

Entwurf

für W. We. Me
3041-7

Neuanmeldung Nr. 3

Verfahren zur Herstellung technisch wertvoller Stoffe

(Keine Kondensation von Schwelprodukten)

Patentspruch

30/4,02

Verfahren zur Herstellung technisch wertvoller Stoffe durch Kondensation, dadurch gekennzeichnet, wenn man Benzin-, Mittelöl-, Dieselöl- oder Schwerölfractionen, die aliphatische und cyclische Anteile enthalten und durch thermischen oder thermisch-chemischen Abbau aus festen bituminösen Stoffen erhalten sind, einer Kondensation in Gegenwart von Halogeniden oder anderen kondensierend wirkenden Stoffen oder mehrbasischen Mineralsäuren und ihrer Derivate in solche Konzentrationen unterwirft, daß sie ^{Verwertbar} lediglich eine kondensierende ^{u. nicht} aber ^{keine} substituierende Wirkung besitzen.

Es wurde gefunden, daß man technisch wertvolle Produkte vor allem Kohlenwasserstoffgemische erhält, wenn man Benzin-, Mittelöl-, Dieselöl- oder Schwerölfractionen, die aliphatische und cyclische Anteile enthalten und durch thermischen oder thermisch-chemischen Abbau aus festen bituminösen Stoffen erhalten sind, einer Kondensation in Gegenwart von Halogeniden oder anderen kondensierend wirkenden Stoffen oder mehrbasischen Mineralsäuren und ihrer Derivate in solche ^{Verwertbar} Konzentrationen unterwirft, daß sie ^{u. nicht} lediglich eine kondensierende ^{u. nicht} aber ^{keine} substituierende Wirkung besitzen. Die Herstellung solcher Stoffe aus den Schwelprodukten oder Hydrierungsprodukten stellt eine ^{Wert-} bedeutende Steigerung der Erzeugnisse dar. Bislang hat man diese Flüssigkeiten hauptsächlich nur als Treibstoffe direkte einsetzen können. Die nach den vorliegenden Verfahren gewonnenen höhermolekularen Verbindungen können aber an Stellen eingesetzt werden, wo erheblich höhere Ansprüche gestellt werden, z.B. kann man die Erzeugnisse als Schmieröl für sich allein oder in Gemisch mit anderen Komponenten verwenden. In vielen Fällen wirken sie Stockpunkt erniedrigend. Man hat ferner in ihnen Ausgangsstoffe für chemische Umsetzungen zur Herstellung von Weichmachern und ähnlichen Stoffen, welche die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von künstlichen Massen, Anstrichen und dergl. zum Ziele haben.

Als Ausgangsgut kommen zunächst Benzin-, Mittelöl-, Dieselöl- oder Schwerölfractionen in Betracht, die neben aliphatischen Anteilen gewisse Mengen cyclischer, vorzugsweise aromatischer Verbindungen enthalten. Die genannten Fraktionen können z.B. durch Wärmebehandlung oder durch Druckhydrierung beliebiger fester bituminöser Stoffe erhalten sein. Solche bituminöse Stoffe sind z.B. Ölschiefer, Asphalt-schiefer, Asphaltkalk, Steinkohle, Braunkohle, Rückstände der Erdöldestillation

u.dgl. Die in den Ausgangsstoffen enthaltenen aliphatischen Anteile sollen mindestens teilweise ungesättigt sein oder teilweise tertiär gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Durch geeignete Auswahl oder Vermischung der als Ausgangsgut in Betracht kommenden Fraktionen kann man den Gehalt der der Kondensation zu unterwerfenden Stoffe an den aliphatischen und den cyclischen Anteilen jeweils in der gewünschten Weise einstellen. Zur Erzielung des erforderlichen Gehalts an cyclischen Anteilen verwendet man besonders zweckmäßig Erzeugnisse, die durch eine Vorbehandlung der genannten Fraktionen mit Katalysatoren bei mittleren Drucken in ihrem Gehalt an cyclischen, insbesondere aromatischen Verbindungen angereichert werden, z.B. auf einen Gehalt von 60 bis 70%. Einen noch höheren Gehalt an aromatischen Verbindungen erzielt man, indem man ^{dort} die bei gewöhnlichem Druck zwischen 110 und 180° siedenden Fraktionen abtrennt ^{die bei gewöhnlichem Druck} und sie ^{destilliert man vertikal} solchen Ausgangsstoffen ^{zusetzt}, die einen hohen Anteil an aliphatischen Verbindungen haben. Auch kann man von Hydrierungsbenzin oder Mittelöl u.dgl. ausgehen, das aus aromatenreichen Ausgangsstoffen, z.B. Steinkohle oder Pech stammt, so daß man ebenfalls zu einer Mischung mit hohem Gehalt an cyclischen Verbindungen kommt. Besonders geeignet sind Schwelzeugnisse, z.B. Schiefer- oder Braunkohlenschwefel und -Benzine. Ein ausgezeichnetes Ausgangsgut sind Erzeugnisse der Steinkohlenschwelung, da hierin meistens von vornherein ein günstiges Verhältnis der kondensierbaren Bestandteile vorliegt. Die gute Eignung dieses Ausgangsgutes für die Kondensation kann noch gesteigert werden, wenn man bestimmte, durch Vorversuche leicht ermittelbare Anteile durch Destillation abtrennt und gegebenenfalls einzelne Anteile vor der Kondensation miteinander vermischt.

Zur Herstellung der Ausgangsstoffe kann man die verschiedensten Schwelarten anwenden, bei der Schiefer-, Braunkohlen- und Steinkohlenschwelung oder ähnlichen Verfahren solche, die auf dem Spülgasprinzip, dem Heizflächenprinzip oder einer Vereinigung dieser Systeme beruhen. Die Spülgasverfahren können dabei mit Generatorgas, Wasserdampf, direkt oder indirekt geheiztem Schwelgas oder unter Kombination dieser Systeme betrieben werden. Dabei kann die Zwischenproduktabscheidung mehr oder weniger weit getrieben werden, sodaß ein größerer oder kleinerer Teil der erzeugten Schwelprodukte nochmals durch die Schwelzone hindurchgeht. Die hierbei gewonnenen Fraktionen sind ein hervorragendes Ausgangsgut. Es können aber auch Verfahren angewandt werden, die die Schwelwärme durch eine Wand hindurch an das Gut heranbringen, wobei ebenfalls für viele Zwecke ausgezeichnet brauchbare Kondensationserzeugnisse erhalten werden. Beispielsweise sind Steinkohlenschwelerzeugnisse als Ausgangsgut sehr brauchbar, die unter Verwendung von Heizflächen aus keramischen Werkstoff ausgeführt werden. Die bei den Spülgasverfahren gewonnenen Ausgangsstoffe enthalten im allgemeinen größere Mengen für die Kondensation geeigneter höhermolekularer Verbindungen; die bei den Heizflächenverfahren gewonnenen enthalten größere Mengen niedrigermolekularer kondensierbarer Anteile. Durch Vermischung kann man auch hierbei die günstigste Beschaffenheit des Ausgangsguts

erzielen.

(m. n. 76853/120)

Das Ausgangsgut kann gegebenenfalls einer vorhergehenden Reinigung unterworfen werden, z.B. einer Extraktion oder Behandlung mit Bleicherde oder Kieselgel, beispielsweise um zu vermeiden, daß die Endstoffe unangenehm riechen oder unansehnlich gefärbt sind. Eine solche Vorreinigung besteht ferner in einer Oxydation, etwa mit Hypochlorit o.ä., oder einer Behandlung mit Säuren oder Laugen, um Basen und saure Verbindungen zu entfernen. Hierbei können auch ^{etliche} saure Verbindungen, wie Phenole ^{Abfall} abgetrennt und für sich gewonnen werden.

Als Kondensationsmittel kommen in erster Linie Halogenide, besonders Chloride und Fluoride in Frage, z.B. Aluminiumchlorid, Antimonchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Borfluorid, ^{Borfluorid - Phosphortrichlorid} Siliziumbromfluorid und alle anderen für solche Reaktionen vorgeschlagenen Kondensationsmittel. Es können auch mehrbasische sauerstoffhaltige Mineralsäuren und ihre Derivate für die Kondensation benutzt werden, sofern man Bedingungen anwendet, unter denen nur ^{Borfluorid} feine kondensierende ^{in zu geringerer Klasse} aber keine substituierende Wirkung erzielt wird. Dies erfordert die Einhaltung ^{gewisser} Konzentrations- und Temperaturverhältnisse. Es können für die Kondensation benutzt werden, Schwefelsäure (meist 80 - 95% - ige je nach Art der zu kondensierenden Verbindungen) Sulfosäuren und ähnliche Säuren.

Der Grad der Kondensation kann in bekannter Weise durch Wahl der Menge von Kondensationsmitteln ~~in~~ der Temperatur, Konzentration, der kondensierenden Bestandteile und dergl. beeinflusst werden. In vielen Fällen sind einige Bestandteile des Gemisches sehr reaktionsfreudig, während andere nur auf stärkere Impulse kondensieren. Man kann dann mit geringeren Mengen Kondensationsmitteln oder auch niedrigerer Temperatur eine Art Vorkondensation durchführen und anschließend mit größeren ^{Mittel} Kondensationsmengen oder erhöhter Temperatur, die schwerer reagierenden Teile kondensieren. Dabei können gleiche oder auch verschiedene Kondensationsmittel Anwendung finden.

Das Verhältnis der cyclischen Verbindungen zu den aliphatischen kann in weiten Grenzen geändert werden. So können auf einen Kern der cyclischen Verbindung 1, 2 und mehr Moleküle der aliphatischen Verbindungen kommen.

Bei der Kondensation kann man auch Verdünnungsmittel verwenden, beispielsweise Trichloräthylen, Äther u. dgl., ferner Entwässerungsmittel, besonders wenn bei der Kondensation Wasser entsteht.

1.) Die Fraktion 185 - 225° eines Schwelproduktes aus mitteldeutscher Braunkohle wurde zur Entfernung von organischen Basen mit 10 %iger Schwefelsäure und zur Entfernung von sauren Verbindungen (Phenole, Kresole) mit 10 %iger Natronlauge behandelt. Vom erhaltenen Raffinat mit folgendem Siedeverhalten:

185 - 200°	40 %
200 - 210°	43 %
210 - 220°	10 %
220 - 225°	7 %
Rückstand	3 %

wurden 500 Gew. Teile in Borfluorid-Phosphorsäure, welche durch Ein-gasen von 106 Gew. Teilen Borfluorid in 134 Gew. Teile 85 %iger Phos-phorsäure hergestellt wurde, eingerührt. Durch Kühlung wurde dabei die Temperatur innerhalb 10 - 20° gehalten. Nach beendeter Zugabe des raffinierten Schwelproduktes wurde 5 Stunden auf 50 - 60° gehalten. Nach Abtrennen der Borfluoridphosphorsäure wurde mit Kochsalzlösung säurefrei gewaschen und 380 Gew. Teile eines rohen Kondensations-produktes erhalten. Dieses wurde durch Vakuumdestillation in folgende Fraktionen zerlegt:

Vorlauf bis 185°	3,7 %
185 - 225°	62,61 %
225 - 240°	6,32 %
hochsiedender Rückstand	26 %

Der bei der Destillation in 26 %iger Ausbeute (20 %ige Ausbeute be-zogen auf Einsatzprodukt vor der Kondensation) erhaltene hochsiedende Rückstand stellt ein klares, leicht braungefärbtes hochviskoses Öl dar, das für Schmierzwecke für sich oder auch als Zusatz sehr gut geeignet ist und gewünschten Falles aufgehellt werden kann.

2.) Zu 500 Gew. Teilen des gleichen Ausgangsmaterials wie in Beispiel 1 wurden unter Rühren chargenweise 25 Teile Aluminium-chlorid zugesetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde noch eine Stunde nach-gerührt. Nach Zusatz von wäßriger Salzsäure zur Entfernung des Alumi-niumchlorides, wurde mit Kochsalzlösung zur Entfernung von Säurere-sten gewaschen. Dabei wurde zur Erleichterung der Abtrennung Benzol zugesetzt. Nach Abdestillieren des Benzols wurden 480 Gew. Teile eines rohen Kondensationsproduktes erhalten, dessen Siedeverhalten durch Vakuumdestillation ermittelt wurde:

Vorlauf bis 185°	3,12 %
185 - 225°	58,75 %
225 - 290°	18,84 %
Rückstand	20 %

Der erhaltene Rückstand stellt ein dunkel gefärbtes, sehr zähflüssiges Produkt dar, das für ähnliche Zwecke verwendbar ist, wie sie im 1. Beispiel angeführt sind und sich besonders als Komponente von zu niedrigviskosen Ölen eignet.