CHEMISCHE REVUE

ÜBER DIE FETT- UND HARZ-INDUSTRIE

Technisch-Wissenschaftliches Centralorgan

für die Industrien der Fette, Oele und Mineralöle, der Seifen-, Wachs-, Kerzen- und Lackfabrikation, sowie der ätherischen Oele und Harze, Kautschuk und Guttapercha.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit Quellenangabe gestattet.

IX. Jahrgang.

Berlin, Februar 1902.

Heft 2.

Inhaltsverzeichnis von Heft 2.

Originalarbeiten: Destillations- und Raffinationsmethoden der Schmierölfabrikation, Dr. S. Aisinman. (Schluss). — Ueber Kokosbutter, Paul Pollatschek. — (Schluss). — Eine französische hydraulische Presse zur Gewinnung von Oel etc. — Die Praxis der Wagenfettfabrikation auf kaltem Wege, S. Rola-Stanislawski. (Schluss). — Die Wasserdampfprobe bei Eisenanstrichen, Louis Edgar Andés. (Schluss). — *Correspondenz.* — **Berichte:** Berechnung des Diglyceridgehaltes in Fettgemischen, welche Oxyfettsäuren enthalten, J. Freundlich. — Untersuchung des Gastheeres aus Naphtarückständen, Karl Dziewonski. — Verwendung von Kautschukrückständen. — Petroleumcongress. — *Litteratur.* — *Patente.* — *Handelsnotizen.* — *Oelbericht* von H. A. & Gustav Küchler. — *Thranbericht* von F. G. Brückner Erben. — *Waaren-Preis-Liste.*

Destillations- und Raffinationsmethoden der Schmierölfabrikation.

Von Dr. S. Aisinman.

(Schluss.)

Im ersten Teil meiner Arbeit war es mir mindestens zum Teil, wenn auch nur bedingt, möglich den Ansichten von Berg beizupflichten, seine Ausführungen über die Raffination von hochviscosen Oelen fordern jedoch leider zur scharfen Opposition heraus.

Vergebens bemühe ich mich meine Angaben über die Herstellung von Cylinderölen aus entbenziniertem und vorraffiniertem Rohöl mit den daraus gezogenen Conclusionen von Berg in Einklang zu bringen. Dies wird auch jedem Unbefangenen klar, wenn ich meine Ausführungen denjenigen von Berg gegenüberstelle.

„Aus dem Rohöl werden Cylinderöle hergestellt, indem die Residuen durch vorhergehende Concentration auf die notwendige Viscosität und Flammpunkt, eingeeengt¹⁾ werden. Dabei werden aus den Residuen aber nicht nur die Solaröle, sondern bereits Schmieröl-Destillate mit 0.920 - 0.930 spez. Gewicht ausgeschieden. Da eine nachträgliche Raffination solcher hochviscöser Cylinderöle ziemlich schwierig und mit grossen Verlusten an Material und auch Viscosität verbunden ist, engt man bereits vorraffiniertes und entbenziniertes Rohöl ein¹⁾).

Und nun die Conclusionen von Berg: „Da entbenziniertes Rohöl noch die ganze Leuchtölfraction in sich enthält, so wird es einen sehr niedrigen Flammpunkt haben. Es muss noch berücksichtigt werden, dass ein solches Oel die mittleren Schmierölfractionen nicht enthält und es wird durch diese ungünstige chemische Zusammensetzung denjenigen Leuchtölen ähnlich sein, welche durch eine Erzeugung von Benzinrückständen mit schweren Leuchtölfractionen hergestellt werden²⁾).

Eine logische Kette, welche diese Gegensätze vereinigen könnte, ist einfach unmöglich, denn wäre das Leuchtöl im Cylinderöl geblieben, so müssten ja auch die mittleren Schmierölfractionen vorhanden sein. Ich betone aber ausdrücklich, dass aus dem Cylinderöl sogar Solaröl und die Schmieröl-Destillate von 0.920 bis 0.930 eliminiert sind. Auch kann aus meinen Angaben nirgends herausgelesen werden, dass ich eine Mischung von leichten und schweren Oelen im Auge hatte.

Es bleibt also keine andere Erklärung für dieses *qui pro quo* als die Annahme übrig, dass Berg keine Gelegenheit hatte einen ähnlichen Vorgang in der Praxis zu beobachten

¹⁾ Chem. Rev. 1901, Heft 1, S. 9.

²⁾ Chem. Rev. 1901, Heft 7, S. 139.

und dass ihm einfach der Ausdruck „entbenziniertes Rohöl“ nicht geläufig ist.

Ich will daher dass von mir angegebene Verfahren ausführlicher schildern.

Das zur Herstellung von Cylinderölen geeignete Rohöl wird zur Vermeidung von Benzinverlusten bei der Raffination zuerst bis ca. 150° C (entsprechend ca. 0.760—0.770 Dichte des Destillates) abdestilliert, d. h. „entbenziniert“. Das entbenzinierte Rohöl gelangt nach vorangehender Abkühlung auf ca. 50—60° C (beim Durchpumpen durch einen Kühler) in den Agitator zur Säuerung.

Im Säure-Agitator wird das Oel entsprechend dem zu erzielenden Farbenton des Endproduktes mit 5—12% 97—98% Monohydrat-Schwefelsäure behandelt. Auf die Säuerung folgt das Laugen mit einer 5—6-gräd. Natronlauge und darauf eine Waschung mit warmen Wasser bis zur vollständigen neutralen Reaktion des Oeles.

Nachdem sich das Wasser vollständig vom Oel durch Absitzenlassen getrennt hat, pumpt man das „vorraffinierte entbenzinierte Rohöl“ zurück auf den inzwischen gereinigten Kessel und beginnt mit der normalen Destillation. Bei einem spez. Gewicht der ablaufenden Destillate von 0.820 wird trockener überhitzter Dampf von ca. 160° eingeleitet. Auf diese Art wird die Destillation fortgeführt bis nicht nur das ganze Petrol und Solaröl, sondern bereits Schmieröl-Fractionen von 0.905 bis 0.910 erreicht sind. Das Feuer wird nun abgestellt und die Destillation mit Dampf allein (höchstens mit Unterstützung eines sehr schwachen Feuers) so lange fortgesetzt bis die gewünschte Viscosität und Flammpunkt erreicht sind.

Der im Kessel zurückbleibende Rückstand ist ein fertiges Produkt von schöner grüner Farbe bei auffallendem und rother bei durchfallendem Licht. Es ist vollständig klar und enthält weder Seifen noch Natriumsulfat.

Bei diesem Verfahren beginnt man mit der Destillation und endigt den Prozess mit der Concentration. Sieht nun dieser von mir als altes Verfahren gekennzeichnete Vorgang dem von Berg angegebenen „Concentrationsverfahren, welches noch lange nicht ein bereits seit Jahren eingeführtes Fabrikationsverfahren ist“, nicht wie ein Ei dem andern zum wechseln ähnlich?

Meiner Ansicht, dass hochviscose Schmieröle sich schwieriger raffinieren lassen als die weniger viscosen Oele, stellt Berg das Argument entgegen, dass „gute Schmieröl-Destillate sich überhaupt sehr leicht reinigen, während schlecht abdestillierte, d. h. solche, welche bei

der Destillation eine Ueberhitzung — leichte Zersetzung — erlitten haben, immer Schwierigkeiten bei der Reinigung machen“.

Ja, wo und wann habe ich denn das Gegenteil behauptet? Ein solcher Erfahrungssatz gehört eben zum ABC unserer Technik und braucht daher bei einer ernstlichen Diskussion nicht erst als schweres Geschütz herangezogen zu werden!

Und darauf werden dann Rohöl- und Destillat-Raffinationen in einem Atem verglichen. Vergleiche kann man mit Erfolg aber nur bei gleichen Voraussetzungen durchführen.

Die Angaben von Berg über die von ihm erzielten Raffinations-Resultate, stehen überdies direkt im Widerspruch mit den Thatsachen.

Ich habe schon Oele verschiedenster Provenienz unter den Händen gehabt, noch nie ist mir aber gelungen (richtige Destillation und Säuerung vorausgesetzt) bei den Spindelölen eine Emulsion beim Laugenprozess herbeizuführen.

Meine diesbezüglichen Erfahrungen decken sich auch vollständig mit denen der Kollegen in Baku, welche mir darüber schrieben: „Die Spindelöle raffinieren sich bedeutend leichter als Schmieröle“

„Eine Thatsache bleibt es, dass Spindelöle sich leichter und rascher raffinieren, als die Cylinderöle. Ich hatte nie Gelegenheit von irgend jemanden in Baku etwas anderes darüber zu hören; meines Wissens greift weder Nobel noch Schibaeff zu einer Mischung der Spindelöl- mit Maschinenöl-Destillaten, um eine leichtere Raffination zu erreichen. So was wäre auch unlogisch“

Der Leiter eines hervorragenden galizischen Werkes schreibt mir wiederum: „Dass viscose Oele wegen der Schwierigkeiten, die sich einer innigen Mischung entgegenstellen, schwerer zu raffinieren sind, scheint Herrn Berg unbekannt zu sein, ebenso wie die Thatsache, dass diese hochviscosen Oele einen grösseren Procentsatz ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten, die die Raffinationsschwierigkeiten bedingen. Trotzdem ich seit 1878 mich mit der Oelfabrikation beschäftige, sind mir bei leichten Oelen, wie Spindelöl, nie Schwierigkeiten vorgekommen.“

Statt der mangelhaften Waschung der ge-laugten Oele und den Gebrauch eines starken Luftstromes zur Aufhellung der Spindelöle, würde Berg zu günstigeren Resultaten in Bezug auf Klarheit und Farbe, sowie vor allem Reinheit des Oeles gelangen, wenn er nach dem Laugen das Oel gut mit Wasser auswäscht und dann über Wasser das Oel abklärt.

Ebensowenig stichhaltig ist die Angabe von Berg, dass bei der Säuerung von hochviscosen Oelen kein Luftstrom gebraucht werden darf und bei einer Temperatur von 50 bis 60° nur eine langsame sanfte Bewegung des Oeles stattfinden muss, um einen Zerfall und feine Verteilung der Säureharze im Oel zu vermeiden.

Wenn ein Oel wirklich gut raffiniert werden soll, so ist eine innige Mischung desselben mit dem chemischen Agens überhaupt *conditio sine qua non*. Da nützt das ängstliche Umrühren mit der Säurekrücke äusserst wenig. Bei hochviscosen Oelen empfiehlt sich eine Temperatur bis zu 80° C und eine innige Mischung unter Zuhilfenahme eines Luftstromes. Das Zurückgreifen auf die Säurekrücke wäre gleichbedeutend mit der Verschwendung der menschlichen Kraft und des theueren Agens, welche bei diesem Vorgange absolut nicht ausgenutzt werden. Auf diesem Wege lassen sich wohl kleine Quantitäten, aber keine in Betracht kommenden Mengen bewältigen.

Nicht einmal bei licht herzustellenden Oelen, wo auf Farbe grosser Wert gelegt wird, konnte ein nachteiliger Einfluss des Luftstromes konstatiert werden.

Auch bei hochviscosen Oelen setzen sich trotz inniger Mischung des Oeles mit Säure die Säureharze rasch ab, so dass man bald nach dem Abstellen des Luftstromes letztere aus dem Agitator entfernen muss, um einer Versteifung derselben und einer Verstopfung der Abflussöffnung vorzubeugen. Feine Säureharzpartikelchen sind allerdings trotzdem in jedem gesäuerten Oel noch suspendiert, diese werden aber am besten durch Ablagerung in den sog. Säureklärpfannen ausgeschieden. Um einen günstigen Farbenton zu erlangen ist ein derartiges Abklären unerlässlich, und je vollkommener diese ist, desto vorteilhafter gestaltet sich der Laugenprozess. Mit Erfolg kann zur Beschleunigung dieser Ablagerung ein feiner Regen von schwacher Lauge verwendet werden, welcher beim Sinken zum Boden des Gefässes die Säurepartikelchen mitnimmt.

Das Verfahren von Berg, den Laugeprozess im Destillierkessel durchzuführen, ist geradezu verblüffend!

Berg wäscht das gesäuerte Oel im Destillierkessel so lange mit einer 2—3° Bé-

Natronlauge bis eine alkalische Reaktion mit Phenolphthaleinpapier konstatiert wird. Ohne nun das Absetzen der Natronsalze abzuwarten unterfeuert er den Kessel und lässt bei 100° C einen kräftigen Luftstrom auf das Oel einwirken bis das Wasser ausgetrieben und die Natronseife als Schaum auf der Oeloberfläche fest wird, das Oel aber von einer Glasplatte klar abfließt.

Ein solches Verfahren kann unmöglich eine Raffination genannt werden, denn auf diesem Wege werden die naphthensauren Salze und auch die Natriumsulfatsalze aus dem Oel nicht ausgeschieden und würde jeder, welcher ein solches Oel zur Analyse¹⁾ bekommen sollte, dieses entschieden als unbrauchbar bezeichnen müssen.

Mit diesem Verfahren setzt sich Berg in Gegensatz zu den Grundprinzipien der Raffination.

Ein Oel ist nur dann gut raffiniert, wenn alle schädlichen Bestandteile, und dazu gehören auch die organischen Säuren, sowie alle fremden Bestandteile, wie die bei der Raffination entstehenden anorganischen Salze, durch Laugen resp. Waschen mit Wasser ausgeschieden sind; bei Berg werden sie aber in das Oel eingekocht.

Nach dem Obengesagten kann ich daher nur den Mut des Herrn Berg bewundern, welcher nach dieser sonderbaren Methode Spindelöle mit Erfolg (!!!) raffiniert haben will.

Was schliesslich die Methode anbelangt, das Oel mit rauchender Säure in einem Kessel zu behandeln und die SO₂-Säure bei einer Temperatur von 170—180° abzutreiben, so wird sie wohl bei der Reinigung von Ozokerit (unter Mitbenutzung von Spodium) angewendet, hat zur Oelraffination aber bis jetzt meines Wissens noch nirgends Eingang gefunden.

Ob es nun Herrn Berg durch Mitteilung seines Raffinationsverfahrens gelungen ist „ein Raffinationsverfahren anzugeben, welches die Sache ziemlich leicht macht und welches ich anscheinend noch nicht kenne“ mögen die Leser beurteilen, für mich persönlich ist die Diskussion mit Herrn Berg mit diesem Artikel abgeschlossen und überlasse ich ihm gern das letzte Wort. —

Câmpina (Rumänien), 7./20. 12. 1901.

¹⁾ Prüfung auf Asche- und Harzgehalt, sowie die sog. Laugenprobe.