DEUTSCHES REICH

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr 730853

KLASSE 12r GRUPPE 1 04

St gmuö II'4/11r

Dr. Herbert Kilbel in Moers

ist als Erfinder genannt worden.

Steinkohlen-Bergwerk „Rheinpreussen" in Homberg, Niederrhein

Verfahren zur Reinigung von Gemischen aus Teerölen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 14 Januar 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 24 Dezember 1942

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 26. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Herstellung von Dieselkraftstoffen aus Gemischen von Teerölen, besonders Steinkohlenteeröl, mit Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe und betrifft ein Verfahren zur Reinigung dieser Gemische.

Es ist an sich bekannt, schwer sündende Teeröle durch Zusatz von sündwilligeren, vorwiegend aliphatischen Gasölen für den Verbrauch in Dieselmotoren zweckmäßiger zu machen. Diese nichtraffinierten Mischungen scheiden jedoch in kurzer Zeit asphaltartige Stoffe aus, die eine motorische Verwendung und eine Lagerung unmöglich machen. Es ist bereits ein Verfahren bekannt, nach welchem solche Asphaltstoffe durch längeres Erhitzen unter Rückfluß aus Teeröl-Gasöl-Mischungen ausgeschieden werden. Die Wirkung dieser Wärmebehandlung soll dadurch erklärt werden, daß die Erhitzung der Gemische in Gegenwart von Spalt- oder Hydrierungskatalysatoren oder im Beisein von Salzen des Aluminiums oder Magnesiums vorgenommen wird. Weiterhin soll die Erhitzung der Gemische unter Druck von Vorteil sein.

Die nach dem angeführten Verfahren hergestellten Dieselkraftstoffe genügen jedoch nicht den Ansprüchen, die an Dieselöle für schnell laufende, empfindliche Motoren gestellt werden müssen, insbesondere bedürfen derartige Dieselkraftstoffmischungen oft einer weiteren Verbesserungsbehandlung, die zu Störungen und zum Verkoken von Kolbenringen führt.

Die Erfindung vermeidet diese Nachteile und erzielt einen einwandfreien Dieselkraftstoff durch Reinigung von Gemischen aus Teerölen und vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffen [illegible] und von die Motoren angreifenden

Stoffen abgetrennt werden. Durch [illegible] handlung werden der größte Teil der phenolischen Anteile sowie Asphaltstoffe, Pech und Harze ausgeschieden und abgetrennt. Die Anwendung von Wärme ist hierbei nicht unbedingt erforderlich. Das Schwefeldioxydgas wird zur Raffination weiterer Gemische wieder verwandt. Das so gereinigte Ölgemisch kann auf die übliche Weise durch Waschen mit Wasser oder Lauge, gegebenenfalls auch mit Bleicherde, weiter behandelt werden. Man erhält so einen hellen, lagerbeständigen Dieselkraftstoff, der frei ist von Asphalten, Harzen und phenolischen Ölen und der nur eine geringe Verkokungneigung zeigt. Es ist ein wesentliches Merkmal des Verfahrens der Erfindung, daß das zur Raffination verwendete Schwefeldioxyd chemisch nicht mit dem Ölgemisch reagiert, so daß auf diese Weise nur ein ganz geringer Verlust an Raffinationsmitteln eintritt. Man kann so mit geringen Mengen an Raffinationsmitteln große Mengen dieser Ölgemische, z. B. durch Umpumpen des Gases, reinigen. Bezüglich der Wirkungsweise wird angenommen, daß die Paraffinkohlenwasserstoffe die als Dieselkraftstoff erwünschten Bestandteile des Teeröles — als eine Art selektives Lösungsmittel — in Lösung halten, während die unerwünschten Inhaltsstoffe unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd als unlöslich ausgeschieden werden.

Nach einem weiteren Erfindungsmerkmal ist es für die Ausführung des Verfahrens von großem Vorteil, bei der Kohlenoxydhydrierung entstehende Paraffinkohlenwasserstofföle der Siedelage 180 und 360° zu verwenden. Diese Kohlenwasserstofföle zeichnen sich durch ihren hohen Wasserstoffgehalt bzw. durch ihre geringe Dichte aus und übertreffen in diesen Eigenschaften jedes natürliche Erdöl der gleichen Siedegrenzen. Auf Grund des hohen Wasserstoffgehaltes besitzen diese Kohlenwasserstofföle für die unerwünschten Inhaltsstoffe des Teeröles nur ein sehr geringes Lösungsvermögen, so daß die Ausscheidung dieser Stoffe mittels Schwefeldioxyds besonders leicht und schnell vor sich geht. Außerdem bietet die in Frage stehende Kohlenwasserstofffraktion des Benzinsynthesereinprodukts bekanntlich ganz erhebliche motorische Vorzüge, die sich in restloser Verbrennung und hoher Zündwilligkeit auswirken.

Es ist zwar bekannt, zwecks Herstellung von Dieselölen Teeröle mit Kohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrierung zu verschneiden. Ganz abgesehen davon, daß dar[illegible] nicht auf die Reinigung dieser Kohlenwasserstofföle an sich, sondern auf ihre besondere Wirkung als selektives Lösungsmittel im Verein mit dem Schwefeldioxyd. Dieses selektive Lösungsvermögen ist begründet in dem eigenartigen Aufbau dieser Kohlenwasserstofföle, deren Wirkung auf Teeröle im Verein mit gasförmigem Schwefeldioxyd nicht bekannt war und überraschend ist.

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, nach denen Mineralöle und Teeröle mit flüssigem Schwefeldioxyd unter Druck behandelt werden. Bei diesen Verfahren handelt es sich jedoch um Extraktionen in der Flüssigphase. Demgegenüber unterscheidet sich die Arbeitsweise der Erfindung grundsätzlich nach Zweck und Ausführung. Weiter ist bekannt, Öle, die durch spaltende Hydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen erhalten werden, mit sauren Gasen zu behandeln, um diese von festen Teilchen zu befreien. Diese Arbeitsweise ist jedoch ausdrücklich auf die Entfernung fester Teilchen beschränkt. Das Verfahren nach der Erfindung bezweckt jedoch die Reinigung von Teeröl-Paraffinkohlenwasserstoff-Gemischen, die frei von festen Bestandteilen sind; es wird daher von dem erwähnten bekannten Verfahren nicht berührt, zumal die erwähnte Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht zu erwarten war. Man hat auch versucht, Mineralöle, wie Petroleum und Paraffinöle, mit gasförmigem Schwefeldioxyd zu reinigen, jedoch nicht Gemische von Teerölen mit Paraffinkohlenwasserstoffen, die durch die oben geschilderten Löslichkeitsverhältnisse sich in bezug auf die Ausscheidung von Asphalt-, Harz- und Pechstoffen gänzlich anders verhalten. Das geht daraus hervor, daß sich durch getrennte Behandlung von Teeröl einerseits und Paraffinkohlenwasserstoffen andrerseits mit Schwefeldioxydgasen keine Reinigungswirkung erzielen läßt.

Man hat auch schon Dieselöle verschiedener Herkunft durch Behandlung mit ozonhaltigen Gasen zu reinigen versucht; ganz abgesehen davon, daß man hierbei die Mitwirkung aliphatischer Kohlenwasserstofföle nicht erkannte, zeigen Vergleichsversuche, daß die Reinigungswirkung von ozonhaltigen Gasen auf ein Gemisch von Teeröl und aliphatischen Kohlenwasserstoffölen sehr viel schlechter ist als die erfindungsgemäße Arbeitsweise mit Hilfe von Schwefeldioxyd.

Der mit dem Verfahren nach der Erfindung gegenüber dem Bekannten erzielte technische Fortschritt besteht in der Herstellung von Dieselkraftstoffen aus Gemischen von Teerölen und Kohlenwasserstoffen, die [illegible] Asphalt, Harz und Pechstoffen, die [illegible]

dem und die aus dem Lösungsmittel entfernt wurde. Die Anwendung von Schwefeldioxyd [illegible] Anhydrid [illegible] Verkokungsneigung [illegible] Verkokungsneigung ist die Gefahr der Dämpfe vermindert und Kohlenstoffentwicklung wahrscheinlich herabgesetzt gegenüber gleichartigen Destillaten, die nach den vorhergehenden bekannten Verfahren hergestellt sind.

Beispiel

Ein Steinkohlenteerdestillat aus der Hochtemperaturverkokung (180 bis 360°, Dichte 0,95 bis 1,05 bei 15°) wird mit einem [illegible] der Destillation von Kohlenteer, [illegible] Wasserstoff hergestellten Kohlenwasserstoffen der gleichen Siedelage (Dichte 0,77 bei 15°) gemischt. Die Mischung hat eine Dichte von [illegible] bei 15° und wird bei Raumtemperatur etwa 10 Minuten mit [illegible] gasförmigem Schwefeldioxyd behandelt. Aus dem Ölgemisch werden etwa 5 bis 10% basisch reagierende, phenolhaltige Anteile ausgewaschen, von denen das Öl leicht abzutrennen ist. Das Ölgemisch hat eine bedeutende Farbaufhellung erfahren, der Phenolgehalt ist von 3,5 auf 1,2 Volumprozent gesunken, die Verkokungsneigung (nach Hagemann und Hammerich, Öl und Kohle 12, 278, 1936) ist von 0,320 auf 0,064, Benzinunlösliches auf [illegible] herabgesunken. Das auf die beschriebene Weise behandelte Ölgemisch wird mit verdünnter Natronlauge und Wasser mehrmals gewaschen und über 15kgm Kieselsäuregel hinweggeleitet.

Die mit Schwefeldioxydbehandlung erzielte Wirkung geht aus der folgenden und gleichzeitigen Daten, die Ölgemische vor und nach der Behandlung betreffend:

	Vor der Behandlung	Nach der Behandlung mit SO_2
Dichte bei 15°	0,862	0,855
Phenolgehalt in Volumprozent	3,0	1,2
Verkokungsneigung:		
Benzinunlösliches	0,320	0,064
Hartasphalt	0,108	0,030
Koks	0,212	0,034
Farbe	schwarzbraun undurchsichtig	gelb, klar durchsichtig

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von aus Teerölen der Siedelage 180 bis 360° und vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffen gleicher Siedelage bestehenden Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gemische mit gasförmigem Schwefeldioxyd bei gewöhnlichem Druck behandelt und von den hierbei entstehenden Resten abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von Gemischen ausgeht, die außer Teerölen aliphatische Kohlenwasserstoffe enthalten, die durch Kohlenoxydhydrierung gewonnen werden.