Neuere Entwicklungen der chem. Technologie des Erdöls

Autor(en): **Moser, F.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin der Vereinigung Schweizerischer Petroleumgeologen und Petroleumingenieure**

Band (Jahr): **12 (1945)**

Heft 40

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-182584

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

NEUERE ENTWICKLUNGEN IN DER CHEM. TECHNOLOGIE DES ERDOELS

Vortrag, gehalten an der 12.Jahresversammlung in Thun
von Dr. F. Moser, Chefchemiker, Hausen b.Brugg

Auch heute noch verbinden sich dem Laien mit dem Namen Erdöl Begriffe wie Benzin, Schmieröl oder Dieselöl. Der Eingeweihte hingegen denkt dabei auch an Lösungsmittel, künstlichen Kautschuk und Glyzerin, an Sprengstoffe, Insektenbekämpfungsmittel und zahllose Spezialpräparate. Tatsächlich ist es auch für die chem. Technologie des Erdöls in den letzten 25 Jahren charakteristisch, dass sie neben erstaunlichen Fortschritten auf dem Gebiete der eingangs erwähnten herkömmlichen Petroleumprodukte eine Entwicklung durchgemacht hat, die geeignet ist, um die Erdölindustrie immer mehr zu einer chemischen Industrie grossen Stiles werden zu lassen.

Wenden wir uns zunächst den Herstellungsmethoden der typischen Petroleumprodukte zu. (Benzin, Dieselöl, Schmieröl) Ein allgemein gültiges Verarbeitungsschema des Rohöles gibt es nicht. Die folgenden Angaben dürften jedoch für die Mehrzahl der Fälle Gültigkeit haben. Die eigentliche Verarbeitung der Rohöle beginnt im Allgemeinen mit einer Entfernung der darin enthaltenen Benzinfraktion durch Destillation. Das dabei anfallende natürliche Benzin (straight run-Benzin) genügte noch vor 25 Jahren den Anforderungen der Technik nach Menge und Qualität vollkommen; heutzutage vermöchte es nicht einmal die Hälfte des Weltbedarfes zu decken, abgesehen davon, dass es für unsere heutigen Motoren vielfach als minderwertig oder ganz unbrauchbar zu betrachten ist.

Die weitere Verarbeitung des bei der Entbenzinierung zurückbleibenden Rohöles ist nun je nach der Art der zu gewinnenden Produkte ganz verschieden. Soll es auf Schmieröle oder Asphalt verarbeitet werden, so schliesst sich an die Entbenzinierung eine weitere fraktionierte Destillation an, wobei zunächst Leuchtöl (Kerosin) und Gasöl, und weiterhin leichte und schwere Schmierölfraktionen als Destillate, und Asphalt als Rückstand erzeugt werden. Für

die höhern Fraktionen kommt dabei allgemein Dampf und Vacuum zur Anwendung. Für diese Destillationen verfügt die Erdölindustrie über äusserst leistungsfähige kontinuierlich arbeitende Apparaturen. Die weitaus grösste Menge des entbenzinierten Rohöles wird jedoch auf Treibstoffe verarbeitet, nämlich Spaltbenzin (Crackbenzin) und Heizöl (fuel) für die Schiff-Fahrt. Es wird zu diesem Zwecke einer Zersetzungsdestillation (Crackingprozess) unterworfen. Dieser Crackingprozess wird in verschiedenen Varianten in kontinuierlich arbeitenden Anlagen durchgeführt, bei einer durchschnittlichen Temperatur von etwa 475° C und unter mässigem Ueberdruck von meist etwa 10 - 20 Atm. Er liefert als Destillat ein rohes Crackbenzin, (P.D., Pressure distillate) das nach Fraktionierung und Raffination den Hauptanteil des heutigen Motorenbenzines ergibt, sowie einen flüssigen Rückstand, der ohne weitere Bearbeitung als Heizöl dient. Von grosser Bedeutung sind ferner die beim Cracking auftretenden gasförmigen Spaltprodukte, da sie reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, wodurch sie zum Ausgangsmaterial für eine Reihe von synthetischen Prozessen (künstl. Benzin, chem. Stoffe) geworden sind.

Einige weitere Angaben betreffend Raffination und weitere Fabrikationsmethoden seien nun an Hand der einzelnen Produkte gemacht.

B e n z i n .

Die Hauptursache für die gewaltige Entwicklung, die der Crackingprozess durchgemacht hat ist, wie oben erwähnt, neben dem rapid steigenden Bedarf an Benzin in der Ueberlegenheit des Crackbenzines gegenüber dem straight run-Benzin gelegen. Denn heutzutage wird der Handelswert eines Benzines, vorausgesetzt, dass es den nicht besonders schwer zu erfüllenden Anforderungen hinsichtlich Dampfdruck, Siedegrenzen, Lagerbeständigkeit und Verharzungsneigung entspricht, in erster Linie beherrscht durch seine Klopffestigkeit, die ihrerseits durch seine chemische Zusammensetzung gegeben ist. Die weitaus höchsten Klopffestigkeiten weisen nur die stark verzweigten paraffinischen

Kohlenwasserstoffe auf; darauf folgen die aromatischen, olefinischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, während schliesslich die normalen, unverzweigten Paraffinkohlenwasserstoffe vom Standpunkte der Klopffestigkeit aus als die minderwertigste Klasse zu bezeichnen sind. Da zudem innerhalb einer Kohlenwasserstoffreihe die Klopffestigkeit mit steigendem Molekulargewicht rasch abnimmt, ist es begreiflich, dass der Crackprozess, der neben Molekülverkleinerung hauptsächlich Dehydrierungen und Cyklisierungen zur Folge hat, ganz besonders zur Gewinnung von Benzinen geeignet ist, die den Anforderungen der heutigen Motoren genügen. Wie hier eingeschaltet sei, ist man übrigens vielfach sogar dazu übergegangen, auch das straight-run - Benzin durch einen besondern Crackingprozess in der Klopffestigkeit zu verbessern. (Reforming Process). Als praktisches Mass für die Klopffestigkeit dient bekanntlich die Oktanzahl. Man vergleicht dabei einen Brennstoff einerseits mit dem äusserst klopffesten Isooktan (2, -2, -4-Trimethylpentan), andererseits mit dem wenig klopffesten Normalheptan. Die Oktanzahl eines Treibstoffes gibt an, welchem Gemisch der beiden Bezugsstoffe, ausgedrückt in Prozenten Isooktan das betreffende Benzin hinsichtlich Klopffestigkeit entspricht.

Die Raffination des Benzines geschah früher, als es sich ausschliesslich noch um straight run-Benzin handelte, fast durchwegs mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure. Beim heutigen Crackbenzin mit seinem hohen Gehalt an olefinischen Bestandteilen müssen schonendere Methoden angewandt werden. Schwefelsäure würde dem Benzin gerade die erwünschten Bestandteile zum Teil entziehen, und dadurch die Vorteile des Crackings teilweise zu nichte machen. Man raffiniert das Benzin heutzutage grossenteils in Dampfform, eine Arbeitsweise, die sich auch ganz besonders zur kontinuierlichen Ausführung eignet, wobei als Raffinationsmittel neben verschiedenen andern, wie beispielsweise Phosphorsäure auf einer Trägersubstanz, vor allem konzentrierte wässerige Lösungen von Chlorzink Eingang gefunden haben. (Lachmann Prozess)

Grosse Bedeutung haben die Zusätze zum Benzin erlangt. Nach der Entdeckung Thomas Midgeley's, dass minimale Zusätze gewisser Stoffe, wie etwa Jod, die Klopffestigkeit eines Benzines stark erhöhen können, hat die industrielle Forschung dieses Gebiet intensiv bearbeitet. Eine ganze Reihe wirksamer Substanzen wurden gefunden, darunter die Alkylverbindungen des Thalliums und Selens sowie die Karbonyle der Metalle der Eisengruppe, wovon das Eisenpentakarbonyl vorübergehend auch zu technischer Anwendung gelangt ist. Allgemein eingeführt hat sich jedoch davon nur das Tetraaethylblei, das denn auch für diesen Zweck seit langem grosstechnisch gewonnen wird. Leider sind alle bisher entdeckten, stark wirksamen Antiklopfstoffe Metallverbindungen, die infolgedessen beim Verbrennen im Motor Rückstände bilden und daher Verschmutzung verursachen; es ist bisher nicht gelungen, einen rein organischen, im Motor ohne Rückstand verbrennenden Stoff, von genügender Wirkung zu finden.

Von nicht viel geringerer Bedeutung als diese Antiklopfstoffe sind Zusätze zum Benzin ganz anderer Art, nämlich die sog. Antioxydantien, Stoffe, die die Lagerfähigkeit des Benzines verbessern, indem sie dessen Autooxydation in Berührung mit Luft hintanhalten,resp. verzögern. Ohne diese Zusätze wäre die Haltbarkeit der modernen Crackbenzine mit ihrem hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine völlig ungenügende; es würden sich rasch unverdampfbare Oxydationsprodukte bilden, die zu unzulässigen Verschmutzungen im Motor führen würden, wozu noch kommt, dass die primär bei dieser Autooxydation gebildeten Peroxyde einen katastrophalen Einfluss auf die Klopffestigkeit ausüben. Sehr geeignete Alterungsschutzmittel für Crackbenzin fand die Erdölindustrie ursprünglich in gewissen Holzteerfraktionen, die wohl ihre Wirksamkeit ihrem Gehalt an höhern Phenolen verdanken. Heutzutage kommen wohl ausschliesslich synthetisch gewonnene Stoffe zur Anwendung, die aber ebenfalls in die Klasse der Phenole, resp. der Aminophenole gehören.

Lampenöl (Kerosin).

Dieses Produkt, dessen Bedeutung naturgemäss stark zurückgegangen ist, hat insofern historisches Interesse, als es ursprünglich das Hauptprodukt der Erdölindustrie darstellte, während das Benzin als lästiges Nebenprodukt verbrannt wurde zu einer Zeit, die nur wenige Jahrzehnte zurück liegt! Es sei hier auch deshalb erwähnt, weil bei der Raffination dieses Produktes eine Arbeitsmethode erstmals zur Anwendung kam, die neuerdings, sei es auch in modifizierter Form, auf dem Gebiete der Schmieröle in grösstem Massstabe Verwendung findet, nämlich die Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln. Im Falle des Kerosines handelt es sich um die selektive Extraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe, da ein höherer Gehalt daran ein Russen der Flamme verursacht. Diese Extraktion geschieht mit flüssigem Schwefeldioxyd. (Edelmann-Verfahren)

Gasöl (Dieselöl).

Die Bedeutung dieses Produktes steigt rasch, da es nicht nur zum Betrieb von Zentralheizungen, sondern besonders auch als Brennstoff für Dieselmotoren in stets wachsender Menge verbraucht wird. Auch hier wird, ähnlich wie beim Benzin, der Gebrauchswert eines Produktes überwiegend durch seine Verbrennungseigenschaften bedingt, ganz besonders beim schnell-laufenden Dieselmotor. Denn auch hier haben wir Klopferscheinungen, ähnlich wie beim Benzinmotor. Nur wird hier, im Gegensatz zum Benzinmotor, das Klopfen hervorgerufen durch eine zu späte Entzündung des Brennstoffes. Im Uebrigen sind die Folgen für den Diesel-ähnlich wie für den Benzinmotor. Abfall der Energieausbeute und Schädigung des Motors. Ebenso wie beim Benzin sind die Verbrennungseigenschaften bedingt durch die chemische Zusammensetzung, nur ist hier die Reihenfolge der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen die umgekehrte als beim Benzin. Hier zeigen die normalen, unverzweigten Paraffine den höchsten Wert, aromatische Kohlenwasserstoffe sind besonders schlecht. Man hat hier als Masstab für die Zündwilligkeit eines Dieselbrennstoffes die sogen. Cetanzahl eingeführt, wobei man wiederum einen besonders zünd-

willigen Kohlenwasserstoff, nämlich das Cetan (n-Hexadekan) und einen besonders schlecht zündenden, das α-Methylnaphtalin als Endpunkte der Zündwilligkeitsskala wählt. Die Cetanzahl eines Dieselbrennstoffes gibt an, welchem Prozentsatz Cetan in einem Gemisch von Cetan und α-Methylnaphtalin hinsichtlich seiner Verbrennungseigenschaften entspricht.

Obschon die Erdölindustrie zur Zeit die Nachfrage nach guten Dieselbrennstoffen noch mit den entsprechenden Destillatfraktionen des Rohöles ohne weitere Behandlung und auch ohne spezielle Raffination befriedigen kann, hat sie in ihren Forschungslaboratorien seit Jahren das Problem der Entwicklung geeigneter Zusätze zur Erhöhung der Zündwilligkeit von Dieselbrennstoffen bearbeitet. Sie ist dabei auch zu brauchbaren Resultaten gelangt, die, wie gesagt, zur Zeit noch nicht angewandt zu werden brauchen, jedoch eine wertvolle Reserve für die Zukunft darstellen. Wohl die am meisten versprechenden dieser Zusätze gehören in die Klasse der organischen Peroxyde, und unter ihnen sei als der interessanteste Vertreter das Azetonperoxyd erwähnt. Uebrigens lässt sich auch durch Extraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels selektiver Lösungsmittel, wie SO_2 eine wesentliche Erhöhung der Cetanzahl erreichen, sodass auch derartige Methoden möglicherweise einmal praktische Bedeutung erlangen.

Schmieröle.

Die auf das Gasöl folgenden Destillatfraktionen des Rohöles werden auf Schmieröle der verschiedensten Art verarbeitet. Auf die zuerst übergehenden, niedrig viskosen sogen. Spindelöle folgen dickflüssigere Maschinenölfraktionen. Wenn wir absehen von den zahllosen Spezialzwecken, für welche besondere Schmieröle hergestellt und verwendet werden, und uns beschränken auf den wichtigsten Fall der Motorenschmierung, so ist zu sagen, dass auch da die Anforderungen, die an das Schmiermittel gestellt werden, ausserordentlich mannigfach sind. In erster Linie soll es schmieren, d.h. den Reibungskoeffizienten zwi-

schen den bewegenden Metalloberflächen möglichst niedrig halten. Dann soll es Verbrennungsrückstände möglichst gut lösen oder emulgieren, sie auf diese Weise wegspülen und Krustenbildungen verhindern. Weiter soll es die Metalloberflächen vor korrodierenden Einflüssen schützen und selbst keine Korrosions-Oxydationsprodukte liefern. Dabei soll es selbst gegen chemische Einwirkungen möglichst widerstandsfähig sein, insbesondere auch der Einwirkung des Luftsauerstoffes widerstehen. Dazu kommt noch, dass das Schmieröl bei Temperaturschwankungen seine Viskosität möglichst wenig ändern sollte, dass es m. a. W. einen möglichst hohen Viskositätsindex aufweisen soll. Bedenkt man dann noch, dass das Schmieröl gewissen Normen hinsichtlich Stockpunkt, Flammpunkt und Viskosität entsprechen muss, dann ist es klar, dass es ausserordentlich schwierig ist, alle diese Anforderungen mit einem Kohlenwasserstoffgemisch zu erfüllen.

Werfen wir zunächst einen Blick auf die Raffinationsmethoden für Schmieröle. Da ist zu sagen, dass die bis vor kurzem so gut wie ausschliesslich zur Verwendung kommende Behandlung mit relativ grossen Mengen konzentrierter Schwefelsäure weitgehend einer Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln Platz gemacht hat, wodurch man in der Lage ist, die unerwünschten Bestandteile herauszulösen. Eine ganze Anzahl von Lösungsmitteln haben sich dazu in der Praxis eingeführt; erwähnt seien hier nur Furfurol und die Kombination Propan-Kresol. Mit Hülfe dieser Extraktionsmethoden gelingt es, die rohen Schmieröldestillate hauptsächlich mit Bezug auf zwei Eigenschaften sehr stark zu verbessern, nämlich in Bezug auf Viskositätsindex und Alterungsbeständigkeit. Was hingegen andere Eigenschaften, wie Erniedrigung des Reibungskoeffizienten oder die Spül- und Wasch-Wirkung gegenüber Verbrennungsrückständen angeht, so hat man zu allerlei Zusätzen Zuflucht genommen, und damit auch vorzügliche Resultate erreicht. Ueberhaupt kann man sagen, dass gerade auf dem Gebiete der Schmieröle durch Entwicklung spezieller Zusätze bedeutende Fortschritte erzielt wurden. Man verfügt heutzutage nicht nur über Zusätze, die eine Ernie-

drigung des Reibungskoeffizienten, eine bessere Benetzung der Metalloberflächen, und damit auch einen gewissen Schutz gegen korrosive Einflüsse zu erreichen ermöglichen, sondern auch über solche, die dem Oel eine bessere Wasch- und Spülwirkung erteilen, solche, die eine Schmierung unter besonders hohen Drucken ermöglichen (Getriebe), solche, die den Stockpunkt erniedrigen, oder die Alterung des Oeles verweigern, und schliesslich auch solche, die dem Oel die vom Publikum noch vielfach bevorzugte grüne Fluoreszenzfarbe erteilen. Eine grosse Anzahl derartiger Zusätze sind in praktischem Gebrauche, und es hat fast den Anschein, als ob das moderne Schmieröl in dem Masse, als die Entwicklung seiner Raffinationsmethoden weitergeht, immer mehr zu einem mehr oder weniger inerten Träger für zahllose Zusatzstoffe degradiert wird.

Auf die, bei der Schmieröldestillation als Rückstand anfallenden Asphalte, die je nach dem Grade der Eindickung in verschiedenen Konsistenzen erhalten werden können, und die heutzutage in verschiedenen Zweigen der Technik (Isoliermaterial, Oberflächenschutz, Strassenbau) eine bedeutende Rolle spielen, sei hier nicht näher eingetreten. Hingegen wollen wir uns noch kurz einem Kapitel der modernen Technologie des Erdöles zuwenden, die man als das synthetische bezeichnen könnte. Es baut sich in der Hauptsache auf auf die beim Cracking in grossen Mengen abfallenden Gase, und zwar speziell auf die darin vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe. (Aethylen, Propylen und die Butylene.)

Durch direkte Polymerisation unter Verwendung von Katalysatoren, wie beispielsweise Phosphorsäure auf einer Trägersubstanz gelingt es, die ungesättigten Bestandteile des Crackgutes in synthetische Benzine umzusetzen, die ganz vorzügliche Klopfeigenschaften besitzen. Auch das weiter oben als Bezugsstoff für die Klopffestigkeit von Treibstoffen erwähnte Isooktan wird aus dem Isobutylen der Crackgase technisch gewonnen durch Pimerisation mit Hülfe von Schwefelsäure und anschliessender Hydrierung. Uebrigens hat man auch einen Weg gefunden, um sogar

das gesättigte Isobutan der Crackgase dem häuslichen Zwecke dienstbar zu machen. Es ist nämlich gelungen, nun dieses Gas durch Addition an Isobutylen in einer Operation zum Isooktan umzusetzen. Als weitere interessante Umsetzung ist die katalytische Isomerisation gewisser normaler Kohlenwasserstoffe zu verzweigten Paraffinen zu erwähnen, eine Umlagerung, die, wie wir weiter oben sahen, eine enorme Erhöhung der Klopffestigkeit bedeutet.

Neben diesen Prozessen, die die Herstellung von besonders hochwertigem, synthetischem Benzin zum Zwecke haben, gibt es aber noch eine Reihe weiterer. So dient das Propylen der Crackgase für die Herstellung von sek. Propylalkohol, der weiterhin katalytisch zu Azeton dehydriert wird, ein Prozess, der in so grossem Masstabe ausgeführt wird, dass für das, auf diesem Wege in besonderer Reinheit billig zugängliche Azeton zeitweise Absatzschwierigkeiten eintraten.
Wie hier gleich angeschlossen sei, wird in analoger Weise der sekundäre Normalbutylalkohol und der tertiäre Isobutylalkohol aus dem Butylen resp. dem Isobutylen technisch gewonnen. Die Erdölindustrie erzeugt ausser den erwähnten Alkoholen auch die entsprechenden Aether und Ester, und hat sich damit auf dem Gebiete der Lösungsmittel eine führende Stellung erworben.

Aus der Fülle der weitern hierher gehörigen Verfahren seien nur zwei noch kurz gestreift, weil sie möglicherweise gerade für die Nachkriegszeit aktuell werden könnten. Die Crackgase enthalten nämlich auch geringe Mengen niedrig siedender Diene, Kohlenwasserstoffe auf zwei konjugierten Doppelbindungen wie Isopren, Butadien, die sich zu Kautschuk polymerisieren lassen. Gerade die Billigkeit dieser Ausgangsmaterialien lässt es als möglich erscheinen, dass künstlicher Kautschuk auf Erdölbasis die Konkurrenz mit dem Naturprodukt wird überleben können, im Gegensatz zu dem bisher in Europa auf anderer Basis gewonnenen Produkt, dessen wirtschaftliche Voraussichten recht düster sind.

Auf dem Gebiete der kautschukartigen Hochpolymeren ist

die Erdölindustrie übrigens bereits durch ein wertvolles Produkt vertreten, das durch Polymerisation von Isobutylen bei tiefer Temperatur in Lösungsmitteln erhalten wird.

Zum Schlusse seien noch Produkte erwähnt, die das bei der Entparaffinierung von Schmierölen anfallende Rohparaffin zum Ausgangsmaterial haben. Man erzeugt daraus durch einen speziellen Crackprozess ein Gemisch höher siedender Olefine, woraus geeignete Fraktionen in die Alkylsulfate höherer sekundärer Alkohole umgesetzt werden. Diese Alkylsulfate sind als Wasch- und Netzmittel geeignet und dürften für die bisher durch Reduktion von Fettsäuren gewonnenen Fettalkohole eine gefährliche Konkurrenz werden.

Die National Mining Corporation Ltd. in Trinidad sucht für sofort einen tüchtigen Palaeontolog-Geologen. Interessenten, die sich sogleich zur Verfügung stellen können, wollen sich mit Curriculum vitae an den Präsidenten des V.S.P., Herrn Dr. E.Frei, Zürich, wenden.

Im Hinblick auf die heutigen, wieder hergestellten Verbindungsmöglichkeiten, speziell mit der Neuen Welt, würden wir es sehr begrüssen, wenn uns Adressen von Interessenten unserer Gesellschaft und unseres Bulletins zugesandt würden.

Wir würden es ferner sehr begrüssen, wenn wir von auswärtigen Geologen und Ingenieuren Mitteilungen und Aufsätze für das Bulletin erhalten könnten.

Die Redaktion.

Der an der Jahresversammlung in Thun am 26.Mai 1945 gehaltene Vortrag von Herrn Dr. Ernst Niggli, z.Z. Assistent am geologischen Institut der Universität Leiden, Holland, wird im Bulletin No. 41 erscheinen.