

NOA A-1527.

Über Gewinnung und Untersuchung von festen bituminösen Produkten aus estländischem Ölschiefer

Von

Dipl.-Chem. **Ernst v. Pezold**

Mit 10 Abbildungen und 48 Tafeln

Verlag von Robert Kiepert in Berlin — Charlottenburg 2

1 9 3 9

ESTICA

A-7527.

Est. A/12 896

Über Gewinnung und Untersuchung von festen bituminösen Produkten aus estländischem Ölschiefer

Von

Dipl.-Chem. **Ernst v. Pezold**

Mit 10 Abbildungen und 48 Tafeln

~~4 A~~

~~1939~~

1 9 3 9



Abdruck aus den „Annales Societatis Rebus Naturae Investigandis in
Universitate Tartuensi Constitutae“. XLIV, 3—4.

Est-A



Alle Rechte vorbehalten.

Vorwort.

Vorliegende Abhandlung ist durch Zusammenfassung zweier vom Verfasser bei den Firmen „Estnische Steinöl A. G.“ und „Staatliche Brennschieferindustrie“ in den Jahren 1927/28 und 1929/30 durchgeführter Arbeiten entstanden. Inzwischen ist eine ganze Reihe von Veröffentlichungen über den estländischen Ölschiefer erschienen, von denen hier nur die wichtigsten umfassenden Werke genannt seien:

1930. H. v. Winkler. Der estländische Brennschiefer, Verl. von F. Wassermann — Tallinn.

1933. R. Zeidler. Neue Wege der Verwertung des Ölschiefers und seiner Umwandlung in Öle, Verl. von Franz Kluge — Tallinn.

1934. K. Luts. Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie u. Analyse, Verl. d. Staatlichen Brennschieferindustrie Estlands.

In Anbetracht dieser u. a. Werke hat das im folgenden gebrachte Versuchsmaterial zum Teil an Aktualität verloren und könnte in mancher Hinsicht auch als von der Industrie bereits überholt erscheinen, doch enthält es immerhin genügend interessante neue Tatsachen und Erfahrungen, die es verdienen veröffentlicht und bei weiteren Forschungen sowie technischen Versuchen berücksichtigt zu werden. Schon diese Erwägung dürfte die Herausgabe der Arbeit genügend rechtfertigen, obgleich diese mit reichlicher Verspätung erfolgt.

Leider laufen die wissenschaftlichen Belange und Ziele mit den Verlagsinteressen nicht immer parallel, was der Wissenschaft oft nicht gerade zum Segen gereicht. Im vorliegenden Fall musste von einer Veröffentlichung der Arbeit bisher Abstand genommen werden, weil die finanziellen Mittel dazu fehlten. Erst als der gegenwärtige grosse Aufschwung in unserer Ölschieferindustrie einsetzte, konnten Mittel und Wege hierzu gefunden werden.

Um allzu grossen Erwartungen in bezug auf den Inhalt des Büchleins im voraus zu begegnen, sei bemerkt, dass es eine Spezial-

monographie behufs Anregung weiterer Untersuchungen und kein Sammelwerk sein sollte, das etwa alle neuesten Anschauungen über Schieferbitumina widerspiegelt und über den heutigen Stand der Technik auf diesem Gebiet berichtet. Es erhebt auch keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sind doch in ihm manche Eigenschaften der erhaltenen Produkte unberücksichtigt geblieben und die behandelten immerhin recht schwierigen Probleme noch nicht soweit gelöst, dass von einer Übertragung aller untersuchten Arbeitsmethoden in die technische Praxis die Rede sein kann. Damit die durch das verspätete Erscheinen der Schrift entstandenen Nachteile bis zu einem gewissen Grade abgeschwächt werden, ist an den entsprechenden Stellen nach Möglichkeit auf die neueste einschlägige Literatur verwiesen worden, was eine wesentliche Erleichterung beim Weiterarbeiten bieten dürfte.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, den Förderern meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen: Herrn Rektor Prof. P. N. K o g e r m a n für seine Hilfe bei der Herausgabe, den Herren Prof. J. K a r k, Dr. J. H ü s s e und Dr. A. P u k s o v für Durchsicht der Arbeit vor ihrer Veröffentlichung und Erteilung von Hinweisen, der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Tartu (Dorpat) für die Aufnahme der Arbeit in ihre Zeitschrift und den daran beteiligten Firmen für Gewährung einer finanziellen Unterstützung.

Der Verfasser.

T a l l i n n, Januar 1939.

Inhalt.

Erster Teil.

	Seite
Vorwort	3
I. Einleitung	7
II. Schieferölpeche und deren Eigenschaften	8
III. Geblasene Peche und Öle.	
1. Unmittelbar erhaltene Produkte	18
2. Verschnitte mit gewöhnlichen Schieferölpechen und -destillaten	20
IV. Kompositionen aus Schieferpechen und Stoffen anderer Herkunft	23
V. Einiges zur weiteren Charakteristik der Schieferpeche	25
VI. Zusammenfassung der Ergebnisse	28

Zweiter Teil.

VII. Präparative und analytische Vorarbeiten zur Untersuchung von Ölschieferasphalt.	
1. Probeaufschliessung von Ölschiefer unter Zusatz von Schieferöl	30
2. Angewandte analytische Methoden	33
3. Wahl des Lösungsmittels für die Bitumenextraktion	36
VIII. Die Gewinnung von Ölschieferasphalt durch Erhitzen des Schiefers in Gegenwart von Schieferölen bei gleichzeitigem Kracken der abziehenden Öldämpfe.	
1. Untersuchung der Ausgangsstoffe	37
2. Beschreibung des Verfahrens und der Apparatur	39
3. Versuchsdaten und Ergebnisse	44
IX. Kritische Beurteilung des obigen Krackverfahrens	59
X. Die Eigenschaften des Ölschieferasphalts	63
XI. Extraktion von Ölschieferasphalt.	
1. Der Extraktionsapparat	67
2. Gewinnung und Untersuchung des Bitumens	71
XII. Schlussbetrachtung	74

ERSTER TEIL.

I. Einleitung.

Als einer der jüngsten Zweige der mächtigen Mineralöl-Industrie hat die estländische Ölschiefer-Industrie hauptsächlich mit den Erzeugnissen der Erdöl- und Kohlenindustrie zu konkurrieren. In bezug auf die festen bituminösen Produkte bedeutet dieses einen besonders schweren Stand, sind doch dieselben in den meisten Ländern in überaus grossen Mengen zu verhältnismässig niedrigen Preisen zu haben, wobei ihre Verwendung mancherorts sogar als nationale Pflicht angesehen und staatlicherseits unterstützt wird. Die starke Entwicklung des Autoverkehrs in den letzten Jahrzehnten hatte das Vorhandensein eines ausgedehnten Netzes von guten Fahrstrassen zur Voraussetzung, bei dessen Entstehung die festen bituminösen Stoffe von hervorragender Bedeutung gewesen sind, welche sie voraussichtlich auch in Zukunft behalten werden. Von diesem Gesichtspunkt aus dürfte es von grossem Interesse sein, auch die entsprechenden Produkte aus estländischem Ölschiefer genauestens zu untersuchen. Demgemäss bestand der Hauptzweck vorliegender Arbeit in der Lösung der Frage, inwieweit die aus estländischem Ölschiefer gewinnbaren festen bituminösen Produkte als Materialien für den Strassenbau in Frage kämen. In zweiter Linie sollte die Anwendbarkeit der betreffenden Gewinnungsverfahren derselben in der Praxis geprüft werden, während Fragen theoretischer Art nur gestreift werden konnten. Es galt dabei hauptsächlich, die erhaltenen Produkte mit den weltbekannten Marken amerikanischer Herkunft, nämlich mit „Spramex“, „Mexphalt“¹⁾ sowie „Mexpetebano“ und „Petmexebano“²⁾ u. a., in ihren wichtigsten Eigenschaften zu vergleichen.

Grundsätzlich gibt es drei Wege der Gewinnung des Bitumens bituminöser Schiefer: 1) die thermische Behandlung, 2) die Extraktion durch organische Lösungsmittel und 3) die vereinigte Anwendung dieser beiden Verfahren. Das Bitumen des estländischen Öl-

¹⁾ Strassenbau mit Spramex und Mexphalt, herausg. von der „Rhenania-Ossag, Mineralölwerke A. G.“ in Düsseldorf. 1927.

²⁾ Vgl. Prospekt der Fa. „Franz A. Pabelick & Co“ — Hamburg. 1927.

schiefers gehört bekanntlich zur Gruppe der unlöslichen Bitumen und kann daher nur auf thermischem Wege in nutzbare Produkte übergeführt werden. Hierzu sind zwei Möglichkeiten vorhanden: entweder man destilliert zuerst das in weitgehendem Masse als Zersetzungsprodukt anfallende Schieferöl heraus und gewinnt aus ihm durch Redestillation seine festen Bestandteile in Form von Pech oder aber man unterwirft den Ölschiefer zwecks Überführung seines Bitumens in löslichen Zustand einer schonenden Erhitzung bis auf ca. 370—380° C und führt das hierbei entstandene, grösstenteils feste, im folgenden als Asphalt bezeichnete Produkt, verschiedenen Verwendungszwecken zu, wobei unter Umständen auch eine Extraktion desselben in Frage käme. Die so erhaltenen Produkte können durch Aufnahme von Sauerstoff, wie das beim sogenannten Blasen geschieht, oder durch Zusatz anderer Stoffe weitgehend verändert werden und, ausser dem Strassenbau, auch auf dem Gebiete der Kunststoffe und in der Lackindustrie eine ihren Eigenschaften entsprechende Verwendung finden. Die diesbezüglichen Möglichkeiten dürften noch längst nicht erschöpft sein, besonders wenn man die mächtige Entwicklung der erstgenannten Industrie in Betracht zieht.

Es ergibt sich somit folgende Klassifikation der festen bituminösen Produkte aus estländischem Ölschiefer: 1) Peche, 2) geblasene Peche und Öle, 3) Asphalt, 4) extrahiertes Bitumen und 5) Kompositionen mit Stoffen anderer Herkunft. Die Eigenschaften dieser Produkte werden im folgenden, entsprechend dem Zweck vorliegender Arbeit, nach Möglichkeit beschrieben, wobei auch die Untersuchung eines als aussichtsreich erscheinenden Verfahrens zur gleichzeitigen Gewinnung von Schieferasphalt und -benzin einen wesentlichen Bestandteil des zweiten Teiles derselben bildet.

II. Schieferölpeche und deren Eigenschaften.

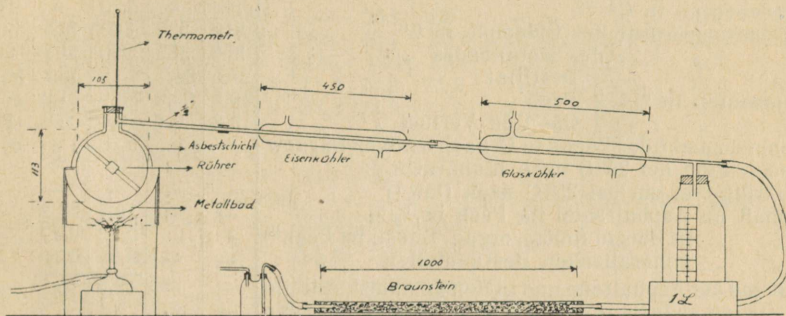
Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Peche diene getopp-tes Rohöl, welches in einem nach dem Patent von Ing. M. Kul'žinsky¹⁾ bei der „Estnischen Steinöl A. G.“ erbauten Versuchsofen erhalten worden war. Derselbe beruht auf dem Prinzip der zwangsläufigen Kreislaufspülung des Schwelgutes mit genügend überhitzten Schweldämpfen und arbeitet in der Weise, dass durch mit stückigem Schiefer beschickte Schwelwagen besonderer Konstruk-

¹⁾ Estl. Pat. Nr. 946 v. 7. X. 1926 u. a.

tion vorher entstandene, zuletzt bei einer Temperatur von 500—525° abziehende Schweldämpfe und -gase, mit Hilfe von Ventilatoren durchgezogen werden.

Zur Charakteristik des getoppten Öles wurden folgende Eigenschaften desselben bestimmt: spez. Gew. — 1,005, Gehalt an freiem Kohlenstoff — 0,03%, Asche — 0,02% und Asphaltene — 9,0%. Diese treten als Kondensations- und Polymerisationsprodukte neutraler Teerbestandteile auf und gehen durch Oxydation in die sogenannten Karbone über, welche sich durch ihre fast völlige Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln (Benzol u. a.) auszeichnen und das höchste Stadium der Verdichtung zyklischer Kohlen-

ABB. 1.



wasserstoffe darstellen¹⁾. Der Wassergehalt des getoppten Öles erreichte in einigen Fällen 2,0%. Annähernd 30,0% desselben könnten als Strassenbaupech Verwendung finden, falls es sich als für diesen Zweck tauglich erweisen sollte.

Zwecks Untersuchung des bei der Destillation von getopptem Öl hinterbleibenden Pechs wurde eine Reihe von Versuchen mit Öl verschiedener Lieferungen vorgenommen, wobei die Destillationsbedingungen, und zwar die Geschwindigkeit derselben sowie die erreichte Höchsttemperatur der Öldämpfe, verändert wurden.

Die Versuche wurden mit Hilfe einer wagerechten zylindrischen Retorte von 300 mm Länge und 2,5 l Inhalt durchgeführt, die von einem Metallbade umgeben und mit einem Rührer versehen war. Der Querschnitt der Retorte und die Aufstellung der übrigen Apparate während der Destillation sind aus Abb. 1 zu ersehen.

¹⁾ N. I. Černožukow u. S. E. Krein, Die Oxydierbarkeit von Mineralölen. 1936 (russisch), S. 88.

Anmerkungen:

1) In Versuch Nr. 11 wurde im Laufe von 30 Min. mit maximaler Geschwindigkeit destilliert, wobei die Temperatur der Öldämpfe bis auf 340° stieg; im Laufe weiterer 30 Min. hielt sich die Temperatur zwischen 340 und 344°. In Versuch Nr. 12 stieg die Temperatur im Laufe von 30 Min. mit einer Geschwindigkeit von 2° pro Min. und 30 Min. lang mit einer solchen von 1° pro Min., wobei sie im Laufe der ersten halben Stunde 330° erreicht hatte.

2) Die Destillation Nr. 20 dauerte 2 Stunden, wobei die Temperatur um ca. 1° in der Minute stieg; die Dest. Nr. 19 wurde ebenso ausgeführt, wie die vorhergehende; während der Dest. Nr. 21 stieg die Temperatur in der 1. Stunde mit einer Geschwindigkeit von 1° und in der 2. — mit 2° pro Min.

3) Da das Öl 4. Lieferung mehr Wasser enthielt als die vorhergehenden, so musste zwecks Vermeidung eines Herüberwerfens zuerst das Wasser durch langsame Erhitzung entfernt werden, was ungefähr 1½ Stunden dauerte; als Siedebeginn wurde hierbei die Temperatur angenommen, bei der das Knistern des entweichenden Wassers aufhörte.

4) Diese Zahlen sind ungenau, da hier beim Ausfließen des Pechs aus der Retorte Schwierigkeiten vorgekommen waren, so dass ein geringer Teil des Pechs von einer Destillation zusammen mit dem Pech von der nachfolgenden herausgelassen wurde.

5) Vgl. z. B. J. Marcusson. Die natürlichen und künstlichen Asphalte, 1921, S. 164.

6) In Klammern sind unter Wasser erhaltene Penetrationswerte angegeben (vgl. unten).

7) J. Marcusson, l. c. S. 169.

8) Vgl. D. Holdt. Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Fette, 1924, S. 106.

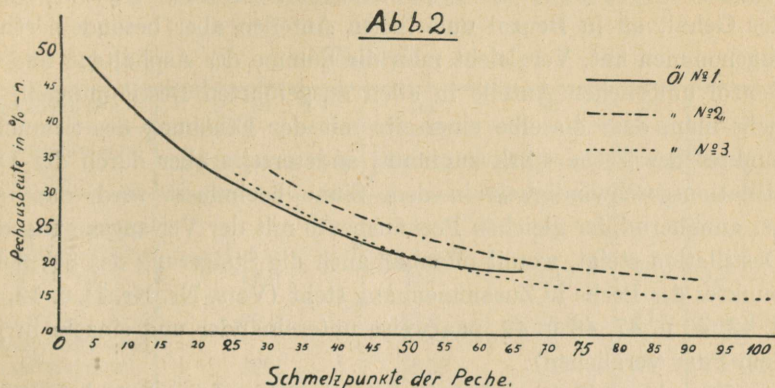
9) Zwecks Ausführung der Bestimmung wurde ca. 1 g Pech in Benzol gelöst, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und auf dem Filter gewogen; die Rückstandsmenge, abzüglich Asche, ergab die in Benzol unlösliche organische Substanz.

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes der erhaltenen Peche von der jeweiligen Ausbeute ist für die drei ersten gelieferten Öle in Abb. 2 graphisch dargestellt.

Der gleiche Charakter der Kurven zeigt, dass der Schmelzpunkt und ebenso wohl auch die übrigen Eigenschaften der Peche fast unabhängig sind von den Schwankungen in der Zusammensetzung des getropften Öles, welche durch geringe Änderung der Produktionsbedingungen verursacht werden.

Die Tafel I ermöglicht einige wertvolle Schlüsse hinsichtlich der Destillationsweise zu ziehen, um Peche guter Qualität zu erhalten. Die Qualität wird in erster Linie nach der Penetration in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt sowie nach dem Asphaltengehalt und dem

benzol- bzw. schwefelkohlenstofflöslichen Anteil bewertet ¹⁾. Eine je höhere Penetration ein Pech beim gleichen Schmelzpunkt aufweist und je löslicher es ceteris paribus in den genannten Lösungsmitteln ist, desto besser ist seine Qualität. Vergleicht man die Schmelzpunkte und Penetrationen in den Versuchen 9 und 10, in denen bei gleicher Pechausbeute und unbedeutender Differenz in der Höchsttemperatur der Dämpfe fast dieselben Schmelzpunkte erhalten wurden, so sieht man, dass in Nr. 9, wo die Destillationsgeschwindigkeit 28,3 kg pro m² und Stunde betrug, die Penetration bedeutend höher



ist, als in Nr. 10, wo mit einer Geschwindigkeit von nur 18,3 kg pro m² u. St. destilliert wurde. Vergl. auch die Peche Nr. Nr. 15 u. 16, 31 u. 32, wo geringen Unterschieden im Schmelzpunkt sehr grosse Differenzen in der Penetration entsprechen, sowie die Peche Nr. Nr. 18 u. 19, 34 u. 35, 41 u. 42, 46 u. 47, 48 u. 49, wo bei annähernd derselben Pechausbeute die Schmelzpunkte und Penetrationen infolge verschiedener Destillationsgeschwindigkeit mehr oder weniger stark differieren, wobei schneller durchgeführte Destillationen Peche mit höheren Penetrationen ergeben und umgekehrt. Aus obigen Beispielen geht hervor, dass Peche mit guter Penetration nur durch möglichst schnelle Destillation erhalten werden können. Das in Vers. Nr. 22 erhaltene stark verkockte Pech ist auch eine Bestätigung dieses Schlusses, beträgt doch die höchste erreichte Temperatur in diesem Fall nur 348°; die Verkokungserscheinungen können nur auf die äusserst geringe Destillationsgeschwindigkeit von

¹⁾ Heute werden die Strassenbau-Bindemittel in Estland nach den von der Forschungsgesellschaft für Strassenbau herausgegebenen „Allgemeinen Richtlinien für den Bau von Asphaltstrassen“, 1936, beurteilt (estn.).

7,5 kg pro m² u. St. zurückgeführt und durch eine hierdurch stattgehabte Krackung des Destillationsrückstandes erklärt werden.

Wenn man andererseits an Hand der Versuche Nr. Nr. 11 u. 12 den 9,05% betragenden Gehalt an Asphaltene im getoppten Öl mit demselben in den aus ihm erhaltenen Produkten — 12,65% in Nr. 11 und 11,65% in Nr. 12¹⁾ — vergleicht, so ergibt sich, dass die Menge der Asphaltene sogar während Destillationen, wo dickflüssiges Pech hinterbleibt, stark zunimmt. Noch deutlicher tritt diese Erscheinung in den Versuchen Nr. Nr. 46 u. 47 sowie 48 u. 49 hervor, wo in hochschmelzenden Pechen der Asphaltengehalt ebenfalls ein hoher ist, der Gehalt an in Benzol unlöslichen Anteilen aber besonders stark zugenommen hat. Vergleicht man die Summe der Asphaltene und in Benzol unlöslichen Anteile in allen ausgeführten Bestimmungen, so sieht man, dass dieselbe einerseits mit der Erhöhung des Schmelzpunktes der Peche stark zunimmt, andererseits aber durch die Destillationsgeschwindigkeit in dem Sinne beeinflusst wird, dass sie bei annähernd der gleichen Pechausbeute mit der Verlangsamung der Destillation steigt, womit offenbar auch die Steigerung des Schmelzpunktes der Peche in Zusammenhang steht (Vers. Nr. Nr. 11 u. 12, 41 u. 42, 46 u. 47, 48 u. 49, paarweise untereinander und einzeln in jedem Paar verglichen).

Die obigen Tatsachen berücksichtigend und im Auge behaltend, dass die besten auf dem Markte anzutreffenden Bitumen in Benzol bzw. Schwefelkohlenstoff fast völlig löslich sind, kann gesagt werden, dass zwecks Gewinnung guter Peche es am rationellsten sein dürfte, die Destillation möglichst schnell bei einer Dampftemperatur von ca. 360—370° durchzuführen, wobei weichere, in einer Ausbeute von etwa 30% vom Öl anfallende Peche härteren, höher schmelzenden vorzuziehen wären. Eine Destillationsgeschwindigkeit von 18—28 kg pro m² und St. bei einer Destillationsdauer von etwa einer Stunde könnte dabei als günstigste angesehen werden.

Vergleicht man endlich die Resultate der Destillationen Nr. Nr. 9, 10 u. 11, 18 u. 19, 20 u. 21, 31 u. 32 sowie 34, 35, 36 und 42, 43, so sieht man, dass, ungeachtet der annähernd gleichen Pechausbeuten in den einzelnen Gruppen, die Eigenschaften der Peche doch bedeutenden Schwankungen unterworfen sind, was auf verschiedene Gründe, hauptsächlich aber auf Unterschiede in der Destillationsgeschwindigkeit

¹⁾ Die Werte wurden durch Umrechnung nach dem Schema: $x = \frac{\text{Asphaltengehalt} \times \text{Ausbeute}}{100}$ f. Dest. + dasselbe für Pech erhalten.

keit, zurückgeführt werden kann. Wollte man daher für Untersuchungszwecke Produkte mit mehr oder weniger konstanten Eigenschaften erhalten, so müsste man zuerst eine Mittelprobe aus vielen einzelnen, unter denselben Bedingungen und ungefähr in gleicher Ausbeute erhaltenen Pechen, zusammenstellen und sie dann untersuchen. So wurde auch nach Feststellung dieser Tatsache mit den letzten Proben verfahren. Die Resultate sind in Tafel II dargestellt, welche der Vollständigkeit halber auch die Daten von zwei einfachen Proben Nr. 51 u. 53 sowie die früher nicht ausgeführten Bestimmungen des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes enthält.

Tafel II.

Laufende Nr.	54	55	56	57	—	—
Mittelprobe aus Nr.	29+30+31+32 ²⁾	17+24+33	34+35+36	38+39	51	53
Mittlere Destillationsgeschw. in kg pro m ² u. St.	19,0	24,2	19,7	20,9	15,2	11,8
Mittlere Pechausbeute in %	30,2	27,6	24,8	21,5	19,9	19,6
Schmelzpunkt nach Krämer-Sarnów	29 ⁰	34,5 ⁰	40 ⁰	50 ⁰	72,5 ⁰	97,5 ⁰
Penetration nach Richardson b. 25 ⁰ C	181	77	34	6	0	0
Duktilität nach Dow bei 25 ⁰ C	95	100	über 100	—	0	0
In Schwefelkohlenstoff Unlösliches in % ¹⁾	2,5	3,4	3,2	5,9	14,6	28,2

Im Verlauf der weiteren Untersuchung der Pechqualität stellte es sich heraus, dass die Schieferölpeche mit der Zeit ihre Eigenschaften, besonders die Penetration, in geringerem Masse aber den Schmelzpunkt, sogar bei Aufbewahrung im Zimmer verändern.

Zwecks näherer Aufklärung dieser Erscheinung wurde eine Reihe von Bestimmungen des Schmelzpunktes und der Penetration nach Aufbewahrung einiger obiger Proben in geschlossenen Blechdosen durchgeführt, wobei die Bestimmungen allmonatlich im Laufe von ca. 3 Monaten und auch unter etwas veränderten Versuchsbedingungen, wie es Tafel III zeigt, vorgenommen wurden.

1) Ca. 1 g Pech wurde in einer genügenden Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und auf dem Filter gewogen.

2) Die Pechausbeuten der extremen Proben betragen 28,7 und 33,0%, deren Schmelzpunkte aber 24 und 34⁰ C.

Tafel III.

Bestimmungen		Schmelzpunkt nach Krämer-Sarnow							Penetration n. Richardson bei 25° C						
		9	54	55	56	18+37	57	19	9	54	55	56	18+37	57	19
Datum d. Bestimmungen	12. XI. 1927	21,5	29	34,5	40	—	50	65	üb.360	181	77	34	—	6	5
	12. XII. „	—	28,5	35	40,5	45	50,5	—	—	133	55	22	10	5	—
	11. I. 1928	26	30	35	40	44	49,5	66	ca.270	140	53	24	12	5	1
	23. II. „	—	28,5	37	43	46	52	—	—	148	50	22	10,5	4	—
23. II. 1928 Nach 3-stündigem Stehen im Wasser		—	—	—	—	—	—	—	—	176	61	25	12	4,5	—
1. III. 1928 Die Proben wurden gerührt u. standen während des Erkal- tens 1/2 St. im Wasser		—	—	—	—	—	—	—	—	158	52	23	11	4	—
Versuche—wie vor- stehend, doch wur- den die Bestimmun- gen unter Wasser ausgeführt		—	—	—	—	—	—	—	—	181	68—78	35	14	6	—

Wie aus obigen Versuchen zu ersehen ist, nimmt der Schmelzpunkt der Peche im Laufe der Zeit etwas zu, wobei die Penetration abnimmt. Wie es scheint, spielt bei der Bestimmung der Penetration die Bildung einer Haut eine gewisse Rolle: während der Versuche vom 1. III. 28 betrug die Zimmertemperatur nur ca. 6° C, wodurch die Proben, welche vor Ausführung der Bestimmung eine Temperatur von 25° hatten, während derselben aber anscheinend stark abkühlten und an der Oberfläche infolgedessen härter geworden waren; die Daten der letzten Reihe bestätigen diese Annahme. Zwecks Ausschaltung des Einflusses der Zimmertemperatur auf die Penetrationsbestimmung müsste diese normalerweise eigentlich unter Wasser ausgeführt werden, welches als solches die Richtigkeit der Resultate wohl kaum beeinflussen dürfte.

Ferner wurde eine Probe (Nr. 16) im Laufe von 8 Monaten der Einwirkung von Atmosphärien — Sonne, Regen und Wind — aus-

¹⁾ Sowohl hier als auch späterhin bedeuten die Zahlen bei der Probenbezeichnung die laufenden Versuchsnummern.

gesetzt, wobei es sich erwies, dass der Schmelzpunkt von 33 auf 37° gestiegen, die Penetration aber von 110 auf 70 gefallen war, und späterhin, wohl in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, nur ganz unbedeutend schwankten. Diese Veränderungen dürften auf die Oxydierbarkeit der Schieferölpeche durch Luft zurückzuführen sein, wie sie öfters bei Mineralölen im allgemeinen beobachtet worden ist¹⁾.

Der Grundaufgabe vorliegender Untersuchung gemäss sollten die erhaltenen bituminösen Produkte mit den oben genannten Bitumina amerikanischer Herkunft verglichen werden. Als eines der Hauptkriterien wurde dabei die Abhängigkeit der Penetration vom Schmelzpunkt angenommen, deren Verlauf für die gewählten Standortprodukte aus Tafel IV zu ersehen ist.

Tafel IV²⁾.

Bezeichnung der Sorten	Spramex	Mexphalt			Petmexebano		Mexpetebano	
		E I	E	DX	9	6	3	1
Schmelzpunkt n. Krämer-Sarnow	25—35°	35—45°	45—55°	55—65°	25—30°	30—40°	40—50°	50—60°
Penetration bei 25° C	200	60—70	40—50	20—30	200	95—105	50—60	30—40

Aus dem Vergleich dieser Angaben mit den entsprechenden Daten der Tafel II geht hervor, dass die Penetration der gewöhnlichen Schieferölpeche mit Schmelzpunkten unter etwa 35° C derjenigen amerikanischer Bitumen annähernd gleich ist, bei Steigerung der Schmelzpunkte aber eine bedeutende Divergenz zu Ungunsten der Schieferölpeche auftritt, die bei 45° C ein Maximum von etwa 30 Penetrationseinheiten erreicht. Hinzu kommt noch, dass die untersuchten Schieferölpeche (d. h. Destillationsrückstände von getopp-tem Rohöl) im Gegensatz zu den amerikanischen Erdölpechen in Schwefelkohlenstoff nicht völlig löslich sind und bei auffallender Sprödigkeit der mittleren und hochschmelzenden Proben eine stark herabgesetzte Duktilität aufweisen²⁾.

¹⁾ N. I. Černožukow u. S. E. Krein. Die Oxydierbarkeit von Mineralölen.

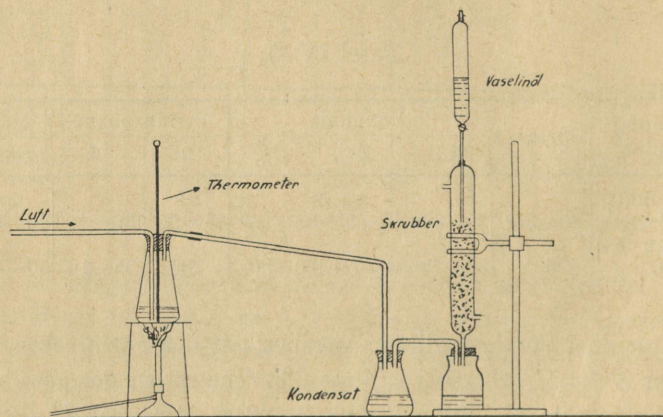
²⁾ Die Angaben sind den auf S. 7 zitierten Schriften entnommen.

III. Geblasene Peche und Öle.

1. Unmittelbar erhaltene Produkte.

Die obigen ungünstigen Ergebnisse liessen eine Fortsetzung der Arbeit als notwendig erscheinen. Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen vorgenommen, um durch Einblasen von Luft in die gewonnenen Peche sowie Verschneiden der geblasenen Produkte mit gewöhnlichen Pechen und Destillaten ein den amerikanischen Erzeugnissen ähnliches Bitumen zu erhalten.

ABB. 3.



In den ersten Versuchen wurde vermitteltst einer Wasserstrahlpumpe ein Luftstrom durch einen Erlenmeyerkolben von 250 cm³ Inhalt gesogen, in dem sich 50—100 g geschmolzenes Pech befanden, wobei die beim Erhitzen entweichenden Dämpfe durch einen mit Ziegelsteinbruch gefüllten und mit Petroleum berieselten Skrubber strichen. Späterhin wurde die Apparatur insofern vervollkommenet, als die kondensierenden Dämpfe aufgefangen und gewogen werden konnten, die unkondensierbaren Anteile aber im mit Glasrohrstückchen gefüllten Skrubber durch entgegenfliessendes Vaselinöl nach Möglichkeit absorbiert wurden. Die Aufstellung der Apparate beim Blasen ist aus Abb. 3 ersichtlich, über die dabei erhaltenen Resultate gibt Tafel V Aufschluss.

Tafel V.

Lfde Nr.	Ausgangspeche			Versuchs- bedingungen		Eigenschaften der erhaltenen Peche				
	Bezeichnung der Peche	ihre Eigen- schaften		Temperatur	Dauer des Blasens in St.	Schmelzpunkt	Penetration	Duktilität	% -Gehalt an	
		Schmelzpunkt	Penetration						Asphaltenen	Benzolumlösl.
58	9+10	21,5 ⁰	über 360	160 ⁰	5	30 ⁰	142	—	—	—
59	8+14	23 ⁰	"	250 ⁰	0,5	27 ⁰	180	—	—	—
60	"	"	"	"	2	37 ⁰	63	—	25,4	4,6
61	"	"	"	"	4	48 ⁰	15	—	30,3	7,3
62	"	"	"	"	6	58 ⁰	8	—	—	—
63	"	"	"	"	8	81 ⁰	1	—	37,8	17,1
64	10	22 ⁰	270	300 ⁰	12	90 ⁰	0	—	35,8	21,6
65	12	unter 22 ⁰	—	330 ⁰	2	42 ⁰	17	üb. 100	—	—
66	10	22 ⁰	270	350 ⁰	2	54 ⁰	7	bei 1 gebrochen	37,5	6,5

Inbetreff der geblasenen Peche muss bemerkt werden, dass der Härtegrad von der Temperatur und der Erhitzungsdauer abhängt. Da die Gesamtheit der ausgeführten Versuche genügend deutlich gezeigt hat, dass die Penetration eine direkte Funktion des Schmelzpunktes ist, unabhängig davon, wie die Erhöhung des letzteren erreicht worden war, so kann beim Blasen empfohlen werden, hauptsächlich Erwägungen praktischer Art zu berücksichtigen: das Blasen muss nämlich bei Einhaltung der entsprechenden Temperatur nach Möglichkeit schnell durchgeführt werden, wobei dieselbe nicht über ca. 300⁰ C gesteigert werden darf, da sonst Brände und andere Unzulänglichkeiten vorkommen können ¹⁾.

Im Anschluss hieran seien zur Vervollständigung des Bildes auch die Eigenschaften der bereits industriell erzeugten, durch Blasen aus estländischem Schieferöl erhaltenen Bitumen angeführt. In Tafel VI sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften ²⁾ der

¹⁾ Vgl. J. H ü s s e. Zusammensetzung und Eigenschaften der höheren Fraktionen des estländischen Brennschiefer-Rohöls und seine Ausnutzungsmöglichkeiten als Schmieröl. Bulletin Nr. 1 d. Ölschiefer-Untersuchungs-Laboratoriums d. Univ. Tartu. 1930. S. 22.

²⁾ Vgl. auch K. A. H o e p f n e r. Über die Untersuchung von estnischen Brennschiefer-Asphalten unter Anwendung einiger neuartiger Verfahren. 1932.

sogenannten, von der „Staatlichen-Brennschieferindustrie“ erzeugten Estobitumen enthalten, in Tafel VII — die entsprechenden Daten für die Erzeugnisse des „Estländischen Ölschieferkonsortiums“, wo als Ausgangstoffe für die Gewinnung der geblasenen Peche benzinarmes Rohöl und bei der Benzinerzeugung anfallende Krackrückstände bzw. rohes Schweröl (bei letzterer Fa.) dienen.

2. Verschnitte mit gewöhnlichen Schieferölpechen und -destillaten.

Da die geblasenen Peche im Vergleich zu den gewöhnlichen nur eine geringe Aufbesserung der Penetration aufwiesen, so wurden weitere Möglichkeiten zur Hebung der Qualität geprüft, indem Gemische der ersteren mit gewöhnlichen Weichpechen einerseits und mit getopptem Öl bzw. dessen Destillaten andererseits oder beiden zusammen hergestellt und untersucht wurden. Die dabei erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tafeln zusammengefasst.

Tafel VIII.

Gemische von harten Pechen mit Weichpechen.

Lfde Nr.	Harte Peche				Weiche Peche				Eigenschaften der erhaltenen Peche		
	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Menge in %	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Menge in %	Schmelzpunkt	Penetration	Duktilität
67	Gabl. P. 13	90 ⁰	0	50	6	unt. 23 ⁰	—	50	43 ⁰	26	—
68	„	„	„	„	14	28 ⁰	118	„	51 ⁰	9	—
69	63	81 ⁰	1	„	8+14	23 ⁰	üb. 300	„	„	„	—
70	„	„	„	25	„	„	„	75	38 ⁰	53	—
71	„	„	„	10	„	„	„	90	33 ⁰	118	—
72	„	„	„	5	„	„	„	95	30 ⁰	147	—
73	G. P. 13	74 ⁰	0	80	1	Flüssigkeit	—	20	48 ⁰	20	—
74	„	„	„	70	4+5	ca. 9 ⁰	—	30	„	13	—
75	„	„	„	50	13	—	—	50	46 ⁰	12	—
76	„	„	„	40	60	37 ⁰	64	60	45 ⁰	20	—
77	„	„	„	50	4+5	ca. 9 ⁰	—	50	37 ⁰	65	—
78	19	65 ⁰	5	„	8+14	23 ⁰	üb. 300	„	46 ⁰	17	—
79	62	58 ⁰	7	90	1	Flüssigkeit	—	10	50 ⁰	12	—
80	G. P. 12	57 ⁰	5	50	13	—	—	50	40 ⁰	31	üb. 100
81	20	48 ⁰	12	50	8+14	23 ⁰	üb. 300	„	35 ⁰	68	—
82	65	42 ⁰	17	92	12	unt. 22 ⁰	—	8	40 ⁰	21	—
83	„	„	„	60	„	„	—	40	37,5 ⁰	46	80
84	„	„	„	50	„	„	—	50	35 ⁰	75	85

Tafel VI 1).

Estobitumen:	Weiche Bitumen		Halbweiche Bitumen		Halbharte Bitumen		Harte Bitumen	
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D	E
Spez. Gew. bei 20° C	1,0—1,15	1,1—1,15	1,1—1,15	1,1—1,15	1,1—1,15	1,1—1,15	1,1—1,15	1,1—1,2
Tropfpunkt n. Ubbelohde	28—35 ⁰	33—40 ⁰	38—45 ⁰	43—50 ⁰	49—56 ⁰	55—62 ⁰	63—75 ⁰	77—86 ⁰
Schmelzpunkt n. Krämer-Sarnow	15—20 ⁰	20—25 ⁰	25—30 ⁰	30—35 ⁰	35—40 ⁰	40—45 ⁰	45—55 ⁰	55—65 ⁰
Erstarrungspunkt (Nagelprobe)	ca.—40 ⁰	ca.—30 ⁰	ca.—25 ⁰	ca.—20 ⁰	ca.—15 ⁰	ca.—10 ⁰	ca.—5 ⁰	ca.5—15 ⁰
Tropf- u. Erweichungspunktspanne	13—15 ⁰	13—15 ⁰	13—15 ⁰	13—15 ⁰	14—16 ⁰	15—17 ⁰	18—20 ⁰	19—21 ⁰
Spanne zw. Tropf- u. Erstarrungspunkt	60 ⁰	60 ⁰	60 ⁰	60 ⁰	65 ⁰	65 ⁰	70 ⁰	70 ⁰
Verlust während 5-stünd. Verdunstung bei 163 ⁰	bis 4%	bis 4%	bis 3,5%	bis 3%	bis 2,5%	bis 2%	bis 1,5%	bis 1,5%
Dasselbe bei 123 ⁰	2%	2%	1,5%	1,5%	1%	1%	unt. 1%	unt. 1%
Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff	üb. 98%	üb. 98%	üb. 98%	üb. 97,5%	üb. 97,5%	üb. 97%	üb. 97%	üb. 97%
Fadenlänge beim Tropfen	35 cm	30 cm	30 cm	30 cm	25 cm	25 cm	25 cm	20 cm
Duktilität bei 15 bzw. 25 ⁰ C	—	—	üb. 100 (15 ⁰)	üb. 100 (25 ⁰)	üb. 100 (25 ⁰)	üb. 100 (25 ⁰)	üb. 50 (25 ⁰)	—
Penetration bei 25 ⁰ C	—	—	üb. 200	110—200	60—110	30—60	10—30	unt. 10
Asche	unt. 0,3%	unt. 0,3%	unt. 0,3%	unt. 0,3%	unt. 0,3%	unt. 0,3%	unt. 0,4%	„ 0,4%
Paraffingehalt	0	0	0	0	0	0	0	0

Tafel VII 2).

Marke	1	2	3	4	5	6	7
Spez. Gew. b. 20° C	1,09	1,10	1,10	1,11	1,11	1,12	1,12
Schmelzpunkt n. Krämer-Sarnow	20—25 ⁰	26—30 ⁰	31—35 ⁰	36—40 ⁰	41—45 ⁰	46—50 ⁰	51—70 ⁰
„ n. Ring & Ball	29—34 ⁰	35—39 ⁰	40—44 ⁰	45—49 ⁰	50—54 ⁰	55—59 ⁰	60—79 ⁰
Flampunkt im offenen Tiegel	160—165 ⁰	165—170 ⁰	170—175 ⁰	175—180 ⁰	180—185 ⁰	185—190 ⁰	190—210 ⁰
Brennpunkt	210—215 ⁰	215—220 ⁰	220—225 ⁰	225—230 ⁰	230—240 ⁰	240—250 ⁰	250—270 ⁰
Löslich in CS ₂ (im Soxhlet)	98—99 ⁰	98—99%	98—99%	98—99%	98—99%	98—99%	98—99%
Dehnbarkeit bei 25° C	—	100 cm	100 cm	100 cm	100 cm	75—100 cm	8—75 cm
Penetration bei 25 ⁰ C	250	150—250	85—150	50—85	35—50	20—35	5—20
„ 0 ⁰	12—18	8—12	7—8	5—7	3—5	3	1
Verlust während 5-stünd. Verdunstung bei 163 ⁰	2—3%	1—3%	1—3%	1—3%	1—3%	1—2,5%	1—2%
Penetration nach obiger Probe in % der ursprünglichen	50—60	50—60	50—60	50—60	50—60	50—60	50—60
Erstarrungspunkt in C ⁰	unt. —15 ⁰	unt. —15 ⁰	—5 ⁰	—3 ⁰	—1 ⁰	3 ⁰	5 ⁰
Spanne zwischen Erstarrungs- u. Tropfpunkt	ca. 60 ⁰	ca. 60 ⁰	ca. 60 ⁰	ca. 60	ca. 60 ⁰	ca. 65 ⁰	ca 75 ⁰
Dieselbe nach der Verdunstungsprobe	ca. 65 ⁰	ca. 65 ⁰	ca. 65 ⁰	ca. 65 ⁰	ca. 65 ⁰	ca. 70 ⁰	ca 80 ⁰
Fadenlänge vor der Verdunstungsprobe	14—18 cm	14—18 cm	14—16 cm	14—16 cm	12—14 cm	12—14 cm	10—12 cm
„ nach „	10—12 cm	10—12 cm	8—10 cm	8—10 cm	6—8 cm	5—6 cm	4—5 cm
Schwefel in %	0,60	0,55	0,50	0,50	0,45	0,45	0,40
Paraffin	0	0	0	0	0	0	0

1) K. Luts. l. c. SS. 242, 248 u. 249.

2) R. Zeidler, l. c. SS. 40 u. 63.

Tafel IX.

Gemische von Pechen mit getopptem Öl oder dessen Destillaten.

Lfde Nr.	Verwandte Pechе				Öle		Eigenschaften der erhaltenen Pechе		
	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Menge in %	Bezeichnung	Menge in %	Schmelzpunkt	Penetration	Duktilität
85	Gebh. P. 12	127 ⁰	0	60	Getopptes Öl Dest. 10 Schw. Kondensat Dest. 19 " 1 " 12	40	51 ⁰	33	22
86	G. P. 13	74 ⁰	"	90		10	46 ⁰	26	—
87	"	"	"	80		20	42 ⁰	45	—
88	19	65 ⁰	5	"		"	41 ⁰	47	74
89	64	90 ⁰	0	66,6		33,4	40 ⁰	50	—
90	"	"	"	80		20	51 ⁰	18	10
91	19	65 ⁰	5	"		9,5	49 ⁰	14	—
92	"	"	"	90,5		"	"	8	—
93	G. P. 12	57 ⁰	"	97,5		2,5	45 ⁰	16	—
94	"	"	"	95		5	38 ⁰	52	—

Tafel X.

Gemische von Hartpechen mit Weichpechen und Schieferöl-Destillaten.

Lfde Nr.	Hartpeche				Weichpeche				Öle		Erhaltene Pechе		
	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Menge in %	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Menge in %	Bezeichnung	Menge in %	Schmelzpunkt	Penetration	Duktilität
95	Gebh. P. 12	127 ⁰	0	65,7	12	unt. 22 ⁰	üb. 360	15,6	Dest. 12 Getopp- tes Öl	18,7	67 ⁰	8	bei 21 gebroch.
96	"	"	"	50	"	"	"	25		25	49 ⁰	20	41
97	G. P. 13	74 ⁰	"	65,5	10	22 ⁰	270	24,8	P. 1	10,3	45 ⁰	26	—
98	"	"	"	60	"	"	"	28	"	12	41 ⁰	40	—
99	"	"	"	54,5	"	"	"	31,8	"	13,7	37 ⁰	68	—
100	"	"	"	9,1	62	58 ⁰	8	81,8	P. 2	9,1	52 ⁰	8	—
101	"	"	"	8,3	"	"	"	75	"	16,7	47 ⁰	20	—

Der Vergleich obiger Daten mit denjenigen früher erhaltener Pechе zeigt, dass die in Taf. VIII verzeichneten Pechе sich von letzteren kaum unterscheiden, diejenigen der Taf. IX. weisen eine bedeutende Verbesserung der Penetration im Bereich von 40—55⁰ auf und endlich die in Taf. X. vermerkten — eine geringere Verbesserung derselben im Bereich von 45—65⁰.

IV. Kompositionen aus Schieferpechen und Stoffen anderer Herkunft.

Als Übergang zu dieser Gruppe von Produkten wurden zunächst einige Gemische aus Pech und aufgeschlossener Ölschiefer (vgl. unten), enthaltend 70% Bitumen und 30% Mineralsubstanz, hergestellt, ferner einige Blasversuche in Gegenwart von β -Naphthol¹⁾, als angeblich die Polymerisation bzw. Oxydation aufhaltendem

Tafel XI.

Lfde Nr.	Genommene Pech				Erhalt. Pech		
	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Menge in %	% des Schiefers	Schmelzpunkt	Penetration
102	8+14	23 ⁰	üb.300	70	30	45 ⁰	22
103	"	"	"	80	20	40 ⁰	54
104	"	"	"	90	10	33 ⁰	100

Tafel XII.

Lfde Nr.	Ausgangspeche			Erhitzt in Gegenw. von 1% β -Naphthol		Erhalt. Pech	
	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Stunden	Temperatur	Schmelzpunkt	Penetration
105	G.P. 9+10	30 ⁰	142	2	200 ⁰	33 ⁰	120
106	"	33 ⁰	120	2	220 ⁰	40 ⁰	56
107	"	40 ⁰	56	2,5	200 ⁰	43 ⁰	23
108	8+14	23 ⁰	üb.300	1,5	250 ⁰	36 ⁰	98

Tafel XIII.

Pech 8 + 14, mit 5% Ca(OH)₂ im Laufe von 2 St. bei 150—160⁰ und später längere Zeit bei 135—145⁰ gehalten.

Lfde Nr.	Dauer des Erhitzens	Erhaltene Pech	
		Schmelzpunkt	Penetration
109	2 St.	33 ⁰	114
110	22 "	34,5	65
111	42 "	46 ⁰	17
112	78 "	50 ⁰	8
113	100 "	56 ⁰	4

Tafel XIV.

Unter Zusatz von Schwefel erhaltene Pech.

Lfde Nr.	Pech			Art der Erhitzung		Erhaltene Pech		
	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Schwefel in %	Stunden	Temperatur	Schmelzpunkt	Penetration
114	8+14	23 ⁰	üb.300	3	0,5	160 ⁰	31 ⁰	58
115	"	"	"	5	1	"	35 ⁰	83
116	"	"	"	5	3/4	120 bis 200 ⁰	39 ⁰	38
117	116	39	38	0,5	"	"	49 ⁰	8

1) Vgl. N. I. Černožukow u. S. E. Krein, l. c. S. 207.

Tafel XV.

Gemische aus Schieferpechen und Ölen anderer Herkunft.

Lfde Nr.	Genommene Pechе			Öle		Erhaltene Pechе		
	Bezeichnung	Schmelzpunkt	Penetration	Menge in %	Bezeichnung	Menge in %	Schmelzpunkt	Penetration
118	64	90 ⁰	0	80	Russisches Masut	20	87 ⁰	2
119	"	"	"	66,6	"	33,4	78 ⁰	5
120	G. P. 12	57 ⁰	5	95	"	5	45 ⁰	18
121	19	65 ⁰	5	"	Steinkohlenteer	5	60 ⁰	2
122	"	"	"	90	"	10	62 ⁰	1,5
123	"	"	"	95	Spindelöl	5	59 ⁰	2,5
124	"	"	"	90	"	10	48,5 ⁰	9
125	"	"	"	"	Zylinderöl	"	65,5 ⁰	2
126	"	"	"	"	Petroleum	"	45 ⁰	57
127	63	81 ⁰	1	"	"	"	51 ⁰	21
128	G. P. 13	57 ⁰	—	95	Vaselinöl	5	41 ⁰	36

Stoff, vorgenommen und endlich verschiedene, in den folgenden Tafeln angegebene Kompositionen hergestellt, welche alle auf die Abhängigkeit ihrer Penetration vom Schmelzpunkt hin geprüft wurden.

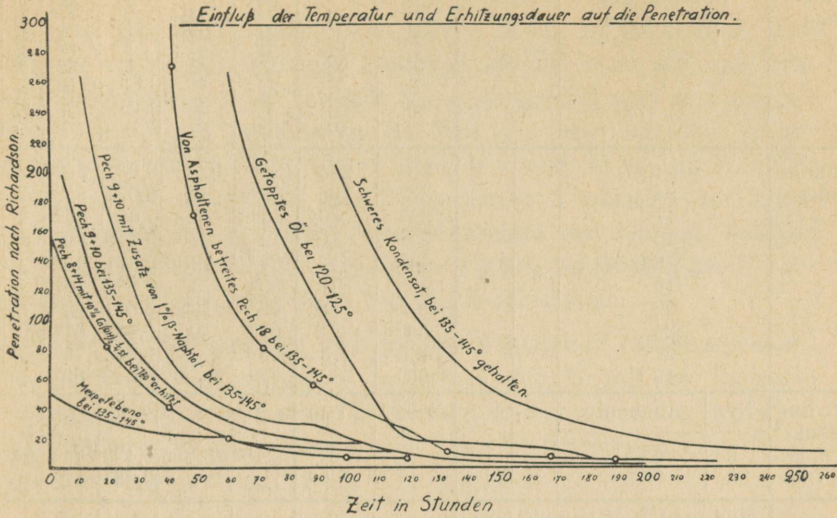
Aus den Angaben obiger Tafeln ist zu ersehen, dass nur bei den in Gegenwart von β -Naphthol geblasenen Pechen eine gewisse Verbesserung der Penetration im engen Bereich von 35—40⁰ zu bemerken ist. Petroleum und Vaselinöl wirken anscheinend auch günstig auf die Steigerung der Penetration im Verhältnis zum Schmelzpunkt, doch erwies es sich, dass sie in Schieferpechen nur in begrenztem Masse löslich sind, weshalb die betreffenden Gemische unhomogen, spröde sowie unbeständig sind und für Strassenbauzwecke wohl nicht in Frage kommen dürften.

Die Reihe der hier geprüften Kompositionen aus bituminösen Schieferprodukten und Stoffen anderer Herkunft könnte noch bedeutend erweitert werden, indem beispielsweise auch Mischungen unter Zusatz von Kautschuk und ihm ähnlicher Stoffe hergestellt würden. Aus vom Verfasser unabhängigen Gründen mussten diese sehr interessanten Versuche jedoch unterbleiben, obgleich es auf diese Weise sicherlich gelungen wäre, den an sich spröden Schieferpechen eine gewisse, für den Strassenbau unbedingt notwendige Elastizität zu verleihen.

V. Einiges zur weiteren Charakteristik der Schieferpeche.

Endlich war es auch notwendig, den Einfluss des Erhitzens auf die Schieferpeche und -öle zu untersuchen, was allerdings nur von

Abb. 4.



Bedeutung sein dürfte, wenn man die Methoden heisser Asphaltierung im Auge hat. In dieser Richtung wurde eine Reihe von Ver-

Tafel XVI.

Bezeichnung der Proben	Eigenschaften d. Proben		Erhitzen im Trockenschrank		Gesamtverlust in %	Verlust pro Stunde in %
	Schmelzpunkt	Penetration	Temperatur	Dauer in St.		
Getopptes Öl	Flüssigkeit		120—145	223	39,0	0,175
Schweres Kondensat	ditto		135—145	258	9,3	0,036
Pech 9 + 10	26	275	"	101	2,6	0,026
" " + 1% β-Naphtol	—	—	"	"	2,8	0,028
P. 8 + 14 + 10% Ca (OH) ₂ , 1/4 St. bei 180° gehalten	28	158	"	118	2,6	0,022
Mexpetebano 3	48	48	"	41	0,15	0,003

Tafel XVII.

Verluste in %% und Veränderungen des Schmelzpunktes und der Penetration beim Erhitzen im Trockenschrank bis auf 150—160° C 1).

Art der Proben	Bezeichnung der Proben			Eigenschaften der Peche vor dem Erhitzen ²⁾		Eigenschaften der Peche nach dem Erhitzen								
				Schmelzpunkt	Penetration	im Laufe von 20 St. i. L. weit. 28 St.								
						Schmelzpunkt	Penetration	Verlust pro St.	Schmelzpunkt	Penetration	Verlust pro St.			
Gewöhnliche Peche	9+10			26°	275	34°	28	0,082	50°	12	0,043			
	24			33°	105	48°	16	0,077	58°	4	0,031			
	17			35°	60	52°	8	0,081	67°	2	„			
	16			37°	80	49°	14	0,078	56°	4	0,029			
	18			44°	12	54°	2,5	0,071	69°	2	0,021			
	15			45°	18	56°	3	0,085	70°	1,5	0,024			
	20			49,5°	6	63°	1,5	0,071	75°	1	0,021			
	25			56°	2	61°	0	0,028	67°	0	0,018			
	27			59,5°	1,5	65°	„	0,025	79°	„	0,031			
	19			66°	1	75°	„	0,049	89°	„	0,022			
Flüssige Destillationsrückst. d. getopten Öles	Nr.	Ausbeute												
	2	62,5%				ca. 18°	üb. 360	0,486	36°	64	0,274			
	23	76,5%				„	„	0,834	47°	19	0,357			
Hartpeche + flüssige Rückstände	50% gebil. P. 13 (Smpkt 90°)													
		+ 50% Rückst. 2		30°	150	59°	8	0,337	80°	1	0,084			
	50% gebil. P. 13 (Smpkt 90°)													
		+ 50% Rückst. 23		27°	270	56°	7	0,406	„	„	0,245			
Strassenteer I der „Rütgerswerke A.-G.“				Flüssigkeit		64°	1	1,380	—	—	—			
Geblasene Peche	Ausgangspeche	Charakteristik d. Blasens		Gesamtverlust	Verlust pro St.									
		Temperatur	Dauer in St.									in %		
	23	150—160°		1	3,3	3,30	Flüssigkeit		—	üb. 360	0,595	31°	140	0,204
	„	250°		9	15,7	1,74	51°	8	65°	4	0,110	76,5°	2,5	0,057
	8+14	„		6	14,1	2,35	100°	0	—	—	—	—	—	—
	2	„		2	21,0	10,50	flüssig üb. 360		37°	54	0,080	49°	14	0,043
	„	300°		„	30,3	15,15	57	3	65°	1,5	0,018	75°	1	0,010

1) Vgl. die auf S. 7 zitierten Schriften.

2) Die Schmelzpunkte und Penetrationen sind unmittelbar vor Beginn des Erhitzens bestimmt worden.

suchen gemacht, in denen in Abhängigkeit von einer gewissen Erhitzungsdauer bis zu einer bestimmten Temperatur sowohl die dabei auftretenden Verluste als auch die Veränderungen des Schmelzpunktes und der Penetration bestimmt wurden. Die Resultate sind in den Tafeln XVI und XVII enthalten, wobei der Einfluss des Erhitzens auf die Penetration für die Proben der Taf. XVI graphisch in Abb. 4 dargestellt ist.

Aus den Daten der Tafeln XVI u. XVII ist zu ersehen, dass die aus Schieferöl erhaltenen Produkte, sowohl Peche als auch flüssige Rückstände, beim Erhitzen äusserst unstabil sind und deshalb im Vergleich mit amerikanischem Bitumen bei Vornahme heisser Asphaltierungen mit Vorsicht zu behandeln sind. So ist aus Taf. XVI beispielsweise ersichtlich, dass Mexpetebano 3 während des Erhitzens pro Stunde nur 0,003% seines Gewichtes verloren hat, während die kleinsten Verluste für Schieferpeche 0,010 bis 0,036% pro St. betragen, die übrigen aber noch bedeutend höher sind.

Da bei der Auswahl bituminöser Materialien für Strassenbauzwecke auch Forderungen ¹⁾ betreffend den Gehalt an Phenolen und organischen Säuren gestellt werden, so wurden in den typischen Schieferölen und -pechen auch noch diese Bestimmungen gemacht ²⁾. Die Resultate sind in Tafel XVIII enthalten:

Tafel XVIII.

Bezeichnung der Proben:	Getopptes Öl Nr. 4	Peche 54 (Schmp. 29 ^o)	Peche 54 ent- sprechendes Destillat	Peche 57 (Schmp. 50 ^o)	Geblassenes Peche 8+14 (Schmp. 81 ^o)
%-Gehalt an Phenolen u. organ. Säuren	17,12	3,75	17,75	3,16	1,93
„ an organischen Säuren	1,31	0,83	—	1,16	0,22

Hiermit wurden die Untersuchungen über Schieferölpeche bis auf Weiteres abgeschlossen.

¹⁾ Vgl. Merkblatt für Oberflächenteerungen. Verl. der Studiengesellschaft für Automobilstrassenbau (1927).

²⁾ Vgl. E. v. Pezold. Über die Bestimmung der sauren Anteile in Schieferölen und deren Rückständen (Methode 3 und Schluss), Chem.-Ztg. 1930, S. 678.

VI. Zusammenfassug der Ergebnisse.

Obleich die vorstehenden Untersuchungen keineswegs als erschöpfend zu betrachten sind, so dürften sie dennoch ausreichen, um, auf ihnen basierend, sich ein annäherndes Urteil über den Wert est-

Abb. 5 A.

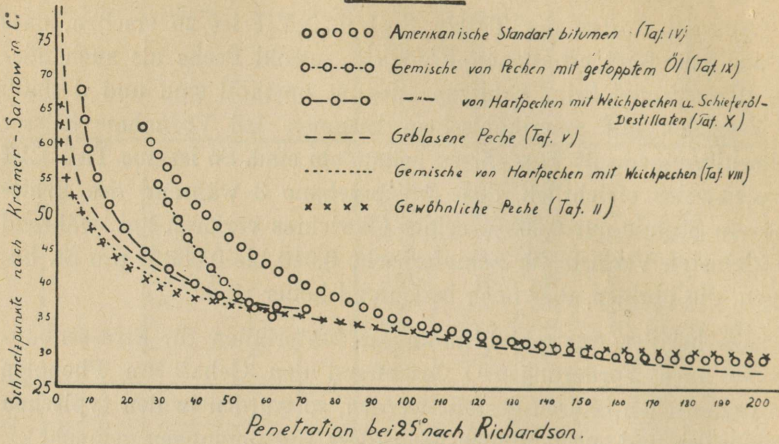
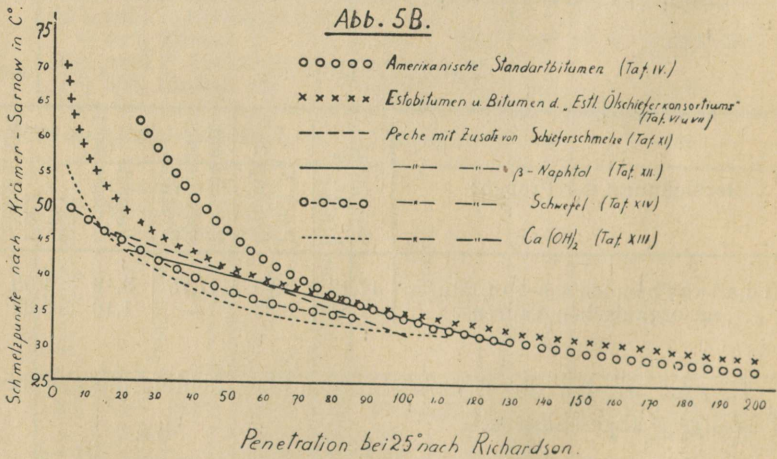


Abb. 5 B.



ländischer Schieferölpeche als Strassenbaumaterial bilden zu können. Wie bereits erwähnt, ist dabei die Abhängigkeit der Penetration vom Schmelzpunkt des vorliegenden Objektes als wichtiger Anhaltspunkt besonders hervorgehoben worden.

Um nun einen besseren Überblick über die Abhängigkeit der Penetration vom Schmelzpunkt bei der Gesamtheit der untersuchten Produktgruppen zu ermöglichen, sind die betreffenden Ergebnisse zusammengefasst und mit Einschluss der Daten für amerikanische Standardbitumen sowie bereits industriell produzierte estländische Bitumen in Abb. 5 A und 5 B graphisch dargestellt worden.

Aus Abb. 5 ist ersichtlich, um wieviel die unter verschiedenartigen Bedingungen erhaltenen Schieferölpeche in bezug auf ihre Penetration niedriger stehen als die amerikanischen Standardbitumen. Allein Peche mit einem Schmelzpunkt unter 30 bis 33°, welche in einer Ausbeute von ca. 30% vom getoppten Öl anfallen, sind den amerikanischen Weichbitumen gleich. Von den höher schmelzenden Produkten treten am meisten die Gemische von Pechen mit getopptem Öl hervor; durch Blasen kann eine gute Penetration bei Produkten mit Schmelzpunkten bis etwa 40° C erhalten werden; die höher schmelzenden sind bereits in zunehmendem Masse spröde und können nur dann Verwendung finden, wenn eine gewisse, nicht allzu grosse Sprödigkeit zulässig ist. Als weitere ungünstige Eigenschaft der Schieferpeche mit höherem Schmelzpunkt ist, mit Ausnahme der geblasenen Öle, ihr beträchtlicher Gehalt an benzol- bzw. schwefelkohlenstoffunlöslichen Anteilen zu betrachten und endlich ihre gesteigerte Empfindlichkeit gegen Erhitzen, welche allen bisher untersuchten Produkten in verschiedenem Masse eigen ist und im Gegensatz zu ihnen den amerikanischen Standardbitumen fast völlig fehlt.

Die Gesamtheit der hier mitgeteilten Daten zeigt, dass es mit Hilfe der oben beschriebenen Methoden offenbar nicht möglich ist, aus getopptem Schieferöl den genannten amerikanischen Bitumen in technischer Hinsicht völlig ähnliche Produkte zu erzeugen. Diese Tatsache muss bei Verwendung von Schieferölerzeugnissen als Bindemittel für Strassenbauzwecke deren Eigenart gemäss berücksichtigt werden. Da heutzutage neben den Erdölbitumen auch verschiedene Teerprodukte in ausgedehntem Masse verwandt werden, so dürfte eine ganze Anzahl aus estländischem Schieferöl gewonnener fester Bitumina, besonders bei richtiger Auswahl und Verwendung derselben, sich mit der Zeit als Strassenbaumaterial bewähren und allgemeine Anerkennung finden.

Diese Voraussage hat sich als richtig erwiesen, insofern als jetzt nach einer jahrelangen Versuchs- und Arbeitsperiode die geblase-

nen Öle (Estobitumina), Asphaltemulsion und in jüngster Zeit auch das sogenannte Strassenöl¹⁾ in der Praxis des Strassenbaues weitgehende Verbreitung sowohl im In- als auch im Auslande gefunden haben²⁾.

ZWEITER TEIL.

VII. Präparative und analytische Vorarbeiten zur Untersuchung von Ölschieferasphalt.

In der Einleitung wurde als Ölschieferasphalt ein Produkt bezeichnet, das durch schonende Erhitzung des Schiefers bis auf etwa 370—380° C erhalten wird³⁾. Dieses Produkt darf nicht mit Asphaltmastix verwechselt werden, welch letzterer im Gegensatz zum ersteren durch künstliche Mischung von bituminösen Stoffen verschiedener Art mit Kalkstein, Mergel, Sand u. dgl. erhalten wird. Die Überführung des Schieferbitumens in löslichen Zustand nennt man *Aufschliessen*. Der Prozess kann verschieden ausgeführt werden und ergibt in Abhängigkeit davon Asphalte schwankender Qualität, die am einfachsten durch den Schmelzpunkt, den Gehalt an Mineralsubstanz und die Bindekraft gekennzeichnet werden kann. In vorliegender Arbeit soll nur die Asphaltbildung in Gegenwart von als Wärmeüberträger und Fluxmittel für das Bitumen dienenden Schieferölen untersucht werden, da sie wegen ihrer Vorzüge gegenüber einfachen Schieferschmelzen als technisches Asphaltgewinnungsverfahren besondere Aufmerksamkeit verdienen dürfte.

1. Probeaufschliessung von Ölschiefer unter Zusatz von Schieferöl.

Der erste Aufschlussversuch von Ölschiefer in flüssiger Phase, d. h. unter Zusatz von Öl, wurde in der auf S. 9 beschriebenen Reorte ausgeführt. Der verwendete Schiefer von der Zusammensetzung

¹⁾ Vgl. „Erste Estnische Brennschieferindustrie, vorm. Staatl. Brennschieferindustrie, 1918—38“, S. 62 (estn.).

²⁾ Kurz vor Veröffentlichung der Arbeit gemachte Ergänzung des Verfassers.

³⁾ Vgl. hierzu die Literaturangaben bei K. Luts, l. c. S. S. 94 u. 252.

zung: 2,3% Feuchtigkeit, 52,3% organische Substanz und 45,4% Asche — war fein gemahlen; als Zusatzöl wurde ein zwischen 355 und 365° C siedendes, aus Schieferöl der „Estn. Steinöl A. G.“ stammendes Destillat benutzt. Die Versuchsdaten sind in nachstehender Tafel enthalten:

Tafel XIX.

Destillationsdaten	Engler-Destillation des erhaltenen Oles					Insges. erhalten in g
	Fractionen	Farbe 2)	cm ³	g	Gew. %	
Einwagen { Schiefer 800 gr Öl 402 "	74—150 ⁰) Sp. Gew.	weiss	15,0	} 17,7	20,3	38,2
	150—180 ⁰) 0,741		9,0			
Destillationsdauer: 2 St. 25 Min.	180—200 ⁰) Sp. Gew.	gelblich gelb	7,0	} 14,1	16,2	30,5
	200—230 ⁰) 0,806		10,5			
Höchsttemp. { der Öldämpfe 298 ⁰ C d. Metallbades 392 ⁰ 1)	230—300 ⁰	gelb-braun dunkelbraun	27,0	} 54,9	62,9	} Sa. 68,7 118,0
	300—350 ⁰		20,0			
Destillatmenge 260 cm ³	Rückstand	schwarz	11,0			
Sp. Gew. d. erhaltenen Oles: 0,872	Verlust	--	0,5	0,5	0,6	1,1
	Sa.		100,0	87,2	100,0	187,8

Im Destillat wurden nach Abtrennung des Wassers folgende Bestimmungen ausgeführt: der Gehalt an sauren Anteilen betrug 10,3% ³⁾ und der Schwefelgehalt — nach Heusler-Engler mit nachfolgender Titration der absorbierenden Flüssigkeit ⁴⁾ — in der Fraktion 74 bis 180° — 0,55% und in der Fraktion 180 bis 230° — 0,63%.

Eine Probe des Aufschlussrückstandes, d. h. des nach dem Aufschliessen in der Retorte verbliebenen Produktes, wurde im Soxhlet-Apparat mit CS₂ extrahiert und dann analysiert: der Gehalt an in CS₂ Unlöslichem betrug 4,94%, auf extrahierten Rückstand bezogen, was auf die Gesamtmenge des unextrahierten Rückstandes $x = \frac{4,94 \cdot 363 \text{ (Asche i. g)}}{95,06} = 19,6 \text{ g}$ ausmacht. Auf Grund dieser Da-

ten konnten die Versuchsergebnisse folgendermassen zusammengefasst werden:

1) Beginnende Zersetzung machte sich durch Auftreten weissen Dampfes bemerkbar.

2) Alle Fraktionen dunkelten später nach.

3) Nach E. v. Pezold. Chem.-Ztg. 1930, S. 678, P. 3.

4) D. Holde. Kohlenwasserstoffe und Fette. 1924. S. 149, P. 1 u. 4.

Tafel XX.

Erhaltene Produkte	Erhalten in g	% der Einwage	Nach Abzug des Zusatzöles (29,3 % Öl + 70,7 % Bitumen) erhalten in %-n, bezogen auf		In % bez. auf Gesamtbit. (820 g)
			Trockenschiefer (782 g)	Schieferbit. (418 g)	
Öl	188	15,6	Leichtöl { 74—180° 4,88 } { 180—230° 3,91 } 8,79	9,14 } 7,30 } 16,44	4,7 3,7
Aufschlussrückst.	881	73,4	{ Bitumen 27,6 Unlösliches 2,5 Min. Subst. 46,5 }	51,7 4,7 —	61,0 2,4 Öl 14,4
Wasser ¹⁾	45	3,7	Destillationswasser 3,4	6,5	3,3
Gas u. Verlust (Dif.)	88	7,3	11,2	21,0	10,7
Sa.	1202	100,0	100,0	100,3	100,2

Zwecks Untersuchung der Eigenschaften des reinen Bitumens wurde in Ermangelung eines grösseren Extraktionsapparates ein Teil des erhaltenen Aufschlussrückstandes in CS_2 gelöst, die Lösung stehen gelassen und vom ungelösten Anteil abgegossen. Nach Verdampfen des CS_2 , zum Schluss bei $125\text{--}130^\circ\text{C}$ ²⁾, wurde ein auffallend elastisches Bitumen erhalten, welches jedoch noch 8,2% Mineralsubstanz enthielt. Sein Schmelzpunkt betrug nach Krämer-Sarnow 72° und erhöhte sich im Laufe von ca. $1\frac{1}{2}$ Jahren bis auf $81,7^\circ\text{C}$. Die Penetration wurde mit dem Penetrometer nach Richardson unter Wasser bestimmt und betrug 8. Durch 5-stündiges Erhitzen bei 163° verlor die Probe 2,0%, wonach der Schmelzpunkt auf $70,5^\circ$ gesunken war.

Um ganz reines Bitumen zu erhalten, wurde das obige aschenarme Bitumen nochmals mit CS_2 extrahiert, wonach sein Aschengehalt 0,35% und sein Schmelzpunkt, nach einstündigem Erwärmen bei 125° , $46,5^\circ$ betrug. Zwecks Prüfung des Bitumens auf seine Härte hin, wurde eine kleine Probe desselben in einem offenen Wägegläschen andauernd unter Rühren auf 125° erhitzt, wobei sich der Schmelzpunkt folgendermassen verändert hatte: nach 9 Stunden betrug er 50° , nach weiteren 7 St. — 52° , nach ferneren 14 St. — $56,5^\circ$, bei 7,1% an in CS_2 Unlöslichem, und endlich nach Verlauf von noch 17 St. — 79° , wobei die Probe zum Schluss 0,73% Asche enthielt. Weitere Untersuchungen des Bitumens konnten in Ermangelung grösserer Stoffmengen nicht ausgeführt werden.

¹⁾ Das Wasser wurde durch Abstellenlassen im Messzylinder bestimmt.

²⁾ Vgl. J. Marcusson. Die natürlichen und künstlichen Asphalte. 1921. S. 177.

2. Angewandte analytische Methoden.

Analyse des Ölschiefers. Die Feuchtigkeit wurde durch ca. zweistündiges Trocknen des fein zerriebenen Materials bei 100—105° C bestimmt, die organische bzw. Mineralsubstanz — im Einklang mit der Analyse des Aufschlussrückstandes nach der HCl-Extraktionsmethode¹⁾, wobei die salzsaure Lösung gelinde aufgeköcht und eine Korrektur auf in der Mineralsubstanz chemisch gebundenes Wasser gemacht wurde.

Analyse des Aufschlussrückstandes. Das Bitumen wurde durch Extraktion mit CS₂ im Soxhlet-Apparat bestimmt, mit Ausnahme der drei ersten Aufschlussrückstände (vgl. unten), welche nach der sogenannten Normenmethode²⁾ analysiert wurden. Da es sich erwies, dass der Extrakt bei der Soxhlet-Extraktion ein wenig aschenhaltig war, so wurde auf je 5 g Einwaage eine ein für allemal bestimmte Korrektur von 0,013 g angebracht. Wenn es galt den Bitumengehalt allein zu bestimmen, so wurde mitunter folgende Schnellmethode angewandt: 1—2 g der fein zerkleinerten Probe wurden in einem 25 bzw. 50 cm³ fassenden Messkolben in CS₂ unter Schwenken gelöst. Nach etwa zweistündigem Stehenlassen wurden 5 cm³ (od. ein anderer aliquoter Teil) der Lösung vorsichtig abpipettiert und in einen gewogenen Tiegel gebracht. Nach Verdunsten des CS₂ wurde der Rückstand gewogen. Zur Prüfung dieser Methode auf ihre Verwendbarkeit hin wurde ein und derselbe bituminöse Rückstand nach der Schnellmethode und nach der Normenmethode analysiert, wobei nach ersterer 14,25 bzw. 14,25% und nach letzterer 14,80 bzw. 14,62% lösliches Bitumen gefunden wurden. Hieraus ist ersichtlich, dass für technische Zwecke die Schnellmethode als vollkommen ausreichend zu betrachten wäre.

Die Mineralsubstanz wurde ebenso wie im Ölschiefer nach der HCl-Extraktionsmethode bestimmt. Die Anwendung dieser Arbeitsweise im vorliegenden Fall wird durch folgende, nach verschiedenen Methoden in einem Aufschlussrückstand ausgeführte Aschenbestimmungen begründet:

¹⁾ E. v. Pezold. Beitrag zur Analyse aschenreicher organ. Stoffe mit besond. Berücksichtigung des estländ. Brennschiefers. Brennstoff-Chemie 1925, S. 381.

²⁾ Vgl. „Vorschriften über die Eigenschaften u. Untersuchungen von Bitumen für Strassenbau“, herausg. vom Deutschen Strassenbau-Verband. 1929. U. 11.

Tafel XXI.

1.	Die direkte Bestimmung des Glührückstandes im elektrischen Ofen ergab	55,06 % Asche
	Die Kohlensäurebestimmung im Baur'schen Apparat ¹⁾ ergab	9,15 % CO ₂
	Mineralsubstanz	64,21 %
2.	Durch Glühen eines Teiles der Probe im elektr. Ofen wurden erhalten	56,20 % Asche
	Durch Extraktion eines anderen Teiles der Probe mit CS ₂ und CO ₂ -Bestimmung im Rückstand nach Fresenius-Classen ²⁾ wurden (auf unextrahierten Stoff bezogen) gefunden	9,63 % CO ₂
	Mineralsubstanz	65,83 %
3.	Durch Extraktion der Probe mit CS ₂ , Analyse des Rückstandes nach der HCl-Extraktionsmethode u. entsprech. Umrechnung auf den Ausgangsstoff wurden erhalten an	
	Mineralsubstanz	62,85 %

Aus 1 u. 3 ist zu ersehen, dass durch direkte Veraschung von Aufschlussrückständen ein erhöhter Gehalt an Mineralsubstanz erhalten werden kann, wie dies seinerzeit bereits für Herdrückstände von Ölschieferproben festgestellt worden war³⁾; aus 1 u. 2 geht hervor, dass eine richtige Bestimmung der Kohlensäure in Aufschlussrückständen nur durch Extraktion des Bitumens und darauffolgendes Aufkochen mit einer verdünnten Mineralsäure erfolgen kann; durch 1, 2 u. 3 endlich dürfte im Hinblick auf den bei der gewöhnlichen Glühmethode um ca. 3% höher ausgefallenen Aschengehalt die Überlegenheit der angewandten Analysenmethode 3 für Aufschlussrückstände erwiesen sein.

Zwecks annähernder Bestimmung der Korrektur auf chemisch gebundenes, sogenanntes Hydratwasser, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Es wurde ein möglichst wenig unlösliche organische Substanz enthaltender Aufschlussrückstand mit CS₂ extrahiert. Seine Zusammensetzung war nach der Extraktion 6,54% Unlösliches und 93,46% Mineralsubstanz. Hierauf wurde die Kohlensäure (28,4%) durch Aufkochen mit verdünnter Salzsäure vertrieben, der Rest — gewaschen, getrocknet, gewogen (er betrug 33,6%) und nach Dennstedt verbrannt. Seine Zusammensetzung war folgende:

¹⁾ Post. Chemisch-technische Analyse. Bd. II. 1909. S. 8.

²⁾ F. P. Treadwell. Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie. Bd. II. 1921. S. 327.

³⁾ E. v. Pezold. Brennstoff-Chemie, I. c.

Tafel XXII.

	Analysenresultate in %%	bezogen auf	
		mit HCl nicht behand. Stoff	die organ. Subst. d. Stoffes
Kohlenstoff . . .	12,58	4,23)	92,57
Wasserstoff . . .	1,01	0,34) 4,57	7,43
Mineralrückstand .	81,68	in HCl {gelöst 66,40) 93,82	—
Hydratwasser . .	4,76	{ung. 27,42) 1,60	—
Sa.	100,03	99,99 %	100,00 %

Bei der Berechnung der Analysenresultate wurde von dem wohl zu vernachlässigenden Gehalt an O + S + N abgesehen und angenommen, dass der unlösliche organische Anteil des Aufschlussrückstandes nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe ¹⁾, sowie dass die Mineralsubstanz desselben im Hinblick auf die nur ganz unbedeutende Bräunung der Asche sich während der organischen Verbrennung nicht allzustark verändere. Unter diesen Voraussetzungen, welche in Ermangelung einer Bestimmungsmethode für Hydratwasser gemacht werden mussten, konnten folgende Gleichungen mit 2 Unbekannten (H und Hydratwasser) aufgestellt werden: 1) Rückstand + C + H + entwichenes Hydratwasser = Einwage und 2) 9H + entwichenes Hydratwasser = bei der Elementaranalyse erhaltenes Wasser, deren Lösung die gesuchten Grössen ergab. Diese Analysenmethode hat allgemeine Bedeutung insofern, als sie nicht nur bei Untersuchungen von Aufschlussrückständen, sondern auch von Ölschiefer sowie dessen Schwelrückständen und Abbränden Anwendung finden kann. Das Bitumen derselben müsste allerdings nach vorhergehender Behandlung der Einwage mit verdünnter HCl durch Erhitzen bis auf 380° C nach Möglichkeit in löslichen Zustand übergeführt und dann mit CS₂ extrahiert werden, wobei in pyrithaltigen Proben das während der organischen Verbrennung etwa entweichende Schwefeltrioxyd von der Kohlensäure gesondert zu ermitteln wäre.

Im obigen Aufschlussrückstand ergab sich auf diese Weise ein Gehalt von 1,6% an Hydratwasser, welches vom organischen Anteil

¹⁾ Vgl. hierzu H. Mallison. Asphalt u. Teer 1930. S. 252, sowie H. Köhler u. E. Graefe. Die Chemie u. Technologie der natürlichen u. künstl. Asphalte. 1913. S. 98.

desselben abgezogen und der Mineralsubstanz zugezählt wurde. Diese Zahl dürfte als Mindestwert zu betrachten sein, da der Rückstand nach der organ. Verbrennung immer etwas oxydiert ist und infolgedessen die Summe: $C + H + H_2O$ kleiner ausfällt, als sie tatsächlich ist. Durch entsprechende Umrechnung kann auf Grund dieser Zahl die Korrektur auf Hydratwasser für beliebige Ölschieferproben und Aufschlussrückstände berechnet werden. Für einen (nach der HCl-Extraktionsmethode analysierten) Ölschiefer von der Zusammensetzung 54,2% organ. und 45,8% Mineralsubstanz würde die Korrektur beispielsweise $\frac{1,6 \cdot 45,8}{93,46} = 0,79\%$ betragen, für einen Ölschiefer mit 50% Mineralsubstanz — rund 0,9% usw. Sollte man den Durchschnittsgehalt des Ölschiefers an Ton als Grundlage für die Berechnung wählen, so würde sich ein Hydratwassergehalt von 1,4% ergeben¹⁾. Mithin dürfte die errechnete Korrektur von 0,9% — für Schiefer mit 50% Mineralsubstanz — und für andere Ölschieferproben oder Aufschlussrückstände eine proportional deren Mineralstoffgehalt geänderte als durchaus gerechtfertigt erscheinen. Dieselbe ist in vorliegender Arbeit in allen Fällen unter Berücksichtigung der jeweiligen Zusammensetzung der untersuchten Proben gemacht worden.

Die Analyse der Zusatzöle und Destillate beschränkte sich im wesentlichen auf die Engler-Destillation und Bestimmung des spez. Gewichts (bei 15° C), diejenige der Bitumina wurde nach den in Deutschland gültigen Vorschriften²⁾ ausgeführt.

3. Wahl des Lösungsmittels für die Bitumenextraktion.

Zunächst wurden einige qualitative Versuche an obigem extrahiertem Bitumen (Sm. P. 81,7° u. Asche 8,2%) gemacht: 95°-r Alkohol löste es dabei kaum unter Bildung einer strohgelben Lösung, Aether — auch recht wenig unter Entstehung einer dunkelbraunen Lösung. Schieferbenzin (bis 100° C siedend) mittelmässig, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen sehr gut. Mit den 3 letzten Lö-

¹⁾ E. v. Pezold. Brennstoff-Chemie. 1925. S. 385.

²⁾ Vgl. die oben zitierten Vorschriften des Deutschen Straßenbau-Verbandes.

sungsmitteln wurden quantitative Bestimmungen ausgeführt, indem der beim Probeaufschliessen erhaltene Rückstand mit ihnen extrahiert und der Gehalt an Unlöslichem, bezogen auf die organ. Substanz des Rückstandes (58,7%), bestimmt wurde. Folgende Resultate wurden hierbei erhalten:

Tafel XXIII.

Lösungsmittel	Extraktionsweise	Unlösliches in % %
CS ₂ (Sp. Gew. 1,29; Sdpkt. 46°)	Soxhlet-Apparat	3,7
Rohbenzol (Sdpkt. 80–140°)	nach der Normenmethode ¹⁾	13,3
Schieferbenzin (bis 100° siedend)	„ „ „	44,8

Hieraus ist zu ersehen, dass Schieferbenzin bei der Extraktion von Aufschlussrückständen als Lösungsmittel nicht in Frage kommt, und dass Benzol, besonders aber CS₂, ihm in dieser Hinsicht weit überlegen ist; in wirtschaftlicher Beziehung dürften seiner Verwendung auch keine Schwierigkeiten im Wege stehen, da er verhältnismässig billig ist. Chlorhaltige Lösungsmittel sind ihrer geringeren Lösungsfähigkeit, ihrer grösseren chemischen Empfindlichkeit und ihres höheren Preises wegen nicht zu empfehlen. Somit dürfte CS₂ trotz seiner Feuergefährlichkeit als das für die Bitumenextraktion geeignetste Lösungsmittel erscheinen.

VIII. Die Gewinnung von Ölschieferasphalt durch Erhitzen des Schiefers in Gegenwart von Schieferölen bei gleichzeitigem Cracken der abziehenden Öldämpfe.

1. Untersuchung der Ausgangsstoffe.

Behufs bequemerer Angabe der Versuchsdaten seien die Ausgangsmaterialien, sowohl der Ölschiefer, welcher durchweg Schiefer 1. Sorte aus Kohla-Järve war, als auch die zugesetzten Öle, welche alle aus Rohöl der „Staatlichen Brennschieferindustrie“ stammten, nummeriert und die für vorliegende Arbeit wichtigen Eigenschaften derselben tabellarisch dargestellt.

¹⁾ Vgl. Fussnote 2 auf S. 33.

Tafel XXIV: a) die Ölschieferproben.

Nr. Nr. d. Proben	Korngrösse in mm	Schüttge- wicht von 11 in g	Zusammensetzung in %%		
			Feuchtigkeit	Organ.Subst.	Mineral- substanz
1	unter 0,5	600	3,7	48,6	47,7
2	0,5—1,5	644	4,1	43,4	52,5
3	1,5—3,5	691	5,3	39,2	55,5
4	3,5—7,0	688	4,5	49,1	46,4
5	7,0—12,0	677	3,0	52,3	44,7
6	unter 1,5	—	2,7	52,0	45,3
7	1,5—7,0	—	1,4	53,0	45,6

b) die Zusatzöle.

Nr. 1. Spez. Gew. (b. 15° C) 0,988; Siedepunkt 330 bis ca. 365° C. Darstellungsweise: es wurden ca. 9 kg Rohöl in 3 Partien aus einer 5 L fassenden Destillierblase im Laufe von je ca. 3 Stunden abdestilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

Tafel XXV.

Destillationsnum- mern	Mengen der Fraktionen in %					Bemerkungen
	bis 230°	230—330°	330—365°	Rückstand ¹⁾	Gas u. Verlust	
1	3,3	26,0	48,5	13,7	8,5	Der grosse Verlust ist durch unvollständigen Verschluss d. Blase zu erklären. } Ohne Glasaufsatz destilliert. Mit Glasaufsatz destilliert, weshalb die entspr. Trennungstemp. um ca. 20° niedriger waren als vorhin ²⁾ .
2	2,8	26,4	47,1	14,3	9,4	
3	7,6	31,9	21,8	38,1	0,6	

Die bei den 3 Destillationen erhaltenen Fraktionen von 330—365° wurden vereinigt und im weiteren als Zusatzöl verwandt.

Nr. 2. Spez. Gew. 1,051; Siedetemperatur über 310°. Zwecks Darstellung wurden 3137 g Rohöl aus der obigen Destillierblase mit Glasaufsatz abdestilliert, wobei die Fraktionen bei 210 (statt bei 230°) und bei 310 (statt bei 330°) getrennt wurden. Es gingen bis

¹⁾ Der Rückstand war noch schmelzbar, obgleich in 1 u. 2 so stark kokshaltig, dass der Smkpt. nach K.-S. nicht bestimmt werden konnte.

²⁾ Zum Schluss der Destillation betrug die Temperatur der Dämpfe 345°.

210° — 4,3% und von 210—310° — 30,4% über; der Rückstand betrug 64,7%, an Gas und Verlust waren 0,6%. Die Engler-Destillation der Fraktion über 310° ergab: von 255 bis 330° — 5,8 cm³ und von 330 bis 360° — 41,1 cm³; somit waren 53,1 cm³ als Rückstand verblieben. Das Zusatzöl enthielt 0,68% in CS₂ Unlösliches.

Tafel XXVI.

Nr.	Art des Zusatzöles	Spez. Gew. (15°)	Siedebeginn	Engler-Destillation in cm ³ 1)							Wasser	Verlust
				bis 180°	180—230°	230—280°	280—330°	330—360°	Rückstand			
3	Rohöl	0,985	?	ca. 0,6	4,5	14,0	15,8	42,8	19,1 (fest)	2,1	1,1	
				(4,3)		(92,6)						
4	Neutralöl ²⁾	0,977	190°	—	5,4	13,1	15,5	21,3	44,6	0,3	—	
					(4,6)	(95,1)						

2. Beschreibung des Verfahrens und der Apparatur.

Das im folgenden untersuchte Verfahren³⁾ stellt eine Vervollkommnung des gewöhnlichen Aufschliessens von Ölschiefer⁴⁾ dar, insofern als die bei der Destillation abziehenden Öldämpfe ihrer Eigenart entsprechend einer stufenweisen Krackung⁵⁾ unterworfen

1) In Klammern sind die entsprechenden Gewichtsprocente in wasserfreiem Öl angegeben.

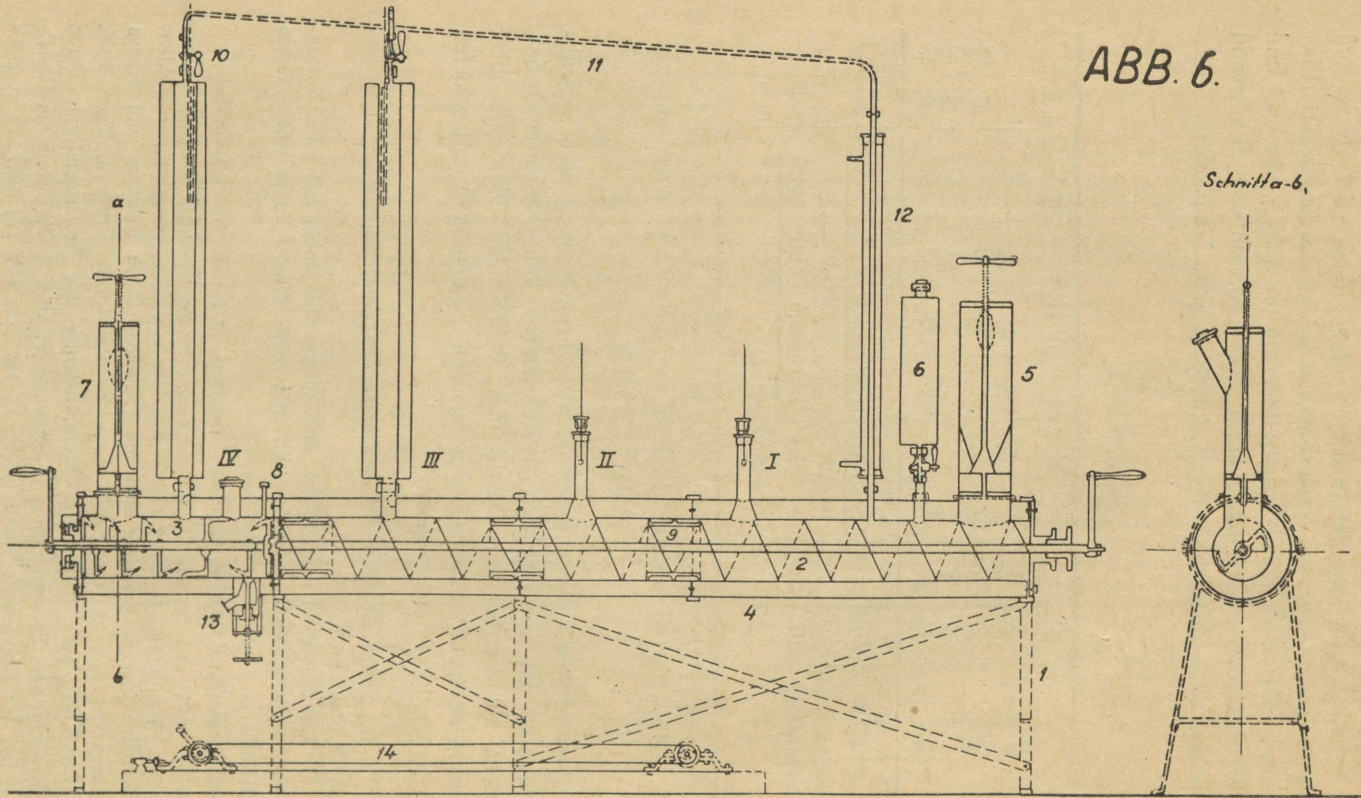
2) Das Neutralöl wurde durch Behandlung von Rohöl mit 6%-r Natronlauge erhalten, war phenolfrei und enthielt 0,3% Wasser sowie 0,51% festen Rückstand.

3) Vgl. E. Pezold. Estländ. Zusatzpat. Nr. 1105 v. 18. I. 1928.

4) „ „ Pat. Nr. 558 v. 13. I. 1925.

5) Vgl. hierzu: H. Herbst. Über die Spaltung von schweren Kohlenwasserstoffen usw. in niedriger siedende Produkte, durch Erhitzen zum Sieden in Gegenwart von aktiver Kohle u. a. Katalysatoren. Erdöl u. Teer 1926. N. Weiderrpass. Über die Aromatisierung des Brennschieferöls durch den Krackprozess. Sonderabdr. a. d. Sitzungsberichten d. Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Tartu (Dorpat). Bd. XXXIV (2) 1927. E. v. Pe-

ABB. 6.



Schnitt-a-6.

werden, wobei als Hauptprodukte erwünschtermassen nur Asphalt und Benzin auftreten sollen. Das Verfahren gelangte erstmalig in der unten beschriebenen, nach Angaben des Verfassers konstruierten Laboratoriums-Apparatur zur Ausführung.

Die Retorte, welche eine gleichzeitige kontinuierliche Gewinnung von Ölschieferasphalt in flüssiger Phase und ein Kracken der Öldämpfe ermöglichen sollte, ist schematisch auf Abb. 6 dargestellt; über die Gesamtapparatur gibt Abb. 7 eine Vorstellung.

Die Retorte besteht im wesentlichen aus dem auf eisernen Füßen (1) ruhenden, mit Schnecke (2) und Rührwerk (3) versehenen horizontal-zylindrischen eisernen Retortenkörper (4) von 2 m Länge und 11 cm lichter Weite, welcher aus 4 einzelnen Stücken zusammengesetzt ist. Das Rührwerk ist mit radial angeordneten krummen Schabern versehen. Statt derselben wurde in den ersten vier Versuchen ein Rührwerk mit senkrecht zur Welle angebrachten, schräg gestellten Rippen angewandt, welches sich jedoch nicht bewährt hat. An den beiden Enden der Retorte sind Einfüllvorrichtungen vorhanden: rechts der Einfüllzylinder (5) für körnigen Ölschiefer und ein zylindrisches Gefäß (6) für Öl, links — der Zylinder (7) für pulverisierten Schiefer. Die Retorte ist durch die oben mit einer segmentförmigen Öffnung versehene Wand (8) in zwei voneinander abtrennbare Teile geteilt, damit der linke Teil nach Anbringung einer Wand gegebenenfalls gesondert als Retorte verwandt werden kann, wie es in den Versuchen 1—11 (vgl. unten) auch tatsächlich der Fall war. Die Schnecke (2) hat an drei, verschiedene Temperaturzonen trennenden Stellen, die Retortenwand lagerartig berührende und mit einem Schraubengang (von 11 cm) dicht verbundene Zylinder (9), vermittelt derer ein Überfließen des zugesetzten Öles und ein Hinüberziehen der Öldämpfe aus einer Temperaturzone in die benachbarten vermieden werden sollte. Unmittelbar an die beiden linken Abschnitte der Retorte sind die Krackräume III und IV angeschlossen, welche mit Eisenspänen gefüllt waren und in denen ein stufenweises Kracken der nicht benzinartigen Fraktionen erfol-

zold. Über Destillation von Ölschiefer aus flüssiger Phase. Chem.-Ztg. 1928. Nr. Nr. 55 u. 57. J. K o p w i l l e m. Über die thermale Zersetzung von estländ. Ölschiefer Kukersit. Acta et Comm. Univers. Dorpatensis. A. XVI 6. 1929. S. 34.

gen sollte. Die Krackräume sind vermittelt von Dreiwegehähnen (10) mit dem Ableitungsrohr (11) verbunden, dass an seinem unteren Ende von einem Kühler (12) umgeben ist.

Das am rechten Ende der Retorte chargierte Material (Öl und Schiefer) wird durch kurze Hin- und Herbewegung der Schnecke vor etwaigem Anbacken bewahrt, durch Drehung derselben in einer Richtung von Zeit zu Zeit nach links befördert und allmählich erwärmt, wobei das Leichtbenzin durch das Abzugsrohr I entweicht, das Schwerbenzin — durch das Rohr II und die weiteren Fraktionen

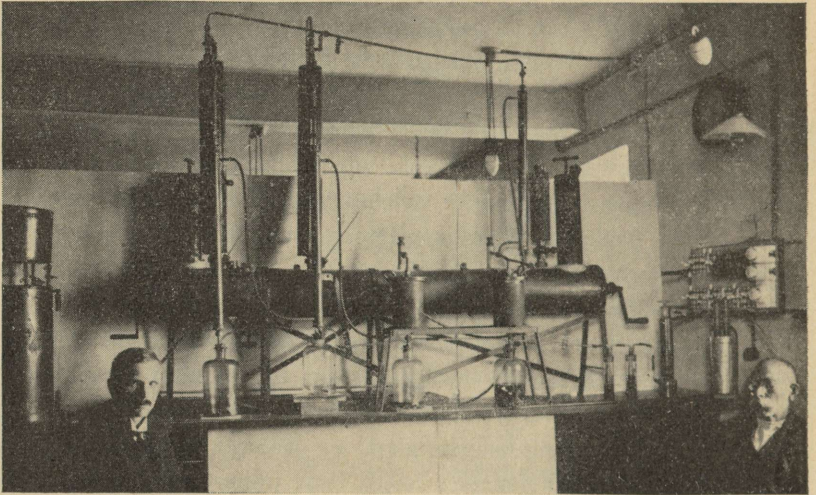


Abb. 7.

durch wiederholten Kreislauf in den Krackräumen entsprechendermassen gekrackt werden. Der zurückbleibende Rückstand wird im linken Teil der Retorte solange erhitzt und gerührt, bis er in Asphalt übergegangen ist, worauf er durch das elektrisch heizbare Ventil (13) herausgelassen und in einem Kasten aufgefangen wird. Von dort wird der Asphalt erforderlichenfalls auf das Transportband (14) gegossen, um in Form eines dünnen, leicht zerbrechlichen Bandes der Extraktion zugeführt zu werden.

Wie aus Abb. 7 ersichtlich ist, sind die Abzugsröhren der Krackräume III und IV mit Liebig-Kühlern, die Abzugsrohre I und II jedoch mit Schlangenkühlern verbunden, an welche sich

die entsprechenden oben durch Glasrohre untereinander verbundenen Vorlagen anschliessen. Die entweichenden Gase passieren zwei hintereinander geschaltete, mit FeCl_3 -Lösung gefüllte Greiner'sche Waschzylinder, von wo sie in eine mit durch CuSO_4 -Lösung benetzten Bimssteinstücken gefüllte Kolonne gelangen. Auf diese Weise von H_2S -Gas befreit, werden sie in ein U-Rohr mit Aktivkohle geleitet, wo das Gasbenzin adsorbiert wird. Die Menge des entbenzinierten Gases wird durch eine auf der Photographie nicht abgebildete Gasuhr gemessen.

Die Beheizung der Retorte und der Krackrohre erfolgt elektrisch, wie dies die an der Wand befindliche Schalttafel zeigt, an welcher ein grosser Einschalter (40 Amp., 500 Volt) und viele kleine (4 Amp.) Hebeleinschalter angebracht sind. Die elektrische Drahtleitung wurde in der Weise ausgeführt, dass die einzelnen Retortenteile und Krackrohre mit Asbestpappe von 1 mm Stärke belegt wurden, auf welche dann Cr-Ni-Widerstandsdraht, in einzelnen Sektionen gesondert, aufgewickelt wurde. Der rechte Teil der Retorte war hierbei in 8 Sektionen mit 13 Meter Draht je Sektion geteilt, der linke — in 4 Sektionen mit je 9 Meter; ein Krackrohr hatte 4 Sektionen mit 10 m pro Sektion und das andere — 4 Sektionen mit je 8 m. Die Breite des Drahtes war 1,47 mm, die Stärke — 0,1 mm ¹⁾, mit Ausnahme des Krackrohres IV, wo die Breite 1,2 mm und die Stärke 0,2 mm betrug. Die Drahtwicklung wurde mit obiger Asbestpappe umgeben und mit Glaswolle bzw. mit einer Mischung (1:1) aus Asbestit und Kieselgur isoliert, welche sich im Raum zwischen der beheizten Wand und der äusseren Eisenblechhülle als ca. 4 cm starke Schicht befand. Die Temperaturen wurden mit entsprechenden Glasthermometern ²⁾ gemessen, wobei die bis 550° C u. mehr anzeigenden bald eine Korrektur erforderlich machten, da sie, nach dem Schmelzpunkt von Zink kontrolliert, ca. 15° C zu viel anzeigten. Die Thermometer waren in den Krackrohren oben, im linken Teil der Retorte — in der Welle und Wand, sonst aber an den aus den Abbildungen ersichtlichen Stellen placiert.

¹⁾ Eine mit diesem Draht ausgeführte Messung ergab bei 10 m Drahtlänge (= 20 g) und 220 Volt Spannung eine Stromstärke von 4 Amp.

²⁾ Bezogen von der Fa. E. Dittmar u. Vierth (Hamburg).

3. Versuchsdaten und Ergebnisse.

Tafel XXVII: Versuch 1.

Destillationsdaten 1)	Engler-Destillation des erhaltenen Oles			Insgesamt erhalten in g	
	Fractionen	cm ³	g		Gew. %
Einwagen (Schiefer N 1 1000 g Zusatzöl " 1010 "	60—180° (Sp. Gew. 0,766)	17,6	13,5	14,0	88,4
Destillationsdauer: 4 St.	180—230° (" 0,846)	7,2	6,1	6,3	
Höchsttemp. (der Charge 382° C d. Öldämpfe 372°)	230—280°	9,1	50,2	51,9	Sa. 128,1
Mittlere Temp. im Krackrohr 2) 550°	280—330°	20,2			
Höchsttemp. " " über 570°	330—360°	19,1	} Restöl 4) 501		
Gasausbeute: 146 L	Rückstand	26,6			26,6
	Verlust 3)	0,2	0,2	0,2	1,2
	Sa.	100,0	96,6	99,9	630,2

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Nach Abzug des Zusatzöles (50,1% Öl+49,9% Bitumen) erh. in % %, bezogen auf 5)		In % %, bez. auf Gesamtbitumen (1496 g)
			Trockenschiefer (963 g)	Schieferbitumen (486 g)	
Gasbenzin (Sp. G. 0,700)	14	0,7			} 6,8
Öl (Sp. G. 0,966)	631	31,4	Leichtöl { 60—180° 9,18 180—230° 4,12 } 14,8	2,9 18,18 8,17 } 29,25	
Aufschlussrückstand + Verl. (Diff.)	1099	54,7	{ Bitumen + Verlust 8,6 Unlösliches 3,2 Mineralsubstanz 49,6 }	17,2 6,4 (14,7; 21,7) 6)	39,3 2,1
Koks	13	0,6		—	} Öl 33,8
Wasser (Feucht.+Destw.)	85	4,2	Destw. (48 g)	1,3 5,0 9,9	
Gas	1687)	8,4		17,5 34,6	11,2
Sa.	2010	100,0	100,0	100,0	100,0

Anmerkungen: 1) Bei der Ausführung der Versuche 1—11 ist nur der linke Teil der Retorte benutzt worden, welcher durch paarweise Einschaltung der Heizelemente erhitzt wurde. Der obere Teil des Krackrohres enthielt nach der Destillation Koks, welcher von den Eisenspänen abgekratzt und gewogen wurde. Die Absorption von H₂S verlief unvollkommen.

2) Darunter ist die mittlere Temp. während der Ölverdampfungsperiode zu verstehen.

3) Als mittleres sp. Gew. ist bei der Berechnung des Verlustes 0,8 angenommen worden.

4) So ist im folgenden das entbenzinierte, als Zusatzöl zur Verfügung stehende Destillat bezeichnet.

5) Die Ausbeuten sind folgendermassen errechnet worden: das ganze Restöl ist à Konto des Zusatzöles geschrieben und der Fehlbetrag durch das im Aufschlussrückstand befindliche Bitumen gedeckt worden; der Rest an

löslichem Bitumen ist dann auf Trockenschiefer bzw. auf dessen organische Substanz (Schieferbitumen) bezogen und der Einfachheit halber aus der Differenz von 100 ermittelt worden.

6) Die Zahlen sind auf Grund der bei der Analyse des Extraktionsrückstandes angegebenen Werte (vgl. S. 71) erhalten.

7) Die Gewichtsmengen an Gas sind durch Multiplikation der Literausbeuten mit 1,2 (Litergew. von Luft in g) und 0,968 [berechnetes sp. Gew. von Destillationsgas, bez. auf Luft *)] ermittelt worden.

Tafel XXVIII: Versuch 2.

Destillationsdaten ¹⁾	Engler-Destillation des erhaltenen Öles			Insgesamt erhalten in g	
	Fractionen	cm ³	g		Gew. %
Einwage { Schiefer Nr. 1 800 g Zusatzöl „ 802 „	65—180 ⁰ (Sp. Gew. 0,711)	10,8	7,7	8,2	42,7 46,6
Destillationsdauer: 2 St. 40 Min.	180—230 ⁰ („ 0,788)	7,3	5,8	6,1	
Höchsttemp. { der Charge 384 ⁰ C d. Öldämpfe 397 ⁰	230—280 ⁰	8,5	46,7	49,4	Sa. 110,3
Mittlere Temp. im Krackrohr 504 ⁰	280—330 ⁰	20,5			
Höchsttemp. „ „ 525 ⁰	330—360 ⁰	18,6	32,7	32,7	34,6
Gasausbeute: 30 l	Rückstand	32,7			
	Wasser	0,8	0,8	0,8	6
	Verlust	0,8	0,8	0,8	6
	Sa.	100,0	94,5	99,9	764,3

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Nach Abzug des Zusatzöles (80,2% Öl + 19,2% Bitumen) erhalten in % %, bez. auf		In % %, bez. auf Gesamtbitumen (1190 g)
			Trockenschiefer (770 g)	Schieferbitumen (388 g)	
Gasbenzin (Sp. G. 0,666)	4,2	0,3	0,5	1,1	5,6
Öl (Sp. G. 0,945) ²⁾ — 6g H ₂ O	759	47,4	Leichtöl { 65—180 ⁰ 8,13 180—230 ⁰ 6,05	14,68 16,15	
Aufschlussrückstand	654	40,8	{ Bitumen ³⁾ 12,4 Unlösliches 3,8 Mineralsubstanz 49,7	24,9 7,5 (25,0) ⁴⁾	21,4 2,4
Wasser ⁵⁾ { Feuchtigkeit 36 Destillationsw. 30	36 30	2,2 1,9	— 3,9	— 7,7	— 2,5
Gas	35	2,2	4,6	9,0	2,9
Verlust (Diff.) ⁶⁾	83,8	5,2	10,9	21,6	7,1
Sa.	1602	100,0	100,0	100,0	100,0

Anmerkungen: 1) Nach der Destillation wurde das Krackrohr entleert und die reinen Späne von den mit Koks und Pech bedeckten getrennt: das Gew. der ersteren betrug 545 g, das der letzteren — 70 g.

*) Vgl. „Die Staatl. Brennschieferindustrie 1918—1928“, S. 50 (estn.).

2) Das spez. Gew. bezieht sich hier, wie auch im folgenden, auf ungetrocknetes Öl.

3) Ein Teil des Bitumens ist im Verlust enthalten, da die Retorte nicht vollständig entleert werden konnte.

4) In Klammern steht die der Analyse der typischen Probe entsprechende Zahl (vgl. Anm. 1 auf S. 64).

5) Das Wasser ist durch Abstehenlassen u. Trennen im Scheidetrichter bestimmt worden; zu der erhaltenen Menge wurde das bei der Engler-Destillation abgeschiedene Wasser hinzugezählt.

6) Im Verlust sind auch Spuren von Koks, der sich neben Pech im oberen Teil des Krackrohres gebildet hatte, enthalten.

Tafel XXIX: Versuch 3.

Destillationsdaten ¹⁾	Engler-Destillation des erhaltenen Öles			Insgesamt erhalten in g	
	Fractionen	cm ³	g		Gew. %
Einwägen (Schiefer N 2 800 g Zusatzöl N 1 802 „)	60—180° (Sp.Gew.0,734)	14,5	10,6	11,3	83,5
Destillationsdauer: 3 St. 10 Min.	180—230° („ „ 0,796)	5,3	4,2	4,2	33,2
Höchsttemp. (der Charge 386° C d. Öldämpfe 391°)	230—280°	10,4	53,4	57,1	Sa. 116,7
Mittlere Temp. im Krackrohr 457°	280—330°	21,6			
Höchsttemp. „ „ 515°	330—360°	23,0	24,2	24,1	Restöl 613
Gasausbente: 46 L	Rückstand	24,2			
	Wasser	1,0	1,0	1,0	7
	Sa.	100,0	93,4	99,8	736,7

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwäge	Nach Abzug des Zusatzöles (76,4% Öl+23,6% Bitumen) erh. in %, bezog. auf		In %, bez. auf Gesamtbitumen (1149 g)
			Trockenschiefer (767 g)	Schieferbitumen (347 g)	
Gasbenzin (Sp. G. 0,660) ²⁾	4,2	0,3	0,5	1,21	} 7,7
Öl (Sp. G. 0,935) — 7 g H ₂ O	731	45,6	Leichtöl { 60—180° 10,87 180—230° 4,33 } 15,7	24,03 9,58	
Aufschlussrückstand + Verlust (Diff.)	736,8	46,0	{ Bitumen usw. 8,0 Unlösliches 9,8 Mineralsubst. 54,8	17,7 21,6 (26,8)	21,8 6,6
Wasser { Feuchtigkeit	40	2,5	—	—	Öl 53,4
{ Destillationsw.	36	2,2	4,7	10,4	
Gas	54	3,4	7,0	15,5	4,7
Sa.	1602	100,0	100,0	100,0	100,2

Anmerkungen: ¹⁾ Zur Entfernung des H₂S wurde probeweise 0,5%-e Lösung von Fe₂(SO₄)₃ in einer mit Bimsstein gefüllten Flasche verwendet: die Absorption war ungenügend. Im oberen Teil des Krackrohres war

etwas Koks abgeschieden, weshalb die geschwärzten Späne durch neue ersetzt wurden.

2) Ein Teil desselben ist möglicherweise in der erstmalig im Gebrauch gewesenen Entschwefelungsflasche absorbiert worden.

Tafel XXX: Versuch 4.

Destillationsdaten 1)	Engler-Destillation des erhaltenen Öles			Insgesamt erhalten in g	
	Fractionen	cm ³	g		Gew. %
Einwagen { Schiefer Nr. 3 1026 g Zusatzöl Nr. 1 " "	66—180 ⁰ (Sp. G. 0,739)	14,6	10,8	11,6	95,5 54,2
Destillationsdauer: 3 St. 10 Min.	180—230 ⁰ (" " 0,815)	7,5	6,1	6,6	
Höchsttemp. { der Charge 377 ⁰ C d. Öldämpfe 386 ⁰ "	230—280 ⁰	11,2	61,2	65,8	Sa. 149,7
Mittlere Temp. im Krackrohr 417 ⁰	280—330 ⁰	26,9			
Höchstemper. " " 475 ⁰	330—360 ⁰	25,0	13,9	15,0	} Restöl 665
Gasausbeute: 35 l	Rückstand	13,9 g			
	Wasser	0,7	0,7	0,8	6
	Verlust	0,2	0,2	0,2	1,6
	Sa.	100,0	93,0	100,0	822,3

Versuchsergebnisse	Erhalten in %		Nach Abzug des Zusatzöles (64,8% Öl + 35,2% Bit.) erh. in % %, bezog. auf		In % %, bez. a. Gesamtbitumen (1429 g)
	in %	% d. Einwage	Trockenschiefer (972 g)	Schieferbitumen (403 g)	
Gasbenzin 2)	1	0,0	0,10	0,25	} 6,8
Öl (Sp. G. 0,912) — 6 g H ₂ O	816	39,8	Leichtöl { 66—180 ⁰ 9,83 180—230 ⁰ 5,57	15,5 } 23,70 } 37,40	
Aufschlussrückstand + Verlust (Diff.)	1090	53,1	{ Bitumen usw. 6,6 Unlösliches 10,5 Mineralsubst. 58,7	{ 16,2 25,3 —	{ 3,8 29,9 7,1
Wasser { Feuchtigkeit Destillationsw.	60 44	2,9 2,1	—	—	Öl 46,4
Gas	41	2,0	4,5 4,2	10,9 10,2	
Sa.	2052	99,9	100,0	100,0	100,0

Anmerkungen: 1) Zur Absorption von H₂S wurde 2%-ige FeCl₃ · 6H₂O-Lösung verwandt, welche nach dreimaliger Benutzung völlig entfärbt war. Die Ölschieferstücke waren zum Schluss der Destillation ganz zerfallen. Nach Versuch 4 wurde die Retorte geöffnet, wobei gefunden wurde, dass das Abzugsrohr fast völlig durch angeklebte und angebackene Schieferteilchen verstopft war. Im Inneren der Retorte und in ihrem Ausfluss hatten sich an Stellen, wo das Rührwerk nicht heranreichte, steinharte Ablagerungen gebildet, was einen Umbau des Rührwerks und der Ausflussvorrichtung veranlasste. Koksbildung konnte im Krackrohr nicht beobachtet werden.

2) Beim Ausdämpfen der Aktivkohle war H_2S -Geruch zu verspüren; bei Erreichung von ca. 250° trat Schwefel in beträchtlichen Mengen im Kondenswasser auf; ein Teil des Gasbenzins muss infolge undichten Verschlusses der Retorte zu Beginn der Destillation entwichen sein.

Tafel XXXI: Versuch 5.

Destillationsdaten 1)	Versuchsergebnisse	Erhalten in g	%% der Einwäge	Nach Abzug des Zusatzöls (95,3% Bit. + 4,7% Öl) erh. in %% , bezog. auf		
				Trockenschief. (955 g)	Schieferbit. (491 g)	In %% bez. auf Gesamtbit. (1341 g)
Einwägen { Schiefer Nr. 4 1000 g Zusatzöl Nr. 2 800 "	Öl (Sp. Gew. 0,888)	40	2,23	3,8	8,2	3,0
Destillationsdauer: 4 St.	Aufschlussrückstand 2)	1520	84,5	{ Bitumen 4) 21,7 Unlösli. 5) 5,8 Min.-Subst. 48,6	{ 41,4 10,7 —	{ 78,7 3,9 —
Höchsttemp. d. Charge $369^{\circ}C$ d. Öldämpfe 380°	Wasser { Feuchtigkeit Destillat.-W.	45 30	2,5 1,7	— 2,9	— 6,1	— 2,2
Mittlere Temp. i. Krackrohr 376° Höchsttemp. " " 435°	Gas	10	0,6	1,0	2,0	0,7
Gasausbeute: 8 l	Verlust 6)	155	8,6	16,2	31,6	11,5
Sa.		1800	100,1	100,0	100,0	100,0

Anmerkungen: 1) Die Retorte arbeitete erstmalig mit dem umgebauten Rührwerk und neuen Ventil. Zur H_2S -Absorption wurde insgesamt 1 l 5%-e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ -Lösung angewandt. Infolge zu starken Rührens war das Abzugsrohr zum Schluss verstopft, weshalb die Destillation unter geringem Überdruck und grösserem Verlust verlief. Infolge zu kleiner Destillatmenge musste von einer Engler-Destillation abgesehen werden.

2) Der Aufschlussrückstand war flüssig; er wurde nicht extrahiert (vgl. unten), sondern ca. 6 St. in der Wärme stehen gelassen und dann durch Abgiessen bei ca. 80° in drei Schichten getrennt: die obere Schicht (609 g = 40%) war dünnflüssig, die Mittelschicht (499 g = 33%) — dickflüssig und die untere Schicht (412 g = 27%) — als kompakte Masse am Boden des Sammelgefässes niedergeschlagen.

3) Die geringe Ausbeute ist auf Verstopfung des Abzugsrohres zurückzuführen.

4) Ein Teil des Bitumens ist im Verlust enthalten, da nicht der ganze Aufschlussrückstand aus der Retorte herausbefördert werden konnte.

5) Hier, sowie bei allen weiteren nicht extrahierten Aufschlussrückständen, ist zur Feststellung des Gehaltes an Unlöslichem die Analyse der typischen Probe (vgl. unten) benutzt worden.

6) Der überaus hohe Verlust ist auf Überdruck und Undichtigkeit der Retorte zurückzuführen.

Tafel XXXII: Versuch 6.

Destillationsdaten ¹⁾	Engler-Destillation des erhaltenen Öles				Insgesamt erhalten in g
	Fractionen	cm ³	g	Gew. %	
Einwagen { Schiefer Nr. 5 800 g Zusatzöl Nr. 2 708 "					
Destillationsdauer: 3 St.	60—180° (Sp. G. 0,741)	18,2	13,5	14,9	59,2
Höchsttemp. { der Charge 392° C d. Öldämpfe 388° d. Retortenwand 378°	180—230° (" „ 0,815)	9,9	8,1	8,9	35,3
Mittlere Temper. im Krackrohr 377°	230—280°	14,0	58,3	64,2	Sa. 94,5
Höchsttemp. " " 420°	280—330°	23,5			
Gasaubeute: 39 l	330—360°	23,4			Restöl 296
	Rückstand	9,5 g	9,5	10,4	
	Wasser	0,8	0,8	0,9	3
	Verlust	0,7	0,7	0,8	3
	Sa.	100,0	90,9	100,1	396,5

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Nach Abzug des Zusatzöles (41,8% Öl + 58,2% Bit.) erh. in %%, bezog. auf		In %%, bez. a. Gesamtbitumen (1126 g)
			Trockenschiefer (776 g)	Schieferbitumen (418 g)	
Gasbenzin (Sp. G. 0,655)	2	0,1	0,26	0,48	} 5,4
Öl (Sp. G. 0,909) — 3 g H ₂ O	394	26,1	Leichtöl { 60—180° 7,63 180—230° 4,55 } 12,44	14,30 8,44 } 23,22	
Aufschlussrückstand	750	} 56,1	Bitumen usw. 22,5	43,7	52,8
Verlust (Diff.)	248 ²⁾		Unlösliches 7,2	13,4	5,0
			Mineralsubst. 46,7	—	Öl 26,3
Wasser { Feuchtigkeit	27	1,8	—	—	—
{ Destillationsw.	42	2,8	5,4	10,0	3,7
Gas	45	3,0	5,8	10,7	4,0
Sa.	1508	99,8	100,0	100,0	100,3

Anmerkungen: 1) Zur Absorption des H₂S war eine Waschflasche mit 10%-r FeCl₃·6H₂O-Lösung eingeschaltet, von der insgesamt 1 l verbraucht worden war. Die Ölschieferstücke waren zum Schluss der Destillation völlig in kleinere Partikelchen zerfallen.

2) Der überaus grosse Verlust dürfte gänzlich auf die in der Retorte verbliebene Rückstandsmenge zurückzuführen sein, weshalb derselbe zusammen mit dem Aufschlussrückstand in Rechnung gestellt worden ist.

Tafel XXXIII: Versuch 7.

Destillationsdaten 1)	Engler-Destillation des erhaltenen Öles			Insgesamt erhalten in g	
	Fraktionen	cm ³	g		Gew. %
Einwagen { Schiefer Nr. 3 1000 g Restöla. Vers. 3 u. 4 1000 g	70—180 ⁰ (S. G. 0,711) ²⁾	4,4	3,1	3,4	32,4 41,8
Destillationsdauer: 2 St. 50 Min.	180—230 ⁰ („ „ 0,808)	4,8	4,2	4,4	
Höchsttemp. { d. Charge 384 ⁰ C d. Öldämpfe 402 ⁰ d. Retortenwand 371 ⁰	230—280 ⁰	18,1	68,7	72,6	Sa. 74,2
Mittlere Temp. im Krackrohr 418 ⁰	280—330 ⁰	32,0			
Höchsttemp. „ 455 ⁰	330—360 ⁰	22,4			
Gasausbeute: 21 l	Rückstand	16,4 g			
	Wasser	0,8	0,8	0,8	
	Verlust	1,1	1,1	1,2	
	Sa.	100,0	94,3	99,7	950,6

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Nach Abzug des Zusatzöles (85,7% Öl + 14,3% Bit.) erh. in %, bezog. auf		In % bez. a. Gesambitumen (1392 g)
			Trockenschiefer (947 g)	Schieferbit. (392 g)	
Gasbenzin (Sp. G. 0,638)	1,5	0,1	0,16	0,38	} 2,4
Öl (Sp. G. 0,946) — 8 g H ₂ O	945	47,2	Leichtöl { 70—180 ⁰ 3,42 180—230 ⁰ 4,42 } 8,0	8,27	
Aufschlussrückstand	837	41,8	{ Bitumen ³⁾ 10,8 Unlösliches 6,1 Mineralsubst. 58,7	26,9	17,9
Wasser { Feuchtigkeit Destillationsw.	61	3,1	—	—	Öl 61,5
Gas	24	1,4	2,9	6,9	1,9
Verlust (Diff. ³⁾)	104	5,2	2,5	6,1	1,7
			11,0	26,6	7,5
Sa.	1999,5	100,0	100,0	100,0	100,0

Anmerkungen: 1) Der Asphalt wurde bei ca. 250⁰ abgelassen. Koks ist im Krackrohr nicht gefunden worden.

2) Nach Schütteln mit dem gleichen Volumen 1%-r Natronlauge ist in der Fraktion 70—180⁰ der Schwefelgehalt bestimmt worden, welcher 0,89% betrug.

3) Ein Teil des Bitumens ist im Verlust enthalten.

Tafel XXXIV: Versuch 8.

Destillationsdaten	Engler-Destillation des erhaltenen Öles				Insgesamt erhalten in g
	Fraktionen	cm ³	g	Gew. %	
Einwagen (Schiefer Nr. 3 774 g)	70—180° (Sp. G. 0,760)	5,3	4,0	4,2	32,2
Restöl aus Vers. 7 774 g	180—230° („ 0,806)	4,4	3,5	3,7	
Destillationsdauer: 2 St. 40 Min.	230—280°	20,8	75,5	80,0	28,4
Höchsttemp. { d. Charge 389° C	280—330°	34,2			
	d. Öldämpfe 384°	23,8			
d. Retortenwand 369°	330—355°	23,8			
Mittlere Temp. im Krackrohr 413°	Rückstand	10,0	10,0	10,6	Sa. 60,6
Höchsttemp. „ „ 465°	Wasser	0,8	0,8	0,8	
Gasausbeute: 15 l	Verlust	0,7	0,6	0,6	Restöl 694
	Sa.	100,0	94,4	99,9	6,5
					765,1

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Nach Abzug des Zusatzöles (89,7% Öl + 10,3% Bit.) erh. in % %, bezog. auf		In % bez. a. Gesamtbittumen (1079 g)
			Trockenschiefer (674 g)	Schieferbit. (360 g)	
Gasbenzin	Spuren	Spuren	Spuren		Spuren
Öl (S.G. 0,944) — 6g H ₂ O	761	49,1	Leichtöl { 70—180° 4,38 } 8,26	Spuren { 10,54 } 19,86	3,0
			{ 180—230° 3,88 }	{ 9,32 }	2,6
Aufschlussrückstand + Verlust (Diff.)	562	45,3	{ Bitumen 21,7 }	52,9	22,3
	140,1		{ Unlösliches 6,1 }	14,7	4,2
			{ Mineralsubst. 58,7 }	—	Öl 64,3
Wasser { Feuchtigkeit 47	47	3,0	—	—	—
{ Destillationsw. 21	21	1,4	2,9	6,9	1,9
Gas	17	1,1	2,3	5,6	1,6
Sa.	1548	99,9	100,0	100,0	99,9

Anmerkung: 1) Hauptsächlich auf Retortenrückstand zurückzuführen.

Versuchsreihe 9.

Die Versuchsreihe 9 wurde durchgeführt, um die Eigenschaften des Asphalts und die Ausbeuten an Produkten festzustellen, wenn nur zu Beginn der Destillation Zusatzöl zugegeben wird, später aber etwa die Hälfte des entstandenen Asphalts kontinuierlich als Bad für weitere Ölschiefermengen dient. Feiner Ölschiefer sollte hierbei in heißen Asphalt geschüttet und zusammen mit letzterem bis zur völligen Aufschliessung des Bitumens erhitzt werden. Da jedoch die entsprechende Einfüllvorrichtung infolge Eindringens von Öl- und Wasserdämpfen versagte, so musste das Asphaltbad vor jeder

neuen Ölschiefercharge abgekühlt werden, was dem ursprünglich gestellten Ziel keineswegs entsprach.

Tafel XXXV: Destillation a.

Destillationsdaten ¹⁾	Engler-Destillation des erhaltenen Öles			Insgesamt erhalten in g	
	Fractionen	cm ³	g		Gew. %
Einwagen { Schiefer Nr. 6 693 g Zusatzöl Nr. 3 1533 "	75—180 ^o (Sp. G. 0,712)	4,3	3,1	3,4	25,4
Destillationsdauer: 3 St.	180—230 ^o (" 0,806)	11,4	9,2	10,0	74,3
Höchsttemp. { der Charge 378 ^o C d. Öldämpfe 386 ^o	230—280 ^o	22,3	57,0	61,9	Sa. 99,7
Mittlere Temper. im Krackrohr 467 ^o	280—330 ^o	27,2			
Höchsttemp. " 490 ^o	330—360 ^o	11,6	20,0	21,7	} Restöl 647
Gasausbeute: 17 l	Rückstand	20,0			
	Wasser	0,5	0,5	0,6	4
	Verlust	2,7	2,2	2,4	17,9
	Sa.	100,0	92,0	100,0	768,6

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Nach Abzug des Zusatzöles (40,7% Öl + 59,3% Bitumen) erh. in %, bez. auf		In %, bez. a. Gesamtbitumen (1893 g)
			Trockenschiefer (674 g)	Schieferbit. (360 g)	
Gasbenzin (Sp. G. 0,678)	4 ²⁾	0,2	0,59	1,11	} 1,5
Öl (Sp. G. 0,920) — 4 g H ₂ O	774	33,4	Leichtöl { 75—180 ^o 3,77 180—230 ^o 11,02 } 15,38	7,07 } 28,24	
Aufschlussrückstand + Verlust (Diff.)	1411	63,5	{ Bitumen 30,3 Unlösliches 4,6 Mineralsubst. 46,7	57,6 } 59,0 8,6 } 1,6 — } 33,0	Öl 33,0
Wasser { Feuchtigkeit Destillationsw.	51 ? ³⁾	2,3 ?	— ?	— ?	— ?
Gas	20	0,9	3,0	5,6	1,1
H ₂ S (ca. 0,7 L)	1	0,0	0,0	0,003	—
Sa.	2226	100,3	100,0	100,0	100,1

Anmerkungen: ¹⁾ Zur Absorption von H₂S wurden hier, wie im folgenden, 2 Greiner Waschflaschen mit je 20 gr. Eisenchlorid in 75 cm³ Wasser eingeschaltet; der abgeschiedene Schwefel wurde entfernt, getrocknet und gewogen, wonach die H₂S-Menge durch Umrechnung ermittelt werden konnte.

²⁾ Bis zu etwa 30% des Gasbenzins dürfte infolge hoher Zimmertemperatur (22^o) verdampft sein.

³⁾ Das ganze erhaltene Wasser war der Feuchtigkeit des Schiefers und Öles gleich, so dass die Menge an Destillationswasser nicht bestimmt werden konnte.

Tafel XXXVI: Destillation b + c.

Destillationsdaten 1)	b	c	Engler-Destillation des erhaltenen Öles b + c				Insgesamt erhalten in g
			Fractionen	cm ³	g	Gew. %	
Einwage: Schiefer Nr. 6	1794 g	1000 g					
Destillationsdauer:	2 St. 30 M.	dito	46—180 ⁰ (S. G. 0,726)	47,4	34,4	42,7	47,0
Höchsttemp. { d. Charge	367 ⁰	374 ⁰	180—230 ⁰ („ 0,810)	27,5	22,3	27,6	30,4
{ d. Öldämpfe	344 ⁰	360 ⁰	230—280 ⁰	18,0			
Mittl. Temp. i. Krackrohr	474 ⁰	470 ⁰	280—300 ⁰	4,4	23,7	29,3	Sa. 77,4
Höchsttemp. i. „	497 ⁰	495 ⁰	Rückstand	2,0g			
Gasausbeute		24 l	Wasser	0,2	0,2	0,3	0,4
			Verlust	0,5	0,4	0,5	0,6
			Sa.	100,0	81,0	100,4	110,0

Zusammensetzung ²⁾ d. Krackgases b + c in Vol. %		Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Ausbeuten in %, bezogen auf		
					Trockenschiefer (2719 g)	Schieferbitumen (1452 g)	
CO ₂	18,5	Gasbenzin (Sp. G. 0,678)	3	0,1	0,11	0,21	
C _n H _m	11,6	Öl (S. G. 0,808) — Spur. H ₂ O	110	3,9	Leichtöl { 46—180 ⁰ 1,73 } 2,96	3,24 } 5,54	
CO	9,9						Restöl
H ₂	9,5	Aufschlussrückstand + Verlust (Diff.)	2540	91,0	Bitumen	46,9	84,4
CH ₄	13,5				Unlösliches	2,0	3,7
C ₂ H ₅	23,6				Mineralsubst.	46,6	—
N ₂	13,7				Wasser { Feuchtigkeit	75	2,7
Sa.	100,3	{ Destillationsw.	34	1,2	1,3	2,3	
Oberer Heizwert,		Gas	28	1,0	1,0	1,9	
i. Junkers-Kal. bestimmt: ca.		Schwefelwasserstoff ⁴⁾	ca. 4	0,0	0,001	0,003	
6920 Kal./m ³ 3)		Sa.	2794	99,9	100,0	100,0	

Anmerkungen: 1) Die Retorte hielt nicht völlig dicht.

2) Die Analyse ist mit Hilfe des Orsat-Apparates (Modell J. Pintsch) ausgeführt worden.

3) Vgl. hierzu: A. Puksov. Über die Eigenschaften des Hochtemperaturgases aus Brennschiefer. Album der Estnischen Chemischen Gesellschaft, zu ihrem 10-jährigen Bestehen 1929 herausgegeben, S. 79 sowie N. Weiderpass, l. c. S. 11 und K. Luts, l. c. S. 162.

4) Der H₂S-Gehalt ist durch Wägung der beiden Greiner-Waschflaschen ermittelt worden.

Tafel XXXVII: Destillation d + e.

Destillationsdaten 1)	d	e	Engler-Destillation d. erh. Öles d + e			Insgesamt erhalten in %	
			Fractionen	cm ³	g		Gew. %
Einwage: Schiefer Nr. 6	1000 g	1000 g					
Destillationsdauer : 2 St. 10 Min.		2 St.	50—180° (S. G. 0,734)	36,4	26,7	29,8	60,8
Höchsttemp. { d. Charge	364°	363°	180—230° („ 0,762)	11,5	8,8	9,8	20,0
{ d. Öldämpfe	374°	374°	230—280°	13,0	} 29,1	} 32,5	} Sa. 80,8
Mittl. Temp. i. Krackrohr	503°	500°	280—305°	14,1			
Höchsttemp. i. „	520°	512°	Rückstand	24,4 g	24,4	27,2	Restöl
Gasausbeute		62 l	Wasser	0,7	0,7	0,8	121,6
							1,6
			Sa.	100,1	89,7	100,1	204,0

Versuchsergebnisse	Erhalten in %	% d. Einwage	Ausbeuten in % %, bezogen auf	
			Trockenschiefer (1946 g)	Schieferbit. (1040 g)
Gasbenzin	16	0,8	0,82	1,54
Öl (Sp. G. 0,897) — 2g H ₂ O	202	10,1	{ Leichtöl { 50—180° 3,12 } 4,97	{ 5,84 } 9,30
			{ Restöl { 180—230° 1,03 }	{ 1,92 }
Aufschlussrückstand + Verlust (Diff.) 2)	1602	80,1	{ Bitumen 24,9	{ 46,8
			{ Unlösliches 11,2	{ 20,9
			{ Mineralsubstanz 46,6	{ —
Wasser { Feuchtigkeit	58	2,9	—	—
{ Destillationsw.	46	2,3	2,4	4,4
Gas	72	3,6	3,7	6,9
H ₂ S	4	0,2	0,002	0,004
Sa.	2000	100,0	100,0	100,0

Anmerkungen: 1) Im oberen Teil des Krackrohres waren Spuren von ölhaltigem Koks gefunden worden.

2) Da die Retorte dicht hielt, so war der Dampf- und Gasverlust äußerst gering.

Tafel XXXVIII: Versuch 10.

Destillationsdaten ¹⁾	Engler-Destillation des erhaltenen Öles			Insgesamt erhalten in g	
	Fractionen	cm ³	g		Gew. %
Einwagen { Schiefer Nr. 6 1046 g Neutralöl Nr. 4 „	60—180° (Sp. G. 0,730)	14,3	10,4	11,8	37,8
Destillationsdauer: 2 St. 30 Min.	180—230° („ 0,826)	24,5	20,2	23,2	74,2
Höchsttemp. { d. Charge 366° C d. Öldämpfe 375° C	230—280°	34,2	54,8	62,3	Sa. 112,0
Mittl. Temp. im Krackrohr 424°	280—330°	17,4			
Höchsttemp. „ „ 445°	330—360°	7,0			} Restöl 208,0
Gasausbeute: 15 l	Rückstand	2,5	2,5	2,8	
	Wasser	0,1	0,1	0,1	0,3
	Sa.	100,0	88,0	100,2	320,3

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwäge	Nach Abzug des Zusatzöles (19,9% Öl + 80,1% Bit.) erh. in % bezog. auf		In % bez. a. Gesambit. (1590 g)
			Trockenschiefer (1018 g)	Schieferbit. (544 g)	
Öl (S. G. 0,880) — Spur H ₂ O	320	15,3	Leichtöl ²⁾ { 60—180° 3,71 180—230° 7,28 } 10,99	6,95 13,64 } 20,59	2,4 4,7
Aufschlussrückstand	1655	79,2	{ Bitumen 25,1 Unlösliches 8,8 Mineralsubstanz 46,6	49,2 14,4 —	69,0 5,0 Öl 13,1
Wasser { Feuchtigkeit Destillationsw.	31 15	1,5 0,7	— 1,5	— 2,8	— 1,0
Gas	18	0,9	1,8	3,3	1,1
Verlust (Diff.) ³⁾	53	2,5	5,2	9,7	3,4
Sa.	2092	100,1	100,0	100,0	99,7

Anmerkungen: 1) Der entstandene Asphalt war zu flüssig, um auf das Transportband gegossen zu werden. Er wurde deshalb in einem Blechkasten aufgefangen und nach einigem Abstehen und Kühlen als obere und untere Schicht (zu je 50%) in Dosen gegossen.

2) Gasbenzin war nur in Spuren vorhanden.

3) Wohl meist Retortenrückstand.

Tafel XXXIX: Versuch 11.

Destillationsdaten			Engler-Destillation des erhaltenen Öles				Insgesamt erhalten in g
Einwagen			Fractionen	cm ³	g	Gew. %	
	{	Schiefer Nr. 6	1687 g	55—180°(S.G. 0,752)	18,8	14,1	15,0
		+ 886 "	180—230°(" 0,826)	11,4	9,4	10,0	87,5
	Neutralöl Nr. 4	1706 g ¹⁾	230—280°	21,7	} 53,4	} 56,8	} Sa. 2,8,5
Destillationsdauer:	2 S. 30 M. + 2 S. 50 M.		280—330°	16,3			
Höchsttemp.	{ der Charge 357° C d. Öldämpfe 390°		330—360°	14,9			
Mittlere Temper. im Krackrohr	517°		Rückstand	16,9	16,9	18,1	} Restöl 655
Höchsttemp.	555°		Wasser	Spuren	Spuren	Spuren	
Gasausbeute:	115 l						
Sa.				100,0	93,8	99,9	873,8

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Nach Abzug des Zusatzöles (38,4% Öl + 61,6% Bit.) erh. in % %, bezog. auf		In % %, bez. a. Gesamtbitumen (2563 g)	
			Trockenschiefer (1641 g)	Schieferbit. (857 g)		
Gasbenzin	21	0,62				
Öl (S. G. 0,938) — 0 g H ₂ O	875	25,8	Leichtöl { 55—180° 1,30 180—230° 5,39 } 14,8	2,45 15,34 } 28,01	} 5,9 3,4	
Aufschlussrückstand	2235	65,8	{ Bitumen 13,6 Unlösliches 11,7 Mineralsubst. 46,6	24,4 22,4		49,2 7,5
Wasser { Feuchtigkeit	46	1,4			} Öl 25,6	
{ Destillationsw.	34	1,0				
Gas	133	3,9	2,1	4,0	1,3	
Verlust	49	1,4	8,2	15,5	5,2	
			3,0	5,7	1,9	
Sa.			3393	99,9	100,0	100,0

Anmerkung: ¹⁾ Da die Retorte zu überfüllt war, so wurde nicht gerührt; infolgedessen war das Rührwerk zum Schluss festgelegt und musste durch Zusatz neuen Öles freigemacht werden, was zu einer Wiederholung der Destillation führte.

Tafel XL: Versuch 12.

Destillationsdaten 1)			Gasausbeute: 60 l			
			I	II	III	IV
Einwagen in Teil IV der Retorte 2) Höchsttemper. der dort befindl. Charge 371° C Destillationsdauer: 3 St. 40 M.	Schief. Nr. 7 1000 g	Rohöl Nr. 3 1022 "	Höchsttemper. d. Dämpfe im Abzugsrohr			
			213°	280°	322°	375°
			Mittlere Temper. im Krackrohr			
				539°	438°	
				über 620°	500°	

Engler-Destillation des Destillates I				Insgesamt erhalten in g	Engler-Destillation des Destillates II				Insgesamt erhalten in g
Fractionen	cm ³	g	Gew. %		Fractionen	cm ³	g	Gew. %	
56—180° (S. G. 0,717)	60,4	43,3	55,2	170	75—180° (S. G. 0,735)	13,1	9,7	10,9	13,8
180—230° (" 0,800)	31,1	24,9	31,7	98	180—230° (" 0,868)	18,0	15,6	17,5	22,0
230—235°	2,5	8,1	10,2	Sa. 268	230—280°	23,2	62,3	70,0	Sa. 85,8
Rückstand	2,9				Restöl	31,4			
Verlust	3,1	2,3	2,9	8,9	330—360°	9,5			
					Rückstand	11,2			
					Verlust + Spuren H ₂ O	1,7	1,4	1,6	2,0
Sa.	100,0	78,6	100,0	308,3	Sa.	100,0	89,0	100,0	126,0

Versuchsergebnisse 2)	Erhalten in g	% d. Einwäge	Nach Abzug des Zusatzöles (84,2% Bit. + 11,6% Öl + 4,7% Leichtöl 180—230°) erh. in %, bez. auf		In %, bez. a. Gesamtbit. (1552 g)
			Trockenschiefer (986 g)	Schieferbit. (530 g)	
Gasbenzin	12	0,6		2,27	12,6
Öl { Destillat I (S. G. 0,786) " II (" 0,890)	308	15,2	Leichtöl { 56—180° 18,66 180—230° 7,28	27,16	
	126	6,2			34,75
Aufschlussrückstand	1390	68,7	{ Bitumen 0,0 Unlösliches 11,3 Mineralsubst. 46,2	0,0	7,7
				21,1	7,2
				—	Öl 7,6
Wasser 3) { Feuchtigkeit 36 Destillationsw. 58	36	1,8		—	—
	58	2,9		5,9	3,7
Gas	70	3,5		7,1	4,5
Verlust (Diff.)	22	1,1		2,3	1,4
Sa.	2022	100,0		100,0	100,1

Anmerkungen: 1) Im Gegensatz zu den früher ausgeführten Versuchen ist in Vers. 12 u. 13 die Destillation unter Benutzung der ganzen Retorte erfolgt, wobei ihr Fassungsvermögen ca. 10 kg Schiefer und Öl betrug.

2) Da die Schnecke bald nach dem Herauslassen der ersten Asphaltpartie festgelegt war, so musste die Destillation unterbrochen werden, wes-

halb die Resultate nur annähernd auf das im linken Retortenteil befindliche Material bezogen und berechnet werden konnten.

³⁾ Die Mengen sind auf Grund der Analysen der Ausgangsstoffe unter Annahme von 11% (bez. a. Schieferbit.) für Destillationswasser (vgl. Vers. 4) errechnet worden.

Tafel XLI: Versuch 13¹⁾.

Destillationsdaten ²⁾				
	I	II	III	IV
Einwage: Rohöl Nr. 3 3165 g	Höchsttemperatur d. Dämpfe im Abzugsrohr			
Destillationsdauer: 4 St.	250 ^o	290 ^o	327 ^o	299 ^o
Gasausbeute: 101 l	Mittlere Temper. im Krackrohr			
	—	—	521 ^o	461 ^o
	Höchsttemperatur „ „			
	—	—	560 ^o	520 ^o

Engler-Destillat I				Insgesamt erhalten in g	Engler-Destillat II				Insgesamt erhalten in g		
Fractionen	cm ³	g	Gew. %		Fractionen	cm ³	g	Gew. %			
65—180 ^o (s.g. 0,721)	16,2	11,7	14,0	135	91—180 ^o (s.g. 0,730)	2,0	1,5	1,6	4,2		
180—230 ^o („)	23,8	19,9	23,8	230	180—230 ^o („ 0,818)	8,2	6,7	7,1	17,5		
230—280 ^o	23,5	51,8	61,8	Sa. 36,5	230—280 ^o	15,7	85,4	90,5	Sa. 21,7		
280—330 ^o	18,3				Restöl	280—330 ^o				29,1	236
330—350 ^o	9,7				597	330—350 ^o				17,5	
Rückstand	8,1				5	Rückstand				26,8	
Verlust	0,4	0,4	0,5	5	Wasser	0,7	0,7	0,7	1,8		
Sa.	100,0	83,8	100,1	967	Sa.	100,0	94,3	99,9	259,5		

Versuchsergebnisse	Erhalten in g	% d. Einwage	Auf Grund der Engler-Destillation in %% berechnet
Gasbenzin	12	0,4	0,4
Öl { Fraktion I (Sp. G. 0,838)	967	30,5	Leichtöl { 65—180 ^o 4,4 } 12,8
Rückstand (Diff.)	1519	48,0	Öl { 340—360 ^o 26,3 } 32,4
Wasser { Feuchtigkeit.	67	2,1	Pech (dickflüssig) 6,1 } 41,8
Destillationsw.	222	7,0	
Gas	117	3,7	3,7
Sa.	3165	99,9	99,8

Anmerkungen: 1) Der Versuch wurde zwecks Prüfung des Verhaltens der Retorte bei der Destillation von Öl allein vorgenommen.

2) Nach Schluss der Destillation konnte die Schnecke nur mit Mühe bewegt werden. Die Besichtigung der Krackrohre ergab, dass im Krackrohr III oben Koks abgeschieden war, im Krackrohr IV jedoch auch unten, während die Mitte beider Rohre völlig frei von Koks war.

IX. Kritische Beurteilung des obigen Krackverfahrens.

Inbetreff der Destillation von Ölschiefer aus flüssiger Phase ist in einer früheren Arbeit 1) bereits festgestellt worden, dass ersterer dabei eine gewisse katalytische Spaltwirkung auf das Öl ausübe. Im Gegensatz zu vorliegender Arbeit wurde dort bis auf Koks destil-

Tafel XLII.

Versuchs Nr. Nr.	6	8	4	7	10	3	9 a	9 (b+c)*	12	13	9 (d+e)*	2	11	1	
Mittlere Kracktemp. in C°	377	413	417	418	424	457	467	472	539 (III) 438 (IV) M. 489	521 (III) 461 (IV) M. 491	501	504	517	550	
Ausbeuten i. % bez. a. Gesamtbit.	Leichtöl	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 2em; margin-right: 10px;">{</div> <div style="margin-right: 10px;">im Zusatzöl enthalten Gasbenzin u. b. 180° Siede- ndes v. 180–230°s.</div> </div>													
		—	—	—	—	3,0	—	—	—	2,3	4,8	—	—	2,8	—
		5,4	3,0	6,8	2,4	2,4	7,7	1,5	3,4	12,4	4,3	7,4	5,6	5,9	6,8
		3,1	2,6	3,8	3,0	1,7	2,9	3,9	2,1	5,6	3,7	1,9	4,0	0,6	2,7
	Gesamtleichtöl (b. 230°)	8,5	5,6	10,6	5,4	7,1	9,6	5,4	5,5	20,3	12,8	9,3	9,6	9,3	9,5
	Restöl	26,3	64,3	46,4	61,5	13,1	53,4	33,0	2,2	7,6	32,4	11,7	54,1	25,6	33,8
	Bitumen	52,8	22,3	29,9	17,9	69,0	21,8	59,0	84,4	55,4	41,8	46,8	21,4	49,2	39,3
		{Lösliches Unlösliches	5,0	4,2	7,1	4,1	5,0	6,6	1,6	3,7	7,2	—	20,9	2,4	7,5
	Gas	4,0	1,6	2,9	1,7	1,1	4,7	1,1	1,9	4,5	3,7	6,9	2,9	5,2	11,2
	Destillationswasser	3,7	1,9	3,1	1,9	1,0	3,1	?	2,3	3,7	9,1	4,4	2,5	1,3	3,2
	Verlust (+ Koks)	?	?	?	7,5	3,4	?	?	?	1,4	?	?	7,1	1,9	0,9

liert, wobei folgende Ausbeuten an Produkten, bezogen auf Schieferbitumen, erhalten worden sind: bis 200° C siedendes Benzin etwa 22,8%, Öl — 29,7%, Koks — 18,2%, Destillationswasser 15,8% und Gas + Verlust — 13,5%. In vorliegenden Versuchen ist die Temperatur der Charge jedoch in den Grenzen von ca. 360–390° C

1) E. v. Pezold. Chem.-Ztg. 1928. S. 564.

*) Die Menge des Gesamtbitumens ist dem Schieferbitumen gleich.

gehalten worden, wie es die Asphaltbildung erfordert; zwecks Erhöhung der Benzinausbeute sind dafür die Öldämpfe einem ergänzenden Krackprozess an bis auf ca. 550° C erhitzten Eisenspänen unterworfen worden, wobei sie in kontinuierlichem Kreislauf stufenweise, d. h. dem Charakter der Fraktionen gemäss, gekrackt werden sollten.

Um die Krackergebnisse übersichtlicher darzustellen, sind die erhaltenen Resultate in Tafel XLII, nach der Kracktemperatur geordnet, zusammengefasst worden.

Aus obigen Ergebnissen kann man folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Mit Ausnahme der zu besonderen Zwecken ausgeführten Versuche 7 u. 8 (vgl. S. 50) sowie der Versuchsreihe 9 (vgl. S. 52), wo die Ausbeute an Gesamtleichtöl (bis 230°) ca. 5,5% beträgt¹⁾, bewegen sich die Ausbeuten an entstandenem Leichtöl (bis 230°) in den Fällen, wo nur mit dem linken Teil der Retorte, d. h. ohne stufenweise Kreislaufkrackung, gearbeitet wurde, zwischen 7,1 und 10,6%, was durchschnittlich 8,9% ausmacht; bei Benutzung der ganzen Retorte jedoch, d. h. bei teilweise wiederholter Krackung des Rücklauföls, betrug die Ausbeute an durch Krackung entstandenem Leichtöl für Rohöl 8,0% (statt 4,8% — bei gewöhnlicher Destillation) und für Ölschiefer-Zusatzöl-Gemische — 18,0% (statt durchschnittlich 8,9% — bei ergänzender Krackung der Öle ohne Kreislauf derselben — oder statt 8,0% — bei der Destillation von Öl allein). Die Zahl 18,0% ist mit Vorbehalt hinzunehmen, da sie infolge teilweisen Misslingens des Versuches nur eine annähernde ist; jedenfalls deutet die Nebeneinanderstellung obiger Zahlen darauf hin, dass die stufenweise Kreislaufkrackung des Restöles in Gegenwart von Ölschiefer und durch Berührung mit entsprechend erhitzten Eisenspänen bei Verwendung einer geeigneten Apparatur als Krackmethode durchaus Erfolg versprechen dürfte²⁾.

2. Das Auftreten beträchtlicher Mengen an Restöl in Vers. 12 u. 13 zeigt, dass die Kreislaufkrackung in der gegebenen Apparatur unvollständig war, weshalb die gegebenenfalls zu erwartende

¹⁾ Der Vers. (d + e) kommt hier nicht in Betracht, da dessen hoher Gehalt an Unlöslichem im Bitumen auf eine mit Erhöhung der Leichtölausbeute wohl in Zusammenhang stehende übermässige Zersetzung hinweist.

²⁾ Vgl. A. N. Sachanen und M. D. Tilicheyev. Chemistry and Technologie of Cracking, New York 1932, sowie L. Singer. Der Krackprozess im Lichte der russ. Erdölindustrie, Petroleum 1929, 26, S. 893 u. 1930. 16, S. 482 (Ref. über die Arbeiten vorgenannter Autoren).

Leichtölausbeute (bis 230°) bei Verwendung leichtölfreier Zusatzöle und unter Zugrundelegung nachfolgender Daten für wiederholtes Kracken des Restöles etwa 18,7% erreichen dürfte, womit das Maximum jedoch noch keineswegs erreicht zu sein braucht.

Anmerkung: Behufs Untersuchung der Krackfähigkeit des Restöles wurden die Versuche 7 u. 8 unternommen, wozu das in den besonders günstig ausgefallenen Versuchen 3 u. 4 erhaltene Restöl mit weiteren Mengen desselben Ölschiefers unter denselben Versuchsbedingungen wiederholt destilliert wurde. Wie aus den Versuchsergebnissen (vgl. oben) zu ersehen ist, sind die Leichtölausbeuten in Vers. 7 u. 8 nahezu gleich und betragen ca. 5,5% (bezog. auf Gesamtbitumen), wogegen die entsprechende Ausbeute in Vers. 4 — 10,6%, d. h. beinahe das Doppelte beträgt, was bei Voraussetzung ungefähr desselben Verhältnisses von Schieferbitumen zum Zusatzöl = 1:2 und der gleichen Krackfähigkeit des Restöles, auf Restöl des Vers. 12 umgerechnet, etwa $\frac{7,6 \cdot 18,0}{100 \cdot 2} = 0,7\%$ ausmachen würde.

3. Die Ausbeuten an Bitumen und in ihm enthaltenem Unlöslichem werden naturgemäss in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt des Asphalts schwanken und betragen, einen solchen von 35—75° C (vgl. unten) vorausgesetzt, auf Grund der Versuche 6 u. 10—12 (auf Gesamtbitumen bezogen) durchschnittlich 56,6 und bei Krackung des Restöles etwa 58,7% für Bitumen (entsprechend obiger Anmerkung berechnet) und 6,2% für Unlösliches.

4. Die Ausbeuten an Gas und Destillationswasser betragen auf Grund der Versuche 1—4, 6 u. 10—12 durchschnittlich 4,6 und 2,7%; der Durchschnittsbetrag an Verlust erreicht auf Grund der Versuche 1, 2 u. 10—12 nicht mehr als 3,0%.

5. Über die optimalen Kracktemperaturen lassen sich in Anbetracht der spärlichen Daten keinerlei genaue Angaben machen, im allgemeinen jedoch dürfte der Krackprozess zweckmässigerweise bei Temperaturen zwischen etwa 400 und 540° C durchzuführen sein.

6. Die Ausbeuten an Gas und Destillationswasser zeigen im allgemeinen, dass, wie es gewöhnlich beim Kracken der Fall ist, dieselben bei Erhöhung der Temperatur über eine bestimmte Grenze und bei Verlängerung der Krackdauer (gegebenenfalls durch Kreislauf der Öldämpfe) steigen; eine Koksbildung findet hierbei, wie es aus den Befunden in den Krackrohren zum Schluss der Arbeit hervorgeht, nicht statt, wenn die für die einzelnen Destillate massgebenden Temperaturen nicht überschritten werden.

7. Durch Zusammenfassung obiger Angaben erhält man folgendes Bild über die durchschnittlichen stofflichen Um-

wandlungen beim untersuchten Asphaltgewinnungs- und Krackverfahren:

Tafel XLIII.

Erhaltene Produkte	Ausbeuten in %%, bezogen auf			
	Gesamtbitumen		Schieferbit. 1)	
	lt. obigen Angaben	nach proportional. Verteilung d. Fehlbetrages		
Leichtöl (bis 230°)	18,7	19,5	58,5	
Restöl	4,8	5,0	15,0	
Bitumen {	Lösliches	58,7	61,2	3,0
	Unlösliches	6,2	6,5	0,3
Gas	4,6	4,8	14,4	
Destillationswasser	2,7	2,9	8,7	
Fehlbetrag {	Arbeitsverlust	3,0	—	—
	Sonstiges	1,3	—	—
Sa.	100,0	99,9	99,9	

Als Endergebnis kann somit angenommen werden, dass nach dem untersuchten Verfahren bei Einhaltung obiger Versuchsbedingungen das gesamte zugesetzte Öl (rein zahlenmässig betrachtet) in Bitumen und das Schieferbitumen, rund gerechnet, zu ca. 60% in Leichtöl (bis 230°) und zu 13% in Restöl umgewandelt wird, wobei 15% Gas und 9% Destillationswasser entstehen. Das Bitumen ergibt bei Hinzurechnung von 33,3 Teilen Mineralsubstanz 100 Teile Asphalt mit einem Aschengehalt von ca. 33%. Diese Resultate dürften als durchaus günstig zu betrachten sein.

Was nun den mechanischen Teil des untersuchten Verfahrens anbelangt, so wäre zu sagen, dass die angewandte Retorte nach einer Reihe von Versuchen sich für einen Dauerbetrieb als vollkommen unbrauchbar erwies: 1) weil die verwandten Ölschieferstücke von der Korngrösse bis etwa 7 mm im Gemisch mit Öl zu stark an der Retortenwand hafteten und deshalb nicht regelmässig weiterbefördert wurden; infolgedessen fand allmählich eine Stauung der Beschickung statt, welche nach und nach zum völligen Festlegen der Schnecke führte, was übrigens auch bei der Destillation von Rohöl allein nach Beendigung des Versuches zu erwarten

1) Die Berechnung ist bei Annahme eines Verhältnisses von Schieferbitumen zu Öl = 1:2 und nach Abzug von 66,7 Teilen Bitumen à Konto des Zusatzöles durchgeführt worden.

war; 2) versagte die Einfüllvorrichtung am linken Ende der Retorte, da infolge eingedrungener Öl- und Wasserdämpfe der pulverförmige Ölschiefer teilweise zusammengeklebt wurde und nicht frei herunterglitt; 3) war die horizontale Lage der Retorte in Anbetracht der vertikalen Richtung des ausfliessenden Asphaltes nicht zweckmässig, da infolgedessen ein vollständiges Herausfliessen desselben erschwert war; 4) sollte das heizbare Drehventil durch einen bequemer zu handhabenden heizbaren Hahn ersetzt sein.

X. Die Eigenschaften des Ölschieferasphalts.

Von den Eigenschaften des Ölschieferasphalts sind nur die in Tafel XLIV enthaltenen untersucht worden, wobei die Prüfung einiger wichtigen Eigenschaften, wie z. B. der Penetrationsveränderung mit der Temperatur, der Bindekraft *), des Erstarrungspunktes und besonders der Qualitäts-Beständigkeit, aus Zeitmangel leider weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben musste.

Tafel XLIV.

Versuchs-Nr. Nr.	Zusammensetzung ¹⁾			Smpkt. n. K.-S.	Penetration	Duktilität
	Bitumen	In CS ₂ Unlösliches	Mineralsubst.		nach Dow bei 25° C	
1	53,4	6,1	40,5	80	—	—
2	31,7	13,9	54,4	162 ²⁾	0	0
3	38,8	12,3	48,9	132 ²⁾	0	0
4	53,0	6,1	40,9	84	0	0
5 { Obere Schicht	83,2	0,9	15,9	35,5	103	} 73
" Mittlere "	82,4	3,1	14,5	36	101	
" Untere "	56,5	7,6	35,9	— ³⁾	—	14
6	63,0	4,8	32,2	75	4	1,5 ⁴⁾
7	45,6	3,9	50,5	69	7	"
8	61,8	1,4	36,8	70	3	"
9 { a	69,9	2,2	27,9	48	21	17
" b + c	60,4	2,1	37,5	60	12	1,5 ⁴⁾
" d	40,6	9,1	50,3	102	0	0
" e	33,4	19,9	46,7	108	0	0
10 { Ob. Schicht	71,6	4,2	24,2	35,5	82	23
" Untere " ⁵⁾	68,9	6,6	24,5	40	80	23,2
11	59,7	8,8	31,5	48	57	12
12 ⁶⁾	62,0	7,5	30,5	62,5	6	8

*) Vgl. hierzu O. Martin. Über Untersuchungen und Messung der Bindekraft bituminöser Stoffe. 1935.

Anmerkungen: 1) Da die Zusammensetzung der Aufschlussrückstände in Abhängigkeit davon beträchtlich variiert, ob die Probe am Anfang, in der Mitte oder zum Ende des Ausfliessens entnommen ist, so konnten infolge praktischer Unmöglichkeit, eine Durchschnittsprobe zu erhalten, nur Analysen einzelner, der Mitte entnommener und vorkommenden Orts als *t y p i s c h* bezeichneter Stücke gemacht werden; die ersten drei Aufschlussrückstände wurden hierbei nach der Normenmethode (vgl. S. 33) analysiert, die weiteren jedoch — vermitteltst Extraktion im Soxhlet-Apparat.

2) Diese beiden Zahlen sind wenig zuverlässig, da bei stark aschenhaltigen Proben die Anwendbarkeit der Methode Krämer-Sarnow in Frage gestellt ist.

3) Wegen Ungleichmässigkeit der Probe war es zwecklos, den Schmelzpunkt u. die Penetration zu bestimmen.

4) Die Proben brachen bei einer Streckung von ca. 1,5 cm.

5) Der später gelegentlich bestimmte Starppunkt nach Hoepfner betrug $-6,5^{\circ}$ C, der Tropfpunkt n. Ubbelohde 61° C und die Fadenlänge dabei 7 cm.

6) Das spez. Gew. des Asphalts betrug bei 25° C — 1,403.

Auf Grund der durchgeführten Versuche konnten folgende, die Asphaltbildung betreffende Feststellungen gemacht werden:

1) Versuch 6 zeigte, dass Ölschiefer noch bei einer Korngrösse von 12 mm durch Erhitzen in Gegenwart von Schieferöl völlig in kleine Partikelchen aufgelöst wird.

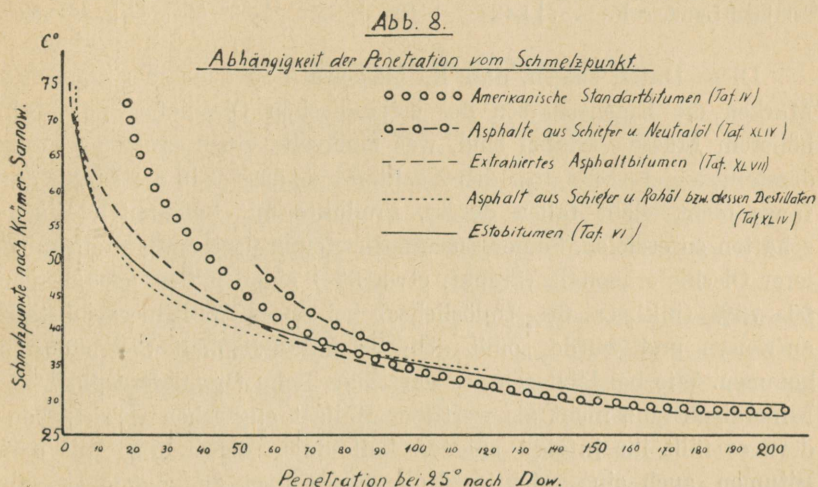
2) Aus Vers. 5 geht hervor, dass es möglicherweise ganz zweckmässig wäre, die Asphaltbildung unter geringem Überdruck auszuführen, um die Asphaltausbeute zu erhöhen, und dass der entstandene Asphalt durch Stehen- und Abfliessenlassen in der Wärme in Schichten mit verschiedenem Aschengehalt getrennt werden kann, deren obere in diesem Fall ca. 15% feinverteilte und die untere etwa 36—40% gröbere Mineralsubstanz enthält.

3) Aus der Versuchsreihe 9 ist ersichtlich, dass der Ölschieferasphalt kein wiederholtes Erhitzen verträgt, da hierbei der Gehalt an unlöslicher organischer Substanz stark anwächst (vgl. Taf. XLIV); ein fortlaufender Zusatz an Fluxöl während einer kontinuierlich durchgeführten Asphaltgewinnung dürfte auch noch aus dem Grunde als notwendig erscheinen, weil sonst die Mischung infolge einer Anreicherung an Mineralsubstanz allmählich ihre Fließbarkeit verlieren würde.

4) Die unter Zusatz von Neutralöl gewonnenen Asphalte weisen im Vergleich zu den übrigen eine bedeutend bessere Penetration auf (Taf. XLIV, Vers. 10 u. 11 sowie Abb. 8).

Die Abhängigkeit der Penetration (bei 25° C) vom Schmelzpunkt ist für Ölschieferasphalt und verschiedene Bitumina durch Abb. 8 graphisch veranschaulicht.

Wie aus Abb. 8 zu ersehen ist, fällt die Kurve für Ölschieferasphalt mit derjenigen für Estobitumen fast zusammen, die Kurve für extrahiertes Ölschieferbitumen (vgl. unten) weist ihr gegenüber eine geringe Besserung im oberen Teil auf, dann folgt die Kurve für die amerikanischen Standardbitumen und ein wenig über ihr liegt



die leider nur ihrem mittleren Teil vorhandene Kurve des unter Zusatz von Neutralöl erhaltenen Ölschieferasphalts. Von Interesse wäre es hier zu erwähnen, dass auch die unter Druck mit Zusatz von Fluxöl erhaltenen Schieferasphalte und die mit Wasserdampf durchgeblasenen Schieferölbitumina im Vergleich zu den untersuchten keinerlei Vorzüge aufweisen ¹⁾.

Zwecks Vergleichs mit anderen im Handel vorkommenden Asphalten seien die wichtigsten Eigenschaften des estländischen Ölschieferasphalts mit denjenigen einiger amerikanischer Asphalte in folgender Tafel nebeneinandergestellt.

¹⁾ Nach T. Koern's u. A. Puksow's im Laboratorium der Staatlichen Brennschieferindustrie ausgeführten Arbeiten.

Tafel XLV.

Herkunft der Asphalte	Sp Gew. bei 15°C ¹⁾	Erweichungspkt. nach K.-S. ²⁾ in C°	Penetrat. bei 25°C ³⁾	Zusammensetz. in % ⁴⁾		
				Bitumen	Wasser	Mineralstoffe u. sonstige Verunreinigungen
Ölschieferasphalt	1,40 (25 ⁰)	30—80	0 b. üb. 100	35—85	—	15—65
Bermudez, raff.	1,07	75—78	15,9	90—98	—	3—7
Kalifornia-Standart, raff.	1,06	95	2	90	3	7
Trinidad-Land, raff. . .	1,42	106	2,3	52—56	—	44—48

Diese Daten zeigen, dass im Gegensatz zu den amerikanischen Marken die Eigenschaften des estländischen Ölschieferasphalts in höherem Masse variabel sind, was einerseits einen grossen Vorzug darstellt, andererseits aber den Nachteil hat, dass es in der Praxis anfangs nicht leicht fallen dürfte, Produkte mit konstanten Eigenschaften zu erzielen. Seiner Zusammensetzung nach müsste ein mittlerer Ölschieferasphalt (Smpkt. etwa 55⁰) einen Bitumengehalt von 60—70% (inkl. ca. 6% Unlösliches) bei 30—40% Mineralsubstanz aufweisen und würde somit dem Trinidad-Asphalt am nächsten kommen. Wie bei letzterem, so darf auch beim Ölschieferasphalt die Mineralsubstanz nicht als wertloser Ballast angesehen werden, sondern es fällt ihr infolge engster kolloidaler Verbindung mit dem Bitumen auch eine wichtige Rolle als Füller zu, indem sie die Bindekraft des Bitumens erhöht⁵⁾, die Härte des Asphalts steigert und durch ihre Korngrösse einen allmählichen Übergang zu den im Strassenbau verwendbaren gröberen Mineralzusätzen bildet.

Wenn nun die Frage gestellt werden sollte, inwieweit die aus estländischem Ölschiefer hergestellten Asphalte und Bitumen als Strassenbaustoffe zu gebrauchen seien, so wäre dieselbe auf Grund vorliegender, freilich nicht ganz vollständiger Angaben dennoch in dem Sinne zu beantworten, dass sie als solche durchaus Verwendung finden könnten, obgleich, mit den amerikanischen Standartbitumen verglichen, den letzteren in manchen Beziehungen der Vor-

¹⁾ J. Marcusson, l. c. S. 2.

²⁾ dito, S. 34.

³⁾ dito, S. 166.

⁴⁾ dito, S. 17.

⁵⁾ K. Luts, l. c. S. 92.

zug zu geben wäre. Geht man von den im Strassenbau gültigen Anforderungen¹⁾ aus, so befinden sich die estländischen Ölschieferasphalte und Bitumen innerhalb der aufgestellten Brauchbarkeitsgrenzen, wobei der unter Zusatz von Neutralöl erhaltene Ölschieferasphalt unter Umständen als Produkt erstklassiger Qualität gewonnen werden könnte.

Hiermit sei die Untersuchung der Eigenschaften estländischen Ölschieferasphalts als zum grossen Teil primär entstehenden hochmolekularen Produktes vorläufig abgeschlossen²⁾.

XI. Extraktion von Ölschieferasphalt.

1. Der Extraktionsapparat.

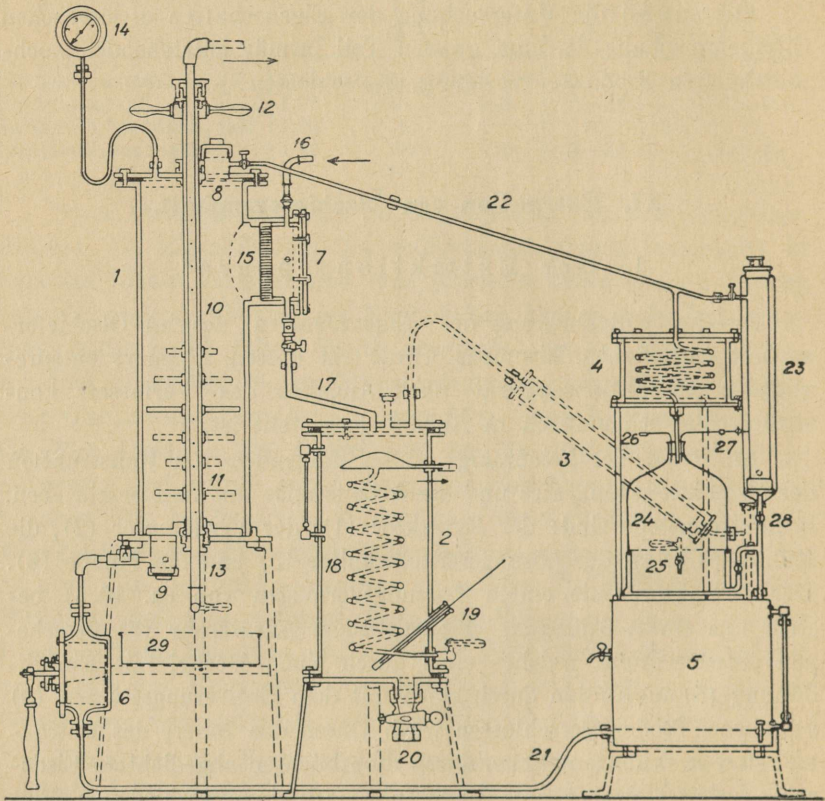
Zwecks Untersuchung der Eigenschaften des im Ölschieferasphalt enthaltenen Bitumens wurde ein dessen Eigenart entsprechender Extraktionsapparat nach Angaben des Verfassers konstruiert, der schematisch in Abb. 9 dargestellt ist.

An Hand der Zeichnung sei im folgenden die Konstruktion des Extraktionsapparates und die Arbeitsweise mit ihm beschrieben. Seine Hauptteile sind: der Extraktor (1), der Verdampfer (2), die Kühler (3 u. 4), der Lösungsmittelbehälter (5) und die Pumpe (6). Der Extraktor (mit einem Fassungsvermögen von ca. 10 l) besteht aus einem 5zölligen, mit seitlichem Ansatzrohr (7) versehenen Gusseisenrohr, welches oben durch einen Deckel mit Einfüllöffnung (8) und unten durch einen mit dem Entleerungsstutzen (9) versehenen Boden verschlossen wird. Durch das Innere des Extraktors sind zwei konzentrische, durch Stopfbüchsen abgedichtete Eisenrohre geleitet, wobei am Aussenrohr (10) in verschiedenen Flächen befindliche Rippen (11) und oben ein Kreuz (12) zum Drehen des gleichzeitig als Rührwerk und Dampfleitung ausgebildeten Rohres angebracht sind; das Innenrohr (13) ist mit Öffnungen versehen und dient zum Einleiten von Dampf, welcher durch kleine Öffnungen zwischen den beiden Rohren von unten nach oben strömt.

¹⁾ Vgl. Fussnote 1 auf S. 7 und S. 13 sowie P. Wichert. Die Konstruktion des Bindemittels in Asphaltstrassendecken. Petroleum 1930, 8, S. 239.

²⁾ Vgl. H. W. Klewer u. K. Mauch. Über den estländischen Ölschiefer „Kukkersit“. 1927 sowie A. Puksov. Asphalt aus Brennschiefer. Unveröffentlichte Dissertation. 1929 (estnisch).

ABB. 9.



Maßstab 1:6

10 0 10 20 30 40 50 cm.

EXTRAKTIONSAPPARAT

Am Deckel des Extraktors ist ein bis 4 Atm. anzeigendes Manometer (14) angebracht. Im Ansatzrohr befindet sich ein vermitteltst eines Eisenringes eingestemmter Filterstein (15) zum Zurückhalten der im Ölschieferasphalt zum Teil in feinsten Verteilung enthaltenen Mineralsubstanz. Es wurden hierzu sogenannte Brandolfiltersteine (braungelb) der Schumacher'schen Fabrik G. m. b. H. in Stuttgart¹⁾ verwandt. Mit dem Ansatzrohr sind zwei Rohrleitungen verbunden: oben — eine für den Fall einer Verstopfung des Steines vorgesehene, aber nicht benutzte Leitung (16) zum Durchblasen von Dampf und unten — ein breiteres, mit Guckfenster und Hahn versehenes kupfernes Rohr (17) zum Abfliessen der filtrierten bituminösen Lösung. Das Rohr (17) mündet in den aus Eisen hergestellten Verdampfer von ca. 7 l Inhalt, in dessen Innern sich eine Dampfschlange (18) mit pilzförmigem Aufsatz und ein Thermometerrohr (19) befindet. Am Boden ist ein grösserer Hahn (20) zum Herauslassen der eingedampften bituminösen Lösung angebracht. Der Verdampfer ist vermitteltst eines Rohres an den Messingkühler (3) mit möglichst grosser Kühlfläche angeschlossen, der seinerseits in den aus dickerem Eisenblech hergestellten und ca. 15 l fassenden Behälter (5) mündet. Letzterer ist durch ein kupfernes Rohr (21) mit der Handpumpe (6) (System „Allweiler“, Nr. 0, Leistung 25 l pro Min.) verbunden, an deren oberen Teil ein mit Rückschlagventil versehenes Rohr angeschlossen ist, welches seinerseits in den Entleerungsstutzen des Extraktors ausläuft. Vom Einfüllstutzen (8) des letzteren aus geht ein Rohr (22), welches einerseits mit dem zylindrischen Gefäss (23), andererseits aber mit dem Schlangenkühler (4) verbunden ist. Das Gefäss (23) steht wiederum mit der Dampfleitung in Verbindung, ist durch Asbestpappe isoliert und mit Zeug bezogen; es wurde mit Aktivkohle gefüllt und war als Verschluss gegen die Aussenluft für den Behälter (5) gedacht, erwies sich aber als überflüssig, da die Extraktion, Verdampfung und Kondensation unter Druck in geschlossenem Kreislauf völlig glatt verliefen. Die Schlange des Kühlers (4) mündet in eine Glasflasche (24), deren unterer Teil durch ein entsprechendes eisernes Gefäss ersetzt ist und vermitteltst eines Überlaufrohres mit dem Behälter (5) in Verbindung steht. Das dort befindliche, mit einem Hahn versehene Röhrrchen (25) dient zum

¹⁾ Vgl. W. Stollenwerk. Neues über Filtration. Ztschr. f. ang. Ch. 1927, 7, S. 203.

Abfliessenlassen etwa vorkommenden Kondenswassers. Oben ist die Flasche mit einem Bunsenventil und einem nach dem Gefäss (23) führenden Verbindungsrohr (27) versehen. Die Deckel des Extraktors und Verdampfers sowie der Boden des letzteren und die Flansche der Pumpe wurden durch Bleiringe abgedichtet, die Stopfbüchsen und Pumpenteile, welche mit CS_2 in Berührung kamen, mit einer halb und halb aus Glycerinseife und 75%-m Glycerin bestehenden

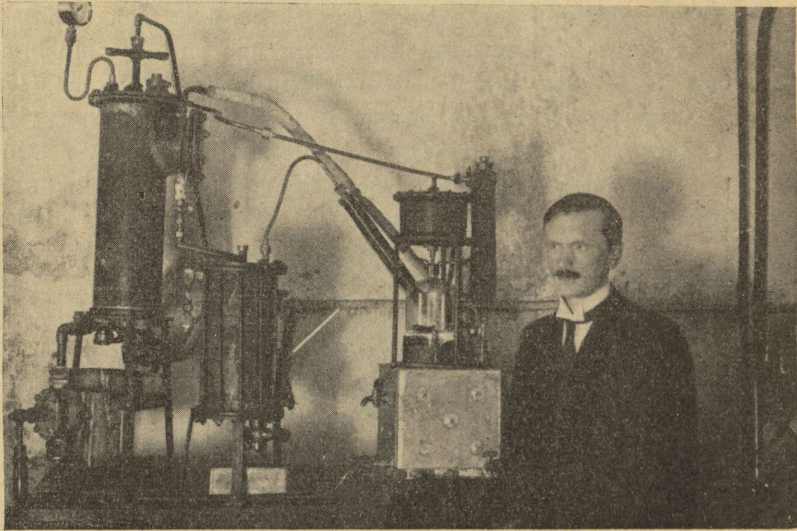


Abb. 10.

Salbe, das Innenrohr des Rührwerks jedoch — mit einer Paste aus Zylinderöl und Talk.

Zwecks Ausführung der Extraktion wurde der Behälter (5) durch das Einfüllrohr (28) mit CS_2 und der Extraktor mit dem zu extrahierenden Material sowie mit CS_2 , von welchem insgesamt ca. 17 l erforderlich waren, beschickt. Die Grösse des Extraktors war so bemessen, dass auf eine Charge von 2 kg ungefähr die fünffache Menge an Lösungsmittel zugegeben werden konnte. Nach Füllung des Extraktors wurde der Verdampfer bis auf etwa 45°C erwärmt, worauf das Pumpen begann, welches so betrieben wurde, dass ungefähr ebensoviel Flüssigkeit in den Verdampfer hinzufluss, wieviel aus ihm überdestilliert und im Kühler (3) gekühlt werden konnte, was an einem regelmässigen, nicht zu starken Fliessen im Behälter (5) zu hören war. Das Pumpen wurde unter allmählicher Steigerung

des Druckes solange fortgesetzt, bis die Waschflüssigkeit einigermaßen durchsichtig ablief. Hierauf wurden dem Extraktor Proben entnommen, welche zeigten, wie weit das Auswaschen des Extraktionsrückstandes fortgeschritten war. Um das Waschen und spätere Verdampfen der im Extraktor verbliebenen Flüssigkeit abzukürzen, wurde diese nach Beendigung des Waschens abgehebert. Der Rest wurde nach Öffnen der entsprechenden Hähne durch das Rohr (22) in die Flasche (24) überdestilliert. Der zurückgebliebene Extraktionsrückstand wurde durch Öffnen des Stutzens (9) und Drehung am Rührwerk aus dem Apparat herausbefördert und im Kasten (29) aufgefangen. Weitere Einzelheiten sind in der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zu finden. Die Gesamtansicht des Apparates ist auf Abb. 10 reproduziert.

2. Gewinnung und Untersuchung des Bitumens.

Mit Hilfe des obigen Extraktionsapparates ist eine Reihe von Extraktionen ausgeführt worden, deren Versuchsdaten und Ergebnisse in folgender Tafel sowie den dazugehörigen Anmerkungen zusammengefasst sind.

Tafel XLVI.

Versuchs-Nr. (vgl. oben)	Filterstein Nr.	Maximaldruck in Atm.	Extraktionsdauer in Stunden	Einwage in g	Erhalten					Unlösliches im bei 100 ⁰ getrockneten Extraktions- rückstand in % %		
					Bitumen		Extraktions- rückstand ¹⁾		Bituminöse CS ₂ -Lösung	Stelle der Probenahme		
					g	%	g	%	g	Entleerungs- stutzen	Typische ²⁾ bzw. Mittel- probe	Rückstand im Extraktor
1	5	1	— ³⁾	358	127 ⁴⁾	—	—	—	—	6,1	13,0	18,1
2	" ⁵⁾	"	15 ⁶⁾	638	236 ⁷⁾	37,0	402	63,0	— ⁸⁾	7,1	—	—
3	10 ⁹⁾	1,5	30 ¹⁰⁾	433	310 ¹¹⁾	26,6	857	73,4	—	—	15,2	—
4												
6	"	1	22	660	459	71,5	188	28,5	1484	—	13,4	—
					V. 13							
7	"	"	40 ¹²⁾	775	596 ¹³⁾	59,0	516	41,0	965	—	9,5	—
8												
11	"	2,5	45 ¹⁴⁾	1328	672 ¹³⁾	53,9	612	46,1	853	—	25,1	—
					V. 44							

Anmerkungen: 1) Der Extraktionsrückstand enthielt immer wechselnde Mengen (20—50%) CS₂ und musste durch Trocknen bei 100—105⁰ von demselben befreit werden.

2) Vgl. S. 64 Anm. 1.

3) Die Extraktion musste wegen Undichtigkeit des Apparates vorzeitig unterbrochen werden.

4) Das Bitumen ist durch Abdestillieren des CS_2 , Erwärmen auf dem Wasserbade und halbstündiges Erhitzen im Trockenschrank bei 125°C erhalten worden.

5) Der Filterstein war zum Schluss der Extraktion völlig verstopft.

6) Hiernach enthielt die Lösung im Extraktor 0,0044 g Bitumen in 5 cm^3 , d. h. in $10 \text{ l} - 0,9 \text{ g}$.

7) Die Zahl ist aus der Differenz von 100 erhalten worden; tatsächlich wurden nach Verdampfen des CS_2 und nachfolgendem Erwärmen bei 125° im Laufe von 2 St. nur 170 g erhalten, was sich auf Verluste im Verdampfer zurückführen lässt, da der Extraktionsrückstand zum Schluss noch zäh war und offenbar Bitumen enthielt.

8) Die Höchsttemperatur im Verdampfer betrug 64°C .

9) Der Stein wurde zusammen mit einem Weissbandfilter Nr. 597 v. Schleicher & Schüll benutzt, welcher letzterer eine Verstopfung der Steinporen verhindern sollte und bei jeder folgenden Extraktion erneuert wurde.

10) Die Arbeitsgeschwindigkeit betrug zu Beginn der Extraktion ca. 4 l pro St.; zum Schluss war die Waschflüssigkeit noch schwach bräunlich gefärbt.

11) Die Zahl ist aus der Diff. erhalten worden; da die Entfernung der CS_2 Reste durch Erhitzen bei 125° eine Entzündung der Dämpfe hervorrief, so wurde versucht, durch das Bitumen Dampf durchzuleiten, doch trat dabei eine derartig starke Blasenbildung auf, dass diese Methode aufgegeben werden musste. Durch Liegenlassen eines Teiles des in dünner Schicht ausgebreiteten Bitumens an der Luft gelang es nach ca. 1 Woche ein reines Bitumen zu erzielen.

12) Zum Schluss der Extraktion war die Waschflüssigkeit noch gelblich-braun gefärbt.

13) Das Bitumen wurde durch Abdestillieren des CS_2 , Durchleiten eines Kohlensäurestromes in den geschmolzenen Rest und Ausgießen desselben auf ein Transportband erhalten.

14) Nach der Extraktion war der Stein trotz vorgelegten Filters verstopft, wobei die Waschflüssigkeit noch braun aussah.

Im Anschluss an die Versuchsergebnisse muss gesagt werden, dass der benutzte Extraktionsapparat 4 grosse Nachteile besass: 1) dauerte die Extraktion überaus lange, 2) arbeitete der Verdampfer nicht soweit intensiv, dass direkt reines Bitumen erhalten werden konnte, 3) enthielt der Extraktionsrückstand beträchtliche Mengen Lösungsmittel und 4) war eine Wiedergewinnung des letzteren ohne bedeutende Verluste nicht möglich. Infolgedessen war an eine kontinuierliche Arbeitsweise natürlich nicht zu denken. Sollte es einmal notwendig werden, das Bitumen des Ölschieferasphalts in

grösseren Mengen zu extrahieren, so müsste eine Apparatur Verwendung finden, welche obige Nachteile nicht aufweist und eine schnelle, womöglich kontinuierliche Extraktion des als Extraktionsmaterial sehr schwer zu bewältigenden Ölschieferasphalts gestattet. Theoretisch käme noch die Trennung der Mineralsubstanz vom Bitumen durch Wasserdampf-Vakuumdestillation in Frage, doch ergab diese Methode analog den bei Braunkohlenteerölen *) erhaltenen Resultaten Rückstände von ca. 25% **), welche von der Mineralsubstanz nicht getrennt werden konnten. In Anbetracht der grossen bei der Extraktion von Ölschieferasphalt entgegenstehenden Schwierigkeiten wäre es vielleicht am zweckmässigsten, sich auf die Gewinnung und unmittelbare Verwendung des Asphalts zu beschränken, um so mehr als das aus ihm extrahierte Bitumen für Strassenbauzwecke keinerlei Vorzüge gegenüber dem ursprünglichen Asphalt bieten dürfte (vgl. Abb. 8 u. S. 66).

Die wichtigsten Eigenschaften des extrahierten Bitumens sind in folgender Tafel zusammengestellt und mit denjenigen einiger amerikanischer Asphaltbitumina verglichen worden:

Tafel XLVII.

Bezeichnung der Proben	Asche %	Smpkt. nach K.-S.	Penetrat.	Duktilität	Nach Erwärmung im Laufe von 5 St. bis 163° C		
			n. Dow bei 25° C	Verlust %	Smpkt. n. K.-S.	Penetration bei 25°	
1 ¹⁾	0,9	50	30	3,5	1,64	52	23
2	0,6	62,5	5	4	2,52 ²⁾	66,5	7
3 + 4	4,3	75	2	1,5 ³⁾	0,52	79,5	0
6	2,7	65	7	1,8 ⁴⁾	0,67	71	6
7 + 8	3,3	63	3	"	0,49	65	8
11	0,5	25	über 360	— ⁴⁾	1,88	35,5	45
a) 80 % Bit. 11 + 20 % Bit. (3 + 4)	1,2	35	89	über 115	—	—	—
b) 70 % Bit. 11 + 30 % Bit. (3 + 4)	1,6	40	58	"	—	—	—
Bermudez-Bitumen ⁵⁾	—	51 ^{***)}	42	über 100	—	—	—
Trinidad "	—	55	12	0	—	—	—

*) E. Erdmann u. M. Dolch. Die Chemie der Braunkohle. 1927.

**) Nach T. Koern's u. J. Hüsse's im Kohlla-Järve'schen Laborat. ausgeführten Arbeiten.

***) J. Marcusson, l. c. S. 75.

Anmerkungen: 1) Das spez. Gew. des Bitumens betrug 1,116 bei 25° C.

2) Der grosse Verlust ist teilweise durch Spuren von zurückgebliebenem CS₂ bedingt.

3) Die Proben brachen bei 1,5 bzw. 1,8 cm.

4) Die Duktilität konnte wegen Dickflüssigkeit der Probe nicht bestimmt werden.

5) Die genannten amerikanischen Asphalte sind mit Chloroform extrahiert worden. (J. Marcusson, l. c. S. 177).

Auf Grund der wenigen vorliegenden Vergleichsdaten kann in betreff des extrahierten Ölschieferbitumens festgestellt werden, dass es seiner Gewinnungsweise entsprechend eine grosse Variabilität der Eigenschaften aufweist und denselben gemäss wohl zwischen die beiden angeführten Bitumenproben eingereiht werden könnte. Die Schmelzpunkte des erhaltenen Asphaltbitumens übersteigen nicht 75° C, so dass eine Verwendung desselben in der Gummiindustrie analog etwa dem Mineral-Rubber, dessen verschiedene Sorten Schmelzpunkte von 60—150° C aufweisen, wohl kaum möglich sein dürfte, abgesehen von seiner höheren Sprödigkeit und dem relativ grossen Aschengehalt, dessen zulässige Grenze im vorliegenden Fall bei nur ca. 0,2% liegt. Für eine Verwendung in der Kunststoffbranche und in der Lackfabrikation würden sich möglicherweise günstigere Aussichten eröffnen, wenn das Problem der Extraktion einmal zufriedenstellend gelöst werden sollte.

XII. Schlussbetrachtung.

Überblickt man die Gesamtheit der aus estländischem Ölschiefer herstellbaren festen bituminösen Produkte, so kann festgestellt werden, dass es eine grössere Anzahl von Stoffen gibt, welche für den Strassenbau und gegebenenfalls auch andere Verwendungszwecke zur Verfügung stehen. Von den gewöhnlichen Destillationspechen kommen beispielweise die Weichpeche mit einem Schmelzpunkt nicht über 35° C (nach Krämer-Saruow) und mit nicht mehr als etwa 3% an in CS₂ Unlöslichem in Frage, von den geblasenen Ölen (den sogenannten Oxybitumina) alle mit einem Schmelzpunkt bis etwa 65° C, von den in Gegenwart von Zusatzölen unter Atmosphärendruck gewonnenen Asphalten — ebenfalls eine ganze Reihe von Marken mit wechselndem Aschengehalt und mit Schmelzpunkten bis auf etwa 75° C hinauf, bei einem Maximalgehalt an Unlöslichem von etwa 5%.

Eine weitere Aufgabe auf dem Wege der Nutzbarmachung estländischen Ölschiefers für den Strassenbau dürfte in der Ausführung von vergleichenden Probepflasterungen unter Verwendung obiger Materialien bestehen, wobei 1) die für jede Bitumenart geeignetste Einbauweise und 2) der dabei erforderliche Materialaufwand festzustellen wäre. In Abhängigkeit davon könnte dann erst eine richtige Bewertung der vorliegenden Produkte als Strassenbaumittel erfolgen und eine ihr entsprechende Preisbildung stattfinden.

Würde es sich nun darum handeln, eine Vorstellung über den Produktionswert, d. h. den chemischen Wirkungsgrad der oben untersuchten Methoden zur Gewinnung fester bituminöser Stoffe im Vergleich zueinander und zu den sonst bekannten Produktionsweisen zu erhalten, so müsste man sich hierzu einer Stoffbilanz bedienen, welche, ausgehend vom gleichen Rohmaterial, die jeweils erhältlichen Ausbeuten an Produkten zum Ausdruck bringt. Eine derartige Zusammenstellung ist auf Grund in vorliegender Arbeit erhaltener und in der Literatur vorhandener Angaben gemacht und in Tafel XLVIII dargestellt worden. Da es einerseits nicht immer möglich ist, die Industrieprodukte vollkommen streng in nützliche und unverwertbare Abfallstoffe einzuteilen, so kann die Berechnung des chemischen Nutzeffektes naturgemäss auch nur eine relative, d. h. vom jeweiligen Stand der Technik und den Marktverhältnissen abhängige sein. Andererseits schwanken die nach verschiedenen Verarbeitungsmethoden erhältlichen Ausbeuten in gewissen Grenzen, wobei die angeführten Zahlen mitunter nur annähernd den tatsächlichen Produktionsverlauf wiedergeben. Deshalb soll die unten folgende Zusammenstellung nicht mehr als eine allgemeine Vorstellung über den Produktionswert der dort verglichenen Verarbeitungsweisen des Ölschiefers ermöglichen — eine entgeltige Bewertung derselben kann selbstverständlich erst nach Berücksichtigung aller im Produktionsprozess mitwirkenden Faktoren, hauptsächlich auch der Anlage- und gesamten Produktionskosten, erfolgen.

Aus der Tafel ist ersichtlich, daß von den wichtigsten bisher bekannt gewordenen Methoden der Ölschieferverwertung beim Hydrier- und den Aufschlussverfahren die höchsten chemischen Wirkungsgrade (= 92,7 u. 90,5%) erzielt werden, dann folgt die in Estland leider wenig Aussichten auf grössere Verbreitung bietende Vergasung mit 76,8%, die Aufschliessung in Gegenwart von Zusatzölen bei gleichzeitigem Kracken der Öldämpfe mit 41,7%, die Urteerge-

		Ausbeuten in %, bezog. auf Trocken-					
Ausführungsort d. Verfahrens		Laboratoriums-					
Fa. bzw. Autor des Verfahrens		Kopwille	Puksov	Kle- ver	Puk- sov	Verfasser	
Charakteristik des Verfahrens		Hydrie- rung	Aufschluss unter		Ver- gas.	Dest. a. flüss. Phase ¹⁵⁾ bis auf	
			Atm. Dr.	erh. Dr.		Asph.	Koks
Benutzte Literatur- quellen		2)	7)	8)	10)	16)	18)
Marktprodukte	Rohöl	—	9,1	—	7,5	—	—
	Leichtöle (bis 230° C)	18,3 ³⁾	—	—	—	11,0	7,8 ¹⁹⁾
	Restöl ¹⁾	7,8	—	—	—	1,3	22,0
	Festes Bitumen	—	—	—	—	—	—
	Asphalt	4) { O. 16,6 M. 50,0	31,4 50,0	39,5 50,0	Gas 69,3 ¹¹⁾	17) { 19,6 9,8	—
Chem. Nutzeffekt		92,7	90,5	89,5	76,8	41,7	29,8
Sonstiges	Gas (inkl. Gasöl)	ca. 4,9 ⁵⁾	6,6 ⁵⁾	2,4 ⁹⁾	vgl. oben Sp. (?)	5,3	5,1 ²⁰⁾
	Koks	—	—	—	—	7,6	9,4
	Schwel- u. Krack- wasser	ca. 2,4 ⁶⁾	2,9	} 8,1 ⁵⁾	4,5 ¹²⁾	3,8	4,4
	Verlust	—	—		?	1,4	1,1
	Asche	—	—		38,6 ¹³⁾	40,0	50,0
Sa.		100,0	100,0	100,0	119,9 ¹⁴⁾	99,8	99,8

Anmerkungen: 1) Wird von der Staatl. Brennschieferind. auf Treib- u. Imprägnieröle verarbeitet.

2) J. Kopwille, l. c. S. 14 u. 15 (Vers. 30).

3) Nach proport. Verteilung der Fraktion 170—300° erhalten.

4) Enthält ca. 75% Mineralsubst. und durchschnittlich etwa 2% unlösl. organ. Substanz.

5) Einschliesslich Verlust, aus der Differenz von 100 erhalten.

6) J. Kopwille. Beitrag zur Untersuchung d. estländ. Schieferöle. 1927. S. 37.

7) A. Puksov. Thermische Zersetzung des Kukersits. Brennschiefer. 1934. 3, S. 32 (russ.).

8) H. W. Klever u. K. Mauch, l. c. S. 8 u. 15 (Vers. 14).

9) Das Litergewicht des Gases wurde gleich 1,2 g angenommen (vgl. S. 45, Anm. 7).

10) A. Puksov. Hochtemperaturzersetzung des Kukersits. Brennschiefer. 1934. 1, S. 36—38 (russ.).

11) Auf Grund des zu 1, 24 errechneten Litergewichtes des Gases erhalten.

12) Nach L. Saglodin, W. Shunko, L. Lasebnik u.

XLVIII.

schiefer mit 50 % organ. Substanz

versuche ³⁷⁾			Sillamäe				Kohlla-Järve		
n. Fischer		Weiderpass	Estl. Ölschieferkonsort. (Tunnel-Ofen)				Staatl. Brennschieferind. (Pintsch-Generatoren)		
Urteergewin.		Aromat. b. 750 ⁰	Benzin- Heizöl- gew.	Benzin- Bitumeng.	Kracken u. Hydrier.	Voll- krack- ung	Rohölge- winnung	Bitumen- blasen	Kracken
m. H ₂ OD.	ge- wöhl.								
21)	22)	23)	26)	28)	29)	30)	31)	34)	36)
37,2	32,7	—	—	—	—	—	23,7 ³²⁾	—	—
—	—	13,0	6,4 ²⁷⁾	6,4	28,3	ca. 12,2	—	—	ca. 7,1
—	—	} 11,1	24,3	2,4	2,4	ca. 2,1	—	4,2	„ 7,1
—	—		—	21,9	—	—	—	—	17,2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37,2	32,7	24,1	30,7	30,7	30,7	14,3	23,7	21,4	ca. 21,3
} 9,1 ⁵⁾	6,0 ⁵⁾	9,6 ²⁴⁾	4,8	} 19,3 ²⁵⁾	} 50,0	9,7	23,4 ²⁵⁾	23,4	} 6,1
	7,2	} 16,3 ²⁵⁾	9,5			16,0	6,1	6,1	
	3,7		3,6			4,0	ca. 2,3 ³³⁾	} 4,6 ³⁵⁾	
—	4,1	1,4	6,0 ²⁵⁾	—	—	—	—		—
50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	44,5	44,5	44,5
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

J. Schamis. Gasifikation des Ölschiefers in Gasgeneratoren. Brennschiefer. 1934. 1, S. 23 (russ.).

¹³⁾ Der Vergasungstemperatur von etwa 1000⁰ C gemäss ist die ganze CO₂ (= 11,4%) abgezogen worden.

¹⁴⁾ Die 100% übersteigende Summe ist durch die Einführung von Luft während des Prozesses erklärlich.

¹⁵⁾ Die nur als Veranschlagung aufzufassende Berechnung ist für ein Verhältnis von Schieferbitumen zu Öl = 1:2 bei Annahme der im Tunnel-Ofen erhältlichen Ausbeuten durchgeführt worden (vgl. Anm. 26 u. 27).

¹⁶⁾ Vgl. vorliegende Arbeit, S. 62.

¹⁷⁾ Der Asphalt enthält ca. 33% Mineral- und ca. 4,5% unlösliche organische Substanz.

¹⁸⁾ E. v. Pezold. Chem.-Ztg. 1928, S. 564.

¹⁹⁾ Auf Grund proport. Verteilung der Fr. 50—200⁰ auf je 10⁰, Multiplikation der erhaltenen Grösse mit 3 und Addition des Produktes zur Ausbeute bis 200⁰ annähernd berechnet.

²⁰⁾ Die Zahl enthält einen Teil des Verlustes, weshalb derselbe entsprechend höher ist.

21) K. Luts, Brennschiefer-Schwelmethoden u. ihr Einfluss auf die Eigenschaften des Urteers. Die Natur. 1924, S. 365 (estn.).

22) K. Luts, l. c. S. 329.

23) N. Weiderpass, l. c. S. 4 u. 6. Die veranschlagende Berechnung ist unter Annahme der im Tunnel-Ofen erhältlichen Ausbeuten (Anm. 26 u. 27) und unter Abzug der bis 230⁰ siedenden Anteile des Ausgangsöles gemacht worden.

24) Die Zahl ist auf Grund des zu 1,25 errechneten spez. Gewichtes des Gases ermittelt worden.

25) Aus der Differenz von 100 erhalten.

26) R. Zeidler, l. c. S. 5, 54, 64 u. 65.

27) Durch proport. Verteilung der Fr. 200—250⁰ des Leichtöls D errechnet.

28) R. Zeidler, l. c. S. 40 sowie Anm. 26 u. 27.

29) R. Zeidler, l. c. S. 184 sowie Anm. 26 u. 27.

30) R. Zeidler, l. c. S. 131 (Vers. 21).

31) K. Luts, l. c. S. 112—117.

32) Einschliesslich 1,6% Benzin aus dem Waschöl.

33) In Ermangelung diesbezügl. Daten wurde hier die Fischerausbeute 4,5% (Luts, S. 113) benutzt, die Betriebsausbeute dürfte um einige Prozent höher sein.

34) K. Luts, l. c. S. 242.

35) Da beim Blasen kein Gas entsteht, so konnte diese Zahl aus der Diff. v. 100 ermittelt werden.

36) Laut Mitteilung der Verwaltung der Staatl. Brennschieferindustrie.

37) Über Vakuum-Destillation des Kukersits vgl. P. Kogerman. On the Chemistry of the Estonian Oil Shale „Kukersite“. Bulletin Nr. 3 d. Ölschiefer-Untersuchungs-Laboratoriums d. Univ. Tartu. 1931. S. 33.

winnung unter Wasserdampfeinleitung mit 37,2% und endlich die übrigen Verfahren mit einem chem. Nutzeffekt von 32,7 bis 14,3%, wobei die fabrikmässig durchgeführten Verarbeitungsweisen, wie zu erwarten war, bedeutend niedrigere Werte liefern als die Laboratoriumsversuche. Im Hinblick auf apparative und andere produktionstechnische Schwierigkeiten (z. B. die Wasserstoffbeschaffung und Temperaturregulierung), besonders aber wegen des überaus hohen Aschengehaltes im Asphalt, dürften die beiden ersterwähnten Verfahren in der Praxis schwer durchführbar und neben dem hier untersuchten Verfahren des Verfassers, nach welchem seinerzeit bereits die Revaler Chemische Fabrik R. Mayer A. G. teilweise gearbeitet hat, vornehmlich von theoretischem Interesse sein.

Mithin kämen als eine Massenproduktion für Strassenbauzwecke zulassende feste bituminöse Produkte nur die Oxybitumina und die

in Gegenwart von Zusatzölen hergestellten Asphalte in Frage. Welches von den beiden Produkten sich in Zukunft als praktischer erweisen wird, ist schwer vorauszusagen, doch wäre zu erwarten, dass dank der beim Asphaltierungsprozess angewandten, besonders günstigen Kombination der direkten, unter Verwertung eines Teiles der Mineralsubstanz erfolgenden Asphaltgewinnung mit einer weitgehenden Benzinerzeugung unter Atmosphärendruck, der Ölschieferasphalt im Vergleich zum Oxybitumen durchaus konkurrenzfähig, wenn nicht gar ihm überlegen, sein dürfte. Somit könnte das oben untersuchte Verfahren der gleichzeitigen Benzin- und Asphalterzeugung in Verbindung mit einer rationellen Rohölgewinnung als durchaus aussichtsreich unter den bisher bekannt gewordenen Verfahren der Ölschieferverwertung bezeichnet werden, dessen weitere Erforschung und technische Prüfung nur zu empfehlen wäre.

Hiermit sei vorliegende Arbeit abgeschlossen. Um übermässigen, an sie nicht zu stellenden Anforderungen im voraus entgegenzutreten, sei hier erklärt, dass sie ihrem Zweck gemäss mehr einen technischen als theoretisch-wissenschaftlichen Charakter tragen sollte. Demzufolge sind beispielsweise die Eigenschaften der erhaltenen Benzine sowie das Kracken einzelner Fraktionen bei verschiedenen Temperaturen und in Gegenwart von Katalysatoren nicht systematisch untersucht worden; die Untersuchung der Asphalte und Bitumina musste zwingender Umstände halber auch auf das Notwendigste beschränkt werden. Die eingehende Behandlung aller dieser Fragen bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, welche im Interesse einer erfolgreichen Entwicklung der Ölschieferindustrie nur zu begrüssen wären, besonders da sowohl die beim Kracken sich bildenden ungesättigten Verbindungen als auch manche andere bei der Umwandlung des estländischen Ölschiefers entstehende Produkte gegebenenfalls eine ausreichende Rohstoffbasis zur Gewinnung verschiedener wertvoller Chemikalien abgeben könnten.

ESTICA

A-7527