

# Zeitschrift für angewandte Chemie

36. Jahrgang S. 141—148

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil Seite VII.

10. März 1923, Nr. 20

## Über Braunkohlenteere, ihre Aufarbeitung und Inhaltstoffe<sup>1)</sup>.

Arbeiten aus dem Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- u. Mineralölforschung an der Tecun. Hochschule Berlin.

### I. Die Aufarbeitung des Braunkohlen-Generatorentes.

Von FRITZ FRANK.

(Eingeg. 14./I. 1923.)

Diejenigen Teere, die bei der Verschmelzung der Braunkohlen gewonnen werden, sind vielfach Gegenstand wissenschaftlicher Bearbeitung gewesen. Die Geschichte dieses wissenschaftlich technischen Problems ist gerade jetzt wieder meisterhaft von W. Scheithauer und E. Graefe in dem klassischen Werk „Die Schmelzenteere, ihre Gewinnung und ihre Verarbeitung“ behandelt. Trotz der vielfachen Bearbeitung sind aber doch immer nur die leichter zugänglichen Gruppen<sup>2)</sup> näher zu kennzeichnen gewesen, ganz besonders fehlen noch systematische Aufklärungen über die Inhaltstoffe der neutralen flüssigen Anteile, während die kristallinischen Anteile der Gruppe nach als Paraffine nachgewiesen sind.<sup>3)</sup> Die Bearbeitung der Inhaltstoffe der Schmelzenteere werden wir später versuchen, nachdem die Methoden für die Trennung der Körperfassen weiter gediehen sind, die wir zunächst für die Generatorenteere (Urteere) festlegen wollen. Es muß heute als ziemlich ausgeschlossen betrachtet werden, daß man dieses Gewirr von chemischen Individuen durch die bisher gebräuchlichen Hilfsmittel wird auflösen können. Es erschien mir daher als zweckdienlich, die Fachgenossen, die sich der reinen Chemie hinzugeben in der angenehmen Lage sind, auf eine durchaus systematische Bearbeitung hinzuweisen, um ohne brutale Eingriffe zunächst den Körperfassen und dann den Individuen in der Form nahe zu kommen, in der sie sich im Teer befinden. Wir müssen daher auf unseren Wegen auch manchem der schon beschriebenen Körper wieder begegnen und wir werden daher, wie es ja auch gelegentlich der Hamburger Versammlung geschehen ist, dem Vorwurf nicht entgehen können, Bekanntes neu entdeckt zu haben. Meine Mitarbeiter und ich machen durchaus keinen Anspruch darauf, nur Neuheiten aus dem viel umforschten Braunkohlenteer herauholen zu wollen, sondern nur darauf, möglichst jedes Individuum oder doch jede Körperfasse, die uns in diesem Stoff begegnet, möglichst eindeutig zu kennzeichnen. Wir sind uns der Langwierigkeit unserer Aufgabe bewußt. Wir werden zunächst über allgemeine einfache Eingriffsversuche zu berichten haben.

Allen diesen Versuchen rein chemischer Art hatte aber das technische Problem nach einer möglichst indifferenten Vorbereitung und noch mehr der eindeutigen Gewinnung des Rohteers vorauszugehen. Was die Gewinnung der Rohteere angeht, so waren zur Zeit des Beginnes unserer Arbeit die Wege noch nicht befriedigend geklärt. Hier Schmelzenteer, hier Drehofenteer, „Urteer“ und hier Kohlen-Vergaserenteer, „Generatorenteer“, war die Lösung. Nur der Schmelzenteer ist seiner Gewinnung und daher seiner Art nach ziemlich eindeutig. Er ist in der Hauptsache nur von der Herkunft der Kohle in seiner Zusammensetzung abhängig. Da er bei verhältnismäßig recht niedrigen Temperaturen gewonnen wird, so hätte er eigentlich den Namen „Urteer“ d. h. ursprünglicher oder zuerst entstehender Teer verdient. Dieser Teer verliert aber an Ursprünglichkeit, weil er nicht durch Verdampfungsgase aus der Kohle bei der Koksbildung unter Überwindung nur kleinerer Teildrucke<sup>4)</sup> abgetrennt wird, sondern bei seiner Verdampfung den vollen Luftdruck überwinden muß. Er wird daher trotz aller scheinbaren Schonung an der Entstehungsstelle oder jedenfalls gleich danach an sekundärer Stelle zur restlosen Verdampfung unter Überwindung des ganzen Luftdruckes der eventuell vorhandenen kleinen Überdrücke aus der Kondensationsanlage gezwungen. Eine erste Verkrackung des Rohteers geht also bereits im Schmelzofen vor sich.

Das Produkt, welches Hofmann, Franz Fischer und seine Mitarbeiter mit Urteer<sup>5)</sup> aus Braunkohle bezeichnet haben, ist bisher kaum

<sup>1)</sup> Die in den folgenden Mitteilungen I u. II wiedergegebenen Untersuchungen sind bereits seit dem Sommer 1921 abgeschlossen. Über ihre Ergebnisse ist bereits mehrfach (Sitzungen der Forschungsgesellschaft) Mitteilung gemacht worden.

<sup>2)</sup> Heusler, Ber. 25, 1665 [1892]; 28, 488 [1895]. Angew. Chem., Ber. d. deutsch. chem. Ges. 54, S. 2565.

<sup>3)</sup> Kraft, Ber. 21, 2256 [1888]; 29, 1323 [1896].

<sup>4)</sup> Hausbrand, „Der Apparatebau“, 18 [1921]; „Petroleum“ 18, 48 [1922].

<sup>5)</sup> In der Brennstoffchemie 8, 324 [1922] sucht Herr Frey sich wieder mit der Berechtigung der Urteer-Nomenklatur und meiner Anschauung zur

wirtschaftlich zugänglich. Die Drehöfen, in denen diese Teere erzeugt werden sollen, sind noch technisch in der Ausbildung begriffen. Es ist zu hoffen, daß die vielen erfahrenen Wissenschaftler und Techniker das von ihnen aufgenommene Problem der Herstellung dieser Teere lösen werden.

Ich hoffe, in Gemeinschaft mit Ruhemann und Zeller in Kürze über einen Teer berichten zu können, von dem wir annehmen, daß er der zuerst entstandene ist<sup>6)a)</sup>.

Die dritte Klasse der Teere war die der Braunkohlenvergaser-Generatorenteere. Sie bietet und bot die meiste Aussicht auf große eingewinnbare Mengen. Schon heute ist die in Deutschland auf diesem Wege gewonnene und verarbeitete Generatorenteermenge der aus dem Schmelzofen stammenden fast ebenbürtig. Diese Teere sind relativ schonend gewonnen, weil die in großer Menge abstreichen den Generatoranteile sie aus der Kohle frei machen und unter Überwindung kleinerer Teildrucke zur Vernebelung und Verdampfung bringen. Sie enthalten daher neben dem, schon bei niedriger Temperatur entstehenden Paraffin, noch viscose, schmierölkärtige Öle, mehr oder weniger harzhaltige oder harzartige Phenole, aber auch bereits aus weiterer Zersetzung leichte Öle in nicht zu vernachlässigender Menge. Diese letzteren werden aber sehr energisch von den höher siedenden Anteilen und ganz besonders von den Gruppen mit Phenolcharakter bei der Weiterverarbeitung festgehalten. Teere wie sie bei der Vergasung von Braunkohle im Generator gewonnen werden, sind den nachfolgenden Arbeiten zugrunde gelegt.

Die erste Aufgabe war es, die Verarbeitung dieser Teere zu technisch hochwertigeren Trennstücken, so wie sie im normalen Betriebe entstehen, mit möglichst schonenden Hilfsmitteln durchzuführen. Versucht wurde die Erreichung dieses Ziels sowohl durch Lösungsmittel wie Benzin, leichte Teeroles und Gasöle, wie durch Alkohole, ganz besonders aber durch das nächstliegende technische Hilfsmittel „die Destillation“. Was die Anwendung von Lösungsmitteln angeht, so ist zu sagen, daß sich nur wenige Rohteere bisher technisch und wirtschaftlich günstig mit diesen Hilfsmitteln aufarbeiten ließen. Das Wasser und die mechanischen Verunreinigungen und daneben asphaltartige Stoffe wirken störend. Sind die Teere besonders sorgfältig und rein gewonnen, so lassen sich recht befriedigende Ergebnisse ohne Vordestillation schon heute erzielen. Dieselben haben in einzelnen Fällen schon jetzt wirtschaftliche Bedeutung für solche Gegenden, in denen eine eingehendere Verarbeitung ebenso wie der Abtransport zu anderen Verarbeitungsstellen Schwierigkeiten bereitet. Die auf die einfache Weise aufbereiteten Teilstücke dienen dann in günstiger Weise für motorische Heiz- und Imprägnierungszwecke.

Was die Anwendung von Destillationsverfahren angeht, so zeigte es sich, daß die Rohteere so, wie sie anfallen, dem gewöhnlichen Destillationsverfahren nicht unterworfen werden können, weil das Wasser, welches sich in den Teeren befindet, hartnäckig zurückgehalten wird und so eine schnelle Abwicklung des Destillationsvorganges verhindert. Wie die Erfahrung gelehrt hat, ist es von großer Wichtigkeit, die Teere nur eine möglichst kurze Zeit hindurch stärkeren Erwärmungen auszusetzen, weil sonst Zersetzungsvorgänge unvermeidlich sind. Diese Zersetzungsvorgänge verlaufen aber nicht einheitlich wegen der verschiedenen Zeiten und Temperaturen, die zur Wirkung kommen können. Es mußte daher zu allererst ein Weg gefunden werden, um den Wasserinhalt aus den rohen Teeren zu beseitigen. Zu diesem Zweck wurde der erste Teil der Arbeit in Gemeinschaft mit Ed. Marckwald, Em. Rosenthal und R. Avenarius durchgeführt.

Sache zu beschäftigen. Ohne an der Bezeichnung als solcher etwas aussetzen zu wollen, muß ich meinen Standpunkt aufrecht erhalten, daß ein Teer, der so beachtliche Mengen Benzine enthält wie der von Hofmann als Urteer bezeichnete, schon sehr sekundäre (Crack-)Vorgänge durchwandert haben muß. Benzine als solches ist nur in sehr wenigen Kohlen (Steinkohlen) enthalten.

Wenn Herr Geh. Rat Fr. Fischer in den Ber. 55, S. 505 die Bezeichnung Urteer weiter zu befestigen sucht, so trifft auf seine Angaben das gleiche zu, wie zu den Angaben des Herrn Dr. Frey. Der Name als Bezeichnung für die Teerart ist vielfach gern aufgenommen, obwohl Teere von der Art, wie sie Fischer als Urteere in d. Ztschr. 32, 337 beschreibt, in der Technik sehr selten sind. Dieser Name sollte nach den Erfahrungen aber nicht für die wirklich primäre Entstehung des Teers aus Teerbildnern ausgelegt werden.

Ob man einen Teer im übrigen als vom (Kohlen-)Vergaser oder Generator gewonnenen bezeichnen will, ist ziemlich gleich. Beide Ausdrücke dienen in entsprechender Zusammenstellung zur Bezeichnung verschiedenartiger Dinge im Maschinen- und Apparatebau. Ich glaube hiermit diese wenig fruchtbare Diskussion beenden zu dürfen.

<sup>6)a)</sup> Vgl. auch Ztschr. f. angew. Chem., 35, 725 [1922].

Als wichtigstes Arbeitsergebnis ist festgestellt, daß das Wasser sich mit dem Teer in Emulsion befindet. Der Emulsionsträger ist der Flugstaub, der in Form von Kohlestaub und Ascheteilchen vorliegt. Nachdem wir zu dieser Erkenntnis gelangt waren, waren die Wege zur Aufarbeitung gegeben. Es galt nun, die mechanischen Verunreinigungen zu beseitigen. Sobald dies erreicht war, war die Trennung von Teer und Wasser durchgeführt. Zur Ausführung der Aufgabe wurden diejenigen Hilfsmittel angewandt, die die Technik bot; nämlich Filtrationsvorgänge verschiedener Art und Zusatz von Stoffen, die die Emulsion stören sollten (Rosenthal und Avenarius). In Gemeinschaft mit Ed. Marckwald wurde ein dritter Arbeitsweg eingeschlagen, der die neueren Erfahrungen der Sedimentier- und Schälzentrifugen für die Teerreinigung anzuwenden recht erfolgreich anstrebe. (Nicht unerwähnt darf es bleiben, daß auch noch chemisch wirkende Vorreinigungen angewendet wurden. Von diesen erwies sich als besonders günstig die Wäsche mit wässrigen Lösungen saurer Salze nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, D.R.P. 334658. Diese Arbeitsweise bewirkt bei den von uns behandelten zum Teil recht ungünstigen Teeren die Bildung bisher nicht verwendbarer Abfallstoffe. Es steht diese Vorreinigung aber zur Zeit nicht mit zur Behandlung, weil zunächst auch jede mögliche chemische Änderung der an sich unbekannten Ausgangsstoffe vermieden werden sollte).

Als Arbeitswege wurden gewählt:

a) Filtration.

1. Gewöhnliche Filtration.
2. Filtern über Nutschen nach einem luftverdünnten Raum hin.
3. Pressen durch eine Filterpresse.
4. Pressen durch ein für den Zweck besonders konstruiertes Filter (Bauart Frank).

b) Sedimentieren

1. durch Wärme.
2. Behandeln mit scharfkantigen, porösen Körpern.

c) Zentrifugieren.

1. Sedimentierzentrifuge.
2. Schälzentrifuge.

Als günstigste und fast generell anwendbare hat sich von allen versuchten Arbeitsweisen das Filtern nach a4 erwiesen. Als technisch beachtlicher muß das Zentrifugieren nach c2 bezeichnet werden. Leider war es nicht möglich, bis heute wegen der Schwierigkeit der Beschaffung einer großen Zentrifuge über das so vielversprechende Ergebnis des Versuches hinwegzukommen. Es ist deshalb zur Zeit eine neue Konstruktion einer Schälzentrifuge auf den Versuchsstand gebracht. Der Rohteer muß für beide Arbeitsweisen gut vorgewärmt und auch nach der Abtrennung der mechanischen Verunreinigungen noch einige Zeit warm gehalten werden, um die weitgehende mechanische Trennung vom Wasser durchzuführen.

Einige Teere, die stark überhitzt gewesen sind, ließen sich auch durch die Verfahren a4 und c2 nicht reinigen, weil die Teerinhaltstoffe schon zum Teil in asphaltartige Gebilde umgewandelt waren, die nun jede normale Verarbeitung nach mechanischen Verfahren unmöglich machten.

Eine Methode mag erwähnt werden, die aus etwas abseits liegenden Gründen hier wiederholt wurde. Dieselbe schließt sich an die Veröffentlichungen von Schulz und Kabelač<sup>9)</sup> an. Von diesen war die Beobachtung gemacht worden, daß die Phenolkörper und Säuren durch Luft zum Teil in indifferente harzartige Körper umgewandelt werden. Diese Veränderungen waren durch Versuche von Jac. Meyer, über die in den Jahrbüchern der Mineralöl-Versorg.-Ges., Berlin, Mitteilungen enthalten sind, unabhängig von den genannten Autoren für einzelne Teere und Teeröle aufgefunden. Sie sind aber dann, nachdem diese Veröffentlichung uns durch das Zentralblatt bekannt wurde, zunächst nicht verfolgt, obwohl es sich um eine interessante Betrachtung handelt und obwohl die Ergebnisse unserer Versuche nicht in allen Teilen mit denen der genannten Forscher übereinstimmten. Bei den im vorliegenden Falle zur Verfügung stehenden Rohterren war es z. B. nicht gut möglich, dieselben nach dem eben genannten Verfahren, ohne sehr weitgeheide Zersetzung, durch Lufoxidation in harzige und ölige Anteile zu zerlegen. Es vermehrte sich wider Erwarten der Gehalt an laugelöslichen Stoffen in den destillierbaren Anteilen, neben den Pechen, deren Menge in ganz unwirtschaftlichem Maße angestiegen war. Hier würden also die labilen, leicht oxydierbaren Stoffe besonders zu suchen sein. Arbeiten über den Charakter dieser empfindlichen Kohlenwasserstoffgruppen, die von Ruhemann gerade in der allerletzten Zeit ausgeführt sind, scheinen etwas Licht in dieses Gebiet zu bringen. Entsprechend dem Phenolgehalt war das spezifische Gewicht dann auch

höher als sonst. Wir hatten hier jedoch zunächst keine weiteren Aufklärungen vorgenommen und berichten im nachfolgenden nur ganz kurz über einige grobe Veränderungen.

Nachdem die Vorreinigung der Teere, ohne daß dieselben in ihren Inhaltstoffen verändert zu werden brauchten, durchgeführt war, konnte ohne Schwierigkeit und ohne lange Erwärmung die Zerlegung durch Destillation bewirkt werden. Gearbeitet wurde in einer technisch leicht erreichbaren Luftverdünnung (etwa 40 mm Hg.-Druck)<sup>7)</sup>.

<sup>7)</sup> Soll der Teer nur auf seine der heutigen Erkenntnis entsprechende günstigste Verarbeitungsmöglichkeit untersucht werden, so wird eine einfache Arbeitsweise eingeschaltet, die in Gemeinschaft mit Marckwald, Franken-stein, Meyerheim, in den weiteren Einzelheiten besonders mit Baumbach (Frl. E. Schulz hat uns bei den Nebenarbeiten vielfach unterstützt) durchgebildet worden ist. Da es vielleicht interessiert, diese Arbeitsweise zum Vergleich im Fabrikbetriebe anzuwenden, sei kurz über dieselbe berichtet.

#### I. Aufarbeitung durch Destillation.

1. Der Rohteer wird auf Wasser, benzolunlösliche Teile, Asche, Benzunlösliches (event. Vis. 50°), Flammpunkt, Kok nach Muck, sowie spez. Gew. und Stockpunkt geprüft.

2. Wasser- und aschefreier oder -armier oder durch Filtration oder Zentrifugieren vorgereinigter Teer wird mit Luftverdünnung bei guter Kühlung schnellmöglichst destilliert, bis bei etwa 40—20 mm Restdruck die Temperatur in dem Teer gemessen, 360° beträgt. Falls schon vorher rote Dämpfe oder rote Harze auftreten, wird die Destillation abgebrochen. Das erhaltene Destillat wird in üblicher Weise auf die bekannten erforderlichen Konstanten und den Paraffingehalt untersucht. Der Blasenrückstand ist gewöhnlich ein springhartes, blankes, kokarmes Pech, welches seiner Verwendung nach geprüft wird. (Benzunlösliches, Asche, Kok nach Muck und Erweichungspunkt nach Kraemer, Samow.)

3. Da die Verwendung zur Herstellung von Elektroden-Kok, Ölen und Paraffin heute die größte Bedeutung hat, wird das Pech, wenn es nicht mehr wie 0,82 Asche enthält, in einer gußeisernen Crackblase bis auf Kok abgetrieben. (Weite Steigrohre, gute Kühlung, Gase messen und untersuchen oder doch zur Kontrolle des Verlaufes der Verkokung verbrennen.) Man prüft den erhaltenen Kok auf Asche und Rückukt an vergasbarer Substanz nach Muck. Die erhaltenen Öle sind meist dünnflüssig und das Paraffin großschuppig kristallisiert. Sie werden in üblicher Weise geprüft, wobei es interessant ist, zu sehen, wie durch den richtig geführten Crackprozeß die sauren Öle zurückgehen. Bei hohem Stickstoffgehalt werden bei dem Crackprozeß weniger Basen wie Ammoniakwasser (Wasser aus der Phenolspaltung) erhalten. Dieser Vorgang, der bei den verschiedenen Teerarten nicht gleichartig verläuft, wird mit Baumbach noch weiter bearbeitet.

4. Die Destillate von 2 u. 3 werden vereinigt und sorgfältig, nach Feststellung der Konstanten des Mischproduktes, entparaffiniert. Das von Paraffin befreite Öl wird durch Abblasen mit überhitztem Dampf bis 210 oder 220° C „im Öl gemessen“, in leichtere und schmierfähige oder anders gearbeitete Öle zerlegt. Die Trennstücke werden roh und entphenolt nach dem Zweck der Verwendbarkeit untersucht, und eventuell durch Mischung eingestellt. Gute Teere sind in den so gewonnenen Trennstücken nicht harzig und klebend und trocknen in dünner Schicht, auf der Glasplatte, der Luft ausgesetzt ebenso wenig wie reine Erdöle. Die anfänglich in den rohen Trennstücken meist hohe Viscosität  $E_{50}^0$  wird nach Herausnahme der Phenolkörper geringer und stellt sich in ein richtiges Verhältnis zu den übrigen Eigenschaften der Öle.

#### II. Aufarbeitung ohne Destillation.

Andere Verarbeitungsweisen, die darauf ausgehen, die Rohterre am Anfallsort in einfacher Weise auf Treiböle oder weitergehend zu verarbeiten (vgl. oben), gehen dahin:

1. den Teeren Schwerbenzin, Robpetroleum oder Gasöle zuzusetzen. Man scheidet so die asphaltigen Teile und die leicht oxydablen Phenole aus und gewinnt zwar hochstockende, aber meist ohne Schwierigkeit im Dieselmotor brauchbare Stoffe einerseits und andererseits harzige Pecher, die z. B. durch den angepaßten Ölgasprozeß oder eine weniger weitgehende Crackung relativ hochwertig zugute gebracht werden können. Im ungünstigen Fall sind es Heizöle. Die verlockende Arbeit, in diese Trennung etwas wissenschaftlich hineinzuleuchten, hatten wir begonnen, haben sie dann aber zunächst wieder zurückgestellt, nachdem wir von den wertvollen Versuchen an anderer Stelle persönlich Mitteilung erhielten. Jedenfalls ist diese Trennmethode für einzelne Teere aussichtsvoll und zwar besonders für die überheizten oder durch die Beschaffenheit der Kohle stark harzhaltigen.

2) Für reiner anfallende Teere ist die industrielle Verarbeitung nach dem Verfahren der Riebeckschen Montanwerke D. P. 232657 u. 302398 besonders günstig. Meist wird jedoch eine vorherige Destillation eingeschaltet werden müssen. Die Destillate werden dann nach dem genannten Verfahren mit Spiritus zerlegt in sauerstofffreie, in Spiritus unlösliche und z. T. sauerstoffhaltige, darin lösliche Anteile. Die genannten Patentträger hatten die Liebenswürdigkeit, uns solche Zerlegungen durchzuführen. Die Bearbeitung der Trennstücke hat uns besonders bei den spritlöslichen Anteilen zu sehr befriedigenden Ergebnissen geführt. Über diese Arbeiten wird bei späterer Gelegenheit berichtet werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß wir diese Arbeiten weitgehend in Angriff nahmen. Sie verlaufen bei den Generatoreeren (Urteeren) etwas anders, als bei den Schmelzteren. Eine grundlegende Bedeutung für die Verarbeitung der Rohterre wird nach diesem Verfahren zu erwarten sein, wenn es gelingt, die Teere reiner zu gewinnen oder auf mechanisch einfacher Weise von Staub und Wasser zu trennen.

<sup>9)</sup> Schulz und Kabelač, Zentr.-Bl. 1919, II, 26 (Origin.: Mitteilungen des Industr.-Förder-Institutes der Handels- und Gewerbeammer, Prag 1917).

Die Destillatöle wurden hier in bestimmten Abschnitten gesondert aufgefangen und es ist auf verschiedene Weise versucht, dieselbe näher kennenzulernen. Unter anderem wurde nach dem Edeleanu-Verfahren<sup>2a)</sup> mit flüssiger, schwefliger Säure gearbeitet<sup>2b)</sup>. Es hat sich aber leider ergeben, das die angestrebte Zersetzung in dem gewünschten Maße bei diesen Kleinversuchen noch nicht durchführbar war, weil noch immer ein Gewirr von an sich unbekannten Körpergruppen vorliegt, obwohl die Phenolkörper und Basen, deren Anwesenheit als störend erkannt war, vorher entfernt waren. Ein weiterer Grund für die Nichtweiterverfolgung war die Beobachtung, daß während des Arbeitsganges selbst harzige Ausscheidungen aufgetreten waren und Anlagerungen von schwefliger Säure beobachtet wurden. Es ist deshalb bei den vorliegenden Arbeiten zunächst versucht worden, die durch Destillation aus dem Teer abgeteilten Trennstücke näher chemisch zu charakterisieren, nachdem dieselben in die vier Gruppen:

- A) in verdünnter Säure lösliches (Basen),
- B) in wässriger Sodalösung lösliches (Carbonsäuren),
- C) in wässriger Lauge lösliches (Phenole und Säuren),
- D) in Säure und Alkali unlösliches (Kohlenwasserstoffe, schwefel- und sauerstoffhaltige Körper, die „Neutralöle“)

zerlegt waren.

Die zunächst rein wissenschaftlich auszubauende Arbeit wurde an diesem Punkt von Prof. Ruhemann mit E. Rosenthal und R. Avenarius zu Gruppe B, C und D übernommen.

#### Experimenteller Teil.

Fritz Frank, Emil Rosenthal, R. Avenarius, Ed. Marckwald.

Für die Untersuchungen standen folgende Teere zur Verfügung:

1. Teere, in dem Helligenerator (Versuchsanlage „Webau“ des wissenschaftlichen Beirates der Mineralöl-Versorgungs-Gesellschaft<sup>3</sup>) aus mitteldeutscher Rohkohle gewonnen, im folgenden „Teer Ia und b“ genannt.

2. Eine Reihe von Teeren aus Drehrost-Generator-Anlagen mit Einhangretorte, Bauart Brennstoff-Vergasungs-Aktiengesellschaft Berlin. (Niederlausitzer Rohkohle), im folgenden „Teer IIa, b und c“ genannt.

3. Teer aus der Drehrost-Generator-Anlage mit Retorteneinbauten Bauart Brennstoff-Vergasungs-Aktiengesellschaft Berlin. Anlage Schött & Gen. Jena<sup>10</sup>). (Mitteldeutsche Briketts), im folgenden „Teer III“ genannt.

#### III. Destillation ohne jede Vorbereitung mit teilweiser Zersetzung.

Endlich sei auch noch das technisch durchgehends anwendbare Destillationsverfahren erwähnt, bei welchem der beliebig wasserhaltige Rohteer vorgewärmt in dem nebenstehend skizzierten Apparat Fig. 1 überhitztem, trockenem Wasser-

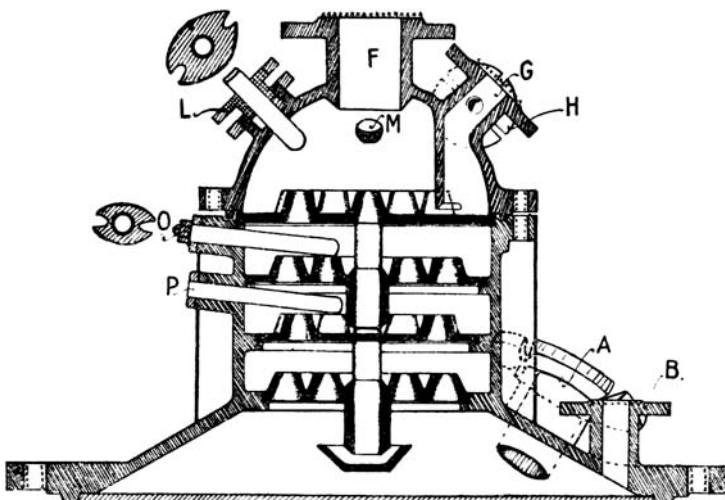


Fig. 1.

dampf entgegengeleitet wird. Diese Destillationsweise ist den Entwässerungs- und Entleichtölungskolonnen der Steinkohlenteerindustrie entnommen. Die bei uns für den Kleinversuch eingebaute Kolonne ist in Gemeinschaft mit Herrn Ing. Zwicker, Görlitz, konstruiert und in der Görlitzer Maschinenfabrik gegossen worden.

<sup>2a)</sup> D. R. P. 305861.

<sup>2b)</sup> Die Durchführung dieser Arbeiten, zu denen uns die Apparaturen fehlten, wurde ermöglicht von der Allg. Ges. für chem. Industrie m. b. H., Berlin, und es wird gern die Gelegenheit benutzt, um Herrn Dr. Heß und Dr. Lazar für das uns hierbei bewiesene Entgegenkommen und die Hilfe den verbindlichsten Dank auszusprechen.

<sup>3</sup>) Hilliger und Wurm, Forsch. Arbeiten V. d. I. 1921 Heft 243 Unters. zur Frage der Braunkohlenvergasung bei der Gewinnung von Urteer.

<sup>10)</sup> Der Teer ist uns von der genannten Firma in liebenswürdigem Entgegenkommen überlassen worden, und es ist eine angenehme Pflicht, derselben hier den verbindlichsten Dank auszusprechen.

4. Teer, in einer Pintsch-Generator-Anlage gewonnen, aus einer wasserarmen, aber schwefelhaltigen Kohle, im folgenden „Teer IV“ genannt.

5. Eine große Reihe anderer, betriebsmäßig gewonnener Teere.

#### A. Arbeiten mit den ursprünglichen Teeren.

##### I. Entfernung der mechanischen Verunreinigungen.

###### a) Filtrationen.

###### 1. Gewöhnliche Filtration.

Zu diesem Zweck wurde ein zylindrisches, unten konisches Gefäß mit heizbarem Wassermantel benutzt, das nach unten durch ein Drahtgeflecht mit Tuchüberspannung von 78,5 qcm Fläche abgeschlossen war. Auf dieses Drahtnetz wurde verschiedenes scharfkantiges Filtermaterial geschichtet. Der Teer lief zuerst schnell, jedoch unrein durch; er wurde deshalb so lange wieder oben zurückgegeben, bis er langsam und anscheinend rein ablief. Die Entwässerung der so behandelten Teere wurde dann im Scheidetrichter bei etwa 80° vorgenommen. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte durch

###### 1. Versuche mit Teer III.

Filtergut	Schicht-höhe cm	Durchsatz kg p. Stunde u. qm Fil- terfläche	Wasser- gehalt %	Benzol- lös.	Asche %	Tem- peratur
Ursprünglicher Teer	—	—	11,7	2,28	0,68	
Zerkleinerte Chamottesteine, Korngröße bis 0,7 cm Durchm.	8—10	4,0	unter 1,0	0,17	—	80°
Zerkleinerte gebrannte Chamottekapseln, Korngröße — 0,7 cm Durchm.	3	4,0	0,75	0,28	—	80°
Zerkleinerte gebrannte Chamottekapseln, Korngröße — 0,7 cm Durchm.	6	4,0	unter 0,5	0,26	—	80°
Zerkleinerte geglühte Chamottekapseln, Korngröße — 0,7 cm Durchm.	4	2,7	unter 0,5	0,14	—	80°
Sägespäne	3	0,7	unter 0,1	0,22	—	80°

###### 2. Versuche mit Teeren IIa, b und c.

Ursprünglicher Teer IIa	—	—	23,9	1,38	—	
Ursprünglicher Teer IIb	—	—	13,5	1,16	0,26	
Ursprünglicher Teer IIc	—	—	22	1,32	0,33	
Teer IIa						
Zerkleinerte gebrannte Chamottekapseln, Korngröße — 7 cm Durchm.	6	8,1	12,5	0,8	—	90°
Zerkleinerte gebrannte Chamottekapseln, Korngröße — 0,7 cm Durchm.	12	8,0	5,5	0,73	—	90°
Teer IIb						
Zerkleinerte gebrannte Chamottekapseln, Korngröße — 0,7 cm Durchm.	10	8,0	—	1,41	—	80°
Zerkleinerte gebrannte Chamottekapseln, Korngröße — 0,7 cm Durchm.	6	5,4	—	2,00	0,11	80°
Zerkleinerte Chamottesteine, Korngröße — 0,7 cm Durchm.	10	6,4	—	2,36	0,17	80°
Teer IIc						
Zerkleinerte Chamottesteine, Korngröße — 0,7 cm Durchm.	9	8,0	—	1,64	—	80°

Destillation mit Xylo<sup>11)</sup>). Vergleichswerte für die mechanischen Verunreinigungen wurden durch Bestimmungen der in Xylo unlöslichen Anteile gewonnen, ähnlich dem in der Praxis üblichen Verfahren<sup>12)</sup>.

2–3 g Teer wurden mit 50 g Benzol (Xylo) 20 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht, warm durch ein bei 105° getrocknetes Filter gegeben und bis zum Verschwinden jeder Färbung mit heißem Benzol ausgewaschen. Hierauf wurde wieder bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Während im ersten Versuch die gewünschte Reinheit des Teeres erzielt wurde, entsprachen die im 2. Versuch erhaltenen Teere in keiner Weise den Erwartungen. Die Emulsionen trennten sich nicht. Diese Teere gehören zu der Gruppe der bei der Entstehung überhitzen. Hieraus erklärt sich ihr abweichendes Verhalten sowohl bei diesen, wie auch bei allen folgenden Reinigungsversuchen.

## 2. Filtration nach einem luftverdünnten Raum hin.

Die Teere wurden zu diesem Zweck auf einer Nutsche, die von außen durch ein Wasserbad auf 60–70° gehalten werden konnte, durch Leinen filtriert (Druck im Auffanggefäß 30 mm); hierzu eigneten sich jedoch nur bereits verhältnismäßig reine Teere. Die Anwendung einer kontinuierlich arbeitenden Saugtrommel, Bauart Meguin, Wolff, Aschersleben und ähnliche halten bisher gleichfalls keine befriedigenden Ergebnisse, weil die Trommelbezüge keine stärkere Rückstandsschicht ansetzen konnten und die Erwärmung nicht gleichmäßig genug war.

### Versuche auf der Nutsche mit Teer I.

Filtergut	Schicht-höhe cm	Druck im Auffang-gefäß	Durchsatz kg pro Std u. qm Filterfläche	Benzol unlösliches %	Asche %
Ursprünglicher Teer I	—	—	—	0,29	0,10
Tuch	—	—	4,2	0,05	0,01
Tuch und feingemahlener Quarzsand	1	30 mm	1,8	0,02	0,01
Tuch und feingemahlenes Porzellan	1	30 mm	1,8	0,05	0,01

### Filtration nach Behandlung mit Fullererde.

Die Teere wurden 2 Stunden lang mit 10% Fullererde bei 80° unter beständigem Umrühren digeriert und hiernach auf der Nutsche abgesaugt. Der Durchsatz war hier ähnlich wie bei den unbehandelten Teeren.

Bezeichnung des Teeres	Benzol unlösliches %	Asche %
Teer I	0,03	0,01
Teer IIb	1,55	0,16

### Versuche mit Pukallfilter.

Bezeichnung des Teeres	Druck im Auffanggefäß mm	Durchsatz kg pro Stunde u. qm Filterfläche	Benzol unlösliches %	Asche %
Teer III	15–30	4,2	0,029	0,01
Teer IIb	60	5,2	0,90	0,01

Die bei diesen Versuchen erzielten Reinheitsgrade sind sehr gut, jedoch sind die dabei erreichten Durchsätze im Vergleich zur aufgewendeten Mühe zu niedrig.

### 3. Pressen durch eine Filterpresse.

Zu diesen Versuchen stand eine Filterpresse, Bauart Schütz, Wurzen, zur Verfügung. Als Filtertücher dienten solche aus stärkstem

Bezeichnung des Teeres	Druck	Durchsatz kg pro Stunde u. qm Filterfläche	Wassergehalt	Benzol unlösliches %
Ursprünglicher Teer I b	—	—	13,2	3,81
Gereinigter Teer I b	bis zu 24 Atm.	0,9	unter 1	0,56
Gereinigter Teer II a	bis zu 24 Atm.	0,9	—	0,83

<sup>11)</sup> Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette. 5. Auflage, S. 104.

<sup>12)</sup> Graefe, Laboratoriumsbuch f. d. Braunkohlenteerindustrie, S. 28. Kraemer-Spilker, Muspratt. Bd. 8, 4. Aufl., S. 3. Spilker: Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle (Verl. Knapp, Halle a. S.).

Halbleinen. Diese verstopften sich jedoch schnell, so daß der Druck gegen Ende des Versuches immer mehr erhöht werden mußte. Häufig mußten Versuche abgebrochen werden, weil das Filtertuch riß.

Der Aufwand an Kraft steht hier in keinem Verhältnis zu den erzielten Resultaten.

### 4. Pressen durch die Presse Bauart Frank.

Das eigentliche Filter (Fig. 2) besteht aus einer Schicht Sägespäne, die zwischen 2 mit Schlitzlöchern versehenen Metallplatten mit aufgelegtem Filz scharf gepreßt ist. Dieses Filter ist öldicht in ein heizbares Montejus eingemontiert. Der zu reinigende Teer wird in einem zweiten,

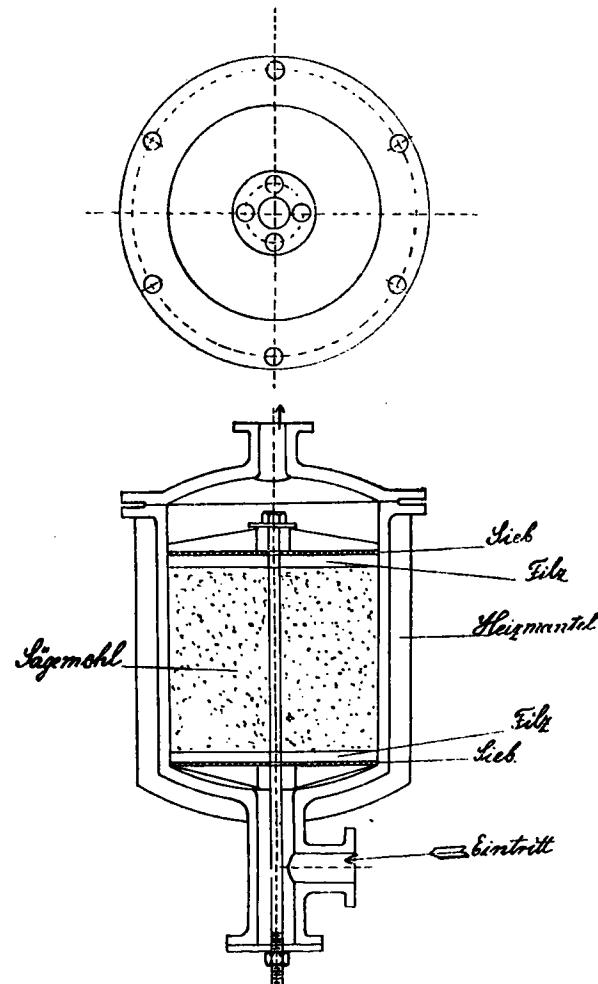


Fig. 2.

entsprechend größeren und gleichfalls heizbaren Druckgefäß vorwärmt. Dieses letztere Gefäß kann aus einem Vorratgefäß nach Erfordernis ohne Arbeitsunterbrechung Nachfüllung erhalten. Alle diese Gefäße sind unter Einbau der erforderlichen Umschaltungen miteinander verbunden. Preßluft, sowie frischer Teer werden in gleicher Richtung zugeführt.

Das Montejus nebst Einbau wird ebenso wie der Rohteer auf etwa 75–80° C erwärmt. Sobald die Temperatur erreicht und der Teer genügend dünnflüssig ist, wird sachgemäß Druckluft auf das zwischen geschaltete Teermontejus gegeben.

Bezeichnung des Teeres	Schichthöhe der Sägespäne	Druck	Durchsatz kg pro Stunde u. qm Filterfläche	Benzol unlösliches %	Asche %
Teer III	3 cm	0,1 Atm.	390	0,09	0,03

Die mit dieser Presse erzielten Resultate übertreffen bei einigermaßen normalen Teeren in bezug auf den Durchsatz und der dabei erhaltenen Reinheit alle andern Methoden. Das Preßfilter ist jedoch in der hier dargestellten Ausführung für stark harzhaltige Teere nicht anwendbar.

### b) Sedimentieren.

#### 1. Durch Wärme allein in relativ kurzen Zeiten.

Hierzu wurde Teer III bei 60–70° in dem bereits oben geschilderten Zylindergefäß sich selbst überlassen. Die aus verschiedenen Tiefen entnommenen Proben ergaben folgende Werte:

Tiefe	Nach 15 Stunden		Nach 24 Stunden	
	Benzol unlösliches %		Benzol unlösliches %	
7 cm	0,58		0,06	
17 cm	0,80		0,09	
22 cm	1,48		0,18	

2. Wie bei 1. aber unter Zusatz von scharfkantigen, porösen Körpern.

Das oben geschilderte Zylindergefäß wurde mit Teer III auf 60–70° erwärmt; hierauf kleingeschlagene Chamottesteine (Korngröße bis zu 0,3 cm Durchmesser) aufgeschüttet und in verschiedenen bestimmten Zeitintervallen aus verschiedenen Tiefen Proben entnommen.

Tiefe	Nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunden		Nach 3 $\frac{1}{2}$ Stunden		Nach 5 $\frac{1}{2}$ Stunden	
	Benzol unlösliches %	Asche %	Benzol unlösliches %	Asche %	Benzol unlösliches %	Asche %
7 cm	1,6	0,29	1,23	0,29	1,18	0,21
17 cm	1,5	0,31	1,37	0,28	1,07	0,14
22 cm	—	1,50	1,26	0,25	1,25	0,20
27 cm	9,88	—	—	—	—	—

Tiefe	Nach 8 $\frac{1}{2}$ Stunden		Nach 16 Stunden		Nach 24 Stunden	
	Benzol unlösliches %	Asche %	Benzol unlösliches %	Asche %	Benzol unlösliches %	Asche %
7 cm	—	—	0,31	0,07	0,26	0,06
17 cm	0,95	0,18	0,44	0,09	0,25	0,05
22 cm	2,39	0,51	3,24	0,71	5,25	1,07

Die Teerwasseremulsion setzte sich hier langsam unten ab.

Nach diesem Prinzip, jedoch ohne Anwendung der von uns verwendeten Senkkörper, werden die Teere vielfach in der Technik gereinigt. Störend für diese Arbeitsweise ist der Zeitaufwand, die Bereitstellung der sehr reichlichen Lagergefäß und der beachtliche Aufwand an Wärme. Nur ein großzügig angelegter Fabrikbetrieb<sup>13)</sup> kann daher dieselbe anwenden.

c) Reinigung der Rohteere durch Zentrifugieren  
(in Gemeinschaft mit Ed. Marckwald).

In den normalen Absetzzentrifugen wurden in den Versuchsanlagen zweier führender Bauanstalten für Zentrifugen Versuchsreihen durchgeführt. Dieselben erstreckten sich über Wärmeintervalle zwischen 40, 60, 75 und 90° C. Geringere Temperaturen waren bei der ungenügenden Fließbarkeit der Teere nicht anwendbar. Höhere Erwärmungen fielen wegen des Schämmens der Massen von selbst aus. Die günstigsten Abweichungen im spezifischen Gewicht waren außerdem zwischen 70 und 90° C gefunden. Der Erfolg war fast absolut negativ. Es wurden dann Schälvorrichtungen eingeschaltet mit dem mittleren Ergebnis einer Leistung von 31,8 Minuten bei 2250 Umdrehungsminuten. Die Schälarbeit bei den wenigen Teeren, die spezifisch leicht sind, nämlich unter 0,960, war meist eine befriedigende. Da derartige Teere aber in den normalen, jetzt gebräuchlichen Generatoren betrieben nur selten anfallen und weiter, weil Teere solcher Qualität überhaupt relativ leicht sich trennen lassen, ist der Erfolg nicht von besonderer technischer Bedeutung. Immerhin wurden bei solchen leichten und harzarmen Teeren gute Reinigungen erreicht, z. B.: im Rohteer: Wasser 9,5%, Mech. Verunreinigung 1,2%, Asche 0,35% nach der Reinigung: „ 0,5% „ „ 0,24% „ 0,02%.

Bei stark harzhaltigen Teeren mit spez. Gew. um 1,0 bei 50° war dagegen der Wirkungsgrad sehr klein. Die Leistung ging bei ungleichmäßiger Schälwirkung auf etwa 1,21 in 8 Minuten auch bei 80° C zurück. Die erhaltenen Teere enthielten noch bis zu 12% Wasser und 0,9–1,3% mechanischen Verunreinigungen (Rohteer 15–16% Wasser bei 1–1,4% mechanischen Verunreinigungen).

Es wurde dann in mehreren Versuchen mit der Schlammzentrifuge der Hanomag gearbeitet. Dieselbe läuft kontinuierlich mit gleicher Umdrehungszahl, verteilt das Schleudergut gleichmäßig, schaltet die Schälvorrichtung automatisch ein und aus. Wasser und Schmutz wird gleichfalls automatisch abgeworfen. Die Versuche verliefen bei der Mehrzahl der angewandten Teere günstig. Wassergehalte im abgesetzten Teer waren meist unter 1% und die Schmutz- und Aschen-

gehalte unter 0,09%. Leider mußten diese aussichtsreichen Versuche jahrelang ruhen aus technischen Gründen. Jetzt aber wird eine Versuchszentrifuge auch von der Hanomag aufgestellt, so daß eingehende Versuchsergebnisse zu erwarten sind.

Zwischendurch sind noch mit der Laboratoriumszentrifuge, Bauart Collatz-Berlin, die uns in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt war, zahlreiche Arbeiten ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß mit den verschiedenartigen Teeren in dem auf 60, 75 und 85° geheizten Apparat die Mehrzahl der nicht bei der Erzeugung verbrannten Teere mechanisch zerlegbar sind. Es wurden stets drei scharf getrennte Schichten erhalten in folgender Reihenfolge: Wasser, reiner Teer und am Boden Schmutzteile oder Teer, Teerwasser und Schmutzteile. Der Teer war sehr rein. Der Gehalt an Wasser in demselben liegt meist unter 0,7% und der Gehalt an mechanischen Verunreinigungen unter 0,06%. Die Umdrehungszahl der schönen, kleinen Zentrifuge, die für außerordentlich viele Laboratoriumszwecke verwendbar ist, wurde zwischen 4000 und 6000 Umdrehungsminuten für die verschiedenen Teere und Temperaturen eingestellt. Dieses Ergebnis läßt die Schlussfolgerung zu, daß die Reinigung der Rohteere auf dem mechanischen Wege durchführbar sein wird. Es wird deshalb auf diesem Wege weitergearbeitet, nachdem die Unterstützung der Fabriken, die solche Apparate bauen, zugesagt ist.

Da sich in Verfolg dieser Arbeiten ergab, daß das spezifische Gewicht der Teere bei verschiedenen Erwärmungen einen starken Einfluß auf die Mehrheit der Arbeitsweisen ausübt, erschien es sachgemäß, das durch die Ausdehnung der Teere sich ergebende spezifische Gewicht über eine lange Erwärmungsstrecke kennenzulernen. Es sei deshalb gestattet hier die diesbezüglichen Zahlenreihen einzufügen.

Untersuchung des spezifischen Gewichtes von Teeren bei verschiedenen Temperaturen.

Die spezifischen Gewichte wurden mit Hilfe der Mohrschen Wage an gereinigten und entwässerten Teeren ausgeführt. Die Werte für Wasser, welche zum Vergleich daneben aufgeführt wurden, sind dem Landolt-Börnstein entnommen.

1. Teer III.

Temperatur °C	Spezifisches Gewicht des Teeres	Spezifisches Gewicht <sup>14)</sup> des Wassers
15	1,010	0,999
53	0,968	0,987
57	0,965	0,985
60	0,963	0,983
65	0,960	0,980
70	0,956	0,978
81	0,947	0,971
85	0,945	0,969

Temperatur °C	Spezifisches Gewicht des Teeres	Spezifisches Gewicht <sup>14)</sup> des Wassers
15	1,076	0,999
62	1,025	0,982
72	1,018	0,977
76	1,016	0,974
82	1,011	0,970
92	1,005	0,964
96	1,001	0,961

In der Kurve der spezifischen Gewichte ist kein gleichmäßiger Verlauf festzustellen. Zum Teil sind die Werte ähnlich wie bei Erdölkohlenwasserstoffen, bei denen die Kurve gleichmäßig so verläuft, daß die Veränderung für jeden Grad C 0,00068 im Mittel im spezifischen Gewicht ausmacht. Bei den Teeren finden sich Abbiegungen verschiedener Art in den Kurven. Dieselben dürften darauf zurückzuführen sein, daß ein sehr wechselndes Gemisch von Inhaltstoffen vorliegt. Die Ausdehnungskoeffizienten derselben sind verschieden und beeinflussen sich untereinander.

Die Untersuchungen zeigen deutlich, daß der verbrannte Teer II a auch bei nahezu 100° noch bedeutend schwerer ist als Wasser. Diesem Umstand wie der im folgenden geschilderten Asphaltbildung ist es zu zuschreiben, daß alle mit demselben angestellten Reinigungsversuche vergeblich waren.

III. Untersuchung der mit Luft geblasenen Teere<sup>15)</sup>.

Die Teere wurden 24 Stunden bei 60–70° mit Luft geblasen und Paralleldestillationen zwischen den urprünglichen und den geblasenen Teeren ausgeführt.

<sup>14)</sup> Landolt-Börnstein.

<sup>15)</sup> In Anlehnung an die nicht besonders veröffentlichten Arbeiten von Jac. Mayer und an die bereits erwähnten, uns erst später bekanntgewordenen schönen Arbeiten von Schulz, Kabelaç vgl. oben.

In dem verbrannten Teer II wurden bei dieser Gelegenheit Bestimmungen der Viscosität und des in Benzol unlöslichen ausgeführt, um einen Anhalt über die durch Luftoxydation entstandenen Veränderungen zu scheinbar asphaltartigen Stoffen zu haben.

Zeit	Benzol unlösliches %	Asche %	Viscosität
Bei Beginn	1,16	0,26	$E_{50}^0 = 3,53$
Nach 19 Std.	1,28	0,20	—
Nach 27 Std.	1,97	0,25	$E_{50}^0 = 7,11$

Die folgenden 4 Destillationen wurden mit je 1 kg Teer ausgeführt. Die Zahlen werden zum besseren Vergleich nebeneinandergestellt<sup>16)</sup>.

#### Ursprünglicher Teer II b.

	Menge %	Viscosität $E_{50}^0$	Flamm-punkt	Spez. Gew. bei $15^0$	Saure Öle %	Besondere Bemerkungen
Vakuumdest. . .	52	1,519	190°	0,985	24	Vakuum 700, Abbruch bei 250
Weichpech . . .	48	—	—	—	—	
Crackdest. . .	52	—	72°	0,939	12	
Koks . . .	9,5	—	—	—	—	Muckprobe: 5,6 % flüchtige Bestandt.
Verluste (Gase) .	6,5	—	—	—	—	
Paraffin . . .	9,8	—	—	—	—	
Entparaffin. Ge-samtdest. . .	74,2	1,656	102°	0,996	22,5	
Entphenoliertes .					grav.	
Gesamtdest. . .	55,3	1,314	—	0,934	—	
Konzentrat . . .	35,3	2,35	160°	0,999	—	
Leichtöl . . .	19,5	—	101°	0,937	—	

#### Geblasener Teer II b.

	Menge %	Viscosität $E_{50}^0$	Flamm-punkt	Spez. Gew. bei $15^0$	Saure Öle %	Besondere Bemerkungen
Vakuumdest. . .	48,7	2,314	120°	1,014	41	Vakuum 700 Abbruch bei 250.
Weichpech . . .	51,3	—	—	—	—	
Crackdest. . .	27,4	—	72°	0,987	28	
Koks . . .	18,3	—	—	—	—	
Verluste (Gase) .	5,6	—	—	—	—	
Paraffin . . .	11,1	—	—	—	—	
Entparaffin. Ge-samtdest. . .	65	2,43	—	1,176	36,5	
Entphenoliertes .					grav.	
Gesamtdest. . .	41,4	1,451	127°	0,988	—	
Konzentrat . . .	27,3	3,94	160°	1,071	—	
Leichtöl . . .	14,0	—	98°	0,946	—	

#### Ursprünglicher filtrierter Teer III.

	Menge %	Viscosität bei $50^0$	Flamm-punkt	Spez. Gew. bei $15^0$	Saure Öle %	Besondere Bemerkungen
Vakuumdest. . .	60,7	—	—	—	—	Vakuum 720—730 mm Abbr. bei 330° i.d. Flüssigkeit
Weichpech . . .	36,1	—	—	—	—	
Crackdest. . .	18,2	—	—	—	—	
Vereinigte Vaku-um- u. Crack-dest. . .	78,9	1,45	—	0,946	5,5	
Koks . . .	13,7	—	—	—	—	Muckprobe 39,0 % flücht. Stoffe
Verluste (Gase) .	7,5	—	—	—	—	
Paraffin . . .	14,3	—	—	—	—	
Entparaffin. Ge-samtdest. . .	59,1	1,42	78°	0,946	—	
Konzentrat . . .	33,7	2,258	162°	0,988	—	
Leichtöl . . .	24,4	—	87°	0,935	—	

<sup>16)</sup> Einzelheiten über die Ausführung der Destillation siehe unter IV a.

#### Filtrierter Teer III. 24 Stunden mit Luft geblasen, 90°.

	Menge %	Viscosität bei $15^0$	Flamm-punkt	Spez. Gew. bei $15^0$	Saure Öle %	Besondere Bemerkungen
Vakuumdest. . .	64,77	—	—	—	—	Vakuum 720—730 mm Abbr. bei 330° i.d. Flüssigkeit
Weichpech . . .	33,1	—	—	—	—	
Crackdest. . .	18,7	—	—	—	—	
Vereinigte Vaku-um- u. Crack-dest. . .	85,6	—	—	—	12,5	
Koks . . .	9,3	—	—	—	—	Muckprobe 18,4 % flücht. Stoffe
Verluste (Gase) .	7,2	—	—	—	—	
Paraffin . . .	15,7	—	—	—	—	
Entparaffin. Ge-samtdest. . .	57,4	1,41	94°	0,956	—	
Konzentrat . . .	28,5	8,59	176°	0,979	—	
Leichtöl . . .	29,0	—	97°	0,937	—	

Wie schon in der Einleitung bemerkt, bewirkte das Einblasen von Luft in der Wärme Bildung von Phenolen und Asphaltkörpern.

#### IV. Versuche zur Zerlegung der Teere durch schonende Destillation.

##### a) Durch Vakuumdestillation des „filtrierten Teer III“.

Benzolunlös. 0,60 %, Wassergehalt 1,27 %, angewandte Menge: 8890 g wasserfreier filtrierter Teer.

Zeit	Temp. im Geistrohr	Temp. in der Flüssigkeit	Vakuum mm	Wasserfreies Destillat g	%
12 <sup>50</sup>	120	100	733		
1 <sup>00</sup>	118	113	733	61	0,69
1 <sup>10</sup>	126	124	733		
1 <sup>20</sup>	143	140	733		
1 <sup>30</sup>	154	153	730		
1 <sup>40</sup>	173	167	730		
1 <sup>50</sup>	190	176	725	866	9,76
2 <sup>00</sup>	203	184	725		
2 <sup>10</sup>	195	188	720		
2 <sup>20</sup>	215	197	720		
2 <sup>45</sup>	233	225	715	863	9,72
2 <sup>55</sup>	240	237	715		
3 <sup>05</sup>	246	245	715	953	10,14
3 <sup>15</sup>	255	258	715		
3 <sup>25</sup>	260	260	715		
3 <sup>40</sup>	270	282	700	940	10,59
3 <sup>50</sup>	260	292	710		
4 <sup>00</sup>	273	313	720	970	10,80
4 <sup>10</sup>	284	314	715		
4 <sup>17</sup>	305	320	715	322	3,63
4 <sup>30</sup>	315	330	725	399	4,50
4 <sup>40</sup>	325	340	720		
4 <sup>54</sup>	327	349	722	863	9,75
5 <sup>10</sup>	—	363	Abbruch		

Diese Destillation wurde ebenso wie alle weiteren in einer 12 kg-Blase in der Weise ausgeführt, daß sofort mit vollem Vakuum begonnen wurde. Die Kühlung erfolgte in einem 2 m langen Glasrohr durch Luft. Die Vorlage<sup>17)</sup> gestattete eine kontinuierliche Entnahme der Destillatöle, ohne daß das Vakuum unterbrochen zu werden brauchte. Zwischen diese und die beiden Wasserstrahlpumpen waren Wasser-kühler geschaltet.

##### b) Daten über die erhaltenen Trennstücke und deren Zerlegung durch schweflige Säure.

Die Trennung wurde ausgeführt in laugelösliche Anteile und nach Entfernung derselben in solche, die in flüssiger schwefriger Säure löslich und unlöslich sind.

Die Trennung mit flüssiger schwefriger Säure führte bei den vorliegenden Stoffen nicht zu dem gewünschten Ergebnis, weil Feuchtigkeit und dadurch sekundäre Einwirkungen nicht ausgeschaltet werden konnten.

<sup>17)</sup> Bauart W. Kohen, Chem. Ztg. 1921, S. 638.

Trennstück in °C	Spezifisches Gewicht	Phenole	in SO <sub>3</sub> unlöslich (Raftinate)	in SO <sub>3</sub> löslich (Extrakt)
		%	%	%
100—150	0,963	33	—	—
150—215	0,968	28	7,6	64,4
215—237	0,977	22	17,4	60,6
237—260	0,982	21	19,6	59,4
260—292	0,987	20	29,3	50,7
292—314	0,979	14	38,1	47,9
314—320	0,984	17	38,2	44,8
320—330	0,977	13	58,5	28,5
330—363	0,978	12	—	—

#### V. Herstellung des Ausgangsmaterials für die Untersuchung der wasser dampfflüchtigen Neutralöle.

Es wurden nun insgesamt 40,24 kg Teer (Schott-Teer) im Verlaufe von vier Destillationen bis zu einer Temperatur von etwa 260° im Rückstand abdestilliert und so 12,67 kg Destillat erhalten (31,99%). Dieses wurde der Destillation mit Satt dampf von 100° unterworfen. Hierbei gingen 4,594 kg über (11,64%), berechnet auf Ausgangsmaterial).

##### Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

Zur Abtrennung der Basen wurde mit 10%iger Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und so 4369 g basenfreies Öl erhalten.

##### Behandlung mit Soda und verdünntem Alkali.

Nach dem Schütteln mit gesättigter Sodalösung blieben 4280 g Öl zurück, die nach der Ausschüttelung mit 10%iger Natronlauge 3430 g Neutralöle ergaben.

Die Zusammensetzung des Wasserdampfdestillates war folgende:

3430 g Neutralöle	74,8%
850 g Phenole	18,5%
20 g Säuren	0,4%
150 g Basen	3,2%
144 g Verluste	3,1%
4594 g Wasserdampfdestillat	100,0%

##### Zusammenfassung.

Die vorstehend wiedergegebenen Arbeiten über die Aufarbeitung von Braunkohlengeneratorteer ergaben:

a) Die Teere sind durch Flugstaub mit Wasser innig einulgiert und dadurch ungünstig verarbeitbar.

b) Die Trennung des Wassers vom Teer gelingt nur nach weitgehender Entfernung der mechanischen Verunreinigungen.

c) Die Entfernungen der mechanischen Verunreinigungen gelingt nur in einzelnen Fällen durch Absitzenlassen in der Wärme und erfordert dann viel Zeit. Sie gelingt am besten durch Filtern über Druckfilter, Bauart Frank, und durch Schlammzentrifugen mit Schäl und Heizvorrichtung.

d) Die Destillation der nach c gereinigten Teere ist schnell und ohne Schwierigkeit durchzuführen, am besten in guter Luftverdünnung. Die Destillation in der Luftverdünnung ist für die rationelle Verarbeitung vor dem Auftreten roter Harze abzubrechen und dann crackend bis zur Verkokung zu führen.

e) Die direkte Destillation roher Teere gelingt technisch befriedigend mit Hilfe einer Entwässerungskolonne (Fig. 1), in der der rohe und kalte oder besser der vorgewärmte Teer beständig überhitzen Wasserdampf entgegenläuft. Der durch diese Arbeitsweise erhaltene Rückstand (Pech oder Koks) ist aber wegen der Verunreinigungen wenig verwendbar.

f) Über die Untersuchungsart der Rohtees für die technische Verwendung wird berichtet. [A. 9.]

#### Neue Bücher.

Aus der Werkstatt großer Forscher. Von Dr. Friedrich Danemann. 4. Auflage. 442 Seiten, mit 70 Abbildungen und einer Spektraltafel. W. Engelmann, Leipzig 1922.

Dieses treffliche Buch, das erfreulicherweise bereits in vierter Auflage erschien, bedarf eigentlich keiner besonderen Empfehlung mehr. Es umfaßt in Auswahl die gesamte Geschichte der Naturforschung von der Zeit des Aristoteles bis zu den Anfängen der Radiumforschung. In 80 Abschnitten wird über die wichtigsten Entdeckungen in der Weise berichtet, daß zunächst meistens kurze Angaben über das Leben des Forschers gemacht und dann Auszüge aus seinen Werken wiedergegeben werden. Die Auswahl ist in erster Linie nach didaktischen Gesichtspunkten getroffen in der Absicht, aus den Originalschriften den heute noch wertvollen Kern herauszuschälen, unter Fortlassung alles Nebensächlichen und zeitgemäßer Änderung des sprachlich Veralteten.

So kann das Buch, wie der Verfasser selbst betont, nicht als wissenschaftliche Quellensammlung gelten, etwa wie die Ausgaben von Ostwalds Klassikern der exakten Wissenschaften. Um so mehr ist es anderseits geeignet, den Leser zu fesseln und mit den ursprünglichen Gedankengängen und den Eigenarten der einzelnen Forscher vertraut zu machen, ohne durch zu große Gründlichkeit und Ausführlichkeit zu ermüden. Ein Quellenachweis für die den einzelnen Abschnitten zugrunde liegende Originalliteratur, sowie ein Namen- und Sachverzeichnis befinden sich am Schluß.

Der Verfasser hat sein Buch dem Deutschen Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und der Technik in München gewidmet, wo er selbst tätig ist, um die nahen Beziehungen des Inhalts des Buches zu den dort aufbewahrten Schätzen zum Ausdruck zu bringen. Möchte auch diese neue Auflage viele Leser finden und das Verständnis für geschichtliche Betrachtung der Naturwissenschaften weiter fördern. *Lockemann.* [BB. 96.]

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. I. Band, 1. Heft. Herausgegeben von Prof. Carl Dietrich Harries. Berlin 1920. Julius Springer.

Das vortrefflich ausgestattete starke Heft soll die durch Wilhelm v. Siemens begründete Zeitschrift eröffnen, in welcher große, rein wissenschaftlich dargestellte Mitteilungen aus dem gesamten Arbeitsgebiete der Firma Siemens von den Bearbeitern der Öffentlichkeit vorgelegt werden. Dem Begründer selbst, der dieses Werk nicht mehr ins Leben hat treten sehen, widmet sein Schwager Prof. Harries einen mit Liebe und kritischer Betrachtung abgefaßten Nachruf, der trotz gedrängter Form ein fast ebenso deutliches Bild von Wesen und Charakter enthält, wie manche sehr umfangliche „Lebensbeschreibung“, die man anderen bedeutenden Männern gewidmet hat.

Es folgen dann eine Anzahl interessanter Abhandlungen, verfaßt von den Herren des Wernerwerkes, des Physikalisch-chemischen Laboratoriums, des Glühlampenwerkes und des Dynamowerkes, die hier nur erwähnt sein mögen, da ja eine Besprechung der Darstellung experimenteller Ergebnisse nicht tunlich ist. Es berichten: W. Haußer über Hochvakuumglühkathodenröhren, H. Zöllig über Registriermeßgeräte für rasch veränderliche Größen, W. Schottky über Verstärkerröhren, G. Erlwein und H. Becker über Verwendung stiller Entladung in der Gasanalyse, H. Becker über Ozonapparate, H. Gerdien und R. Holm über Luftgeschwindigkeitsmesser, H. Gerdien und W. Rihl über Resonanzrelais, K. Boedeker und H. Riegger über Frequenzrelais, H. Gerdien und H. Riegger über akustische Schwingen, K. Boedeker und H. Riegger über mechanische Schwingen, E. Wilke-Dörfurt über Uranverbindungen, M. Moeller über Gasanalyse und Wärmeleitfähigkeit, Herm. v. Siemens über die Ableitung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, M. v. Pirani über Spitzenentladung, R. Rüdenberg über magnetische Gleichstromkreise.

Eine große Menge sorgfältiger Arbeit, die von den großen Mitteln der Firma unterstützt ist, und gründlicher theoretischer Durchdringung jedes einzelnen Themas weist das Heft auf. Mit Stolz darf man sehen, was eine deutsche „Fabrik“ an geistigem Gute produziert, und dem schönen Unternehmen gute Entwicklung wünschen.

C. Drucker. [BB. 189.]

Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung. Von H. A. Lorentz (übersetzt von G. C. Schmidt). IV. Auflage. Leipzig, J. A. Barth, 1922.

Eine Empfehlung dieses bekannten Lehrbuches, das nun in vierter Auflage vorliegt, sollte sich eigentlich erübrigen. Ein Altmeister der theoretischen Physik gibt hier seinen Schülern das mathematische Rüstzeug in einem Umfange, der dem Bedürfnis des rechnenden Physikers im allgemeinen entsprechen dürfte. In Kürze werden die nötigen Grundlagen behandelt, so daß nur die Kenntnis der niederen Mathematik vorausgesetzt wird. Die Behandlung des eigentlichen Themas ist erschöpfend und streng; sie führt bis zu den partiellen Differentialgleichungen und zeichnet sich durch große Klarheit aus. Zahlreiche eingestreute Aufgaben mit Lösungen, sowie eine Formelsammlung machen das Buch noch wertvoller. Es ist nur zu bedauern, daß nicht auch noch die höheren Funktionen einen Platz gefunden haben, deren Kenntnis dem Physiker heute fast unentbehrlich ist.

K. Bennewitz. [BB. 75.]

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1921. 67. Jahrg. Bearb. von Prof. Dr. B. Rassow und Dr. Paul F. Schmidt. 1. Abt. Unorg. Teil mit 258 Abb.; 2. Abt. Organ. Teil mit 56 Abb. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1922.

Die Anordnung des Stoffes im Schmidt-Rassowschen Jahresbericht ist die gleiche wie bisher geblieben. An Stelle des allgemeinen Vorworts sind kurze einleitende Erläuterungen vor den einzelnen Kapiteln getreten, die den Zusammenhang der Erfindertätigkeit mit den Zeitverhältnissen klarstellen. Der Umfang der beiden Bände ist entsprechend der Zunahme dieser Erfindertätigkeit gegen das Vorjahr wieder gewachsen. Die besondere Art der Referierung — Wiedergabe wenigstens eines Beispiele — wird in vielen Fällen die Anschaffung der Originalpatentschrift überflüssig machen, was bei den hohen Kosten einer solchen sehr ins Gewicht fällt; sie bildet zugleich eine Ergänzung zu den kurzen, bestenfalls den ersten Patentanspruch wiedergebenden Referaten im Chemischen Zentralblatt. Möge der neue Jahrgang zu den bisherigen Freunden des Jahresberichts recht viele neue werben. *Scharf.* [BB. 320.]