

415

# Über die Aromatisierung des Brennschieferöls durch den Krackprozess.

N. Weiderpass.

---

Sonderabdruck aus den  
„Sitzungsberichten der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Tartu“  
Band XXXIV (2).

---

TARTU (DORPAT) 1927.

Druck von C. Mattiesen, Tartu (Dorpat).





## Über die Aromatisierung des Brennschieferöls durch den Krackprozess.

N. Weiderpass,

### Allgemeines.

Unter den Naturreichtümern Estlands steht der Brennschiefer wegen seiner bis dato noch nicht festgestellten Mengen, wie auch seines hohen wirtschaftlichen Wertes an erster Stelle. Der Brennschiefer ist bereits ein beachtenswerter Faktor im Wirtschaftsleben des gegenwärtigen Estlands, jedoch viel grösser wird seine Wirkung in der zukünftigen Entwicklung des gesamten Wirtschaftslebens sein. Wenn auch die nähere Untersuchung und die vorläufige praktische Verwertung des Brennschiefers erst in die Zeit des Weltkrieges fällt, hat er sich doch nicht allein als Ersatzstoff der Kriegszeit erwiesen, sondern ist in Anwendung geblieben auch in neuen, normalen wirtschaftlichen Verhältnissen, andere Stoffe aus verschiedenen Anwendungsgebieten mit Erfolg verdrängend und dabei als Grundlage zur Schaffung neuer Industriezweige dienend.

Vom Standpunkt der Mineralöl-Industrie betrachtet konkurriert das Brennschieferöl mit dem Erdöl und von der Rentabilität des ersteren sind die Marktpreise seiner wichtigeren Destillationsprodukte, sowie auch des Benzins und der Schmieröle, abhängig. Besonders gross ist in der Gegenwart die Nachfrage nach leichten Ölen oder Benzin. Davon enthält aber unser Rohöl in unverarbeitetem Zustande nur einige  $\frac{1}{100}$ .

Es ist zu bemerken, dass das nach den gegenwärtigen Destillationsverfahren gewonnene Öl nur in geringem Masse Bestandteile enthält, die zur Hebung der einheimischen chemischen und pharmazeutisch-chemischen Industrie erforderlich wären. Wie bekannt, besteht der Urteer hauptsächlich aus Phenolen, neutralen Ölen und

aus schweren sauerstoffhaltigen Verbindungen. Diese Körper werden bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck mehr oder weniger zersetzt, so dass das gewonnene Destillat nur geringe Anteile der Primärstoffe des Teers enthält. In letzteren finden sich mannigfaltige Verbindungen, die sich von einander durch verschiedene Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und in NaOH unterscheiden. Sie sind mehr oder weniger labil und gehen bei der Destillation nur teilweise über. Schwerere sauerstoffhaltige Verbindungen, welche Phenole ergeben, sind scheinbar Zwischenprodukte zwischen Phenolen und dem Ausgangsstoff und stellen leicht zerfallende Spaltprodukte des Bitumens dar.

Im allgemeinen ist zu bemerken, dass der Charakter der bei einer Destillation gewonnenen Produkte von verschiedenen Bedingungen abhängig ist: z. B. von der Apparatur, der Temperatur, vom modus operandi u. s. w.

Zur Verarbeitung des Rohöls sind mehrere Verfahren in Gebrauch, wobei dann auch die gewonnenen Resultate jedesmal verschieden sind. Jedoch sind die Resultate auch vom Charakter des Ausgangsmaterials abhängig.

Eines der wichtigsten Verfahren zur Aromatisierung des Öles ist der sog. „Krackprozess“, der insbesondere in der Ölindustrie der Vereinigten Staaten Nordamerikas verbreitet ist. Unter dem „Krackprozess“ versteht man den teilweisen Zerfall von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, in der Weise, dass bei der Wanderung der Wasserstoffatome, sowie infolge intramolekularer Umlagerung, Kohlenwasserstoffe mit tiefem Siedepunkt entstehen. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe wird hierbei ärmer an Wasserstoff, und infolge von Kondensationsreaktionen entstehen höher siedende Stoffe, so dass man neben Körpern mit tiefem Siedepunkt auch solche erhält, die höher als der Ausgangsstoff sieden. Manche Öle unterliegen leichter dem Krackprozess als andere, was jedesmal von ihren Bestandteilen abhängt: z. B. besitzen Olefine, wie auch Paraffine ein gleiches Molekulargewicht, und erstere zerfallen leichter als die letzteren. Naphtene sind gewöhnlich widerstandsfähiger als Paraffin-Kohlenwasserstoffe: n — Hexan ist z. B. weniger beständig gegen Hitze als Methyl-zyklo-Pentan. Die einfachen Kohlenwasserstoffe sind bei höherer Temperatur beständiger als die hochmolekularen. Von den Krackbedingungen hängt es ab, ob der Zerfall sich in den entstandenen Teilen der Kohlenwasserstoffe vollzieht, wobei mehr gasartige Stoffe neben weniger zersetzten

Kohlenwasserstoffen entstehen, oder aber im Kern der Moleküle — weniger Gas und mehr leichtsiedende Stoffe liefernd. Letztere entstehen bei Anwendung von Druck bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen (ca 420° C), jedoch nur bei dauerndem Erhitzen. Falls der Krackprozess sich unter gewöhnlichem Druck vollzieht, erhält man aus Paraffinen in grösseren Mengen Olefine (20—50 %), je nach der angewandten Temperatur. Der Zerfall leichtzersetzlicher Phenole vollzieht sich in zwei Richtungen: ein Teil wird polymerisiert und hinterlässt bei der Destillation einen Rückstand, während der andere Teil auf bisher noch unaufgeklärte Weise in leichtsiedende Stoffe übergeht. In ähnlicher Weise verändern sich beim Cracken auch einige andere Kohlenwasserstoffe.

Die Abtrennung der Methylgruppe aus Kresolen geschieht bei längerem Erhitzen bei hoher Temperatur. Auch bei längerem Stehen verändern sich die leichtzersetzlichen Phenole, indem sie einen in NaOH unlöslichen asphaltähnlichen Stoff liefern. Diese Stoffe sind entweder als Polymerisationskörper im Phenol gelöst, resp. suspendiert, oder sie scheiden sich beim Erwärmen des Phenols mit NaOH in festem Zustand aus. Die Abscheidung harzartiger Stoffe von den entstandenen Polymerisationsprodukten, deren Eigenschaften sich von denen der Phenole unterscheiden, ist zum Teil durch die Entstehung von Kondensationsprodukten beim Auflösen in NaOH erklärlich, da ein klares Phenolat beim Stehen trübe wird. Sie sind in NaOH unlöslich, in Benzin löslich.

Um aus unserem Brennschieferöl ausser den erwähnten Produkten für die chemische Industrie wertvolle Stoffe, wie Karbolsäure (die im Rohöl nicht vorhanden ist), Benzol, Toluol, Xylol u. s. w. zu gewinnen, unterzog ich das rohe Brennschieferöl einer Verarbeitung nach dem Crack-Verfahren.

## II. Experimenteller Teil.

Zum Cracken nahm ich rohes Brennschieferöl aus Kohtla und ein Destillat desselben (Siedepunkt 200—300° C). Die Dichte des rohen Öles betrug bei 15° C 0,9943, die des Destillats — 0,8945. Wie bemerkt, ist der Charakter der zu gewinnenden Produkte abhängig von der Temperatur des Crackens. Diesen Umstand in Betracht gezogen, wurde der Prozess einem zu diesem Zwecke konstruierten Apparate bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und zwar bei: 600, 700 u. 750° C in. Der Apparat

bestand aus einem verzinnnten Eisenrohr (Länge — 80 cm., Durchmesser 2 cm), welches an einem Ende mit dem Manometer, an dem anderen Ende mit der Vorlage und dem angeschlossenen kupfernen Kühler verbunden war. Der Kühler war seinerseits verbunden mit einer Vorlage für leichtes Öl, zwei Gaswaschflaschen, von denen eine mit Wasser beschickt war, die andere einen mit Glaskugeln versehenen Kolonnapparat darstellte. Darauf folgte eine mit aktiver Kohle beschickte Eisenkolonne (zur Absorption von Flüssigkeiten, die unter 70° C. sieden und schwer kondensier-

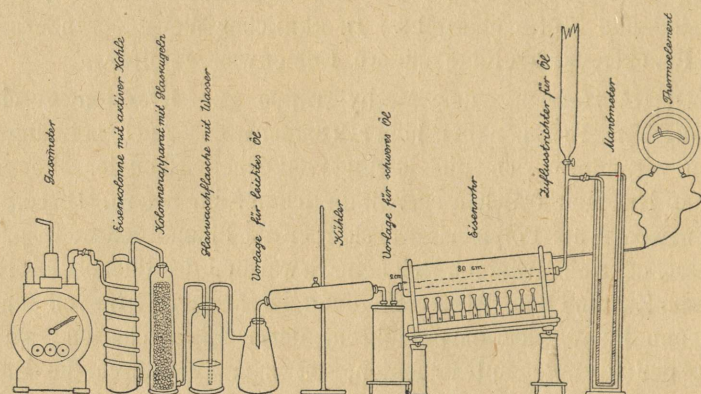


Fig. 1 — Apparatur.

bar sind) und zum Schluss ein Gasometer. Die Temperaturmessungen geschahen mit Hilfe eines Thermoelements. Der Ölzufuss ins Krackrohr betrug 3 Tropfen pro Sekunde, was 250 g pro Stunde entspricht.

Die beim Krackprozess erhaltenen Resultate sind in folgenden Tabellen verzeichnet:

Tabelle I.  
Rohes Brennschieferöl.

Kracktemperatur	600° C	700° C	750° C
Das beim Krackproz. erhaltene Öl in % des Ausgangsöls . . . . .	92,5 %	84,65 %	74,10 %
Dichte des erhaltenen Öls bei 15° . . . . .	0,9993	1,0323	1,0504
Erhaltene Gasmenge aus je 100 g Öl . . . . .	2,50 l	8,75 l	15,86 l

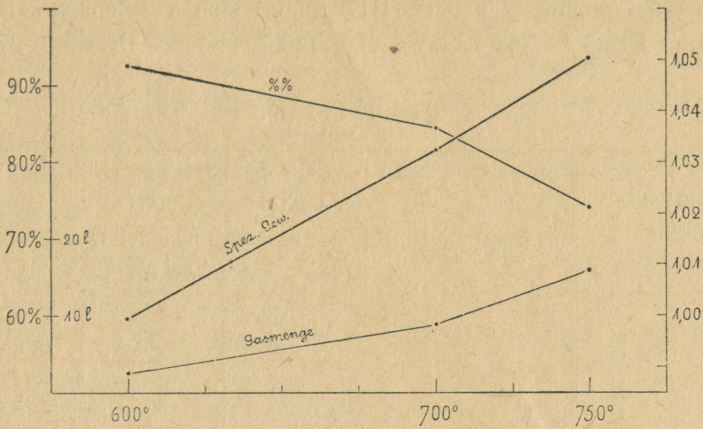


Fig. 2.

Tabelle II.

Destillat des Brennschieferöls (200—300° C).

Kracktemperatur	600° C	700° C	750° C
Das beim Crackproz. erhaltene Öl in % des Ausgangsöls . . . . .	89,40 %	66,10 %	61,50 %
Dichte des erhaltenen Öls bei 15° C . . . . .	0,9027	0,9449	0,9431
Erhaltene Gasmenge aus je 100 g Öl . . . . .	7,50 l	17,00 l	28,7 l

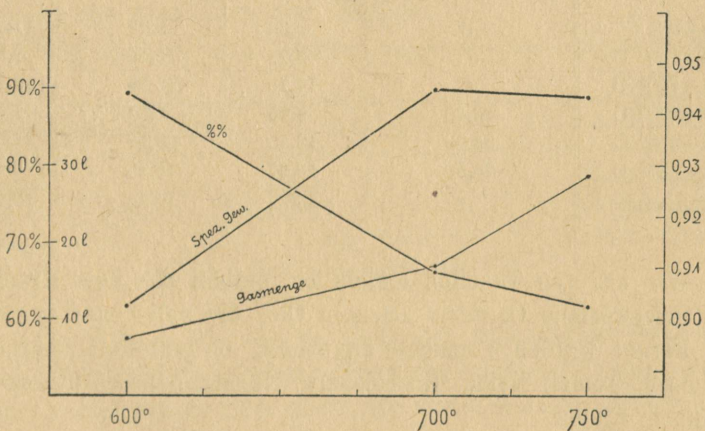


Fig. 3.

Das gekrackte Öl wurde anfangs bei 150° C unter gewöhnlichem Druck, über 150° C bei 18 mm Druck fraktioniert. In der

unten angegebenen Tabelle (III) finden sich Vergleichen für das zum Krackprozess angewendete Rohöl und das Destillat.

Tabelle III.

Fraktionierungs-Temperatur	Ausgangsl (roh)		Beim Krackprozess erhaltenes Öl		
	Ölmeng e %		600° C	700° C	750° C
			Auf das Ausgangsmaterial berechnet		
Ö l m e n g e %					
0—95° C	0		2,27	6,25	8,48
95—120° C	0		1,75	2,78	6,75
120—170° C	0		4,25	7,69	14,96
170—230° C	2,36		2,75	4,75	8,87
230—270° C	8,25		10,46	13,75	18,86
270—330° C	18,20		16,87	15,25	14,25
Rückstand	67,19		58,65	45,53	26,45

Tabelle IV.

Fraktionierungs-Temperatur	Ausgangsl (Destil.)		Beim Krackprozess erhaltenes Öl		
	Ölmeng e %		600° C	700° C	750° C
			Auf das Ausgangsmaterial berechnet		
Ö l m e n g e %					
0—95° C	0		6,36	8,27	11,25
95—120° C	0		3,25	5,70	8,31
120—170° C	0		10,75	15,39	19,52
170—230° C	15,60		6,75	9,54	11,61
230—270° C	54,90		12,55	20,57	24,60
270—330° C	24,50		13,67	15,25	16,91
Rückstand	0		44,28	19,36	10,23

Wie aus den Tabellen ersichtlich, enthält das dem Krackprozess unterworfen Ö l keine leichten Ö le, die unter 200° C sieden.

Ferner wurden Versuche angestellt, ob aus dem gekrackten Ö l Benzol, Toluol, Xylol, Karbolsäure, Naphtalin und Anthrazen zu gewinnen wären.

Eine etwaige Absonderung des Benzols aus Toluol und des Toluols aus Xylol bereitet keine Schwierigkeiten, denn hier beträgt die Differenz der Siedepunkte nahezu 30° C. Wenn man zur Fraktionierung der genannten Stoffe den Hempelschen Dephleg-

mator verwendet, der mit einem Platinnetz versehen ist, ist es möglich durch drei aufeinander folgende Destillationen die oben genannten Stoffe in befriedigender Menge und Qualität zu isolieren. Jedoch befreit sie diese Operation nicht von den vorhandenen nichtaromatischen Verbindungen.

Dieses in Betracht gezogen, wurde zur Bestimmung der Menge der in Rede stehenden Stoffe folgende empirische Methode angewandt. Aus dem zu Beginn in Arbeit genommenen Öle wurde die Fraktion bis  $170^{\circ}\text{C}$  abdestilliert, das gewonnene Öl wurde redestilliert, indem man es in drei Fraktionen:  $0^{\circ}\text{C}$ — $95^{\circ}\text{C}$ ,  $95^{\circ}\text{C}$ — $120^{\circ}\text{C}$  und  $120^{\circ}\text{C}$ — $150^{\circ}\text{C}$  aufteilte. Diese Fraktionen wurden nochmals fraktioniert und alsdann sammelte man die Fraktionen bei  $95^{\circ}\text{C}$ ,  $120^{\circ}\text{C}$  und  $150^{\circ}\text{C}$ . Die Zahl 95 steht zwischen den Siedepunkten von Benzol und Toluol und  $120^{\circ}\text{C}$  zwischen Toluol und Xylol vom niedrigsten S. p. ( $138^{\circ}\text{C}$ ).

Für die Brauchbarkeit spricht folgender Versuch: destillierte man die bei  $95^{\circ}\text{C}$  gewonnene Fraktion aufs neue, so erhielt man wieder 95,2% innerhalb desselben Temp.-Intervalls.

Zur Bestimmung des Prozentgehalts dieser drei aromatischen Verbindungen in den Fraktionen mittels des spez. Gewichtes, ist die Kenntnis folgender drei Werte erforderlich:

- 1) Das spez. Gewicht der aromatischen Verbindung,
- 2) Das spez. Gew. der aliphatischen Verbindung,
- 3) Das spez. Gew. der Fraktion.

Von Holde sind hierfür folgende Daten gegeben worden:

Kohlenwasserstoffe	Reinheit	D 15/15 <sup>0</sup> C
Benzol . . . . .	95 %	0,8830—0,8840
Toluol . . . . .	95 %	0,8700—0,8710
Xylol . . . . .	0 %—S. p. unter $136^{\circ}\text{C}$	0,8670—0,8690
	90 %—S. p. unter $140^{\circ}\text{C}$	

Die Zahlen für ein Gemisch mit unbekanntem Bestandteilen sind an der Hand einfacher laboratorischer Bestimmungen berechenbar. Jedoch ist es nicht leicht die Werte der unaromatischen Verbindungen zu ermitteln. Zu diesem Zweck genügt die Kenntnis des ungefähren sp. Gewichtes dieser Verbindungen. Auf Grund der aus verschiedenen Quellen stammenden allgemeinen Angaben ist anzunehmen, dass das mittlere sp. Gewicht der unaromatischen

Kohlenwasserstoffe bei der Benzolfraktion bei 0,720, der Toluolfraktion bei 0,730 und der Xylolfraktion bei 0,760 liegt.

Diese Zahlen sind sicherlich sehr nahe den wahren Werten, da ihre Anwendung Resultate ergibt, die ebenso gut sind, wie die aus den Analysen mit Hilfe chemischer Methoden berechneten.

Rittmann, Twomey und Egloff haben mit ihren Versuchen gezeigt, dass der Fehler bei Anwendung der beschriebenen Methode innerhalb 1—2,5 % schwankt.

Falls die Dichte der Benzolfraktion 0,8315, die des Benzols — 0,8840 und die der nichtaromatischen Verbindungen 0,720 beträgt, so erhalten wir auf Grund einfacher Berechnung 68 % in der Benzolfraktion oder auf das Ausgangsmaterial berechnet 5,6 %. Auf gleiche Weise geschah auch die %-Berechnung für Toluol und Xylol.

Dieser Berechnung folgte die Bestimmung der Benzolmenge mittels Nitrierung. Um die Benzolmenge zu bestimmen, sind die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu entfernen, zu welchem Zweck man 100 ccm der Fraktion von 95° in einen Scheidetrichter brachte und 100 ccm konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) zugab. Während der Zugabe von Säure und der darauf folgenden 5 Minuten dauernden Schüttelung wurde das Gemisch in Eiswasser gekühlt. Die entstandene rotbraune Flüssigkeit wurde, nachdem sie sich geklärt hatte, abgesondert. Das übriggebliebene Öl wurde nach der Methode von *Lunge* nitriert.

Dazu brachte ich in einen 500 ccm fassenden Kolben 100 ccm des Öles und versah den Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler. (Als Rückflusskühler wurde ein Glasrohr gebraucht.) Zum Öl liess ich ein gutgekühltes Gemisch von 100,0 g Salpetersäure (D. 1,4) und 200,0 g konz. Schwefelsäure (D. 1,84) zutropfen, wobei der Kolben mit einer Kältemischung gekühlt wurde. Sobald die Flüssigkeit aufhörte sich zu erwärmen, wurde bei 60° C zwei Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Mischung wurde sie in einen Scheidetrichter gebracht, und nach Abscheidung beider Schichten die Säureschicht beseitigt. Der Säure wurde alsdann noch Wasser zugegeben und das abgeschiedene Öl zum Nitrobenzol gegossen.

Das auf diese Weise erhaltene Rohnitrobenzol wurde dreimal mit Wasser, dann einmal mit Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Darauf wurde bei 150° C destilliert und das gewonnene Destillat nochmals mittels

Salpetersäure und Schwefelsäuregemisch umgearbeitet. Jegliche in Säure unlöslich gebliebene Flüssigkeit war hierbei als nichtnitrierbarer Stoff anzusehen.

Als Ergebnis des Nitrierversuches wurden folgende Daten erhalten:

Prozentualer Benzolgehalt:			
Dichte der Fraktion	aus der Dichte berechnet	durch Nitrierung bestimmt	Differenz
0,8315	68	66,2	1,8

Die erhaltenen Zahlen sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen.

Es ist ersichtlich, dass die bei der Nitrierung erhaltene Benzolmenge geringer ist als die aus der Dichte berechnete. Diesen Umstand bedingt die Tatsache, dass beim Waschen und Überführen unvermeidliche Verluste entstehen. Ein Benzolverlust ist ausserdem bei der Entfernung der Olefine durch Schwefelsäure möglich. Auch chemisch reines Benzol gibt 100% der theoretischen Menge des Nitroproduktes. Dieses in Betracht ziehend, kann man die Dichtezahlen als richtig annehmen.

Zur Bestimmung der Menge des Phenols ( $C_6H_5OH$ ) wurde Benzoylchlorid angewandt, mit welchem Phenol eine Komplexverbindung — das Phenylbenzoat liefert, dessen Schmp. bei 68—69° C liegt und das in kaltem Alkohol unlöslich ist. Zwecks Gewinnung der erwähnten Verbindung wurde aus der Fraktion von 170—230° C die Fraktion von 175—185° C abgesondert. 50 ccm der erhaltenen Fraktion wurden mit 75 ccm Benzoylchlorid ( $C_6H_5COCl$ ) vermengt und eine halbe Stunde lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt. Der hierbei entstandene kristallinische Körper wurde abgesondert, mit kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet, gewogen und sein Schmelzpunkt bestimmt, der bei 68,2° C lag. Die Phenolmenge aus dem Gewicht auf Grund der Formel zu berechnen bietet keine weiteren Schwierigkeiten.

Aus\* der Fraktion von 185—220° C wurde das Naphtalin durch Ausfrieren abgesondert. Das gewonnene Produkt wurde aus warmem Alkohol umkristallisiert, sublimiert und gewogen.

Aus der Fraktion von 310—360° C liess sich auf gleichem Wege (Ausfrieren) das Anthrazen gewinnen. Die erhaltene Menge wurde ausgepresst, mit Petroläther zur Entfernung von Öl behandelt, sublimiert, aus heissem Alkohol umkristallisiert und gewogen.

Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate:

Tabelle V.

Temperatur	600° C		700° C		750° C	
Benennung	Rohöl	Öldestillat	Rohöl	Destil.	Rohöl	Destil.
Auf das Ausgangsmaterial berechnet						
Benzol in % %	1,75	3,15	4,83	7,20	5,67	9,26
Toluol in % %	1,47	2,56	2,95	4,25	5,36	7,39
Xylol in % %	2,65	6,27	4,38	8,91	8,28	13,64
Phenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH) in % %	0	0,25	0,86	1,04	1,42	1,95
Naphtalin in % %	0	0	0,09	0,14	1,27	2,65
Anthrazen in % %	0	0	0	0	0,8	1,95

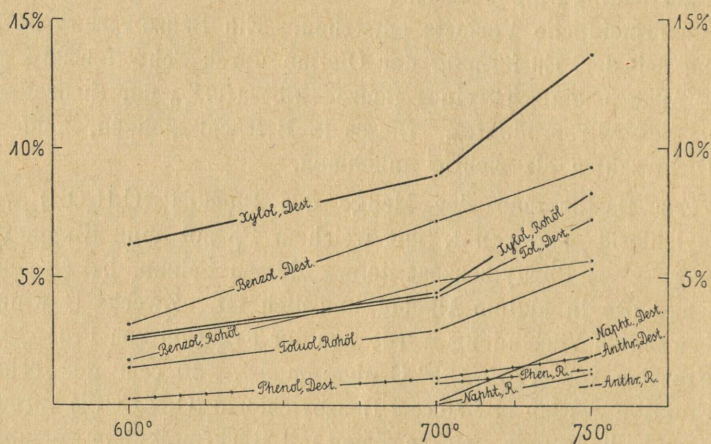


Fig. 4.

Egloff und Thomas J. Twomey krackten gewöhnliches und gekracktes Petroleum bei verschiedenen Temperaturen unter gewöhnlichem Druck und erhielten bei 700° C folgende Resultate:

Benennung	Gewöhnliches Erdöl	Gekracktes Erdöl
Benzol in % % . . . . .	12,30	5,10
Toluol in % % . . . . .	8,30	4,10
Xylol in % % . . . . .	7,20	4,70
Naphtalin in % % . . . . .	0	2,60
Anthrazen in % % . . . . .	0	1,10

Ausserdem wurden die Zusammensetzung und die Wärmekapazität des sich beim Krackprozess bildenden Gases festgestellt, worüber die Daten in folgender Tabelle (VI) gegeben sind:

Tabelle VI.

CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
2,30 %	18,70 %	15,30 %	0,10 %	17,46 %	39,20 %	7,12 %
Wärmekapazität 10,400 Kal.						

Das Kracken des Öls ist ökonomisch rentabel, wenn dabei 30 % leichter Öle erhalten werden. Wie aus den erhaltenen Befunden hervorgeht, steigt die Ausbeute bei unserem Brennschieferöl über 30 %. Zweckmässiger ist es bei 750° C zu kracken und dazu ein Öldestillat zu verwenden, welches leichter zu kracken ist und weniger Koks (Kohle) hinterlässt. Bei 800° C ausgeführtem Krackprozess entstehen grosse Mengen von Gasen, infolgedessen erhält man weniger als die Hälfte (an Gewicht) des Ausgangsstoffes.

Dementsprechend vermindert sich auch die Menge des leichten Öles, wobei die Naphtalin- und Anthrazenmenge steigt (Anthrazen: 2,32 % und Naphtalin: 3,15 %). Am grössten ist die Fraktion bis 170° C bei 750° C gekrackten Öles (aus rohen Öl: 30,19 % und aus Öldestillat: 39,08 %).

Zum Schluss der Arbeit spricht der Autor Herrn Prof. P. Kogerman für das lebhafteste Interesse, das er für die Arbeit gezeigt hat, seinen herzlichsten Dank aus.

**Literatur.** 1. Ges. Abhandlg. z. Kenntn. d. Kohle 2 p. 272, (1918); 3 p. 139, (1919). 2. Ztschr. f. angew. Chem. 10 p. 619' (1897). 3. Strache-Lant, Kohlenchemie p. 401 (1924). 4. Holde-Mueller, Op. cit. p. 260. 5. Lunge, Coal Tar and Ammonium, 4 edit. vol. 11, p. 765, (1909). 6. Journ. Soc. Chem. Ind. p. 411, (1916). 7. Journ. Ind. Eng. Chem. 7 p. 945. (1915) 9 p. 40 (1917). 8. Chem. Zentralbl. 11 p. 866. (1919).

Universität Tartu.  
1927.