



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 160848

STEINKOHLLEN-BERGWERK „RHEINPREUSSEN“ IN HOMBERG (NIEDERRHEIN).

Verfahren zur Reinigung von Steinkohlenteeröl.

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patentes: 23. April 1942.

Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 24. September 1936 beansprucht.

Patentiert vom 21. September 1937 ab.

Nach den bekannten Verfahren zur Reinigung von Steinkohlenteeröl oder Teerölen ähnlicher Zusammensetzung, wie z. B. durch fraktionierte Destillation oder durch Säurebehandlung können Erzeugnisse erhalten werden, die für die verschiedensten Zwecke brauchbar sind. Jedoch reicht der Reinheitsgrad der auf diese Weise erhaltenen Teeröle nicht aus, um sie als Treibstoffe, insbesondere für Dieselmotoren nutzbar zu machen. Steinkohlenteeröle oder ähnliche Teeröle so weitgehend zu reinigen, daß sie z. B. auch als Dieselmotortreibstoffe zu verwenden sind, ist der Gegenstand der Erfindung.

Es ist bereits bekannt, Öle aus Urteeren durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 78% Monohydrat auf 180° C soweit zu reinigen, daß die Öle als Lösungsmittel oder zur Herstellung von Schmiermitteln verwandt werden können.

Ebenso hat man den Geruch von schweren Teerölen dadurch zu verbessern gesucht, daß man sie bei 80—90° C mit Schwefelsäure (50—60% Monohydrat) behandelte. Auch base- und phenolfreies Steinkohlenteeröl vom Siedepunkt (100—200° C) hat man durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Verdünnung mit Paraffinöl und anschließender Destillation gereinigt. Zur Herstellung von Schmieröl hat man ferner Erzeugnisse der Druckhydrierung, insbesondere die durch Hydrierung von Kohle erhaltenen Stoffe durch Lösung in organischen Mitteln und Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren aufgearbeitet.

Nach diesen — zum Teil auf andere als Steinkohlenteeröl zusammengesetzte Öle abgestellten — Verfahren kann zwar ein für den jeweiligen Zweck genügender Reinheitsgrad erreicht werden; jedoch reicht eine derartige Behandlung für die Gewinnung von Dieselmotortreibstoffen nicht aus. Es bedurfte eines besonderen Reinigungsverfahrens, um aus den Teerölen die unerwünschten Asphalt-, Harz- und Pechanteile, insbesondere aber phenolische Stoffe zu entfernen, da gerade phenolische Bestandteile in Dieselmotortreibstoffen zu Harz- und Koksbildungen Anlaß geben.

Diese Nachteile werden durch das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren beseitigt. Danach werden die aufzuarbeitenden Steinkohlenteeröle mit paraffinischen Kohlenwasserstoffgemischen versetzt, deren Siedepunkt zwischen 180—350° C liegt und diese Mischung bei Zimmertemperatur mit verdünnter Säure kurze Zeit bis zur vollständigen Durchmischung behandelt.

Es hat sich dabei gezeigt, daß die Verwendung verdünnter Schwefelsäure von etwa 20% Gehalt an H_2SO_4 besonders zweckmäßig ist. Ausnahmsweise kann die Schwefelsäure bis zu 40% H_2SO_4 enthalten.

Nach Absitzenlassen oder Zentrifugieren entstehen drei Schichten:

1. eine Mischung von Teeröl und paraffinischen Kohlenwasserstoffgemischen,
2. Säure,
3. Satzstoffe,

die sich in bekannter Weise leicht voneinander trennen lassen.

Das Gemisch 1. kann durch mehrmaliges Waschen vollends entsäuert, getrocknet und gegebenenfalls in an sich bekannter Weise gebleicht werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Dieselmotortreibstoffen zur Vermischung mit Steinkohlenteerölen solche Paraffinkohlenwasserstoffgemische der Siedelage 180—350° C zu verwenden, wie sie bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch anfallen.

Diese Kohlenwasserstofffraktion, die sich von Naturprodukten gleicher Siedelage durch ihre (im außerordentlich geringen spezifischen Gewicht von 0,77 [15° C] erkennbare) rein paraffinische Struktur unterscheidet, bietet schon durch ihre hohe Zündwilligkeit und saubere Verbrennung erhebliche motorische Vorteile. Die für das Verfahren wesentlichen chemischen Vorzüge bestehen bei Verwendung dieses synthetischen Erzeugnisses darin, daß das Teeröl derart selektiv gelöst wird, daß seine gewünschten Bestandteile in Lösung gehen und die unerwünschten Bestandteile durch die Einwirkung der Schwefelsäure ausgeschieden werden.

Die an sich bekannte Verwendung der Gemische von Teerölen scheiterte bisher an dem verhältnismäßig hohen Harz-, Pech- und Asphaltgehalt, so daß motorische Verwendung und Lagerbeständigkeit in Frage gestellt waren.

Vor allem war der Gehalt an Phenol oder phenolischen Ölen die Ursache, daß sich im Brennraum des Dieselmotors Koks bildete oder durch Verharzung die Einspritzdüsen verstopft wurden. Nach der erfindungsgemäßen Säurebehandlung gelangt es aber, diese Phenole oder phenolischen Öle größtenteils zu beseitigen, so daß diese Übelstände in der Hauptsache beseitigt sind.

Die nach dem Aufarbeitungsvorgang leicht abzutrennenden Säuren können wieder für den gleichen Zweck gebraucht werden. Arbeitet man in mehreren Stufen, so führt man die bereits gebrauchte Säure der ersten Reinigungsstufe zu.

Da die Satzstoffe sich einerseits von dem Teerölkohlenwasserstoffgemisch und andererseits von den Säuren gut abcheiden, sind sie einer Aufarbeitung leicht zugänglich. Diese Aufarbeitung kann entweder auf physikalischem Wege, z. B. durch Lösen, Extrahieren, Destillieren, als auch auf chemischem Wege, z. B. durch Säurebehandlung, Laugenbehandlung, Cracken usw. erfolgen.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, an das vorstehend beschriebene Reinigungsverfahren noch eine an sich bekannte Behandlung mit Bleicherde anzuschließen. Der hiedurch erzielte technische Fortschritt besteht in der Kombination des Reinigungsverfahrens und der nachfolgenden Behandlung mit Bleicherde, da das nicht behandelte Gemisch von Teeröl mit Paraffinkohlenwasserstoffen mit Bleicherde durchaus nicht in dem Maße gereinigt werden kann, als nach der erfindungsgemäßen Reinigung; dieses hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß der weitaus größte Anteil an Harz- und Asphaltstoffen durch die Säurebehandlung ausgeschieden wird, so daß die Bleicherde nur die letzten Harz- und Pechspuren zu entfernen hat. Wird die Bleicherde dagegen auf das nicht gereinigte Ölgemisch angewandt, so ist die Bleichung naturgemäß viel weniger weitgehend, da die Bleicherde mit einer derartig großen Menge von Harz- und Pechstoffen beladen wird, daß sie die letzten Spuren hievon nicht mehr zu adsorbieren vermag.

Gegenüber der üblichen Aufarbeitung von Teerölen mit konzentrierten Säuren werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die verwendeten verdünnten Säuren ohne wesentliche Verluste leicht wiedergewonnen und können ohne besondere Aufarbeitung dem Verfahren wieder zugeführt werden, auch sind die Raffinationsverluste bei derartig milden Bedingungen wesentlich geringer als bei Verwendung konzentrierter Säuren.

Zusammenfassend ergeben sich bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens folgende Vorteile:

1. geringer Verbrauch an Säuren,
2. geringer Reinigungsverlust,
3. leichte Trennbarkeit der Bestandteile,
4. leichte Abscheidung der unerwünschten Inhaltsstoffe, insbesondere Beseitigung der phenolischen Bestandteile,
5. Wiederverwendung der Säuren.

Beispiel: Es werden 35 kg eines Steinkohlenteeröls mit einem Siedepunkt zwischen 180 bis 350° C mit 17 kg eines in den gleichen Grenzen siedenden paraffinischen Öles, wie es z. B. bei der Benzinsynthese nach Fischer und Tropisch gewonnen wird, mit einander gemischt und dieses Gemisch, ohne es zu erhitzen, mit etwa 15 l einer 20%igen Schwefelsäure kurze Zeit geschüttelt.

Das Gemisch trennt sich sofort in drei Schichten; die obere enthält das bedeutend aufgeschwemmte Raffinat, die mittlere Schicht die schwachgelb gefärbte Schwefelsäure und die untere Schicht die ausgeschiedenen dunklen Verunreinigungen.

Die drei Schichten werden voneinander getrennt. Man erhält dann 47 kg Raffinat und 5 kg ausgeschiedene Verunreinigungen, die zur Gewinnung von Phenolen oder zur Verwendung als Heizöl aufgearbeitet werden können. Die angewendete Säure wird zur Reinigung weiterer Gemische verwendet. Das Raffinat wird in der üblichen Weise gewaschen; es kann gegebenenfalls auch noch weiter gereinigt werden, wobei eine Behandlung mit Bleicherde besonders vorteilhaft ist.

Die Anwendung von Bleicherde auf das Gemisch vor der Einwirkung von Säure hat keinen sichtbaren Erfolg. Das Raffinat ist hiernach ohne weiteres als Dieseltreibstoff zu verwenden. Eine Gegenüberstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gemisches vor und nach der Anwendung des Verfahrens zeigt die erzielten Vorteile.

Chemisch-physikalische Daten von Teeröl-Paraffinkohlenwasserstoffgemischen:

	Vor der Behandlung:	Nach der Behandlung:
	Dichte bei 20° 0.950	0.933
	Viskosität 1.33 E°, 20° C	1.32 E°, 20° C
	Spez. Parachor 24.14	23.48
5	Ausscheidung bei — 6°	— 8°
	Hartasphaltgehalt 0.24%	0.06%
	Verkokungsrückstand 0.40%	0.09%
	Phenolgehalt 5.6 Vol.%	1.2 Vol.%

Bei der motorischen Verwendung des Raffinates wirken sich die in obigen Analysen belegten
10 Reinigungseffekte folgendermaßen aus: Die Herabsetzung der Dichte von 0.950 auf 0.933 und die
damit verbundene Erniedrigung des Spez. Parachors, die durch Ausscheidung der Verunreinigungen
mit dem spez. Gewicht von über 1.0 erreicht wurde, bedeutet für einen Dieseltreibstoff größere Zünd-
willigkeit und bessere Verbrennungseigenschaften. Die Erniedrigung der Viskosität bedeutet bessere
Versprühungsfähigkeit. Die Verminderung des Hartasphaltes von 0.24 auf 0.06% macht dieses Ge-
15 misch zur Verwendung als Treiböl erst verwendungsfähig; die Gefahr der Koksbildung im Verbren-
nungsraum und der Düsenverstopfung, sowie ein sonst unvermeidliches Festfressen der Kolben wird
durch die erfindungsgemäße Behandlung beseitigt. Derselbe Vorteil drückt sich in der Herabsetzung
des Verkokungsrückstandes von 0.40 auf 0.09 aus. Ein ganz besonderer Vorteil ist die erhebliche Ver-
minderung des Phenolgehaltes, da Phenole in Dieseltreibstoffen leicht zu Verharzungen und Düsen-
20 verstopfungen sowie zu Korrosionen und Kolbenfraß führen.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Reinigung von Steinkohlenteeröl mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure
unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, dadurch gekennzeichnet, daß die Teeröle
mit einem Gemisch innerhalb von 180 bis 350° C siedender paraffinischer Kohlenwasserstoffe versetzt
und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit der verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure von 20% H₂SO₄-
25 Gehalt, behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Ausführung des Verfahrens
erforderlichen Paraffinkohlenwasserstoffgemische aus Erzeugnissen der Benzinsynthese nach Fischer
und Tropisch bestehen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das abgetrennte
30 Teeröl-Paraffinkohlenwasserstoffgemisch nach der üblichen Waschung und darauf folgender Trock-
nung gegebenenfalls noch in an sich bekannter Weise mit Bleicherde behandelt wird.