

Estica A-4059_n

E. V. TARTU ÜLIKOOI

ÕLIKIVIDE UURIMISE LABORATOORIUM

OIL SHALE RESEARCH LABORATORY

UNIVERSITY OF TARTU, ESTONIA

BULLETIN No. 1

May 1930

ZUSAMMENSETZUNG UND EIGENSCHAFTEN DER HÖHEREN
FRAKTIONEN DES ESTLÄNDISCHEN BRENNSCHEIFER-ROHÖLS
UND SEINE AUSNUTZUNGSMÖGLICHKEITEN ALS SCHMIERÖL

VON

J. HÜSSE

TARTU

PUBLISHED BY THE OIL SHALE RESEARCH LABORATORY

E. V. TARTU ÜLIKOO
ÕLIKIVIDE UURIMISE LABORATOORIUM
OIL SHALE RESEARCH LABORATORY
UNIVERSITY OF TARTU, ESTONIA

BULLETIN No. 1

May 1930

ZUSAMMENSETZUNG UND EIGENSCHAFTEN DER HÖHEREN
FRAKTIONEN DES ESTLÄNDISCHEN BRENNSCHIEFER-ROHÖLS
UND SEINE AUSNUTZUNGSMÖGLICHKEITEN ALS SCHMIERÖL

VON

J. HÜSSE

TARTU

PUBLISHED BY THE OIL SHALE RESEARCH LABORATORY

ÕLIKIVIDE ÜÜRIMISE LABORATOORIUM
OIL SHALE RESEARCH LABORATORY
UNIVERSITY OF TARTU, ESTONIA

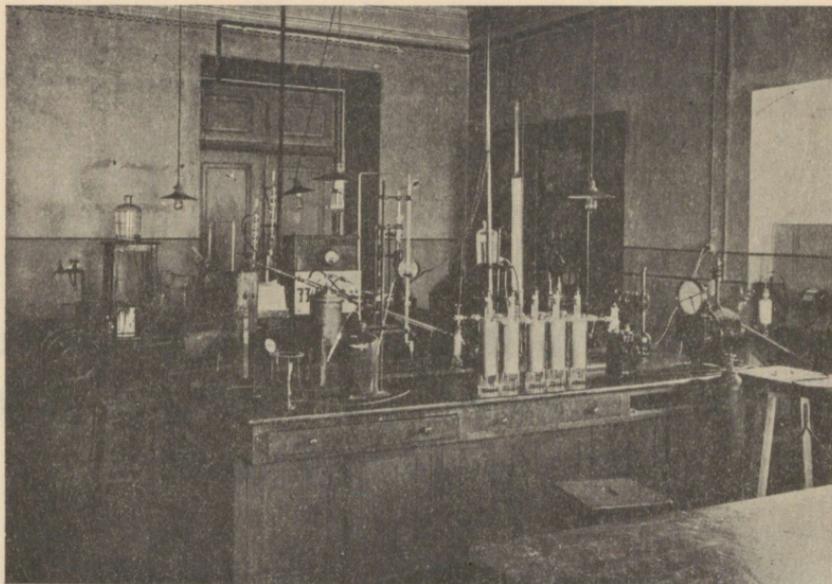
BULLETIN No. 1

ZUSAMMENSETZUNG UND EIGENSCHAFTEN DER HÖHEREN
FRAKTIONEN DES ESTLÄNDISCHEN BRENNSCHIFFER-KÖHLS
UND SEINE AUSNUTZUNGSMÖGLICHKEITEN ALS SCHMIERÖL

Est.

Tartu Riikliku Õlikooli
Raamatukogu
11906

TARTU
PUBLISHED BY THE OIL SHALE RESEARCH LABORATORY



**Õlikivide uurimise laboratoorium. Esiplaanil ozonisaator ja kõrg-
rõhu autoklaav.**

**Oil Shale Research Laboratory, showing the high-pressure autoclave
and the ozoniser.**

Laboratoorium asutati 1925. a. õlikivide ja nende saaduste igakülgseks uurimiseks, samuti viimaste kasutamisevõimaluste selgitamiseks. Laboratooriumi juhatuse moodustavad orgaanilise keemia ja keemilise tehnoloogia professorid; tegelikult laboratooriumi juhatajaks on algusest peale professor P. Kogerman.

The purpose of the Laboratory, which was established in 1925, is to carry on investigations of oil shales and their products along various lines of pure and applied research. The work is carried on under the supervision of two professors of the Department of Chemistry, representing organic chemistry and chemical technology; the Director of the Laboratory is prof. P. N. Kogerman.

Zusammensetzung und Eigenschaften der höheren Fraktionen des estländischen Brennschiefer-Rohöls und seine Ausnutzungsmöglichkeiten als Schmieröl.

Von J. Hüsse.

(Kurze Zusammenfassung seiner Doktorschrift im Mai 1929 der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tartu (Dorpat) zur öffentlichen Verteidigung vorgelegt).

Der estländische Brennschiefer ist ein hellbraunes oder fast gelbes bis schwarzbraunes Gestein, welches nach seiner anfänglichen Fundstelle (Gut Kukruse, Wierland, in Eesti) Kukersit benannt worden ist. Seine Farbe hängt vom Verwitterungsgrade ab. Unverwitterter Brennschiefer ist von hellerer Farbe, starke Verwitterung bedingt dunkle Färbung. Die organische Brennschiefersubstanz ist sehr eng mit der Mineralsubstanz verbunden, welche 30—60% des Brennschiefers ausmacht (ausgenommen sind die bitumenarmen ca 10% Bitumen enthaltenden Kalksteinschichten) und sich entsprechend den einzelnen Schichten und dem Verwitterungsgrade ändert.

Die chemische Zusammensetzung des Polybitumens ist recht gleichmässig, was darauf hinweist, dass das Ausgangsmaterial bei der Entstehung der einzelnen Brennschieferschichten das Gleiche gewesen ist oder aber während langer Zeit sich unter denselben Bedingungen gleichartig verändert hat. Die neueren Versuche von K. Luts¹⁾ und die im Kohtlaschen Laboratorium gemachten Ana-

1) K. Luts: Die Anwendung der Schwimm- und Sink-Methode zur Isolierung d. organischen Bestandteile des estländ. Brennschiefers. Brennstoff-Chemie Nr. 13, 1928.

lysen zeigen, dass die Zusammensetzung des Polybitumens der einzelnen Schichten bei unverwitterten Proben wie folgt schwankt:

C :	76,25—77,49%
H :	9,10— 9,32%
S :	1,58— 2,22%
Cl :	0,50— 0,68%
O (+ N) :	10,92—12,57%

(wobei die Prozente auf das Polybitumen berechnet worden sind).

Das Nichtübereinstimmen der Analysenresultate des Polybitumens bei den einzelnen Autoren lässt sich dadurch erklären, dass sie verwitterten Brennschiefer, d. h. solchen, der unter dem Einfluss von Luft, Wasser und anderen atmosphärischen Einflüssen sich verändert hatte, zur Hand hatten, wie z. B. Prof. M. Wittlich und S. Weschnjakow¹⁾. Oder war auch bei den Analysen lehmhaltiger Proben vor der organischen Verbrennung der Mineralbestand vom Polybitumen nicht vollkommen getrennt worden. Letzteres übte entsprechend seine Wirkung auf den Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt, wie auch auf die anderen Bestandteile, aus. Derartige Resultate erhielten H. W. Klever und K. Mauch²⁾, die im Brennschiefer 10,44% Wasserstoff fanden. Dem Verwitterungsgrad entsprechend ändert sich die Zusammensetzung des Polybitumens, wie es K. Luts und auch die vorliegende Arbeit zeigt.

Das Brennschiefer-Polybitumen gibt beim Schwelen im Fischerischen Aluminium-Apparat bis 70% eines dunklen, viskosen, phenolreichen, ungesättigten asphaltbasischen Öles.

Der estländische Brennschiefer wurde bisher industriell von folgenden Fabriken zu Öl verarbeitet: von der Staatlichen Ölschiefer Fabrik (in Kohtla-Järve), von der Steinöl Akt.-Ges. (bei der Station Püssi), von der Esthonian Oil Development Synd. Ltd., (in Vanamõisa bei Wesenberg) und vom Estländischen Ölschiefer-Konsortium (in Sillamägi). Jede der genannten Fabriken arbeitet mit einem Spezialtyp von Öfen oder Generatoren, daher hat das erhaltene Rohöl seine besonderen Eigenschaften und wird in verschiedener Ausbeute erhalten. In einigen von ihnen geht während des Schwelvorganges eine grössere Zersetzung vor sich, und dementsprechend

1) M. Wittlich u. S. Weschnjakow: Beitrag zur Kenntnis des estländ. Ölschiefers, genannt Kukersit. Acta et Comm. Univ. Dorp. A. III. 7, 1922.

2) H. W. Klever und K. Mauch: Über den estländ. Ölschiefer „Kukersit“. Kohle-Koks-Teer, Bd. 5, 1927.

wird ein gesättigteres und phenolärmeres Öl von kleinerem spezifischen Gewicht erhalten, während in anderen möglichst unzersetzt es Öl abfällt.

Das Brennschiefer-Rohöl findet als Heiz- und Imprägnieröl Verwendung. Nach entsprechender Umarbeitung erhält man grosse Mengen volkswirtschaftlich nützlicher Produkte, wie Benzin, Motor-naphta, Phenolate, Asphalte und Peche, Dachlacke, verschiedenartige Imprägnieröle und Karbolineum, Schmieröle u. s. w.

Jedenfalls haben die Brennschieferprodukte in kurzer Zeit grosse Verbreitung auf dem Markte gefunden und ihre Verbreitung wächst in dem Masse, als sich neue Wege zu weiterer Ausnutzung eröffnen.

Die Ölausbeute bei unverwittertem und verwittertem Brennschiefer und die allgemeinen Eigenschaften der hierbei erhaltenen Öle.

Wie bekannt, geht mit der Verwitterung des Brennschiefers eine merkliche Veränderung der Organischen- und Mineralbestandteile Hand in Hand. Besonders bemerkbar macht sich letztere durch Verringerung der Ölausbeute. Diese Beeinflussung ist wohl nicht so gross, wie dieses Fischer¹⁾, Graefe²⁾, Fischer, Schneider und Schellenberg³⁾ und G. Adge und R. Hubertus⁴⁾ für die Braunkohle feststellen, denn unser Brennschiefer unterliegt nicht so leicht der Oxydation durch Sauerstoff der Luft, wie es bei der Braunkohle der Fall ist. Beim Brennschiefer ist niemals eine Selbstentzündung vorgekommen, wie dieses so oft bei den Braun- und Steinkohlen vorzukommen pflegt. Trotzdem ändert sich auch unser Brennschiefer unter dem Einfluss von Oxydationserscheinungen recht beträchtlich. Bei der elementaren Zusammensetzung der organischen Substanz tritt dieses durch Verringerung des Gehaltes an Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), und Schwefel (S) zu Tage, während die Sauerstoffmenge dabei grösser wird. Bei der anorganischen Substanz des Brennschiefers verringern sich die Kohlen-säure- und Kalziumcarbonatmengen. Letztere werden von der Feuchtigkeit, dem Wasser und dem Lufteinfluss aus dem Brennschiefer ausgewaschen, ebenso bedingt Luft und Wasser die Zer-

1) Fischer: Die Umwandlung d. Kohle in Öle. Berlin 1924, S. III ff.

2) Graefe: Die Braunkohlenindustrie. Halle 1906, S. 8.

3) Fischer, Schneider u. Schellenberg, Brennst.-Ch. 2, 1921, S. 52.

4) G. Adge und R. Hubertus, Braunkohle, Heft 3, 1928, S. 41.

setzung des Pyrits (FeS_2) u. s. w. Während man im Fischer'schen Aluminiumapparat aus unverwittertem Brennschiefer 65—70%, ja sogar noch mehr Öl, auf das Polybitumen berechnet, erhält, fällt der Prozentsatz bei verwitterten Proben entsprechend ihrem Verwitterungsgrade sogar bis auf 30%. Es bot sich die Möglichkeit, auf künstlichem Wege, im Laboratorium, durch Oxydation mit Sauerstoff den an der Luft oxydierten Brennschiefer zu erhalten, der nur ca 10% Öl ergab.

Auch die Eigenschaften des Öles ändern sich merklich je nachdem, ob es aus verwittertem oder unverwittertem Brennschiefer erhalten worden ist. Um dieses unterschiedliche Verhalten zu klären, wurden zwei Proben genommen: 1) unverwittert, aus der Schicht E, aus der Grube, und 2) verwittert, aus dem Lillekülschen Lager, wo der Schiefer nach längerem Liegen gänzlich verwittert und staubfein geworden war, wonach beide unter gleichen Bedingungen im Fischerschen Aluminiumapparat geschwelt wurden.

Die elementare Zusammensetzung des zur Schwelprobe genommenen Brennschiefers (% % aufs Polybitumen berechnet) war:

Schicht E(unverwittert)	Verwittert aus d. Lillekülschen Lager
C — 76,93%	70,66%
H — 9,30%	8,15%
O + (S + Cl + N) — 13,77%	21,19%

Das erhaltene Rohöl bildete in beiden Fällen eine dunkelbraune undurchsichtige Flüssigkeit, die auf dem Schwelwasser schwamm.

Wir bringen die erhaltenen Resultate in Tabelle 1.

Tabelle 1. Öleigenschaften des unverwitterten und verwitterten Brennschiefers.

Ölbenennung	Ausbeute aufs Polybitumen berechnet.	Elementare Zusammensetzung.				Phenole Vol %	Löslichkeit in konz. H_2SO_4 Vol %	Mol. Gew.	
		C %	H %	S %	O(+Cl+N) %				
Aus unverwittertem Brennschiefer.	71,75%	82,31	9,41	1,14	7,14	33,8	80,3	248,6	Stark viskos.
Aus verwittertem Brennschiefer.	41,7%	84,53	9,60	0,82	5,05	19,5	60,6	210,6	

Vakuümdestillation des in der Kohtlaschen Fabrik erhaltenen Rohöls und Eigenschaften des dabei erhaltenen Rohdestillates.

Bei Verarbeitung des Rohöls zu Öl und Pech wendet man die einfache Destillation unter gewöhnlichem Drucke an. Diese Methode ergibt aus unserem Rohöl rund 35% Destillationsrückstand — das Gudron oder Pech — und 53% Destillat. Der ständige Verlust beträgt 10—12%. Auch sind die erhaltenen Destillate wenig viskos.

Bei vorliegender Arbeit wurde die Vakuümdestillation (8 mm Hg) im Kohlensäurestrom angewandt, was eine grosse Menge viskoser Destillate zu erhalten gestattete, während im Fabriksbetriebe unter gewöhnlichem Druck kaum 5—10% erhältlich sind, wobei auch diese merklich zersetzt sind.

Um zur weiteren Raffinierung die nötigen Kenntnisse über die Fraktionseigenschaften und ihre Zusammensetzung zu erhalten, wurden für jede Fraktion die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt und auch der Neutralanteil, die Phenole so wie auch Basen und Säuren getrennt. Die Fraktionen wurden nach je 25°C genommen, begonnen mit 150°C bis zu 300°C (bei 8 mm Hg Druck). Als Kürzung der Bezeichnungen benutzten wir nachfolgende Fraktionsbennungen: bis 150°C (bei 8 mm Hg) siedender Teil — Vorlauf, 150—175°C — Fr. 1., 175—200°C — Fr. 2., u. s. w.

Tabelle 2 bringt die erhaltenen Resultate.

Der Rückstand der Vakuümdestillation — das Pech.

Der Vakuümdestillationsrückstand stellt ein Pech von weicher Konsistenz dar, dessen Schmelzpunkt nach Kraemer-Sarnow bei 44°C liegt. In Benzol unlösliche Bestandteile fanden sich in einer Menge von 1,07% vor. Wenn wir in Betracht ziehen, dass die Menge der in Benzol unlöslichen Bestandteile des destillierten Rohöls 0,27% beträgt, und das Endprodukt ca 25% des Gesamtöles betrug, so sehen wir, dass beim Destillationsprozess keine nennenswerte Zersetzung stattgefunden hat, durch welche Elementarkohlenstoff (Koks) entstehen konnte.

Das Molekulargewicht des Rückstandes (in Benzol kryoskopisch bestimmt) betrug 441.

Tabelle 2. Eigenschaften

Frakti- onen	Menge. Ge- wichts %	Spez. Gew. 15°C	Ausdehnungskoeffi- zient. $\alpha \times 10^6$.		Löslichkeit in H_2SO_4 %	Zusammensetzung					Koks in % (Verko- kungs- probe).
			bei 15—40°	bei 40—60°		Basen %	Säu- ren %	Phe- nole %	Neutr. Öle %	Summe (Gesamt- zahl) %	
Vorlauf	13,5	0,8855	836	—	—	0,45	2,95	7,88	88,73	100,01	0,12
Fr. 1	8,4	0,9435	812	—	56,7	0,42	2,12	19,41	77,91	99,86	0,18
Fr. 2	7,5	0,9911	761	—	71,3	0,41	5,16	26,52	67,11	99,20	0,23
Fr. 3	10,8	1,0166	693	701	80,7	0,37	1,75	31,87	65,82	99,81	0,53
Fr. 4	10,4	1,0236	664	676	87,0	0,15	1,46	35,18	62,98	99,77	1,24
Fr. 5	11,0	1,0267	642	660	92,2	0,13	1,44	22,72	75,38	99,67	2,01
Fr. 6	12,2	1,0311	589	610	97,4	0,10	1,41	18,94	79,06	99,51	4,95

Elementare Zusammensetzung:

C : 84,92 %

H : 8,84 %

S : 0,94 %

Cl : 0,24 %

O(+N) : 5,06 %

Jodzahl des Rückstandes (nach Hübl): 102,5.

Dann wurden noch die Penetration (Dow, 100 gr, 5 Sek.)
und die Duktilität für verschiedene Temperaturen bestimmt.

Tabelle 3. Penetration und Duktilität des bei
der Vakuumdestillation erhaltenen Rückstandes.

T°C	Penetration 0,1 mm	Duktilität cm
5	0	—
10	1	—
15	2	0
20	10	über 124
25	21	„ 124
30	49	„ 124
35	93	„ 124
40	172	73

Es ist versucht worden auch die Phenole im Destillati-
onrückstande zu bestimmen, indem man den Rückstand mit
einer grossen Menge Äther versetzte. Die Lösung wurde mit

der Vakuumfraktionen.

Asphalt- substanz in %	Elementare Zusammensetzung in % %					Viskosität ^{0E}						Jodzahl.	Molekul. Gewicht
	C	H	S	Cl	O(+N)	bei 20°C	bei 30°C	bei 40°C	bei 50°C	bei 80°C	bei 100°C		
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	134,3	—
8,81	82,95	10,62	0,96	0,12	5,35	2,6	—	—	1,3	1,1	1,0	132,0	193
12,30	82,73	10,20	0,81	0,11	6,15	16,0	—	—	2,7	1,4	1,2	146,0	229
12,54	82,61	9,68	0,83	0,23	6,65	—	28,4	—	7,1	2,0	1,4	113,4	262
12,81	82,26	9,62	0,86	0,25	7,01	—	90,0	—	14,1	3,3	1,7	124,1	270
4,94	83,22	9,54	0,89	0,19	6,16	—	—	66,5	29,5	4,4	2,2	138,6	322
4,51	83,54	9,51	0,67	0,16	6,12	—	—	—	59,5	7,1	3,0	127,1	348

5 0/0-iger NaOH-Wasserlösung geschüttelt, dabei war ausser der Schichtung noch folgendes zu bemerken: während die NaOH-Lösung fast völlig klar und farblos verblieb (unmerklich gelb gefärbt), entstand eine schwarze, viskose Zwischenschicht zwischen der Wasser- und Ätherlösung. Nach Entfernen dieser viskosen Schicht und nachdem mit Kohlensäure oder anderen Mineralsäuren neutralisiert worden war, fiel ein schwarzer, harter, fester Niederschlag aus. Dieser Niederschlag liess sich nun nicht mehr in Äther und auch nicht in anderen organischen Lösungsmitteln lösen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Letzterer ergab 19 0/0 des genommenen Rückstandes.

Tabelle 4. Fraktionseigenschaften unter Normaldruck.

Fraktion	Siedegrenzen im Vakuum bei 8 mm Hg °C	Siedegrenzen unt. Normal- druck °C	Fraktionen bei Normaldruck				
			Menge d. Gew. % %	Spez.Gew. b. 15°C	Viskos. bei 50°C ^{0E}	Phenole Vol. % %	Koks in % %
Vorlauf	77—150	203—290	14,4	0,9078	—	12,3	—
Fr. 1	150—175	290—306	8,4	0,9510	1,49	17,9	0,15
Fr. 2	175—200	306—320	7,4	0,9659	1,85	21,3	0,50
Fr. 3	200—225	320—325	10,3	0,9706	2,09	21,8	0,53
Fr. 4	225—250	325—330	9,9	0,9656	2,13	22,9	0,86
Fr. 5	250—275	330—335	10,1	0,9592	2,12	20,6	1,16
Fr. 6	275—300	335—339	12,1	0,9704	2,04	21,3	1,08

Eine analoge Erscheinung konstatierten auch H. W. Klever und K. Mauch¹⁾ bei dem aus Brennschiefer durch vorsichtiges Erhitzen desselben erhaltenen löslichen Bitumen. Der aus dem Brennschiefer-Rohöl bei der Vakuumdestillation erhaltene Rückstand enthält bei Bearbeitung mit NaOH wohl kaum soviel ausfallende Verbindungen, wie dieses Klever und Mauch für ihren durch Erhitzen von Brennschiefer erhaltenen Asphalt angeben. Trotzdem lässt es sich behaupten, dass dieser Vorgang ein und derselbe ist und dass in dem Vakuumdestillationspech so wie auch im Rohöl sich Verbindungen vorfinden, die denjenigen des genannten Asphalts ähnlich sind. Es entsteht die Frage: was für einen Charakter tragen diese Verbindungen? Sind es Phenole, die bei Bearbeitung mit Alkalien und Säuren polymerisieren und somit durch ihre Löslichkeit wie auch Unlöslichkeit sich dem Brennschiefer Kerogen nähern?

Die elementare Zusammensetzung der gefällten Substanz ist:

C : 83,06 %

H : 7,79 %

O + (S + Cl + N) : 9,15 %

Wir sehen, dass die aus der Ätherlösung mit NaOH gefällte Substanz sauerstoffreicher und wasserstoff- und kohlenstoffärmer ist, als das Ausgangspech.

Destillation unter gewöhnlichem Druck und Vergleich der erhaltenen Fraktionen mit denjenigen der Vakuumdestillation.

Um sich ein Bild zu machen, in welchem Masse, die unter gewöhnlichem Druck erhaltenen Destillate von den vorstehend beschriebenen Vakuumfraktionen sich unterscheiden, wurde die unter Normaldruck ausgeführte Destillation nach Möglichkeit unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, wie auch bei der Vakuumdestillation selbst. In der Voraussetzung, dass bei höheren Temperaturen eine Zersetzung beginnt, welche die Temperatur der Öldämpfe herabdrückt, wurden zwecks Gewinnung vergleichbarer Destillate die Fraktionen nicht nach ihren Siedegrenzen, sondern nach ihren Mengen getrennt. Zum Beispiel, wenn eine Fraktion im Vakuum (8 mm Hg) bei 77—150°C siedet und ihre Gewichtsmenge 13,5 % beträgt, so wurde um eine vergleichbare Fraktion zu erhalten bei

1) H. W. Klever und K. Mauch: Über den estl. Ölschiefer „Kukersit“. Kohle-Koks-Teer, Bd. 15, 1927, S. 19.

Normaldruck so lange destilliert, bis dem Volumen nach eben dieselbe Menge Öl überdestilliert war, wie es die genommene Rohölmenge vorausberechnen liess. Das Destillationstempo wurde die ganze Zeit über gleichmässig eingehalten, so dass in der Sekunde ca 2—3 Tropfen überdestillierten, was der Vakuumdestillationsgeschwindigkeit entsprach.

Ungefähr bei 250°C machte sich ein starker Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar und es entwickelte sich Wasserdampf, der, sich im Kühler kondensierend, mit dem Öl zusammen in die Vorlage lief. Bei 320°C entwickelten sich in grosser Menge nicht kondensierbare Gase.

Der Destillationsrückstand war hier schon ein halb pechartiges, halb koksartiges Produkt.

Der Destillationsverlust betrug 5,7%.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, weisen die spezifischen Gewichte auf Zersetzung hin, denn schon mit Frakt. 1 beginnend steigt das spez. Gewicht nicht mehr, während bei den Vakuumfraktionen mit Steigerung der Siedegrenzen das spezifische Gewicht auch ständig steigt.

Es wurden noch die Viskosität der Fraktionen und der Gehalt an Koks und Phenolen bestimmt.

Alle erhaltenen Resultate zeigen, dass bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine starke Zersetzung stattfindet. Es entstehen in grossen Mengen nicht kondensierbare Gase und im Destillationsrückstand Koks; auch unterscheiden sich die erhaltenen Destillate durch ein niedrigeres spez. Gewicht, geringeren Gehalt an Phenolen, kleineren Koksgehalt und durch geringere Viskosität. So ist es denn unumgänglich notwendig, um viskose Schmieröle aus unserem Rohöl zu erhalten, Vakuumdestillation, und zwar hohes Vakuum, anzuwenden.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Neutralanteile der Fraktionen.

Ausser den in der Tabelle angegebenen Bestimmungen wurde zur Ausscheidung und Bestimmung aromatischer Verbindungen und aliphatischer Kohlenwasserstoffe der Neutralöle die Nastjukoff'sche¹⁾ Formolitreaktion angewandt. Die Bestimmung wurde nach J. Mar-

1) Nastjukoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 1903, S. 1286; 36, 1904, S. 881. Chem-Zeitg. 1905, S. 112—6; Chem. Zentralbl. 1904, II, S. 1042. Petroleum, 1909, S. 1336.

Tabelle 5. Eigenschaften der Neutralanteile der Vakuumfraktionen.

Fraktion	Spez. Gew. bei 15°C	Löslichkeit in konz. H ₂ SO ₄ Vol. % %	Löslichkeit in Dime- thylsulfat Vol. % %	Elementare Zusammen- setzung % %					Mol. Gew.	Asphalt- stoffe in %	Jodzahl.	Koks in %	Viskosität °E				
				C	H	S	Cl	O					bei 20°C	bei 40°C	bei 50°C	bei 80°C	bei 100°C
Fr. 1	0,9082	45,9	29,3	85,35	11,51	1,03	0,15	1,96	197	fehlen	114,2	0,22	1,61	—	1,80	0,98	—
Fr. 2	0,9515	62,5	41,4	84,19	10,49	1,11	0,21	4,00	234	Spuren	131,2	0,26	3,39	—	1,48	1,12	—
Fr. 3	0,9854	69,2	40,5	84,03	9,92	1,09	0,26	4,70	271	0,03	98,7	0,44	19,10	—	3,23	1,50	1,17
Fr. 4	1,0020	75,6	39,3	84,09	9,98	1,15	0,29	4,49	283	0,19	111,3	1,08	65,80	—	6,90	2,05	1,50
Fr. 5	1,0126	89,2	26,7	84,36	9,87	0,97	0,21	4,59	330	0,15	128,2	1,82	—	35,1	23,5	3,16	1,91
Fr. 6	1,0218	93,5	20,6	84,33	9,71	0,69	0,18	5,09	352	0,23	120,4	4,78	—	—	41,6	6,61	2,95

cusson¹⁾-ausgeführt. Nach jedesmaligem Abdampfen des Benzins wurde auch die nicht in Reaktion getretene Ölmenge bestimmt. Bei einem zweiten Versuch mit konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehydlösung reagierte das Öl nicht mehr.

Die Formolite stellen ein braunes, in gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht lösliches Pulver dar. Je höher die Fraktion, aus welcher die Formolite erhalten wurden, desto dunkler ist seine Farbe.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6. Die Formolitreaktion der Neutralanteile.

Neutralanteil der Fr.	Formolitzahl.	Formol. bild. %	Mit Formaldh. nicht reagierender Anteil.							
			%	Jodzahl.	Mol. Gew.	Elementare Zusammensetzung % %				
						C	H	S	Cl	O
1.	44,0	35,2	64,0	58,16	—	—	—	—	—	—
2.	53,5	42,8	58,0	56,44	340	84,66	10,66	1,02	0,03	3,63
3.	60,0	48,0	53,1	52,23	—	—	—	—	—	—
4.	61,0	48,8	52,6	61,80	—	—	—	—	—	—
5.	62,5	50,2	51,4	64,30	—	—	—	—	—	—
6.	63,2	50,4	50,8	63,13	—	—	—	—	—	—

Die elementare Zusammensetzung des aus dem Neutralanteile der Fr. 2. erhaltenen Formolits war folgende:

C: 76,26 %

H: 8,34 %

S: 3,54 %

Cl: 0,45 %

O: 12,61 %

Es ist ersichtlich, dass das nicht reagierende Öl etwas kohlen- und wasserstoffreicher ist, während Sauerstoff und Schwefel in geringeren Mengen vorhanden sind, als in dem zum Versuche benutzten Neutralöl. Die chlorhaltigen Verbindungen gehören fast alle zu den Formolite liefernden Verbindungen und müssten somit aromatische, zyklische Struktur aufweisen. Auch müsste mehr als die Hälfte der im Neutralöl befindlichen Schwefel- und Sauerstoffverbindungen eine ungesättigte, zyklische Struktur haben. Das mit konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehyd nicht reagierende Öl besitzt, mit bloßem Auge betrachtet, eine merklich grössere Visko-

1) J. Marcusson, Chem. Ztg., 1923, S. 251.

sität, als das anfängliche Neutralöl. Ob das Steigen der Viskosität von den schon im Neutralöl vorhandenen Verbindungen abhängt, oder aber während des Versuches, durch die Temperatur und Schwefelsäure beeinflusst, eine Folge der Polymerisation ist, lässt sich schwer bestimmen.

Über die Löslichkeit des Neutralanteiles in Methylalkohol.

Der Neutralanteil der Fr. 5. wurde bis zur Erschöpfung mit Methylalkohol extrahiert. Jedes Mal wurde zum Öl die gleiche Menge Methylalkohol hinzugesetzt. Der Methylalkohol wurde im Vakuum aus dem Extrakt abdestilliert, wonach der Extrakt gewogen wurde. So erhielt man insgesamt 65.1% Extrakt und, nachdem der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert worden war, 34,4% Raffinationsrückstand. Danach wurde bei einigen Extrakten und Raffinationsrückständen die Elementarzusammensetzung bestimmt.

Tabelle 7. Elementare Zusammensetzung der Raffinationsrückstände und Extrakte.

	Raffinationsrückstand.	Extrakt I.	Extrakt II.	Extrakt III.
C	86,06 %	83,14 %	83,47 %	83,47 %
H	9,98 %	9,41 %	9,63 %	9,61 %
S	1,07 %	0,70 %	} 6,90 %	1,04 %
Cl	0,23 %	0,18 %		} 5,88 %
O	2,66 %	6,57 %		

Wie aus den Ergebnissen der Elementaranalyse ersichtlich ist, begünstigt Methylalkohol das Ausscheiden der Sauerstoff Schwefelverbindungen aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht, wie dieses nach Ruhemann¹⁾ bei den Braunkohlenneutralölen stattfand. Der Raffinationsrückstand, welcher ca $\frac{1}{3}$ des anfänglichen Neutralöls ausmacht, enthält wohl kohlen- und wasserstoffreichere Verbindungen, ist aber an Sauerstoffverbindungen ärmer und besitzt ein grösseres Molekulargewicht (342) als der Extrakt (Extrakt 1—Mol. Gew. 300); dabei ist der Sauerstoffgehalt dennoch reichlich gross, nämlich 2,66%. Im Gegensatz zum Braunkohlenteer werden die Schwefelverbindungen im Extrakt nicht angereichert. Ihre Menge ist sogar in den Raffinationsrückständen nur ein wenig grösser, als dieses bei dem Neutralöl und den einzelnen Extrakten der Fall war. Der Raffinationsrückstand enthält an feste, Formo-

1) R u h e m a n n, Zeitschr. für angew. Chemie, 36. Jahrg. 1923, S. 153

lite gebenden, d. h. ungesättigten aromatischen Verbindungen, weniger als die Extrakte. So z. B. betrug ihre Menge in dem Raffinationsrückstand 48,7 % und im Extrakt 53,7 % (Extrakt 1), während im anfänglichen Neutralöl ihrer 50,2 % waren.

Man könnte daher behaupten, dass die fraktionierte Fällung mit Methylalkohol uns nicht gestattet in die chemische Zusammensetzung der Neutralanteile höherer Brennschieferöle einzudringen. Es scheint unmöglich zu sein irgend eine Reihe einzelner Verbindungen, so z. B. Sauerstoffverbindungen, Schwefelverbindungen u. s. w., von den übrigen zu trennen.

Die Sauerstoffverbindungen der Neutralanteile der Brennschieferölfractionen.

Wie aus den elementaranalytischen Bestimmungen für Neutralöle ersichtlich ist, enthält dasselbe noch recht viel Sauerstoff. Somit sind im Brennschieferöl als Sauerstoffverbindungen nicht allein sauer reagierende Phenole und Carbonsäuren vorhanden, sondern ausser ihnen noch in grosser Menge Verbindungen, die einen neutralen Charakter tragen. Was für Verbindungen könnten das sein und zu welcher Gruppe von Verbindungen sollten sie gehören?

In den Neutralölen bestimmte man deshalb den Ester-, Hydroxyl- und Carbonylsauerstoff. Hydroxylsauerstoff bestimmte man nach Normann¹⁾ und Carbonylsauerstoff nach J. K. Pfaff und Kreutzer²⁾.

Die Ergebnisse bringt uns Tabelle 8.

Tabelle 8 Sauerstoffverbindungen der Neutralanteile.

Fraktionen	Gesamter Sauerstoff	Ester-Sauerstoff		Hydroxyl-Sauerstoff		Karbonyl-Sauerstoff		Sauerstoff der 3 nebenstehenden V. auf ges. Sauerstoff berechnet %
		Aufs Öl be-rechn. %	V. gesamt. Sauerstoff. %	Aufs Öl berechn. %	V. gesamt. Sauerstoff. %	Aufs Öl berechn. %	V. gesamt. Sauerstoff. %	
Neutral-anteil								
Fr. 1	1,96	0,48	24,5	0,59	30,1	0,87	44,4	99,0
Fr. 2	4,00	0,71	17,8	1,39	34,8	0,96	24,0	76,6
Fr. 3	4,70	0,72	15,3	2,05	43,6	0,85	18,1	77,0
Fr. 4	4,49	0,33	7,4	1,33	29,6	0,81	18,0	55,0
Fr. 5	4,59	0,34	7,4	1,21	26,3	0,25	5,4	39,1
Fr. 6	5,09	0,62	12,2	1,82	36,0	0,20	3,9	52,1

1) Normann, Chem. Umschau, 19, 1912, S. 205.

2) J. K. Pfaff u. Kreutzer, Zeitschr. für angew. Chemie, 36, 1923, S. 437.

Der Sauerstoffprozentatz, aufs Öl berechnet, scheint nach Entfernen der sauerstoffreichen Phenole und Carbonsäuren sich wohl verringert zu haben, trotzdem ist seine Menge immerhin noch gross genug, um den Schluss berechtigt erscheinen zu lassen, dass eine grosse Menge, man könnte sogar sagen, der grösste Teil aller Neutralverbindungen Sauerstoffverbindungen sind. Im allgemeinen kann man behaupten, dass mit Ansteigen der Siedegrenzen der Fraktion auch die Sauerstoffmenge des entsprechenden Neutralöls sich vergrössert. Ausser den drei genannten Sauerstoffverbindungsreihen muss es im Neutralöl noch andere geben, deren Menge mit Ansteigen der Siedegrenzen der Fraktion sich auch vergrössert. Man kann voraussetzen, dass diese aller Wahrscheinlichkeit nach zu derartigen Verbindungen gehören, in denen der Sauerstoff als Brückensauerstoff eingeschlossen ist, oder auch in Form von Methoxyl-, Äthoxyl- und höheren Alkoxyl-Gruppen vorliegt. Es können aber auch hochmolekulare Ester-, Hydroxyl- und Carbonylverbindungen, welche mit den angewandten Reagenzien nicht vollständig reagieren, vertreten sein.

Um feststellen zu können, ob die Carbonylgruppe sich schon in der organischen Brennschiefersubstanz, dem Polybitumen, vorfindet, von wo letztere beim Schwelen ins Öl übergeht oder auch durch destruktive Zersetzung und Umgruppierung entsteht, wurde eine Bestimmung des Carbonylsauerstoffes im Brennschiefer vorgenommen. Dabei fand man, dass der estländische Brennschiefer auf organische Substanz berechnet, 1—2,2% Carbonylsauerstoff enthielt. In unverwitterten Proben finden sich 1—2%, dagegen in verwitterten über 2%. Der Carbonylsauerstoffprozent steigt mit dem Verwitterungsgrade, einerlei, ob die Verwitterung auf natürlichem oder künstlichem Wege erfolgt war. Bei Oxydation des Brennschiefers im Laboratorium, kann man Proben erhalten, die bis 5% Carbonylsauerstoff enthalten.

Die Ausnutzungsmöglichkeiten des estländischen Brennschieferöls und seiner Destillate als Schmieröl und ihr Vergleich mit Erdöl und Ölen des Pflanzenreiches.

Bei den nachfolgenden Versuchen benutzte man zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten Bailey's „Thurston's Patent Oil

Tester¹⁾ (zu beziehen von W. H. Bailey & Co. Ltd. Albion Works, Stalford, Manchester). Obgleich beim Arbeiten mit derartigen Maschinen zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten die maximalen vorgekommenen Skalenangaben genommen werden, wurde dieses bei der Durchführung der vorliegenden Versuchsreihe nicht für genügend und zweckmässig befunden, denn oftmals liegen anfangs beim Ingangsetzen der Maschine die grössten Werte vor. Oft hängt dieses zum Teil mit dem noch nicht vollständigen Ölfilm der Walze zusammen, oft auch mit zu niedriger Temperatur. Dann kommt auch oft während des Versuches eine Unterbrechung oder Reissen des Ölfilmes vor, was auch wieder einen höheren Reibungskoeffizienten bedingt. Wenn man diese einzelnen maximalen Skalenangaben zur Grundlage der Berechnung des Reibungskoeffizienten macht und sie zum Vergleich der Öle benutzt, so erhalten wir recht unsichere und falsche Zahlen, auf Grund derer sich schwer ein Vergleich ziehen lässt. Daher ist es zweckmässiger das Funktionieren der Maschine längere Zeit zu beobachten und nach jeder einzelnen bestimmten Zeiteinheit die Temperatur des Lagers und die Skalenangaben zu notieren. Zum Schluss des Versuches, bei Berechnung des Reibungskoeffizienten, muss man nicht die maximalen Skalenangaben benutzen, sondern die mittleren während der gesamten Arbeitszeit oder bis zur Erreichung einer gewissen Temperatur des Lagers vorgekommenen.

In Tabelle 9 sind die maximalen und minimalen Reibungskoeffizienten angegeben und ausserdem noch die mittleren aus der gesamten Versuchszeit, wie auch diejenigen bis zur Unterbrechung des Ölfilmes (wenn dieses vorkam) und bis zum Ansteigen der Lagertemperatur bis auf 50°C.

In den Fällen, wo der Film schon vor Erreichen der 50°C zerriss, ist der mittlere Reibungskoeffizient für die ganze Versuchsdauer angegeben. Den Reibungskoeffizienten bestimmte man für mehrere Brennschieferöl-Fractionen und Destillate. Zwecks Vergleichs wurden die Reibungskoeffizienten für Ricinusöl und für ein amerikanisches Maschinenöl bestimmt. Der unter gewöhnlichem Druck durch Destillation erhaltene Reibungskoeffizient der Fr. 4 (Versuch nr. 13) ist bedeutend grösser, als derjenige des Vakuumdestillates von der entsprechenden Viskosität. So, z. B., ist für

1) Bailey & Co. Ltd., Albion Works, Stalford, Manchester, Sectional Catalogue of Bailey's Testers, pag. 23.

Tabelle 9. Reibungskoeffizienten.

Versuchs Nr. Nr.	Ölbenennung	Versuchs- dauer in Min.	Umdre- hungsge- schwin- digk. Um- dreh. in M.	Lagertem- peratur °C		Öl visko- sität °E		Druck (in Pfunden)		Reibungs- koeffizienten		Mittlerer am Schluss des Versuch. bis z. Reißen d. Ölfilmes	Mittlerer bis z. Erreichen der Lagertemper- atur von 50° C.
				bei Beginn des Versuches	bei Schluss des Versuches	bei 20°C	bei 50°C	Gesamt Druck	Quadr. Zoll	Mini- mal	Maxi- mal		
1.	Ricinusöl	26	884	20	69,0	125,2	16,9	100	27	0,080	0,140	0,101	0,105 (11 Min.)
2a.	Amerik. Maschinenöl	11	894	20	53,0	51,7	6,7	100	27	0,075	0,120	0,095	0,0936 (10 Min.)
2b.	" "	12	865	20	54,0	—	—	100	27	0,085	1,138	0,112	0,108 (10 Min.)
3.	Rohöl	15	775	20	58,0	59,3	6,0	100	27	0,092	0,120	0,109	0,110 (11 Min.) ¹⁾
4a.	Neutralanteil d. Rohöls	8	739	20	42,0	—	—	100	27	0,082	0,112	0,098	—
4b.	" " "	26	1057	20	64,0	—	—	50	13,5	0,122	0,190	0,150	0,156 (12 Min.)
4d.	" " "	18	1100	20	70,5	—	—	100	27	0,065	0,113	0,096	0,086 (10 Min.)
4e.	" " "	8	975	20	48,5	—	—	150	40	0,065	0,083	0,070	—
5.	Fr. 1	16	963	20	39,0	2,6	1,3	100	27	0,015	0,028	0,020	— ¹⁾
6.	Fr. 2	14	940	20	44,0	16,0	2,7	100	27	0,038	0,066	0,047	— ¹⁾
7.	Fr. 3	23	644	20	52,0	28,4	7,1	100	27	0,065	0,085	0,073	0,073 (21 Min.)
8.	Fr. 4	14	527	20	48,0	90,4	14,1	100	27	0,115	0,145	0,131	—
9.	Fr. 1 Neutralanteil	19	1001	20	30,0	1,61	1,08	100	27	0,014	0,020	0,016	— ¹⁾
10.	Fr. 2 "	12	1008	20	36,0	3,39	1,48	100	27	0,027	0,034	0,029	— ¹⁾
11.	Fr. 3 "	11	1035	20	46,0	19,10	2,23	100	27	0,050	0,100	0,072	— ¹⁾
12.	Fr. 4 "	23	940	20	68,0	65,80	6,90	100	27	0,069	0,135	0,0903	0,0881 (11 M.)
13.	Unter gewöhnl. Druck Fr. 4	15	970	20	60,0	—	2,13	100	27	0,068	0,105	0,089	0,089 (11 Min.) ¹⁾
4f.	Neutralanteil d. Rohöls	9	931	20	51,0	—	—	200	54	0,061	0,071	0,066	0,066 (9 Min.)
14.	Schmieröl aus d. De- stillationsanlage	20	850	20	67,0	—	4,5	100	27	0,064	0,135	0,093	0,086 (11 Min.) ¹⁾
15.	Neutralanteil der Fr. 2, w. nicht mit HCOH u. H ₂ SO ₄ reagiert	10	924	20	53,0	—	—	100	27	0,080	0,146	0,108	0,108 (9 Min.) ¹⁾
16.	Neutralanteil der Fr. 2, in Dimethylsulf. nicht gelöst	8	1061	20	32,5	—	—	100	27	0,032	0,033	0,0325	— ¹⁾

¹⁾ Reißen des Ölfilmes.

die unter gewöhnlichem Druck erhaltene Fraktion der mittlere Reibungskoeffizient 0,089, wobei der Ölfilm nach viertelstündigem Arbeiten zerriss. Für die zweite Fraktion (2-te Fr.), die Vakuumfraktion, deren Viskosität ein wenig grösser, als diejenige des Destillates, das unter gewöhnlichem Druck erhalten wurde, war, betrug der Reibungskoeffizient 0,047. Scheinbar besitzen die durch Zersetzung entstandenen Verbindungen bei kleinerer Viskosität einen viel grösseren Reibungskoeffizienten. Als Schmieröle sind sie weniger von Wert. Das durch fraktionierte Kondensation aus der Destillations-Fabrik in Kohtla erhaltene Schmieröl besitzt einen grösseren Reibungskoeffizienten, als die Vakuumdestillationsfraktion von entsprechender Viskosität.

Neutralölteile, die keine Formolite bilden, d. h. die gesättigte aliphatische und aromatische Verbindungen sind, besitzen einen merklich grösseren Reibungskoeffizienten als das übrige Neutralöl, wie dieses Versuch 23 Fr. 2 für den Neutralanteil zeigt. Der mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht reagierende Neutralölteil hat, schon mit blossem Auge betrachtet, eine grössere Viskosität (aus Mangel an Öl war es nicht möglich Bestimmungen zu machen). Der Ölfilm zerriss schon nach Verlauf von 10 Minuten und die Schmierung war sehr unsicher, obwohl die grössere Viskosität eigentlch das Entstehen eines besseren und dauerhafteren Ölfilmes hätte begünstigen müssen. Dasselbe, was über feste Formolite nicht bildende Neutralölteile zu sagen ist, kann man auch für die Neutralanteile wiederholen, die sich nicht in Dimethylsulfat lösen. Das darin nichtlösliche Öl besitzt jedoch hier eine kleine Viskosität. Es ist ebenso flüssig, vielleicht noch flüssiger als das ursprüngliche Neutralöl. Unsere Brennschieferöle besitzen infolge ihrer grossen Ungesättigkeit, Sauerstoffhaltigkeit, wie auch infolge ihrer Schwefelverbindungen einen besseren, d. h. geringeren Reibungskoeffizienten, als das zum Vergleich dienende amerikanische Schmieröl. Wie dieses Seyer¹⁾, Wilson und Barnard²⁾ für das aus Erdöl erhaltene Schmieröl gefunden, besitzen nämlich ungesättigte, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen einen geringeren Reibungskoeffizienten. Auf diese Tatsache stützt sich die Meinung, dass die vollständige Raffinierung von Mineralölen deren Schmierfähigkeit herabsetzt.

1) Seyer, Chem. Zentrabl., Bd. IV, 1922, S. 460.

2) Wilson und Barnard, Journ. Ind. Eng. Chem., 1922, p. 683.

Oxydation der höheren Fraktionen des estländischen Brennschieferöles durch den Sauerstoff der Luft (Sludging Test).

Bei den Schmierölen ist, ausser den Eigenschaften des Öles, dem Reibungskoeffizienten und dem Einfluss des Öles auf Metalle, von noch grösserer Wichtigkeit ihre Oxydierbarkeit durch den Sauerstoff der Luft. Fast überall kommt das Öl beim Schmieren mit der Luft in Berührung, was bei ihm verschiedene Veränderungen hervorruft und wodurch es zum Gebrauch mehr oder weniger untauglich wird. Auch die aufs sorgfältigste raffinierten Schmieröle mit Paraffinbasis, so wie auch asphaltbaische Öle, von den als beste Schmiermittel geltenden Pflanzenölen schon gar nicht zu reden, besitzen keine Widerstandsfähigkeit gegen den Sauerstoffeinfluss der Luft. Mit der Oxydation durch die Luft geht ein Ansteigen der Viskosität des Schmieröles Hand in Hand. Es entstehen Harz- oder Asphaltsubstanzen, welche das Öl recht dick und klebrig machen. Oft bilden sich im Öl verschiedene unlösliche Niederschläge, die Verstopfungen herbeiführen. Diese Harzsubstanzen haben oft einen säureähnlichen Charakter und wirken auf die Metallflächen schädlich ein.

Es wurden eine Reihe von Laboratoriumsversuchen gemacht, um feststellen zu können, inwieweit das Brennschiefer-Rohöl, seine Destillate und die Neutralöle dem Luftsauerstoff Widerstand bieten.

Dass die im Brennschieferöl vorhandenen Verbindungen durch Oxydation sich stark verändern, zeigt schon die Herstellungsweise des sogenannten Estobitumens der staatlichen Brennschieferindustrie, wo verhältnismässig flüssiges Rohöl (Viskosität 5—6° E bei 50° C) durch Einleiten eines Luftstromes, bei 200—300° C fast ganz in ein benzollösliches Pech verwandelt wird.

Wie die in der Kohtlaschen Fabrik gemachten Versuche zeigen, ist das Aufnehmen des Sauerstoffs durch das Rohöl sehr intensiv. Schon bei sehr niedriger Temperatur findet eine Aufnahme des Sauerstoffes statt.

Während die Öltemperatur erst 100° C beträgt, ist vom Öl schon die Hälfte des durchgeblasenen Sauerstoffstromes aufgenommen worden.

Angefangen von 200° C, beträgt die nicht in Reaktion getretene Sauerstoffmenge der Luft 1—2 0/0, bei weiterer Steigerung der Öltemperatur wird diese Menge nicht geringer.

Tabelle 10. Oxydation des Öles mit Luft.

Öl-Benennung.	Z. Versuch gebrauchtes Öl in gr	Öl nach dem Ver- such in gr	Versuchs- tem- perat. °C	Luftstromge- schwindig- keit Ltr./Stunde	Entstand. CO ₂		Oxydierter C in % auf Öl berechnet	Entsteh. H ₂ O		Oxydierter H in % auf Öl berechnet
					gr	% vom ge- nomm. Öl.		gr	% vom ge- nomm. Öl	
Fr. 4 Neutralanteil	100,0	99,25	200	60	0,3802	0,38	0,11	4,0575	4,06	0,46
Fr. 6 " "	100,0	99,61	200	60	0,1916	0,19	0,06	3,2833	3,28	0,37
Fr. 3 Phenole . . .	100,0	99,51	200	60	0,0320	0,03	0,01	5,3378	5,34	0,60

Tabelle 11. Eigenschaften der geblasenen Öle.

Öl-Benennung	% der As- phalt- substanz	Koks %	Jod- zahl	Lösl. in Dimethyl- sulfat Vol. %	Ungesätt. aromat. Verbind. %	Molek. Gew.	Karbo- nylsauer- stoff %	Säurever- bind. (m.NaOH) %	Elementare Zusammensetzung				
									C	H	S	Cl	O
Fr. 4 Neutralanteil	11,7	10,75	109,8	12,5	62,4	351	0,32	0,56	83,98	9,41	6,61		
Fr. 6 " "	13,6	12,56	113,7	—	56,2	466	0,14	—	84,27	9,41	0,53	0,16	5,63
Fr. 3 Phenole . . .	—	15,41	204,9	—	—	—	—	—	77,68	7,68	0,11	14,53	

Viskosität °E

	50°C	80°C	100°C
Fr. 4 Neutralanteil	84,8	11,53	4,58
Fr. 6 " "	—	52,5	14,9

Fr. 3 Phenole Schmelzpkt. nach K & S : 38° C.

Jedesmal wurden 100 gr Öl genommen und in einem 500 cm fassendem Kolben im Verlauf von 12 Stunden der Einwirkung eines Luftstromes ausgesetzt.

Die Luft wurde getrocknet und von Kohlensäure befreit, ehe sie durchs Öl geleitet wurde. Die Öltemperatur wurde die ganze Zeit über mit Hilfe eines Ölbadens bis auf 200°C gehalten. Die Geschwindigkeit des Luftdurchzuges betrug 60 Ltr. pro Stunde.

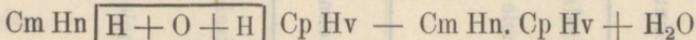
Um eine Übersicht der bei der Oxydation vor sich gehenden Reaktion zu erhalten, fing man das entstandene Wasser und die Kohlensäure in Chlorkalzium- und Natronkalkröhrchen auf.

In den Tabellen 10 und 11 finden sich Angaben über den Oxydationsvorgang und die wichtigsten Eigenschaften der erhaltenen Produkte.

Es ist ersichtlich, dass wie bei den Neutralölen, so auch bei den Phenolen, der Oxydationsprozess gleich verlaufen ist: in beiden Fällen ist die Viskosität merklich gestiegen. Kohlensäure ist wenig entstanden. Ebenso ist ein Teil des Schwefels und des Chlores durch Oxydation aus dem Öl geschwunden. Recht viel ist Wasser gebildet worden: 3,28—5,34%. Bei der Oxydation der Phenole ist mehr Wasser entstanden, als bei den Neutralölen. Sauerstoff ist zu den Molekeln der Ölverbindungen nicht viel hinzugekommen. Der grössere Teil des während der Oxydationsdauer aufgenommenen Sauerstoffs ist für die Wasserbildung verbraucht worden. Voraussichtlich stammt ein Teil des gebildeten Wassers aus der Hydroxylgruppe, welche zu Wasser oxydiert wurde, denn die Phenole die selbst Hydroxylgruppen enthalten, bildeten mehr Wasser, als die Neutralöle. Die Jodzahl ist beim Oxydationsvorgang fast unverändert geblieben. Dieses zeigt, dass der Sauerstoff nicht bei den 2 oder 3-fachen Bindungen eintritt, sondern irgenwo anders.

Eine Oxydation bei den mehrfachen Bindungen würde ein Entstehen kleinerer Moleküle, d. h. Zersetzung nach sich ziehen.

Scheinbar geht die Oxydation und Polymerisation resp. Kondensation hauptsächlich folgenderweise (vorausgesetzt Kohlenwasserstoff) vor sich:



Selbstverständlich ist diese Reaktion nicht die einzige, nach welcher die Oxydation beim Durchblasen von Luft durch das Öl bei

höherer Temperatur vor sich geht. Dieser Oxydationsprozess ist an und für sich sehr kompliziert.

Derartige weitgehende Veränderungen bei verschiedenen, aus Erdöl gewonnenen Schmierölen haben auch Harald Moore und James Barret¹⁾, Brian Mead u. collaborators²⁾, R. T. Haslam und P. K. Fröhlich³⁾, wie auch andere, beobachtet.

Zusammenfassung.

Die Rohöle und Destillate des estländischen Brennschieferöls, ganz besonders aber die hoch siedenden Anteile, stellen ein Gemisch vor, dessen Zusammensetzung sich ganz beträchtlich von derjenigen des Erdöls unterscheidet. Die niedrig siedenden, durch grosse Zersetzung oder als Folge von Kracken erhaltenen Teile nähern sich eher den entsprechenden Krack-Destillaten des Erdöls. Wenn schon bei der Untersuchung der höheren Destillate des Erdöls sich grosse Schwierigkeiten bieten, treten dieselben erst recht bei der Untersuchung der Brennschieferprodukte in Erscheinung. Die Erdöle bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, wobei in Ölen mit entsprechender Basis sich hauptsächlich Verbindungen einer gewissen homologen Reihe vorfinden. Die Menge der Schwefel- und Sauerstoffverbindungen ist meist gering, auch lassen sie sich leicht beseitigen, daher hat man es bei Untersuchung der Erdöldestillate in der Hauptsache mit Kohlenwasserstoffen zu tun. Ganz anders verhält sich die Sache aber bei den estländischen Brennschieferölen. Hier treten, ausser einer Menge sauer reagierender Phenole, Carbonsäuren und Basen, im Neutralöl in grosser Menge Sauerstoff-, und Schwefel- sowie etwas Chlorverbindungen auf. Die Menge der Sauerstoffverbindungen nimmt gleichzeitig mit den Siedetemperaturen der Fraktionen zu und man könnte meinen, dass die hoch siedenden Anteile die genannten Verbindungen in grosser Menge enthalten. Diese Sauerstoffverbindungen gehören zu den Ester-, Hydroxyl- und Carbonylverbindungen. Ausser dieser Reihe von Verbindungen gibt es noch Sauerstoffverbindungen deren Menge mit den Siedetemperaturen ansteigt und über deren Bestandteile

1) H. Moore u. J. Barret, Journ. Inst. Petrol. Techn. V. 12, 1926, Nr. 58, p. 582.

2) Brian Mead u. collabor., Ind. and Eng. Ch., Vol. 19, 1927, p. 1240.

3) R. T. Haslam u. P. K. Fröhlich, Ind. and Eng. Ch., Vol. 19, 1927, p. 292.

und Struktur sich nur Voraussetzungen machen lassen. Die Sauerstoffverbindungen und die uns gänzlich unbekanntes Schwefel- und Chlorverbindungen bilden insgesamt mit den Reihen verschiedener aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe ein derartiges Gemisch, an das man nicht ohne weiteres mit den, beim Erdöl gebräuchlichen Methoden, herantreten kann. Infolge ihrer grossen Ungesättigkeit (hohe Jodzahl und fast vollkommene Löslichkeit in konz. H_2SO_4) sind die estländischen Brennschieferöle sehr gegen äussere Einflüsse empfindlich, wie beispielsweise gegen höhere Temperaturen und den Sauerstoff der Luft. Man muss die estländischen Brennschieferöle ihrer grossen Empfindlichkeit wegen sehr vorsichtig behandeln, um nicht gänzlich veränderte Produkte zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich hauptsächlich auf allgemeine, physikalische und chemische Eigenschaften der höheren Fraktionen, damit eine vorläufige Charakteristik der Öle zuwege gebracht wird, und man dann später zur genaueren Untersuchung ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften schreiten kann.

Was die zweite Hälfte der vorliegenden Arbeit anbetrifft, nämlich die Frage, ob man aus estländischem Brennschieferöl zufriedenstellende Schmieröle herstellen kann, so kann man sie auf die bisher vorliegenden Laboratoriumsversuche gestützt, bejahen. Jedenfalls muss man statt der Destillation unter gewöhnlichem Druck zur Destillation unter hohem Vakuum schreiten, wie dieses verschiedentlich in Amerika für Erdöle mit Asphaltbasis mit Erfolg gehandhabt wird. Auf Grund gegenwärtig vorliegender Laboratoriumsangaben könnten wir ca 35 % Neutralöle erhalten, aus denen sich nach einer Raffinierung und Rektifizierung 25—30 % Schmieröle zu verschiedenen Zwecken herstellen lassen.

Die Daten vorliegender Arbeit zeigen uns die Licht- und Schattenseiten der aus estländischem Brennschieferöl erhaltenen Schmieröle im Vergleich mit denjenigen aus Erdöl.

Als Vorteil derselben ist ihre grössere Schmierfähigkeit, vereint mit einem kleineren Reibungskoeffizienten als dieses bei Mineralölen mit entsprechender Viskosität der Fall ist, anzusehn; infolge besserer Schmierkraft (im engl. gennant „Oiliness“) ist das Schmieren mit ihnen von längerer Dauer und der Verbrauch an Reibungsenergie viel geringer.

Zu den Nachteilen der estländischen Brennschieferöle könnte man das schnelle Fallen ihrer Viskosität bei Temperatursteigerung

gen zählen und auch ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Luftsauerstoff.

Wie bekannt, ist nicht die Viskosität allein das wichtigste Kriterium für die Güte der Schmieröle, wie man dieses bisher angenommen hat. Wie die Versuche von Hilliger¹⁾ zeigen, gaben zwei Zylinderöle: 1) deutsches Feuchtdampf-Zylinderöl (Ölrückstand), dessen Viskosität bei 100°C 3,5° E betrug, und 2) deutsches überhitztes Dampf-Zylinderöl (ebenfalls Ölrückstand), dessen Viskosität bei 100°C 6,5° E war, beim Arbeiten mit überhitztem und mit nassem Dampf gänzlich unerwartete Resultate: zur Erreichung des gleichen Arbeitseffektes brauchte man vom ersten Öl viermal weniger als von dem anderen, obschon man entsprechend den Viskositäten das Gegenteil erwarten konnte.

Grössere Schmierkraft trägt seinerseits zur Verringerung des Einflusses der Viskosität bei. Hier z. B. gibt ein flüssigeres Öl dieselben Resultate, wie ein Öl mit grösserer Viskosität, das aber zum Unterschied weniger schmierkräftig ist.

Was den Mangel an Widerstandsfähigkeit der Brennschieferöle gegen den Einfluss des Sauerstoffs anbetrifft, so kann man diese durch Ölraffinierung erhöhen. Bei den Brennschieferölen findet hauptsächlich unter dem Einfluss des Sauerstoffes eine Polymerisation resp. Kondensation statt, während Säuren wenig entstehen. Es bildet sich dabei weder ein unlöslicher Niederschlag, noch entsteht freier Kolenstoff, das Öl verbleibt homogen und in Benzol völlig löslich.

So sind denn die Nachteile nicht soweit schwerwiegend, dass sie die Herstellung von befriedigenden Schmierölen aus Brennschieferölen unmöglich machen. Hielt man doch die mittelamerikanischen Erdöle noch bis vor kurzem zur Schmierölherstellung als völlig untauglich, so finden diese aus den erwähnten Erdölen hergestellten Schmieröle jetzt vollkommene Aufnahme und Anerkennung, und man verwendet sie ebenso wie andere Mineralölprodukte. Dasselbe werden wir wohl bald in der Lage sein, auch in betreff der estländischen Schmieröle zu konstatieren.

Zum Schluss spreche ich meinen herzlichsten Dank für die freundliche Mithilfe und die nützlichen Fingerzeige bei der Arbeit dem Leiter des organisch-chemischen sowie des Brennschieferlaboratoriums Herrn

1) Hilliger, Zeitschr. d. Ver. d. Ing., Jahrg. 1918, S. 173 ff.

Prof. P. N. Kogerman aus, unter dessen direkter Leitung diese Arbeit entstanden ist. Desgleichen bin ich dem Direktor der Staatl. Brennschieferindustrie Dipl. Ing. M. Raud und dem Leiter des Kohltaschen Laboratoriums K. Luts, welche meine Arbeit in jeglicher Hinsicht unterstützt haben, zu aufrichtigstem Dank verpflichtet.

ESTICA

2
A-4059