

L.W., 2. März 1945. B.

Verfahren zur Herstellung technisch wertvoller Stoffe
(Nr. 3: Keine Kondensation von Schwelbenzin).

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 wurden, einer Kondensation in Gegenwart von Halogeniden oder anderen kondensierend wirkenden Stoffen oder mehrbasischen Mineralsäuren und ihren Derivaten in solchen Konzentrationen unterwirft, daß sie vorwiegend eine kondensierende, aber keine oder nur eine geringfügige substituierende Wirkung besitzen. Die Herstellung solcher Stoffe aus Schwel- oder Hydrierungsprodukten stellt eine bedeutende Wertsteigerung der primären Erzeugnisse dar. Bisher konnte man diese Flüssigkeiten hauptsächlich nur als direkte Treibstoffe verwenden. Die nach dem vorliegenden Verfahren gewonnenen höhermolekularen Verbindungen können dagegen an Stellen eingesetzt werden, wo erheblich höhere Ansprüche gestellt werden. Z.B. kann man die Erzeugnisse als Schmieröl für sich allein oder im Gemisch mit anderen Komponenten verwenden. In vielen Fällen wirken sie stockpunkterniedrigend. Sie können ferner als Ausgangsstoffe für chemische Umsetzungen zur Herstellung von Weichmachern und ähnlichen Stoffen dienen, die die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von künstlichen Massen, Anstrichen u.dgl. zum Ziel haben.

Als Ausgangsgut kommen zunächst Benzin-, Mittelöl-, Dieselöl- oder Schwerölfractionen in Betracht, die neben aliphatischen Anteilen gewisse Mengen cyclischer, vorzugsweise aromatischer Verbindungen enthalten. Diese Fractionen können z.B. durch Wärmebehandlung oder durch Druckhydrierung beliebiger fester bituminöser Stoffe erhalten worden sein. Solche bituminösen Stoffe sind z.B. Olschiefer, Asphaltschiefer, Asphaltkalk, Steinkohle, Braunkohle, Rückstände der Erdöldestillation und dgl.

Die in den Ausgangsstoffen enthaltenen aliphatischen Anteile sollen mindestens teilweise ungesättigt sein oder teilweise tertiär gesättigte Kohlenstoffatome enthalten. Durch geeignete Auswahl oder Vermischung der als Ausgangsgut in Betracht kommenden Fractionen kann man den Gehalt der der Kondensation zu unterwerfenden Stoffe an den aliphatischen und den cyclischen Anteilen jeweils in der gewünschten Weise einstellen. Zur Erzie-

lung des erforderlichen Gehalts an cyclischen Anteilen verwendet man besonders zweckmäßig Erzeugnisse, die durch eine Vorbehandlung der genannten Fraktionen in Gegenwart von Katalysatoren bei mittleren Drucken in ihrem Gehalt an cyclischen, insbesondere aromatischen Verbindungen angereichert wurden, z.B. auf einen Gehalt von 60 bis 70%. Einen noch höheren Gehalt an aromatischen Verbindungen erzielt man, indem man daraus die bei gewöhnlichem Druck zwischen 110 und 180° siedenden Fraktionen abtrennt. Diese setzt man vorteilhaft solchen Ausgangsstoffen zu, die einen hohen Anteil an aliphatischen, insbesondere olefinischen Verbindungen haben. Auch kann man von Hydrierungsbenzin oder Mittelöl u.ägl. 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 Schwel-erzeugnisse, z.B. Schiefer- oder Braunkohlenschwelöle und -benzine. Ein vorzüglich geeignetes 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 feststellbare Anteile durch Destillation abtrennt und gegebenenfalls einzelne Anteile vor der Kondensation miteinander vermischt. So kann man beispielsweise folgende Fraktionen miteinander zur Kondensation bringen: 80 bis 140° mit 280 bis 350° gemeinsam; 140 bis 180° mit 250 bis 280° gemeinsam und den Anteil 180 bis 250° für sich allein. Man erreicht auf diese Weise, daß in dem ersten Gemisch verhältnismäßig niedrig siedende bzw. schwach alkylierte Aromaten mit hochmolekularen Olefinen und im zweiten Gemisch etwas höhermolekulare Aromaten mit kürzerkettigen Aliphaten (Olefinen) kondensiert werden, als sie in dem ersten Gemisch vorliegen. Auf diese Weise kann man eine gewisse Steuerung durch Auswahl der zur Kondensation kommenden Verbindungen erreichen.

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 Gensertorgas, Wasserdampf, direkt oder indirekt gehäztem Schwelgas oder unter Kombination dieser Systeme betrieben werden. Dabei kann die

Zwischenproduktabscheidung mehr oder weniger weit getrieben werden, so daß 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 solche Steinkohlenschwelerzeugnisse als Ausgangsstoffe sehr gut brauchbar, die unter Verwendung von Heizflächen aus keramischem Werkstoff erhalten 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.

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 kann ferner in einer Oxydation bestehen, z.B. mit Hypochlorit o.ä., oder einer Behandlung mit Säuren oder Laugen, um basische bzw. saure Verbindungen zu entfernen. Hierbei können diese Verbindungen, wie Phenole, auch abgetrennt und für sich gewonnen werden.

Als Kondensationsmittel kommen in erster Linie Halogenide, insbesondere Chloride und Fluoride, in Betracht, z.B. Aluminiumchlorid, Antimonchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Borfluorid, Borfluorid-Phosphorsäure und alle anderen für solche Reaktionen vorgeschlagenen Kondensationsmittel. Es können auch mehrbasische sauerstoffhaltige Mineralsäuren oder ihre Derivate für die Kondensation benutzt werden, sofern man Bedingungen anwendet unter denen nur oder vorwiegend eine kondensierende, aber keine oder nur eine geringfügige substituierende Wirkung erzielt wird. Dies erfordert die Einhaltung genauer Konzentrations- und Temperaturverhältnisse. Es können für die Kondensation Schwefelsäure (meist 80-bis 95%ige, je nach Art der zu kondensierenden Verbindungen), Sulfosäuren und ähnliche Säuren benutzt werden. Die Kondensationsmittel können für sich allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden.

Die Kondensation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich ausgeführt werden. Im allgemeinen sind diskontinuierliche Verfahren vorzuziehen, falls nicht thermisch-katalytische Prozesse angewandt werden. Diese werden wiederum, besonders wenn es sich um Kondensation in der Dampfphase handelt, zweckmäßig über festangeordneten kondensierenden Katalysatoren unter kontinuierlichem Durchleiten des zu kondensierenden Gemisches durchgeführt. In vielen Fällen scheiden sich auf dem Katalysator in unerwünschter Weise Nebenprodukte ab, wie hochmolekulare organische Verbindungen, Harz, Ruß u.dgl. Diese können in beliebiger bekannter Weise entfernt werden, wenn es erforderlich ist.

Der Grad der Kondensation kann in bekannter Weise durch Wahl der Menge des Kondensationsmittels, durch Veränderung der Temperatur, der Konzentration der zu kondensierenden Bestandteile u.dgl. beeinflusst werden. In vielen Fällen sind einige Bestandteile des Gemisches sehr reaktionsfreudig, während sich andere nur unter schärferen Arbeitsbedingungen kondensieren. Man kann dann mit geringeren Mengen an Kondensationsmitteln oder auch bei niedrigerer Temperatur eine Art Vorkondensation durchführen und anschließend mit größeren Mengen an Kondensationsmitteln oder bei höherer Temperatur die schwer 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 ein, zwei 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.

Beispiel 1:

Die Fraktion 185 bis 225° eines Schwelproduktes aus mitteldeutscher Braunkohle wird 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 bis 200°	=	40%
200 " 210°	=	43%
210 " 220°	=	10%
220 " 225°	=	7%
Rückstand	=	3%

werden 500 Gew.-Teile in Borfluorid-phosphorsäure, die durch Eingangs-

sen von 106 Gew.-Teilen Borfluorid in 134 Gew.-Teile 85%iger Phosphorsäure hergestellt wurde, eingerührt. Durch Kühlung wird dabei die Temperatur innerhalb 10 bis 20° gehalten. Nach beendeter Zugabe des raffinierten Schwelproduktes wird 5 Stunden lang auf 50 bis 60° gehalten. Nach Abtrennen der Borfluorid-Phosphorsäure wird mit Kochsalzlösung säurefrei gewaschen, und es werden 380 Gew.-Teile eines rohen Kondensationsproduktes erhalten. Dieses wird durch Vakuum-Destillation in folgende Fraktionen zerlegt:

Vorlauf bis 185°	=	3,7 %
185 bis 225°	=	62,61%
225 " 240°	=	6,32%
hochsied. Rückstand	=	26 %.

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

Beispiel 2:

Zu 500 Gew.-Teilen des gleichen Ausgangsmaterials wie in Beispiel 1 werden unter Rühren chargenweise 25 Teile wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach erfolgter Zugabe wird noch eine Stunde lang nachgerührt. Nach Zusatz von wässriger Salzsäure zur Entfernung des Aluminiumchlorids wird mit Kochsalzlösung zur Entfernung von Säureresten gewaschen. Dabei wird zur Erleichterung der Abtrennung Benzol zugesetzt. Nach Abdestillieren des Benzols werden 480 Gew.-Teile eines rohen Kondensationsproduktes erhalten, dessen Siedeverhalten durch Vakuumdestillation ermittelt wurde:

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

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

Beispiel 3:

Ein Schwelprodukt aus oberschlesischer Steinkohle (OHW2a) von Blechhammer), das zur Entfernung von sauren Verbindungen (vorwiegend Phenole) einer Behandlung mit 10%iger Natronlauge unterzogen wird und gemäß Siedeanalyse nach Engler folgendes Sie-

Verhalten aufweist:

Temp. °C	120	125	131	138	143	149	153	159	163
Vol. %	Säbg.	10	10	30	40	50	60	70	80
Temp. °C	169	191	Dichte 0,821						
Vol. %	90	98							

Wird einer kondensierenden Einwirkung von 90%iger Schwefelsäure unterzogen. Die Durchführung gestaltet sich wie folgt:

In 500 Volumteile einer 90%igen Schwefelsäure werden unter starkem Rühren 500 Volumteile des mit Natronlauge behandelten Schwelproduktes eingebracht. Die Temperatur wird durch Kühlung auf 15° gehalten. Nach erfolgter Zugabe wird eine Stunde weitergerührt, wobei nicht mehr gekühlt wird. Nach Absitzenlassen erfolgt Abtrennung von 375 Volumteile eines Rohkondensationsproduktes, das nach erfolgter Entfernung von Säureresten mit Kochsalzlösung gewaschen wird und gemäß Siedeanalyse nach Engler folgendes Siedeverhalten aufweist:

Temp. °C	117	127	141	146	151	156	161	165	171	177
Vol. %	Säbg.	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Temp. °C	185	198	230	286	298	305	318	330	336	
Vol. %	50	55	60	65	70	80	90	95	96	

Rückstand 3% Dichte 0,847.

Die in beträchtlichem Umfang von etwa 40% (aufgrund der Destillationsausbeute; bezogen auf eingesetzte Schwelproduktmenge vor der Kondensation ist die Ausbeute an hochsiedendem Kondensationsprodukt 30%) entstandenen hochsiedenden Kondensationsprodukte (230 bis 330°) stellen nach destillativer Abtrennung ein sehr wertvolles Ausgangsprodukt zur Herstellung von Wasch- und Netzmitteln dar (vgl. Anmeldung 5).

Die zur Kondensation benutzte Schwefelsäure kann mehrmals zur Kondensation neuen Ausgangsproduktes verwendet werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung wertvoller Kondensationsprodukte, dad. gek., daß man Benzin-, Mittelöl-, Dieselöl- oder Schwerölfractionen, die aliphatische und cyclische Anteile enthalten und durch thermischen oder thermisch-chemischen Abbau aus festen bituminösen Stoffen erhalten wurden, einer Kondensation in Gegenwart von Halogeniden oder anderen kondensierend wirkenden Stoffen oder mehrbasischen Mineralsäuren und ihren Derivaten in solchen Konzentrationen unterwirft, daß sie vorwiegend eine kondensierende, aber keine oder nur eine geringfügige substituierende Wirkung besitzen.