

DEUTSCHES REICH



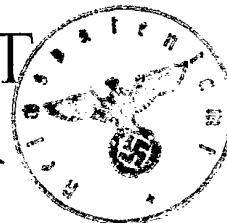
AUSGEGEBEN AM
25. AUGUST 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 724 054

KLASSE 12r GRUPPE 1/15

St 56117 IVd/12r



Dr. Herbert Kölbel in Moers



ist als Erfinder genannt worden.

Steinkohlen-Bergwerk „Rheinpreußen“ in Homberg, Niederrhein
Verfahren zur Herstellung von Treiböl

Patentiert im Deutschen Reich vom 23. April 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 9. Juli 1942

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Das vorliegende Verfahren betrifft die Herstellung von Treibölen für Traktoren- oder Dieselmotoren aus einem Gemisch von Teerölen oder Teerfraktionen mit vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Siedegrenzen 160 bis 360°). Die motorische Eignung eines solchen Gemisches ist an sich bekannt; es hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Gemische noch verharzende und pechbildende Stoffe enthalten, die zu Koksansätzen an den Motorventilen oder zum Festbrennen der Düsenadeln führen. Weiterhin scheiden die Teeröl-Kohlenwasserstoff-Gemische nach kurzer Zeit kristalline und asphaltartige Stoffe aus, so daß eine längere Lagerung nicht möglich ist.

Es sind Verfahren bekanntgeworden, bei welchen Treiböle aus Gemischen von Teerölen mit vorwiegend aliphatischen Gasölen durch längeres Sieden oder durch Druck-

erhitzung mit und ohne Anwendung von Katalysatoren von Asphalt- und Pechanteilen befreit werden. Hierbei handelt es sich jedoch um eine Ausfällung dieser Anteile unter der Einwirkung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß derartig hergestellte Treiböle für schnellaufende Dieselmotoren unbrauchbar sind, weil nach kurzer Zeit, wahrscheinlich infolge des Gehaltes an phenolischen Ölen, die Düsenadeln festbrennen und sich Koksansätze an den Motorventilen zeigen.

Diese Nachteile sollen durch das im folgenden beschriebene Verfahren behoben werden.

Teeröl (Siedegrenzen innerhalb 160 bis 360°) und ein im wesentlichen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehendes Öl (z. B. Gasöl, Siedegrenzen innerhalb 160 bis

360°) werden in einem geeigneten Verhältnis gemischt und diese Mischung mit Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert. Bei dieser Extraktion bilden sich nach kurzem Absitzen zwei Schichten; die obere enthält, als Raffinat, das gereinigte Treiböl, die untere Schicht, als Extrakt, die Essigsäure und die hierin gelösten unerwünschten Inhaltsstoffe des angewandten Teeröl-Kohlenwasserstoff-Gemisches. Raffinatschicht und Extrakt-schicht werden in bekannter Weise getrennt. Das Raffinat enthält noch einen Teil der Essigsäure, die auf geeignete Weise, z. B. durch Destillation, entfernt wird. Das Raffinat wird gegebenenfalls durch Waschen mit Wasser oder Lauge bzw. Bleichung mit Tonsil weiter gereinigt. Der Extrakt wird je nach der Menge der in ihm gelösten Stoffe entweder zur Raffination weiterer Teeröl-Kohlenwasserstoff-Gemische verwandt oder zur Wiedergewinnung der Essigsäure in an sich bekannter Weise, z. B. durch Destillation, aufgearbeitet.

Je nach dem gewünschten Reinheitsgrad extrahiert man zweckmäßig in mehreren Stufen derart, daß Essigsäure und Rohrtreiböl im Gegenstrom aufeinander zugeführt werden, so daß der Extrakt der letzten Stufe als Lösungsmittel für das in die erste Stufe eintretende Rohrtreiböl dient und das Raffinat der letzten Stufe mit dem frischen Lösungsmittel behandelt wird usw. Man kann sowohl in unterbrochener als auch ununterbrochener Arbeitsweise verfahren, wobei die Temperaturen zweckmäßig so gehalten werden, daß möglichst wenig Lösungsmittel in das Raffinat und möglichst wenig Rohrtreiböl in das Lösungsmittel gelangen.

Die so erhaltenen Raffinate zeigen eine beträchtliche Farbaufhellung; sie sind frei von Pech und Asphalt und besitzen eine geringe Verkokungsneigung. Außerdem sind die im Ausgangsgemisch enthaltenen phenolischen Öle durch die Behandlung mit Eisessig größtenteils entfernt worden und dadurch die Gefahr der Harz- und Pechbildung bzw. Düsenverstopfung und Kolbenverkrustung, die bekanntlich durch phenolische Öle besonders begünstigt wird, weitgehend vermindert.

Man hat zwar bereits Kohlenwasserstofföle zur Entfernung von Geruchs-, Harz- und Asphaltstoffen mit Paraffinmonocarbonsäuren behandelt, insbesondere Mineralöle, auch ist ein Verfahren bekannt, aus geeigneten Mineralölfractionen durch Anreicherung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe mittels Essigsäure Treiböl herzustellen, jedoch sind Gemische von Teerölen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Treibölen noch nicht mit Essigsäure zur Entfer-

nung von Asphalt-, Harz- und Phenolanteilen behandelt worden. Teeröle, insbesondere Steinkohlenteeröle, fast rein aromatischer Natur sind mit Essigsäure nicht extrahierbar, da beide Stoffe ineinander löslich sind. Es hat sich nun in überraschender Weise gezeigt, daß Teeröle nach Lösung in vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffölen sich sehr wohl mit Eisessig extrahieren lassen, da diese Kohlenwasserstofföle die als Dieseldieselkraftstoff erwünschten harz- und pechfreien Anteile des Teeröles bei der Behandlung mit Essigsäure in Lösung halten, während die unerwünschten Inhaltsstoffe des Teeröles, insbesondere auch phenolische Öle, durch die Essigsäure gelöst und als Extrakt abgetrennt werden.

Bei diesem auf dem Unterschied der Löslichkeit der einzelnen Gemischbestandteile beruhenden Extraktionsverfahren spielt selbstverständlich die Natur der angewandten aliphatischen Kohlenwasserstofföle eine große Rolle. Es hat sich gezeigt, daß die nach dem Benzinsyntheseverfahren von Fischer und Tropsch erhaltenen Gasölfractionen für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ganz besonders geeignet sind. Auf Grund ihrer rein aliphatischen Struktur, die kein Naturprodukt der gleichen Art aufzuweisen hat, sind diese Fischergasöle einerseits in Essigsäure am wenigsten löslich, andererseits besitzen sie gegenüber Teerölen das größte selektive Lösungsvermögen für die erwünschten Bestandteile bei der Behandlung des Ölgemisches mit Fettsäuren.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich somit folgende Vorteile:

1. Entfernung von Harz, Pech, Asphalt, Asphaltbildnern und phenolischen Ölen sowie Herabsetzung der Verkokungsneigung,
2. schonende Behandlung des aufzuarbeitenden Gutes ohne thermische Beanspruchung,
3. geringer Raffinationsverlust,
4. Verbesserung der motorischen Eigenschaften von Teeröl-Paraffinkohlenwasserstoff-Gemischen.

Beispiel 1

25 kg einer Steinkohlenteerfraktion, 180 bis 340°, werden mit 25 kg einer bei der Benzinsynthese nach Fischer und Tropsch anfallenden Ölfraction ($d_{150} : 0,76$ bis $0,78$, innerhalb 180 bis 320° siedend) gemischt und dieses Gemisch mit 10 kg Eisessig kräftig verrührt. Die sich schnell absetzende untere Extraktsäureschicht wird von der oberen, das Treiböl enthaltenden Raffinatschicht abgetrennt und zur Extraktion weiterer Treibölrohgemische verwandt. Die Raffinatschicht wird auf geeignete Weise, z. B.

durch Destillation, von Eisessig befreit und durch Waschen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, gegebenenfalls durch Bleichung mit 1 bis 2% Tonsil, weiter gereinigt.

Die Wirkung dieses Verfahrens geht aus der nachstehenden Tabelle hervor, in der einige Daten des Treiböles vor und nach der Behandlung mit Eisessig aufgeführt sind:

	Vor	Nach	
	der Behandlung	der Behandlung	
mit Eisessig			
Dichte bei 20°	0,885	0,860	
Phenolgehalt . . Volumprozent	3,8	2,0	
Verkokungsneigung*)			
a) benzinunlöslich	0,885 ⁰ / ₀	0,320 ⁰ / ₀	
b) Hartasphalt	0,404 ⁰ / ₀	0,160 ⁰ / ₀	
c) Koks	0,481 ⁰ / ₀	0,160 ⁰ / ₀	
Farbe	schwarz, undurchsichtig, trübe	braun, durchsichtig, klar	

*) Nach Hagemann und Hammerich, „Öl und Kohle“ 12, 379 80, 1936.

Beispiel 2

25 kg einer Steinkohlenteerfraktion, 180 bis 340°, werden mit 25 kg eines vorwiegend aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Gasöles, 200 bis 320°, gemischt und dieses Gemisch nach Beispiel 1 aufgearbeitet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Treiböl aus Gemischen von Teerölen mit vor-

wiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 160 bis 360°, dadurch gekennzeichnet, daß diese Gemische mit Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vermischung mit Teerölen solche Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die bei der Benzinsynthese nach Fischer und Tropisch entstehen.