bis zu 15%.

Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 30° C, er ist löslich in denselben Lösungsmitteln wie der Hartasphalt.

Harze, soweit sich solche im Erdöl finden, sind Sauerstoffverbindungen wie der Hart- und Weichasphalt. In hellen Ölen können sie nach Untersuchungen von Holde bis zu 0,5% und in dunklen Ölen bis zu 3,5% enthalten sein. Mit 70%igem Alkohol lassen sie sich den Erdölen entziehen. Sie zeigen in ihrem Verhalten die Beschaffenheit von Pflanzenharzen und enthalten neben Sauerstoff bis zu 0,8% Schwefelverbindungen. Besser noch als mit Alkohol lassen sich die Harzstoffe durch Behandlung der Öle mit Kohle oder Bleicherde entfernen, die die Harze absorbieren.

Phenole sind in einigen kalifornischen Erdölen besonders von Mabery nachgewiesen und isoliert worden. Sie werden zusammen mit den Naphthensäuren dem Erdöl mittelst Alkali entzogen. Beide Körper lassen sich voneinander trennen.

Ester der organischen Säuren. Sie sind in Mengen bis zu 3,5% im Erdöl von Grosny durch Lidow nachgewiesen worden, sowie im Erdöl von Wietze und Ölheim durch Krämer. Die Ester sind verseifbar und zersetzen sich bei der Destillation des Erdöls.

Schwefelverbindungen des Erdöls. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an Schwefelverbindungen im Erdöl nicht mehr als 1%, steigt aber z. B. bei einigen mexikanischen Ölen bis zu 5%. Der Schwefelgehalt der Erdöle von Texas, Kalifornien und Lima ist ziemlich hoch, während die deutschen, rumänischen, russischen und pennsylvanischen Erdöle sehr arm an Schwefelverbindungen sind.

Die Isolierung der Schwefelverbindungen aus dem Erdöl ist sehr schwierig und umständlich und am eingehendsten von Mabery untersucht worden. Vielfach kommt der Schwefel im Erdöl in Form von Thiophen vor, aber auch in Form anderer Verbindungen ist er nachgewiesen worden, und zwar meist in den höher siedenden Fraktionen des Erdöls.

Der Schwefel findet sich teilweise in freiem Zustand im Erdöl und entweicht dann in Form von Schwefelwasserstoff bei der Destillation.

Stickstoffverbindungen. Der Stickstoffgehalt der Erdöle ist meist sehr gering. Nur die Erdöle von Kalifornien,

Ohio und Japan sind etwas reicher an solchen Verbindungen. Die Stickstoffverbindungen finden sich hauptsächlich als basische Verbindungen, als Pyridin- und Chinolinderivate.

Radium ist bisher im Erdöl nicht nachgewiesen worden, wohl aber Radiumemanation.

Mineralische Bestandteile sind im Erdöl mitunter enthalten in Form von mechanisch mitgerissenem Schlamm, sowie in kleinen Mengen bis zu 0,1% in Form von Salzen der Naphthensäure.

Wasser ist im Erdöl in mehr oder weniger großer Menge in freiem Zustand oder in Form einer feinverteilten Emulsion vorhanden. Beim Stehen oder Anwärmen scheidet es sich aus und setzt sich ab. Bei starker Emulgierung in dickflüssigen Ölen kann selbst beim Erwärmen dieses Absetzen monatelang dauern. Verschiedene Methoden zur schnelleren Trennung solcher Emulsionen sind schon vorgeschlagen worden, z. B. die Behandlung mit elektrischem Strom, Erhitzen unter schwachem Überdruck, Behandlung mit Natriumsulfat usw. Die einfachste Methode ist bis jetzt noch immer die Destillation, doch muß diese sehr vorsichtig erfolgen, da andernfalls die Destillierkessel leicht überschäumen.

Physikalische Eigenschaften der Erdöle.

Das spezifische Gewicht der Erdöle schwankt zwischen 0,750 und 0,950 und steigt ganz vereinzelt bis zu 1,0. Derartige hohe spezifische Gewichte wurden bisher nur bei einigen mexikanischen Erdölen beobachtet, bei denen es sogar bis 1,04 stieg. Solche Erdöle bilden aber schon den Übergang zum Asphalt und sind äußerst zähflüssig und verharzt. Während die Erdöle mit niedrigem spezifischen Gewicht von heller bis braungelber Farbe sind und viel niedrig siedende Kohlenwasserstoffe wie Benzin und Petroleum enthalten, sind diejenigen mit einem spez. Gew. über 0,900, dunkelbraun bis schwarz gefärbt und enthalten für gewöhnlich wenig niedrig siedende Kohlenwasserstoffe. Vielfach läßt sich aus dem spez. Gew. ein Zusammenhang mit der Tiefe der Erdöllagerstätte feststellen, und zwar ist im allgemeinen das spez. Gew. um so niedriger, je größer die Tiefe der Erdöllagerstätte ist. Doch finden sich z. B. in

Rußland und im Elsaß auch umgekehrte Verhältnisse, so daß ein unbedingt gültiger Schluß nicht gezogen werden kann. Die großen Unterschiede im spez. Gew. lassen sich zum Teil erklären aus der chemischen Zusammensetzung der Erdöle, besonders aus ihrem mehr oder weniger großen Gehalt an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Asphalt und Harzstoffen. Solche mit hohem Gehalt an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen haben ein niedriges spez. Gew. Dagegen ist das spez. Gew. bei dem Fehlen dieser und der Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Asphalten und Harzen hoch.

Die Zähigkeit der Erdöle wird unterschieden nach der absoluten und spezifischen Zähigkeit. Die absolute Zähigkeit wird ausgedrückt in Maßeinheiten wie Gramm, Zentimeter und Sekunde; die spezifische oder relative Zähigkeit wird ausgedrückt im Bezug auf den Flüssigkeitsgrad des Wassers. Die Zähigkeit spielt eine besondere Rolle in der Praxis beim Petroleum und den Schmierölen und wird durch verschiedene, zu diesem Zweck konstruierte Viscosimeter gemessen, von denen die bekanntesten die von Engler-Ubbelohde, Saybolt und Redwood sind.

Optische Eigenschaften. Während die Farbe der meisten Erdöle braun bis braunschwarz ist, finden sich vereinzelt auch solche von ganz hellgelber bis braungelber Farbe. Sie zeigen mehr oder weniger stark blaue oder grüne Fluoreszenz, die chemischen Reagenzien gegenüber sehr widerstandsfähig ist, jedoch durch lichtbrechende Körper wie Nitronaphthalin aufgehoben wird.

Optische Aktivität, d. i. die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, findet sich bei allen bis jetzt bekannten Erdölen und seinen Destillaten. Die meisten Erdöle sind rechtsdrehend, bei einigen ist die optische Aktivität so schwach wahrnehmbar, daß sie erst in den höher siedenden Destillaten mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Die optische Aktivität ist die stärkste Stütze der organischen Erdölsynthese. Die Größe des Drehungsvermögens ist sehr verschieden und steigt von 1—24 Grade (Saccharometergrade bei 200 mm Rohrlänge). Man führt die optische Aktivität gewöhnlich zurück auf die Anwesenheit von Naphthensäure, Schwefelverbindungen, Harzen,

Terpenen, sowie Abbauprodukten von Eiweißverbindungen. Doch besteht nach experimentell belegten Untersuchungen von Engler und Albrecht die größte Wahrscheinlichkeit, daß die optische Aktivität auf die Anwesenheit von Cholesterin bzw. dessen Umwandlungsprodukten zurückzuführen ist.

Die thermischen Eigenschaften des Erdöls und seiner Destillate sind für die Praxis von großem Wert, allgemein gültige Zahlenwerte sowie das Verhalten bei höherer Temperatur sind noch nicht genügend festgestellt.

Die spezifische Wärme (Wärmekapazität) zeigt Unterschiede von 0,398—0,590. In der Praxis rechnet man für gewöhnlich mit einer spez. Wärme von 0,500. Im allgemeinen darf man wohl sagen, daß die spez. Wärme mit der Temperatur der Kohlenwasserstoffe steigt.

Verdampfungswärme. Auch hier sind die Erfahrungen bzw. Untersuchungen noch recht spärlich. Unter der latenten Verdampfungswärme versteht man diejenige Wärmemenge, die erforderlich ist zur Überführung von 1 kg Flüssigkeit in Dampf von derselben Temperatur. Gurwitsch gibt für einige Fraktionen folgende Zahlen, die im Laboratorium der A. G. Gebr. Nobel in Baku festgestellt wurden:

spez. Gew.	Siede-Temp.	kcal
0,640	40,0° C	80,6
0,6982	72,8° C	74,95
0,7428	92,2° C	68,25
0,7615	100,7° C	66,63
0,7968	155,7° C	53,6
0,8129	175,5° C	51,6

Unter totaler Verdampfungswärme versteht man diejenige Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 kg Flüssigkeit von 0° in Dampf von der Siedetemperatur der entsprechenden Flüssigkeit zu überführen. Sie setzt sich zusammen aus latenter Wärme und der zur Erwärmung der Flüssigkeit von 0° auf Siedetemperatur erforderlichen Wärmemenge. Die von der P. T. R. für Wietzer-Erdöl festgestellten Werte betragen 130—190 kcal.

Wärmeausdehnung. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist im allgemeinen um so kleiner, je höher das spezifische Gewicht des Erdöls oder seiner Derivate ist. Er steigt von 0,00085—0,0010.

In der Praxis rechnet man im Durchschnitt mit folgenden Zahlen:

spez. Gew. bei 15° C	Ausdehnungskoeffizient
0,700—0,800	0,00082
0,800—0,880	0,00075
0,880—0,900	0,00064
0,900—0,920	0,00062
über 0,920—0,950	0,00060

Die Wärmeleitungsfähigkeit beträgt nach Landolt-Börnstein 0,000355—0,000290 und nimmt mit steigendem spezifischen Gewicht ab, wobei man unter absoluter Wärmeleitungsfähigkeit die Anzahl Kal. versteht, die durch eine 1 cm dicke Schicht von 1 cm Querschnitt bei einem Temperaturgefälle von 1° C in einer Sekunde hindurchgehen.

Verbrennungswärme. Wie für andere Heizmaterialien kann man auch für das Erdöl und seine Derivate die Verbrennungswärme oder den Heizwert auf Grund der Elementaranalyse mit genügender Genauigkeit für die Praxis feststellen, und zwar nach der Formel von Dulong:

$$Q = 81C + 290(H - O_s) + 25S - 6W.$$

Unter Q versteht man den Heizwert bzw. die Bildung von Wasser in Dampfform bei der Verbrennung. Unter C versteht man den % -Gehalt an Kohlenstoff, unter H den an Wasserstoff, unter O den an Sauerstoff und unter S den an Schwefel.

Außer dieser Formel ist noch diejenige von Mendelejew zu nennen: $Q = 81C + 300H - 26(O-S)$.

Je reicher ein Erdöl an Wasserstoff und je ärmer an Sauerstoff und Schwefel es ist, um so größer ist sein Heizwert. Die experimentell ermittelten Zahlen sind die von H. St. Claire-Deville festgestellten, sowie die Untersuchung von Sherman und Kropf, die nachfolgende Tabelle zeigt:

	spez. Gew.	Heizwert
Pennsylvanien	0,8059	11143 kcal
	0,8324	10990 "
Ohio	0,8048	11149 "
	0,8418	10950 "
West-Virginien	0,8237	10981 "
	0,8261	11123 "
Texas	0,8914	10690 "

	spez. Gew.	Heizwert
Texas	0,9137	10571 kcal
	0,9153	10692 "
	0,9155	10560 "
	0,9336	10600 "
Kalifornien	0,9158	10318 "
	0,9179	10433 "
	0,9182	10547 "
	0,9644	10327 "

Mit abnehmendem Gehalt an Wasserstoff nimmt, wie oben gesagt, der Heizwert des Erdöles ab, ebenso der seiner Destillate, so daß die niedrig siedenden Glieder, die reich an Wasserstoff sind, einen größeren Heizwert aufweisen als die höher siedenden Produkte, deren Gehalt an Wasserstoff geringer ist.

Sokolow gibt folgende Zahlen für die Destillate des Erdöls aus Baku an:

Benzin	11230 kcal
Kerosin	11059 "
Pyronaphtha	10972 "
Solaröl	10914 "
Spindelöl	10893 "
Maschinenöl	10889 "
Zylinderöl	10883 "
Masut	10843 "

Verdampfen und Sieden. Von einem einheitlichen Siedepunkt kann man bei dem Erdöl und seinen Destillaten nicht sprechen, da keine einheitlichen Körper, sondern Gemische aller möglichen Verbindungen vorliegen.

Nach den Abmachungen der internationalen Petroleumkommission gilt als Siedebeginn derjenige Temperaturgrad, bei dem der erste Tropfen Destillat am Ende eines Wasser- kühlers abtropft, wobei die Abmessungen für den Destillierapparat und den Kühler sowie die Einstellung des Thermometers genau vorgeschrieben sind. Je reicher ein Erdöl an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen ist, desto niedriger ist der Siedebeginn. Im allgemeinen kann man sagen, daß Erdöle mit einem spez. Gew. unter 0,900 unterhalb 100° C, solche mit einem spez. Gew. über 0,900 bei oder oberhalb 100° C zu sieden beginnen. Liegt der Siedebeginn eines Öles niedrig, so ist auch der Flammpunkt entsprechend niedriger.

Liegt der Siedebeginn höher, so ist auch der Flammpunkt des betreffenden Öles entsprechend höher, wobei man unter Flammpunkt denjenigen Temperaturgrad versteht, bei dem ein langsam erhitztes Öl bei der Annäherung einer Zündflamme aufflammmt. Zur Bestimmung des Flammpunktes benutzt man offene und geschlossene Apparate von bestimmten Abmessungen. Erhitzt man nach Erreichung des Flammpunktes das Öl noch weiter, bis bei angenäherter Zündflamme das Öl für einige Sekunden gleichmäßig weiterbrennt, so hat man hiermit den Brennpunkt. Der Flammpunkt liegt gewöhnlich zirka 50° unterhalb des Siedebeginnes, der Brennpunkt etwa $20-40^{\circ}$ höher als der Flammpunkt.

Die Verdampfung der Erdöle hat für die Praxis große Bedeutung, da die Verdampfungsverluste nicht nur bei Erdölen mit viel niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, sondern auch bei hoch siedenden Erdölen ganz erhebliche sein können. Dabei spielen Außentemperatur und Luftströmung eine große Rolle, wenn Erdöl in großen offenen Erdbehältern lagert.

Erstarrungspunkt. Der Stockpunkt oder Cold-Test ist ebenfalls von Bedeutung, besonders bei der Förderung und dem Transport des Erdöls, da Öle, die durch hohen Paraffingehalt schon bei normaler Temperatur salbenförmig sind, angewärmt werden müssen. Im allgemeinen kann man sagen, daß der Stockpunkt um so niedriger ist, je niedriger das spez. Gew. und die Siedegrenzen sind.

Während Benzin noch bei -80°C flüssig ist, Petroleum bei -40 bis -20°C , steigt der Stockpunkt über Gasöl, Spindelöl und Maschinenöl bis auf etwa -15 bis $+20^{\circ}\text{C}$. Eine allgemein gültige Regel läßt sich nicht aufstellen. Paraffingehalt, Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe usw. sprechen hier mit.

Erdöl und seine Destillate sind in Wasser nur in geringer Menge löslich, wie auch andererseits Wasser in ebenso geringer Menge in Erdöl und seinen Derivaten löslich ist. In absolutem Alkohol lösen sich Erdöle nicht, sondern geben nur eine geringe Menge an denselben ab. Dagegen lösen sie sich in Amylalkohol, mit Ausnahme des Asphaltes. In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther sind Erdöl und seine Derivate löslich. Sie vermögen

manche Gase, besonders gasförmige Kohlenwasserstoffe in großer Menge zu lösen, wobei sich die Gase durch schwaches Erwärmern wieder austreiben lassen. Ebenso lösen sich in Erdöl in geringer Menge Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, auch Radiumemanation wird von Erdöl gelöst. Es löst ferner Fette, tierische und pflanzliche Öle mit Ausnahme von Rizinusöl, das zu dem Zweck erst einer besonderen Vorbehandlung bedarf. Auch Harze und Schwefel werden von Erdöl gelöst.

Charakteristik der verschiedenen Erdöle.

Die nordamerikanischen (Pennsylvanien, West-Virginia, Kentucky) sind wohl die wertvollsten der bekannten Erdöle. Sie sind reich an Benzin und Petroleum, arm an Schwefel, Stickstoff, asphalt- und harzartigen Stoffen und Naphthenen und enthalten neben wertvollen Schmierölen und Zylinderölen geringe Mengen Paraffin. Sie bestehen vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe.

Ohioöle sind reich an Schwefelverbindungen, enthalten geringere Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe als die vorher genannten Öle, dagegen mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Naphthene.

Kalifornische Öle sind reich an Stickstoffverbindungen und enthalten neben geringen Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe in den niedriger siedenden Gliedern größere Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffverbindungen.

Texasöle enthalten in der Hauptsache ringförmige Kohlenwasserstoffe. Sie zeichnen sich aus durch hohen Gehalt an Asphalt und Schwefelverbindungen und geben vorwiegend gute Schmieröle. Benzin fehlt diesen Ölen meist ganz, dagegen enthalten sie größere Mengen Naphthene.

Die Öle von Oklahoma, Kansas und Indiana sind stark paraffinhaltig, die Öle von Illinois sind reich an Benzin.

Mexikanische Öle sind im allgemeinen sehr reich an Schwefel- und Asphaltverbindungen und enthalten viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Ihr spez. Gewicht steigt verschiedentlich auf über 1,0.

Argentinische Öle bestehen hauptsächlich aus Naphthenen; Öle von Peru sind teilweise sehr benzinreich und ent-

halten neben gesättigten Kohlenwasserstoffen aromatische Kohlenwasserstoffe und etwas Naphthene.

Europäische Erdöle. Die deutschen Erdöle (Wietze, Hänigsen, Obershagen) sind reich an Schmieröl und Asphalt, arm an Benzin und Leuchttööl. Sie enthalten nur geringe Mengen Stickstoff, Schwefel und Naphthene. Das früher zu Deutschland gehörige elsässische Rohöl ist ziemlich paraffinhaltig, bis zu 5% und enthält bis zu 0,7% Schwefelverbindungen. Das Tegernseer Erdöl besteht hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, ist reich an Benzin, Leuchttööl und Paraffin und enthält daneben aromatische Kohlenwasserstoffe und Naphthene.

Galizische Erdöle gliedern sich in paraffinfreie oder paraffinarme und paraffinreiche Öle. Die ersteren stammen in der Hauptsache aus Westgalizien, letztere aus Ostgalizien. Im allgemeinen sind die paraffinreichen Erdöle ärmer an Benzin als die paraffinfreien Öle.

Rumänien hat paraffinreiche und paraffinarme Öle. Paraffinreiche Öle befinden sich in einem Teile der Felder von Campina, ferner in Poliziori und Glodeni. Sie enthalten Paraffin bis zu 6%, gesättigte Kohlenwasserstoffe und Naphthene sowie verhältnismäßig wenig Benzin und viel Petroleum. Die paraffinarmen Öle finden sich ebenfalls teilweise in Campina, ferner in Moreni und Bustenari. Sie sind reich an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie an Naphthenen und sind reicher an Benzin als die paraffinreichen Öle. Sie bilden ein vorzügliches Ausgangsmaterial für Schmieröle.

Rußland. Das wichtigste Produktionsgebiet ist Baku mit den Distrikten Balachany, Bibi-Eibad und Ssurachani. Das Balachanyöl kommt besonders zur Erzeugung von Schmieröl in Betracht. Es ist arm an Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie an Paraffin. Neben gesättigten Kohlenwasserstoffen in den niedrigen Fraktionen finden sich Naphthene. Die höhersiedenden Destillate bestehen hauptsächlich aus Naphthenen. Ebenso ist der Harzgehalt dieser Öle ziemlich hoch.

Bibi-Eibadöl ist in seinen niederen Fraktionen reicher an gesättigten Kohlenwasserstoffen als das Balachanyöl und enthält im übrigen hauptsächlich Naphthene und viel Harz.

Das Ssurachanyöl ist reich an Benzin und fast frei von

harzhaltigen Bestandteilen. Die niedrigsiedenden Fraktionen sind reicher an Naphthenen als die beiden vorigen Öle.

Grosnyöle haben teilweise hohen Benzingehalt und enthalten größere Mengen harzartige Produkte. Die höheren Fraktionen sind reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Teilweise haben sie einen Gehalt an Paraffin von 4—5%. Maikopöl ist reich an Benzin und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Tschelekenöl ist reich an Benzin und Paraffin und enthält wenig aromatische Kohlenwasserstoffe.

Asiatische Erdöle. Sumatraöl enthält bis zu 25% Benzin, ist teilweise paraffinhaltig, teilweise reich an asphalt- und harzartigen Stoffen.

Borneoöle zeichnen sich aus durch einen hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Javaöl enthält bis zu 8% Paraffin und vorwiegend Naphthene, daneben auch gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe. Britisch ostindische Öle (Burma) enthalten bis zu 10% Paraffin und in der Hauptsache gesättigte Kohlenwasserstoffe neben geringen Mengen Naphthenen.

Japanische Öle. Die leichten japanischen Öle enthalten bis zu 50% Benzin, wenig Stickstoff und Schwefelverbindungen. Die schwereren Öle enthalten bis zu 10% Benzin und sind reich an Stickstoff-, Schwefel- und Asphaltverbindungen.

Verarbeitungsmethoden der Erdöle.

Bei der Verarbeitung der Erdöle spielt die Destillation die Hauptrolle und zwar kennt man verschiedene Destillationsmethoden, nämlich:

1. Die einfache Destillation.
2. Die Destillation mit überhitztem Wasserdampf.
3. Die Vacuumdestillation.
4. Die Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Vacuum.
5. Die Krakdestillation oder die destruktive Destillation.
6. Die Destillation unter erhöhtem Druck.

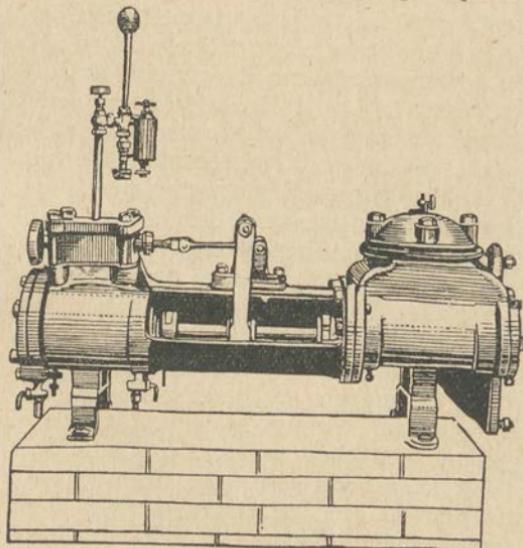
Diese Hauptmethoden gliedern sich noch in verschiedene Unterabteilungen, wie fraktionierende, periodische, kontinuierliche und konzentrierende Destillation sowie Frak-

tionierung mit Rektifikatoren und Dephlegmatoren usw., die bei den einzelnen Abteilungen Erwähnung finden werden.

Es kann hier nicht die Aufgabe sein, alle Methoden so eingehend zu behandeln, daß man auf Grund dieser Angaben eine moderne Destillation einrichten oder leiten könnte. Es soll nur ein allgemeiner Überblick über die in der Praxis üblichen Methoden gegeben werden. Ebenso können die einzelnen Apparaturen keine eingehende Beschreibung finden.

Die wesentlichen Apparaturen bei der Destillation.

Als Flüssigkeitspumpen finden verschiedene Systeme Verwendung. Dampfpumpen ohne Schwungrad, von denen das bekannteste System die Worthingtonpumpe ist, ferner



Unapumpe der Firma Klein, Schanzlin & Becker, Frankenthal i. d. Pf.
zum Fördern von Flüssigkeiten; direkter Dampfantrieb.

diejenigen von Weise und Monski, Halle, Wegelin und Hübner. Alle arbeiten sehr zuverlässig, sind wenig empfindlich und erfordern daher nur selten Reparaturen. Sie haben aber den Nachteil des großen Dampfverbrauchs und arbeiten

daher nicht wirtschaftlich; andererseits haben sie den Vorteil, daß sie unabhängig von jeder Transmission an jedem beliebigen Ort aufgestellt werden können, da sich Dampfleitungen überall hinführen lassen.

Wirtschaftlicher, besonders bei kontinuierlicher Pumparbeit, arbeiten die verschiedenen Dampfpumpen mit Schwungrad. Für ein gutes und gleichmäßiges Arbeiten ist es erforderlich, daß die Saugleitung einen etwas größeren Durchmesser besitzt als die Druckleitung. Sollen Flüssigkeiten auf große Höhe befördert werden, z. B. bei Selbstversorgung des Betriebes mit Wasser, so wählt man am besten die Plungerpumpe, die hinsichtlich des Dampfverbrauches ebenfalls sehr sparsam arbeitet oder eventuell mit einem Antrieb mittels Elektromotor versehen wird.

Sieht man von der Verwendung von Dampfpumpen ab, so bewähren sich sehr gut die Zentrifugalpumpen, die aber nur eine geringe Saughöhe, bis zu 2 m, haben. Am besten arbeiten sie, wenn die zu pumpende Flüssigkeit der Pumpe zuläuft. Auch Kreiselpumpen und Rotationspumpen bewähren sich gut, doch haben diese Systeme den Nachteil, daß sie von einer Antriebsmaschine und von Riemenantrieb abhängig sind. Elektrisch angetriebene Pumpen sind nicht zulässig, da sie nicht feuersicher sind. Pumpen mit Transmissionsantrieb erfordern Aufstellung in einem zentral gelegenen Pumpenhaus, was unter Umständen Rohrleitungen von bedeutender Länge erfordert. Zur Beförderung von sehr dickflüssigen und zähen Rückständen benutzt man wohl auch Teerpumpen, die zur Beförderung heißer Flüssigkeiten sehr geeignet sind.

Luftpumpen zur Erzeugung von Vacuum. Die früher vielfach gebrauchten Dampfstrahlexhaustoren verschiedener Systeme sind allmählich verdrängt worden, da sie große Dampffresser sind. An ihre Stelle sind die Vacuum-Luftpumpen getreten, die bedeutend wirtschaftlicher arbeiten und als Klappenluftpumpen und Schieberluftpumpen im Gebrauch sind. Sie erzeugen im Dauerbetrieb Vacuum bis zu 700 mm; für geringere Leistungen bevorzugt man die Klappenluftpumpen, für größere die Schieberluftpumpen.

Luftkompressoren werden benutzt zum Fortdrücken von Flüssigkeit aus Druckgefäß (Monteius), zum Mischen von Flüssigkeiten und haben teils Dampf-, teils

Transmissionsantrieb. Zur Erzeugung von geringem Vacuum können sie ebenfalls Verwendung finden.

Ventile, Schieber und Hähne werden je nach Erfordernis ganz aus Eisen, besser aber aus Rotguß hergestellt.

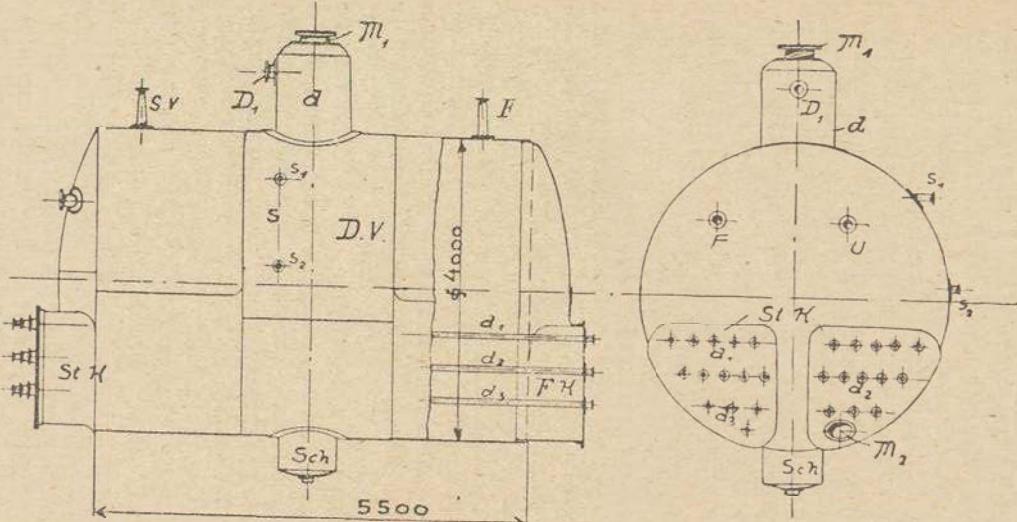
Als Rohrleitungen benützt man verschiedene Systeme, und zwar gußeiserne, schmiedeeiserne und gewalzte Rohre, auch geschweißte Blechrohre mit Doppelmuffe und Flansch. Um gutes Arbeiten zu erzielen, muß man von allzuvielen und starken Bogen, Winkeln und Krümmungen Abstand nehmen. Die Verlegung erfolgt am besten in begehbarer Rohrkanälen, so daß man die Leitung jederzeit auf Dichtheit prüfen kann. In sehr lange Leitungen muß man Ausdehnungsbögen einbauen, um Ausdehnungen auszugleichen, die durch größere Temperaturunterschiede der in den Leitungen zu befördernden Flüssigkeiten eintreten können.

Dampfleitungen müssen sehr gut isoliert werden, da andernfalls große Wärmeverluste eintreten. Nicht isolierte Flanschen z. B., wie man sie vielfach in Dampfleitungen findet, bedingen nach den Untersuchungen der letzten Jahre denselben Wärmeverlust, wie 3—4 m nicht isolierter Leitung. Für Vacuumleitungen und Druckluftleitungen verwendet man in der Hauptsache Muffenleitungen. Während man für Dampfleitungen zweckmäßig möglichst engen Durchmesser wählt, um Wärmeverluste zu vermeiden, findet man auch häufig sehr enge Kondensationsleitungen. Letztere sollen jedoch möglichst großen Durchmesser haben und ein, wenn auch schwaches Gefälle nach ihrem Ende zu.

Vorwärmer dienen zur Ausnutzung der in ablaufenden heißen Destillaten und Rückständen enthaltenen Wärme zur Vorwärmung des zunächst zur Verarbeitung kommenden Erdöls und ersparen dadurch bedeutende Mengen Heizmaterial. Ihre Konstruktion ist sehr verschiedenartig; teils sind es stehende, teils liegende Vorwärmer.

Als Destillerkessel wurden früher vielfach stehende Kessel verwendet, die aber in modernen Destillationen nirgends mehr zu finden sind. Auch die eine Zeitlang benutzten ovalen Kessel sind wieder abgeschafft worden. Man verwendet heute fast ausschließlich zylindrische Kessel aus Siemens-Martin-Flußstahl mit doppelten Nietreihen. Die Größe der Destillerkessel schwankt zwischen 20 000 bis

500 000 Liter Nutzinhalt; letztere Riesendimensionen finden besonders in Amerika Anwendung. Die hauptsächlichsten



Vorwärmer nach Singer & Porges

DV = Mod. Destillatvorwärmer mit
bombierten Böden
Sch = Schlammsack
d = Dom.
D₁ = Destillatstutzen
M₁M₂ = Mannlöcher
StK = Stopfbüchsenseite

FK = Flauschenseite
SV = Sicherheitsventil
s, s₁, s₂ = Flüssigkeitsstand
d₁-d₃ = Rohrsysteme
U = Überlauf zur Blase
F = Füllstutzen

Armaturen für die Destillierkessel sind Sicherheitsventile, Vacuumanziger, Mannlöcher in Deckel und der der Feuer-

rung entgegengesetzten Stirnseite; letztere in Verbindung mit einer Ablaßvorrichtung für Rückstände und Pech; weiterhin Füll- und Entleerungsstutzen, Stützen zur Entnahme von Proben während des Betriebes, Rohrleitungen für direkten sowie für indirekten Dampf, Überlaufrohre und Thermometer, bzw. registrierende Pyrometer zur Kontrolle der Temperatur während der Destillation.

Rektifikatoren und Dephlegmatoren finden besonders für die Fraktionierung der niedrigsiedenden Produkte, wie Benzin, Verwendung. Ihre Konstruktion ist derjenigen der Rektifikatoren und Dephlegmatoren in der Spiritusindustrie entnommen. Sie haben den Zweck, die aus der Destillierblase in Gasform entweichenden Kohlenwasserstoffe in niedrig- und höhersiedende Produkte zu trennen. Die ersten gelangen in Dampfform in die Kühler, die letzteren werden in der Kolonne verflüssigt und laufen nochmals zur Blase zurück, bis hier, bzw. in den Rektifikatoren und Dephlegmatoren die Temperatur so hoch gestiegen ist, daß auch sie in Dampfform zur Kondensation gelangen.

Die Kühler oder Kondensatoren haben die Aufgabe, die verschiedenen Fraktionen, die mit steigender Temperatur aus dem Kessel entweichen, zu verflüssigen, nachdem die Dämpfe vorher eventuell Dephlegmatoren oder Vorwärmern passiert haben. Während man früher in der Hauptsache Schlangenkühler verwendete, die nach dem Gegenstromprinzip arbeiteten, benutzt man heute vorwiegend die wirksamer arbeitenden Parallelrohrkühler mit Gegenstromprinzip. In der Praxis rechnet man durchschnittlich mit einer Kühlfläche, die mindestens doppelt so groß wie die Heizfläche der Destillierkessel ist; theoretisch wäre eine bedeutend kleinere Kühlfläche erforderlich. Die Kühlrohre sollen nicht zu eng sein, allerdings auch nicht übertrieben weit. Die Kondensation der Dämpfe findet an den Wandungen der Kühlrohre statt. Als Kühlflüssigkeit verwendet man Wasser. Das abfließende heiße Wasser benutzt man zweckmäßig als Zusatz zum Speisewasser der Dampfkessel.

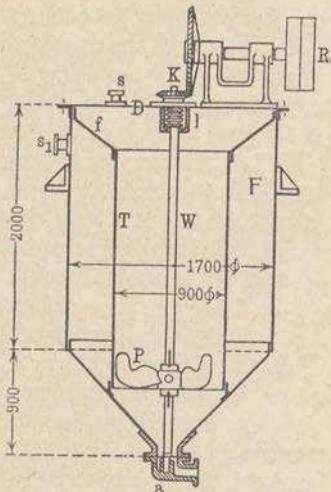
Empfänger für das am Kühlerende ablaufende Destillat sind viereckige Kästen, die in verschiedene Fächer eingeteilt sind. In den einzelnen Fächern werden die Destillationsprodukte nach ihrem spezifischen Gewicht und der Viskosität getrennt und zu den Vorlagen geleitet. Durch

einen Syphon wird das Kondenswasser, das von dem in die Destillerkessel eingeführten Wasserdampf herröhrt, abgeleitet. An den Rektifikationsapparaten für Benzin hat man zu dem Zweck Florentiner Flaschen und geschlossene Schaugläser.

Als Vorlagen zur Aufnahme der Destillate benutzt man viereckige oder runde, schmiedeeiserne, mit einem Deckel verschlossene Gefäße, die an Armaturen eine Zulaufleitung, Ablaufleitung für Destillat und für Wasser, sowie eine Heizschlange zum eventuellen Anwärmen besitzen. —

Neben den obenerwähnten Destillierapparaten sind noch kurz einige Systeme zu erwähnen, die sich vielleicht für kleinere Destillationsanlagen Eingang in die Mineralölindustrie verschaffen können. Es sind dies die Kubierschky- und die Raschigssysteme, die Wernecksche Stufenblase und die Irynyiapparate. Im übrigen geht die Zahl der patentierten Spezialapparate in die Hunderte. Eingeführt oder in der Praxis bewährt haben sich von diesen die wenigsten.

Raffinationsapparate. Man unterscheidet zwischen Raffinationsapparaten für niedrigsiedende und für hochsie-

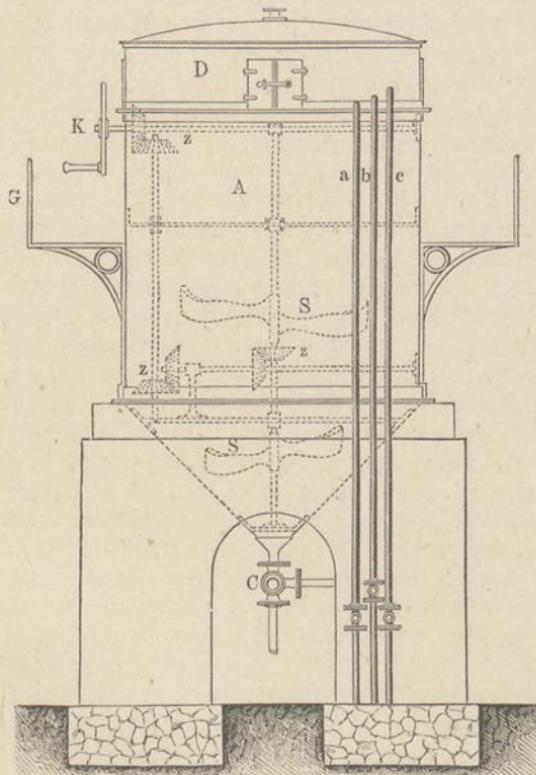


Agitator
zur Raffination von Benzin usw.

- F = Agitator
- W = Führungsstange für Rührflügel P
- K = Zahnradantrieb
- R = Riemenscheibe
- a = Ablaßhahn
- s, s' = Leitungsstützen
- D = Deckel

dende Produkte des Erdöls. In beiden Fällen benutzt man die sogenannten Agitatoren, d. h. zylindrische nach unten

zu konisch zulaufende eiserne Gefäße, welche für gewöhnlich ausgebleit werden. Ihre Größe schwankt



Agitator zur Raffination schwerer Mineralöle

A = Agitator
 C = Ablaußhahn
 D = Deckel mit Mannloch
 G = Podest mit Geländer
 K = Antrieb

S = Rührflügel
 a, b, c = Leitungen für Öl und Chemikalien
 Z = Zahnräder zur Übersetzung des Antriebs.

In modernen Apparaten erfolgt die Mischung der schweren Mineralöle mit den Chemikalien nicht durch ein Rührwerk, sondern durch Einleiten von Luft mittels Compressor.

zwischen 10 und 100 t Nutzinhalt. Sie sollen so aufgestellt sein, daß sie durch Podeste von allen Seiten zugänglich sind.

Für niedrigsiedende Destillate wie Benzin benutzt man mit einem Deckel dichtverschlossene Agitatoren mit mechanischem Rührwerk oder Mischpumpen, da ein Mischen mit Luft, wie es bei hochsiedenden Produkten erfolgt, hier wegen möglicherweise Erzeugung elektrischer Ströme und dadurch bedingter Feuergefährlichkeit nicht in Frage kommt. Am unteren Ende des Konus sind die Agitatoren mit einem Ablaßhahn versehen zum Ablassen der ausgebrauchten Schwefelsäure, der Lauge und des Waschwassers. Die Raffination, d. h. die Behandlung mit Schwefelsäure, Lauge und Wasser, erfolgt bei Benzin in einem Agitator, während man bei hochsiedenden Destillaten für das Säuren, sowie für das Laugen und Waschen getrennte Agitatoren benutzt.

Die Agitatoren haben Füllstutzen, sowie Stutzen für Schwefelsäure, Lauge und Wasser im Deckel, ebenso ein ins Freie führendes Entlüftungsrohr zum Entweichen gasförmiger Kohlenwasserstoffe oder bei der Raffination mit Schwefelsäure entstehender schwefliger Säure.

Die Beförderung von Schwefelsäure und Lauge in die zu raffinierenden Produkte erfolgt mittels Druckluft aus einem Druckgefäß, da Säure- und Laugepumpen sich als fortwährend reparaturbedürftig nicht bewährt haben.

Für die Raffination von Benzin sind kontinuierlich arbeitende Raffinationsanlagen konstruiert worden. Sie haben sich aber noch nicht allgemein eingebürgert, da der Erfolg der Raffination nicht der gleiche ist, wie bei den periodisch arbeitenden Anlagen.

Die Agitatoren für höhersiedende Destillate haben die gleiche Konstruktion wie die Agitatoren für Benzin, sind jedoch von bedeutend größeren Abmessungen. Die Leitungen und Armaturen sind die gleichen, der Ablaßhahn am Ende des Konus ist jedoch von bedeutend größerem Durchmesser, da es sich hier um das Abziehen von zähem, teilweise sogar hartem Säureteer nach der Behandlung mit Schwefelsäure handelt, im Gegensatz zu der bei der Raffination des Benzins anfallenden dünnflüssigen Abfallsäure. Außerdem haben die bei der Raffination von hochsiedenden Destillaten benutzten Säure- und Laugeagitatoren Heizschlangen aus Blei, um dickflüssige Öle vor der Raffination anwärmen zu können.

Die Raffination der hochsiedenden Destillate erfolgt

im Gegensatz zu der Benzinraffination durch Einblasen eines kräftigen Luftstromes während der Behandlung mit den chemischen Reagenzien; die Luftleitung wird bis in die Spitze des Konus eingeführt und der Luftstrom von hier aus durch Verzweigung des Luftrohres durch die ganze Flüssigkeit verteilt.

Mancherlei Hilfsapparate, Bleicher, Filterapparate usw. können noch dazu kommen, deren einzelne Aufzählung sich erübrigst. Für Pumpen, Luftkompressoren, Flüssigkeits- und Dampfleitungen gilt das gleiche wie bei der entsprechenden Destillations-Apparatur.

Apparate für die Paraffinfabrikation. Zur Erzeugung der erforderlichen tiefen Temperatur, d. h. zur Kälteerzeugung zwecks Ausscheidung der Paraffinkristalle aus dem paraffinhaltigen Öl, benutzt man verschiedene Systeme, wie Ammoniakkompressionsmaschinen, Schwefligsäuremaschinen und Kohlensäuremaschinen.

Die zur Übertragung der Kälte dienenden Apparate, Kristallisatoren genannt, haben im Laufe der Entwicklung der Paraffinindustrie eine vielfache Wandlung durchgemacht, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann.

Apparate der Paraffinfabrikation sind weiterhin die hydraulischen Pressen, soweit mit solchen noch gearbeitet wird, ferner Filterpressen, und zwar für gewöhnlich Kammerfilterpressen, darunter heizbare zur Trennung der zur Entfärbung des Paraffins benutzten Fullererde, weiterhin Apparate zur Trockenschwitzerei und Naßschwitzerei zwecks Trennung der Paraffine in Fraktionen von verschieden hohem Schmelzpunkt.

Die einfache Destillation. Bei dieser, sowie allen anderen Destillationsmethoden ist stets darauf zu achten, daß die Kessel nicht mehr als zu etwa dreiviertel ihres Gesamtinhalts gefüllt werden, um dem Erdöl sowohl bei der durch die Erwärmung eintretenden Volumvergrößerung als auch bei etwaigem Steigen infolge Wassergehaltes genügend Raum frei zu lassen und dadurch ein Übersteigen zu verhüten. Die Arbeitsweise der einfachen Destillation findet eigentlich nur noch Anwendung zur Entbenzinierung des Erdöls zwecks Gewinnung von Heizöl, da einerseits das Benzin für Heizzwecke zu kostbar ist, andererseits das benzinhaltige Erdöl besonders bei solchem von hohem Ben-

zingehalt für gewöhnliche Heizzwecke zu feuergefährlich ist. Die Entbenzinierung erfolgt heute gewöhnlich in Vorwärmern, in denen gleichzeitig die Wärme der aus den Destillierkesseln entweichenden Kohlenwasserstoffdämpfe rationell ausgenützt wird. Dabei hat man eine Temperaturregulierung in dem Vorwärmer nicht derart in der Hand, daß man einheitliche Benzinfaktionen erhalten könnte, diese müssen vielmehr der Rektifikation unterworfen werden.

Auch der Vorwärmer muß genügend freien Raum über seinem Füllinhalt besitzen, um bei plötzlichem Entweichen großer Mengen Benzindämpfe diesen freien Abzug zu gewähren, ohne daß Druck in dem Vorwärmer entsteht. Desgleichen muß der Kühler des Vorwärmers genügend groß sein, um größere Mengen Benzinkohlenwasserstoffe kondensieren zu können.

Die **Destillation mit überhitztem Wasserdampf**, auch kurz Dampfdestillation genannt. Hierunter ist diejenige Arbeitsweise zu verstehen, bei der die Destillation durch Einleitung mehr oder weniger hoch überhitzten Wasserdampfes unterstützt wird. Man bezweckt damit die Destillation zu beschleunigen und die Destillationstemperatur zu erniedrigen zur Verhütung zuweitgehender Zersetzung der gegen hohe Temperaturen sehr empfindlichen Erdölkohlenwasserstoffe.

Der Dampf, dessen Zustrom durch Ventile außerhalb des Kessels reguliert werden kann, tritt im Kessel durch auf dem Boden desselben lagernde durchlochte Rohre in Form zahlreicher Blasen ein und dringt durch den ganzen Ölinhalt des Kessels nach oben. Die Wasserdampfblase bildet für die Öldämpfe gewissermaßen ein Vacuum, in das die Öldämpfe eintreten. Jede kann so viel Öldämpfe in sich aufnehmen, als der Dampftension des Öles entspricht. Die durch die Erwärmung des Öles gebildeten Öldämpfe haben keine genügende Tension, um den über der Flüssigkeit lagernden atmosphärischen Druck zu überwinden und destillieren zu können. Durch die Menge des zugeführten Wasserdampfes wird eine große freie Oberfläche gebildet, von der aus die Verdampfung des Öles leicht vor sich geht, da die gesamte Tension des Gemisches von Öl und Wasserdampf den atmosphärischen Druck nicht erreicht; die Destillation erfolgt also bei einer Temperatur, die den Siede-

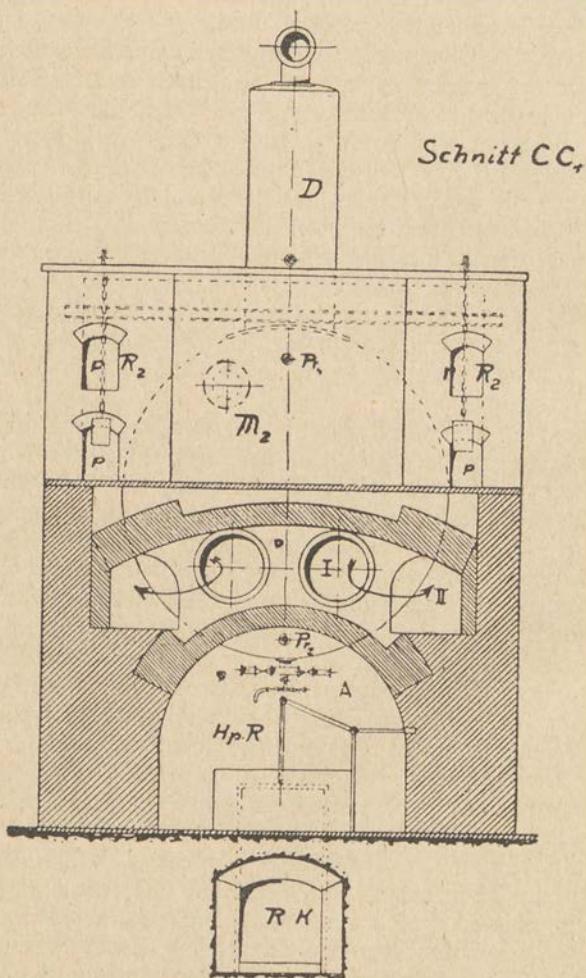
punkt des Öles nicht erreicht, wodurch die Zersetzung der Oldämpfe weitgehend verhindert wird.

Dadurch, daß man den Öffnungen in der Dampfleitung eine Richtung schräg nach oben und nach unten gibt, bespült der Dampf den Boden und die Wand des Destillierkessels, wodurch ein Anbrennen des Öles verhindert und der ganze Inhalt des Kessels in lebhafter Wallung gehalten wird. Auch die an den freien heißen Wandungen des Kessels oberhalb des Füllinhaltes mögliche Zersetzung wird durch den Wasserdampf herabgemindert. Einige Autoren, z. B. Gräfe, sind der Ansicht, daß die Spannungen von Dämpfen, die sich in der entsprechenden Flüssigkeit nicht lösen, sich addieren und damit jede Flüssigkeit einen geringeren Druck als gewöhnlich nötig hat, um in dem Gemisch zu sieden.

Ragasin, der außerordentlich viel für die Erschaffung der Erdölindustrie in Rußland getan hat, nimmt bei der Wasserdampfdestillation eine saugende Wirkung der Dampfblasen an und stellt daraufhin die Forderung, daß die Temperatur des eingeleiteten Wasserdampfes stets niedriger als die Öltemperatur sein müsse. Infolge des Durchdringens des Öles durch den Wasserdampf erwärme sich dieser und erhöhe damit die saugende Wirkung.

Jedenfalls ermöglicht der Zusatz von überhitztem Dampf die Destillation bei Temperaturen, die bedeutend tiefer als die Siedegrenzen des Öls liegen, und man erreicht dadurch weitgehenden Schutz der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe gegen Zersetzung. Über die Temperatur, auf die der Wasserdampf vor dem Eintritt in den Destillierkessel überhitzt werden soll, sind die Ansichten der Praktiker verschieden; für gewöhnlich wird man nicht über 200—250° C überhitzten. Ebenso sind die Ansichten über die Menge des zuzugebenden Dampfes verschieden. Sie ist wahrscheinlich abhängig besonders von der chemischen Zusammensetzung des zu destillierenden Erdöles. Mitunter hält man die Menge des Wasserdampfes von Anfang bis Schluß der Destillation konstant, in der Regel wird man anfangs mit geringeren Dampfmengen arbeiten und diese bis zum Schluß der Destillation gleichmäßig steigern.

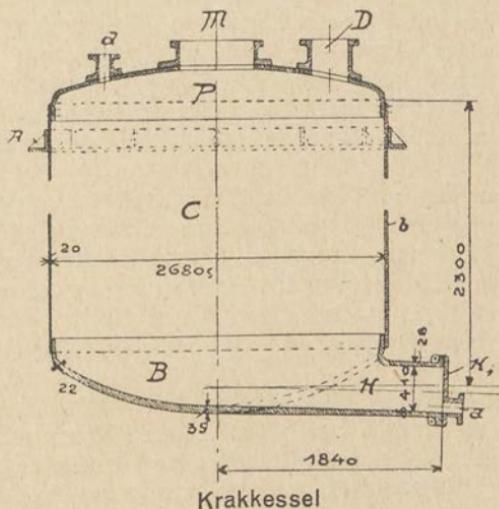
Destillation im Vacuum, d. h. Destillation unter Verminderung des äußeren Druckes, wodurch die Siedetemperatur



Moderner Flammrohr-Destillierkessel

- | | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|
| D = Domi mit Destillationsstutzen | Hp. R = Rauchschieber | |
| II = Rauchkanal, seitlich | RK = Rauchkanal | |
| R ₂ = ob. Rauchkanal | M ₂ = Mannloch | |
| P ₂ = Ablässtützen | } an der Rückseite des Kessels | |
| A = " | | |

des Erdöles umso mehr sinkt, je geringer dieser Druck ist, bzw. je größer das Vacuum ist. Mit Hilfe eines großen Vacuums kann die Destillationstemperatur ganz bedeutend erniedrigt werden, was wiederum weitgehende Schonung der Kohlenwasserstoffdämpfe zur Folge hat.



Gußeiserner Boden, schmiedeeiserner Mantel und Deckel

B = Boden
K = Koksstutzen
K₁ = Deckel am Koksstutzen
a = Asphaltablaßstutzen
A = Auflagerung

P = Deckel
C = Krakkessel
M = Mannloch
D = Destillationsstutzen

Trotzdem hat sich die reine Vacuumdestillation in der Erdölindustrie nicht einzubürgern vermocht, da bei reinem Vacuum die Gefahr des Anbrennens der Öle an den Kesselwandungen ziemlich groß ist.

Man ist deshalb in der Erdölindustrie dazu übergegangen, die beiden zuletzt genannten Verfahren zu vereinigen zur Destillation mit Wasserdampf und Vacuum. Hierbei geht die Destillation bei sehr niedriger Temperatur unter äußerster Schonung der Kohlenwasserstoffdämpfe vor sich, wobei außerdem durch die niedrigen Temperaturen bedeutende Ersparnisse an Heizmaterial erzielt werden. Auch die Destillationsdauer wird bedeutend ver-

ringert und damit die Leistungsfähigkeit einer Anlage erhöht, was andererseits wieder größere Forderungen an die Leistungsfähigkeit der Kühl anlage stellt.

Über die Höhe des Vacuums bei dieser kombinierten Methode herrschte bis noch vor zirka 10 Jahren die Ansicht, daß ein schwacher Unterdruck genüge, z. B. ein Druck von 700—720 mm Quecksilbersäule. Bei neuen Anlagen wird man stets nach dem Hochvacuumverfahren arbeiten, d. h. mit einem Druck von 100—120 mm-Quecksilbersäule. Um die Ausarbeitung dieses Verfahrens hat sich besonders die Maschinenfabrik Brünn-Königsfeld verdient gemacht.

Anschließend an diese kombinierte Methode der Destillation mit Wasserdampf und Vacuum sei hier kurz die Destillation mit Hilfe von Benzingasen und indifferenten Gasen erwähnt, die sich aber in der Praxis nirgends eingebürgert hat. Die Wirkungsweise dieser Gase ist die gleiche wie die des Wasserdampfes, der Betrieb selbst aber unwirtschaftlich.

Krakdestillation oder destruktive Destillation. Eine gewisse Zersetzung findet bei jeder Destillationsmethode des Erdöles statt. Bei der Krakdestillation handelt es sich aber um eine gewollte Zersetzung, um aus hochsiedenden Produkten niedrigsiedende Produkte, eventuell auch aromatische Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, wobei die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe in solche von niederm Molekulargewicht aufgespalten werden, einerseits unter Abscheidung von Kohlenstoff in Form von Erdölkoks, anderseits unter Bildung mitunter reichlicher Mengen nicht kondensierbarer Kohlenwasserstoffe. Bei welcher Temperatur der Spaltungsprozeß beginnt, hängt neben den Arbeitsbedingungen auch von der Zusammensetzung des zur Verarbeitung kommenden Erdöls ab.

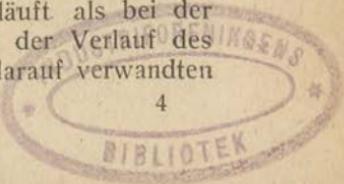
Das Wesen der Krakdestillation besteht darin, daß man zunächst ohne Wasserdampfzusatz und ohne Vacuum arbeitet und bei einer bestimmten Temperatur die Destillation unterbricht. Ist die Temperatur im Kesselinnern gefallen, so heizt man wieder stärker, worauf alsbald ein Destillat abläuft mit wesentlich niedrigerem spezifischem Gewicht als das vorhergehende. Auf die verschiedenen Modifikationen dieser Arbeitsweise sind im Laufe der letzten Jahrzehnte hunderte von Patenten erteilt worden. Die Frage

nach der Art der Produkte, die sich bei der Krakdestillation bilden, sowie ob dabei eventuell eine Neubildung auch von Paraffin erfolgen kann, ist nicht absolut eindeutig zu beantworten. Sicher ist nur, daß die bei der Krakdestillation erhaltenen Produkte gegenüber den nach anderen Destillationsmethoden erhaltenen Produkte minderwertig sind.

Wird statt der Erzielung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen mehr Wert auf die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe gelegt, so treibt man das zu zersetzende Produkt durch hochüberhitzte Rohre, deren Innentemperatur auf 550° wohl auch bis auf 600° C gehalten wird. Einerseits ist aber die Ausbeute an hierbei gewonnenem Benzol, Toluol und Xylol sehr gering, etwa 8—10 % des Ausgangsmateriale, andererseits verstopfen sich die Rohre in kurzer Zeit durch abgeschiedenen Kohlenstoff so, daß diese Verfahren sich nicht haben einbürgern können.

Die Destillation unter erhöhtem Druck steht der eben erwähnten Krakdestillation sehr nahe. Auch hier ist das hauptsächlichste Bestreben, aus hochsiedenden, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht zu gewinnen. Große wissenschaftliche und technische Bedeutung hat diese Methode dadurch erlangt, daß die Produktion von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen aus Erdölen hinter dem Verbrauch zurückblieb, besonders seit der ungeheuer gesteigerten Verwendung der Explosionsmotore als ortsfeste und bewegliche Motoren. Nachdem die Versuche der Ingenieure lange Zeit nicht den gewünschten Erfolg hatten, brauchbare Explosionsmotoren für die Verwendung höher siedender Kohlenwasserstoffe wie Petroleum usw. zu konstruieren, mußte die Erdölindustrie notgedrungen dazu übergehen, die Produktion der Benzinkohlenwasserstoffe zu vergrößern. Die Versuche hierzu reichen etwa 30 Jahre zurück. Sie sind seit zehn Jahren eingehender studiert worden, und es vergeht keine Woche, in der nicht ein oder mehrere diesbezügliche Patente veröffentlicht werden.

Man nimmt im allgemeinen an, daß die Zersetzung unter erhöhtem Druck gleichmäßiger verläuft als bei der einfachen Krakdestillation. Aufgeklärt ist der Verlauf des ganzen Druckprozesses trotz der großen darauf verwandten



Arbeit noch recht wenig; man nimmt an, daß der Spaltungsprozeß nicht in der Flüssigkeit, sondern in dem darüber befindlichen Dampfraum vor sich geht.

Die Arbeitsweise ist sehr verschieden; man verwendet Drucke von 1—50 atm sowie Temperaturen bis zu 500° C und noch mehr. Die interessanteste und wohl am besten durchgearbeitete Methode zur Gewinnung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe aus hochsiedenden, spez. Petroleumpech, ist diejenige von Professor Dr. Bergius-Essen. Das Verfahren ist jetzt dem Großbetrieb in einer Anlage in Rheinau bei Mannheim übergeben worden, welche Eigentum der Erdöl- und Kohlenverwertungs-A.-G. Berlin ist. Man arbeitet mit einem Druck bis zu 100 und mehr atm. unter gleichzeitiger Einleitung von Wasserstoff bei hoher Temperatur und will in jeder Hinsicht zufriedenstellende Resultate erzielt haben.

Es sind noch einzelne allgemeine Bemerkungen über verschiedene Destillationsmethoden hier angebracht.

Die am niedrigsten siedende Fraktion des Erdöls, das Benzin, wird bei der erstmaligen Destillation nicht in verschiedenen Fraktionen erhalten, sondern stellt ein Produkt dar, welches höher siedende, bei der Destillation mitgerissene Kohlenwasserstoffe enthält. Das wasserfreie Rohbenzin wird zunächst in Agitatoren raffiniert, d. h. mit 0,5—0,8% Schwefelsäure behandelt zur Entfernung von Basen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen; nach Abziehen der Schwefelsäure wird es mit 0,2—0,3% Natronlauge neutralisiert zur Entfernung von Erdölsäuren und freier Schwefelsäure und nach Abziehen der Lauge mit Wasser gewaschen, um überschüssige Lauge zu entfernen. Nach Abziehen des Wassers gelangt das raffinierte Benzin in die Destillierblase, die mit Kolonne, Dephlegmator und Kühler versehen ist. Die Heizung erfolgt anfangs durch indirekten Dampf mittels Heizschlangen, langsam ansteigend, gegen Schluß durch direkten Dampf, wobei zu Beginn der Destillation große Mengen leichten Kohlenwasserstoffe entweichen, die sich auch bei schärfster Kühlung nicht kondensieren. Um diese leichten Kohlenwasserstoffe nicht zu verlieren, leitet man sie im Gegenstromprinzip durch Wäscher, die mit höher siedendem Benzin berieselt werden und dadurch die leichten Kohlen-

wasserstoffe aufnehmen. Während sich bei Beginn der Destillation auf den Böden der Kolonne zunächst die höher siedenden Benzinkohlenwasserstoffe kondensieren und aus der Kolonne und dem Dephlegmator in die Blase zurücklaufen, gelangen nur die leichtesten Kohlenwasserstoffe zum Kühler, kondensieren sich hier und werden, nachdem sie eine Florentiner Flasche zur Abscheidung von etwa mitgerissenem Kondenswasser passiert haben, zu den Vorlagen geleitet. Mit steigender Temperatur in der Blase gehen immer höher siedende Kohlenwasserstoffe durch Kolonne und Dephlegmator zum Kühler und den Vorlagen. An einem Schauglas wird der Gang der Destillation beobachtet und die Fraktionen nach hier festgestelltem spezifischem Gewicht, sowie nach den an Kolonne und Dephlegmator festgestellten Temperaturen in die einzelnen Vorlagen geleitet. Auf diese Weise kann man Fraktionen mit beliebigen Siedegrenzen erzielen, und zwar 30—60°, 40—80°, 60—100°, und so fortlaufend bis 150—180° C.

Weiter ist von Destillationsmethoden zu erwähnen die periodische Destillation, die früher allgemein üblich war, heute jedoch fast ausschließlich durch die kontinuierliche Destillation verdrängt ist. Die periodische Destillation wird eigentlich nur noch dort betrieben, wo nur kleinere Mengen Rohöl zur Destillation zur Verfügung stehen. Sie ist auch unwirtschaftlich, da die jedesmalige Abkühlung des Kessels zwecks Ablassen der Rückstände und Neufüllung bedeutende Wärmeverluste durch Abkühlung und Wiederanheizen der Kessel mit sich bringt.

Wo größere Mengen Rohöl zur Verfügung stehen, benutzt man zur Destillation ausschließlich die kontinuierliche Arbeitsweise für die Destillation sowohl des Erdöls als auch der Schmieröle. Die Anlage zur kontinuierlichen Destillation besteht je nach Größe aus 6—24 Kesseln und gibt dadurch, daß aus dem letzten Kessel ein Rückstand abläuft, immer eine Fraktion mehr als Kessel vorhanden sind. Es kommen ausschließlich zylindrische Flammrohrkessel zur Anwendung, die, wie dies auch bei der periodischen Destillation der Fall ist, mit Destillat- und Rückstandsvorwärmern, sowie mit Hochvacuumanlage versehen sind. Bei der kontinuierlichen Destillation liegen die Kessel einer Batterie etagenförmig übereinander; der Unterschied in der Höhe von Kessel zu

Kessel beträgt für gewöhnlich 30—40 cm. In den ersten Kessel tritt das entbenzinerte Erdöl aus dem Vorwärmer ein, aus dem letzten Kessel tritt als Endprodukt Rückstandsöl aus. In ähnlicher Weise tritt bei der Schmieröldestillation in den ersten Kessel das Resid ein, während aus dem letzten Kessel das Petroleumpech als Endprodukt abläuft.

Jeder Kessel hat einen Überlauf, aus dem das von seiner Fraktion befreite Produkt in den nächsten Kessel eintritt. Hat sich die Batterie erst einmal eingestellt, so gibt jeder Kessel gleichmäßige Fraktionen von stets gleichbleibender Beschaffenheit. Eine solche Batterie, die monatelang im Betrieb sein kann, bis sie gereinigt werden muß oder Reparaturen erfordert, arbeitet wärmeökonomisch ungleich besser als eine periodisch betriebene Anlage. Der Brennstoffverbrauch beträgt nur ca. 50 % der letzteren, die Durchsatzfähigkeit ist eine bedeutend größere.

Die bei der Destillation erhaltenen Produkte sind Benzin, Leuchtöl, Gasöl, Spindelöl, Maschinenöl, Zylinderöl, Vaseline, Paraffinöl, Pech und Koks.

Wärmeübertragung und wärmeökonomische Verhältnisse bei der Destillation.

Die Wärmeübertragung bzw. eine geeignete Ausnutzung der Wärme ist für die wirtschaftliche Gestaltung des Destillationsprozesses von ausschlaggebender Bedeutung.

Die Übertragung der Wärme zwischen Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten durch Metallwände ist umgekehrt proportional der Temperaturdifferenz zwischen diesen Medien auf beiden Seiten der Heizfläche. Die dem siedenden Erdöl von außen zugeführte Wärme teilt sich zwischen dem flüssigen Öl im Destillerkessel und den Destillatdämpfen. Für den ersten Teil wird dies nach Gurwitsch ausgedrückt durch die Formel:

$$Q = (100 - P) c (T - t_0),$$

wobei Q die Wärmemenge angibt, die zum Anwärmen der die Destillationsblase verlassenden Rückstände von der ursprünglichen Temperatur t_0 des Erdöls bis zur Endtemperatur T des Destillates erforderlich ist, wenn c die spezifische Wärme des Öls und P die % des abgetriebenen

Destillates, bezogen auf Rohöl, bedeuten. Ist c bekannt, so läßt sich Q ohne weiteres bestimmen.

Ungleicher schwieriger ist die Berechnung der Wärmemenge, die erforderlich ist zum Abtreiben der Prozente P des Destillates, weil die Destillation nicht bei einer konstanten Temperatur vor sich geht, sondern innerhalb eines großen Temperaturunterschiedes, außerdem sind die spezifische und die latente Verdampfungswärme der einzelnen Fraktionen untereinander nicht gleich. Da weder die spezifische Wärme noch die Verdampfungswärme der einzelnen Fraktionen mit Sicherheit bekannt sind, läßt sich auch eine für die Praxis brauchbare Formel nicht mit Sicherheit aufstellen.

Die Destillatdämpfe und die in den Destillierkesseln zurückbleibenden Rückstände müssen, wenn sie die Kessel verlassen, abgekühlt werden und geben dabei an das Kühlmittel diejenige Wärme wieder ab, die sie während der Destillation aufgenommen haben. Es ist das Nächstliegende, diese abzugebende Wärmemenge dadurch nutzbar zu machen, daß man sie auf das Rohöl überträgt, das unmittelbar darauf zur Destillation gelangt. Man bedient sich dabei der mehrfach erwähnten Vorwärmern.

Treffen das heiße Öl oder die Destillatdämpfe aus dem Kessel mit kaltem Rohöl im Vorwärmer zusammen, so geben sie an dieses Rohöl die Wärme ab, die sie selbst aufgenommen haben. Je größer der Unterschied in der Temperatur dieser beiden Medien ist, um so größer ist auch der Austausch der Wärme, der am besten nach dem Gegenstromprinzip erfolgt; d. h. das kalte Rohöl im Vorwärmer muß sich in entgegengesetzter Richtung bewegen wie die eintretenden heißen Destillatdämpfe oder die heißen Rückstände aus dem Destillierkessel. Stets aber ist die Temperatur der Destillatdämpfe oder der Ölückstände nach dem Verlassen des Vorwärmers höher als die des vorgewärmten Rohöls des Vorwärmers. Läßt man die Destillatdämpfe und die Ölückstände im Gleichstrom eintreten, d. h. wenn beide Medien sich in gleicher Richtung bewegen, so ist der Wärmeaustausch ein ungleich geringerer als im Gegenstromprinzip. Es kann, um den Wärmeaustausch bestmöglich zu gestalten, die Kühlfläche oder Heizfläche beim Gegenstromprinzip bei gleichem Erfolg kleiner sein als beim Gleichstromprinzip.

Die Wärmemenge, die beim Verbrennen des Brennstoffes auf dem Rost nutzbar erhalten wird, sowie die Wärmemenge, die durch die zu erhitzende Heizfläche hindurchgeht, die Temperatur der Feuer- und Rauchgase usw. können große Unterschiede aufweisen, je nach der Beschaffenheit des Materials und der mehr oder weniger großen Sorgfalt des Heizers bzw. dessen Beaufsichtigung. Es ist für den Praktiker von großem Wert, genaue Daten darüber aufzustellen, und zwar auf Grund genauer Heizversuche und Beobachtungen.

Die Wärmemenge, die durch einen qm der Kesselfläche in einer bestimmten Zeiteinheit hindurchgeht, wächst proportional der Temperaturdifferenz zwischen Feuergasen und Flüssigkeit.

Die theoretischen Transmissionskoeffizienten kennt man; die wirklichen Transmissionskoeffizienten dagegen nicht oder nur ungenau, weil sie durch verschiedene Umstände beeinflußt werden.

Praktisch rechnet man mit folgenden Zahlen: Von einer Kohle mit 7000 kcal werden 60—70% nutzbar erhalten. Für 1 kg Kohle sind 15,6 cbm Luft zur Verbrennung erforderlich, wobei die Heizgase 12—14% Kohlensäure enthalten und die Flamententemperatur 2500° C beträgt. Ein qm Rostfläche verbrennt im Durchschnitt 70—80 kg Kohle in der Stunde. Ein kg Kohle verdampft stündlich 6—10 kg Wasser. Der Zug im Kanal beträgt 4—9 mm, die Geschwindigkeit der Rauchgase in der Sekunde 3—4 m und die Temperatur der Rauchgase beim Eintritt in den Kamin 200—300° C.

Der Wärmetransmissionskoeffizient, der angibt, wieviel Kalorien stündlich durch 1 qm Kesselfläche hindurchgehen, kann für Dampfkessel mit 8—12000 kcal, im Durchschnitt mit 9000 kcal angenommen werden für die Kesselflächen, an denen die Flüssigkeit siedet. Der Wärmetransmissionskoeffizient für die nicht vom Feuer, sondern von den Rauchgasen bestrichenen Flächen ist entsprechend kleiner und beträgt im Mittel 7000 kcal. Auf Grund dieser in der Praxis für Dampfkessel ermittelten Zahlen kann man sich Heizfläche und Rostfläche errechnen.

Wärmeübertragung durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf.

Ein qm Überhitzerfläche überhitzt stündlich 25—45 kg gespannten Dampf von 100° auf 150—200° C, wenn die den am Dampfkessel eingebauten Überhitzer umspülenden Rauchgase eine Temperatur von 450—550° C haben. Größer ist die Überhitzung noch, wenn die Rohre des Überhitzers von den Flammen umspült werden; sie steigt dann auf 300 kg stündliche Dampfmenge und um 200—300° C. Zugeführt werden mit jedem kg Dampf von atmosphärischer Spannung 637 kcal, bei überhitztem Dampf, je nach der Höhe seiner Temperatur, entsprechend mehr kcal.

Die spezifische Wärme des überhitzten Dampfes ist gleich 0,4805. Um 1 kg Dampf von 100° um 100° zu überhitzen, benötigt man $100 \times 0,4805 = 48,05$ kcal. Leitet man überhitzten Dampf in Flüssigkeiten, die mit Wasser nicht mischbar sind, so reißt der entweichende Dampf einen Teil dieser Flüssigkeit mechanisch auch dann mit, wenn die Siedetemperatur der Flüssigkeit über der Siedetemperatur des Wassers liegt. Die Menge der mit dem Dampf mitgerissenen Flüssigkeit ist abhängig von der Art der Flüssigkeit, sowie von der Temperatur des überhitzten Dampfes.

Außer der Wärmeübertragung durch Einblasen von Dampf kann eine Wärmeübertragung erfolgen durch indirekten Dampf, der in Heizröhren in den Destillierkesseln zirkuliert.

Je größer die Temperaturdifferenz zwischen dem Heizdampf und dem zu destillierenden Erdöl ist, um so größer ist auch die Wärmeübertragung. Die vom Heizdampf mitgeführte Luft ist möglichst zu entfernen, da sie die Wärmeübertragung stört. Es ist ferner Rücksicht zu nehmen auf das Metall der Leitungsrohre, da die verschiedenen Metalle verschiedenartige Wärmeleitungsfähigkeit aufweisen, ebenso ist die Stärke der Metallwandungen zu berücksichtigen.

Eine Berechnung für die Heizfläche, die zur Verdampfung von Erdöl erforderlich ist, ist schwieriger, da kein Produkt von einheitlichem Siedepunkt vorliegt. Einige diesbezügliche Zahlen sind für Mineralöle von Gräfe aufgestellt worden.

Arbeitet man im Vacuum, so wird je nach der Höhe desselben eine mehr oder weniger große Wärmeübertragung erzielt.

Der **Wärmeverlust** an Apparaturen und Rohrleitungen wird bedingt durch die Strahlung, sowie durch die Berührung mit der umgebenden Luft. Dabei spielen die Temperaturdifferenzen zwischen ausstrahlendem Körper und der umgebenden Luft, dann Form und Metall des wärmeabgebenden Körpers eine Rolle. Je nach der Temperaturdifferenz und dem Metall sind die Strahlungsverluste größer oder kleiner. Verringert werden sie durch zweckentsprechende Isolierung des wärmeabgebenden Körpers, z. B. durch Stroh und Lehm, Kieselgur, Seidenabfälle, Kork usw. Dadurch kann man die Strahlungsverluste um 70—75 % vermindern.

Wärmeübertragung bei Kühlern.

Als Kühlmittel dient in der Hauptsache Wasser, vereinzelt auch die Luft. Die Kondensation beginnt sofort bei Eintritt in den Kühler und nimmt gegen das Ende desselben ständig zu, wobei die Kühlerwandung stets mit dem sich verflüssigenden Kondensat bedeckt ist und dadurch die Wärmeübertragung an das Kühlmittel herabgesetzt. Die Kenntnis der Temperaturdifferenz zwischen zu kondensierendem Dampf und Kühlmittel, Menge des Kondensats und der Temperatur des Kühlwassers ist erforderlich zur Bestimmung der Größe der Kühlfläche.

Raffination.

Als Hauptgrundsatz für die Raffination gilt in der Praxis die Erfahrung, daß eine gute Destillation, d. i. eine solche, die möglichst wenig Zersetzungprodukte gibt, schon eine halbe Raffination ist und bei geringerem Raffinationsverlust Raffinate gibt, die besser sind als solche aus mangelhaft hergestellten Destillaten.

Die durch Destillation erhaltenen Fraktionen enthalten neben Kondenswasser, das aus dem eingeleiteten Dampf herröhrt und sich besonders bei schweren Destillaten mitunter nur äußerst langsam absetzt, noch asphalt- und harzartige Stoffe, Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbin-

dungen, die durch die Raffination entfernt werden müssen. Zur Raffination gelangende Destillate müssen vor allen Dingen vollständig wasserfrei sein, ev. müssen die letzten Reste des Wassers durch Anwärmen des Destillates abgeschieden und abgezogen werden.

Als Raffinationsmittel kommen in der Hauptsache in Anwendung konzentrierte und rauchende Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser. Die zur Raffination erforderlichen Apparaturen sind bereits beschrieben worden. Die Raffination hat den Hauptzweck, die oben genannten Verunreinigungen der Destillate zu entfernen und gleichzeitig den Produkten eine hellere Farbe und damit ein besseres Aussehen zu geben. Die Raffination, sowie die chemischen Vorgänge bei derselben, soll hier nur in kurzen Zügen beschrieben werden.

Das zur Raffination gelangende Produkt wird, eventuell nach vorhergehendem Anwärmen bei zähflüssigen Ölen, durch ein Rührwerk oder für gewöhnlich durch eingepreßte Luft in Bewegung gesetzt und danach die Schwefelsäure, im Mittel 4—6 %, in mehreren Portionen zugesetzt. Nach jedem Zusatz wird das Öl etwa eine halbe bis eine Stunde mit der Säure kräftig durchgerührt und sodann der Ruhe überlassen, bis sich der Säureteer, der die Unreinigkeiten in Form verschiedener Verbindungen enthält, abgesetzt hat, was gewöhnlich in drei bis fünf Stunden der Fall ist, worauf er abgezogen wird. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Prozesses, und nachdem eine Probe im Laboratorium gezeigt hat, daß das Öl genügend gesäuert ist, läßt man die gesäuerte Flüssigkeit in den darunter befindlichen Laugenagitator ab, versetzt unter kräftigem Rühren mit etwa 1—5 % Natronlauge verschiedener Stärke, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert, und stellt dann das Rühren ein.

Der Laugenzusatz hat den Zweck, vorhandene Erdolsäuren und freie Schwefelsäure zu entfernen. Das Absetzen der gelaugten Flüssigkeit erfordert etwa 24 Stunden; daran wird die durch die Lauge ausgeschiedene Raffinationsseife, sowie etwaige freie Lauge abgezogen. Das gelaugte Öl wird nun mehrfach mit Wasser gewaschen, bis es frei von Raffinationsseifen und von Alkali ist, und durch Einblasen von Luft unter Erwärmung bis auf ca. 80°C trocken geblasen. Die Raffination erfordert große Übung, damit das Öl nicht übersäuert wird und sich andererseits nicht die mit Recht

so gefürchteten Emulsionen bei dem Laugungsprozeß bilden. Je nach der Beschaffenheit des zu reinigenden Destillates beträgt der Raffinationsverlust 5—20 %, bei weißen Ölen ev. bis zu 50 %.

Der Säureteer bzw. die Abfallsäure werden auf verschiedene Weise wieder nutzbar gemacht, wobei eine dünnflüssige, schwarze Säure, Pech, und nicht angegriffenes Öl gewonnen werden. Die Raffinationsseifen dienen nach entsprechender Behandlung als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Naphthensäuren.

Die **Paraffinfabrikation** erfordert in der Erdöl-Industrie besondere Aufmerksamkeit sowohl bei der Destillation, wie bei der Raffination und bei der Trennung des Paraffins von öligen Anteilen. Das paraffinhaltige Öl muß das Paraffin in kristallinischer Form enthalten, im Gegensatz zu der amorphen Form, in der es sich im Erdöl befindet, da letzteres sich durch Kälte nicht ausscheidet. Die Überführung des amorphen in kristallinisches Paraffin erfolgt durch entsprechende Führung der Destillation.

Durch Abkühlen wird das Paraffin aus den Destillaten in kristallinischer Form abgeschieden, in Filterpressen vom Öl getrennt und dann dem Trocken- oder Naßschwitzprozeß unterworfen, einmal, um noch im Paraffin enthaltene geringe Ölmengen abzutrennen, dann um das Paraffin in Fraktionen von verschieden hohem Schmelzpunkt zu zerlegen. Das Paraffin wird der chemischen Raffination in ähnlicher Weise unterworfen, wie dies oben bei den Ölen geschildert worden ist.

Neben dieser chemischen Raffination wird das Paraffin und mitunter auch die Öle der physikalischen Raffination unterworfen, der jedoch die chemische Raffination stets vorhergehen muß. Zur physikalischen Raffination verwendet man Knochenkohle, Bleich- oder Fullererde, Tonsil usw., letztere Produkte sind Aluminium-Magnesium-Hydrosilikate.

Die physikalische Raffination oder Absorption findet außer für Paraffin besonders Anwendung zur Herstellung der weißen Öle. Die Behandlung mit den entfärbenden Stoffen erfolgt entweder durch kräftiges Verrühren des zu entfärbenden Produktes mit denselben oder durch Filtration des zu entfärbenden Produktes durch das Entfärbungsmittel.

Neben der färbenden Substanz werden von dem Bleichmittel Naphthensäuren, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen und aromatische Kohlenwasserstoffe zurückgehalten, sowie aus Zylinderölen asphalt- und harzartige Stoffe entfernt, wobei bei den auf diese Weise behandelten Produkten neben der Entfärbung eine Trennung in Fraktionen von verschiedenem spezifischem Gewicht, Siedegrenzen und Viskosität eintreten kann. Das Bleichmittel hält bis zu 10% des zu entfärbenden Produktes zurück, das durch Extraktion wieder gewonnen werden kann, nachdem das Entfärbungsvermögen des Bleichmittels erschöpft ist. Neben der Extraktion kann das im Entfärbungsmittel zurückbleibende Öl oder Paraffin durch Wasser aus demselben verdrängt werden.

Wie durch die physikalische, so wird auch durch die chemische Raffination das betreffende Produkt in seinen physikalischen Eigenschaften verändert. Die Farbe des Produktes wird heller, das spezifische Gewicht niedriger, ebenso werden der Flammpunkt und die Viskosität niedriger, was beweist, daß durch die Raffination ein Teil der schmierfähigsten Anteile entfernt und zerstört wird und im Säureteer verloren geht.

Der Vorgang, der sich bei der chemischen Raffination vollzieht, ist sehr komplizierter Natur und noch nicht so weit erforscht, daß man absolut sichere Angaben darüber machen könnte.

Neben Schwefelsäure und Lauge finden zum Teil noch verschiedene andere chemische Reagentien Anwendung, doch haben sich diese Methoden wenig eingebürgert.

Die Verwertung sonstiger Abfallprodukte, wie saurer und alkalischer Wässer, Abfallwässer, bedarf besonderer Aufmerksamkeit. Eine sorgfältige Entfernung aller schädlichen Bestandteile in besonderen Reinigungsanlagen, so genannten Kläranlagen ist erforderlich, bevor sie in die Flüsse abgeleitet werden dürfen.

Eigenschaften des Erdöls

und der aus dem Erdöl gewonnenen Produkte, deren Verwendung und die Anforderungen, die an diese Produkte gestellt werden.

Manche Erdöle, die bei der Destillation und Raffination keine oder keine besonders guten Produkte ergeben, werden nach ev. vorhergegangener Entbenzinierung als Heizöl und Treiböl verwendet, ferner zur Beseitigung der Staubplage, zum Straßenbau usw. Bei der Verwendung solcher Heizöle spielt der Heizwert die wichtigste Rolle. Dabei ist bei Angabe des Heizwertes immer festzustellen, nach welcher Methode dieser bestimmt worden ist, ob nach Berechnung mit der Dulong'schen Formel auf Grund der Elementaranalyse oder im Kalorimeter. Beide Methoden können Abweichungen voneinander in ziemlicher Höhe ergeben. Ferner kommt für das Heizöl in Frage der Gehalt an Wasser, sowie an Schwefelverbindungen und der Erstarrungspunkt. Liegt letzterer ziemlich hoch über 0° , so erfordert der Behälter für das Heizöl in der kälteren Jahreszeit eine Heizvorrichtung, um das Heizöl flüssig zu erhalten, andernfalls treten Stockungen in der Zufuhr zum Brenner ein.

Auch der Flammpunkt des Heizöles verdient Beachtung, da ein zu niedriger Flammpunkt die Feuersicherheit beeinträchtigt. Im allgemeinen fordert man für ein Heizöl 10000 kcal, einen Flammpunkt von mindestens 60° C und einen Wassergehalt von maximal 2 %. Vielfach wird gefordert, daß der Gehalt an Schwefelverbindungen nicht über 1 % betragen soll.

Hinsichtlich des Gehaltes an Schwefelverbindungen ist z. B. die englische Marine in letzter Zeit weiter gegangen und läßt bis 4,5 % Schwefelverbindungen zu, in der richtigen Erkenntnis, daß eine Beschädigung der Kesselwandungen durch die Verbrennungsprodukte des Schwefels nicht zu befürchten ist, besonders dann nicht, wenn das Heizöl wasserfrei ist.

Die Zahl der für Heizöle in Anwendung kommenden Brenner ist außerordentlich groß; sie arbeiten teils mit Luftzerstäubung, teils mit Dampfzerstäubung. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß ein Brenner um so besser ar-

beitet, je einfacher seine Konstruktion ist. Für gewöhnlich läßt man das Heizöl dem Brenner aus hochstehendem Behälter zulaufen, mitunter wird es dem Brenner durch Pumpen zugeführt. Ist das Heizöl zu dickflüssig, so muß es vorher angewärmt werden, um einen gleichmäßigen Zulauf zu gewährleisten. Die Bedienung der Brenner ist sehr einfach; ein Heizer kann bis zu 12 Kessel mit Heizölfeuerung bedienen. Die Verwendung des Heizöles an Stelle von Kohle nimmt immer größere Ausdehnung an, besonders für Lokomotiv- und Schiffskessel, sowie im Hüttenbetrieb und der keramischen Industrie, und stellt sich in der Bedienung und Lagerung bedeutend billiger als Kohle. Die Verwendung gegenüber anderem Heizmaterial wird auch in manch anderer Hinsicht billiger sein, sobald die Bezahlung des Heizöles auf Grund seines Heizwertes mit dem Heizwert der Kohle in Einklang gebracht wird.

Von hoher Bedeutung für die Ölfeuerung ist die leichte Regulierbarkeit der Flamme und die schnelle Betriebsbereitschaft, die Rauch- und Rußfreiheit der Ölfeuerungen, die stets gleichbleibende Beschaffenheit des Heizmaterials und die Unmöglichkeit, Heizstoff zu verschwenden, wie dies bei Kohlenfeuerung häufig der Fall ist.

Die **Verwendung des Erdöls als Treiböl** hat große und stets noch wachsende Verbreitung gefunden seit der Erfindung der Dieselmotore, Rohölmotore und Glühkopfmotore, deren Bau und Konstruktion ein bedeutendes Spezialgebiet der Maschinentechnik darstellt. Im allgemeinen wird der Brennstoff unter hohem Überdruck in die komprimierte Verbrennungsluft eingeblasen und im Motor verbrannt, doch muß man bei der Verbrennung von Erdöl einen leichteren Kohlenwasserstoff, gewöhnlich Gasöl als Zündöl anwenden, um den Motor zum Anlaufen zu bringen. Da in den oben genannten Motoren auch Braunkohlen- und Steinkohlenteerdestillate, Teeröle usw. Verwendung als Treiböle finden können, so ist fast jedes Land in der Lage, sich solche Treiböle aus einheimischen Produkten herzustellen. Bei der Verwendung des Erdöls als Treiböl spielt der Flüssigkeitsgrad desselben eine Rolle; dünnflüssige Öle lassen sich gewöhnlich leichter verwenden als dickflüssige, die mitunter vorher angewärmt werden müssen. Die Vorwärmung erfolgt in dem Fall durch Ausnutzung der Wärme

aus den Abgasen der Motoren. Der Flammypunkt des Erdöls gibt einen Anhalt für die Feuersicherheit.

Ein Gehalt an Schwefelverbindungen spielt keine allzu große Rolle, da Anfressungen des Zylinders durch die Verbrennungsprodukte infolge Abwesenheit von Wasser bei der hohen Temperatur im Zylinder nicht zu befürchten sind. Auch Asphaltstoffe in Erdöl verbrennen infolge der hohen Temperatur im Zylinder ohne Rückstand. Dagegen sind ein hoher Aschengehalt und mechanische Verunreinigungen des Erdöles schädlich, da sie die Zerstäuberdüsen verstopfen können. Der Heizwert der Treiböle soll mindestens 9500 bis 10 000 kcal betragen.

Die Verwendung des Erdöles zu Beleuchtungszwecken. Die Versuche, Erdöl durch Zerstäuben als Beleuchtungsmaterial zu benutzen, haben keinen besonderen Erfolg gehabt, da die im Erdöl enthaltenen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe stets zu Störungen Veranlassung gegeben haben. Größeren Erfolg hat die Vergasung des Erdöles zu Ölgas und zur Karburierung von Wassergas gehabt, doch wendet man auch in diesem Fall lieber ein Destillat des Erdöls, das Gasöl an. Ein solches Öl soll möglichst frei von Paraffin und Asphalt sein.

Die Verwendung des Erdöls als Mittel zur Staubverhinderung und zum Straßenbau. Man benutzt Erdöl zur Besprengung der Straßenoberfläche, von der Betrachtung ausgehend, daß die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe sehr langsam verdunsten und dadurch die Staubbildung verringern, sodann mit Rücksicht auf die Eigenschaft des Erdöles, daß es durch die Möglichkeit, sich zu oxydieren, asphaltartige Produkte als dünnen Überzug auf der Straßenoberfläche hinterläßt.

An Stelle von Erdöl hat man auch mit gutem Erfolg Emulsionen desselben mit Wasser in Gegenwart einer Seife als Emulsionsträger angewandt, doch werden diese Emulsionen verhältnismäßig leicht durch Regen fortgewaschen.

In neuerer Zeit ist man dazu übergegangen, Erdöl schon beim Straßenbau zu benutzen, den Schotter vor dem Einwalzen damit zu besprengen und hat sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Außer an den Flammypunkt, der aus Feuersicherheitsgründen nicht zu niedrig sein darf,

werden an das zum Straßenbau verwendete Öl keine besonderen Anforderungen gestellt.

Die **Benzine** werden eingeteilt, in Leichtbenzine, Mittelbenzine und Schwerbenzine.

Während man früher die Benzine vielfach nur nach dem spezifischen Gewicht handelte, ist dieser Unfug, wie man ruhig sagen darf, in den letzten Jahren mehr und mehr verschwunden, und man kauft und verkauft das Benzin nach Siedegrenzen.

Das spezifische Gewicht allein kann gar nichts sagen, da es sich z. B. bei Mittelbenzinen um Mischungen von Leicht- und Schwerbenzinen handeln kann, die sehr unregelmäßige Siedekurven zeigen können. Seit der Einführung des Handels nach Siedegrenzen hat man die Gewißheit, Benzine mit normaler Siedekurve zu erhalten, die ein regelmäßiges Arbeiten der Benzinnmotoren gewährleisten, was man von Mischbenzinen nicht behaupten kann. Um die Einführung des Handels nach Siedegrenzen hat sich besonders Dietrich verdient gemacht.

Unter Leichtbenzinen versteht man die bis etwa 80° C restlos überdestillierenden Benzine, die unter dem Namen Gasolin, Petroläther, Rhigolen und Zymogen bekannt sind. Sie dienen zur Herstellung von Luftgas, zum Betrieb von Gaskraftmaschinen, zu Lötzwecken usw. Das durch Karburieren von Luft mit Benzinkohlenwasserstoffen hergestellte Luft- oder Ärogengas ist das reinste Gas, frei von Kohlenoxyd, Schwefel- und Cyanverbindungen.

Über die Beziehungen zwischen dem Benzingas-Luftgemisch und dem Prozentgehalt dieses Gemisches an Benzindampf, sowie über die zur vollständigen Verbrennung der im Benzin enthaltenen Alkane gibt Kibbling folgende Angaben:

Mischungen von Benzin mit Luft sind nicht mehr explosiv, wenn der Gehalt an Benzin in dem Gemisch mindestens 5 % beträgt bzw. übersteigt.

Der Gehalt eines Gemisches von Benzindampf und Luft läßt sich berechnen nach der Formel

$$v = \frac{d' - D}{d_0 - D} \times 1000$$

in der d' die Dichte des Benzindampfes, d_0 die Dichte des

Gemenges von Benzindampf und Luft und D die Dichte der Luft bedeuten.

Das zur Herstellung von Luftgas benutzte Benzin soll ein spezifisches Gewicht von 0,660—0,680 haben und zwischen 50 und 80° restlos überdestillieren. Ein Luftgas scheidet für gewöhnlich kein Benzin aus, wenn der Gehalt des Gemisches an Benzin pro cbm bei 0° 300 gr, bei 10°:250 gr und bei 25°:200 gr nicht überschreitet.

Die Herstellung des Luftgases erfolgt in besonderen Apparaten durch Einbringen bestimmter Mengen Benzin in einen luftverdünnten Raum und Mischen mit einer bestimmten Menge Luft. In den letzten Jahren ist es gelungen, die Ärogengasapparate unter bestimmten Bedingungen mit gutem Erfolg auch mit schwereren Benzinien zu betreiben, d. h. mit einem Benzin von spezifischem Gewicht bis 0,710 und Siedegrenzen von 60—100° C.

Motorenbenzine. Sie finden hauptsächlich Verwendung in Automotoren, Flugzeugmotoren und ortsfesten Motoren und haben ziemlich bedeutende Konkurrenz erhalten in dem Benzol sowie in Mischungen von Benzol und Spiritus, besonders in den letzten Jahren des Krieges und der Nachkriegszeit.

Noch im Anfang dieses Jahrhunderts waren die Motore so gebaut, daß die Verwendung eines Benzins, dessen spezifisches Gewicht höher als 0,680—0,690, und dessen Siedegrenzen 70 bis 100° C überschritten, ausgeschlossen war. Die Motorenindustrie ist aber im Laufe der Zeit so weit vorgeschieden, daß neben dem niedrigsiedenden Benzin heute anstandslos höhersiedende Benzine mit einem spezifischen Gewicht bis zu 0,730—0,750 und Siedegrenzen von 90—150° C Verwendung finden können, ohne Störungen im Betrieb der Motore hervorzurufen. Dagegen sollen die Motorenbenzine möglichst frei von Petroleumkohlenwasserstoffen sein, d. h. solchen, die über 150° C sieden, obwohl auch heute Motore gebaut werden, die noch höhersiedende Kohlenwasserstoffe vergasen.

Zum Anlaufen, besonders in der kälteren Jahreszeit, brauchen diese Motore ein niedrigsiedendes Benzin. Motorenbenzin soll schon bei gewöhnlicher Temperatur in genügend großer Menge vergasen, sein Flammpunkt liegt gewöhnlich zwischen —25° und —40° C, sein Heizwert beträgt

10 800—11 500 kcal. Das Benzin muß stets betriebsbereit, also sofort explosionsfähig sein, was durch einen möglichst niederen Siedebeginn am sichersten gewährleistet wird. Mechanische Verunreinigungen und Wasser darf das Motorenbenzin nicht enthalten, da erstere die Zulaufrohre und die Düsen verstopfen, letzteres Störungen in der Explosion des Benzinluftgemisches hervorrufen kann. Die Zündung des Benzinluftgemisches erfolgt durch einen überspringenden elektrischen Funken der Zündkerze. Das Zerstäuben des Benzins in der Luft, bzw. die Anreicherung dieser mit Benzingas erfolgt in dem Vergaser, die Explosion selbst im Explosionsraum. Die Endprodukte der Verbrennung sind Kohlensäure und Wasserdampf. Ungenügende Verbrennung im Motor bewirkt die mitunter an Automotoren beobachteten Rauchwolken; der den Verbrennungsprodukten mitunter eigene, nicht gerade angenehme Geruch röhrt her von dem im Motor verbrannten Schmieröl.

Extraktionsbenzin. Die Siedegrenzen desselben liegen in der Regel zwischen 100—130° C. Es dient zur Extraktion von Knochen, Ölsaaten, Preßkuchen usw. Liegen die Siedegrenzen höher als 130°, so muß das Austreiben des Benzines aus den Extraktionsrückständen mit Wasserdampf von höherer Temperatur erfolgen, wodurch die Gefahr entsteht, daß die in dem Rückstand etwa enthaltene Stärke verkleistert wird.

Handelsbenzin ist ein Benzin von verschieden hohen Siedegrenzen. Es soll keinen zu hohen Gehalt weder an niedrigsiedenden noch an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen haben; es dient hauptsächlich zur Fleckenentfernung.

Waschbenzin findet hauptsächlich Verwendung in chemischen Wäschereien. Die Siedegrenzen sollen zwischen 110 und 150° C liegen und möglichst keine über 150° siedende Kohlenwasserstoffe enthalten.

Lackbenzin oder Terpentinölersatz findet Verwendung in der Lackfabrikation sowie zur Herstellung von Bohnerwachs, Schuhkreme usw. Der Siedebeginn soll möglichst nicht unter 150° liegen und keine über 180° siedenden Kohlenwasserstoffe enthalten, die Hauptmenge soll zwischen 155—165° C übergehen. Vom Terpentinöl unterscheidet sich das Lackbenzin besonders dadurch, daß ihm die Verharzungsfähigkeit des Terpentinöls völlig fehlt.

Mit der Aufzählung dieser verschiedenen Benzine und ihrer Verwendungsmöglichkeiten ist dieses Thema noch nicht erschöpft. Für viele Spezialzwecke werden noch besondere Fraktionen hergestellt, z. B. Petroläther für medizinische Zwecke, Normalbenzin für analytische Zwecke, Gasolin mit sehr engen Siedegrenzen als Ersatz für Äthyläther in der Analyse, Grubenlampenbenzine usw.

Über die Lagerung der Benzine sind vielfach Vorschriften der Ortsbehörden zum Zweck der Feuersicherheit erlassen worden. Die wichtigsten derselben betreffen die Lagerung des Benzin, sowie aller Zuleitungen und Ableitungen für dasselbe unter Schutzgas nach verschiedenen Systemen.

Gefährlich ist die Entzündung von Benzin durch elektrische Erregung, die durch Zupumpen und Abpumpen in den Leitungen der Vorratsbehälter, beim Waschen von Wolle in Benzin usw. entstehen und gefährliche Brände hervorrufen kann. Zur Beseitigung dieser Gefahr werden die entsprechenden Behälter am besten mit der Erde in leitende Verbindung gebracht, d. h. geerdet. Verhindern oder verringern kann man die elektrische Erregung auch durch Zusatz von Magnesiummoleat zum Benzin.

Leuchttöle oder Petroleum zerfallen in die gewöhnlichen Petroleumsorten, in besonders sorgfältig gereinigte Petrole mit Phantasienamen, wie Kaiseröl, Kronenöl, Salonöl, Diamantöl usw. und schließlich in die Schwerleuchttöle, auch Pyronaphtha oder Colzaöl genannt. Letzteres brennt auf den gewöhnlichen Petroleumlampen nicht und findet Verwendung zu besonderen Zwecken, z. B. als Laternenöl oder Leuchtturmöl mit besonders konstruierten Brennern.

Gefordert werden für das zum Brennen in Petroleumlampen bestimmte Leuchttöl Siedegrenzen von $150-300^\circ\text{ C}$, eventuell $150-275^\circ$, jedenfalls soll nicht mehr als 5 % unterhalb 150° und nicht mehr als 5 % oberhalb 300° übergehen. Das spezifische Gewicht schwankt je nach der Provenienz des Erdöles, aus dem es hergestellt ist, zwischen 0,790 und 0,830. Die spezifische Zähigkeit soll $1,5-2,0$ bei 20° C betragen, um ein gutes und gleichmäßiges Aufsteigen im Docht der Lampe zu gewährleisten. Der Flammpunkt (Abeltest oder Test) soll nicht unter $+21^\circ\text{ C}$ liegen, d. h. das Petroleum darf erst bei dieser Temperatur entflammen;

gewöhnlich liegt der Test zwischen 28 und 30° C. Petroleum soll ein gut raffiniertes, möglichst weißes Produkt darstellen, ohne Ruß- und Rauchentwicklung brennen und keine Schwefelverbindungen enthalten. Enthält ein Petroleum größere Mengen Karbüre, das sind aromatische und ungesättigte Kohlenwassertoffe, so brennt das Petroleum mit stark rötlicher Flamme und weniger hell als Petroleum, das frei von Karbüren ist.

Gutes Petroleum gibt eine Lichtstärke mit 14 Lin. Rundbrenner von 10—13 Hefnerkerzen (H. K.) und verbraucht pro Kerzenstunde 3—4 Gramm Petroleum; bei karbürhaltigem Petroleum verringert sich die Lichtstärke unter Umständen bis auf die Hälfte.

Entfernen lassen sich die Karbüre und Schwefelverbindungen nach dem sogenannten Edeleanuverfahren, d. h. durch Extraktion des Petroleums mit flüssiger, schwefeliger Säure.

Die Verkohlung der Dochte während des Brennens kann zweierlei Ursachen haben. Entweder sind es Verbrennungsprodukte der Cellulose des Dochtes oder Oxydations- und Polymerisationsprodukte des Petroleums. Die Verwendung des Petroleums als Petroleumglühlicht durch Vergasen desselben hat sich nicht einbürgern können, besonders da sich beim Vergasen des Petroleums koksartige Rückstände bilden, die die feinen Düsen und Röhren für die Zufuhr der Petroleumgase verstopfen und zu fortwährenden Störungen Veranlassung geben. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Verwendung des Petroleums zu Leuchtzwecken durch Gas und elektrisches Licht immer mehr zurückgedrängt wird.

Gasöl. Zur Verwendung als Leuchtöl ist Gasöl nicht geeignet, da die Siedegrenzen sowie die Viskosität desselben zu hoch sind und ein gleichmäßiges Brennen auf den gewöhnlichen Petroleumlampen dadurch ausgeschlossen ist. Als Schmieröl ist das Gasöl zu dünnflüssig, da es keinen Körper, d. h. keinerlei Schmierfähigkeit hat.

Seine hauptsächliche Verwendung findet das Gasöl zur Erzeugung von Ölgas und zum Karburieren von Wassergas sowie als Treiböl für Verbrennungsmotore, vereinzelt auch zur Herstellung von Wagenfetten und wasserlöslichen Ölen, sogenannter Bohröle. Die Eigenschaften des Gasöles sind im Durchschnitt folgende: spez. Gewicht bei 15° C 0,850

bis 0,870, Viskosität bei 20° 2 bis 2,5 Englergrade, Flamm-punkt 60—90° C, Siedegrenzen 200—300°, Stockpunkt —5 bis —20°, Heizwert 10 000 bis 10 800 kcal.

Bei der Karburierung von Wassergas mit Gasöl kommt die Heißkarburierung in Frage, d. h. das Gasöl wird durch pyogene Zersetzung vergast und das so entstandene Ölgas dem Wassergas zugemischt, im Gegensatz zur kalten Karburierung, bei welcher dem anzureichernden Gas Benzol oder Benzingase zugesetzt werden.

Bei der Verarbeitung der Gasöle auf Ölgas werden aus 100 kg Gasöl durchschnittlich erzielt: 44 bis 55 cbm Ölgas von zirka 5000 kcal pro cbm, 27 bis 45 kg Ölgasteer, 1,5 bis 3 kg Koks.

Das so erzeugte Ölgas findet außer zur Karburierung armer Gase Verwendung als Beleuchtungsmittel in den Eisenbahnwagen. Die Erzeugung des Ölgases findet in Retorten oder Generatoren statt, die mit Scruber oder Reiniger verbunden sind, zwecks Entfernung von mitgerissenem Teer, Abscheidung von Schwefelverbindungen usw.

Die Verwendung des Gasöls als Treiböl erfolgt in der gleichen Weise wie die eingangs beschriebene Verwendung des Erdöls als Treiböl. In mancher Hinsicht ist es zu diesem Zweck dem Erdöl vorzuziehen, da es als Destillat des Erdöls asphaltfrei ist. Paraffinfreiheit oder möglichst geringer Gehalt an Paraffin ist erwünscht, um ein Verstopfen der Leitungsrohre in der kälteren Jahreszeit zu verhüten.

Schmieröle. Hierzu gehören die Spindelöle, Maschinenöle und Zylinderöle.

Über die Theorie der Maschinenschmierung sind eingehende Untersuchungen angestellt und in zahlreichen Abhandlungen niedergelegt worden, während hier mehr der praktische Teil behandelt werden soll.

Jedes Schmiermittel soll zwischen zwei sich aneinander reibenden Flächen eine zusammenhängende Schicht bilden, die die trockene Reibung der beiden Flächen durch die bedeutend kleinere innere Reibung des Schmiermittels ersetzen soll und durch die hierdurch verringerte Abnutzung der Reibfläche zur Erhaltung derselben beitragen soll.

Ausschlaggebend ist für die Schmierfähigkeit die Besetzung der zu schmierenden Fläche, die Größe des Rand-

winkels sowie die Kapillarität des Schmiermittels. Zum Zweck der Feststellung dieser Eigenschaften sind die verschiedenartigsten, teilweise sehr komplizierten Ölprüfmaschinen konstruiert worden, die aber zur allgemeinen Prüfung deshalb noch keine oder nur geringe Verwendung finden, weil eine einheitliche, einfache Konstruktion noch nicht anerkannt ist und gleiche Öle auf verschiedenen Prüfungsgeräten ganz verschiedene Resultate ergeben.

Während man früher zur Schmierung der Maschinen ausschließlich tierische und pflanzliche Öle und Fette verwandte, wie dies aus bestimmten Gründen heute noch teilweise in der Textilindustrie der Fall ist, werden jetzt im allgemeinen hauptsächlich Mineralöle gebraucht, nachdem man gelernt hat, die schädlichen Bestandteile des Erdöles durch gute Destillation und Raffination zu entfernen.

Im Vergleich zu den fetten Ölen sind die Mineralöle wesentlich beständiger. Immerhin wird durch den Schmiervorgang jedes Mineralöl mehr oder weniger verunreinigt und unterliegt chemischen und physikalischen Veränderungen, besonders bei der heute weit verbreiteten Ringschmierung oder Dauerschmierung, in denen das Öl mitunter bis zu 6 Monaten verbleibt, bevor es durch neues ersetzt wird. Es bilden sich dann neben mechanischen Verunreinigungen organische Säuren, welche wiederum geringe Mengen des geschmierten Metalles auflösen. Ferner bilden sich durch Hinzukommen von Wasserspuren schlammartige Emulsionen, weiterhin Abscheidungen pechartiger und koksartiger Rückstände, letztere besonders an den Zylindern und Schieberkästen der Dampfmaschinen, Oxydationen usw. Diese Umwandlungen können je nach dem Schmiervorgang, der dabei herrschenden Temperatur und anderen Bedingungen verschiedener Art sein und sind noch nicht restlos aufgeklärt.

Die in der Praxis verwendeten Schmiervorrichtungen haben mannigfache Konstruktion, vom einfachen Tropföler, der Schmierbüchse und der Dochtenschmierung bis zur Dauerschmiervorrichtung und sind häufig zwangsläufig eingerichtet.

Die Zahl der im Handel befindlichen Schmieröle ist Legion, teilweise kommen sie unter allen möglichen Phan-

tasienamen in den Handel. Die hauptsächlichsten Sorten des Handels sind folgende:

Spindelöle: spez. Gewicht bei 15° C 0,870 bis 0,900, Flammpunkt 145 bis 180° C, Stockpunkt $+5^{\circ}$ bis -25° , Viskosität bei 20° , 3 bis 10 Englergrade, Farbe weiß, hellgelb bis braungelb. Hauptverwendung als Spindelöl und Ringschmieröl in der Weberei und Spinnerei, als Transformatoren- oder Schalteröl, Eismaschinenoöl sowie zur Herstellung von konsistenten Fetten, wasserlöslichen Ölen, Textilölen, Formenölen, Fußbodenölen usw.

Mittelschwere Maschinenöle oder Lagerschmieröle: spez. Gewicht bei 15° C 0,890 bis 0,920, Flammpunkt 160 bis 200° , Viskosität bei 20° 8 bis 20 Englergrade, bei 50° 3 bis 5 Englergrade, Stockpunkt $+5^{\circ}$ bis -15° C, Farbe hellgelb bis rotgelb. Hauptsächlichste Verwendung als Luftkompressorenöle, Lageröle für kaltgehende Maschinenteile, Dampfturbinenöle, Stellwerksöle usw.

Schwere Maschinenöle oder Lagerschmieröle: spez. Gewicht bei 15° C 0,900 bis 0,950, Flammpunkt 170 bis 220° C, Stockpunkt $+5^{\circ}$ bis -15° , Viskosität bei 50° : 6 bis 15 Englergrade, Farbe hellgelb bis orangegelb bis dunkelrot. Hauptsächlichste Verwendung als Lageröl für kaltgehende Maschinenteile sowie für Dynamomaschinen, Gasmotore, Dieselmotorenzylinder und -Lager, Automobile, Automobilzylinder und Getriebe, hydraulische Pressen usw.

Naßdampfzylinderöle sind teils Destillate, teils Rückstandsöle. Spez. Gewicht bei 15° C 0,890 bis 0,950, Flammpunkt 250 bis 280° , Stockpunkt gewöhnlich über 0 bis $+20^{\circ}$ Viskosität bei 100° 3 bis 5 Englergrade. Verwendung finden sie hauptsächlich zur Zylinderschmierung der Dampfmaschinen bei Dampftemperaturen von 170 bis 280° .

Heißdampfzylinderöle sind ebenfalls teils Destillate, teils Rückstandöle; spez. Gewicht bei 15° C 0,900 bis 0,950, Flammpunkt 280 bis 330° C, Stockpunkt über 0 bis $+20^{\circ}$, Viskosität bei 100° 4 bis 7 Englergrade. Verwendung finden sie hauptsächlich zur Zylinderschmierung der Dampfmaschinen, die mit überhitztem Dampf arbeiten, für Dampftemperaturen von 280 bis 330° .

Daneben werden als Achsenöle für die Eisenbahnen, als Lageröle und für untergeordnete Schmierzwecke dunkle

Öle, Destillate und Rückstandöle gebraucht, deren Eigenschaften durch Mischen mit sogenanntem Stellöl für die verschiedenen Verwendungszwecke eingestellt werden.

Compoundierte Öle sind Mischungen von Mineralölen mit pflanzlichem oder tierischen Fett oder Öl für Spezialzwecke.

Die Hauptforderungen, die an alle Öle gestellt werden, sind absolutes Freisein von Wasser und von mechanischen Verunreinigungen sowie Abwesenheit freier Säure, Lauge, Asche und Raffinationsseifen.

Als Spezialforderung werden an die einzelnen Öle noch folgende gestellt:

Für Spindelöle darf der Säuregehalt höchstens 0,01%, berechnet als SO_3 , betragen, bei Transformatoren- und Schalterölen darf nach 70stündigem Durchleiten von Sauerstoff bei 120°C die Teerzahl 0,5 nicht überschreiten. Ferner verlangt man von diesen letzteren Ölen eine große Isolierfähigkeit und eine Durchschlagsfestigkeit bis zu 40 000 Volt.

Bei den mittelschweren und schweren Maschinenölen darf der Säuregehalt ebenfalls 0,01% nicht übersteigen, berechnet als SO_3 . Die in diese Klasse fallenden Turbinenöle dürfen in keiner Weise mit Wasser emulgieren. Für Autoöle verlangt man möglichste Freiheit von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, da sonst im Zylinder eine unvollständige Verbrennung des Öles stattfindet und dadurch Ruß- und Rauchentwicklung auftritt.

Bei Naßdampf- und Heißdampfzylinderölen darf die Säurezahl 0,03%, berechnet als SO_3 , nicht übersteigen, der Gehalt an Hartasphalt darf 0,3%, der Gehalt an Weichasphalt 1,5% nicht übersteigen. Der Verdampfungsverlust der Zylinderöle bei zweistündigem Erhitzen auf 200°C darf maximal 0,2 bis 0,3% betragen.

In neuerer Zeit verwendet man zur Schmierung der Zylinder an Dampfmaschinen Emulsionen aus Zylinderöl und bis zu 50% Wasser, die sich durch eine geeignete Verarbeitungsweise so innig miteinander verbinden, daß Wassertröpfchen mit dem bloßen Auge nicht zu erkennen sind.

Außer diesen obengenannten Hauptforderungen stellen einzelne Behörden und Großverbraucher noch spezielle An-

forderungen an die bei ihnen zur Verwendung kommenden Öle je nach dem besonderen Verwendungszweck.

Als ein Rückstandsprodukt der Erdöldestillation ist hier noch zu erwähnen der

Erdölkoks, der infolge seines geringen Aschengehaltes (im Durchschnitt nur 0,5 bis 1 %) ein geschätztes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Elektrodenkohle bildet. Während man den Erdölkoks früher als reinen Kohlenstoff betrachtete, hat man in neuerer Zeit festgestellt, daß es sich um sehr hochmolekulare Kohlenwasserstoffe handelt, deren Leitfähigkeit um so größer ist, je höher der Gehalt an Kohlenstoff ist. Über Erdölpech wird später bei künstlichem Asphalt berichtet werden.

Chemische und physikalische Untersuchungsmethoden des Erdöls und seiner Produkte.

Sie sollen im Rahmen dieses Buches nur kurz behandelt werden.

Der Wassergehalt der Erdöle spielt beim Kauf derselben eine große Rolle. Zur Bestimmung desselben mischt man in einem Kolben 100 Gramm Erdöl mit 50 Gramm Benzol, Xylol oder Benzin von 80—120° Siedegrenzen und destilliert solange, als noch Wasser übergeht. Das Destillat fängt man in einem unten verengten schmalen Zylinder auf, der in Zehntel ccm eingeteilt ist. Aus der abgelesenen Menge des sich vom Destillat scharf scheidenden Wassers ermittelt man direkt den %-Gehalt des Erdöls an Wasser. Auch Zentrifugieren einer bestimmten Menge Erdöl in einem der eben genannten Verdünnungsmittel führt zum Ziel.

Die Bestimmung der Bohrschlammengen erfolgt durch Lösen einer gewogenen Menge Erdöl in Chloroform und Filtrieren der Lösung durch ein gewogenes Filter. Nach dem Trocknen des Filters im Trockenschrank bei 110° und nach Abzug des Filtergewichtes hat man den Gehalt an Schmutz in der gewogenen Menge Erdöl. Die Ausrechnung erfolgt auch hier wie allgemein auf Prozentgehalt.

Der Heizwert wird ermittelt durch Verbrennung im Kalorimeter oder aus der Elementaranalyse nach der früher schon angegebenen Dulong'schen Formel.

Die Verdampfungswärme wird berechnet durch den von S y n i e w s k y konstruierten Apparat oder nach dem Gräfeschen Verfahren.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme bedient man sich der kalorimetrischen Bombe.

Das spezifische Gewicht des Erdöls und seiner Produkte wird mittels Thermo-Araeometer, Pyknometer oder mittels Mohrscher Wage, bei ganz geringen Mengen auch nach der Alkohol-Schwimmethode bestimmt. Das spezifische Gewicht wird gewöhnlich angegeben bei 15° , mitunter auch bei 20° C.

Bei höheren oder niederen Temperaturen während der Bestimmung des spez. Gew. muß der Ausdehnungskoeffizient in Anrechnung gebracht werden, und zwar zählt man bei höherer Temperatur das Produkt aus der Anzahl Temperaturgrade über 15° und dem Ausdehnungskoeffizienten zu dem festgestellten spezifischen Gewicht hinzu, bei Temperaturen unter 15° C zieht man das auf gleiche Weise gewonnene Produkt von dem festgestellten spezifischen Gewicht ab.

Der Flammpunkt wird bestimmt im offenen oder geschlossenen Tiegel, dem Pensky-Martens-Apparat oder dem Abel-Apparat. Letzterer kommt ausschließlich in Anwendung für die Flammpunktbestimmung von Benzin und Petroleum. Der Flammpunkt ist derjenige Temperaturgrad, bei dem das langsam über einer Gasflamme im Tiegel oder Apparat erhitzte Öl, bzw. die dabei entwickelten Öldämpfe, bei der Annäherung einer Zündflamme sich mit schwacher Explosion unter Aufleuchten entzünden. Der Unterschied zwischen dem Flammpunkt im offenen und geschlossenen Tiegel beträgt 10 bis 40° , d. h. um so viel liegt der Flammpunkt im geschlossenen Apparat niedriger, da hier ein Entweichen der sich bildenden Öldämpfe unmöglich ist.

Der Brennpunkt ist derjenige Temperaturgrad, bei dem nach weiterem Erhitzen über den Flammpunkt hinaus die entwickelten Öldämpfe bei Annäherung einer Zündflamme ruhig und gleichmäßig einige Sekunden hindurch brennen. Die Differenz zwischen Flammpunkt und Brennpunkt beträgt im Mittel 30 bis 40° .

Der Stockpunkt eines Öles gibt den Temperaturgrad an, bei dem eine gemessene kleine Menge Öl im Reagensrohr bei Abkühlen in Wasser, Eis oder einer Kältemischung

nicht mehr flüssig ist. Man beobachtet nach jedem Grad der Temperaturabnahme durch kurzes Herausnehmen des Reagensrohres aus dem Kühlmittel nach schwachem Neigen des Rohres, ob das Öl noch fließt. Der Temperaturgrad, bei dem dies nicht mehr der Fall ist, wird als Stockpunkt bezeichnet.

Fraktionierte Destillation. Will man ein Erdöl, und zwar etwa 2 kg, im Glaskolben auf die Menge der darin enthaltenen Produkte untersuchen, so destilliert man zunächst vorsichtig das Benzin ab und unterstützt alsdann die weitere Destillation durch Einleiten von Wasserdampf, der vor seinem Eintritt in das zu destillierende Erdöl gut überhitzt und dadurch frei von Kondenswasser wird. Innerhalb gewisser Temperaturgrenzen werden die einzelnen Fraktionen für sich getrennt aufgefangen, nach der Entfernung des Kondenswassers und etwaiger Trocknung gewogen und auf Prozentgehalt des Erdöls berechnet.

Zur Bestimmung des Hartasphaltes löst man eine gewogene Menge, etwa 5 Gramm, des zu untersuchenden Erdöls in dem 40fachen Volumen Normalbenzin (spez. Gewicht bei 15° C 0,690—0,700, Siedegrenzen 65—95 $^{\circ}$ C) auf, lässt sie 12 Stunden an einem dunklen Ort stehen und filtriert den ausgeschiedenen Hartasphalt ab. Dieser wird auf dem Filter mit Normalbenzin so lange gewaschen, bis das Filtrat klar abläuft. Der Asphalt auf dem Filter wird in warmem Benzol gelöst und die Lösung in einer tarierten Nickelschale aufgefangen. Nach Verdampfen des Benzols auf dem Wasserbad oder im elektrischen Lichtbad und nach Trocknen des Schaleninhalts bei 110° im Trockenschrank während 15 Minuten lässt man ihn im Exsiccator abkühlen, wägt und berechnet den Prozentgehalt des Öles an Hartasphalt.

Zur Bestimmung des Weichasphaltes löst man 5 Gramm des zu untersuchenden Öles in 140 ccm Äther und gibt tropfenweise, am besten aus einem Scheidetrichter, 70 ccm 99prozentigen Alkohol zu und lässt 5 Stunden im Dunkeln stehen. Danach wird der abgeschiedene Weichasphalt in einem Goochtiegel abgesaugt, mit Ätheralkohol von gleichem Mischungsverhältnis gewaschen und der Weichasphalt im warmen Benzol gelöst. Die weitere Behandlung der Benzollösung erfolgt in gleicher Weise wie beim Hartasphalt.

Der Paraffingehalt wird auf folgende Weise bestimmt: 50 Gramm des zu untersuchenden Öles werden vorsichtig bis auf 150° C erhitzt, um niedrig siedende Anteile zu entfernen. Von dem Öl werden 5—10 Gramm in 20 Gramm Äthyläther gelöst und die Lösung in einer Kältemischung auf -20° C abgekühlt. Dann läßt man allmählich ebenso tief gekühlten 99prozentigen Alkohol tropfenweise zulaufen, wobei man darauf achten muß, daß die Temperatur nicht über -20° steigt. Scheiden sich hierbei ölige Teile ab, so versetzt man alles nochmals und unter gleichen Bedingungen mit 10 Gramm Äther und 10 Gramm Alkohol. Die ausgeschiedenen Paraffinflocken werden durch ein Filter, dessen Trichter sich ebenfalls in einer Kältemischung befindet, abfiltriert, am besten unter Absaugen mit einer Wasserstrahlluftpumpe, danach wäscht man mit Ätheralkoholgemisch von -20° nach, bis einige Tropfen des Filtrates beim Verdampfen keinen festen Rückstand ergeben. Das Paraffin auf dem Filter wird in warmem Benzin gelöst und die Benzinslösung in gleicher Weise weiterbehandelt wie die Benzollösungen bei der Asphaltbestimmung. Die getrennt aufgefangene Waschflüssigkeit wird nochmals unter gleichen Bedingungen auf Paraffin untersucht.

Die Fraktionierung des Benzins bzw. die Bestimmung der Siedegrenzen erfolgt in einem von Engle r konstruierten Glaskoiben mit anschließendem Wasserkühler von bestimmten Abmessungen, und zwar für gewöhnlich mit 100 ccm des zu untersuchenden Benzins. Die Quecksilberkugel des Thermometers muß sich genau im Dampf der übergehenden Kohlenwasserstoffe befinden, und zwar mit der Oberkante des Quecksilbergefäßes 5 mm unter der Unterkante des Abzugrohres. Anfangs sollen 2 ccm pro Minute überdestillieren, später 3 ccm, zum Schluß wieder 2 ccm. Der Temperaturgrad, bei dem der erste Tropfen Destillat am Ende des Kühlers in einen graduierten Meßzylinder abtropft, wird als Siedebeginn bezeichnet. Von da an werden von 10 zu 10° die Anzahl der überdestillierten ccm Benzin festgestellt, bis etwa 98 Vol.% übergegangen sind. Bei sehr niedrig siedenden Benzinen füllt man den Kühler statt mit Wasser mit Eis und stellt auch den Meßzylinder zum Auffangen des Destillates in Eis, um zu große Verluste durch Vergasen zu vermeiden.

Aromatische Kohlenwasserstoffe im Benzin werden qualitativ nachgewiesen durch ein kleines Stückchen Asphalt, das wohl in aromatischen Kohlenwasserstoffen, nicht aber in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit brauner Farbe löslich ist oder durch Drakorubinpapier, das durch aromatische Kohlenwasserstoffe rot gefärbt wird, nicht aber durch aliphatische Kohlenwasserstoffe. Terpentinöl oder Kienölzusatz zum Benzin wird nachgewiesen durch die Brom- oder Jodzahl. Der Raffinationsgrad des Benzines wird festgestellt durch Schütteln mit Schwefelsäure von 85% Monohydrat, die bei gut raffiniertem Benzin nicht gebräunt werden darf.

Leuchtöl oder Petroleum wird der fraktionierten Destillation unterworfen, um festzustellen, ob nicht zu viel niedrigsiedende oder hochsiedende Kohlenwasserstoffe darin enthalten sind. Der Flammpunkt wird im geschlossenen Apparat, dem Abel-Apparat, bestimmt, er muß für Deutschland bei 760 mm Barometerstand mindestens +21° C betragen. Der Stockpunkt spielt keine Rolle. Dagegen wird sehr auf die Farbe des Petroleums gesehen, welche absolut rein weiß sein soll. Sie wird bestimmt im kalorimetrischen Apparat. Als Vergleich dienen bei gleicher Schichtstärke Normalfarbtypen. Die Leuchtkraft wird festgestellt im Photometer. Zur Speisung der Vergleichsflamme benutzt man ein eng fraktioniertes, gut raffiniertes Mittelbenzin. Form und Abmessungen der Versuchslampe sind genau bestimmt. Der Ölverbrauch wird während der Versuchsdauer festgestellt, damit neben der gefundenen Lichtstärke auch der stündliche Verbrauch an Öl ermittelt werden kann. Zur Bestimmung der Viskosität dient das Ubbelohde'sche Petroleum-Viskosimeter. Die Viskosität gibt den Anhaltpunkt für gleichmäßiges Aufsteigen im Docht. Der Aschegehalt des Leuchtoles, der von ungenügender Auswaschung desselben nach der Raffination und dadurch bedingte Anwesenheit von Raffinationseifen und Natriumsulfat herrühren kann, wird dadurch ermittelt, daß man von 50 ccm Petroleum 40 ccm abdestilliert und die restlichen 10 ccm im Platintiegel vorsichtig verbrennt, ausglüht und wägt. Der Säuregehalt wird bestimmt durch Titrieren einer Mischung von 25 ccm Petroleum mit 25 ccm Ätheralkoholmischung aus gleichen Teilen mit alkoholischer Natronlauge.

Den Raffinationsgrad stellt man fest durch Schütteln von 200 ccm Petroleum mit 20 ccm zweiprozentiger Natronlauge im Scheidetrichter. Nach Abziehen der abgesetzten Lauge wird das Petroleum mit Phenolphthalein rot gefärbt, mit Salzsäure neutralisiert; sind Petroleumsäuren zugegen, so entsteht eine Trübung. Den Gehalt an Karbüren erkennt man durch Schütteln gleicher Raumteile Petroleum und Schwefelsäure mit 20 % Anhydridgehalt im geschlossenen Meßzylinder. Die Zunahme der Raumteile der Schwefelsäure zeigt den Gehalt an Karbüren an.

Gasöl. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Flammepunktes, des Stockpunktes, der Viskosität usw. erfolgt in gleicher Weise wie beim Leuchttöl, ebenso die fraktionierte Destillation. Das Gasöl soll in der Hauptsache von 200—300° C überdestillieren, je enger die Siedegrenzen, desto höher ist der Vergasungswert. Wichtig ist der Heizwert, der mit dem Kalorimeter bestimmt wird und nicht unter 9500 kcal betragen soll. Der Schwefelgehalt, über dessen zulässige Höhe man noch immer streitet, wird nach der Schmelzmethode bestimmt, indem man 1 Gramm Öl mit 4 Gramm Natriumkarbonat und 4 Gramm Kaliumnitrat bedeckt, das Gemisch schmilzt und in der erkalteten Schmelze die gebildete Schwefelsäure auf bekannte Weise feststellt. Zur Bestimmung des Kreosotgehaltes, der hauptsächlich bei Gasölen aus Braunkohlenteerölen in Frage kommt, schüttelt man gleiche Raumteile Gasöl und dreißiggrädige Natronlauge und erkennt aus der Zunahme der Lauge den Gehalt an Kreosot. Es ist hier noch zu bemerken, daß man im Handel unter mineralischem Gasöl stets das Gasöldestillat aus Erdöl versteht.

Bei Schmierölen prüft man auf Farbe, Gehalt an Wasser und mechanischen Verunreinigungen, spezifisches Gewicht, Viskosität, Flammepunkt, Brennpunkt, Stockpunkt, Asphalt, Säure, Alkali, Salze usw. nach vorbeschriebenen Methoden.

Zur Bestimmung der Viskosität benutzt man in Deutschland das Englersche Viskosimeter, verbessert durch Ubbelohde, und vergleicht bei einer bestimmten Temperatur (20° für Spindelöl, 50° für Maschinenöl und 100° für Zylinderöl) die Auslaufszeit einer gemessenen Menge Öl mit der ein für allemal bestimmten Auslaufzeit einer gleichgroßen Menge Wasser. In anderen Ländern benutzt man das Saybolt- oder

Redwood-Viskosimeter, die auf gleichen Grundsätzen beruhen.

Ein Zusatz an Harzöl zu Schmieröl wird festgestellt durch Ausschütteln mit 70 % Alkohol, in dem das Harzöl löslich ist, ferner durch die höhere Jodzahl, die bei reinen Mineralölen 4—6, bei Harzölen 43—48 beträgt. Zusatz an Teerölen erkennt man leicht an dem charakteristischen Geruch derselben, auch in kleinen Mengen, weiterhin durch die Diazobenzolreaktion. Zusätze an Fettölen bei kompondierten Ölen werden qualitativ nachgewiesen durch Erhitzen der Mischung mit einem erbsengroßen Stück Natriumhydrat, wodurch nach dem Erkalten Gelatinierung eintritt. Quantitativ wird der Gehalt an Fettöl in der Praxis durch die Verseifungszahl festgestellt.

Als weitere Bestimmungen kommen für Spezialfälle in Frage die Formolitzahl, Mauménézahl, Verteerungszahl, Kokszahl, der Trübungspunkt usw.

Die Untersuchung der Paraffine erstreckt sich auf den Erstarrungspunkt, wofür verschiedene Methoden im Gebrauch sind, z. B. die Shukoff'sche und Kibling'sche Methode, ferner auf die Farbe durch Vergleich derselben mit Normalproben und auf den Vergilbungsgrad, der ermittelt wird, indem man das zu prüfende Paraffin in Tafelform 20 bis 30 Stunden dem Tageslicht aussetzt. Weiterhin prüft man auf Geruch, Säure, Gesamtgehalt an Paraffin und Schwefel.

Aus verschiedenen Kriterien kann man die Herkunft der Erdöle und ihrer Produkte annähernd feststellen z. B. aus dem spezifischen Gewicht, Brechungsindex, Löslichkeitsindex, Paraffingehalt, Asphaltgehalt, der Formolitzahl usw.; doch gehört hiezu eine sehr eingehende Kenntnis der verschiedenen Erdöle und ihrer Fundorte.

Erdgas, Erdwachs, natürliche und künstliche Asphalte.

Als Erdgas bezeichnet man die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, die sich in allen Erdölgebieten finden, aber auch unabhängig von diesen in großer Menge vorkommen können. Sie bestehen in der Hauptsache aus Methan und enthalten einige höhere Glieder der Methanreihe, ferner in geringer Menge Kohlenoxyd, Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase wie Helium, Neon und Argon. Je nach dem

Fundort wechselt auch die Zusammensetzung der Erdgase. Läßt sich ein Erdgas oder Teile desselben durch hohen Druck nicht verflüssigen, so spricht man von trockenen Gasen, lassen sich dagegen Teile derselben, soweit sie höhere Homologe des Methans enthalten, verflüssigen, so spricht man von nassen Gasen. Die Entstehungsweise der Erdgase ist die gleiche wie die der Erdöle.

Die erste Erwähnung brennender Erdgasquellen in Amerika findet sich im 18. Jahrhundert. Auf die Ausnutzung derselben zu Beleuchtungszwecken kam man aber erst etwa 1870; 1890 entsprach die benutzte Menge Erdgas schon etwa 10 Millionen Tonnen Kohle und ist seitdem nicht nur in Amerika, sondern in allen Erdöl und -Gas produzierenden Ländern im Wachsen begriffen.

In Europa befinden sich ungeheure Erdgasquellen besonders in Ungarn, deren Ausnutzung zu Beleuchtungszwecken und zur Heizung industrieller Anlagen in größerem Maßstab durch die deutsche Bank zusammen mit dem ehemaligen Königreich Ungarn in die Wege geleitet wurde. Nach dem Kriege begann die ungarische Regierung mit dem Weiterausbau ohne Hilfe der deutschen Bank; genauere Nachrichten über erzielte Resultate sind bisher nicht bekannt geworden.

In Deutschland wurde einige Jahre vor dem Krieg eine bedeutende Erdgasquelle in Neuengamme bei Hamburg in ca. 250 m Tiefe erbohrt, die einige Jahre hindurch Hamburg und Umgebung mit Heizgas versorgte, das dem Steinkohlengas beigemischt wurde. Nachdem die erste Quelle versiegte war, wurde vor kurzer Zeit mit Neubohrungen nach Erdgas begonnen, aber nur mit teilweisem Erfolg.

Das anfangs nur zur Beleuchtung benutzte Erdgas fand später größere Verwendung zu Heizzwecken, besonders für industrielle Anlagen, und wurde zu dem Zweck durch große Rohrleitungen den Verbrauchsstellen zugeführt. Heute sind in den Erdgas in größeren Mengen produzierenden Ländern große Anlagen zur Weiterleitung der Erdgase über die verschiedenen Gebiete gebaut worden.

Nachdem man den schon erwähnten Unterschied zwischen trockenem Erdgas (83—99 % Methan und kleinen Mengen Äthan) und den nassen Gasen, die neben Propan und Butan auch noch Kohlenwasserstoffe enthalten,

die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur kondensieren, erkannt hatte, ging man zur Gewinnung von Gasolin aus Erdgas über und erzeugt heute, besonders in Amerika, ungeheure Mengen Gasolin auf diese Weise.

Die Verdichtung der Erdgase zu diesem Zweck erfolgt durch Kompressoren unter hohem Druck und gleichzeitiger Anwendung von Kälte. Trockene Erdgase haben einen Heizwert von 6000—6500 kcal und ein spezifisches Gewicht von 0,6—0,65, feuchte Gase haben einen Heizwert von 10—12 000 kcal und ein spezifisches Gewicht von 0,8—0,9. Das komprimierte Gasolin wird in Stahlflaschen transportiert, in denen sich das verflüssigte Gasolin unter einem Druck von 25—30 Atm. und mehr befindet. Der Heizwert eines solchen Gasolins beträgt 13—14 000 kcal. Die Untersuchung des Erdgases erfolgt nach den bekannten Methoden der Gasanalyse. Bevor diese Industrie in Schwung kam, wurde eine ungeheure Menge Erdgas verschwendet, Milliarden von cbm dieses wertvollen Produktes ließ man ungenutzt in die Luft entweichen.

Seit einigen Jahren ist man in Amerika damit beschäftigt, das im Erdgas mitunter vorhandene Helium durch Fraktionierung aus dem Erdgas abzuscheiden und es zur Füllung von Luftschiffen zu benutzen, wozu es sich wegen seines geringen spezifischen Gewichtes und seiner Unbrennbarkeit vorzüglich eignet. Es ist aber noch nicht gelungen, Gase auf diese Weise zu erhalten, die neben anderen Gasen mehr als 30 % Helium führen.

Erdwachs, auch Ozokerit genannt, besteht aus amorphem Paraffin und Erdölanteilen und ist im Gegensatz zu pflanzlichen und tierischen Wachsen nicht verseifbar.

Nach Zalozieki ist neben dem amorphen Paraffin schon kristallinisches Paraffin in dem Erdwachs enthalten, so daß man eigentlich nicht von einem amorphen Paraffin als solchem sprechen kann. Durch Destillation des Ozokerits erhält man kristallinisches Paraffin, und Zalozieky nimmt an, daß, wie auch beim Erdöl, die kristallisationshindernden kolloidalen Körper bei der Destillation eine Umsetzung erfahren. Er nimmt ferner an, daß die kristallinischen Paraffine normale Kohlenwasserstoffe, die kolloidalen dagegen Isoparaffine sind, die sich bei der Destillation in normale Kohlenwasserstoffe mit geringerer Kohlenstoffatomzahl spalten.

Nach der Engler-Höferschen Synthese nimmt man an, daß auch das Erdwachs seine Entstehung der Zersetzung animalischer Reste verdankt. Das Erdwachs ist von muscheligem Bruch bis zur marmorharten Beschaffenheit. In letzterer findet man es als Boryslawit oder Marmorwachs, während das weichere Erdwachs die Bezeichnung Kendebal führt. Die Farbe ist braun bis schwarz, das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0,850—0,970, der Schmelzpunkt zwischen 50 und 80°; er steigt vereinzelt bis zu 100°.

Das Erdwachs besteht gleich dem Erdöl aus gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen und enthält Sauerstoffverbindungen sowie harzartige Körper. Bei der fraktionierten Destillation liefert es neben geringen Mengen Benzin und Petroleum in der Hauptsache Paraffin. Die Löslichkeit des Erdwachses ist dieselbe wie in den bei Erdöl genannten Lösungsmitteln, d. h. es löst sich in Äther, Benzin, Benzol, Chloroform usw.

Bei der Bildung des Erdwachses sind folgende Möglichkeiten vorhanden: Es bildet sich aus Erdöl oder Erdöl bildet sich aus Erdwachs oder Erdöl und Erdwachs bilden sich gleichzeitig. Zahlreiche experimentelle Versuche haben keinen sicheren Anhalt für die eine oder andere Bildungsmöglichkeit gegeben. Wahrscheinlicher ist die Bildung von Erdöl aus Erdwachs, da sich Erdöl aus dem Erdwachs durch Destillation unter hohem Druck bei hoher Temperatur im Laboratorium darstellen läßt.

Das Erdwachs ist schon im Anfang des 19. Jahrhunderts bekannt gewesen. Die eigentliche Erdwachsindustrie begann in den siebziger Jahren besonders in Boryslaw und brachte anfangs viel Enttäuschungen, weil man es nicht richtig zu verarbeiten verstand. Weitere kleine Fundstellen sind in Rußland und Amerika. Es findet sich hauptsächlich im Untermiozän, aber auch im Menilitschiefer sowie im bituminösen Sandstein. Die Mächtigkeit der Lager ist außerordentlich wechselnd. Die Förderung geschah ursprünglich im Schachtbetrieb, später durch Stollenbau. Man unterscheidet je nach dem Grad der Härte und dem Schmelzpunkt verschiedene Arten wie Marmorwachs, Blasenwachs, Kendebal, Hartwachs usw.

Der Verarbeitung geht eine Sortierung von Hand mit darauffolgendem Schmelzen vorauf, was in offenen Kesseln

vorgenommen wird. Je nach dem Schmelzpunkt wird es in die verschiedenen Handelsmarken eingeteilt. Die eigentliche Verarbeitung des rohen Erdwachs auf Zeresin erfolgt durch Schmelzen, Behandlung mit Säure, Entfärbung durch Bleichmittel und Extraktion des Entfärbungsmittels von dem darin zurückgehaltenen Zeresin.

Mit dem Schmelzen bezweckt man in der Hauptsache die Entfernung mechanischer Verunreinigungen. Es erfolgt entweder über freiem Feuer oder mit Feuer und überhitztem Dampf, wobei in einer anschließenden Kondensation etwa vorhandene, niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Das geschmolzene Wachs wird dann filtriert, um die Unreinigkeiten zurückzuhalten. Es folgt eine Behandlung mit Schwefelsäure in Agitatoren wie bei der Schmierölraffination bei hoher Temperatur, etwa 120° C, wobei aber statt Luftrührung mechanische Rührwerke benutzt werden. Die Menge der erforderlichen Säure beträgt 20—40%; während des Säuren wird die Temperatur bis auf 150° C gesteigert. Der Raffinationsverlust beim Säuren beträgt bis zu 50%. Dem gesäuerten Erdwachs setzt man direkt das Entfärbungsmittel zu, röhrt mit diesem noch einige Stunden und filtriert durch eine heizbare Filterpresse.

Je mehr Säure zur Raffination verwendet wird, um so weniger Entfärbungsmittel ist erforderlich und umgekehrt. Das nunmehr erhaltene Zeresin ist von weißer bis hellgelber Farbe, hat einen Schmelzpunkt von 75—80° und wird mitunter durch Anilinfarben oder mit Curkuma gefärbt, „geschönt“. Verfälschungsmittel des Zeresin sind Kolophonium und Paraffin.

Verwendung findet das Zeresin zur Herstellung von Bohnerwachs, Schuhcreme, Kabelmasse, zur Wachstuchfabrikation, sowie in großer Masse zur Kerzenfabrikation.

Die Untersuchung des Zeresins erstreckt sich auf Verfälschungen bzw. Beimischung von Harz und Paraffin. Harz lässt sich durch die Löslichkeit in 70prozentigem Alkohol nachweisen, Paraffin durch die verschiedene Löslichkeit des Zeresins und Paraffins in Schwefelkohlenstoff sowie durch den Brechungsindex und die kritische Lösungstemperatur.

Natürlicher Asphalt oder Erdpech.

Nach Höfer wird der Naturasphalt eingeteilt in Hart-

asphalt, Weichasphalt oder Asphaltit und Asphaltgestein. Hartasphalt wird meist an der Erdoberfläche gewonnen, Weichasphalt tritt gangförmig in tieferen Schichten auf und das Asphaltgestein ist Kalk, Dolomit oder Sandstein, welcher mit Asphalt imprägniert ist. Das spezifische Gewicht von Hart- und Weichasphalt schwankt zwischen 1—1,5, sie sind braun bis braunschwarz, von mattem bis glänzendem Aussehen, während die Asphaltgesteine meist braune Farbe haben. Die Härte der Asphalte ist verschieden, ebenso der Erweichungspunkt; sie sind löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, während Alkohol, Azeton und Erdöldestillate nur geringe Mengen in Lösung bringen. Sie sind unangreifbar für Wasser und schlechte Leiter für Wärme und Elektrizität, worauf sich ihre verschiedene Verwendung in der Praxis gründet.

Der Asphaltgehalt des Asphaltgesteines schwankt in außerordentlich weiten Grenzen von 10—80 % und beträgt in der Hauptsache 10—15 %.

Bei der trockenen Destillation liefert der Asphalt in wechselnder Menge ähnliche Produkte wie das Erdöl. Verdient gemacht haben sich um die Untersuchung der Asphalte hauptsächlich Clifford Richardson, in neuerer Zeit besonders Marcusson, Ubbelohde und andere. Die hauptsächlich dabei festgestellten Kohlenwasserstoffe führen die Namen Petrolen, Malthen, Asphalten und Carben, die durch verschiedene Methoden isoliert worden sind.

Über die Entstehung der Asphalte liegen absolut sichere Angaben noch nicht vor. Man nimmt die Bildung aus Erdöl an durch Verdunsten der leichten Teile desselben mit nachfolgender Oxydation und Polymerisation, ferner eine Destillation des Erdöls mit Asphalt als Rückstand und die Bildung von Erdöl und Asphalt zu gleicher Zeit durch Einwirkung vulkanischer Gesteine auf Öle. Wahrscheinlich haben die Oxydation, Polymerisation und die Einwirkungen von Schwefelverbindungen bei der Bildung des Asphalten eine große Rolle gespielt. Der Gehalt an Schwefelverbindungen in den Asphalten unterliegt großen Schwankungen, und zwar von 2—12 %.

Wie das Erdöl, so ist auch der Asphalt schon Jahrhunderte v. Chr. bekannt gewesen und zu mancherlei Zwecken verwendet worden, z. B. als Mörtel bei Bauten,

zu Straßenbauten usw. Im Elsaß und in der Schweiz wurde der Asphalt schon im 18. Jahrhundert gefördert und verarbeitet, in Deutschland erst seit etwa Mitte des 19. Jahrhunderts, und zwar in Limmer bei Hannover, dessen Lager noch heute ausgebaut werden.

Asphaltlager finden sich wie das Erdöl in mehr oder weniger großer Ausdehnung über die ganze Welt verbreitet, und zwar in verschiedenen Formationen. Die Förderung auf Trinidad, dem größten Asphaltlager der Welt, aus dem ca. 40 ha großen Pechsee erfolgt im Tagebau, ebenso wie an anderen Lagerstätten, auf denen der Asphalt als Asphaltit zutage tritt. Die Asphaltgesteine werden bergmännisch im Schacht- und Stollenbau, mitunter auch im Steinbruchbetrieb gefördert.

Die Verarbeitung der Asphaltgesteine erfolgt zu Stampf-asphalt und zu Asphaltgoudron oder Asphaltmastix. Aus den ärmeren Asphaltgesteinen wird nach vorhergehender Sortierung das Asphaltpulver hergestellt. Das Gestein wird dazu in geeigneten Brechern zerkleinert, gesiebt und dann direkt als Stampfaspphalt mit einem Gehalt von 8—10 % Asphalt verwendet. Schwieriger ist die Zerkleinerung der Asphaltgesteine mit höherem Asphaltgehalt zwecks Verwendung als Asphaltmastix, da dieses reichere Gestein in feinem Zustande sehr leicht zusammenbackt. Der Asphalt-mastix bildet das Hauptmaterial zur Herstellung von Guß-asphalt und Isoliermaterial. Durch Zusatz von Trinidad-asphalt wird das Material bis zum gewünschten Gehalt an Asphalt angereichert.

Der Trinidad-asphalt wird durch Schmelzen von mechanischen Verunreinigungen getrennt und gelangt in den Handel als Trinidadé épuré. — Asphaltpulver wird verwendet beim Straßenbau, in der Gummifabrikation und der Elektrotechnik. Asphaltmastix wird in Form von Gußasphalt gebraucht zu Straßenbauten, zum Dichten von Rohrleitungen, zum Wasserdichtmachen von Behältern, Grundmauern usw. Der reine Asphalt findet Verwendung in der Elektrotechnik sowie zur Herstellung von Kautschuk und Asphaltlacken. Der Asphalt ist lichtempfindlich, und zwar infolge eines Gehaltes an in Chloroform löslichen Harz- und Schwefel-verbindungen.

Künstlicher Asphalt ist ein Rückstand aus der Destil-

lation des Erdöls und wird auch bei der Destillation von Steinkohlen- und Braunkohlenteer erhalten. Darnach unterscheidet man Erdölasphalt, Steinkohlenteerpech und Braunkohlenteerpech. Es soll an dieser Stelle nur von dem ersten die Rede sein, der hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften größere Ähnlichkeit mit dem Naturasphalt hat als die beiden anderen Peche.

Nicht aus allen Erdölen läßt sich gleich gut Kunstasphalt herstellen, manche derselben eignen sich besser zur Herstellung von Erdölkoks. Am besten für die Gewinnung von Kunstasphalt sind diejenigen Erdöle geeignet, die asphaltreich und zur Herstellung brauchbarer Schmieröle weniger in Betracht kommen. Neben der einfachen Destillation auf Kunstasphalt werden mitunter noch verschiedene Kunstgriffe angewendet, wie Einleiten von Luft oder Schwefeldampf während der Destillation.

Verwendung findet der Kunstasphalt wie der Naturasphalt zu Straßenbauten, ferner zur Herstellung von Dachpappe, Isoliermaterial usw. Mitunter wird der Kunstasphalt benutzt als Zusatz bzw. Verfälschung von Naturasphalt, wie auch der Kunstasphalt wieder verfälscht wird durch Zusatz von Stearinpech, Steinkohlenteerpech und Braunkohlenteerpech, doch lassen sich diese Verfälschungen besonders auf Grund der ausführlichen Untersuchungsmethoden von Markussen nachweisen. Dieser Nachweis, wie auch die Unterscheidung einzelner Sorten Kunstasphalt von einander oder die des Kunstasphaltes ist aber sehr schwierig.

Zur Wertprüfung von Natur- und Kunstasphalt kommen in Anwendung die Konsistenzprüfung durch Einsenken einer beschwerten Nadel in die Asphaltprobe unter vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen, ferner ein etwaiger Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen sowie Prüfung auf Schwefelverbindungen in der Mahlerschen Bombe. Die Bestimmung des Schmelzpunktes nach Krämer-Sarnow erfolgt, indem man ein 7 mm weites Glasröhrchen bis zu einer bestimmten Höhe in den geschmolzenen Asphalt eintaucht. Nach Herausnehmen des Röhrchens und Erkalten des Asphaltes bringt man auf den Asphalt eine 5 mm hohe Quecksilberschicht und erwärmt im Wasserbad oder Ölbad, bis das Quecksilber durch den schmelzenden Asphalt hindurchsinkt. Der Temperaturanstieg soll dabei 2° in der Minute betragen.

Neben diesen chemischen und physikalischen Prüfungen bedient man sich in der Praxis zur Wertbestimmung des Asphaltes kleiner Vorversuche für den vorgesehenen Verwendungszweck.

Die neuere Entwicklung der Schwelindustrie.

Während bis zum Ausbruch des Krieges die Schwelindustrie im Verhältnis zur Erdölindustrie ein vielfach kaum beachtetes Dasein führte, ist dies seit Ausbruch des Krieges besonders in Deutschland mit einem Schlag anders geworden, als die Gefahr bestand, daß Deutschland infolge Abschnürung von der ganzen Welt keine oder nur ungenügende Mengen Treiböle und Schmieröle zur Verfügung stehen würden. Man war also gezwungen, einheimische Rohmaterialien, wie Steinkohle, Braunkohle und Ölschiefer zur Gewinnung von Treib- und Schmierölen heranzuziehen. Leider ist man vielfach ohne genügende Vorarbeiten und mit allzugroßem Optimismus an diese Gewinnungsmöglichkeiten herangetreten, was besonders für die Vergasung von Rohbraunkohle und Ölschiefer gilt. Die übertriebenen Hoffnungen und die teilweise bis heute noch unerfüllbaren Versprechungen, die von einzelnen Lieferanten solcher Anlagen gemacht wurden und neben schweren technischen Enttäuschungen große finanzielle Verluste zur Folge gehabt haben, haben diese Verarbeitungsmethoden bedauerlicherweise in großen Mißkredit gebracht. Immerhin ist mit bekannter deutscher Gründlichkeit an diesem Problem gearbeitet worden und wird noch gearbeitet, um besonders die Vergasung und Verschwelung von Rohbraunkohle und Ölschiefer zu einer befriedigenden Lösung zu bringen.

Es sollen an dieser Stelle die hauptsächlichsten Firmen und Behörden sowie deren Anlagen genannt werden, die während des Krieges nicht nur ihre ganze Arbeitskraft diesem Problem zugewandt haben, sondern auch Geldmittel dafür aufgewendet haben, die mehr als 150 Millionen Mark nach dem Geldwert von 1915—1917 betragen. Theoretisch sowie in Laboratoriumsarbeiten und kleinen Versuchsanlagen hat sich das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim a. d. Ruhr in hervorragender Weise mit diesem Problem beschäftigt.

Die Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft Berlin hat groß-

artige Generatorenanlagen mit zusammen ca. 75 Generatoren in Regis und Rositz während des Krieges erbaut, verbunden mit kontinuierlicher Destillationsanlage, Paraffinfabrik und Kraftzentrale.

Die Rütgerswerke Berlin erbauten eine große Vergasungsanlage mit Nebenproduktengewinnung für Rohbraunkohle in Lützkendorf mit 48 Generatoren, ebenfalls in Verbindung mit einer kontinuierlichen Destillationsanlage und Paraffinanlage, ferner eine Vergasungsanlage für Ölschiefer in der Mulde von Schandelah bei Braunschweig, wo neben Drehrostgeneratoren auch Korbrostgeneratoren erstellt wurden, um den dort lagernden Ölschiefer in Mächtigkeit von etwa 32 m auszubeuten.

Die Firma Zeller und Gmelin-Eislingen erbaute mit der Württembergischen Bau- und Bergdirektion unter Mitwirkung von Professor G. Grube-Stuttgart in Eislingen eine großzügige Anlage zur Verwertung von Ölschiefer in rotierenden Retorten, sowie eine Generatorenanlage zur Vergasung des württembergischen Ölschiefers zwecks Gewinnung von Heizgas.

Die Deutsche Petroleum-A.-G. erbaute nach dem System Franke-Tern eine Schwelanlage mit rotierenden Retorten für die im Karwendelgebirge vorkommenden Ölschiefer bei Krünn.

Die Aktiengesellschaft für Brennstoffvergasung stellte in ihrer Versuchsanlage in Saarbrücken langdauernde und eingehende Versuche mit Drehrostgeneratoren und Kammergeneratoren an zur Verschwelung von Rohbraunkohle und Ölschiefer.

Die Generator-A.-G. Berlin unterhielt ebenfalls eine großzügige Versuchsanlage zur Verschwelung von Rohbraunkohle und Ölschiefer in Velten bei Berlin, wo auch eine Zieglersche Retortenanlage aufgestellt war, um Vergleiche zwischen Generatorenschwelung und Retortenschwelung anzustellen.

Außerdem entstanden noch verschiedene kleinere Anlagen. Über die Arbeitsweise dieser Anlagen, ihre teilweisen Mißerfolge und die großen Schwierigkeiten in der Umkonstruktion der Anlagen auf die denselben angepaßten Arbeitsmethoden wird später an entsprechender Stelle berichtet werden. Wohl haben sich einzelne der vorgenannten Behörden und Firmen in anerkennenswerter Weise zusam-

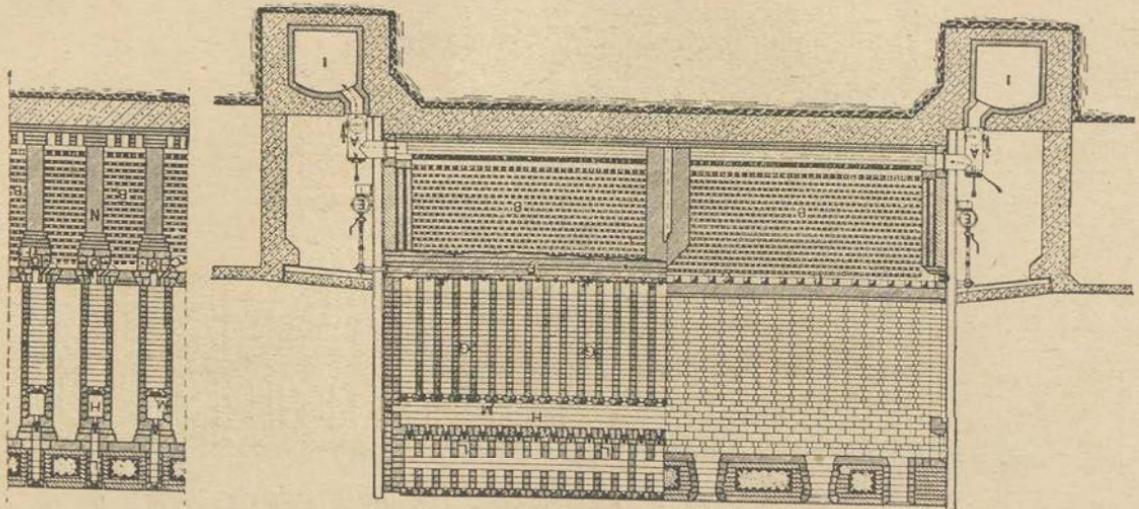
mengeschlossen, um gemeinschaftlich ihre Betriebserfahrungen auszutauschen und dadurch Geld zu ersparen, sowie kostspielige Versuche nicht in gleicher Weise mit gleichen Verlusten durchzuführen, doch wird immerhin noch mancher Tropfen Wasser ins Meer laufen, bis diese Anlagen in zufriedenstellender Weise arbeiten. Bei dem Unternehmungsgeist der genannten Behörden und Firmen ist jedoch nicht daran zu zweifeln, daß ihnen ein endlicher Erfolg beschieden sein wird.

Anders lagen die Verhältnisse bei der Vergasung und der Verschmelzung der Steinkohlen, wo dank jahrzehntelanger Vorarbeiten gleichmäßiges und störungloses Weiterarbeiten möglich war. Leider ließen sich die hier gesammelten Erfahrungen nicht ohne weiteres auf die Vergasung und Verschmelzung der Rohbraunkohle und der Ölschiefer übertragen.

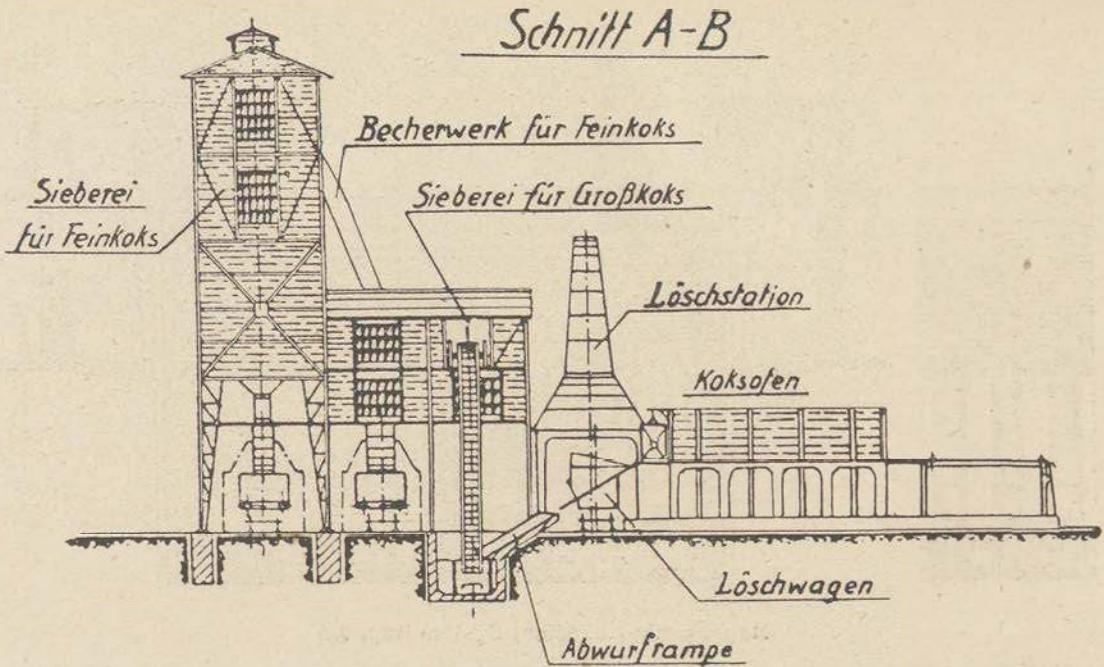
Auch in anderen europäischen und außereuropäischen Ländern tritt man mit großer Energie an die Lösung dieser Frage heran. In großzügiger Weise wird besonders in Amerika mit seinen reichen Schieferlagern an die Verschmelzung der Ölschiefer gegangen, zumal die Ergiebigkeit und die Produktion der Erdölquellen in Nordamerika von Jahr zu Jahr in beängstigender Weise zurückgehen.

Die **Vergasung und Entgasung der Steinkohle** ist eine in Deutschland und England hochentwickelte Industrie, die in den letzten Jahren auch in Amerika mehr Beachtung geschenkt wird, als dies vorher dort der Fall war. Eine eingehende Beschreibung dieser Industrie würde den Rahmen dieses Werkes weit überschreiten. Nur die wichtigsten Neuerungen sollen hier erwähnt werden.

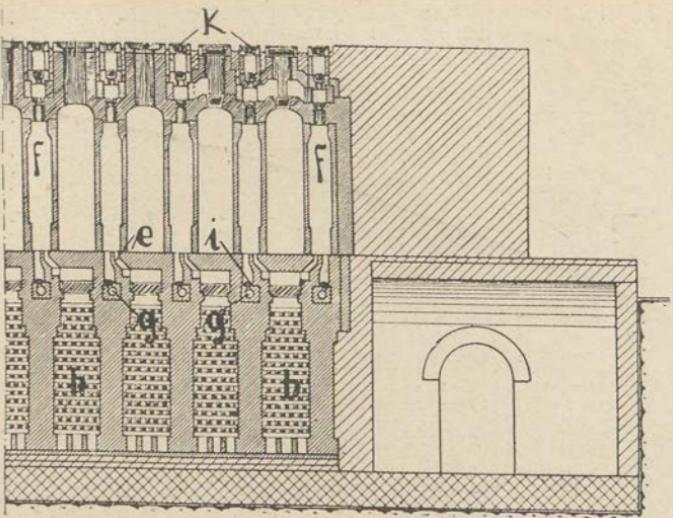
Bei der Koksgewinnung aus Kohle in Retorten zwecks Herstellung eines brauchbaren Hüttenkokses war ursprünglich die Entfernung des Schwefels aus der Kohle mit ein Hauptzweck dieser Industrie, da der Schwefel in der Metallurgie als besonders schädlich empfunden wurde. Weiter sollte durch Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff aus der Kohle der Heizeffekt des zurückbleibenden Kokses erhöht werden. Die Praxis zeigte dann, daß mit der Verkokung der Steinkohle noch weitere große Vorteile verbunden waren, besonders seitdem man den früher als lästig empfundenen Steinkohlenteer, sowie die aus dem Gas ge-



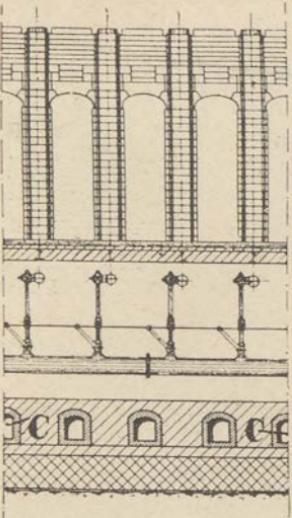
Regenerativ-Koksofen, System Koppers



Koksofen-Anlage, System Koppers

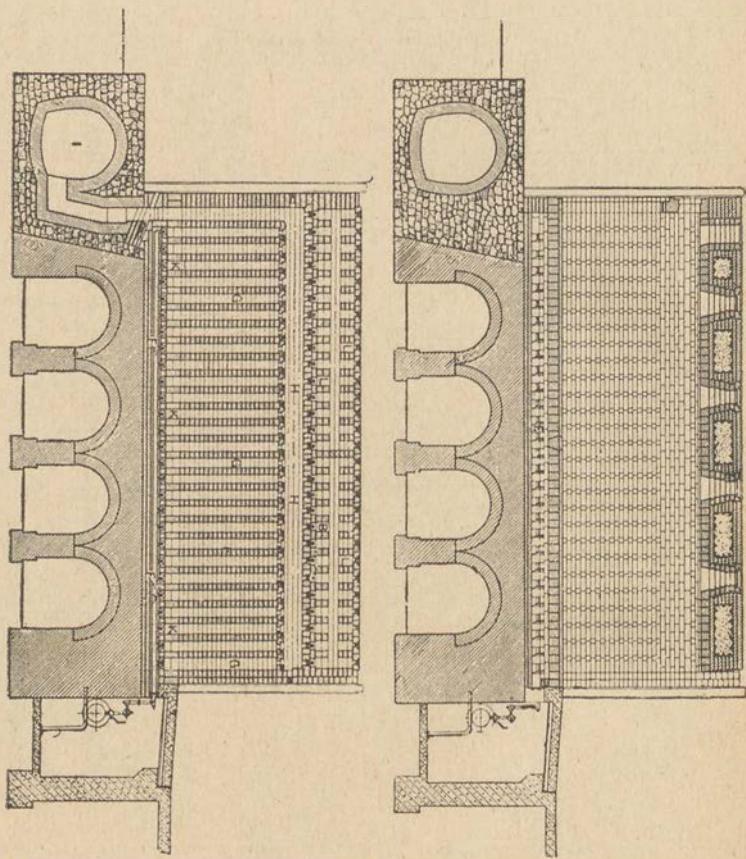


Regenerativ-Koksofen, System Koppers
Schnitt K

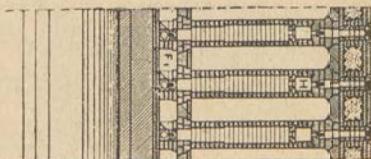


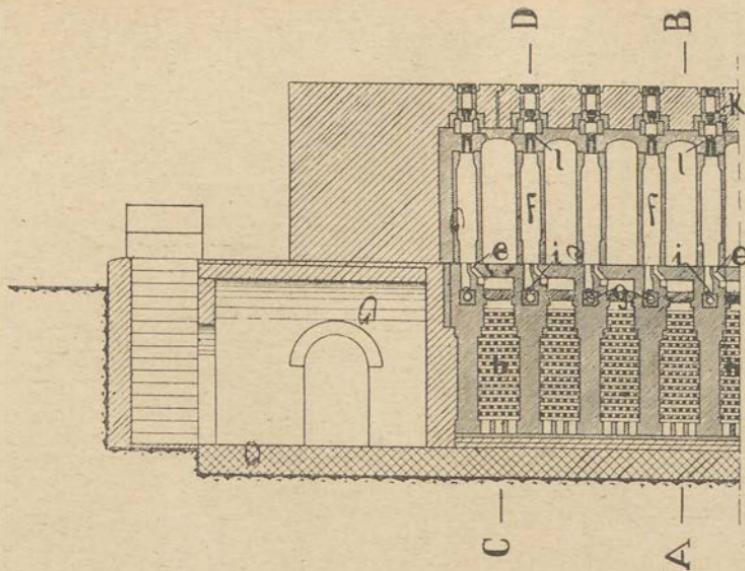
G—H

Regenerativ-Koksofen
System Koppers
Schnitt G-H



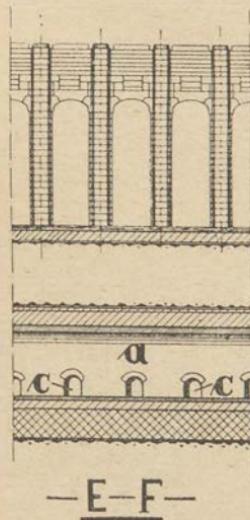
Abhitze-Koksofen



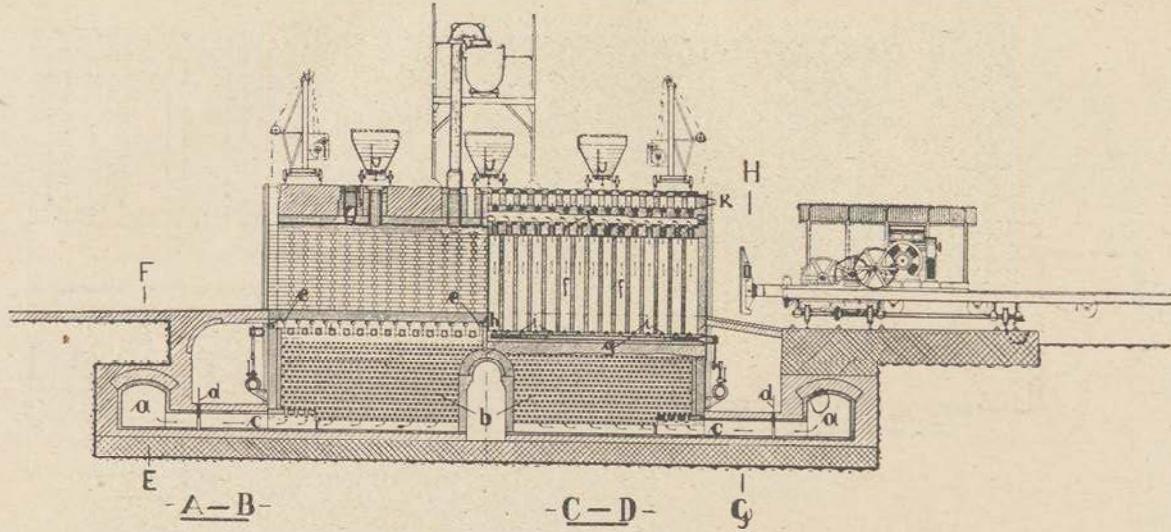


Regenerativ-Koksofen, System Koppers

Schnitt A-B: C-D



Schnitt E-F



Regenerativ-Koksofen, System Koppers

winnbaren Kohlenwasserstoffe, wie Benzol usw., in einer Weise zu verwerten gelernt hatte, die in der chemischen Industrie wohl einzig dasteht.

Der Koks ist das wichtigste Heizmaterial für die Hochöfen und im Gegensatz zu der Kohle hart und unschmelzbar, doch sind nicht alle Kohlenarten gleich gut zur Kokserzeugung geeignet, am besten eignen sich dazu die Fettkohlen. Immerhin ist man durch Verwendung besonderer Retorten in der Lage, auch minderwertige Kohlensorten mit gutem Erfolg zu vergasen. Die Teerkokerei oder Destillationskokerei kam in Deutschland um die Mitte des 19. Jahrhunderts in Aufnahme und machte von da ab schnelle Fortschritte unter stetiger Verbesserung der Koksofen. Gleichzeitig schritt die Nebenproduktengewinnung ständig derartig fort, daß man heute eigentlich diese als Hauptzweck und die Kokserzeugung als Nebenproduktion ansehen darf.

Mit den heutigen Anlagen und Arbeitsweisen erhält man aus einer Tonne Steinkohle:

ca. 330 cbm Gas mit etwa 4000—4500 kcal pro cbm,

730—750 kg Koks,

33—35 kg Teer,

10 kg Benzol,

2,2—2,5 kg Ammoniak.

Der Teer gibt bei der Aufarbeitung Benzol, Toluol, Xylol, Schweröle, Naphthalin, Anthrazzen, Phenol und Pech in wechselnder Menge. Im Gaswasser findet sich das Ammoniak, teils flüchtig, teils gebunden als Carbonat, Cyanid, Sulfat, Thiosulfat, Ferrocyanid usw.

Aus dem Gas wird das Benzol ausgewaschen, ferner das Ammoniak neben Schwefelwasserstoff, Cyanverbindungen und Kohlensäure.

Eine bedeutend reichere Ausbeute an Ammoniak erhält man nach dem bekannten Mondprozeß im Generator, indem man ein Gemisch von Wasserdampf und Luft in den Generator einbläst.

Der Teer, der, wie eingangs erwähnt, ein lästiges Nebenprodukt war, mit dem man nicht viel anzufangen wußte, kam zu ungeahnter Bedeutung durch die 1856 beginnende Erzeugung von Anilinfarben aus dem Teer und seinen Destillationsprodukten.

Die Garungszeit in den Retortenöfen beträgt etwa 20 bis 30 Stunden, je nach Menge und Beschaffenheit der zu verarbeitenden Kohle. Die Gase werden abgesaugt und in Luft- und Wasserkühlern kondensiert. Das darnach entweichende Gas wird einem Waschprozeß unterzogen zur Gewinnung von Benzol und seiner Homologen, sowie eines Teils des Ammoniaks.

Das Koksofengas besteht aus:

ca. 35—45 % Wasserstoff,

21—32% Methan,

1,2—2,5% schweren Kohlenwasserstoffen,

5,5—7,5% Kohlenoxyd,

3—4% Kohlensäure,

8—20% Stickstoff.

Die Zusammensetzung schwankt je nach der Art der Kohle.

Die Dauer der Garungszeit, Höhe der Temperatur und des Druckes in den Retorten ist von erheblichem Einfluß auf die Beschaffenheit des Teeres und der Gase. Die eigentliche Verkokung ist bei etwa 600° C beendet; zur vollständigen Beendigung des Prozesses ist jedoch eine weitere bedeutende Erhöhung der Temperatur erforderlich zwecks Entgasung des Kokses und Gewinnung der Stickstoffverbindungen, wobei noch wichtige chemische Umsetzungen erfolgen.

Der Kokereiteer ist ein sekundäres Produkt, das sich aus primärem Teer, wie er bei der Destillation der Kohle im Vacuum erhalten wird, gebildet hat. Der Nachweis ist experimentell erbracht worden, indem man im Vacuum gewonnenen Steinkohlenteer, der in der Hauptsache aus aliphatischen, den Erdölkohlenwasserstoffen nahestehender Verbindungen bestand, durch glühende Röhren leitete, wobei aus den aliphatischen Kohlenwasserstoffen des Vacuumteeres die bekannten Verbindungen des Kokereiteeres, wie Benzol, Naphthalin, Anthrazen und andere erhalten wurden.

Um also die erstgenannten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zu gewinnen, lag der Gedanke nahe, die Destillation der Kohle im Vacuum oder bei bedeutend geringeren Temperaturen, etwa 450° C oder durch Vereinigung beider Arbeitsmethoden durchzuführen.

Die Destillation im Vacuum findet in größerer Aus-

dehnung nicht statt, wohl aber die Destillation bei niedriger Temperatur in Generatoren, wobei der sogenannte Tief-temperaturteer entsteht. Man hat diesen langen Namen später abgekürzt in Urteer, welche Bezeichnung im folgenden allein zur Anwendung kommen soll.

Die bekannten Generatorkonstruktionen wurden für die Urteergewinnung umgebaut, und zwar in der Hauptsache durch Einbau von Schwelretorten in den Deckel der Generatoren, wobei besonders darauf Rücksicht genommen wurde, daß ein solcher Generator im Dauerbetrieb große Mengen durchsetzt. Die bei der Urteergewinnung im Generator anfänglich vorgesehene getrennte Abführung der Schwelgase und Generatorgase, wodurch die Kondensationsanlage für den Urteer entsprechend kleiner gehalten werden konnte, hat sich nicht durchzusetzen vermocht, da die Gase sich ihren Weg nicht vorschreiben lassen, sondern sich selbst den kürzesten Weg suchen. Durch das zur Schonung der Schweldämpfe erforderliche Absaugen der Teerdämpfe aus den Schwelretorten wurde stets ein Gemisch von Schwelgasen und Generatorgasen abgesaugt. Weiterhin hat man versucht, die Kondensation der Teerdämpfe in zwei Stufen vorzunehmen, indem man den ersten Teil der Kondensation auf ca. 100° C hielt, wodurch sich die schweren Teerdämpfe niederschlagen sollten, während man den zweiten Teil der Kondensation durch Wasserkühlung so niedrig als möglich hielt. In diesem zweiten Teil der Kondensation sollten sich die leichten Teerdämpfe und das Wasser kondensieren, weil sich das Kondenswasser von leichten Kohlenwasserstoffen schnell und glätt abscheidet. Auch dieses Verfahren hat sich nicht in der gewünschten Weise durchführen lassen. Dagegen ist durch Zusatz von genügend Wasserdampf zum Generatorprozeß (bei Kohle bis zu 10%) die Ausbeute an Urteer durchweg höher als bei Arbeiten ohne Wasserdampf bzw. mit nur der Menge Dampf, die zur Verhütung der Schlackenbildung im Generator erforderlich ist.

Die in den Kohlen selbst enthaltene Wassermenge reicht nicht aus zur Bildung des erforderlichen Wasserdampfes. Ferner ist der Wasserdampf an der Stelle, an der er gewünscht wird, überhaupt nicht vorhanden, da das Wasser der Kohle bereits im oberen Teil der Schwelretorte ent-

weicht, ehe die Kohle überhaupt zur Schwelung gelangt. Je nach der Natur der Steinkohle schwankt die Ausbeute an Urteer im Großbetrieb zwischen 4 und 6 %. Sie beträgt vereinzelt weniger als 2 % und ebenso vereinzelt mehr als 6 %. Besonders ergiebig ist die Ausbeute an Urteer aus der Saarkohle.

Fischer gibt noch weitere neue Methoden an, die zur Ölgewinnung aus Kohle dienen können, z. B. Extraktion, mit flüssiger schwefliger Säure, synthetische Ölgewinnung aus Gasen, Ölgewinnung aus Kohle auf dem Umweg über die Carbide usw. Zu erwähnen ist hier ferner das schon früher erwähnte Verfahren von Bergius, nach dem sich die Kohle durch Anlagerung von Wasserstoff unter hohem Druck und bei hoher Temperatur vollständig verflüssigen lassen soll unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, wie sie im natürlichen Erdöl enthalten sind.

Die Vergasung und Entgasung der Kohle zwecks Gewinnung von Urteer geht kurz gesagt in der Weise vor sich, daß durch ungenügende Luftzufuhr in den unteren Teil des Generators die Verbrennung bzw. Vergasung nicht bis zur Bildung von Kohlensäure führt, sondern nur bis zur Bildung von Kohlenoxyd, während durch Zersetzung des eingeleiteten Wasserdampfes durch die glühende Kohle gleichzeitig die Bildung von Wassergas erfolgt. Die aus der über der Feuerschicht lagernden entschwellten Kohle austretenden, nicht zu heißen Generatorgase entschwelen die in den Retorten befindliche, ständig nachrutschende Kohle. Zeigen die Generatorgase, wie eben gesagt wurde, nicht zu hohe Temperatur, so bildet sich der primäre Urteer, dessen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich der Fettreihe angehören. Diese Schwelgase müssen schnell abgesaugt werden, damit sie sich nicht durch zu lange Berührung mit den heißen Generatorwänden in den sekundären Teer zersetzen, wie er sich bei der Retortenschwelung bei hoher Temperatur bildet, der hauptsächlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht.

Der Wassergehalt des Urteeres steigt bei sorgfältigem Arbeiten nicht über 20 %, kann aber bedeutend höher sein, unter Umständen bis zu 70 % betragen, besonders wenn die Kohle viel Staub enthält, der beim Absaugen der Teerdämpfe mechanisch mitgerissen wird und mit Wasser und

Teer Emulsionen bildet, aus denen sich das Wasser nicht absetzt. Solche Emulsionen können praktisch nur durch Behandlung in Filterpressen getrennt werden, wobei einerseits der Staub in der Presse zurückbleibt, andererseits das staubfreie Gemisch von Wasser und Teer sich verhältnismäßig leicht trennt.

Ein Urteer zeigt gewöhnlich ein spezifisches Gewicht bei 15° C von 0,980 bis 0,990 gegenüber gewöhnlichem Teer, dessen spez. Gewicht über 1,0 bis 1,3 liegt.

Bei der fraktionierten Destillation mit überhitzen Dampf und Vacuum gab ein Urteer von spez. Gewicht 0,980 folgendes Resultat, bezogen auf wasserfreien Teer:

Hochviscose Öle (Schweröle)	11,3%
Paraffin	0,8%
nichtviscose Öle (einschl. des dünnen Spindelöls)	17,7%
Phenole	37,8%
Harz	0,7%
Pech	15,0%
Verlust (einschl. 13—14% Wasser)	16,7%

Ein anderer Urteer aus Steinkohle ergab im Großbetrieb folgendes Resultat:

Leichte und mittelschwere Kohlenwasserstoffe	
bis zu etwa 300° C siedend	16,5%
hochsiedende Kohlenwasserstoffe über 300° C.	11,0%
Paraffin	0,9%
Phenole	42,5%
Pech	22,0%
Destillationsverlust	7,1%
	100,0%

Der Heizwert dieses Urteeres ergab 9560 kcal, bestimmt im Kalorimeter.

Ob aus dem am Schluß des Generatorkühlers entweichenden, nichtkondensierbaren Gase der Urteergewinnung sich noch leichte Kohlenwasserstoffe auswaschen oder durch Kompression gewinnen lassen, steht nicht mit Sicherheit fest. Das Destillationsgas hat nach der Entteerung etwa 4000 bis 4200 kcal, das Generatorgas aus der entteerten Kohle etwa 1150 bis 1250 kcal pro cbm. Während man in den Gasanstalten und Kokereien bei der dort herrschenden hohen Arbeitstemperatur 13—15% des

Gesamtgehaltes vom Stickstoff der Kohle, der in dieser jedenfalls in Form von Amiden vorhanden ist, gewinnt, erhält man bei der Urteergewinnung im Generator, infolge der niedrigeren Temperatur, nur etwa 2—2,5% des gesamten Stickstoffes.

Der Phenolgehalt des Gasanstalt- und Kokereiteeres übersteigt für gewöhnlich 5% nicht, dagegen steigt der Gehalt an Phenolen im Urteer bis auf fast 50% in einzelnen Fällen und beträgt im Durchschnitt 40—45%. Daß bei den einzelnen Produkten der Urteere tatsächlich Kohlenwasserstoffe der Fettreihe vorliegen, ist besonders durch Fischer und seine Mitarbeiter durch eingehende Untersuchungen nachgewiesen worden.

In gleicher Weise, wie sich der gewöhnliche Teer nach Abtreiben der wertvollen Bestandteile, wie Benzol, Toluol und Xylol usw., als Heizmaterial verwenden läßt und etwa 8500—9000 kcal aufweist, ist dies der Fall beim Urteer, wenn derselbe durch Destillation von den niedrigsiedenden, wertvollen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen befreit ist. Infolge seines hohen Phenolgehaltes beträgt sein Heizwert jedoch nur etwa 7500—8000 kcal, der sich durch Entziehen der Phenole wohl erhöhen läßt, wobei man aber das Phenol als Heizöl mit entsprechend niedrigerem Heizwert erhält.

Die Kennzeichnung von Urteeren.

Äußere Merkmale: Ein guter Urteer zeigt rein äußerlich folgende Eigenschaften:

1. Er muß bei Zimmertemperatur flüssig sein, höchstens dürfen geringe Paraffinausscheidungen seine Leichtflüssigkeit etwas beeinträchtigen.
2. Sein spezifisches Gewicht bei 25° muß 0,95—1,06 betragen.
3. Er ist in dünner Schicht ein goldrotes bis portweinfarbene Öl.
4. In frischem Zustand riecht er fast stets nach Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, keinesfalls darf er nach Naphthalin riechen.

In richtiger Weise, bei niedriger Temperatur hergestellter Urteer enthält kein Naphthalin. Naphthalin entsteht erst sekundär aus Urteer bei Temperaturen von 750° und

darüber. Ein Teer, der Naphthalin enthält, ist daher nicht mehr als Urteer anzusprechen.

Dagegen kann man nicht immer behaupten, daß ein naphthalinfreier Teer ein Urteer ist, da die Überhitzung nicht immer so weit getrieben zu sein braucht, daß sie schon zu Naphthalinbildung geführt hat.

Die Schieferöl-Industrie.

Nach Höfers Einteilung der Bitumina, die für das Erdöl bereits eingangs erwähnt ist, gehören in die zweite Klasse der Bitumina:

Bitumina mit Braun- oder Schwarzkohle vermengt:

1. Dysodil, Gagat (mit Braunkohle vermengt).
2. Cannel-Boghead-Plattelkohle, Torbanit (mit Schwarzkohle vermengt).

Zur dritten Klasse der Bitumina zählen Bitumen mit Gestein vermengt:

1. Bituminöse Gesteine mit geringem Bitumengehalt.
2. Ölgesteine, Ölschiefer, Ölsandstein (Erdöl oder Erdteer enthaltend).
3. Asphaltgesteine, Asphaltkalk, Asphalt sand (Asphalt oder Erdteer enthaltend).

Die Schieferöl-Industrie reicht schon Jahrhunderte in die Vergangenheit Deutschlands zurück und wird zuerst 1596 unter Herzog Friedrich I. von Württemberg erwähnt, als durch dessen Leibarzt Johann Ba u h i n die Heilquellen von Boll bei Göppingen untersucht wurden, wobei er annahm, die Wirkung dieses Schwefelbades röhre von den Stoffen her, die der Chemiker des Herzogs, Panteleon Keller, aus dem Schiefergestein destilliert habe. Auch werden in dieser Zeit brennende Schieferlager erwähnt, aus denen das ausfließende Öl von den Bauern gesammelt worden sei.

C. Dorn erwähnt u. a., daß A. Quenstedt sich der von Vohl 1848 gegründeten Schieferölfabrik in Reutlingen im Jahre 1856 nachdrücklich annahm und auch, auf Grund seiner geologischen Untersuchungen Württembergs, die ersten Angaben über die Mächtigkeit des Ölschiefervorkommens in Württemberg machte.

Ein weiterer Versuch zur Ausbeutung der württembergischen und speziell der Eislinger Ölschiefer erfolgte 1866 durch den Apotheker Gmelin und den Kaufmann

Zeller unter der Firma Zeller und Gmelin in Eislingen, welche die 1855 am gleichen Orte gegründete und 1863 wieder aufgegebene Schieferölfabrik von Zeller, Haltiner & Co. wieder in Betrieb setzten. Die Fabrik stand mitten im Schieferlager.

Auch in Halbgasfeuerungen, durch dem Dampfkessel vorgebaute Schachtöfen, wurde der Schiefer in Würtemberg noch bis etwa 1875 zu Heizzwecken verwandt.

Kaum war jedoch die Schieferölfabrikation in Würtemberg in Gang gekommen, als sie durch das Eindringen größerer Mengen amerikanischen Petroleums, welches in seiner Beschaffenheit besser als das aus dem Schiefer hergestellte Leuchtöl, und auch billiger war, zum Erliegen gebracht wurde. Zu jener Zeit kannte man nur die Verwertung des bei der Schwelung des Schiefers aus dem rohen Schieferöl gewonnenen Petroleums zu Leuchtzwecken, während man mit dem weiterhin im Schieferöl enthaltenen Schmieröl nichts anzufangen wußte, da man es nicht zu reinigen verstand. Geschmiert wurden die Maschinen zu jener Zeit in der Hauptsache mit Talg, Rüböl und Olivenöl.

Weiter sind noch zu erwähnen die Schwelindustrie in Seefeld in Tirol aus dem 15. Jahrhundert, die heute noch als Ichthyolfabrik besteht; die Schieferöl-Industrie in Messel bei Darmstadt, die jetzt auf ein ca. 40jähriges Bestehen zurückblicken kann, die schottische Schieferöl-Industrie aus dem Anfang des 19. Jahrhunderts und die französische Schwelindustrie, mit dem Gründungsjahr etwa 1839 beginnend.

Hier soll hauptsächlich die deutsche Schieferöl-Industrie betrachtet werden, die durch den Mangel an Öl während des Krieges neu ins Leben gerufen worden ist.

Über die Schwelanlage in Messel bei Darmstadt, die den dortigen Permschiefer, eine Zwischenstufe etwa zwischen Schiefer und Braunkohle, verarbeitet, läßt sich nicht viel sagen, da von derselben und ihrer Arbeitsweise so gut wie nichts der Öffentlichkeit zugänglich gemacht worden ist.

Weniger geheimnisvoll sind die Arbeitsweisen und Einrichtungen der Rütgerswerke, der deutschen Petroleum-A.-G. und der Firma Zeller und Gmelin behandelt worden, wenngleich auch über alle Einzelheiten hier nicht berichtet werden kann. Die Rütgerswerke in Schandelah arbeiten nach

dem Generatorverfahren, die deutsche Petroleum-A.-G. nach dem System Franke-Tern in diskontinuierlichem Betrieb, und die Firma Zeller und Gmelin mit rotierenden Retorten (Drehöfen) in kontinuierlichem Betrieb für 100—120 t Durchsatz in 24 Stunden.

Unter Ölschiefer versteht man einen bituminösen Schiefer mit wechselndem Bitumengehalt in den verschiedenen Schichten, und zwar sind in den Schieferlagern die mittleren Schichten die ölreichsten, während der Bitumengehalt in den oberen Schichten nach oben zu, in den unteren nach unten zu abnimmt. Die oberen und unteren Schichten enthalten 2—8 % Gesamtbitumen, die mittleren 15—20 %, von denen bei der Retortenschwelung etwa $\frac{1}{3}$ als Schwelöl, $\frac{1}{3}$ als nichtkondensierbares Gas erhalten werden, während das letzte Drittel bei der Schwelung in Form von feinverteiltem Kohlenstoff im Schieferkoks (Rückstand der Schwelung) zurückbleibt; während beim Generatorbetrieb sämtliches Bitumen teils als Schiefertereer, teils als nichtkondensierbares Gas mit etwa 300—400 kcal erhalten wird. Der Gehalt der Schieferlager an Bitumen in Bayern und Braunschweig ist durchschnittlich etwas niedriger als in Württemberg.

Der Ölschiefer ist teilweise sehr hart, teils dünnblättrig und weich und von grauer bis graubrauner Farbe. Der Träger des Bitumens im Ölschiefer ist ein toniges Kalkgestein, d. h. ein Mergel, der reich an Schwefelkies ist. Sein Gehalt an Schwefel beträgt 3—4 %, der Gehalt an Stickstoff in Form von Amiden 0,3—0,4 % im Durchschnitt.

Die Entstehung des Ölschiefers erfolgte jedenfalls in Meeresbecken, die durch geologische Umwälzungen plötzlich von jeder Außenverbindung abgeschlossen und reich an Weichtieren aller Art, wie Fischen, Ichthyosauriern und Plesiosauriern waren; diese starben allmählich ab und wurden mit feinem, schwarzem Schlamm bedeckt. Darauf lässt der sehr feinschichtige Aufbau der Schieferlager schließen, in dem die obengenannten Tiere heute noch zum Teil wunderbar erhalten sich vorfinden.

Eine besondere Eigentümlichkeit in den Ölschieferlagern bilden die Stinkkalke oder Laibsteine in Stärke von 20—25 cm, die einen fast reinen Kalkstein darstellen. Sie enthalten bis zu 0,5 % Bitumen und geben beim Reiben aneinander einen deutlichen Geruch nach rohem Erdöl, der

ihnen im Volksmund den Namen Stinkkalk gegeben hat. Teils kommen sie vereinzelt, teils in ganzen Bänken im Schiefer eingebettet vor. Ferner findet man im Schiefer vereinzelt dünne Bänke oder Streifen Gagat von 2—3 cm Stärke und etwa 5—6 cm Breite, die sich durch das ganze Schieferlager hindurchziehen.

Eine Analyse des Gagat aus dem Eislinger Schieferbruch, ausgeführt von der Zentralstelle für Gewerbe und Handel in Stuttgart, hat vielleicht einiges Interesse:

1. In lufttrockenem Zustand:

Hydroskopisches Wasser	8,17%
Asche	38,69%
Brennbare Stoffe	53,14%

2. Elementaranalyse:

Kohlenstoff	40,64%
Wasserstoff	3,22%
Sauerstoff	5,77%
Stickstoff	0,72%
Schwefel	2,79%
Asche	38,69%
Wasser	8,17%
Heizwert	3714 kcal.

3. Die Destillation von 100 gr Gagat ergab:

13,0% Wasser, enthaltend Ammoniak und Pyridin,
 17,5% Teer, schwerer als Wasser,
 60,0% Koksrückstand,
9,5% mit leuchtender Flamme gut brennbares Gas,
 100,0%.

Für die Schieferöl-Industrie sind die Stinkkalke insofern von Bedeutung, als sie gewissermaßen die Beschaffenheit der Ölschiefer anzeigen, denn die unter den Stinkkalkbänken lagernden Ölschiefer sind reicher an Bitumen als der darüber lagernde Ölschiefer.

In Württemberg erstrecken sich die Ölschieferlager von Donaueschingen bis Aalen, längs des Nordrandes der Alb, in etwa 150 km Länge. Die Mächtigkeit schwankt zwischen 4 und 12 m, im Mittel 7—8 m. Die Breite des Lagers beträgt etwa 1 km nach den Angaben von Sauer. Darauf berechnet sich das Gesamtlager bei einem spezifischen Gewicht des Schiefers von 2,2—2,3, bei einer angenom-

menen Mächtigkeit von nur 3 m nutzbarem Ölschiefer auf 1 035 000 000 t.

Von ähnlicher Ausdehnung sind die Schieferlager in Bayern und in Oberfranken, wo sie sich hauptsächlich längs der Donau und des Mains von Bayreuth bis Bamberg hinziehen, während die Ölschieferlager in Braunschweig eine weniger große Ausdehnung haben, dafür aber eine Mächtigkeit bis zu 32 m aufweisen.

Kleinere Lager ohne besondere Bedeutung finden sich noch im Teutoburger Wald sowie in Thüringen.

Das Öl ist in dem Schiefer nicht fertig gebildet vorhanden, so daß man es durch Auspressen oder Extraktion nicht gewinnen kann. Nach Englers Einteilung der Bitumina gehört das Bitumen des Ölschiefers zu dem Polybitumen, das in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Der Heizwert des Schiefers schwankt je nach dem Bitumengehalt zwischen 800 und 1900 kcal und kann im Durchschnitt mit 1150—1200 kcal angenommen werden.

Eine Durchschnittsanalyse des schottischen, dem Karbon angehörigen Schiefers zeigt nach D. R. Stewart:

Teer	12 %
Wasser	8 %
Koks	9 %
Gas	4 %
Asche	67 %.

Die Asche besteht nach Mils aus

Kieselsäure	55,60 %
Eisenoxyd	12,33 %
Tonerde	22,14 %
Kalk	1,55 %
Magnesia	0,00 % bis Spuren
Schwefel	0,94 %.

Der Messeler Permschiefer zeigt nach Scheithauer

Wasser	40—45 %
Teer	6—10 %
Rückstand	40—50 %.

Eine Durchschnittsanalyse des Ölschiefers von Württemberg zeigt folgende Daten:

5,90 % Bitumen,
4,80 % Schwelwasser,
4,06 % nicht kondensierbare Gase,

2,71 % Schwefel,
 0,21 % Stickstoff,
 35,52 % Kieselsäure,
 10,29 % Tonerde,
 3,60 % Eisenoxyd,
 29,61 % Kalk,
 3,30 % Magnesium-, Kalium- und Natriumoxyd.

Je nach der Lage und den Schichten des Schiefers schwankt neben dem Gehalt an Bitumen die Zusammensetzung des bei der Schwelung zurückbleibenden Schieferkokses in sehr weiten Grenzen, wie dies folgende Analysen von zwei Schieferkoksen aus der Gemarkung Eislingen zeigen, die aus zwei nur etwa 300 m Luftlinie voneinander entfernten Lagerstellen stammen:

1. 46,35 % Kieselsäure,
 8,45 % Tonerde und Eisenoxyd,
 21,72 % Kalk,
 0,99 % Magnesiumoxyd,
 1,02 % Kaliumoxyd,
 2,99 % Natriumoxyd,
 5,38 % Kohlenstoff,
 0,00 % Schwefel,
 13,10 % Kohlensäure und Verlust.

2. 51,82 % Kieselsäure,
 13,13 % Tonerde und Eisenoxyd,
 11,34 % Kalk,
 0,27 % Magnesiumoxyd,
 2,46 % Kaliumoxyd,
 1,10 % Natriumoxyd,
 4,55 % Kohlenstoff,
 3,62 % Schwefel,
 11,71 % Kohlensäure und Verlust.

Der von einigen Seiten gemachte Vorschlag, die geringe Menge des im Schieferkoks enthaltenen Kohlenstoffs, durchschnittlich 4,5—5,5 %, durch Vergasen im Generator nutzbar zu machen und das so erzeugte Generatorgas als Heizgas zu verwenden, ist natürlich ein Unding, denn die geringe Menge Kohlenstoff reicht bei weitem nicht aus, den Generator in Betrieb zu halten, geschweige denn noch Heizgas zu erzeugen.

Als bei dem Wiederaufleben der Schieferölindustrie während des Krieges die Verwertung der in Deutschland lagernden Ölschiefer in großem Maßstabe in Angriff genommen wurde, lagen außer den Erfahrungen aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts so gut wie keine Erfahrungen vor. Wohl hatten sich vereinzelte Stellen immer wieder mit der Verwertung der Ölschiefer befaßt, auch Versuche angestellt mit den in Schottland üblichen Retorten, Wedgeöfen usw. Diese erwiesen sich aber für den deutschen Ölschiefer als ungeeignet wegen der zu geringen Durchsatzleistung und des zu großen Verbrauchs an Heizmaterial. Die ganze Industrie mußte also vollständig neu aufgebaut werden. Ausschlaggebend war dabei von vornherein der Gedanke, daß einerseits die Arbeitsweise kontinuierlich sein müsse und daß andererseits große Mengen durchgesetzt werden müßten. So entschied sich der eine Teil für Generatoren mit Nebenproduktengewinnung, der andere für rotierende Retorten. Zu berücksichtigen war ferner, daß der Ölschiefer ein äußerst schlechter Wärmeleiter ist und daß die Temperatur sowohl im Generator wie in der Retorte ein gewisses Maximum nicht übersteigen durfte, wenn kein minderwertiger Teer oder Schwelöl erzeugt werden sollte. Das Optimum der Schweltemperatur liegt zwischen 450 und 490° C.

Zunächst ging man an die **Verarbeitung des Schiefers in Drehrostgeneratoren** mit eingebauten Schwelretorten und stellte entsprechende Versuche an, in den, dem Großbetrieb angepaßten Generatorenanlagen der Generator-A.-G. in Velten und der Firma Erhardt und Sehmer in Saarbrücken. Die in den Deckel des Generators eingebauten und mit diesem drehbaren Retorten hatten verschiedene großen Durchmesser und eine verhältnismäßig schmale, hohe Form, deren untere Öffnung etwas größer als die obere war. Über dem Generator befanden sich Silos zur Aufnahme des dem Generator zuzuführenden Schiefers, die wiederum durch Elevatoren mit dem auf Faustgröße gebrochenen Schiefer beschickt wurden.

Das Füllen der Schwelglocke erfolgte entsprechend der nassen Schlackenaustragung unten am Generator, was bei den Drehrostgeneratoren durch Drehen der Aschenschüssel mittels Abstreifer geschah. An den später zu besprechenden

Großkammergeneratoren wird die Schlacke durch Schiebетische ebenfalls auf nassem Wege ausgetragen.

In den Generatoren zur Vergasung und Entschwelung der Ölschiefer liegt der Brennstoff locker und die Schlacke ist undurchlässig, während bei der Vergasung von Rohbraunkohle im Generator der Brennstoff dicht liegt und die Schlacke durchlässig ist.

Im Generator hat man zunächst zu unterscheiden zwischen Schwelzone und Generatorzone. In der Schwelzone erfolgt die Vortrocknung und Entschwelung des Schiefers, in der Generatorzone die vollständige Vergasung bis zur bitumenfreien und teilweise kohlensäurefreien Schlacke. Der Durchsatz im Drehrostgenerator betrug im Mittel 60—70 kg Schiefer pro qm und Stunde, so daß in einem 2,80 m Generator in 24 Stunden etwa 10—12 t Schiefer durchgesetzt werden konnten.

Der in den Schwelretorten befindliche Schiefer wird von etwa vorhandener Feuchtigkeit zunächst befreit, worauf bei etwa 250° C der eigentliche Schwelprozeß beginnt, bei welcher Temperatur auch das Konstitutionswasser in Menge von 4—5% entweicht. Die Schwelung ist in der Hauptsache bei 450° beendet; die letzten Teile des Bitumens sind bei 490° C ausgetrieben. Die darauffolgende Vergasung des noch kohlenstoffhaltigen Schieferkokses, die die Wärmequelle zur Entschwelung des Schiefers bildet, erfolgt bei wesentlich höherer Temperatur.

Die vorgesehene getrennte Abführung der Schwelgase und der überschüssigen Generatorgase ließ sich nicht durchführen, zumal die Schwelgase zwecks Verhütung von Zersetzung durch einen Ventilator abgesaugt werden mußten und dabei die Generatorgase mitnahmen, weil dies der kürzeste und bequemste Weg auch für diese Gase war. Im unteren Teile des Generators befindet sich die Schlackenschicht von 30—40 cm Höhe, während die Feuerhöhe 80 bis 100 cm und die Höhe des zu entschwelenden Schiefers in den Schwelretorten etwa 100 cm betrug.

Der exzentrisch angebrachte Haubenrost bei den Drehrostgeneratoren sollte durch die Drehung des Rostes eine Durchrührung der ganzen Generatorfüllung bewirken, gleichzeitig sollten etwa gebildete Hohlräume beseitigt und der Luftdurchgang gleichmäßig gestaltet werden. Infolge der

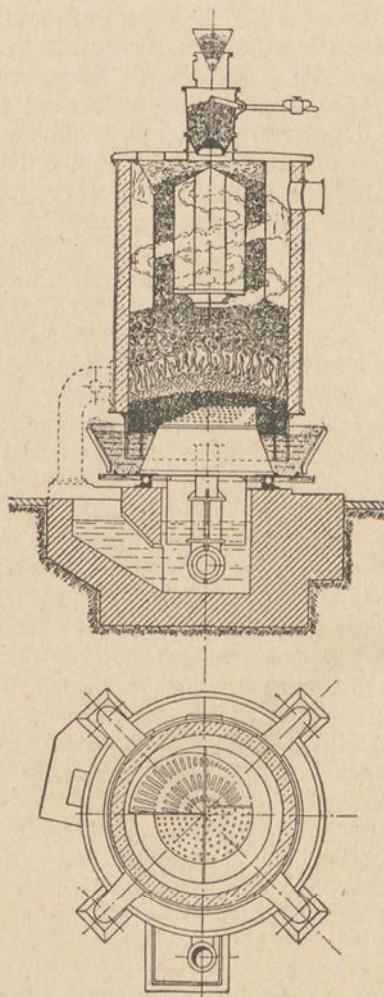
lockeren Lagerung des Schiefers fanden fortwährende Verwerfungen in der Feuerzone statt, wodurch sehr leicht Rand- und Oberfeuer im Generator entstand, was ein teilweises Verbrennen der noch im Schwellraum befindlichen Schwelgase zur Folge hatte, besonders wenn der Winddruck, der gewöhnlich 80 mm betrug, 100 mm überschritt.

Die Neigung des Schiefers, bei hoher Temperatur (ca. 1100° C, die in der Feuerschicht angenommen werden durften) zu sintern, hatte zunächst zur Folge, daß schnell Schlackenbildung eintraten, mitunter in einer Ausdehnung durch den ganzen Querschnitt des Generators, was zu Störungen im Betrieb Veranlassung gab. Durch Zusatz von genügendem Wasserdampf, ca. 20% auf Schiefer berechnet, zur Verbrennungsluft bei einer Sättigungstemperatur derselben von 78—80° C und einer Überhitzung auf 130—150° C, konnte man diese Schlackenbildung so gut wie vollständig vermeiden. Bei dem Arbeiten auf Heizgas im Generator zeigte dieses selten mehr als 600—650 kcal pro cbm und war als solches unbrauchbar. Bessere Resultate erzielte man bei sehr langsamem Arbeiten; der Heizwert der Gase betrug dann 850—950 kcal; der Durchsatz ging allerdings zurück auf 4—5 t in 24 Stunden.

Ein kg Schiefer lieferte 1—1,2 cbm Heizgas, bei 5 t also etwa 5000 cbm mit durchschnittlich 850 kcal = 4250000 kcal, entsprechend rund 610 kg einer guten Steinkohle mit 7000 kcal; die Leistung in 24 Stunden war also gleich null, denn sie entsprach ca. 25 kg Steinkohle stündlich.

In der Versuchsanlage der Rütgerwerke in Schandelah bei Braunschweig, die gemeinsam mit dem Deutschen Reich erbaut wurde und nicht zur Erzeugung von Heizgas, sondern von Schwelteer bestimmt war, kamen neben einem Drehrostgenerator ovale Korbrostgeneratoren zur Aufstellung, die, ursprünglich auf einen täglichen Durchsatz von 60 t berechnet, in 24 Stunden 40 t durchsetzen und sich nach anfänglichen Schwierigkeiten, wie sie sich bei allen solchen Neukonstruktionen zeigen, im Betrieb nunmehr gut bewähren.

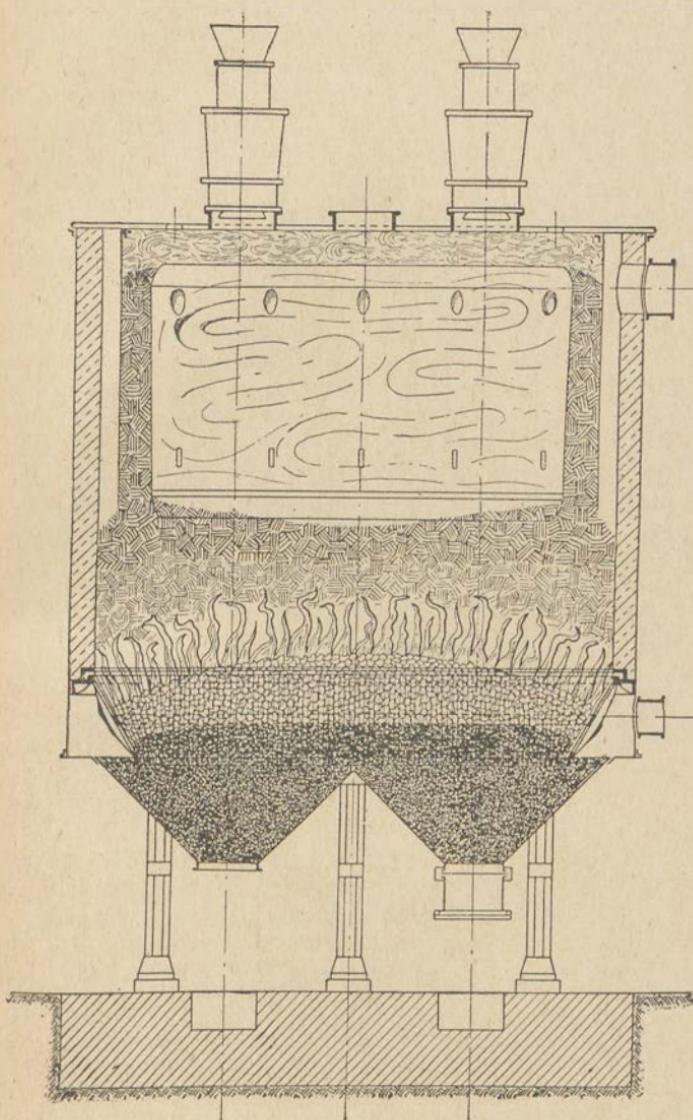
Die Generatoren haben ovalen Querschnitt und eine besonders konstruierte Austragsvorrichtung für Schlacken, die ebenfalls einwandfrei arbeitet. Die Schlackenaustragung ist nasse Austragung. Die ovale Form solcher



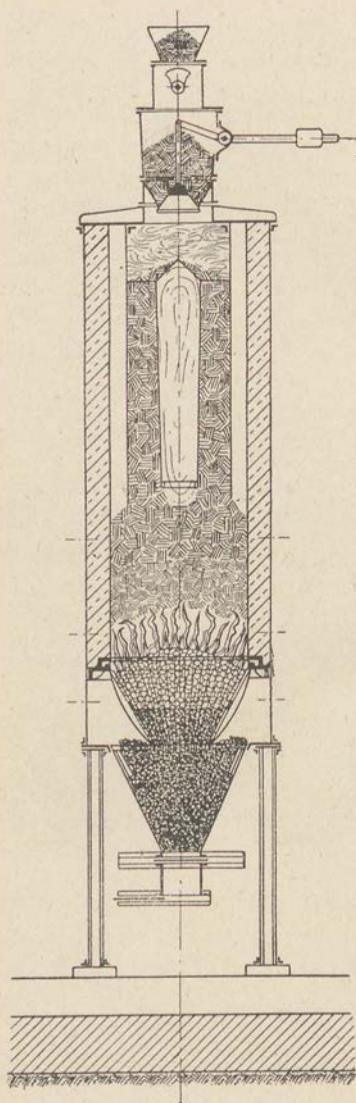
Doppelzonen-Drehrost-Generator
mit Einbau einer Schmelzretorte im Innern

Obere Abbildung = Längsschnitt.

Untere Abbildung = Grundriss mit Anordnung des Drehrostes



Korbrostgenerator, Längsschnitt
Durchsatz, je nach Material, bis zu 40 Tonnen in 24 Stunden.



Korbrostgenerator, Längsschnitt durch die Schmalseite.

Großkammergegeneratoren bewährt sich besonders für Schiefer im Gegensatz zu viereckigen Generatoren besser, weil die Gefahr des Festhängens von Schlacken in den Ecken bei ovalen Generatoren fortfällt. Die in den ovalen Generatoren ursprünglich ebenfalls vorhandenen Schwelretorten sind entfernt worden, einmal mit Rücksicht darauf, daß sich, wie bei den Drehrostgeneratoren, Schwelgase und Generatoren-gase doch nicht getrennt abführen lassen, und dann, weil die Retorten auf die Dauer wenig haltbar waren. Die Arbeitsbedingungen sind die gleichen wie beim Drehrost-generator, nämlich Schlackenschicht 30—40 cm, darüber befindliche Feuerhöhe 1—1,2 m und darüber 80—100 cm Schütt-höhe für den zu entschwelenden Schiefer. Rand- und Oberfeuer bilden sich weniger leicht als in Drehrostgeneratoren. Bei genügender Dampfzufuhr, nicht zu hohem Winddruck und entsprechender Überhitzung des Dampfluftgemisches treten Schlackenbildungen nicht ein. Die Schichthöhe des zu entschwelenden Schiefers darf die angegebene Höhe nicht übersteigen, andernfalls kondensiert sich ein Teil der schweren Kohlenwasserstoffe in den oberen Schieferschichten und wird bei Näherkommen derselben an die Feuerzone zum zweiten Male ausgetrieben und der so erhaltene Teer infolge Kraken minderwertig. Im allgemeinen steht als sicher fest, daß das im Drehrostgenerator und Kammergeenerator gewonnene Öl mehr einem Teer gleicht als einem Schwelöl und einem Vergleich in bezug auf seine Beschaffenheit mit dem Schwelöl aus Retorten nicht standhalten kann, wie späterfolgende Analysen zeigen werden.

Der Schiefer wird dem Kammergeenerator ebenfalls, in entsprechender Weise zerkleinert, durch Transportvorrichtungen zugeführt, und zwar aus Silos, die sich über dem Generator befinden und eine ungestörte Beschickung desselben ermöglichen. Der Abtransport der Schlacken aus dem Wasserverschluß der Generatoren erfolgt durch Transportbänder.

Mechanische Beschickung und Entleerung ist sowohl bei Generatoren wie bei Retorten unbedingt erforderlich, da etwa 80 % des eingebrachten Rohschiefers in Form von Schlacken zu entfernen sind, was andernfalls bedeutende Arbeitskräfte erfordern würde.

Die Schwelgase enthalten den Schwelteer in dampfför-

migem Zustand und werden durch Ventilatoren abgesaugt. Außerdem enthalten die Gase einen Teil des Ammoniaks aus dem Stickstoff des Schiefers, sowie die überschüssigen Generatorgase. Von den 0,3—0,4 % Stickstoffverbindungen des Schiefers werden im Generator durchschnittlich 20—30 % erhalten in Form von Ammoniak und Pyridinverbindungen. Eine wirtschaftliche Verarbeitung solch schwacher Ammoniakwässer ist ausgeschlossen.

Die Kondensation der Teerdämpfe erfolgt in Wasser- kühlern und Stoßreinigern. Das nach Abscheiden des Teeres noch übrigbleibende nichtkondensierbare Gas ist praktisch frei von schweren Kohlenwasserstoffen und besitzt einen Heizwert von 200—300 kcal, ist also nicht weiter verwendbar.

Soweit sich Teer und Wasser infolge Emulsionsbildung durch mitgerissenen Staub nicht voneinander trennen, erfolgt die Beseitigung des Staubes am besten durch Filtration des Gemisches durch eine Filterpresse, worauf sich Teer und Wasser besser und leichter voneinander trennen.

Steigt einmal während des Betriebes die Feuerschicht in einem Generator zu hoch, so kann man diesen Übelstand durch verstärktes Schlackenziehen abstellen. Über die Temperaturen, die innerhalb des Generators sowohl in der Vergasungszone als auch in der Generatorzone herrschen, hat man noch keine sicheren Unterlagen, da sich Temperaturmessungen hier schwer durchführen lassen. In der Vergasungszone, bzw. der Feuerzone wird die Temperatur etwa 1100—1200° C betragen, im Schwelraum soll sie 490° C nicht übersteigen. Auf der Oberfläche des zu entschwelenden Schiefers beträgt die Temperatur etwa 120—150° C.

Ebenso ist man noch völlig im unklaren, welche chemischen Umsetzungen im Generator beim Austreiben des Bitumens vor sich gehen, und ob sich hier neben Oxydationen und Polymerisationen noch andere Prozesse abspielen. Sicher ist es nach der Beschaffenheit des Teeres aus den Generatoren, wie auch bei der Gewinnung von Schwelölen aus Retorten, daß weitgehende Krakprozesse vor sich gehen. Das ist leicht erklärlich, da die entwickelten Schweldämpfe, wenn auch nur für kurze Zeit, mit den heißen Generatoren- oder Retortenwänden in Berührung kommen, wobei die Wandung der Apparatur, be-

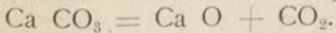
sonders wenn sie aus Eisen besteht, wie auch die heißen Schiefer selbst, mit denen die Schwelrämpfe in Berührung sind, als Katalysatoren wirken und die Zersetzung begünstigen.

Ist die Luftmenge, die in der Vergasungszone die Bildung von Kohlenoxyd neben Kohlensäure bewirkt, zu groß, so liegt die Gefahr nahe, daß der Luftüberschuß eine Oxydation der Schwelrämpfe zur Folge hat. Die mit Dampf bei etwa 80° C gesättigte Verbrennungsluft, die dem Generator in überhitztem Zustand zugeführt wird, verhütet vor allen Dingen infolge Temperaturerniedrigung die gefürchtete Schlackenbildung. Neben der Umsetzung, die der Dampf in der Vergasungszone im Wassergas erfährt, hat der überschüssige Dampf die Aufgabe, die gebildeten Schwelrämpfe vor Zersetzung zu schützen in analoger Weise, wie es bei der Dampfdestillation des Erdöls beschrieben wurde. Eine weitere Aufgabe des Dampfes ist die Erhöhung der Ausbeute an Ammoniak, doch ist diese bisher nicht über 20—30% des gesamten Stickstoffgehaltes des Schiefers gestiegen.

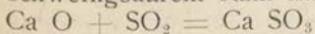
Mit Vacuum läßt sich im Generator nicht arbeiten, da leicht gefährliche Explosionen eintreten könnten dadurch, daß ein unerwünschter Luftüberschuß angesaugt wird, da sich ein Generator nicht absolut luftdicht abschließen läßt. Ein Arbeiten mit einem wenn auch ganz geringen Überdruck von 2—3 mm ist daher stets erforderlich.

Bei dem Generatorprozeß werden von dem im Schiefer hauptsächlich in Form von Pyrit und von kleinen Mengen an organische Substanz gebunden vorkommenden Schwefel etwa 20% in Form von Schwefelwasserstoff gewonnen, während der Rest sich in Form von Kalziumsulfat in der Schieferschlacke findet. Erklären läßt sich diese Bildung von Kalziumsulfat in folgender Weise:

Bei der Schieferverbrennung bzw. Vergasung in der Brennzone entwickelt der im Schiefer enthaltene kohlensaure Kalk jedenfalls Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung von Ätzkalk nach der Gleichung



Dieser freie Ätzkalk bindet sich wahrscheinlich mit der bei der Schmelzung entstehenden schwefligen Säure zu schwefligsaurem Kalk nach der Formel



oder zu Kalziumsulfat:



Da die Dissoziations-Temperatur für schwefligsauren Kalk und für schwefelsauren Kalk höher liegt als für die Zersetzung von kohlensaurem Kalk in Ätzkalk und Kohlensäure, so ist eine Zersetzung der beiden ersteren nicht zu erwarten und erfolgt auch nicht, andernfalls müßte sich die schweflige Säure in den Gasen nachweisen lassen, was aber nicht der Fall ist.

Die Ausbeute an Teer im Generator beträgt etwa 50 bis 60 % der Laboratoriumsausbeute, gegenüber 85—95 % der Retortenschwelung. Wirtschaftlichkeitsberechnungen dürfen hier aus leicht verständlichen Gründen nicht angeführt werden.

Insofern ist jedenfalls der Generator gegenüber dem Schwelapparat im Vorteil, als fremder Brennstoff zur Unterhaltung des Betriebes nicht erforderlich ist, dagegen ist, wie schon gesagt, die Beschaffenheit des Generatoreeres minderwertiger als diejenige der Schwelöle.

Arbeitet man auf Heizgas aus Schiefer, so zeigt im Dauerbetrieb die durchschnittliche Gasanalyse bei Verwendung eines Schiefers mit etwa 1200 kcal und einem Ölgehalt von etwa 5,5 % bei der Laboratoriumsanalyse folgende Daten:

18,3 % Kohlensäure,
0,2 % schwere Kohlenwasserstoffe,
0,8 % Sauerstoff,
4,5 % Kohlenoxyd,
1,1 % Methan,
15,7 % Wasserstoff.
Heizwert 675 kcal.

Als Nebenprodukt erhält man einen Urteer in Höhe von 8—10 % der Laboratoriumsanalyse, der im Großbetrieb folgende Ausbeute gibt:

Spezifisches Gewicht bei 15° 0987,
Flammpunkt 96°,
Stockpunkt +3°,
Hartaspalt 6,7 %,
Heizwert 9500 kcal.

Die fraktionierte Destillation gibt:

100—150° C 8% Benzinkohlenwasserstoffe,
 37,4% von 150—300° C siedende Kohlenwasserstoffe,
 53% Rückstand, über 300° C siedend,
 1,6% Destillationsverlust
 $\underline{100,0\%}$.

Arbeitet man auf Schieferteer im Generator, so erhält man 50—60% der Laboratoriumsausbeute an Teer mit folgendem Resultat bzw. Eigenschaften:

spezifisches Gewicht bei 15° 0,983
 Flammpunkt 86°
 Stockpunkt +4°
 Hartaspalt 3,4%
 Heizwert 9850 kcal.

Die Verarbeitung im großen ergibt:

36,50% leichtes Destillat
 43,00% mittelschweres Destillat
 19,50% Pech
 $\underline{1,00\%}$ Destillationsverlust
 $\underline{100,00\%}$.

Das leichte Destillat hat bei 15° ein spezifisches Gewicht von 0,904

Flammpunkt 58° C

Stockpunkt — 18° C (flüssig)

Die fraktionierte Destillation zeigt bei

53 bis	60°	1	Volum-%
„	70°	3	„ %
„	80°	5	„ %
„	90°	8	„ %
„	100°	11	„ %
„	110°	15	„ %
„	120°	19	„ %
„	130°	23	„ %
„	140°	28	„ %
„	150°	33	„ %
„	160°	38	„ %
„	170°	44	„ %
„	180°	50	„ %
„	190°	55	„ %
„	200°	59	„ %
„	210°	63	„ %

53 bis 220°	66	Volum %
„ 230°	68	„ %
„ 240°	70	„ %
„ 250°	72	„ %
„ 260°	74	„ %
„ 270°	75	„ %
„ 280°	76	„ %
„ 290°	77	„ %
„ 300°	78	„ %
„ 310°	79	„ %
„ 320°	81	„ %
„ 325°	81,5	„ %

Rückstand über 325° und Destillationsverlust 18,5%.

Das mittelschwere Destillat zeigt
spezifisches Gewicht bei 15° C 1,057

Viskosität bei 50° 12,2 Englergrade

Flammpunkt 181°

Stockpunkt + 11°

Hartasphalt 7,4 %

Heizwert 10 100 kcal.

Die Destillation erfolgte mit überhitztem Wasserdampf und Vacuum in gleicher Weise und gleichen Anlagen, wie sie bei der Destillation des Erdöls beschrieben wurden.

Die bei der Verarbeitung von Schiefer auf Schieferteer am Schluß vorhandenen, nicht kondensierbaren Gase zeigen folgende Durchschnittsanalyse

16,5 % Kohlensäure

0,0 % schwere Kohlenwasserstoffe

6,2 % Kohlenoxyd

0,0 % Methan

7,5 % Wasserstoff

Heizwert 330 kcal pro cbm.

Die Durchschnittsanalysen der Schieferschlacken sind bereits weiter vorn angegeben; über die Verwendung der Schlacken wird später kurz zu sprechen sein.

Der erhaltene Schieferschwelteer eignet sich sowohl als Heizöl wie als Treiböl in gleicher Weise und unter gleichen Bedingungen, wie dies bei dem Erdöl und seinen Destillaten der Fall war. Auch von dem Rückstand des Teeres, nach Abtreiben der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe, läßt sich dies behaupten. Die bis zu

150° siedende Fraktion eignet sich als vollgültiger Ersatz für Benzin, desgleichen die Fraktion von 150—325° als Treiböl. Wenn auch von diesen Fraktionen regelmäßige Heizwertbestimmungen nicht ausgeführt worden sind, darf man doch als sicher annehmen, daß der Heizwert der Benzinfraktion ca. 11 000 kcal, derjenige der Treibölfraktion 10 000 kcal betragen wird.

Wir kommen jetzt zur **Schwelung des Schiefers in Retorten**, wobei hauptsächlich die Verfahren von Ziegler in stehenden Retorten und von Zeller & Gmelin in rotierenden Retorten besprochen werden sollen. Über die Arbeitsweise der deutschen Petroleum-AG. in Krünn nach dem System Franke-Tern bzw. die dabei erzielten Resultate ist nichts bekannt geworden. Man kann aber ruhig sagen, daß alle diese Unternehmungen mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten und noch haben, die sich nach den vorhergegangenen Arbeiten in Versuchsanlagen für den Großbetrieb in keiner Weise vorhersagen ließen. Jedenfalls ist aber ein großer Teil der Berichte über die Arbeitsweisen, so weit sie in technischen Zeitungen von nicht beteiligten Personen veröffentlicht wurden, durchaus entstellt und falsch wiedergegeben worden.

Das Verfahren von Ziegler wurde in der Versuchsanlage der Generatoren-AG. in Velten ausprobiert und nach anfänglichen Mißerfolgen bedauerlicherweise nicht weiter verfolgt. Bei ebenso intensivem Verfolg der Arbeiten, wie bei den anderen Anlagen, hätte sich wohl doch noch etwas aus der Sache herausholen lassen.

Es handelte sich in der Hauptsache um die Feststellung, welche Apparatur wirtschaftlicher arbeite, ob Retorte oder Generator. Die Versuche schlossen damals zugunsten des Generators ab, da die Zieglersche Retorte nicht so eingehend studiert und ausprobiert wurde, wie sie es vielleicht verdient hätte.

Die von Ziegler konstruierte Schwellanlage enthält drei verschiedene Öfen für den frischen Schiefer und für den entschweißten Schieferrückstand, denen das Rohmaterial nach entsprechender Zerkleinerung durch Transportvorrichtungen zugeführt wird. Jede Ofenbatterie enthält acht Öfen. In die ersten Öfen, die mit Kohle und den bei der Schwellung entstehenden nicht kondensierbaren Gasen geheizt werden,

gelangt das frische Schwelgut. Die Retorte ist ein Vertikalzylinder mit oben abgeschrägten Wänden, auf denen das Schwelgut herabrutscht, wobei der Schiefer in zweckentsprechender Weise umgedreht und schnell entschwelt wird. Für den Abzug der Wasserdämpfe und der Schwelgase sind entsprechende Abzugsrohre vorgesehen, ebenso sind Leitungen angebracht zum Einleiten von überhitztem Dampf in die Retorte. Der entschweltete Schieferkoks wird am unteren Ende der Retorte abgezogen. Die zweiten Ofen werden ebenfalls mit frischem Schiefer beschickt. Es sind vertikale Retorten mit ovalem Querschnitt nach Art der Retorten in der sächsisch-thüringischen Braunkohlen schwelerei und mit einer jalousieartigen Gasglocke versehen, in die während der Schwelung Wasserdampf eingeleitet wird. Die in diesen beiden Ofenarten entstehenden Schweldämpfe und ammoniakhaltigen Wasserdämpfe werden kondensiert, die nicht kondensierbaren Gase neben Kohle und Generatorgas zur Heizung benutzt. Das dritte Ofensystem der Zieglerschen Anlage besteht aus Gasgeneratoren, in denen der entschweltete Schieferkoks mit geringwertigem Schiefer zur Erzeugung von Heizgasen vergast werden soll, wobei das entstandene Heizgas neben dem Heizgas für die Schwelretorten noch Kraftgas zum Antrieb der Kraftmaschinen liefern soll. Bei den Versuchen zeigte es sich, daß das aus den Generatoren gewonnene Gas zur Heizung der Retorten nicht ausreichte und die Verwendung von Kohle zur Heizung erforderlich machte. Es ist als sicher anzunehmen, wie dies vorher bei Erzeugung von Heizgas in Generatoren gesagt worden ist, daß dieses Heizgas zu geringen Heizwert hat, um überhaupt als Brennstoff verwendet zu werden. Dieser Umstand brachte es mit sich, daß das Zieglersche Verfahren seinerzeit hinter das Generatorenverfahren zurückgestellt wurde, obwohl der Durchsatz durch die Zieglersche Anlage mit 45 Tonnen in 24 Stunden befriedigend war.

Die Firma Zeller & Gmelin in Eislingen unternahm die Schwelung des Schiefers in rotierenden Retorten, sogen. Drehöfen, wie sie in der Zementindustrie seit langen Jahren im Gebrauch sind, und stellte zu diesem Zweck neben einer kleinen Retorte von 5 m Länge und 2 m Durchmesser für Versuchsarbeiten einen Ofen auf, der bei 2 m Durch-

messer eine Länge von 35 m und vom Einlauf bis zum Auslauf ein Gefälle von 5 % hat. Der Ofen arbeitet kontinuierlich, d. h. in dem Maße, wie am unteren Ofenende entschwelter Schieferkoks abgezogen wird, läuft am Eingang durch zwei wechselweise arbeitende Silos frischer Schiefer in entsprechender Körnung zu. Der Ofen macht in 90 Sekunden eine Umdrehung und entschwelt pro qm in der Stunde 45—50 kg Schiefer, so daß der Durchsatz in 24 Stunden 100—120 Tonnen beträgt. Der Ofen ist kammerweise eingemauert; die nicht eingemauerten Teile sind gut isoliert. Die Heizung ist Außenheizung und erfolgt durch Generatorgas, das teilweise aus Koks, teilweise aus einer Mischung von Schiefer und Braunkohlenbriketts erzeugt wird. Wird eine Mischung von $\frac{3}{4}$ Teilen Schiefer und $\frac{1}{4}$ Teil Braunkohlenbriketts in einem Drehrostgenerator vergast, so wird genügend Heizgas für den Betrieb des Ofens gewonnen mit einem durchschnittlichen Heizwert von 950—1000 kcal. Im Anfang hatte man auch bei dieser Arbeitsweise mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen, besonders mit der Antriebsvorrichtung, doch entsprechen die in technischen Zeitungen verbreiteten Nachrichten über ein Durchbrennen des Ofens, Durchbiegen desselben usw. in keiner Weise den Tatsachen. Auch die im Anfang viel Schwierigkeiten verursachende Staubplage ist im Laufe der Zeit so gründlich beseitigt worden, daß staubfreie Öle erhalten werden, die sich glatt von dem Kondenswasser trennen.

Die Ausbeute an Öl beträgt etwa 80—90 % der Laboratoriums-Ausbeute und kann bis auf 120 % der Laboratoriumsausbeute gesteigert werden, wenn man mit genügend überhitztem Wasserdampf arbeitet, wodurch eine zu weitgehende Zersetzung der entstehenden Schweldämpfe während des Freiwerdens und Entweichens derselben verhindert wird. Allerdings ist dann die Ausbeute an nicht kondensierbaren Gasen, die durchschnittlich einen Heizwert von 3000—3500 kcal pro cbm haben, geringer, was aber für die Wirtschaftlichkeit nur von Vorteil ist. Die Kondensation erfolgt in einer stehenden und liegenden Luftkondensation von bedeutender Länge, an deren Schluß sich noch ein Röhrenkühler anschließt, der mit Wasser gekühlt wird.

Die nicht kondensierbaren Gase enthalten bis zu 20 %

Schwefelwasserstoff und werden zur Reinigung von diesem durch eine mit Luxscher Masse gefüllte Reinigungsanlage geführt, wie sie in den Gasanstalten im Gebrauch sind. Auf diese Weise werden pro Tonne Schiefer 9 kg fast chemisch reinen Schwefels gewonnen, täglich also etwa 900—950 kg Schwefel, die der Luxschen Masse nach einem besonderen Verfahren entzogen werden.

Die am Schluß der Schwelung erhaltenen Schieferkokse werden ähnlich wie die Generatorschlacken auf Kunste steine verarbeitet.

Das gewonnene Schwelwasser enthält neben ca. 0,3 bis 0,5 % Stickstoffverbindungen, die aus Ammoniak und Pyridin bestehen, 0,18—0,20 % organische Säure, als Essigsäure bestimmt, ferner noch etwas vom Wasser absorbierten Schwefelwasserstoff und geringe nur qualitativ nachweisbare Spuren Aldehyde, Ketone und Terpene sowie Brenzkatechin. Die nicht kondensierbaren Gase haben durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

6,8 %	Kohlensäure
14,7 %	Schwefelwasserstoff
0,2 %	schwere Kohlenwasserstoffe
1,0 %	Sauerstoff
4,5 %	Kohlenoxyd
9,7 %	Methan
36,6 %	Wasserstoff
	Heizwert 3150 kcal.

Eine andere Analyse zeigt folgende Zusammensetzung:

7,7 %	Kohlensäure
21,6 %	Schwefelwasserstoff
0,17 %	schwere Kohlenwasserstoffe
0,6 %	Sauerstoff
6,8 %	Kohlenoxyd
10,9 %	Methan
46,9 %	Wasserstoff
	Heizwert 3950 kcal.

Das erhaltene Schwelöl ist von braungelber Farbe und hat einen durchdringenden Geruch; es weist die folgenden Eigenschaften auf:

spezifisches Gewicht bei 15° C 0,900—0,920
Viskosität bei 20° C 2,5—2,8 Englergrade

Flammpunkt + 17° C
 Stockpunkt — 20° C flüssig
 Hartasphalt 0,1 %
 Heizwert 10 200 kcal.

Die fraktionierte Destillation ergab im Großbetrieb bis 150° = 10 % Benzinkohlenwasserstoffe, spezifisches Gewicht bei 15° C 0,785

150—320° = 45 % Petroleum und Treiböl, spezifisches Gewicht bei 15° C 0,890
 über 320° = 43 % Rückstandsöl
 2 % Destillationsverlust

Das Rückstandsöl zeigte folgende Daten:
 spezifisches Gewicht bei 15° C 0,976
 Viskosität bei 50° C 10 Englergrade
 Flammpunkt 155° C
 Stockpunkt — 2° C
 Hartasphalt 0,3 %
 Heizwert 9450 kcal.

Bei der fraktionierten Destillation gab dasselbe:

ca. 5 % Treiböl
 „ 35 % Spindelöl
 „ 30 % Maschinenöl
 „ 10 % Zylinderöl
 „ 18 % Hartpech
 „ 2 % Destillationsverlust

Die Elementar-Analyse des rohen Schieferöles zeigt:
 83,25 % Kohlenstoff
 10,54 % Wasserstoff
 1,82 % Stickstoff
 3,27 % Schwefel
 2,12 % Sauerstoff, aus Differenz.

Die Benzinfraktion enthält ungefähr 40 % aromatische Kohlenwasserstoffe, die Petroleum- und Treibölfraktion 37,5 %, das Treiböl allein 41,10 % aromatische Kohlenwasserstoffe, bestimmt nach Krämer-Böttcher.

Die Benzinfraktion hat 10 900 kcal, das Petroleum und Treiböl 10 600 kcal.

Es zeigte sich auch bei praktischen Versuchen, daß das Schieferölbenzin in Explosionsmotoren in gleicher Weise wie Naturbenzin brauchbar war, und daß Treiböl und Rückstandsöl ebenso gute Heiz- und Treiböle sind wie

die entsprechenden Produkte aus dem Erdöl. Auch das Rohöl ist zu demselben Zweck brauchbar, doch empfiehlt es sich der Feuersicherheit wegen, die Benzinfaktion herauszunehmen.

Es mögen an dieser Stelle noch einige Versuche Erwähnung finden, die im Laboratorium der technischen Hochschule Stuttgart durch Professor Grube ausgeführt wurden.

Wie vorauszusehen war und früher bereits erwähnt worden ist, lässt sich das Bitumen, das nach der Englerschen Definition als Polybitumen im Schiefer enthalten ist, durch Extraktion nicht gewinnen, auch nach vorhergehendem Erhitzen bis auf 200° C nicht. Es wird vielmehr erst durch Erhitzen während des Schwelprozesses umgewandelt und in Form von Teer oder Öl gewonnen.

Die Extraktion mit Benzin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther usw. gab selbst nach tagelanger Fortsetzung nicht mehr als maximal 0,80 % Bitumen.

Vergleichende Versuche über die Bildung von Hartasphalt im Schwelöl bei steigender Temperatur zeigten folgendes Resultat: Die Temperatur wurde mittels Pyrometer im Inneren der Oldämpfe festgestellt und der Gehalt an Hartasphalt im Öl bestimmt.

Temperatur	Hartasphalt
400° C	0,00 %
425° C	0,00 %
450° C	0,00 %
475° C	0,01 %
480° C	0,11 %
490° C	0,20 %
500° C	0,34 %
510° C	1,10 %
520° C	2,01 %.

Sobald die Temperatur während der Schwelung 490° C übersteigt, ist ein schnelles Anwachsen des Gehaltes an Hartasphalt infolge weitgehender Zersetzung festzustellen.

Die Selbstentzündung von Schieferkoksen und ein dadurch hervorgerufenes Schadenfeuer veranlaßte Grube zur Abgabe des folgenden Gutachtens:

„Die Selbstentzündung der Schieferkokse tritt besonders dann ein, wenn in demselben Schiefer enthalten ist, der nur teilweise entschwelt ist. Erhitzte man entsprechend vor-

bereitete Proben auf 125, 140, 150 und 175° C, so trat wohl nach Entfernung der Wärmequelle noch eine Temperaturerhöhung ein, dagegen keine Selbstentzündung. Dagegen trat nach Entfernung der Wärmequelle bei 140° C und darüber in jedem Fall sofort Entzündung ein, sobald geringe Mengen Sauerstoff in die Proben eingeblasen wurde.“ Durch diese Versuche war zunächst einwandfrei festgestellt, daß die Selbstentzündung schon bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 140° C eintritt, die Schieferkokse verlassen jedoch die Retorte mit zirka 400° C. Vollständig entschwelter Schiefer geriet dabei in helles Glühen, während darin vorhandener Schiefer mit lebhafter Flamme brannte. Bei Berührung kleiner Mengen Schieferkokse mit Luft tritt so schnell durch Strahlung ein Abkühlen ein, daß die Gefahr einer Selbstentzündung nicht vorliegt. Im Großbetrieb fallen aber ständig erhebliche Mengen Schieferkoks an, wobei bei genügender Luftzufuhr die Reaktionswärme so weit steigt, daß Selbstentzündung eintreten kann. Der im Schieferkoks enthaltene, durch Zersetzung bei der Schwelung entstandene fein verteilte Kohlenstoff liegt in außerordentlich reaktionsfähiger Form vor. Entsprechende Gegenversuche ergaben, daß der Kohlenstoff des Kokses aus Kohle bei weitem nicht so reaktionsfähig ist wie der Kohlenstoff des Schieferkokses. Um Selbstentzündung zu vermeiden, muß der Schieferkoks entweder abgelöscht oder in möglichst dünner Schicht ausgebreitet werden, damit schnell Abkühlung erfolgt. In großen Haufen gelagert ist Gefahr der Selbstentzündung sehr groß.

Die Verwertung der Schieferrückstände aus der Vergasung oder Verschwelung ist ein schwieriges Problem für die Wirtschaftlichkeit der Schieferöl-Industrie.

Die Verwertung der Schieferkokse als Entfärbungsmaterial für Öle und Fette gibt sehr brauchbare Resultate, da der Kohlenstoff der Schieferkokse äußerst reaktionsfähig ist. Die Verwertung der Schlacken und Kokse als Düngemittel auf Grund ihres Gehaltes an Kalisalzen (zirka 1 %) und Phosphorsäure (zirka 0,5 %) kommt wegen ihres geringen Prozentsatzes an diesen Stoffen nicht in Frage, eventl. können sie Verwendung als minderwertiger Düngerkalk für kalkarme Böden finden, wenn der Gehalt an Ätzkalk annähernd 25—30 % beträgt.

Dagegen bildet die **Verwertung der Schlacken bzw. der Kokse** nach nochmaligem Brennen mit frischem Schiefer bis zum Austreiben der Kohlensäure zur Herstellung von Romanzement eine Verwertungsmöglichkeit, die schon seit Jahrzehnten in geringem Maße eine kleine Industrie in der Gegend von Holzmaden u. T. und Reutlingen darstellt, mit der sich die dortigen Bauern in den arbeitsarmen Wochen der Winterzeit beschäftigen.

In neuerer Zeit ist besonders die Herstellung von Kunststeinen im Format 12:10:25 cm aus Schlacken in Angriff genommen worden, wobei die entsprechend zerkleinerter Schlacken mit Kalkmilch, Portland- oder Romanzement und Wasser gemischt, geformt und an der Luft getrocknet werden. Brennmaterial ist zur Herstellung dieser Steine also nicht erforderlich. Nach vierwöchentlichem Trocknen an der Luft sind sie gebrauchsfertig und erhalten eine Druckfestigkeit von 75—80 kg pro qcm. Allerdings bedürfen die Steine eines Verputzes, weil einmal ihr Aussehen nicht besonders schön ist, andererseits die unverputzten Steine etwas Feuchtigkeit besonders bei längerer Regenzeit aufnehmen und lange Zeit festhalten.

Versuche zur Zeit der Kohlennot, den Schiefer in Gasanstalten zur Erzeugung von Heiz- und Leuchtgas zu benützen, ergaben wohl ein brauchbares Gas, jedoch eine solch schlechte Wärmebilanz, daß diese Verwertung absolut aussichtslos war. Zur Erzeugung von z. B. 80 000 kcal im Heiz- und Leuchtgas, aus Schiefer gewonnen, waren ungefähr 140 000 kcal in Form von Unterfeuerung der Retorten erforderlich, so daß ein Minus von 60 000 kcal entstand bei Entgasung von nur 100 kg Schiefer.

Sehr interessant waren die Versuche, die von einer württembergischen Maschinenfabrik gemacht wurden, zur **Verwertung des Schiefers als Heizmaterial für Dampfkessel**. Der Schiefer wurde in dem Dampfkessel vorgebauten Schachtöfen zu dem Zweck vergast und die Schwelgase direkt unter den Kessel geleitet und verbrannt. Der hierbei benutzte Dampfkessel war ein Batteriekessel mit zwei unteren Längssiedern von 500 mm Durchmesser und 4660 mm Länge, einem Oberkessel von 900 mm Durchmesser und 3950 mm Länge. Die Heizgase gingen nach dem Unterkessel, von hier aus nach hinten, dann oben seit-

wärts, am Oberkessel nach vorn und auf der anderen Seite zurück nach dem Rauchkanal und Kamin.

Heizfläche des Kessels 23,2 qm, Rostfläche der drei Schachtofen 3 qm. Verhältnis von Rostfläche zur Heizfläche 1:8,1 qm; höchste Dampfspannung 6 Atm.; Höhe des Kamins über dem Rost 25 m; lichter Querschnitt an der Mündung des Kamins 0,36 qm. Der Versuch dauerte acht Stunden, $\frac{1}{4}$ stündig wurde die Dampfspannung, die Temperatur der Rauchgase beim Eintritt in den Kanal und beim Austritt aus demselben gemessen, sowie der Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt der Rauchgase bestimmt. Der mittlere Heizwert des angewandten Schiefers betrug 1000 kcal pro kg; Speisewassertemperatur zirka 36° C. Die Temperatur der Heizgase betrug beim Eintritt in den Kessel $660-905^{\circ}$ C; die niedrige Temperatur war beim Abschlacken vorhanden, die höhere Temperatur 5—10 Minuten nach Abschlacken wieder erreicht. Die Abgangstemperatur der Rauchgase betrug im Mittel 485° C, sie war also schlecht ausgenützt, wohl infolge der veralteten Konstruktion des Kessels und des Kesseleinbaues. Brennstoffverbrauch in acht Stunden 5000 kg Schiefer, stündlich also 625 kg oder auf den qm Rostfläche 208,3 kg. Speisewasser verdampft in acht Stunden 2750 kg, stündlich also 345 kg oder auf den qm Heizfläche 14,9 kg. Mittlerer Dampfüberdruck 6,13 kg pro qcm. Mittlere Dampftemperatur $164,8^{\circ}$ C, Erzeugungswärme für 1 kg Dampf 620,6 kcal; mittlerer Kohlensäuregehalt des Rauchgases 10,4%, mittlerer Sauerstoffgehalt des Rauchgases 9,4%. Vielfaches der theoretischen Luftmenge 1,78. Mittlere Temperatur der Rauchgase am Kesseleintritt 776° , am Kesselaustritt 461° . Mittlere Temperatur der Luft vor der Feuerung 42° , im Freien 30° C, Zugstärke am Rauchschieber 6,6 mm Wassersäule. 1 kg Brennstoff (Schiefer) verdampft 0,55 kg Wasser von 36° C zu Dampf von 6,1 kg pro qcm und $164,8^{\circ}$ Temperatur.

Wärmebilanz:

Nutzbare gemacht zur Dampfbildung	34,2%
verloren in den Rückständen durch unverbrannten	
Schiefer geschätzt auf	25,0%
verloren durch die abziehenden Rauchgase	28,2%
verloren durch Strahlung, Leitung, Ruß usw.	12,6%
	100,0%

Die Braunkohlenschwelung nach älteren und neuesten Methoden.

Die Braunkohlenschwelerei ist in Deutschland älter als die Schieferschwelerei und in den 40er Jahren des 19. Jahrhunderts entstanden. Vorbildlich für diese Industrie war die Schieferschwelerei in Frankreich und Schottland, wo schon in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts Schiefer bzw. Boghead-Kohle verschwelt wurde, zur Gewinnung von Leuchtöl und Paraffin, nachdem durch die Entdeckung des Paraffins im Buchenholztee durch Reichenbach im Jahre 1830 die Aufmerksamkeit der Industrie auf diesen Stoff gelenkt worden war.

Die Braunkohlenschwelerei konnte auch den Wettbewerb der amerikanischen Öle, dem die Schieferölindustrie in Deutschland unterlegen war, aushalten, weil nicht nur die aus der Braunkohle erhaltenen Produkte, wie Öl und Paraffin, sondern auch der Rückstand der Schwelerei, der Grudekoks ein Produkt war, das stets Absatz fand. Die Entstehungszeit der Braunkohle ist das Eozän nach neueren Fossilienfunden. Die Mächtigkeit der Braunkohlenlager, die meist im Tagebau abgebaut werden, ist schwankend. Der hauptsächlichste Aufschwung der Braunkohlenschwelerei erfolgte seit dem Jahre 1858 durch C. Riebeck, einen Mann aus einfachen Verhältnissen, der dank seiner ungeheuren Energie und Arbeitskraft diese Industrie zu voller Blüte brachte. Sein Name lebt noch heute in dem größten Unternehmen der sächsisch-thüringischen Braunkohlenschwelerei, den Riebeckschen Montanwerken.

In dem Maße, wie sich der Chemiker dieser Industrie widmete, wuchs auch ihre Ausdehnung, und sie war es vor allem, die während des Krieges Deutschland und speziell die Marine mit Treibölen und Heizölen belieferte.

Nach Metzger umfaßte die sächsisch-thüringische Braunkohlenschwelerei im Jahre 1919: 26 Anlagen mit 1208 Schwelöfen und verschwelt in diesen 1 117 658 t Braunkohle und erzeugte daraus 516 846 dz Braunkohlenteer und 376 243 t Grudekoks. Während anfangs liegende Retorten zur Schwelung benutzt wurden, benutzt man seit den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts den Rolle-Ofen, der im Gegensatz zu den liegenden Retorten kontinuierlich arbeitet

und besseren und billigeren Teer als die liegenden Retorten liefert. Der Rolle-Ofen ist heute noch in der Hauptsache so konstruiert, wie bei seiner Entstehung.

Auch in der Braunkohlenschwelerei wurde während des Krieges der Generator mit Urteergewinnung eingeführt, allerdings bis heute noch ohne durchgreifenden Erfolg, soweit es sich um die Verschmelzung von Rohbraunkohle handelt, während sich diese Arbeitsmethode für Braunkohlenbriketts gut bewährt. Allerdings wird die Erzeugung des Teeres durch den Umweg über die Briketts verteuert und wird daher auf die Dauer gegenüber der direkten Verschmelzung von Rohbraunkohle in Rolle-Öfen einen schweren Stand haben. Es ist aber zu wünschen, daß die Verschmelzung von Rohbraunkohle im Generator gelingen wird, was insofern einen großen Erfolg bedeuten würde, als ein Generator in 24 Stunden etwa 40 t Rohbraunkohle durchsetzt gegenüber einem Durchsatz von 5 t im Rolle-Ofen in der gleichen Zeit. Für die Benutzung des Generators zur Schwelung von Rohbraunkohle setzen sich besonders die Rütgerswerke Berlin und die Deutsche Erdöl-A.-G. ein.

Bei der Schwelung der Braunkohle soll die Temperatur so hoch sein, daß alles Bitumen der Braunkohle zersetzt wird, andererseits darf sie nicht zu hoch sein, um die Paraffine nicht zu zersetzen, wodurch neben größeren Mengen nicht kondensierbarer Gase ein minderwertiger Teer gewonnen würde. Immerhin findet sich auch bei der vorsichtigsten Führung des Schwelprozesses im Braunkohlenteer neben den festen Paraffinen etwas unvollkommen zersetzes Bitumen, das aber bei der Destillation des Teeres völlig zersetzt wird.

Bei den Rolle-Öfen arbeitet man gewöhnlich mit etwa 400° in den oberen und etwa 650° in den unteren Feuerzügen, also bei wesentlich niedrigerer Temperatur, als in den Koksofen für Teererzeugung aus Steinkohle. Im Großbetrieb erzeugt man etwa 70% Teer der Laboratoriumsausbeute. Zur Schonung des Teeres arbeitete man verschiedentlich mit Zusatz von überhitztem Dampf, doch enthält der so gewonnene Teer größere Mengen von unzersetztem Bitumen.

Nach Professor Erdmann lassen sich die Teerbildner der mitteldeutschen Braunkohle in vier Gruppen, die gewisse

chemische und physikalische Eigenschaften gemeinsam haben, einteilen, und zwar:

1. Die Bitumen,

2. Huminsäure,

3. organische Bestandteile, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind, und als Restkohle bezeichnet werden,

4. anorganische Bestandteile,

wobei man unter Braunkohlenbitumen die in siedendem Benzol löslichen Bestandteile der Braunkohle versteht, unter Huminsäuren die in heißer Sodalösung löslichen Bestandteile. Die bei dem Verbrennen der Braunkohle zurückbleibende Asche bildet die anorganischen Bestandteile und besteht aus Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Eisen- und Mangan-salzen, teils gebunden an die Huminsäure, teils in Form von Ton und Sand der Braunkohle.

Nach Erdmann hat die trockene Schwelkohle folgende Zusammensetzung:

Bitumen	16,8%	enthaltend	0,27 g	Asche
Huminsäure	39,9%	"	0,30 g	"
Restkohle	43,3%	"	8,06 g	"
<hr/>				100,0%

Für aschefreie Kohle:

Bitumen aschefrei	18,10%
Huminsäure "	43,30%
Restkohle "	38,60%
<hr/>	100,0%

Nach den Untersuchungen Erdmanns ist neben der Restkohle der Hauptteerbildner das in der Braunkohle enthaltene Montanwachs, also das Bitumen, das in den gewöhnlichen chemischen Lösungsmitteln löslich ist. Der Hauptbildner des Paraffins ist das Bitumen, aber auch die Huminsäure und Restkohle liefern etwas Paraffin des Braunkohlenteeres. An der Bildung des Kreosots des Braunkohlenteeres sind alle drei organischen Substanzen der Braunkohle, vor allem die Huminsäure beteiligt. Der Schwefelgehalt der Braunkohle ist besonders in der Huminsäure angereichert.

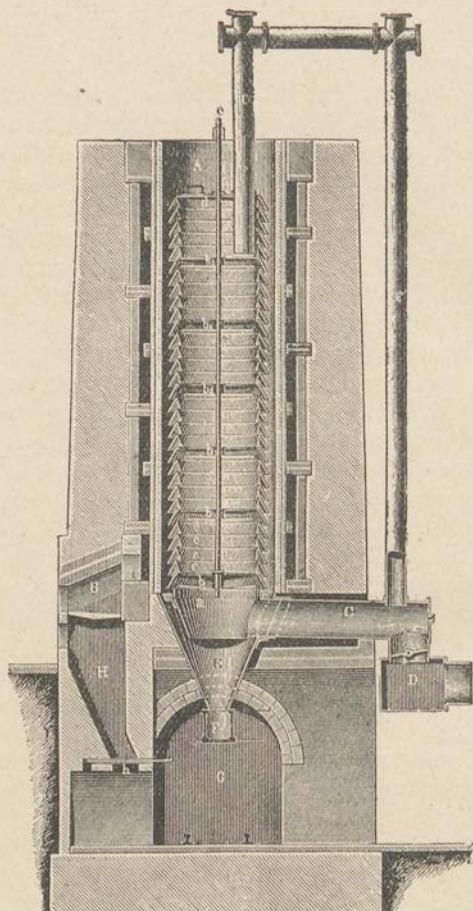
Wie schon eingangs erwähnt, benutzt man zur Schweißung der Braunkohle neben den Rolle-Öfen seit einigen Jahren die Generatoren.

Die **Rolle-Öfen** sind noch heute in der Hauptsache so konstruiert, wie bei ihrer Erfindung. Sie bestehen aus Schamottezylindern von 8 und mehr m Höhe und etwa 2 m Durchmesser und haben im Innern eine Schwelglocke, die jalousieartig angeordnet ist. Unten enden die Schwelzyylinder in einen Konus mit doppeltem Verschluß, der zwangsläufig arbeitet und zum Ziehen des Grudekokses dient. Der eigentliche Schwelraum, zwischen Schamottemantel und Schwelglocke, ist etwa 8 bis 10 cm breit. In demselben rutscht die Kohle entsprechend dem Ziehen des Kokses nach unten, wobei sie sich fortwährend um sich selbst dreht, so daß bis zum Abzug der entschwelten Kohle alle Teile derselben mit den heißen Ofenwandungen in Berührung gekommen sind. Geheizt werden die Öfen mit Rohbraunkohle und den nicht kondensierbaren Gasen der Schwelung, wobei die Heizgase den ganzen Schwelzylinder von unten nach oben umspülen und ihren Weg durch die Feuerzüge vorgeschrieben erhalten.

Im oberen Teil des Schwelzylinders entweicht das bis zu 50% in der Rohbraunkohle enthaltene Wasser, im mittleren Teil die niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe und im untersten und heißesten Teile die schweren Kohlenwasserstoffe. Die Wasserdämpfe und Schweldämpfe entweichen durch die jalousieartigen Öffnungen der Schwelglocke in das Innere derselben, und werden von hier aus durch einen Ventilator abgesaugt. Die Kondensation ist fast ausschließlich Luftkondensation und gliedert sich in liegende und stehende Kondensation, an deren Schluß mitunter ein Wasserkühler, Stoßreiniger oder Teerwäscher angebracht ist, um auch die letzten Reste der Kohlenwasserstoffe aus dem Schlußgas zu gewinnen, bevor dieses in die Heizung eingeführt wird. Die Schamottezylinder arbeiten wärmeökonomisch allerdings ungünstiger als Eisenzylinder, die früher vielfach benutzt wurden. Doch wurden diese leichter beschädigt und erforderten dann umständliche Reparaturen.

Trotzdem die Schwelgase durch einen Ventilator abgesaugt werden, kann man von einem Arbeiten im Vacuum nicht sprechen, da der Unterdruck im Schwelzylinder im allgemeinen 3 mm Wassersäule nicht übersteigt.

Zu Beginn der Braunkohlenschwelerei verarbeitete man Schwelkohlen mit etwa 30% Bitumengehalt; nachdem diese



Die sächsische Schwelretorte
(Rolle-Ofen)

- | | |
|---------------------------------|--|
| A = Schwelzylinder | D = Sammelkasten |
| E = Konus | BH = Rost |
| F = Tasche mit Doppelverschluß | G = Gang unter den Öfen zur Entleerung derselben |
| c = Schwelglocken | e = Führungsstange für die Schwelglocken |
| d = Glockenhut | |
| C = Abzugsrohr für Schweldämpfe | |

erschöpft waren, ist man bescheidener geworden und benutzt heute Schwelkohle mit etwa 5% Bitumengehalt. Irgendwelche Nebenprodukte wie Ammoniak usw. werden bei der Schwelung nicht gewonnen, da der Ammoniakgehalt der Schwelwässer so gering ist, daß eine Verarbeitung derselben niemals wirtschaftlich sein wird.

Der Krieg hat diese vorher mit Unrecht wenig beachtete Industrie wieder zu erhöhter Bedeutung gebracht. Sie hat sich nicht nur während desselben, sondern auch heute noch in vieler Hinsicht große Verdienste erworben, besonders seit es gelungen ist, nicht nur Paraffin, Heizöle und Treiböle aus dem Braunkohlenteer zu erzeugen, sondern auch Maschinen- und Zylinderöle, letztere mit einem Flammpunkt von zirka 270° C.

Die Verarbeitung bzw. Destillation des Teeres erfolgt in analoger Weise wie bei dem Erdöl, teils diskontinuierlich, teils kontinuierlich, letzteres besonders in den modernen Anlagen, nachdem der Teer vorher von Kreosot befreit ist, von dem er etwa 5% enthält.

Früher geschah das Ausscheiden des Kreosots durch Natronlauge und Zersetzen der Kreosotlaugen mittels Schwefelsäure zwecks Gewinnung des Kreosots. Diese wenig saubere und umständliche Arbeitsweise ist heute fast überall aufgegeben worden. Man befreit den Teer heute vom Kreosot in kontinuierlichen Wäschern, System Kubierschky mittels 90%igem Spiritus, der am Schluß des Wäschers durch Dampf wieder abgetrieben wird und ständig in den Prozeß zurückkehrt. Man erhält dabei das Kreosot rein und restlos, während der Verlust an Spiritus im Durchschnitt 0,5% nicht übersteigt.

Ebenso wie die Destillation erfolgt die Paraffingewinnung aus dem Teer in gleicher Weise wie bei dem Erdöl.

Neben den oben genannten Produkten, wie Maschinen- und Zylinderöl, erhält man aus der Braunkohle bzw. dem Braunkohlenteer folgende Produkte: Benzin, Solaröl, Gasöl, Paraffinöl, Paraffin, Goudron, Teerpech und Grudekokks.

Der Braunkohlenteer besteht in der Hauptsache aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Aromatische Kohlenwasserstoffe fehlen fast vollständig.

Braunkohlenbenzin hat ein spez. Gew. von 0,780 bis

0,790 und siedet in der Hauptsache von 70—150° C, der Heizwert beträgt etwa 10 800—11 000 kcal.

Das Solaröl dient vor allem an Stelle von Petroleum zum Brennen in Lampen; spez. Gew. 0,820—0,830, Siedegrenzen 150—270°, Abeltest zirka 40°.

Das Gasöl hat ein spez. Gew. von 0,870—0,900, siedet in der Hauptsache zwischen 200 und 300°; Flammpunkt etwa 80° C; Heizwert 10 000—10 500 kcal.

Die hellgelben bis dunkelroten Paraffinöle haben ein spez. Gew. von 0,900 bis 0,920, eine Viscosität bei 20° C von 4—5 Englergraden, Stockpunkt — 0 bis + 5°, Flammpunkt 140—160° C.

Benzin und Solaröl dienen gleichen Zwecken wie das aus dem Erdöl gewonnene Benzin und Petroleum, das Gasöl als Treiböl für Dieselmotore. Weiterhin gebraucht man das Gasöl zur Bereitung von Olgas, das Heizwerte von 8—12 000 kcal pro cbm aufweist. Die anderen Produkte aus dem Braunkohlenteer finden die gleiche Verwendung wie die aus Erdöl gewonnenen analogen Produkte.

Das Kreosot benutzt man zum Imprägnieren von Leitungsmasten und Schwellen, sowie teilweise als Heizöl. Sein Heizwert beträgt jedoch nur ungefähr 7500 kcal.

Die Verschwelung der Braunkohle in den Generatorenanlagen der deutschen Erdöl-A.-G. in Regis und Rositz, sowie in den Anlagen der Rütggerswerke in Lützkendorf erfolgt heute nach dem gleichen System wie die Verschwelung des Schiefers in Generatoren, nachdem entsprechende Vorversuche in der schon mehrfach erwähnten Versuchsanlage in Velten vorhergegangen waren. Leider konnte, gedrängt durch den ungeheuren Mangel an Öl im Krieg, dieser Vorversuch nicht gründlich genug durchgeführt werden. Dadurch leiden diese Werke noch heute unter großen Schwierigkeiten, deren Beseitigung aber zu hoffen ist. Wohl ist die Verschwelung von Braunkohlenbriketts ein länger gelöstes Problem und gestattet ein gleichmäßiges Arbeiten, besonders wenn es sich um Erzeugung von Heizgas aus denselben handelt. Der Umweg über die Briketts verteuert jedoch diese Arbeitsweise außerordentlich und beeinträchtigt dadurch die Wirtschaftlichkeit gegenüber der Schwelung von Rohbraunkohle in Rolle-Öfen.

Es handelte sich bei der damals herrschenden Ölnot darum, Rohbraunkohle, wie sie aus der Grube kommt, mit einem Wassergehalt von 50—60% direkt zu verschwelen, wobei Urteer, Ammoniak und Heizgas gewonnen werden sollten.

Die Verschwelung der Rohbraunkohle im Generator erfolgt nach derselben Arbeitsweise und in gleichen Generatoren, wie solche zur Verschwelung des Ölschiefers benutzt werden und beschrieben worden sind. Hier wie dort spielt zur Erzeugung eines brauchbaren Teeres die genaue Innenhaltung der Temperaturen eine Hauptrolle. Der Durchsatz eines Generators beträgt bis zu 40 t täglich. Bei der Vergasung der Rohbraunkohle, die in trockenem Zustand fast vollständig feinpulvrig ist, ist die Staubplage und die dadurch bewirkte Schwierigkeit beim Arbeiten noch bedeutend größer als bei der Vergasung des Schiefers. Während grubenfeuchter Schiefer selten mehr als 15% Wasser enthält, enthält die Braunkohle selten weniger als 50%, mitunter bis zu 60%. Wie schon bei den Schiefergeneratoren erwähnt wurde, liegt bei der Vergasung von Rohbraunkohle im Generator der Brennstoff sehr fest, und der dadurch erforderliche Winddruck muß höher sein als bei den Schiefergeneratoren. Dadurch bilden sich in der Rohbraunkohle leicht Kanäle, in denen das Feuer schnell hochsteigt, Rand- und Oberfeuer bildet, und dadurch die Teerausbeute herabgesetzt, bzw. die Beschaffenheit des Teeres verschlechtert. Auch die Möglichkeit zu Explosionen im Generator ist dadurch gegeben. Dagegen ist mit wesentlich geringeren Aschen- und Schlackenmengen, maximal 30%, zu rechnen, während man im Schiefergenerator mit 80% Schlacke im Durchschnitt zu rechnen hat. Die Schlackenaustragung ist die gleiche wie beim Schiefergenerator, nämlich nasse Austragung. Die ursprünglich ebenfalls in den Braunkohlen generatoren vorhandenen Schwelretorten sind entfernt worden. Das Schwell- und das Generatorgas wird gemeinsam abgesaugt, nachdem sich auch hier gezeigt hatte, daß eine getrennte Abführung beider Gase nicht möglich ist. Die Kühlranlage besteht aus mehreren hintereinander geschalteten Röhrenkühlern mit Wasserkühlung und anschließendem Stoßreiniger.

Der Druck der mit Dampf bei 80° C gesättigten

Verbrennungsluft beträgt 200—250 mm, die Überhitzung etwa 150° C. Die eingebrachte Rohbraunkohle, deren Zufuhr auf mechanischem Wege erfolgt, wird im Generator zunächst getrocknet, darnach verschwelt und die entschwezte Kohle vergast. Irgendwelche genauen Ziffern über die Ausbeute, sowohl bei der Verschwezung von Rohbraunkohle wie Briketts, an Teer, Gas und Ammoniak, sind bisher nicht in die Öffentlichkeit gelangt, was leicht begreiflich ist, da diese Anlagen sich immer noch im Versuchsstadium befinden. Möglich ist, daß eine entsprechende Vortrocknung der Rohbraunkohle den Schwelprozeß erleichtert, doch kostet diese Vortrocknung wieder Geld und beeinflußt dadurch die Wirtschaftlichkeit.

Auch auf den Riebeckschen Montanwerken wurden im Generator Verschwezungsversuche mit Rohbraunkohle angestellt, der Erfolg war ein durchaus negativer. Es wurden zu den Versuchen Hellergeneratoren verwandt, die im Laufe des Betriebes so gut wie keinen Teer lieferten. Auch ließ sich die für Hellergeneratoren vorgesehene trockene Austragung der Asche nicht durchführen und mußte durch Einbau einer Wasserschüttel in nasse Austragung umgearbeitet werden. Dagegen eigneten sich diese Generatoren bei den Versuchen gut zur Heizgaserzeugung aus Rohbraunkohle. Auch an anderen Stellen sind Versuche mit den Hellergeneratoren gemacht worden zur Verschwezung von Ölschiefer und Rohbraunkohle. Über die Resultate ist jedoch nichts bekannt geworden.

Im allgemeinen kann man nach den bisher gemachten Versuchen als feststehend ansehen, daß Generatoren und Schwelretorten noch verschiedene Änderungen in der Konstruktion werden durchmachen müssen, bevor von einem befriedigenden Arbeiten gesprochen werden kann. Vor allem muß von solchen Anlagen gefordert werden, daß sie auch bitumenarme Braunkohle, bzw. Schiefer, wirtschaftlich verarbeiten, denn wir können in Deutschland nur mit bitumenarmen Rohstoffen rechnen. Außerdem müssen sie einen großen Durchsatz haben, kontinuierlich arbeiten und einen hohen thermischen Wirkungsgrad haben. Dabei sollen die Anlagen neben brauchbarem Teer noch ein nicht kondensierbares Schlußgas liefern, das noch zu Heiz- oder Kraftzwecken Verwendung finden kann.

Auch die Schwelung der Rohbraunkohle in Drehöfen gab kein befriedigendes Resultat, besonders nicht in wärmeökonomischer Beziehung.

Besonders ungünstig ist, nach einigen Nachrichten, bei der Verschwelung von Rohbraunkohle in Generatoren die Menge und die Beschaffenheit des gewonnenen Teeres. Die Menge beträgt nur etwa 40 % der Laboratoriumsausbeute. Der erhaltene Teer ist infolge mechanisch mitgerissenen Staubes derart mit dem Schwelwasser und dem Kondenswasser aus dem Zusatzdampf emulgiert, daß eine Trennung durch Absetzung und Erwärmung nicht erfolgt. Sie ist nur durch Filtrieren durch Warmfilterpressen möglich.

Der Kreosotgehalt, der den Teer minderwertig macht, beträgt bei Generatorenteeren bis zu 50 % gegenüber nur 5—6 % bei Schwelteeren. Da die Temperatur in Generatoren sich nicht annähernd konstant halten läßt, ist auch die Zusammensetzung der Teere niemals gleichmäßig, was für die Weiterverarbeitung desselben von großem Nachteil ist.

Die trockene Austragung der Asche bei den Braunkohlengeneratoren hat sich nicht bewährt, da sie dem Austritt des zugeführten Dampflluftgemisches und der Generatorengase nicht genügend Widerstand entgegensezte. Die nasse Austragung bei Braunkohlengeneratoren hat dagegen den Nachteil, daß das Wasser aus der Wasserschüssel in der Asche hochsteigt und einen zähen Schllick bildet.

Wie bei der Verschwelung und der Vergasung des Schiefers, so ist auch bei der Rohbraunkohle die Zahl der hierauf angemeldeten und erteilten Patente eine außerordentlich große, und es ist bedauerlich, wieviel Zeit hier unnütz aufgewendet wird. Zahlreiche solcher Patentschriften verraten sofort, daß das Problem von Leuten zu lösen versucht wird, die sich niemals praktisch mit der Verschwelung und der Vergasung beschäftigt haben, sondern die Sache rein theoretisch bearbeiten.

Zur Verarbeitung der Braunkohlenteere schlagen Franz Fischer und Wilhelm Schneider vor, den Braunkohlenteer vor der Destillation mit der gleichen Menge von gebranntem Kalk zu mischen und die so erhaltenen festen Brocken zu destillieren. Diese Destillationsmethode wird sich wohl kaum in der Praxis einführen, denn einmal verteuerst diese Vorarbeit die Destillation, zum andern erhält

man ein wertloses Produkt aus Kalk und Koks als Rückstand, auch würde diese Destillationsmethode ein sehr schnelles Durchbrennen der Kessel herbeiführen. Dasselbe wird der Fall sein bei dem an gleicher Stelle von diesen beiden Autoren gemachten Vorschlag, den Kalk durch Braunkohlenpulver zu ersetzen.

Zu bemerken ist weiterhin, daß der im Gegensatz zu Erdöl minderwertige Braunkohlenteer (und zwar minderwertig hinsichtlich der daraus erhaltenen Produkte als auch des Braunkohlenteers selbst) neben seiner Verwendung als Heizöl sich nach dem früher erwähnten Bergin verfahren aufarbeiten lassen wird, d. h. durch Anlagerung von Wasserstoff unter hohem Druck brauchbare, niedrigsiedende Produkte ergeben wird, die an Stelle von Benzin Verwendung finden können.

Der aus Rohbraunkohle im Generator erzeugte Urteer hat ein spezifisches Gewicht von 0,980 bis 1,0 und ist bei gewöhnlicher Temperatur salbenförmig. Der Tropfpunkt liegt bei etwa 30°, der Paraffingehalt wechselt zwischen 4 und 12%. Bei guter Führung des Generatorprozesses müssen in der Hauptsache aliphatische und keine oder nur geringe Mengen aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen. Urteere aus Rohbraunkohlen enthalten mitunter bis zu 5% unzersetztes Montanwachs, das sich bei der Aufarbeitung des Urteeres durch Destillation mehr oder weniger weitgehend zersetzt.

Zum Schluß sollen noch einige kurze Angaben gemacht werden über die **Urteergewinnung aus Torf**, soweit solche bis jetzt überhaupt in die Öffentlichkeit gelangt sind. Wohl ist die Verschmelzung des Torfes schon seit längerer Zeit immer wieder versucht worden, besonders zur Erzeugung von Heizgas und Kraftgas, sowie von hochwertigem Torfkoks als Endprodukt. Letzterer wird in der Metallurgie höher geschätzt als Steinkohlenkoks, einmal wegen seiner großen Reinheit und dann wegen seines hohen Heizwertes, der etwa 8000 kcal beträgt. Leider sind bisher diese Arbeiten alle mehr oder weniger von Mißerfolg begleitet gewesen wegen der ungünstigen wärmeökonomischen Verhältnisse, die leicht erklärlisch sind, wenn man bedenkt, daß frisch gestochener Torf bis zu 90% Wasser enthält, der sich in der Sommerzeit durch Lufttrocknung bis auf

25% erniedrigen läßt. Die Gewinnung eines solch wasserarmen Torfes ist aber nur auf 3—4 Monate beschränkt, in der übrigen Zeit steht nur der wasserreiche Torf zur Verfügung.

Die künstliche Trocknung des Torfes ist bisher immer gescheitert an der ungünstigen Wärmebilanz, d. h. es wurde mehr Torf zur Trocknung gebraucht, als trockener Torf erhalten wurde. Durch Auspressen des Wassers versuchte man den Wassergehalt des Torfes herabzudrücken. Da jedoch das Wasser im Torf nicht in freiem Zustand vorhanden ist, sondern in kolloidaler Bindung, so schlugen auch diese Arbeiten fehl. Wohl kann man nach einem neueren Verfahren von Bergingenieur Caro den Wassergehalt des Torfes von 90 auf etwa 60% herabsetzen, indem man dem Torf katalysatorisch wirkende Stoffe, wie Trockentorf, Sägespäne, Schlagkohle usw. zusetzt, wodurch die kolloidale Bindung des Wassers teilweise aufgehoben wird und es abgepreßt werden kann, aber auch ein Torf mit 60% Wasser gibt noch eine ungünstige Wärmebilanz. Höring gibt folgende Analyse für die bei der Verschmelzung anfallenden Teere:

Wasser	1,3—16,1 %,
saure Öle	12,3—19,4 %,
leichte Öle einschließlich Solaröl	14,6—25,8 %,
schwere Öle	20,5—42,1 %,
Paraffin	2,5—7,2 %,
Pechrückstand	12,2—19,8 %.

Die Analyse zeigt, daß der Torftee in seiner Zusammensetzung großen Schwankungen unterworfen ist. Auch für Torf ist die Generatorschmelzung im Krieg in Aufnahme gekommen, genaue Resultate aus der Praxis sind nicht bekannt geworden. Um die Ausarbeitung dieser Vergasung für die Gewinnung von Urteer aus Torf hat sich besonders die A. Pintsch-A.-G. in Berlin bemüht, und zwar mit einem bis auf 30% Wassergehalt vorgetrockneten Torf. Dieser gab etwa 10% Teer, der teilweise durch Staub verunreinigt war und bei der Untersuchung nach Keppeler folgendes Resultat gab:

Benzinunlösliches	23 %,
mit Wasserdampf flüchtiges Leichtöl	11 %,
dicke Öle	31 %,
Paraffin	12 %,
sauere Bestandteile	8 %.

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an Paraffin. Die vorstehenden Angaben enthalten so ziemlich alles, was bisher über die Torfverschmelzung in die Öffentlichkeit gelangt ist. — Die **Verbrennungswärme verschiedener als Heizöl oder als Benzinersatz in Betracht kommender Stoffe** interessiert hier noch.

Sie ist festgestellt von S. Hilpert und in folgender Tabelle kurz zusammengefaßt:

1. Öl aus Braunkohlenteer, durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf erhalten, Fraktion 300—320°, Verbrennungswärme 9110—9160 kcal.
2. Kohlenwasserstoffbestandteile der Fraktion 200—320° C, Verbrennungswärme 9930—9960 kcal.
3. Kreosotbestandteile der Fraktion 200—320°: 8350—8390 kcal.
4. Marineheizöl der Gesellschaft für Teerverwertung 9240 kcal.
5. Marineheizöl Krey 10 350 kcal.
6. Braunkohlengenerator-Gasteer 8140 kcal.
7. Benzin aus Paraffin.
 - a) Leichtbenzin 10 420—10 780 kcal;
 - b) Schwerbenzin 10 850 kcal;
 - c) Mittelöl 10 820 kcal.
8. Mittelöl aus Braunkohlenteer 10 430 kcal.
9. Benzin aus Erdöl 10 840 kcal.

Die derzeitige ungünstige wirtschaftliche Lage Deutschlands, die voraussichtlich noch viele Jahre anhalten wird, erfordert es, besonders der Gewinnung von brauchbaren, hochwertigen Heiz- und Treibölen aus einheimischem Rohmaterial wie Steinkohle, Braunkohle, Olschiefer und Torf größte Aufmerksamkeit zu schenken und an der Verbesserung der Schwelverfahren in Retorten und Generatoren ständig weiterzuarbeiten, was bei dem Unternehmungsgeist deutscher Firmen, Chemiker und Ingenieure nicht unterbleiben wird.

Wenn nur die Hälfte des Importes ausländischer flüssiger Brennstoffe durch einheimische Produkte ersetzt werden kann, so würde diese Menge alljährlich große Summen ersparen, die andernfalls dem Ausland zufließen.

Zusammenstellung der hauptsächlich benützten Literatur.

- C. Engler und H. v. Höfer. Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Bd. 1—5, Verlag von S. Hirzel, Leipzig.
- L. Gurwitsch. Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. 1913. Jul. Springer, Berlin.
- R. Kissling. Chemische Technologie des Erdöls. 1915. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
- D. Hold'e. Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. 1918. Jul. Springer, Berlin.
- E. Hausbrandt. Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. Jul. Springer, Berlin.
- Fr. Fischer. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. Bd. 1—4. 1916—1919. Gebr. Bornträger, Berlin.
- R. Beyschlag. Neue und alte Wege der Braunkohlen- und Schieferverschmelzung. 1920. W. Ernst & Sohn, Berlin.

NAMENVERZEICHNIS

- Abich 2.
Albrecht 28.
A.-G. f. Brennstoffvergasung 87.

Bauhin 101.
Bergius 50, 98.
Beyschlag 106.
Brünn-Königsfeld 48.

Centralstelle, Stuttgart 104.
Charitschkow 1, 2.
Clifford Richardson 83.
Cloéz 2.

Deutsche Erdöl A.-G. 86, 129, 134.
Deutsche Petroleum A.-G. 87,
102, 119.
Dietrich 63.
Dorn 101.

Ehrhard und Sehmer 107.
Engler-Höfer 1, 3, 4, 5, 6, 18, 28,
68, 77, 81, 101, 105, 124.
Erdöl u. Kohle Verwert. A.-G. 50.
Erdmann 129, 130.

Faulk 13.
Fischer 86, 98, 100, 137.
Forster und Schöne 2.
Fraas 5.
Franke-Tern 87, 103.

Generator A.-G. 87, 107, 119.
Gräfe 45, 55, 73.
Grube 87, 124.
Gurwitsch 23, 28, 29, 52.

Hilpert 140.
Höfer 1, 5, 6, 18, 101.
Holde 24, 25.
Höring 139.

Kaiser-Wilhelm-Inst. für Kohlenforschung 86.
Kissling 5, 12, 18, 63, 78.
Krämer-Sarnow 85.

Krämer-Böttcher 123.
Krämer-Spilker 1, 6.
Kropf 29.

Landolt-Börnstein 29.
Le Bel 2.
Lidow 25.

Mabery 6, 25.
Marcusson 24, 83, 85.
Martini und Hünecke 16.
Mezger 128.
Mendelejew 1, 29.
Moissan 1, 2.

Pensky-Martens 73.
Pinsch A.-G. 139.
Plinius 7.
Potonié 6.

Quenstedt 5, 101.

Ragasin 45.
Raky 13.
Redwood 27, 78.
Riebeck 128, 136.
Rütgerswerke 87, 102, 109, 129, 134.

Sabatier und Senderens 1, 2.
Sauer 104.
Saybolt 27, 78.
Scheithauer 105.
Schneider 137.
Senderens 1, 2.
Shermann 29.
Sokolow 30.
Spilker 1.
St. Claire-Deville 29.
Suess 3.
Syniewsky 73.

Ubbelohde 24, 27, 29, 76, 83.
Württb. Bau- u. Bergdirektion 87.
Zalozieki 76.
Zeller und Gmelin 87, 102, 119.
Ziegler 83, 119.

SACHREGISTER

- Abfallprodukte 59.
 Abfallsäure 58.
 Acetylen 2.
 Achsenöl 70.
 Aerogengas 63.
 Ammoniak 95, 114, 133.
 Anorganische Synthese 1, 3.
 Antiklinaltheorie 8.
 Aromat. Kohlenwasserstoffe 59,
 76, 123.
 Asche 19.
 Asphalt 7, 9, 11, 10, 24, 27, 78,
 82, 84, 85.
 Asphaltgestein 83.
 Asphaltit 83.
 Ausdehnungskoeffizient 73.

 Beleuchtung 62.
 Benzin 24, 45, 46, 48, 63, 140.
 Benzol 4, 45, 95.
 Bitumen 5, 19, 101, 103, 124, 129.
 Bohröl 67.
 Bohrschlamm 72.
 Bohrung mit Rutschschere 13.
 Braunkohlenschwelung 128.
 Braunkohlenteer 128, 137, 140.
 Brechungsindex 78.
 Brennpunkt 73.

 Charakteristik der versch. Erdöle 32.
 Chem. u. phys. Eigenschaften des Erdöls 18, 26.
 Chem. u. phys. Untersuchungsmethoden 72.
 Chinolin 26.
 Compoundierte Öle 71.

 Dampfkesselheizung mit Schiefer
 102, 126.
 Dephlegmator 37.
 Destillierapparate 35.

 Destillationskokerei 95.
 Destillation, einfache 34, 43.
 " frakt 20, 46, 74, 75.
 " im Vakuum 34, 43, 96.
 " kontinierlich 34, 51.
 " konzentrierende 35.
 " krakdest. 34, 48.
 " m. überh. Dampf 34,
 43.
 " mit überh. Dampf
 u. Vakuum 34, 45, 47.
 " unter erhöhtem
 Druck 4, 34, 49.
 " periodisch 34, 51.
 Destillierkessel 37.
 Devon 7.
 Diatomeen 6.
 Drehofen 120, 137.

 Eigenschaften der Erdölprod. 60.
 Elementaranalyse des Schieferöls 123.
 Empfänger 39.
 Entgasung 88, 98.
 Entstehung des Erdöls 1.
 Erdöl 7, 14, 19, 61, 62.
 Erdölflöze 7.
 Erdölkoks 72, 85.
 Erdgas 19, 78.
 Erdpech 19, 82.
 Erdteer 19.
 Erdwachs 19, 80, 81.
 Erstarrungspunkt 73.
 Ester 25.

 Faulschlamm 6.
 Flammepunkt 60, 73.
 Flüssige Kohlenwasserstoffe 3.
 Förderung 12.
 Formolitzahl 78.
 Freifallbohrung 13.

- Gagat 101, 104.
 Gas, nicht kondensierbar 99, 103, 105, 114, 118 121, 122.
 Gasöl 67, 77.
 Generator 87, 97, 103, 107, 109, 120, 121, 129, 134.
 Generatorgas 99, 108, 120, 121.
 Geologie des Erdöls 7.
 Goudron 23.
 Grenzkohlenwasserstoffe 21.
 Grudekoks 128, 131.
- Halbgasfeuerung 102, 126.
 Hartaspalt 74, 124.
 Harz 25, 78.
 Harzöl 78.
 Heizfläche 54.
 Heizgas 109, 116, 126.
 Heizöl 60, 118, 138.
 Heizwert 68, 72, 99.
 Hilfsapparate 40.
- Imprägnationslagerstätte 7.
 Jura 8.
- Karbon 7, 105.
 Karbüre 67.
 Karburierung 68.
 Keuper 8.
 Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe 21.
 Kohlenwasserstoffe, gesättigt 21.
 Kohlenwasserstoffe d. Naphthenreihe 22.
 Kohlenwasserstoffe, Paraffin K.-W. 21.
 Kohlenwasserstoffe, ungesättigt 22.
 Kokereiteer 96.
 Koksofengas 96.
 Koksgewinnung 88, 95, 96.
 Kokszahl 78.
 Konsistenzprüfung 85.
 Kreide 8.
 Kreosot 77, 133, 134.
 Kühler 39.
 Kunststeine 122, 126.
- Lagerung 12.
 Lagerung feuergef. Flüssigkeit 16.
 Lagerstätte, primär 7.
- Lagerstätte, sekundär 7.
 Lagerschäuche 7.
 Lagerstücke 7.
 Lagerzüge 7.
 Leuchtgas 126.
 Leuchtöl 66, 76.
 Lichtstärke 62.
 Löslichkeit 76.
 Löslichkeitsindex 78.
 Luftgas 63, 64.
 Luftkompressor 36.
 Luftpumpe 36.
- Maumenézahl 78.
 Maschinenöl 68, 70.
 Masut 23.
 Methanöle 20.
 Methankohlenwasserstoffe 22.
- Naphthene 3, 4, 22, 33.
 Naphthenöle 20.
 Naphthensäure 23, 24, 59.
- Ölfeuerung 61.
 Ölgas 67, 68.
 Ölschiefer 101, 104, 105.
 Olefine 2, 4, 21, 22.
 Optische Aktivität 27.
 Optische Drehungsvermögen 3.
 Optische Eigenschaften 27.
 Organische Synthese 4.
 Oxydation 23, 83, 114.
 Ozokerit 80.
- Pakura 23.
 Paraffin 75, 78, 128.
 Paraffinfabrikation 42, 58.
 Permschiefer 8, 102, 105.
 Petroleum 66, 76.
 Petrolpech 47, 85.
 Phenole 25.
 Phenolegehalt 100.
 Pipe-lines 17.
 Polymerisation 23, 83, 114.
 Pumpen 35.
 Pyridin 26.
- Radium 26.
 Raffination 56.
 Raffinationsapparate 40, 41.
 Raffination, chemische 58.

- Raffination, physikalische 58.
 Raffinationsseifen 57, 71.
 Rektifikation 37.
 Resid 23.
 Retorte 95, 119.
 Rohrleitung 17, 36.
 Rolle-Ofen 129, 131.
 Romanzement 126.
- Sauerstoffverbindungen 19, 24, 56.
 Säureteer 58.
 Seilbohrung 13.
 Schachtbau 14.
 Schieferkok 105, 106, 122, 124.
 Schieferölindustrie 101, 107.
 Schieferteer (Schwelteer) 109, 113, 117.
 Schmelzpunkt 85.
 Schottischer Schiefer 105.
 Schmieröl 68, 77.
 Schmierung 69.
 Schwefelverbindungen 19, 24, 25, 56, 59, 60, 122.
 Schwelkohle 130.
 Schwelgas 108, 113.
 Schweißindustrie 86, 102, 128.
 Schwelöl 116, 121, 122.
 Schwelwasser 122.
 Siedegrenzen 75.
 Silur 7.
 Spezifisches Gewicht 73.
 Spezifische Wärme 73.
 Spindelöl 68, 70.
 Staubverhinderung 62.
 Stickstoffverbindungen 19, 26, 59.
 Stinkkalk 103.
 Stockpunkt 73.
 Synklinale 8.
- Tank 15.
 Tankschiff 17.
 Teer 95, 116.
 Teerbildner 129.
 Teerkokerei 95.
 Teeröl 61.
- Teerzahl 78.
 Tertiärzeit 8.
 Thermische Eigenschaften 28.
 Thiophen 25.
 Tieftemperaturteer 97.
 Tiefbohrung 12.
 Toluol 4, 45, 95.
 Torf 138.
 Torfteer 139.
 Transport 12.
 Treiböl 60, 61, 67, 77, 118.
 Trias 8.
 Trübungspunkt 78.
 Urteer 97, 98, 99, 100, 116, 129, 135, 138.
- Vaseline 52.
 Verarbeitungsmethoden 34.
 Verbrennungswärme 29, 140.
 Verdampfen 30.
 Verdampfungswärme 73.
 Vergasung 86, 88, 98.
 Versch. Destillierapparate 38.
 Verschmelzung 107, 119, 128.
 Viscosität 77.
 Vorkommen des Erdöls 7.
 Vorlagen 39.
 Vorwärmer 37, 51, 53.
- Wärmeausdehnung 28.
 Wärmeausdehnungskoeffizient 73.
 Wärmeleitfähigkeit 29.
 Wärmeübertragung 52, 55, 56.
 Wärmeverlust 56.
 Wasser 72.
 Wasserspülbohrung 13.
 Weichasphalt 74, 83.
 Weltproduktion 12.
- Xylol 4, 45, 95.
- Zähigkeit 27.
 Zylinderöl 68, 70.
 Zeresin 82.

Im gleichen Verlage erschien

von

Dr. Adalbert Deckert

Mechanik

Eine Einführung in die analytische Mechanik
mit den Grundlagen der Ballistik

Magnetismus und Elektrizität

Die für die Elektrotechnik
grundlegenden Vorgänge an einfachen
Versuchen dargestellt

Gleichstrom
und Wechselstrom
auf mechanischer Grundlage

Einführung
in die Vektorrechnung

Sammlung Kösel, Band 81

Einführung
in die Funkentelegraphie
I. Teil: Physikalische Grundlagen

Sammlung Kösel, Band 82

II. Teil: Sender und Empfänger
In Vorbereitung



Zu beziehen durch alle Buchhandlungen

Im gleichen Verlage erschien in der Sammlung Kösel:

Nr. 72

Das Erdöl

Die Erdöl=Industrien und deren Erzeugnisse:
Benzine, Leuchtöle, Paraffine, Schmieröle
von

Hermann Meßmer

Nr. 76

Das Leuchtgas

Seine Herstellung und Verwendung
von

Regierungsrat Dr. Karl Forch

Nr. 4

Eisen und Stahl

Eine gemeinfäblide Eisenhüttenkunde
von

Hüttendirektor Dr. Alois Wurm

Mit 6 Vollbildern und 32 Abbildungen im Text

Nr. 34

Kraftmaschinen und Kraftübertragung

von

Diplom-Ingenieur Georg Siemens
Essen

Nr. 23

Deutsche Physiker und Chemiker

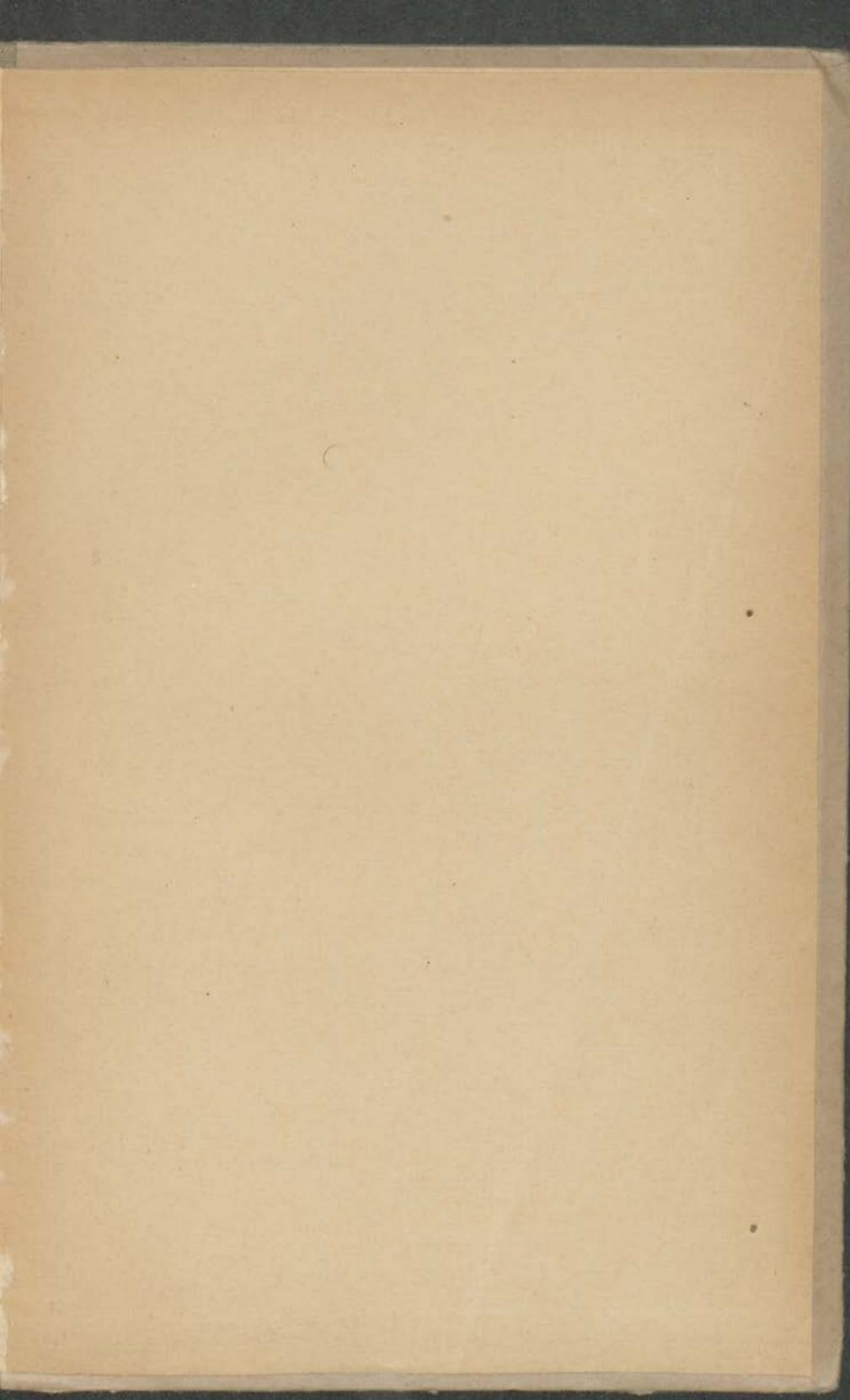
von

Professor A. Kistner



Zu beziehen durch alle Buchhandlungen

Ausführliche
Verzeichnisse
der vorstehend angezeigten
Werke
find in jeder Buchhandlung
erhältlich.



26.6.27

Y. F.

Aus der Gruppe
Praktische Wärmewirtschaft
sind zur Zeit in Bearbeitung

Die wärmewirtschaftliche Über-
wachungsstelle

Der Wärmefluß in der Fabrik
Abwärmeverwertung

Verbrennung minderwertiger Brenn-
stoffe und Behelfsbrennstoffe
Betriebskostenermittlung für
Kraft und Licht
Ersparnismöglichkeiten in den
Warmbetrieben
Ersparnismöglichkeiten in den
Kaltbetrieben

