DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
16. MAI 1942

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 720830

KLASSE 12r GRUPPE 104

St 55894 IVd/12r

Dr. Herbert Kölbel in Moers

ist als Erfinder genannt worden.

Steinkohlen-Bergwerk Rheinpreußen in Homberg, Niederrhein

Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen für schnellaufende Dieselmaschinen

Patentiert im Deutschen Reich vom 25. Februar 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 16. April 1942.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen für schnellaufende Dieselmaschinen aus Teerölen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen und ermöglicht die Herstellung solcher Dieseltreibstoffe, die sich durch geringe Verkokungsneigung, geringen Phenolgehalt, Geruchlosigkeit und durch hohe Lagerbeständigkeit auszeichnen. Erreicht wird dies erfindungsgemäß dadurch, daß Teeröle vom Siedebereich 180 bis 350° nach Zusatz paraffinischer Kohlenwasserstofföle bei Zimmertemperatur oder darunter der Einwirkung von 0,2 bis 10% an wasserfreiem Aluminiumchlorid ausgesetzt werden, worauf die sich bildende Teeröl-Paraffinkohlenwasserstofföl-Schicht abgetrennt und in an sich bekannter Weise, z. B. mit Natronlauge, Wasser und Bleicherde, gereinigt wird.

Es ist bereits bekannt, Teeröle zum Zwecke der Reinigung oder zur Gewinnung von Cumaronharzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zu behandeln. Diese Verfahren, die auf leichter siedende Teeröldestillate abgestellt sind, führen jedoch bei Anwendung schwererer Teeröle (180 bis 360°) nicht zu einem solchen Reinheitsgrad, daß die behandelten Teeröle im Gemisch mit paraffinischen Kohlenwasserstofffölen als Dieselöle für schnellaufende Motoren geeignet sind. Außerdem sind die Reinigungsverluste und Raffinationskosten verhältnismäßig hoch, da sich der Aluminiumchloridteer infolge von Suspension nur unvollkommen absetzt, so daß meistens darauf verzichtet wird, diesen Teer abzutrennen und wiederzugewinnen.

Durch die erfindungsgemäße gleichzeitige Anwendung von Paraffinkohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid und Behandlung bei Zimmertemperatur und darunter wird der Aluminiumchloridteer vollkommen und sehr leicht abgetrennt und die Raffinationsverluste

auf ein Minimum zurückgeführt. Die Verwendung von Gemischen aus Paraffinölen und Teerölen als Dieseltreibstoffe ist zwar bekannt, jedoch besteht bei diesen die Schwierigkeit, daß diese Gemische im Laufe der Zeit Satzstoffe ausscheiden, die eine längere Lagerung und ihre motorische Verwendung erschweren. Nach einem bekannten Verfahren soll die Ausscheidung der Satzstoffe durch Erhitzen oder Destillieren der Teeröl-Kohlenwasserstoff-Gemische erreicht werden. Weiter ist bekannt, diese Erhitzung und das Destillieren in Gegenwart von Spalt- oder Hydrierungskatalysatoren vorzunehmen.

Die mit den bekannten Verfahren erzielbare Reinheit und Lagerbeständigkeit hat sich jedoch nach praktischen Erfahrungen für eine Verwendung in schnellaufenden Dieselmaschinen als ungenügend erwiesen. Demgegenüber gelingt es überraschenderweise nach dem Erfindungsvorschlage unter ausdrücklichem Verzicht auf die Anwendung höherer Temperaturen, z. B. Siedetemperatur, mit Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur und darunter Kraftstoffe zu erhalten, die alle oben aufgeführten Nachteile nicht mehr aufweisen und darüber hinaus einen vorher nicht bekannten Reinheitsgrad besitzen.

Während bei erhöhter Temperatur mit Aluminiumchlorid behandelte Teeröl-Paraffinkohlenwasserstoff-Gemische fortwährende Abscheidung zeigen und bei Verwendung in schnellaufende Dieselmaschinen Verstopfung von Kraftstoffleitungen und Filtern sowie Verkokung von Düsen, Verziehung von Ventilen und Kolbenringen verursachen, zeigen die erfindungsgemäß behandelten Ölgemische diese Nachteile nicht und sind daher ohne weiteres als Dieselkraftstoff brauchbar. Sie zeichnen sich durch hohe Verkokungsfestigkeit aus, große Lagerbeständigkeit, angenehmen Geruch, helle Farbe und Freiheit von Pech, Harz, Asphalt und Phenolen. Ferner sind die Raffinationsverluste beim Arbeiten bei Zimmertemperatur und darunter wesentlich geringer als bei Anwendung höherer Temperaturen.

Unter den paraffinischen Kohlenwasserstoffölen haben sich nach einem weiteren Erfindungsmerkmal die bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-Tropsch entstehenden Kohlenwasserstoffe als besonders vorteilhaft erwiesen.

Daß es bereits bekannt ist, Erdölkohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid zu behandeln, ist für die Erfindung unerheblich, da die hier angewandten paraffinischen Kohlenwasserstoffe keiner Reinigung bedürfen, vielmehr lediglich als Lösungsmittel dienen, das die erwünschten Bestandteile des Teeröles löst und die Schmutzstoffe sowie den gebildeten Aluminiumchloridteer restlos ausscheidet.

Der Verfahrensgang ist folgender: Die aufzuarbeitenden Teeröle werden zunächst mit paraffinischen, synthetischen oder natürlichen Kohlenwasserstoffen gemischt und dieses Gemisch bei Zimmertemperatur oder darunter, gegebenenfalls unter künstlicher Kühlung, mit 0,2 bis 10 Gewichtsprozent wasserfreiem Aluminiumchlorid unter kräftiger Durchmischung behandelt. Nach kurzem Absetzen trennt sich das Gemisch in zwei Schichten, die obere enthält das gereinigte Teeröl-Kohlenwasserstoff-Gemisch, die untere den Raffinationsrückstand mit Aluminiumchlorid bzw. den gebildeten Doppelverbindungen. Die beiden Schichten werden getrennt, die Teeröl-Kohlenwasserstoff-Schicht wird durch Waschen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge oder durch Behandlung mit Bleicherde weiter gereinigt. Die untere, das Aluminiumchlorid und dessen Doppelverbindungen enthaltende Schicht kann ohne und mit Zusatz von frischem, wasserfreiem Aluminiumchlorid wieder zur Aufarbeitung von Teerölen Verwendung finden, wobei zweckmäßig so verfahren werden kann, daß das Teeröl-Kohlenwasserstoff-Gemisch zunächst mit schon mehrfach gebrauchter, also weniger aktiven Aluminiumchloridmasse vorgereinigt und mit frischer Aluminiumchloridmasse nachbehandelt wird. Die in den ausgebrauchten Aluminiumchloriddoppelverbindungen enthaltenden Öle können durch Zersetzung mit Wasser aus diesen Doppelverbindungen isoliert werden, sie trennen sich hierbei in Verbindungen, die auf dem Wasser schwimmen und solche, die im Wasser untersinken. Diese zum Teil stark phenolhaltigen Öle können auf bekannte Art und Weise durch chemische oder physikalische Verfahren aufgearbeitet werden.

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

1. Vollständige Entfernung von Asphalt, Asphaltbildnern, Harz- und Pechanteilen des Teeröles.
2. Weitgehende Entfernung der phenolischen Teerölanteile.
3. Schonende Behandlung des aufzuarbeitenden Gutes durch milde Verfahrensbedingungen in der Kälte oder bei Zimmertemperatur.
4. Wiederverwendungsmöglichkeit des Reinigungsmittels und der zugemischten Paraffinkohlenwasserstoffe.
5. Verbesserung der motorischen Eigenschaften von Teeröl-Kohlenwasserstoff-Gemischen.

Ausführungsbeispiel

100 Teile eines Teeröles mit den Siedegrenzen 180 bis 350° werden mit 100 Teilen eines paraffinischen Öles (Dichte bei 15° = 0,77, Siedegrenzen 180 bis 330°) gemischt und mit 6 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid, gegebenenfalls unter Kühlung, bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang verrührt. Nach dem Absitzen wird die obere Schicht entfernt, mit verdünnter Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dieses Gemisch wird ohne weiteres als Dieseltreibstoff verwandt. Der Reinigungseffekt geht aus der nachfolgenden Gegenüberstellung der Eigenschaften des gereinigten und des ungereinigten Produktes hervor.

	Ungereinigtes Gemisch	Gereinigtes Gemisch
Dichte bei 20°	0,893	0,861
Viscosität °E bei 20°	1,27	1,24
Verkokungsrückstand in % nach Conradson	0,09	0,05
Säurezahl	0,11	0,03
Phenolgehalt in Volumenprozent	3,5	0,0
Farbe	schwarzbraun, undurchsichtig	dunkelgelb bis rotbraun, klar durchsichtig
Geruch	phenolartig	phenolfrei

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen für schnellaufende Dieselmaschinen aus Teerölen und paraffinischen Kohlenwasserstoffölen, dadurch gekennzeichnet, daß Teeröle vom Siedebereich 180 bis 350° nach Zusatz paraffinischer Kohlenwasserstofföle bei Zimmertemperatur oder darunter der Einwirkung von 0,2 bis 10% an wasserfreiem Aluminiumchlorid ausgesetzt werden, worauf die sich bildende Teeröl-Paraffinkohlenwasserstofföl-Schicht abgetrennt und in an sich bekannter Weise, z. B. mit Natronlauge, Wasser und Bleicherde, gereinigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstofföle die bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-Tropsch entstehenden Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI