

**START
OF
REEL
Roll**

CC-253

Name of Target: Dr. R.K. Mueller

Type of Organization:

Land:

Kreis:

City: Heidelberg

Street: Gas Works, Roemerstrasse

Roll Number:

CC-253

Team: W.F. Faragher,

Date: 22 March 1947

26. III. 47

Original to be sent to W.F. Faragher, room: 217

Fortschritte der industriellen Chemie
Abw. u. Kohlenwasserstoffe

1940

101

Erdölgewinnung.

Erdölförderung.

Die Patente auf dem Gebiete der Erdölförderung werden hier im allgemeinen nur insoweit berücksichtigt, als es sich um die Anwendung von Chemikalien handelt (vgl. W. W. ROBINSON: Oil Gas J. 38, Nr. 46, 190ff. [1940]; C. 1940. II. 848). Es bleiben die Patente außer Betracht, die den Bohrvorgang selbst, die Konstruktion von Bohrmeißeln, die Verrohrung der Bohrlöcher, die Prospektierung, den Nachweis von Wasseradern usw. betreffen. Die Trennung von Öl und Gas ist später (S. 100) behandelt.

Bei der Anwendung von Chemikalien in der Erdölförderung spielt die Anwendung von Säure zur Anregung der Bohrung (vgl. L. C. CHAMBERLAIN JR. und R. F. BOYB: Ind. Engg. Chem. 31, 400 [1939]; C. 1939. II. 1214) und die Verwendung von Zement u. dgl. zum Abdichten, Einzementieren der Rohre usw. die Hauptrolle.

Salzsäure wurde in die Bohrtechnik anscheinend zuerst von HERMAN PRASCH (1894) bei Wasserbohrungen eingeführt. Die neueren Verbesserungen beziehen sich im wesentlichen auf Zusätze (Inhibitoren), die teils die korrodierende Wirkung der Säure gegenüber Metallen, teils aber auch ihre Wirkung gegenüber dem Gestein selbst abschwächen, vgl. A.P. 2189798, S. 100; A.P. 2189799, S. 100; A.P. 2189800, S. 100; A.P. 2207733, S. 100; A.P. 2217676, S. 100; A.P. 2224297, S. 100. Bei Verwendung von Flußsäure hat es sich als notwendig erwiesen, die entstehenden schwerlöslichen Verbindungen durch wechselweisen Übergang zu einer anderen Säure in Lösung zu bringen (A.P. 2225695, S. 100). Um das Eindringen von Säure in die zu behandelnde Schicht zu gewährleisten, führt man sie mit überschichteter Flüssigkeit oder unter Abschluß mit einem gelbildenden organischen Stoff in die Bohrung ein (A.P. 2221261, S. 100; A.P. 2223397, S. 100), oder man arbeitet mit abwechselnder Kompression und Entspannung (A.P. 2215487, S. 100).

Zum Abdichten (Abschließen, Versperren) wird Zement in Mischung mit verschiedenen anderen Stoffen verwendet (A.P. 2213038, S. 100; Can.P. 386743, S. 100), ferner setzt man zu Zement oder Beton Calciumcarbonat zu und löst dieses nachträglich mit Säure wieder heraus (A.P. 2193807, S. 100; A.P. 2193808, S. 100); ferner wird vorgeschlagen, erhärtende Stoffe derart zu verwenden, daß die Abbindezeit der nacheinander zugesetzten Mengen kontinuierlich abnimmt (A.P. 2210545, S. 100). Statt Zement wird auch Kieselsäure aus Silicaten oder organischen Siliciumverbindungen (A.P. 2207759, S. 100; Can.P. 386195, S. 100) als Abdichtungsmittel in der Bohrung selbst niedergeschlagen, vgl. auch A.P. 2198120, S. 100, wonach Kieselsäure in Mischung mit Ruß eingeführt wird. Auch organische Abdichtungsmittel werden angewandt, z. B. kaltflüssiges bituminöses Öl (D.R.P. 698640, S. 100), Lösung von Asphalt in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel (A.P. 2223789, S. 100), Caseinpaste (A.P. 2224120, S. 100) usw. Wie bei der Säurebehandlung wird auch beim Abdichten durch Überschichten mit Flüssigkeit oder organischen gallertartigen Massen (A.P. 2219319, S. 100; A.P. 2189875, S. 100) dafür gesorgt, daß das Abdichtungsmittel an der richtigen Stelle eingeführt wird; die Lagobestimmung kann dadurch erfolgen, daß man vor dem Abdichtungsmittel eine mit Wasser exotherm reagierende Substanz einbringt (A.P. 2217705, S. 100). Wasser wird vor dem Abdichten ausgewaschen (A.P. 2204223, S. 100) oder durch selektive Abdichtung der Wasseradern ausgeschaltet (A.P. 2223804, S. 100).

Bei der Entfernung von Schlamm- und Paraffinablagerungen u. dgl. (vgl. W. Y. BROWN: Oil Weekly 97, Nr. 13, 22ff. [1940]; C. 1941. I. 316) aus der Bohrung wird vorgeschlagen, die bei Reduktions-, Oxydations- und Polymerisationsvorgängen entwickelte Wärme zum Schmelzen des Paraffins zu verwerten (A.P. 2204224, S. 100; A.P. 2221353, S. 100; A.P. 2224363, S. 100). Nach Vorbehandlung mit Alkaliperboratlösung (A.P. 2198435, S. 100) oder Aufweichen mit Chloräthylderivaten (A.P. 2225434, S. 100) lassen sich die Abscheidungen leichter entfernen.

Zum Ausbringen des Öls wird entweder in der Bohrung auf überkritische Temperatur erhitzt (Can.P. 392113, S. 0) oder mit aufgepreßtem Gas herausgelöst (Can.P. 387313, S. 0/ Vgl. auch F. W. LAVERTY: Oil Weekly 97, 13--18 [1940]; C. 1940. II. 3133). Die Rückführung der Gase aus verschiedenen Horizonten in die Bohrung ist in A.P. 2217749 (S. 0) empfohlen.

Ein interessantes analytisches Verfahren ist die Prüfung auf Erdöhhöflichkeit durch Bestimmung der Verbrennungswärme der Gase (A.P. 2223183, S. 0).

Die an die Beschaffenheit von Bohrschlämmen zu stellenden Anforderungen werden von H. F. SIMONS (Oil Gas J. 39, Nr. 25, 46, Nr. 28, 46 [1940]; C. 1941. I. 1628) besprochen. Als Zusätze zu den vielfach als Bohrfüssigkeit verwendeten wäßrigen Tonsuspensionen werden u. a. Glycerin, Lignin und Mineralöl + Schwefelsäure genannt (A.P. 2191312, S. 0; A.P. 2212108, S. 0; A.P. 2216955, S. 0), allgemein als Zusätze zu Feststoff- bzw. Schwerstoffsuspensionen Nicotin, höhere Alkohole, Säureamine, Magnesia, Mineralöl + Asphaltbitumen, Lampenruß usw. (A.P. 2195798, S. 0; A.P. 2209591, S. 0; A.P. 2217926, S. 0; A.P. 2220681, S. 0; A.P. 2223027, S. 0; A.P. 2222949, S. 0).

Für die Gewinnung von Ölen aus Ölsand wird ein kombiniertes Verfahren mit Bohrung und bergmännischem Abbau angegeben (A.P. 2210592, S. 0). Für das Fluten mit Wasser wird der Zusatz von Netzmitteln, Emulgiermitteln und Polyglykoläther empfohlen (F.P. 853829, S. 0; F.P. 857998, S. 0; A.P. 2226119, S. 0). Feste Kohlenwasserstoffe können aus Gesteinen mit entgegenströmenden Feuergasen ausgeschmolzen werden (Holl.P. 47914, S. 0).

Säurebehandlung von Bohrungen.

	Seite	
A.P. 2 189 799	■	The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Eine Erdölbohrung in Kalkformation wird mit wäßriger Salzsäure in der Weise behandelt, daß die Säure unter Zugabe einer kleinen Menge (z. B. 0,1 bis 3%) Guajacol zuerst in die Bohrung, dann in die Formation eingeführt wird.
A.P. 2 189 799	■	The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Wäßrige Salzsäure wird unter Zugabe einer kleinen Menge (z. B. 0,05 bis 3%) Thymol und gegebenenfalls eines Lösungsvermittlers (z. B. 2 bis 10% Methyl- oder Äthylalkohol) zuerst in die Bohrung, dann in die Formation eingeführt.
A.P. 2 189 800	■	The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Wäßrige Salzsäure wird unter Zugabe einer kleinen Menge (z. B. 0,1 bis 3%) eines Mono-, Di- oder Trichlorphenols und gegebenenfalls eines Lösungsvermittlers (z. B. 2 bis 10% eines Alkohols) zuerst in die Bohrung, dann in die Formation eingeführt.
A.P. 2 207 733	■	The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Salzsäure wird mit Zusatz einer geringen Menge (z. B. 0,1 bis 5%) Öl eingeführt, gegebenenfalls auch mit Zusatz einer geringen Menge (z. B. 0,1 bis 5%) einer kolloidalen Arsenverbindung.
A.P. 2 217 678	■	The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Salzsäure wird zusammen mit geringen Mengen eines Kalkfällungsmittels (Alkalisulfat, -phosphat, -oxalat, -borat) eingeführt.
A.P. 2 224 297	■	E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. In die Bohrung wird in Abwesenheit starker Säuren eine wäßrige Lösung mit pH 3,5 bis 7,0 eingeführt, aus der sich kein wasserunlösliches Hydroxyd bilden kann, z. B. eine Lösung von Ammoniumsulfat, -chlorid, -nitrat oder Triäthylamin-, Anilin- oder Pyridinchlorid.
Can.P. 390 383	■	The Selva Process Company, New York, N. Y., U.S.A. Um die Förderung einer Bohrung in säurebehandelten feinkörnigen silicathaltigen Kalkformationen zu erhöhen, wird Alkallauge, z. B. 10%ige Natronlauge, eingeführt.
Can.P. 393 613 A.P. 2 149 617	■	Halliburton Oil Well Cementing Company, Duncan, Okla., U.S.A. Bei der Salzsäurebehandlung von Bohrungen wird das eiserne Bohrrohr durch Einführung einer Bleielektrode und elektrische Verbindung mit dieser vor Säureangriff geschützt.
A.P. 2 204 590	■	The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Bei der Säurebehandlung einer Bohrung, bei der ein Paraffin-, Öl- oder Asphaltfilm den Säureangriff hindert, wird Säure verwendet, der ein alkylierte sulfonaromatische Säure enthaltendes Netzmittel zugesetzt ist.
A.P. 2 206 187	■	Industrial Patents Limited, Huntington Park, Cal. In die Bohrung wird eine Lösung von Chlorwasserstoff in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, z. B. Erdöl oder Erdölderivat, eingeführt.

101 a

Seite

A.P. 2 225 695

The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Nach Flußsäure von 24 bis 60% wird Salzsäure oder eine andere Säure zur Einwirkung auf die fördernde Schicht gebracht, um die bei der Flußsäurebehandlung gebildeten gelatinösen Produkte herauszulösen.

A.P. 2 221 261

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Eine zur Behandlung des Gesteins bestimmte Flüssigkeit wird unter Übersichtung mit einem nicht durchlässigen Flüssigkeitsgemisch in ein Bett von körnigem Material eingeleitet.

Can.P. 392 895
A.P. 2 146 732

The Dow Chemical Company, Midland, Mich., V.St.A. Beim Erreichen einer säurelöslichen Schicht wird mit Säurezusatz (z. B. Salzsäure) weitergebohrt und durch Übersichten mit einer nicht eindringenden Flüssigkeit dafür gesorgt, daß die Säure am Bohrkopf verbleibt.

A.P. 2 223 397

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Eine wäßrige Dispersion eines organischen gelbildenden Stoffes wird in die Bohrung eingebracht und durch Einführung der zur Behandlung der Bohrung bestimmten Flüssigkeit durch die Verrohrung nach oben gedrückt, der dadurch erzielte Abschluß bewirkt, daß die Flüssigkeit in die Schicht eingepreßt wird.

A.P. 2 215 487

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. In eine kalksteinhaltige Formation, deren Durchlässigkeit bei Einführung von Säure ein Maximum erreicht und dann abnimmt, wird die Säure unter Druck eingeführt und nach Erreichen des Maximums der Druck vermindert, die verbrauchte Säure abgezogen und der Vorgang wiederholt.

101 b

Abdichten.

A.P. 2 213 638

Vern W. David, Bakersfield, Cal. Zum Verfestigen loser Bodenschichten, insbesondere in Ölbohrungen, wird eine kolloidale Aufschlämmung von Zement und Ton vom Frazer Mountain- und Mojave-Typ, Calciumchlorid, Kalk, Bentonit, Blotglätte und Ätzalkali eingeführt.

Can.P. 385 743

Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Ölbohrungen werden mit einem Gemisch von Zement, Wasser und einem feinverteilten wasserunlöslichen Beschwerungsmittel auszementiert.

A.P. 2 193 807

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Beim Auszementieren von Bohrungen wird innerhalb der Bohrung ein Abschluß mittels eines Gemisches von Portlandzement und Calciumcarbonat hergestellt und durch Einwirkung einer Säure die Mischung mindestens teilweise zerstört.

A.P. 2 103 608

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. In die Bohrung wird Beton eingeführt, der Brocken oder Kugeln von Calciumcarbonat enthält, und dann durch Herauslösen des Calciumcarbonats mit Säure Porosität des Betons erzeugt.

A.P. 2 210 545

United States Gypsum Company, Chicago, Ill. Untertirdische Hohlräume, z. B. in Ölbohrungen, werden verschlossen, indem man einen erhärtenden Stoff, z. B. Gips, in Breiform einpreßt und die nacheinander eingeführten Mengen derart regelt, daß die Abdichtungszeiten stetig abnehmen.

A.P. 2 107 750

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Zur Auffüllung einer Bohrung wird in die zu behandelnde Schicht zuerst eine saure Lösung (z. B. Salzsäure) eingeführt, dann ein flüssiges Silicatgemisch, so daß sich in der Schicht Kieselsäuregel bildet.

Can.P. 386 195

Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Zum Absperren einer Formation wird in diese eine organische Siliciumverbindung, zweckmäßig in einem organischen Lösungsmittel dispergiert, eingeführt und durch deren Umsetzung mit Wasser ein unlöslicher Niederschlag erzeugt.

A.P. 2 103 120

Phillips Petroleum Company, Delaware. Als Füllstoff zwischen Bohrung und Rohrkolonne wird eine flüssige gelbildende Masse aus 50 Natriumsilicat, 50 Wasser, 100 Salzsäure und Ruß verwendet, die ein Eindringen von Wasser in die ölführende Schicht verhindert, nachdem durch chemische Reaktion eine feste Masse erzeugt ist.

D.R.P. 693 640

Ehano Asphalt-Werke AG., Hamburg. Zum Dichten und Ausfüllen poröser durchlässiger Bodenschichten wird in die zu dichtenden Stellen ein kaltflüssiges bituminöses Öl (z. B. Verschnittasphalt, geblasenes asphaltisches Schweröl, Teer, verflüssigtes Stein- oder Braunkohlenteerpech), gegebenenfalls in Mischung mit Metallsalzen oder Netzmitteln, zweckmäßig unter Druck, eingeführt.

A.P. 2 223 789

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Wasserführende Schichten werden abgesperrt durch Einführung einer Lösung von Asphalt in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (z. B. Pyridin, gegebenenfalls + Kresol), aus der beim Zutritt von Wasser der Asphalt ausgefällt wird.

101 b

Can.P. 391 842

Seite

Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Um poröse Schichten undurchlässig zu machen, führt man in sie eine pumpbare Lösung von Asphaltbitumen in einem aliphatischen Lösungsmittel wie Kerosin ein und läßt die Lösung in den Poren zu einem Gel erhitzen.

A.P. 2 224 120
Can.P. 394 149

The Texas Company, New York, N. Y. Versickern von Bohrflüssigkeit in Hohlräumen wird dadurch verhindert, daß diese durch Einführung einer pumpbaren Caseindispersion (Caseingehalt >5%), gegebenenfalls unter Zusatz von Kalkhydrat, abgesperrt werden.

Can.P. 392 803

The Dow Chemical Company, Midland, Mich., V.St.A. In eine Bohrung wird eine ein Schwermetallion enthaltende wäßrige Elektrolytlösung eingeführt und durch Elektrolyse das Metall an Ort und Stelle niedergeschlagen.

A.P. 2 178 669

Can.P. 392 804

The Dow Chemical Company, Midland, Mich., V.St.A. In eine Bohrung in flüssigkeitsdurchlässiger Schicht wird eine wäßrige Lösung eingeführt, die ein Ion enthält, das mit einem Ion der Sole eine unlösliche Verbindung zu bilden vermag, und durch den Durchgang eines elektrischen Stromes ein unlöslicher Niederschlag erzeugt.

A.P. 2 214 423

Phillips Petroleum Company, Delaware. In eine abzuschließende Formation wird ein Gemisch eines mit gesättigtem Kohlenwasserstoff und einem schweren organischen Lösungsmittel verdünnten tierischen Ols mit Schwefelmonochlorid eingeführt, das in der Formation zu einem harzartigen Abschluß erstarrt; Beispiel: 5% Fischöl, 45% Erdöldestillat, 45% Tetrachlorkohlenstoff, 5% Schwefelmonochlorid.

A.P. 2 219 319

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Ein flüssiges Abdichtungsmittel wird in die Bohrung eingeführt und nach Übersichten mit einem nicht in die Schicht eindringenden Flüssigkeitsgemisch von nicht wesentlich höherem spezifischem Gewicht in die abzudichtende Schicht eingepreßt.

A.P. 2 186 875

Duke C. Matthews, Taylor, Tex. Zum vorübergehenden Abdichten einer porösen Schicht während des Einzementierens der Verrohrung wird eine organische gallertartige Masse verwendet, die flüssig eingeführt wird, in halbfesten Zustand übergeht und das Eindringen des Zements in die poröse Schicht verhindert.

A.P. 2 217 708

Oil Equipment Engineering Corporation, Oklahoma City, Okla. Vor dem zum Abdichten verwendeten Zement wird eine mit Wasser exotherm reagierende Substanz (z. B. Kalk) eingeführt, um die Lage des Zements vor dessen Abbinden feststellen zu können.

A.P. 2 204 223
F.P. 864 348

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Zur Absperrung wasserführender Schichten wird in die Bohrung ein inertes, mit Wasser und mit Öl mischbares nichtwäßriges Lösungsmittel (z. B. ein Keton) eingeführt, das nach Auflösung des Wassers wieder entfernt und in der wasserführenden Schicht durch Wasser, in der ölführenden Schicht durch Öl verdrängt wird, worauf ein durch Hydrolyse in Wasser und Öl unlösliche Verbindungen bildendes Absperrmittel eingepreßt wird.

A.P. 2 223 804

Gulf Research & Development Company, Pittsburgh, Pa. Zum Abschließen von Ölbohrungen gegen Wassereintritt wird eine Abdichtungsfähigkeit eingeführt, die in die wasserführenden Schichten tiefer eindringt als in die ölführenden, so daß diese nach Herstellung des Abschlusses für sich freigelegt werden können.

Schlammfernung.

A.P. 2 204 224
Can.P. 386 745

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Schwerschmelzende organische Ablagerungen in Bohrungen (z. B. Paraffin) werden ausgeschmolzen, indem die Wärme verwertet wird, die bei der Reduktion von anorganischen Oxydationsmitteln (Metallnitraten, -chloraten, -perchloraten, -chromaten, -dichromaten, -permanganaten, -persulfaten) mit durch Einwirkung von Säure auf Metall an Ort und Stelle entwickeltem Wasserstoff erzeugt wird.

A.P. 2 221 353
F.P. 864 164

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Zur Entfernung organischer paraffinhaltiger Ablagerungen wird in Bohrungen eine reduzierend wirkende organische Verbindung (z. B. Ameisensäure, Zucker, Glycerin) im Gemisch mit einem anorganischen Oxydationsmittel (z. B. Natriumbichromat, Natriumperoxyd) und einer Säure (z. B. Salzsäure) eingeführt, wobei die Oxydationswärme das Schmelzen der Ablagerungen bewirkt.

A.P. 2 214 363

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Zur Entfernung von Ablagerungen (z. B. Paraffin) aus Bohrungen wird in die Bohrung eine polymerisierbare ungesättigte Verbindung eingeführt und mittels eines Friedel-Crafts-Katalysators polymerisiert, wobei die Polymerisationswärme zum Schmelzen der Ablagerungen verwendet wird, die sodann aus der Bohrung entfernt werden.

101 c

A.P. 2 198 435 ■
 A.P. 2 225 434 ■
 A.P. 2 211 696 ■

The Texas Company, New York, N. Y. Abscheidungen aus Bohrschlamm werden aus einer Bohrung entfernt durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Alkaliperborat, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkalihydroxyd.
 John J. Harrigan, Oklahoma City, Okla. Paraffinablagerungen in der Bohrung werden durch Einführen von Trichloräthylen oder Perchloräthylen aufgeweicht bzw. gelöst und nach Wiederaufnahme des Pumpens vor dem Rohöl gefördert.

A.P. 2218306

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Bei Verstopfung insbesondere der schwächer ölführenden Schichten mit Tonschlamm wird in die Bohrung eine Flüssigkeit mit geringer elektrischer Leitfähigkeit eingeführt und Flüssigkeit und Schlamm der Einwirkung eines elektrischen Stromes zwischen einer in die Flüssigkeit eingehängten Elektrode und einer Erd-elektrode unterworfen, so daß durch Elektroosmose und Elektro-phoresis Flüssigkeit in die Tonschicht eintritt und sie zur Ablösung bringt.

18

Verschiedene Maßnahmen bei der Bohrung.

101 d

Can.P. 392 113 ■
 E.P. 611 768 ■
 Can.P. 387 313 ■
 A.P. 2 217 740 ■
 Can.P. 386 423 ■
 Can.P. 388 900 ■
 A.P. 2 223 933 ■
 A.P. 2 223 163 ■

Mark Benson, Hollywood, Cal., V.St.A. In der Bohrung wird mittels heißer Flüssigkeit oder Gas (z. B. Wasserdampf) eine oberhalb der kritischen Temperatur des Öls liegende Temperatur erzeugt, und zwar unter solchen Druckbedingungen, daß eine fraktionierte Verdampfung des Öls in der Bohrung im wesentlichen verhindert wird.

Stanolind Oil and Gas Company, Tulsa, Okla., V.St.A. Aus einer teilweise erschöpften Bohrstelle wird Öl gewonnen durch Einführung von Gas unter einem Druck, der erheblich über dem kritischen retrograden Kondensationsdruck liegt, längeres Einhalten dieses Druckes und Abführung von gelöstem Öl mit dem Gas.

Pan American Production Company, Houston, Tex. Die aus verschiedenen Horizonten in verschiedenen Bohrlöchern erhobten Gase werden von flüssigen Anteilen befreit und zurückgeführt, um das Austreiben des Öls zu fördern.

Meinhard H. Kotzebue, Tulsa, Okla., V.St.A. Innerhalb und außerhalb der Bohrung und durch die ölführenden Schichten wird ein flüssiges Absorptionsmittel im Umlauf gehalten, das nur die gewünschten Bestandteile, z. B. Benzin, aufnimmt.

Eureka Process Corporation, Tulsa, Okla., V.St.A. Zur Gewinnung natürlicher Destillationsprodukte aus Ölbohrungen wird in das entweichende Gas eine Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung wie das zu gewinnende Destillat ohne wesentliche Zersetzung eingeführt.

The Texas Company, New York, N.Y. Auf den Sandkörnern einer wasserführenden Schicht wird ein vorzugsweise von Öl benetzbares, in Wasser und Öl unlösliches Metallsulfid niedergeschlagen und dadurch der Ölanteil am Fördergut erhöht.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Zur Prüfung der Erdöl-höffigkeit werden Erdgasproben an verschiedenen Stellen entnommen und einzeln durch eine Verbrennungskammer geleitet, die Proben mit dem höchsten Temperaturanstieg bei der Verbrennung werden auf Gegenwart höherer Kohlenwasserstoffe als Methan untersucht.

Bohrflüssigkeiten.

1011

A.P. 2 191 313 ■
 A.P. 2 212 106 ■
 A.P. 2 216 056 ■
 A.P. 2 217 927 ■
 A.P. 2 195 798 ■

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Suspension von Ton in einer Mischung von Wasser oder 5 bis 10proz. Natronlauge und mindestens 20% Glycerin.

Tidewater Associated Oil Company, New York, N.Y. Suspension von Ton, Wasser und Lignin.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Suspension von Ton, Kieselsäure u. dgl. in Öl mit Zusatz von z. B. 1 bis 6% konzentrierter Schwefelsäure.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Dispersion ölbenetzter schwerer Stoffe (z. B. Bleisulfid, Bleioxyd) in Mineralöl und einer im Öl löslichen Substanz mit schwefelhaltigem Säurerest (z. B. Schwefelsäure-ester oder dessen Salz).

Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal., und Philip H. Jones und Arthur L. Blount. Zur Bestimmung des Reinheitsgrades der erhobten Erde wird als Bohrflüssigkeit Wasser verwendet, das schwere Feststoffe suspendiert und Nicotin gelöst enthält.

Seite

- A.P. 2 209 591 ■ Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Suspension schwerer Feststoffe (insbesondere Tonkolloide) mit Zusatz einer geringen Menge (z. B. 0,06%) eines höheren Alkohols wie Oktylalkohol, Phenylalkohol, gegebenenfalls auch noch Zusatz von Stärke.
- A.P. 2 217 926 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Wasserfreie Bohrflüssigkeit, bestehend aus einer nichtwässrigen Flüssigkeit (z. B. Kerosin), einem darin suspendierten Stoff (z. B. Baryt) und einem eine höhere Carbonäure und ein Amin enthaltenden Peptisiermittel (z. B. Cetylamin).
- A.P. 2 216 865 ■ Truman B. Wayne, Houston, Tex. Schlammtrübe mit Zusatz eines Phosphorsäureesters (z. B. aus Pyrogallol und Orthophosphorsäure) zur Herabsetzung der Viscosität.
- A.P. 2 220 681 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Suspension von gemahlendem schwerem Stoff (z. B. Hämatit, Elciglantz, Baryt, SiO₂, Austernschalen) und voluminösem Magnesiumoxyd oder -carbonat als Sedimentationsverzögerer in einem nichtwässrigen Medium, z. B. getropptem Rohöl.
- A.P. 2 223 027 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Dispersion aus Öl, feinvorteiltem Feststoff (z. B. Magnetit, gemahlene Austernschalen) und geblasenem Asphaltbitumen, gegebenenfalls noch Lampenruß zur Verhinderung des Absitzens.
- Can.P. 393 394 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Dispersion aus Öl, feinvorteiltem Feststoff (z. B. Magnetit, gemahlene Austernschalen) und geblasenem Asphaltbitumen, gegebenenfalls noch Lampenruß zur Verhinderung des Absitzens.
- A.P. 2 223 049 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Dispersion aus Mineralöl, feinvorteiltem schwerem Feststoff (z. B. Baryt) und (z. B. 2 bis 6%) Lampenruß zur Verhinderung des Absitzens.
- Holl.P. 50 431 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Dispersion aus Mineralöl, feinvorteiltem schwerem Feststoff (z. B. Baryt) und (z. B. 2 bis 6%) Lampenruß zur Verhinderung des Absitzens.
- A.P. 2 211 683 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Beim Durchbohren solchführender Schichten wird eine Bohrflüssigkeit unigepumpt, die ein wasserlösliches Alginat, Alkalihydroxyd, eine wasserlösliche schwach saure organische Verbindung wie Tanninsäure und Alkalipyro- oder -metaphosphat enthält.
- A.P. 2 198 563 ■ The Texas Company, New York, N.Y. Als Bohrflüssigkeit wird eine wässrige Suspension von Bentonit und Calciumcarbonat verwendet, der entstehende Belag an der Wandung mit Säure entfernt.
- A.P. 2 214 366 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Bohrflüssigkeit mit Zusatz von Glimmersplitten und Asbestfasern zum Verschließen der Poren von durchlässigen, kein Öl führenden Schichten.
- D.Amer. 1 58 179 ■ I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Spülflüssigkeit für Tiefbohrungen mit einem Gehalt an reversiblen Metallhydroxyden, insbesondere Aluminium- oder Eisenhydroxyd.

Öl aus Oslanden.

- A.F. 2 210 562 ■ Deutsche Petroleum-AG., Berlin. Zur Ölgewinnung aus Oslanden werden zunächst einige Bohrungen niedergebracht, durch diese so lange Gas und Öl abgezogen, bis ein Streckensystem eingeführt werden kann, mit dem weiter Öl abgezogen wird, bis der Osland genügende Konsistenz für bergmännischen Abbau aufweist.
- F.P. 853 829 ■ N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Bei der Ölgewinnung durch Fluten mit Wasser führt man in die Formation zuerst eine oberflächenaktive Flüssigkeit oder eine Flüssigkeit, die mit dem Öl oberflächenaktive Verbindungen bildende Stoffe enthält, dann Wasser oder wässrige Lösungen mit höchstens geringer oberflächenaktiver Wirkung ein.
- F.P. 857 998 ■ I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Mineralöle werden aus unterirdischen Ollagerstätten gewonnen, indem man diese mit Emulgiermittel enthaltenden wässrigen Lösungen flutet und die gebildeten Mineralölemulsionen nach ihrer Förderung zerlegt.
- A.P. 2 226 119 ■ Petroleum Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Ölführende Schichten (Sande fr.) werden mit einer wässrigen Lösung behandelt (geflutet), die einen wasserlöslichen, oberflächenaktiven, erdalkalibeständigen Polyglykoläther (aus Alkylenoxyd + wasserunlöslichem Alkohol, Amin, acyliertem Ester oder Amid) enthält, der mindestens einen höhermolekularen Carbonsäurerest aufweist.
- It.P. 378 454 ■ Antonio Spinelli, Rom. Aus bituminösen Gesteinen oder Sanden werden Öle in der Kälte mit einem Gemisch aus 8 bis 10% Mittelöl aus dem Gestein, 50 bis 55% technischem Trichloräthylen und 40 bis 45% Äthylenchlorid extrahiert, filtriert und das Lösungsmittel aus dem Filtrat durch Destillation entfernt.
- Holl.P. 47 914 ■ A. Racalu, Bukarest, Rumänien. Aus Oslanden werden feste Kohlenwasserstoffe durch indirektes Erhitzen mit aufwärts strömenden Feuchtgasen ausgeschmelzen, wobei durch Wechsel von senkrechten und schrägen Wegen eine Trennung der geschmolzenen Kohlenwasserstoffe vom Sand bewirkt wird.

102

19 A.P. 2219312

105

10

2219312

Erdölaufbereitung ohne Destillation. Brechen von Emulsionen.
Entwässern von Erdölen.

Rohöle liegen beim Bohren häufig in Emulsion mit Wasser bzw. Salzsäure („Wasser-in-Öl-Typ“) vor. Zur Trennung der Emulsionen werden mechanische, thermische, elektrische und vor allem chemische Hilfsmittel angewandt. Zusammenfassende Darstellungen des Standes der Technik haben in der letzten Zeit vor dem Berichtsjahr D. H. Forting in Oil Gas J. 35, Nr. 11, 71ff., Nr. 12, 42ff. [1936] und Petrol. Wld. 33, 263ff. [1936] C. 1937. I. 4450 (hauptsächlich mechanische, thermische und elektrische Methoden) und C. H. M. Roberts in Petrol. Engr. 8, Nr. 6, 57ff. [1937] C. 1938. I. 1712 (vor allem chemische Behandlung) gegeben.

Die rein mechanisch arbeitenden Verfahren zum Brechen von Erdöl-Wasser-Emulsionen laufen meist darauf hinaus, daß die Emulsion durch mit Einbauten versehene Behälter geleitet wird (A.P. 2188018, S. 0; A.P. 2214248, S. 0). Nach A.P. 2224624 (S. 0) wird dabei gleichzeitig erwärmt und der Flüssigkeitsstand so geregelt, daß eine warme Wasserschicht durchlaufen wird. Es wird auch vorgeschlagen, Wasser-Gasteer-Emulsionen mit Alkali zu erhitzen und absetzen zu lassen (A.P. 2185710, S. 0). Geneigte Walzen mit einer vorzugsweise von Öl benetzten Oberfläche verwendet A.P. 2210782, S. 0, in Fortsetzung des älteren A.P. 2174849 (1936). Bestrahlung mit einer edelgasgefüllten Röhre soll nach A.P. 2188269 (S. 0) das Brechen der Emulsionen fördern.

Unter den als Emulsionsbrecher empfohlenen Zusätzen sind vor allem zwei Hauptgruppen festzustellen: Carbonsäureester mit substituierten Aminogruppen, insbesondere Veresterungsprodukte mehrbasischer Säuren in Verbindung mit Oxyaminen (A.P. 2102993-995, S. 0ff.; A.P. 2216312, S. 0; A.P. 2226115-117, S. 0ff.; A.P. 2226120, S. 0) und andererseits Sulfonsäuren enthaltende Zusätze, z. B. Sulfonsäuregemisch aus der Säureraffination von Erdölen (A.P. 2200445, S. 0), Sulfonierungsprodukte von Olefinpolymeren (A.P. 2216257, S. 0), Salze von Nethylendiamin bzw. substituierten Aldimin mit Erdölsulfonsäuren (A.P. 2226121/122, S. 0ff.), ferner Kombinationen dieser beiden Gruppen, wie sie z. B. in A.P. 2225824, S. 0, und A.P. 2226118, S. 0, vorliegen. Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisulfonate werden in It.P. 38065) (S. 0) vorgeschlagen. Alkylierte und gegebenenfalls sulfonierte Cumaron- und Indenharze empfiehlt A.P. 2206589 (S. 0), modifizierte Kondensationsprodukte aus Alkydharzen A.P. 2214783/784 (S. 0ff.). Die schon früher vielfach verwendeten Naphthenseifen sollen nach A.P. 2206082 (S. 0) unter Zusatz von stabilisiertem Formaldehyd in butyl- oder amylnalkoholischer Lösung verwendet werden. Durch Zugabe öllösllicher Säuren oder Basen wird auf pH 4,8 bis 5,5 eingestellt (A. P. 2217387, S. 0). Die Verwendung von Cactusaft u. dgl. empfiehlt A.P. 2191357, S. 0, und A.P. 2191372, S. 0. Bezüglich der Durchführung des Verfahrens liegt in A.P. 2221169, S. 0, ein Vorschlag vor, nach dem die zu behandelnde Emulsion im Gegenstrom zum Emulsionsbrecher geführt und dessen Zustrom durch die Gase des Rohöls gesteuert wird.

Mit den zum Brechen von Erdölemulsionen vorgeschlagenen Verfahren stehen in engem Zusammenhang die als Entwässerungsverfahren für Kohlenwasserstofföle bezeichneten. Auch hier finden sich elektrische Methoden (D.Anm. P. 73787, S. 0), thermische, teilweise auch mit Destillation (A.P. 2221518, S. 0, A.P. 2194269, S. 0, E.P. 525704, S. 0), mechanische (F.P. 857583, S. 0) und auch chemische Verfahren (Alkalibehandlung nach D.Anm. K 148735, S. 0).

Mechanisch allgemein.

A.P. 2188018

Seite

Duncan Tank & Welding Co., Duncan, Okla. Die zu trennende Erdöl-Wasser-Emulsion wird zuerst in eine senkrechte Kammer unten eingeführt, dann in eine aufwärts geneigte längliche Kammer, aus deren unterem Ende Wasser abgezogen wird, in eine zweite senkrechte Kammer (alle Kammern im oberen Teil mit Prallblechen versehen), deren unteres Ende mit dem eines Abscheidetanks in Verbindung steht, und aus letzterem das über dem Wasser stehende Öl entnommen; alle Teile sind heizbar und die oberen Kammerenden mit Gasleitungen verbunden.

11

110

Seite

A.P. 2 214 248 ■

Virginia Taylor Hawley, Chicago, Ill. Emulsionen, z. B. Erdöl-Wasser-Emulsionen, werden langsam von unten nach oben durch einen Behälter mit basischen Einbauten geführt, an denen die Wassertropfen stärker haften als die Öltröpfchen, und außerhalb der Einbauten zusammengedrückt herabsinken, so daß sie getrennt von der Emulsion abgezogen werden können.

A.P. 2 224 624 ■

Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Kohle werden von grobdispersen Wasser befreit, indem man sie von unten nach oben durch einen mit Glasscherben gefüllten Abscheider leitet, einen Teil des Wassers abzieht, erwärmt und wieder unten einführt, so daß die Wasserschicht stets warm bleibt (z. B. 65 bis 70° C).

A.P. 2 185 710 ■

Bemet-Solvay Engineering Corporation, New York, N.Y. Ein alkalischer Emulsionsbrecher (z. B. Natronlauge) wird einem Strom von Wasser-Gasöl-Emulsion in solcher Menge zugegeben, daß der pH-Wert mindestens 8 beträgt, das Gemisch wird unter 3,5 bis 8,5 at. Druck auf eine Temperatur zwischen etwa 75 und 350° F (25 bis 180° C) erhitzt und nach Trennung unter demselben Druck in einem Absatzgefäß Wasser und Teer für sich abgezogen.

A.P. 2 210 782 ■

Jesse V. Stevens, Sapulpa, Okla. In einem Apparat zur Zerlegung von Öl-Wasser-Emulsionen sind in entgegengesetzter Richtung rotierende geneigte parallele Walzen in Oberflächenberührung angeordnet mit Oberflächen, die eine bevorzugte Affinität für Öl aufweisen, ferner Vorrichtungen zur Zuführung der Emulsion am oberen Ende und Abführung des Wassers am unteren Ende und zur Flüssigkeitsabhaltung in der Rinne.

Elektrisch.

A.P. 2 188 260 ■

The Neon Research Corporation, Bridgeport, Conn. Öl-Wasser-Emulsionen werden mit einer fibrierenden Strahlung einer edelgasgefüllten Entladungsröhre behandelt, z. B. mit einer mit 80% Ar und 20% Ne gefüllten, mit 15 mA und 1200 V betriebenen Röhre mit Eisenelektroden.

Chemisch (Emulsionsbrecher).

A.P. 2 192 993 ■

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Veresterungsprodukt eines substituierten Amins mit einem mindestens eine freie Carboxylgruppe enthaltenden Tollester aus einem Amin mit 1 bis 3 Oxycarbonsäureestergruppen und einer mehrbasischen Carbonsäure. Beispiel: Triäthanolamin + Amin mit 1 bis 3 Ricinolsäureäthylestergruppen + Phthalsäureanhydrid.

A.P. 2 192 994 ■

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Veresterungsprodukt eines substituierten Amins mit einem mindestens eine freie Carboxylgruppe enthaltenden Tollester aus einem Amin mit 1 bis 2 Carbonsäureester- und 2 bis 1 Alkoholgruppen und einer mehrbasischen Carbonsäure. Beispiel: Triäthanolamin + Amin mit Ricinolsäureäthylester- und Äthanolgruppe + Phthalsäureanhydrid.

A.P. 2 192 995 ■

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Veresterungsprodukt einer mehrbasischen Carbonsäure mit einem acylierten Oxyamin, das durch Veresterung einer Waschmittel bildenden Säure mit einem 1 bis 4 Kohlenwasserstoffreste eines Glycerylamins und evtl. Carbonsäureester enthaltenden Amin erhalten ist. Beispiel: Amyldiglycerylamin + Olein + Phthalsäureanhydrid.

A.P. 2 216 312 ■

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Produkte, erhalten durch Veresterung einer mehrbasischen Carbonsäure mit einem durch Alkoholysereaktion zwischen einem geblasenen Öl (z. B. Klotinsöl) und einem Oxyamin (z. B. Diäthanolamin) im Verhältnis 1:1 bis 3 oberhalb 109° C und unterhalb der Zersetzungstemperatur gebildeten Produkt.

A.P. 2 226 115 ■

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Veresterungsprodukt einer mehrbasischen Carbonsäure und eines Oxyamins, das aus von Arylradikalen freiem sekundärem Amin und Aldehyd durch Acylieren des Aminaldehyds mit einer Waschmittel bildenden Säure mit 8 bis 32 C-Atomen erhalten ist.

A.P. 2 226 116 ■

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Veresterungsprodukt aus einer mehrbasischen Carboxylverbindung mit Carboxylgruppe an einem Säurerest von Waschmittel bildender Säure mit 8 bis 12 C-Atomen und einem Oxyamin, das aus von Arylgruppen freiem sekundärem Amin und Aldehyd erhalten ist.

A.P. 2 226 117 ■

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Veresterungsprodukt einer mehrbasischen Carbonsäure und eines durch Alkoholysereaktion in Abwesenheit von Wasser gewonnenen Produkts aus geblasenem Öl und tertiärem Oxyamin mit mindestens einer aliphatischen, an den Stickstoff der Amingruppe gebundenen OH-Gruppe ohne Arylrest an der Amingruppe, wobei der Fettsäurerest aus dem geblasenen Öl an das basische Stickstoffatom mittels C-Kette durch Ersatz des Wasserstoffs mindestens einer OH-Gruppe durch die Acylgruppe gebunden ist.

114

115

115

A.P.	2 226 120	■
A.P.	2 209 445	■
A.P. Holl.P.	2 216 257 49 782	■
A.P.	2 226 121	■
A.P.	2 226 122	■
A.P.	2 225 624	■
A.P.	2 226 118	■
A.P.	2 226 123	■
H.P.	380 650	■
A.P.	2 206 589	■
A.P.	2 214 783	■
A.P.	2 214 784	■
A.P.	2 206 062	■

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Produkt, erhalten durch Veresterung einer mehrbasischen Carbonsäure (besonders Phtalsäure) mit einem hydroxylierten Diamin, das durch Acylierung eines Produkts aus nichtaromatischem sekundärem Amin und Aldehyd (z. B. tert. Methylondiamin) und einer als Waschmittel wirksamen Säure mit 8 bis 32 C-Atomen gewonnen ist; Formeln der Verbindungen vgl. Ansprüche.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Gemisch von Sulfonsäuren aus der Ölschicht und aus der Schlammschicht der Schwefelsäureraffination eines Öls mit Viscosität unter 250 Sek. Saybolt bei 100° F (38° C).

William E. Currie, New York, N.Y. Sulfonierungsprodukt eines polymerisierten Gemischs von Olofinen mit 10 bis 20 C-Atomen aus der Dehydratisierung hochmolekularer Alkohole der Kohlenoxydhydrierung, z. B. Sulfonierungsprodukt eines Gemischs von Diisohexylen und Diisohexylen.

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Wasserunlösliches Salz eines

$$\begin{array}{c}
 \text{I.} \\
 \text{H} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{B} \\ \text{N} \end{array} \\
 \text{H} \diagdown \text{C} \begin{array}{l} \text{B} \\ \text{N} \\ \text{B} \end{array}
 \end{array}$$

basischen Monomethyldiamins der Formel I (T = H, ROH, R (R = Kohlenwasserstoffrest), B = R', R'OR', R'OH oder Kohlenwasserstoffrest) hieraus (R' = nichtaromatischer Kohlenwasserstoffrest) mit einer wasserlöslichen, nichthydrophoben Erdsulfonsäure von der Art der „grünen Säure“.

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Wasserunlösliches Salz eines basischen substituierten Aldamins der Formel I (B = H, ROH, R (R = Kohlenwasserstoffrest), T = nichtaromatisches R, ROH, ROH oder dessen Acylierungsprodukt mit einer Säure mit bis 32 C-Atomen) und einer wasserlöslichen Erdsulfonsäure vom Typ der „grünen Säure“.

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Produkt, erhalten durch Neutralisation eines oberflächenaktivenamins der Formel I (RCOOH = Rest einer einbasischen, als Waschmittel wirksamen Säure, insbesondere Fettsäure mit 8 bis 32 C-Atomen; T = H oder C_nH_m oder Estergruppe mit einbasischer Carbonsäure mit unter 8 C-Atomen; m + m' + m'' = 3; n unter 10, vorzugsweise 2) mit einer oberflächenaktiven alkylierten Naphthalinsulfonsäure, z. B. Mono- bis Tetrapropyl-naphthalinsulfonsäure.

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Produkt, erhalten durch Neutralisation eines aliphatischen Oxyamins, bei dem die OH- und NH₂-Gruppen an die Doppelbindung von acylolefinen, zwischen 90 und 700° F (30 bis 370° C) siedenden, durch Spalten höhersiedender Paraffinkohlenwasserstoffe und niedermolekularer (Mol.-Gew. 100 bis 254), durch Polymerisation gasförmiger Olefine erhaltenen flüssigen acylolefinen gebunden sind, mit einer alkylierten Naphthalinsulfonsäure, bei der mindestens eine Alkylgruppe 8 bis 10 C-Atome enthält.

Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del. Rückstände der Darstellung von 9, 11-Octadecadien-1-säure durch Erhitzen von Ricinölsäure auf eine Temperatur zwischen deren Zersetzungstemperatur und 315° C und Entfernung der Octadecadiensäure durch Vakuumdestillation.

L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisulfonate der Formel RXCON (R') (R''); R', = Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl- oder cycloaliphatische Gruppen, RXCO = Radikal von sulfonierten Fettsäuren.

Truman B. Wayne, Houston, Tex. Alkylierte Cumaron- oder Indenharze, die durch Polymerisation von Cumaron bzw. Inden enthaltenden Stoffen mit Alkylierungsmitteln in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators und mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe (z. B. Naphthalin), zweckmäßig unter sulfonierenden Bedingungen, erhalten sind.

Truman B. Wayne, Houston, Tex. Modifiziertes Alkydharz-Kondensationsprodukt der allgemeinen Formel T_n-I_n-N-R-SO₂X (T = Polycarbonsäurerest; I = Fettsäurerest; R = aromatischer Körper mit einem oder mehreren Benzolringen; N = NH₂, gebunden an R; SO₂X = Sulfogruppe, auch neutralisiert, N-alkylierte Sulfonamidgruppe, gegebenenfalls gebunden an T, I oder R, n = 1 oder mehr).

Truman B. Wayne, Houston, Tex. Modifiziertes Alkydharz-Kondensationsprodukt der allgemeinen Formel P_nA_nT_n (P = ungesättigter Fettsäure- oder Harzsäurerest aus Kiefernharz, A = Oxyalkylverbindung, T = Polycarbonsäurerest, n = 1 oder mehr), gegebenenfalls mit einer oder mehreren Amino- oder Estergruppen.

James G. Sathard, Chicago, Ill. Butyl- oder amyalkoholische Lösung von Formaldehyd und einer Alkali- oder Erdalkalife von Naphthen- oder Sulfonaphthensäure zusammen mit einem Polymerisationsverhinderer für Formaldehyd.

15
12
15
13
Lm"
In
Lm
Lm

115

Seite

A.P. 2 217 387



Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Der pH-Wert des Wassers wird durch Zugabe löslicher Säuren (Naphthensäuren) bzw. Basen (Pyridin, Chinolin u. dgl.) auf 4,8 bis 4,5 gebracht.

A.P. 2 191 357



Cactus Company, Inc., St. Jo, Tex. Verwendung von Cactussaft für sich oder gelöst in Ammoniak, gegebenenfalls unter Enthärtung des Wassers durch höhermolekulare verseifte Kohlenwasserstoffprodukte, z. B. ein verseiftes Produkt aus Ricinusöl.

A.P. 2 101 372



Cactus Company, Inc., St. Jo, Tex. Verwendung eines Produkts, das Extrakt aus zerriebenen Cactaceen oder Leguminosen, Teerphenol, Naphthalin und Alkali, gegebenenfalls noch Ammoniak und Salzsäure enthält.

A.P. 2 221 109



The Texas Company, New York, N.Y. Rohöl wird in einem stehenden Gefäß mit einem im Gegenstrom geführten Emulsionsbrecher oder Raffinationsmittel (I) behandelt, wobei die im Rohöl enthaltenen Gase durch eine Turbine und Pumpe die Zuführung von I steuern.

Entwässern, Trocknen.

A.P. 2 221 518



21

Alcorn Combustion Company, Delaware. Wasser- und salzhaltiges Erdöl wird unter Druck einem Strom von so hoch erhitztem salzfreiem Erdöl zugemischt, daß die Temperatur des Mischstroms über dem Siedepunkt des Wassers bei vermindertem Druck liegt, das Ölgemisch wird in einer Kammer entspannt, wobei gleichzeitig das Wasser verdampft und das Salz auskristallisiert und ausgetragen werden kann.

A.P. 2 104 260



21

John B. Rogerson, El Dorado, Ark. Salzhaltiges Rohöl wird unter Druck erhitzt ohne wesentliche Salzablagerung in der Heizvorrichtung, dann der Druck entspannt, weiter erhitzt, um Wasser und niedrigsiedende Bestandteile zu verdampfen, und der unverdampfte Teil durch Filtration vom auskristallisierten Salz befreit.

D.R.P. 695 220



Erich Präfmann, Dulzburg. Vorrichtung zum fortlaufenden Entwässern von Ölen mit einem mit Zu- und Ableitungen und eingebauten Heizflächen versehenen isolierten Kanalraum, der durch Stützen mit einem zwischen zwei Kühlflächen eingeschlossenen Kondensationsraum verbunden ist.

E.P. 525 704



151

W. J. Fraser and Company Ltd., Dagenham, Essex. Zur Entgasung und/oder Entwässerung wird Öl in mehreren Teilmengen bei hoher Temperatur und Minderdruck in Form dünner Filme behandelt, die durch Zentrifugalkraftwirkung mehrerer rotierender Elemente mit waagrechtter Oberfläche gebildet sind.

F.P. 857 583



Paul Gagliardi, Frankreich, Seine-et-Oise. Zur Abtrennung von Wasser, Luft oder anderen Fremdstoffen aus Triebstoffen wird ein Abscheidegefäß mit mehreren übereinander angeordneten, nach der Mitte schwach geneigten Doppelböden verwendet.

E.P. 519 210



Roberto Emanuel, Turin, Italien. Filter, insbesondere zur Entfernung von suspendiertem Wasser aus flüssigen Brennstoffen, bestehend aus einer oder mehreren senkrechten Trommeln mit Sämschleder od. dgl. als Filtermittel und einem im Inneren der Trommel angeordneten Verbindungsrohr zum Äußeren Gehäuse.

D.Anm. Kl 48 733



Dr. Hugo Kleinstedt, Berlin. Rohe, vorbehandelte oder raffinierte Kohlenwasserstoffe, die Wasser gelöst enthalten, werden in flüssigem Zustand mit festen alkalisch reagierenden Stoffen, wie Ätznatron, oder deren konzentrierten Lösungen behandelt.

Handwritten mark resembling a stylized 'K' or 'X'.

Abscheidung höherer Kohlenwasserstoffe aus Gasen.

Um aus Gasen die darin in Dampfform oder in Form feinverteilter Flüssigkeitströpfchen enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe abzutrennen, bedient man sich ebenso wie bei der Trennung von Emulsionen zweier Flüssigkeiten mechanischer, thermischer und chemischer Verfahren.

Man scheidet Flüssigkeitströpfchen aus Gasen ab, indem man sie an konischen Prallblechen mit versetzten Öffnungen entlangführt und die kondensierte Flüssigkeit in Rinnen sammelt (D.R.P. 673015, S. 0). Es wird ferner vorgeschlagen, die Öltröpfchen in einer belasteten Schraubenfeder zu verdichten (D.Anm. B 185113, S. 0).

Durch Kühlung wird die Abtrennung der höheren Kohlenwasserstoffe gefördert. Zweckmäßig wendet man hierbei höheren Druck an (A.P. 2198008, S. 0; A.P. 2209534, S. 0; F.P. 858766, S. 0), auch mehrstufige Verfahren werden verwendet (A.P. 2214368, S. 0; A.P. 2224227, S. 0; F.P. 867127, S. 0).

Als chemische Mittel zur Gewinnung der kondensierbaren Bestandteile kommen Adsorptionsmittel (F.P. 854253, S. 0) und flüssige Lösungs- und Waschmittel in Betracht. Man arbeitet u. a. mit leichtflüssigen Ölen (D.Anm. O 24415, S. 0), chlorierten Kohlenwasserstoffen (A.P. 2189062, S. 0, A.P. 2223197, S. 0) usw. Einige Patente beziehen sich auf Maßnahmen, durch die die wirksame Durchmischung des Gases mit der Waschflüssigkeit verbessert wird. Es wird z. B. vor dem eigentlichen Wäscher feinerstäubtes Waschl in das Gas eingeführt (D.R.P.Ö. 157737, S. 0), Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung wie das Kondensat dem Gasstrom beigemischt (Can.P. 338990, S. 0), Öldampf vor dem Einspritzen einer mit dem Kondensat nicht mischbaren Kühlflüssigkeit zugegeben (D.Anm. B 183662, S. 0) u. dgl.

	Seite	
D.R.P. 673 015	■	
A.P. 2 183 993	■	Serge Ziegler, Berlin. Vorrichtung zum Abscheiden von Ölen aus Gasen oder Dämpfen mit mehreren übereinander angeordneten konischen Prallblechen mit gegeneinander versetzten Öffnungen und mit Sammelrinnen.
E.P. 522 379		
F.P. 851 555		
Schwed.P. 101 084		
D.Anm. B 185 113	■	Bergedorfer Eisenwerk AG., Antra-Werke, Hamburg-Bergedorf. Ölabscheider, bestehend aus einer Schraubenfeder, zwischen deren Windungen die Öltröpfchen verdichtet werden, um dann in einem Sammelbehälter aufgefangen zu werden, wobei die ohne Vorspannung gewickelte, gegebenenfalls durch eine Führungstange unterstützte Schraubenfeder durch eine andere Feder belastet ist.
A.P. 2 198 142	■	Parkhill-Wade, Los Angeles, Cal. Benzin wird aus feuchtem Naturgas abgeschieden, indem das Gas in direktem Gegenstrom zu gekühlter Sole (z. B. CaCl ₂ -Lösung) abgekühlt und nach Abscheidung der verflüssigten Anteile mit der gebrauchten Sole nochmals in indirektem Wärmeaustausch gebracht wird.
A.P. 2 214 673	■	Petroleum Engineering, Inc., Tulsa, Okla. Aus Rohgas werden flüssige Anteile mittels einer, z. B. auf -20 bis -25° C, gekühlten, nicht mischbaren Flüssigkeit (wie Calciumchloridlösung) abgeschieden, die unerwünschten leichteren Bestandteile dem Gas wieder zugeführt.
A.P. 2 193 003	■	Tide Water Associated Oil Company, Tulsa, Okla., and Seaboard Oil Company of Delaware, Dallas, Tex. Zur Abscheidung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Gasen werden diese unter hohem Druck gekühlt und innerhalb des Bereichs der retrograden Kondensation der zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffe der Druck entspannt, nach Abscheidung verflüssigter Kohlenwasserstoffe wird in indirektem Wärmeaustausch mit verflüssigten Produkten weiter gekühlt und weiter entspannt.
A.P. 2 209 534	■	Standard Oil Development Company, Houston, Tex. Ein kondensierbare Flüssigkeit enthaltendes, unter Druck stehendes Gas wird in einer Kammer entspannt und dann als Kühlmittel für das unter Druck stehende Ausgangsgas benutzt, bis sich nach Unterschreiten des Taupunktes in der Kammer Flüssigkeit angesammelt hat, worauf die Entspannung unterbrochen, eine Gaschicht über der Flüssigkeit angesammelt und Flüssigkeit als Kühlmittel verwendet wird und durch Abziehen von Flüssigkeit weitere Mengen Flüssigkeit kondensiert werden.

		Seite	
A.P.	2 212 143	■	Stanellé Oil and Gas Company, Tulsa, Okla. Unter hohem Druck gewonnene Bohrprodukte werden bei hohem Druck in Flüssigkeit und Gas zerlegt und in einer zweiten Trennstufe unter geringerem Druck (29 bis 84 at) die entspannten Gase mit der in der ersten Stufe abgeschiedenen Flüssigkeit von weiteren Flüssigkeitsteilchen befreit.
F.P.	858 766	■	N. V. de Rijnlandsche Petroleum Maatschappij, Holland. Aus einem Gemisch von Flüssigkeiten, insbesondere Köhlenwasserstoffen, mit verschiedenem Siedepunkt wird eine Dampfphase abgetrennt, in einer zweiten Stufe komprimiert und das dabei erhaltene Kondensat mit der flüssigen Phase der ersten Stufe homogenisiert.
Can.P.	392 605	■	Eureka Process Corporation, Tulsa, Okla., V.St.A. Verflüssigbare Kohlenwasserstoffe enthaltendes Naturgas wird unter hohem Druck im Bereich der retrograden Kondensation gekühlt, nach Abtrennung der verflüssigten Anteile höher komprimiert und durch eine Bohrung in einen Gasbehälter zurückgeführt.
A.P.	2 214 368	*	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Benzinabscheidung in 2 oder mehr Stufen mit steigenden Drucken unter Rückführung des Kondensats in vorhergehende Stufe.
A.P.	2 224 227	■	The M. W. Kellogg Company, Jersey City, N.J. Kohlenwasserstoffgase werden zwecks Abscheidung von Benzin komprimiert und auf eine Temperatur über 0° C und über der Temperatur bei der sich feste Kohlenwasserstoffhydrate bilden, gekühlt, Wasser und Benzin abgetrennt, die Restgase durch eine Trocknungszone geführt, dann zur Ausscheidung des restlichen Benzins weiter (unter 0°) gekühlt, das Benzin aus beiden Kühlstufen veredelt und stabilisiert.
F.P.	857 127	■	The British Oxygen Company Ltd., England. Kohledestillationsgase u. dgl. werden in mehreren Stufen abgekühlt, wobei in der ersten Stufe Naphthalin in konzentrierter Lösung kondensiert wird, in der zweiten ein Lösungsmittel für Naphthalin, in der dritten die übrigen flüssigen und festen Stoffe, unter anderem Benzol und Wasser.
F.P.	804 263	■	De Breele van de Staatsmijnen in Limburg, Holland. Äthylenhaltige Gasgemische werden von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit mehr als 2 C-Atomen befreit, indem man sie mit geringer linearer Geschwindigkeit (höchstens 11 cm/sec, zweckmäßig 3 bis 7 cm/sec) bei niedriger Temperatur (z. B. unterhalb 10° C) durch eine adsorbierend wirkende Masse, z. B. aktive Kohle, leitet.
D.Aam.	0/4 415	■	Dr. C. Otto u. Compagnie G. m. b. H., Norham. Destillationsgas aus der Pechkohlenherstellung, das schwerflüchtige Öl in Dampfform enthält, wird in wärmeisolierten Einrichtungen mit einem leichtflüchtigen Öl in Berührung gebracht, wobei das schwerflüchtige Öl kondensiert und in Mischung mit dem verdampften und dann durch Kühlung wieder kondensierten leichtflüchtigen Öl abgezogen wird.
A.P.	2 189 062	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Tropfen und/oder Propylen wird aus Gasgemischen durch Waschen mit verflüssigten, gewöhnlich gasförmigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (Äthyl-, Vinylchlorid) abgetrennt.
Can.P.	387 141 2 000 707	■	Les Usines de Melle, Melle, Deux-Sèvres, Frankreich. Olefine werden aus Gemischen mit verdünnenden Gasen (z. B. Paraffinen, Wasserstoff) durch mehrmalige Extraktion mit einem vorzugsweise Olefine lösenden Lösungsmittel abgetrennt.
A.P.	2 223 197	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aus Gemischen von Kohlenwasserstoffgasen werden die Olefine, z. B. Butylene, mit 1,1,2-Trichloräthan herausgelöst und nach Abtrennung des Lösungsmittels gewonnen.
D.R.P.O.	157 737	■	Julius Plösch KG., Berlin. Bei der Abscheidung von Kohlenwasserstoffen wie Benzin oder Benzol aus Gasen mittels Waschöls wird dem Gas vor dem Eintritt in den Wäscher frisches oder gebrauchtes Waschöl in Nebelform oder feiner Zerstäubung beigegeben, ohne daß hierbei eine wesentliche Abscheidung von Flüssigkeit eintritt.
Can.P.	338 990	■	Eureka Process Corporation, Tulsa, Okla., V.St.A. Zur Gewinnung natürlicher Destillationsprodukte aus Ölbohrungen wird in das entweichende Gas eine Flüssigkeit mit gleicher Zusammensetzung wie das zu gewinnende Destillat ohne wesentliche Zerstäubung eingeführt.

F

H N

D

* Das A.P. 2 214 368 wird in der Abteilung „Chemische Verfahrenstechnik“ ausführlich behandelt.

- 12
- | | Seite | |
|-----------------------------------|-------|---|
| A.P. 2 194 690 | ■ | George Gordon Urquhart, Cynwyd, Pa. Erdölprodukte werden aus Leucht-Dampf-Gemisch gewonnen, indem man dieses in ein mit absorbierender Lösung beschicktes, im Oberteil durch Scheidewand abgeteiltes Gefäß so einführt, daß in dessen einer Hälfte eine schaumige Masse aus Lösung und kondensiertem Dampf entsteht, die sodann auf die Oberfläche der Lösung in der anderen Hälfte gegeben wird, wobei sich die kondensierten Dämpfe als obere Schicht absetzen. |
| Belg.P. 434 812
F.P. 347 426 | ■ | Société des Etablissements Barbet S.A., Paris. Bei der Abscheidung und Wiedergewinnung von Lösungsmitteln und Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, insbesondere der Benzolgewinnung aus Leuchtgas, werden in den Kühlkreislauf Flüssigkeiten eingeführt, die das Erstarren der zu gewinnenden Stoffe und dadurch die Verstopfung der Apparatur verhindern. |
| D.Anm. M 135 366 | ■ | Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main. Die bei der teilweisen Entspannung oder Erwärmung der aus Gasen verflüssigten C_1-C_7 -Kohlenwasserstoffe anfallenden gas- bzw. dampfförmigen Anteile werden in die Verdichtung oder in die Tiefkühlung zurückgeführt, um den Gehalt der unverflüssigt gebliebenen Ballastgase an den zu gewinnenden Kohlenwasserstoffen herabzusetzen. |
| Schwz. P 208 409
It.P. 356 179 | ■ | Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Gesellschaft m.b.H., Frankfurt, Main. Bei der Trocknung und Kühlung von Anlagen zur Abscheidung von Benzol aus Leucht- und Kokereigas mit Absorptionmitteln wird der zur Trocknung verwendete Dampf kondensiert, das Kondensat in einem Sammelbehälter gekühlt und in der Kühlperiode unter Ausschluß des Eindringens von Außenluft in das eingelagerte Rohrsystem zurückgeführt. |
| A.P. 2 213 996 | ■ | The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Gase aus einer Hochdruckbohrung werden in der Bohrung aufwärts geführt im Gegenstrom zu einem Absorptionmittel für das darin enthaltene Benzin, das nach Ausbringen aus der Bohrung vom Benzin wieder befreit wird. |

Austreiben von Kohlenwasserstoffen aus Adsorptions- und Absorptionsmitteln.

Bei der Gewinnung adsorbierter Kohlenwasserstoffe aus den Adsorptionsmitteln wird vielfach Spüldampf angewandt; dies kann unter Druck geschehen (D.R.P. 693327, S. 0). Es wird auch vorgeschlagen, die ausgetriebenen Kohlenwasserstoffe wieder zu verflüchtigen und dann zusammen mit dem Wasserdampf zu kondensieren (D.R.P. 693508, S. 0). Bei gasolhaltigen Gasen wird nach F.P. 856683 (S. 0) ein Desorptionsmittel schon den Gasen selbst beigelegt. Auch warme Luft soll zum Ausblasen von Benzin aus Filtermassen verwendet werden (It.P. 379 168, S. 0). Benzinhaltige Gele werden nach F.P. 853016 (S. 0) unter einer schwereren Flüssigkeit zerkleinert.

	Seite	
D.R.P. 693 327	0	Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main. Kohlenwasserstoffgase und -dämpfe werden aus Adsorptionsmitteln unter Verwendung von Spüldampf bei einem zur Kondensation tief siedender Kohlenwasserstoffe genügenden Druck (über etwa 6 at) angetrieben und kondensiert.
D.R.P. 693 508	0	Carbo-Norit-Union Verwaltungsgesellschaft m.b.H., Frankfurt, Main. Beim Austreiben von Treibstoffen aus Adsorptionsmitteln mit Spüldampf werden die flüssigen Anteile wieder verflüchtigt und zusammen mit dem Wasserdampf kondensiert.
F.P. 856 683 A.P. 8 247 594 Belg.P. 439 659 It.P. 375 089	0	Carbo-Norit-Union Verwaltungsgesellschaft m.b.H., Frankfurt, Main. In Adsorptionsanlagen für gasförmige Kohlenwasserstoffe, insbesondere solchen mit aktiver Kohle, werden Gasol (C ₂ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe) enthaltende Abgase zugleich mit einem Desorptionsmittel wie Wasserdampf eingeleitet; für die austretenden Dämpfe sind mindestens zwei Wege vorgesehen, auf die die Dämpfe von Hand, mittels Relais oder mit automatischen Analysiervorrichtungen verteilt werden; die Geschwindigkeit des austretenden Dampfes wird mit einem einstellbaren Diaphragma geregelt.
A.P. 2 196 678	0	Petroleum Engineering, Inc., Tulsa, Okla. Verbrauchtes Absorptionsmittel, z. B. Waschöl, wird durch Dampfbehandlung von adsorbierten Stoffen befreit, indem eine kleine Teilmenge abgezweigt und zuerst mit Dampf behandelt wird, bevor dieser mit der hierbei praktisch vollkommen verdampften Teilmenge für die Behandlung der Hauptmenge verwendet wird.
It.P. 379 168	0	Mieg Mühlenbau- und Industrie-AG., Bräunachweg. Aus Filtermassen, wie sie bei der Nachbehandlung von Öl-Benzin-Lösungen der Ölextraktion z. B. aus Früchten anfallen, wird Benzin mit warmer Luft ausgeblasen.
F.P. 853 010	0	André-Gustave-Adrien Bartell, Frankreich, Seine. Aus Gelen u. dgl. werden Benzin oder andere Kohlenwasserstoffe u. dgl. gewonnen, indem man die Feststoffe in einer Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht größer ist als das des zu gewinnenden Kohlenwasserstoffs, z. B. unter kaltem Wasser, zerkleinert, wobei auch das im Gel enthaltene Wasser ausgenutzt werden kann; Vorrichtungsansprüche.

Benzolgewinnung aus Waschölen.

Nach E.P. 518780 (S. 0) wird die Destillation des Benzols aus Waschöl zuerst ohne, dann mit Wasserdampf durchgeführt und das Destillat dephlegmiert. Mit Wasserdampf wird Benzol auch nach E.P. 519003 (S. 0) ausgetrieben, nach Abtrennung des Wassers werden die Kohlenwasserstoffe aus dem Kondensat im Röhrenerhitzer verdampft und fraktioniert kondensiert. Auch D.R.P.O. 159060 (S. 0) sieht fraktionierte Kondensation vor. Das Benzol-Wasserdampf-Gemisch kann als Heizmittel für die Erzeugung von Wasserdampf verwendet werden (D.R.P. 690175, S. 0). Nach F.P. 851182 (S. 0) werden die heißen Gase im Gegenstrom zu dem zu entbenzollerenden Waschöl geführt.

E.P.	Seite	Text
E.P. 518 780	0	Heinrich Koppers' Industriële Maatschappij N.V., Amsterdam, Holland. In Benzol angereichertes Waschöl wird zunächst ohne Wasserdampf erhitzt, wobei niedrigsiedende Anteile (I) ausgetrieben werden, dann mit Wasserdampf destilliert, die hierbei gebildeten Gase und Dämpfe werden einer Dephlegmierung bei 100° C oder mehr zusammen mit I unterworfen.
E.P. 519 903	0	Heinrich Koppers' Industriële Maatschappij N.V., Amsterdam, Holland. Die mit Wasserdampf aus einem Waschöl abgetriebenen Dämpfe werden kondensiert und das Kondensat nach Abtrennung des Wassers in einem Röhrenerhitzer so hoch erhitzt, daß die aufgenommenen Kohlenwasserstoffe verdampfen, worauf in einer Kolonne durch fraktionierte Kühlung eine Trennung der abgetriebenen Kohlenwasserstoffe in bestimmte Fraktionen vorgenommen wird.
D.R.P.O. 159 060	0	Julius Pitsch KG., Berlin. Aus mit Benzol, Toluol, Xylol usw. beladenem Waschöl werden in einem Röhrenerhitzer und anschließenden Verdampfer die flüchtigen Kohlenwasserstoffe ausgetrieben und ohne Zwischenkondensation durch fraktionierte Kondensation in schweren Nachlauf, Xylol-, Toluol- und Leichtbenzolfraktion und leichten Vorlauf zerlegt, worauf die Xylol- und Benzolfraktion zu klopffestem Treibstoff vereinigt werden, während Toluol für sich gewonnen wird.
D.R.P. 690 175	0	Firma Carl Sill, Becklinghausen. Zugleich mit weitgehender Vorwärmung des benzolgesättigten Waschöls durch das abgetriebene Waschöl wird das Benzol-Wasserdampf-Gemisch als indirektes Heizmittel in einem Verdampfer zur Erzeugung von Wasserdampf verwendet, wobei im Erdenraum des Verdampfers ein niedrigerer und hinter dem Kompressor bzw. Strahlzuger ein höherer Druck, als dem Druck des heißen Benzol-Wasserdampf-Gemische entspricht, aufrechterhalten wird.
F.P. 851 182 H.P. 372 295	0	Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main. Kondensierbare Kohlenwasserstoffe, Leichtöle, Gasöl u. dgl. werden aus einem Waschöl ausgetrieben, indem man die heißen Gase, die noch kondensierbare Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls Wasserdampf enthalten, im Gegenstrom dazu führt, das Waschöl wird dann abgekühlt und wiederverwendet.

Destillation von Kohlenwasserstoffölen.

Auf dem Gebiete der Destillation liegen neue Darstellungen des Standes der Technik in Buchliteratur vor: E. Kirr-Abaum: „Destillier- und Rektifizieretechnik“ (Berlin: Springer 1940) und M. Marder: „Motorkraftstoffe, I. Band“, S. 64–133 (Berlin: Springer 1942); in letzterem Werk wird die Destillation von Erdöl und Erdölfractionen in ihren theoretischen und praktischen Grundlagen und in den einzelnen Verfahren der Erdölindustrie behandelt. Einen ausführlichen Überblick über die Grundlagen der Verdampfung und Kondensation mit besonderer Berücksichtigung der Erdöldestillation gibt R. L. Huntington: *Refiner natur. Gasoline Manufacturer* 19, Januar- bis Oktoberheft (1940); C. 1941. II. 1927/28).

Entgasen, Vakuumdestillation.

Die Abtrennung von Gasen aus Rohöl kann unter Druck unmittelbar nach dem Austritt aus der Bohrung erfolgen (A.P. 2225040, S. 0). Das ausgetriebene Propan wird zweckmäßig mit dem Rohöl butanfrei gewaschen (E.P. 517440, S. 0). Für die Druckentspannung wird die Verwendung mehrerer hintereinander geschalteter Abtriebskolonnen empfohlen (D.Ann. W 101943, S. 0). Um eine möglichst große Oberfläche zur Entgasung verfügbar zu haben, kann man durch Zentrifugalwirkung erzeugte dünne Filme anwenden (E.P. 525704, S. 0). Mehrere Patente befassen sich mit Vorrichtungen zur Entgasung von Ölen, zur Vakuumdestillation oder zur Hochvakuumdestillation von Schmierölen (E.P. 524209, S. 0; D.R.P. 609900, 0; A.P. 2197539, S. 0; A.P. 2201870, S. 0; A.P. 2317350, S. 0; A.P. 2217335, S. 0; A.P. 2217386, S. 0).

	Seite	
A.P. 2 225 040	0	Confidential Oil Company, Ponca City, Okla. Rohöl wird direkt von der Bohrung aus zuerst in einer unter Druck (mindestens 3,5 at) gehaltenen Zone von leichten Gasen getrennt, Gase und Öl gemessen, das Öl fraktioniert, Benzol und leichtere Kohlenwasserstoffe gemessen und kondensiert und stabilisiertes Rohöl aus der Fraktionierung abgezogen.
E.P. 517 440	0	The M. W. Kellogg Company, Jersey City, N.J., U.S.A. Zur Abtrennung von Propan und leichteren Kohlenwasserstoffen unter Erhaltung des stabilisierenden Butangehalts wird Rohöl nach Vorwärmung zunächst bei Temperaturen bis zu 640° F (280° C) und Drucken unter 14 at fraktionierend destilliert und das als Destillat erhaltene butanhaltige Propan mit dem Rohöl butanfrei gewaschen, das dann butangesättigt zur Destillation zurückgeführt wird.
D.Ann. W 101 943	0	Wilke-Werke AG., Braunschweig. Flüssige Kohlenwasserstoffgemische werden zur Entfernung gelöster Gase durch stufenweise Druckentspannung von oben nach unten ohne äußere Wärmezufuhr durch mehrere hintereinandergeschaltete, mit Böden versehene Abtriebsäulen geleitet.
E.P. 525 704	0	W. J. Fraser and Company Ltd., Dagenham, Essex. Zur Entgasung und/oder Entwässerung wird Öl in mehreren Teilmengen bei hoher Temperatur und Minderdruck in Form dünner Filme behandelt, die durch Zentrifugalwirkung mehrerer rotierender Elemente mit waagrechtter Oberfläche gebildet sind.
E.P. 524 209	0	Callender's Cable and Construction Company Ltd., London. Vorrichtung zur Entgasung von Ölen in zwei Stufen unter Anwendung von Vakuum mit einem oder mehreren Blechen, über deren beide Seiten das Öl herabfließt, und mehreren übereinanderliegenden konischen Flächen, über die das Öl in dünner Schicht abwärts nach außen fließt.
D.R.P. 609 900	0	Deutsche Erdöl-AG., Berlin. Für die Vakuumdestillation von Extraktlösungen, die bei der Extraktion von Kohlenwasserstoffölen mittels selektiver Lösungsmittel bei kurzer Extraktionszeit und in kleinen Extraktionsräumen anfallen, werden Füllkörperkolonnen mit mehreren, über die ganze Länge verteilten, unabhängig voneinander regelbaren Heizelementen verwendet.

15A

1a

1n

131

- | | | Seite | |
|--------------------|-----------|-------|--|
| A.P. | 2 197 539 | • | Distillation Products, Inc., Rochester, N.Y. Vorrichtung zur Entgasung organischer Flüssigkeiten (z. B. Kohlenwasserstofföle), bestehend aus einem senkrechten Zylinder mit konisch abwärtsführenden Teileinsätzen, einer durchgehenden senkrechten Welle, an dieser befestigten waagerechten Scheiben in den verschiedenen Teilkammern, Abschlußmitteln zwischen den einzelnen Teilkammern, Vakuundleitungen in jeder Teilkammer und Flüssigkeitsaufgabe- und -abführungsleitungen. |
| A.P. | 2 201 870 | ■ | General Electric Company, New York. Zur Entgasung von Rohöl zwecks Verbesserung seiner Isolier Eigenschaften wird das Öl aus einem Vorratsgefäß (I) kalt in einen Tank eingesprüht und dadurch teilweise entgast, dann in ein Vorratsgefäß (II) übergeführt (beide unter Vakuum), aus II fortlaufend in einen Heiztank, erhitzt nochmals über I in den Entgasungstank und von da in II, aus II zum Gebrauch abgezogen. |
| A.P. | 2 217 356 | ■ | High Vacuum Processes, Inc., New York, N.Y. Vorrichtung für die Hochvakuumdestillation von Schmierölen mit zwei Fraktionierkolonnen mit Einstellung von Vakuum bis herab zu 4 mm Hg, wobei der unverdampfte Rückstand aus der ersten über ein Sammelgefäß der zweiten Kolonne zugeführt wird. |
| A.P. | 2 217 393 | ■ | High Vacuum Processes, Inc., New York, N.Y. Schmieröle werden auf Destillationstemperatur (z. B. 745° F = 395° C) erhitzt und zuerst bei höchstens 10 mm Hg destilliert, die Dämpfe bei niedrigeren Drucken fraktioniert, wobei als Nebenfraktionen leichtere Kohlenwasserstoffe und Paraffin abgezogen werden. |
| A.P. | 2 217 386 | ■ | High Vacuum Processes, Inc., New York, N.Y. Vorrichtung für die Hochvakuumdestillation von Schmierölen mit zwei Fraktionierkolonnen, wobei flüssige Rückstände aus der ersten in die zweite und aus der zweiten in die erste Kolonne übergeführt werden und in der ersten Kolonne der Flüssigkeitsstand praktisch konstant gehalten wird. |
| D. Ann. R. 103 524 | | ■ | Herbert Ruff, München. Flüssigkeiten, insbesondere Öle, werden, gegebenenfalls in erwärmtem Zustande, durch Capillaren geführt. |
| F.P. | 857 583 | 116 | Paul Gagliardi, Frankreich, Seine-et-Oise. Zur Abtrennung von Wasser, Luft oder anderen Fremdstoffen aus Treibstoffen wird ein Abscheidegefäß mit mehreren übereinander angeordneten, nach der Mitte schwach geneigten Doppelböden verwendet. |

* Das A.P. 2 197 539 kommt in der Abteilung „Chemische Verfahrenstechnik“ zum Abdruck.

Zusätze bei der Destillation.

Die bei der Destillation angewandten Zusätze können dazu dienen, unerwünschte (z. B. saure) Bestandteile aus dem Destillat fernzuhalten (F.P. 853313, S. 140) oder die Trennung von Paraffinen und Olefinen zu erleichtern (A.P. 2186524, S. 140; E.P. 525152, S. 140). Durch Einspritzen von Wasser in wirbelnde Öldämpfe wird bewirkt, daß sich eine Teilmenge der Dämpfe kondensiert, die durch die eingeführte Kühlwassermenge geregelt werden kann (A.P. 2189491, S. 140).

	Seite	
F.P. 853 313	140	Rudolf Adler, London. Rohöl oder Teer wird, zweckmäßig nach Vorwärmung, mit einem aktivierenden festen Stoff, z. B. Kaliumcarbonat, zu einer steifen Paste gemischt und das Gemisch bei allmählich steigenden Temperaturen (bis 350 bis 400° C) bis zur Bildung eines festen Rückstandes destilliert.
Belg.P. 424 024		
F.P. 517 802		
E.P. 525 152		
It.P. 373 292		
A.P. 2 186 524	140	Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Okla. Gemische paraffinischer und olefinischer Kohlenwasserstoffe von praktisch gleicher Zahl der C-Atome werden mit einem Zusatzstoff, der mit beiden Bestandteilen ein niedrigst siedendes azeotropisches Gemisch bilden kann, erhitzt und einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei als erste Destillatfraktion olefinfreie Paraffinkohlenwasserstoffe gemischt mit dem Zusatzstoff gewonnen, diese bei niedrigerer Temperatur redistilliert werden und der hierbei verbleibende Rückstand als Rücklauf in der ersten Destillation verwendet wird; als Zusatzstoffe kommen vor allem polare sauerstoffhaltige Verbindungen wie SO ₂ , Äthylsnoxyd, Methylformiat usw. in Frage.
E.P. 525 152	140	
A.P. 2 189 491	140	
Belg.P. 434 788	140	Les Usines Co Melle, Melle, Frankreich, Deux-Sèvres. Ein Gemisch von Olefinen und Paraffinen wird in Gegenwart von flüssigem Schwefeldioxyd, zweckmäßig unter Druck, destilliert, wobei ein azeotropisches Gemisch von Paraffinen und Schwefeldioxyd übergeht, aus dem nach Abtrennung und Rückführung der Schwefeldioxydschicht durch weitere Destillation die Paraffine rein gewonnen werden.
F.P. 347 112	140	
		Centrifix Corporation, Cleveland, Ohio. Bei der Fraktionierung z. B. von Erdöl, wird ein Strom von heißem Dampf teilweise in wirbelnde Bewegung versetzt und in die Wirbel Wasser in homöomer Menge eingespritzt, so daß ein Teil des Wassers verdunstet und ein entsprechender Teil der Dämpfe sich kondensiert.
		Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Mariy, Belgien, et Société Chimique de la Grande Paroisse, Frankreich. Feste oder flüssige Brennstoffe werden vor der Hydrierung oder Destillation bei Temperaturen unter 400° C in Gegenwart von Phosphorsäure mit aliphatischen Stoffen behandelt.

Destilliervorrichtungen.

Patente für Destilliervorrichtungen werden in der Abteilung „Chemische Verfahrenstechnik“ dieses Sammelwerks behandelt.

Besonders gute Trennung wird bei der Fraktionierung von Mineralölen erzielt, wenn die einzelnen Fraktionen bei konstanter Temperatur abgezogen werden; wie dies durch Steuerung mittels eines in die Abzugleitung eingesetzten Thermometers geschehen kann (A.P. 2220009, S. 200). Das heiße Öl soll, vorzugsweise in einem Röhrenwärmeaustauscher, als Wärmeträger für die Erzeugung von Wasserdampf verwendet werden (A.P. 2220045, S. 200). Das Mitreißen von Flüssigkeit läßt sich einschränken, wenn eine „elektrostatische Fraktionierung“ (A.P. 2209798, S. 200) vorgenommen wird, d. h. an im Dampfraum befindlichen Hochspannungselektroden Flüssigkeitskondensation erfolgt. Ebenfalls zur Förderung der Kondensation dient das Einspritzen von Flüssigkeit im Gleichstrom mit dem Dampf zwischen den Kammern (D.Anm. B 185664, S. 200).

Bei Röhrenerhitzern wird eine günstige Wärmeübertragung erzielt, wenn die an den Wänden und am Boden verlaufenden Rohrsätze durch einen im Unterteil einer senkrechten Wand angeordneten Brenner beheizt werden (A.P. 2214711, S. 200). Nach einem anderen Vorschlag (A.P. 2221469, S. 200) soll eine am Boden des Erhitzers befindliche Brennerreihe die Rohre durch eine nach oben hin erweiterte Feuerungsgrube bestrahlen.

	Seite	
A.P. 2 220 009	200	Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Okla. In einem Fraktionierturm ist ein mit Ventil versehenes Rohr, durch das Flüssigkeit abwärts fließt, angeordnet, wobei ein Temperaturregler derart wirkt, daß die Ventilöffnung beim Ansteigen der Temperatur im Fraktionierturm verengt, beim Fallen der Temperatur erweitert wird; die aus dem Rohr austretende Flüssigkeit wird einem Behälter zugeführt.
A.P. 2 220 045	200	The Lummus Company, New York, N.Y. An eine Erdöldestillieranlage wird ein Dampferzeuger mit mindestens vier Wärmeaustauschern und gemeinsamer Dampftrommel angeschlossen, wobei gesonderte Ströme von heißem Öl den verschiedenen Wärmeaustauschern zugeführt werden können.
A.P. 2 219 798	200	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Fraktionierapparat für Öle mit mehreren übereinander angeordneten Böden, durch die die Dämpfe von unten nach oben strömen und Rückflußkondensat von oben nach unten, und Elektroden zwischen den einzelnen Böden, durch die ein starkes elektrisches Feld in der Kolonne erzeugt wird.
D.Anm. G 95 274	200	Friedrich Goldschmidt, Essen-Altenessen. Bei mehreren hintereinandergeschalteten Flüssigkeitsräumen von Kolonnen zur fraktionierten Destillation von Benzolkohlenwasserstoffen ist jeder Flüssigkeitsraum mit einem über dem obersten Heizelement H angeordneten Verteiler V und einem dicht über dem Boden angebrachten Überlauf (Scheitelhöhe zwischen H und V) versehen, ein im oberen Teil der Kolonne befindlicher Kühler weist einen mit Stützen versehenen Boden auf, der durch Umföhrungsröhre mit einer tieferen Stelle der Kolonne verbunden ist.
D.Anm. M 119 027	200	Martin-Häncke und Salzkotten Maschinen- und Apparatebau AG., Salzkotten i. Westf. In einer Destillationskolonne für Benzin, Benzol und Teeröle sind für den Abfluß der auf einem Zwischenboden sich sammelnden Rücklauf Flüssigkeit ein oder mehrere verhältnismäßig enge Kanäle vorgesehen, die vom Zwischenboden bis nahe an den Boden des Sammeltopfes für den Rückfluß im untersten Teil der Kolonne abwärts geführt sind.
It.P. 393 323	200	Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main. Für die Böden der Destillierkolonne wird eine Glocke verwendet, an deren Umfang Löcher beliebiger Querschnittsform in zwei oder mehreren Reihen gegeneinander versetzt angeordnet sind.
D.Anm. B 185 664	200	Carl Helrich Bormann, Essen. Zwischen den einzelnen Kammern einer Destilliervorrichtung sind in den Trennungswänden Durchgangsöffnungen angebracht, durch die die Dämpfe mit erhöhter Geschwindigkeit in die nächste Kammer gelangen, während flüssiges Destilliergut in gleicher Richtung mit dem Dampfstrom durch die gleichen Öffnungen fein verteilt eingespritzt wird.

133

It.P. 380 077 **Seite** ■ **S. A. M. A. Società Anonima Minerale Asfalti, Rom.** Die Destillation wird in einem waagerechten Ofen durchgeführt, der einen Boden aus halbzylindrischen Bögen besitzt, wobei das Destillationsgut mit Schaufelförderern von Bogen zu Bogen gefördert wird.

It.P. 383 426 ■ **Mario Principi und Giuseppe de Boni, Triest.** Spaltprodukte werden in einer hohen Kolonne aufgearbeitet, deren unterer Teil mit einem Doppelmantel zum Vorwärmen der zu behandelnden Öle umgeben ist; der Doppelmantel kann in zwei übereinanderliegende Kammern unterteilt sein, von denen die eine zum Vorwärmen der Frischöle, die andere als Spaltkammer dient.

Röhrenheizter.

A.P. 2 214 711 ■ **Standard Oil Company, Whiting, Ind.** Eine rechteckige Verbrennungskammer mit mehreren hintereinandergeschalteten, waagrecht an den Wänden und am Boden verlaufenden, ungeschützten, von Öl durchströmten Rohrsätzen wird durch einen im unteren Teil einer senkrechten Wand angebrachten Brenner beheizt, gegebenenfalls über Zwischenschaltung einer bis zu einem Teil der Höhe reichenden Trennwand.

A.P. 2 221 469 ■ **Power Patents Company, Hillside, N.J.** Ein langgestreckter Röhrenheizter mit Strahlungsheizkammer und waagrecht angeordneten Rohren ist am Boden mit einer sich über die ganze Länge erstreckenden, von unten nach oben erweiterten Feuerungsgrube mit einer Reihe von Brennern ausgestattet, von der die Strahlungswärme unmittelbar auf die Rohre trifft, und zwar derart, daß die unteren Rohre von einer kleineren Fläche aus bestrahlt werden als die oberen.

P.P. 855 1505 **304** ■ **Mannesmann-Röhren-Werke, Deutschland.** Spalt- und Destillationsvorrichtung unter Verwendung von Hohlkehlröhren, die durch Walzen ohne Schweißen hergestellt sind.



Mehrstufendestillation.

Um die Destillation in Röhrenerhitzern besser zu kontrollieren, kann man zwischen dem in ein Heizrohr eintretenden Öl und einem in einem Heizrohr bereits teilweise bis zur Verdampfung erhitzten Öl Wärmeaustausch stattfinden lassen (A.P. 2203930, S. 100), ein Verfahren, das besonders für die Gewinnung von Asphalten bestimmter Eigenschaften empfohlen wird. Für die Benzoldestillation wird ein zweistufiges Verfahren vorgeschlagen, wobei in der ersten Stufe durch Einstellung des Gehaltes an höhersiedenden Anteilen die Destillation des Benzols praktisch unterbunden wird, während die zweite Stufe reines Benzol liefert (E.P. 517822, S. 100).

- | | | | | |
|------|-----------|-------|---|--|
| A.P. | 2 203 930 | Seite | ■ | Standard Oil Company of Indiana, Chicago, Ill. Bei der Destillation von Erdöl wird zwischen einem beheizten Strom von Frischöl und einem Strom von teilweise verdampftem Öl, die in derselben Heizzone erhitzt werden, Wärme ausgetauscht. |
| E.P. | 517 822 | ■ | ■ | Niederschlesische Bergbau AG., Neu-Weißstein, Schlesien. Benzol wird aus einem Gemisch mit höher- und niedriger siedenden Bestandteilen durch Destillation unter normalem Druck in zwei Stufen rein herausdestilliert, wobei man das Gemisch so einstellt, daß der Gehalt an höhersiedenden Anteilen genügt, um die Destillation von Benzol bei Überschreitung seines Siedepunktes um 5° praktisch zu verhindern, und erst bei einer höheren Temperatur in einer zweiten Stufe Benzol abdestilliert. |

Lehrbuch

137

Kondensation.

Die fraktionierende Kondensation läßt sich durch ein auf die Viscosität der einzelnen Fraktionen ansprechendes Meßorgan regeln (A.P. 2198325, S. 100). Durch Einschaltung von Zwischenkühlern werden die aus einer Spaltanlage austretenden Dämpfe in Fraktionen von verschiedenem Siedebereich zerlegt, die aus einer gemeinsamen Sammelleitung abgezogen werden (A.P. 2205765, S. 100; A.P. 2205766, S. 100).

15

- | | | | | |
|------|-----------|-------|---|---|
| A.P. | 2 198 325 | Seite | ■ | Mid Continent Petroleum Corporation, Tulsa, Okla. In einer Vorrichtung für fraktionierende Kondensation wird ein auf Viscositätsänderungen ansprechendes Meß- und Regelorgan verwendet, durch das die Entnahme bestimmter Fraktionen geregelt wird. |
| A.P. | 2 205 765 | ■ | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Eine Dampfleitung im Anschluß an eine Spaltanlage ist mit Zwischenkühlern zur Fraktionierung der Dämpfe in Fraktionen von verschiedenem Siedebereich versehen, die an verschiedenen Stellen einer gemeinsamen Sammelleitung mit gleichmäßigem Druck abgezogen werden. |
| A.P. | 2 205 766 | ■ | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. An eine Spaltanlage ist ein Dampfscheider (I) und eine Fraktionierkolonne (II) angeschlossen, in der ungenügend gespaltene Anteile kondensiert werden, zwischen I und II eine Dampfleitung mit Zwischenkühlern zur fraktionierten Kondensation der Produkte von verschiedenem Siedebereich, die an verschiedenen Stellen einer Sammelleitung mit gleichmäßigem Druck abgezogen werden. |

Rektifizieren, Fraktionieren.

Als Hilfsmaßnahmen bei der Fraktionierung kommen mehrstufige Verfahren mit verschiedenem Druck in den einzelnen Stufen in Betracht (A.P. 2222275/276, S. 0; Off.; Can.P. 389970, S. 0), ferner Rückführung kondensierter Teilmengen in die Fraktionierung (F.P. 50378, S. 0; A.P. 2226407, S. 0); einen Sonderfall der letzteren Art stellt die Einführung mehrerer Fraktionen aus einer Kolonne in verschiedene Teile einer nachgeschalteten Kolonne dar (D.Anm. B 176340, S. 0), wodurch eine Verbesserung der Wärmeausnutzung angestrebt wird. Nach E.P. 526174 (S. 0) werden ebenfalls an mehreren Stellen einer Fraktionierkolonne Fraktionen zugeführt, die in diesem Falle in verschiedenen Erhitzungsstufen eines Röhrenerhitzers erhalten sind. Die Fraktionierung kann mit der Stabilisierung des erhaltenen Benzins verbunden werden (E.P. 859087, S. 0).

- A.P. 222 275 ■ E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Spaltgase werden auf etwa 3 at komprimiert, auf gewöhnliche Temperatur gekühlt, Kondensat abgetrennt und nach Kompression des Restgases auf etwa 11 at wieder zugegeben, wieder auf gewöhnliche Temperatur gekühlt, Kondensat abgetrennt und nach Kompression des Restgases auf etwa 33 at wieder zugegeben, auf + 5° C gekühlt, Flüssigkeit abgetrennt und bei 33 at mit Rückflußkühlung bis zu 130° C rektifiziert und dabei in propylenhaltiges Gas und Flüssigkeitsfraktion zerlegt.
- A.P. 2 222 276 ■ E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Aus Spaltgasen wird durch Kompression eine Benzinfraction kondensiert, mit Rückflußkühlung rektifiziert, das dabei erhaltene Gas mit den restlichen Spaltgasen vermischt und in mehreren Kompressionsstufen mit Zwischenschaltung von Kühl- und Rektifizierstufen (mit Rückflußkühlung) komprimiert, wobei die Benzinfraction aus einer höheren Druckstufe in die nächstniedrigeren Druckstufe übergeführt wird.
- Can.P. 389 970 ■ Jean Lemmet et Lavigne, Itabo, Matanzas, Cuba. Die fraktionierte Destillation
Belg.P. 429 237 wird in mehreren Stufen ausgeführt, wobei die flüssigen Produkte jeweils zur nächstheißeren Stufe und die Dämpfe zur nächstkälteren Stufe geführt werden, beide in Wärmeaustausch zueinander, und der Druckanstieg von Stufe zu Stufe ausreicht, um eine starke Temperaturdifferenz zwischen dem jeweils zurückgeführten Dampf und der in der nächstkälteren Stufe verdampfenden Flüssigkeit zu verursachen.
- F.P. 50 378 ■ Société pour l'Exploitation des Procédés Ab-Der-Halden, Frankreich, Heurtheot-Mosello. Bei der Fraktionierung von Kohlenwasserstoffgemischen in Gegenwart von Wasserdampf wird ein Teil des außerhalb der Fraktionierkolonne kondensierten, von Wasser befreiten Leichtöls in den oberen Teil der Kolonne zurückgeführt und von jedem Kolonnenboden nur so viel Flüssigkeit abgezogen, wie nach der Analyse des Rohprodukts gewonnen werden soll, während der Rest der Flüssigkeit in die Kolonne zurückfließt.
- A.P. 2 226 467 ■ Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Ein Gemisch gasförmiger Kohlenwasserstoffe wird mindestens teilweise verflüssigt in eine Fraktionierkolonne (A) eingeführt, die von oben her mit einer Rückfluß- und Waschlflüssigkeit beschickt wird, die niedrig siedenden Anteile werden in Gasform abgezogen, die höhersiedenden Anteile von der Flüssigkeit aufgenommen, in einer zweiten Fraktionierkolonne werden diese weiter zerlegt und ein Teil als Rückfluß- und Waschmittel nach A zurückgeführt.
- D.Anm. B 176 340 ■ Antonio Johan Brugma, Haag, Niederlande. Bei der fraktionierten Destillation, insbesondere von Erdöl, werden alle oder einige verschiedene Fraktionen, mindestens zwei, aus einem Apparat, jeder für sich in verschiedener Höhe, in die Kolonnen eines nachfolgenden Apparates eingeleitet und dort mindestens zwischen zwei benachbarten Zufuhrstellen in verschiedener Höhe zwei Fraktionen abgeführt.
- E.P. 526 174 ■ Thomas Owston Wilton, London. In eine Fraktionierkolonne werden Dämpfe (mit dem tiefsten Siedebereich oben, mit dem höchsten Siedebereich unten) eingeführt, die aus verschiedenen Erhitzungsstufen eines Röhrenerhitzers stammen, in dem jeweils die heißen Rückstände einer Fraktion durch Wärmeaustausch zur Destillation einer niedriger siedenden Fraktion verwendet werden.

		Seite	
A.P.	2 222 583	■	The Lummas Company, New York, N.Y. Bei der Fraktionierung von Kohlenwasserstoffgemischen wird aus der Fraktionierkolonne ein Nebenstrom abgezogen und in einer anschließenden Abstreifkolonne im Wärmeaustausch zum Erhitzen der Flüssigkeit auf solche Temperatur verwendet, daß die unerwünschten niedrigsiedenden Anteile gerade noch verdampft werden.
F.P.	859 687	■	Universal Oil Products Company, V.S.A. Aus einem Gemisch gas- und dampfförmiger Kohlenwasserstoffe, insbesondere Spaltprodukte, wird in einer Fraktionierzone (F) leichtes (I) und schweres Rückflußkondensat gewonnen, die restlichen Gase und Benzindämpfe werden gekühlt und kondensiert, das Kondensat, das die Kohlenwasserstoffe bis zum größeren Teil der C_4 -Kohlenwasserstoffe enthält, in einer ersten Stabilisierungszone von C_3 -Kohlenwasserstoffen getrennt, in einer zweiten Stabilisierungszone entspannt und fraktioniert, ein Kondensat mit leicht polymerisierbaren Olefinen gewonnen, die Gase in I absorbiert und mit I nach F zurückgeführt; Kondensation und Stabilisierung unter Druck, zweckmäßig über 7 at.
A.P.	2 198 213	■	Power Patents Company, Hillside, N.J. Bei der Destillation und Stabilisierung werden heiße Dämpfe in einer ersten Kühlzone teilweise gekühlt zur Abscheidung aller über dem gewünschten Endsiedepunkt siedenden Anteile, die Dämpfe werden in indirektem Wärmeaustausch mit Destillat (I) teilweise kondensiert, dann vollständig in indirektem Wärmeaustausch mit einem anderen Kühlmittel, aus dem Kondensat werden Gase entfernt, das entgaste Kondensat als I zurückgeführt und dann in einer Stabilisierungskolonne unter Druck von zu flüchtigen Anteilen befreit.
I.P.	384 218	■	Metallgesellschaft A.G., Frankfurt, Main. Aus niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen (C_3-C_5) werden technisch reines Propan und Butan als Seitenfraktionen in einer einzigen Kolonne herausfraktioniert unter Zuführung eines Kohlenwasserstoffgemisches mit 5 bis 15% zu leichten Anteilen (Kopffraktion) und Rückfluß in 2- bis 6 facher Menge des theoretischen Minimums.
F.P.	868 213	■	
E.P.	517 550	■	Jean Pierre Lounalet, Itabo, Matanzas, Cuba. Zwei nicht mischbare Flüssigkeiten verschiedener Dichte (z. B. Erdöl und Wasser) bzw. Flüssigkeit und Gas werden unter häufiger Änderung ihrer relativen Dichte durch eine gemeinsame Leitung geführt.
F.P.	840 692	■	

Destillation von Teeren und Schieferölen.

Zur Erhöhung der Wirksamkeit der Destillation von Teeren oder Pechen wird vorgeschlagen, ein Spülgas zu verwenden, das mit Teerdämpfen übersättigt ist und in das vor seinem Eintritt in die Destillation darüber hinaus noch feinverteiltes Kondensat eingeführt wird (A.P. 2203645, S. 100). Ferner wird eine Vorbehandlung von Steinkohlenteerölen mit feinverteiltem Schwefel während oder vor der Destillation besonders für Rohbenzole oder Schwelbenzoline empfohlen (D.R.P. 699206, S. 100). Bei der Fraktionierung von Teeren im Vakuum läßt sich eine Ausnützung der in den abziehenden Dämpfen enthaltenen Wärme erzielen, indem man den Dämpfen zwischen der Destillierblase und den Rektifizierkolonnen den zu destillierenden Teer entgegenführt (D.R.P. 698370, S. 100). Als indirektes Heizmittel werden die Leichtöldämpfe auch in A.P. 2202959 (S. 100) verwendet. Überhitzter Wasserdampf dient bei einer unter schwacher Spaltung verlaufenden Destillation zur raschen Aufheizung von vorgeheiztem Teer u. dgl. zur „Flash“-Destillationstemperatur (A.P. 2224685, S. 100).

	Seite	
A.P. 2 203 645	100	Otto Reynard, Darlington, England. Bei der Destillation von Teer oder Pech wird mit hoher Geschwindigkeit ein mit Teerdämpfen übersättigtes inertes Gas durchgeleitet, in das zerstäubtes Kondensat an einem Punkt zwischen der Umlaufpumpe und der Destillationsvorrichtung eingespritzt wird.
D.R.P. 699 206	100	Heinrich Koppers G.m.b.H., Essen. Rohöle oder Steinkohlenteeröle werden bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter Druck, mit feinverteiltem Schwefel aus der Oxydation von mit Schwefelwasserstoff beladenen, alkalischen, Metalle der Zinn- und/oder Eisengruppe enthaltenden Waschlösungen behandelt und destilliert.
D.R.P. 698 370 D.R.P.O. 100 693	100	Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H., Dalsburg-Weiderich. Bei der ununterbrochenen Fraktionierung von Teer im Vakuum aus einem von außen beheizten Gefäß fließt der (gegebenenfalls vorgeheizte) Teer im Gegenstrom zu den aus dem Destilliergefäß durch eine Waschkolonne in eine oder mehrere Rektifizierkolonnen geführten Dämpfen durch die Waschkolonne dem Destilliergefäß zu, in dem die Höhe des Pechspiegels, gegebenenfalls mittels elektrischer Steuerung, konstant gehalten wird.
A.P. 2 202 959	100	Raymond Nauth, Buffalo, N.Y. Braunkohlenteer wird durch Absitzenlassen vom Wasser getrennt, abgezogen und destilliert, wobei die Dämpfe als indirektes Heizmittel für die Destillation des Wassers verwendet und das Produkt aus Teer- und Wasserddestillation zunächst bis zur Austreibung des Leichtöls aus dem Wasser gemeinsam, von da ab getrennt gesammelt und weiterverarbeitet werden.
A.P. 2 224 685 B.P. 499 924	100	Rütgerswerke AG., Berlin. Pech, Teere, Bitumina usw. werden auf 370 bis 390° C erhitzt und für Bruchteile einer Sekunde in einer Rohrschlange mit auf 600° C erhitztem strömendem Wasserdampf gemischt, durch Entspannen des Gemischs in eine unbeheizte Kammer wird das Gemisch auf etwa 400° C abgekühlt und die praktisch ungespaltenen Dämpfe von dem nur schwach gespaltenen flüssigen Rückstand getrennt.
D.Anm. R 99 386	100	Rütgerswerke-AG., Berlin. Diphenylhaltige, um 225° C siedende Teerfraktionen werden von Säuren und Basen befreit und anschließend durch fraktionierte Destillation und Auskristallisieren auf Diphenyl verarbeitet.
D.R.P. 695 221	100	Karl Drees und Dr. Georg Kowalski, Odertal, Oberschles. Bei der Blasendestillation von Teeren werden Rührwerke verwendet, die durch Führungselemente das Rührgut in eine von der zentrifugalen Richtung abweichende Bewegung versetzen.

Die D.Anm. R 99 386 wird in der Abteilung „Rohstoffe in der organischen Chemie und Zwischenprodukte“ abgedruckt.

Raffination von Kohlenwasserstoffölen.

Über die neueren Raffinationsverfahren (mit Einschluß der Alkylierung, Spaltung, Polymerisation usw.) berichtet *G. F. Fitzgerald* (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 19, 1ff. [1940] C. 1940. II. 2563) und *A. L. Foster* (Petrol. Engr. 11, Nr. 10, 28ff. [1940] C. 1940. II. 2563); in letzterem Artikel ist besonders die Schmierölraffination behandelt, die im vorliegenden Werk an anderer Stelle (S. 100) behandelt wird. Nachfolgend werden die Patente zusammengestellt, die sich auf die Entfernung von Schwefel, Feststoffen, Phenolen, Säuren, Asphalten auf Kohlenwasserstoffölen und die Behandlung mit Säuren, Adsorptionsmitteln, selektiven Lösungsmitteln und anderen Raffinationsmitteln beziehen.

Entschwefelung.

Bei der Entschwefelung von Kohlenwasserstoffölen, insbesondere Leichtdestillaten, ging bis vor kurzem das Bestreben dahin, die Mercaptane in weniger korrodierende Disulfide umzuwandeln; dieses „Süßen“ (sweetening) kann mit Kupfersalzlösungen, Plumbit + Schwefel (Doctor-treatment), Hypochlorit od. dgl. ausgeführt werden. Es hat sich aber gezeigt, daß die Disulfide insbesondere die Eigenschaften der Benzine (Bleicmpfindlichkeit, Farbbeständigkeit) nachteilig beeinflussen, so daß es zweckmäßiger ist, die Mercaptane als solche zu entfernen, z. B. durch Behandlung mit Alkalilauge, der gewisse Zusatzstoffe („solutizers“) beigelegt werden. Der Stand der Technik ist u. a. von *Klinkenberg* (Oel u. Kohle 35, 709 [1930]; C. 1940. I. 2740) und von *Yabloff* (Ind. Engng. Chem. 32, 257/950ff. [1940]; C. 1940. II. 1909, 1941. I. 1496) dargestellt.

Die Verfahren zur katalytischen Entschwefelung mit Wasserstoff werden an späterer Stelle behandelt (S. 100).

Bei der Entschwefelung mit Kupfersalzen wird eine Nachbehandlung mit Phosphaten (A.P. 2194321, S. 100), mit Aminen (A.P. 2189850, S. 100) und mit Methylmercaptan (A.P. 2222122, S. 100) empfohlen. Das „Doctorverfahren“ mit Plumbit und Schwefel wird durch Zusatz von Sulfonaten, sulfonierten oder phosphorierten Fetten, oxydierten Ricinolsäurekörpern, Ricinolsäureestern eines mehrwertigen Alkohols, Teilestern von ungesättigter Fettsäure und mehrwertigem Alkohol, Estern von mehrbasischer Fettsäure und Oxymonocarbonsäure usw. verbessert (A.P. 2208505--510, S. 100ff.). Das verbrauchte Bleisulfid wird durch Suspendieren in Lauge und Blasen mit Luft regeneriert (A.P. 2208501, S. 100). Bei der Chlorierung wird Nachbehandlung mit Zink oder Zinkoxyd oder anderen oxydierten Metallen vorgeschlagen (A.P. 2205410/11, S. 100ff.).

Eine größere Anzahl von Patenten betrifft die Wahl der Zusatzstoffe bei der Alkalibehandlung. Es werden empfohlen: Äthylenglykol (Can.P. 386198, S. 100; A.P. 2212105, S. 100), Aminoglykole (F.P. 853662, S. 100), Alkylglycerine (A.P. 2212107, S. 100), Monomethylglycerinäther oder -thioäther (A.P. 2212106, S. 100), Äthylenglykolalkyläther (Can.P. 382570, S. 100), Amino- oder Oxyäther oder -thioäther (A.P. 2186308, S. 100), Alkaliphenolate (A.P. 2202039, S. 100), aliphatische Diaminalkohole (Can.P. 383634, S. 100) usw. oder allgemein Lösungsvermittler (A.P. 2223798, S. 100; E.P. 528904, S. 100). Es wird ferner vorgeschlagen, anschließend an eine Alkalibehandlung mit einer quaternären Ammoniumbase und einem löslichen Peroxyd zu verfahren (Can.P. 387866, S. 100), Mercaptane von verschiedenem Molekulargewicht mit zunehmenden Mengen Alkali zu extrahieren (A.P. 2222170, S. 100) und mit Alkali in Gegenwart eines Lösungsvermittlers extrahierte Mercaptane mit Wasserdampf auszutreiben (E.P. 519397, S. 100).

Von anderen Entschwefelungsmitteln sind zu erwähnen: Sulfonsäure (A.P. 2204903, S. 100), Schwefelsäure zusammen mit Furfural (A.P. 2216027, S. 100) oder Säureschlamm (A.P. 2219109, S. 100), körnige Entschwefelungsmittel (A.P. 2225847, S. 100), Ammoniak mit Natronlauge (Can.P. 388453, S. 100) u. a.

A.P. 2 194 321

Seite

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstoffdestillate werden mit einer Kupferverbindung entschwefelt und durch Nachbehandlung mit einem Orthophosphat, z. B. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Alkali- oder Erdalkaliphosphat, von restlichem Kupfer befreit.

207
(22)

20

18

18

	Seite	
A.P. 2 189 850	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., Estab. Aus Erdöldestillaten werden Mercaptane durch Umwandlung (z. B. mit ammoniakalischer Cu-Salzlösung) in Kupfermercaptid und dessen Extraktion mit einem Alkyl- oder Alkylolamin entfernt.
A.P. 2 222 122	■	Phillips Petroleum Company, Delaware. Mit Kupfersalzlösung entschwefeltes Öl wird mit einer Methylmercaptan enthaltenden Lösung behandelt, wobei Kupferverbindungen von geringerer Löslichkeit als Kupferäthylmercaptid ausfallen, die sodann vom Öl abgetrennt werden.
A.P. 2 227 089	■	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Mit Kupferverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff entschwefelte Öle oder Ölfraktionen (z. B. Spaltbenzine) werden mit festem Carbonat eines Metalls nachbehandelt, das in der Spannungsreihe über Wasserstoff steht, z. B. Erdalkali-, Zink- oder Eisencarbonat, und dadurch gegen Farbveränderung oder Verharzung stabilisiert.
A.P. 2 221 183	■	Philip Wiseman, P. Kenneth Wiseman and Clinton E. Dolbear, Antioch, Cal. Schwefelhaltige Erdöldestillate werden mit Quecksilber(2)- oder Cadmiumoxyd zur Umwandlung von Mercaptanen in Mercaptido behandelt, dann mit einem adsorbierend und basenaustauschend wirkenden Zeolith zur Entfernung der Mercaptido.
A.P. 2 208 505	■	Petrolite Corporation Ltd., Wilmington, Del. Bei der Raffination mit Plumbit + Schwefel werden wasserlösliche Sulfonate (Mol.-Gew. 214 bis 1000), Mineralalkylsulfonate usw. als Emulsionsbrecher zugesetzt.
A.P. 2 208 506	■	Petrolite Corporation Ltd., Wilmington, Del. Bei Raffination mit Plumbit + Schwefel wird eine kleine Menge eines Salzes eines sulfonierten und phosphorylierten, eine esterbildende Gruppe enthaltenden Fettkörpers zugesetzt.
A.P. 2 208 507	■	Petrolite Corporation Ltd., Wilmington, Del. Bei Raffination mit Plumbit + Schwefel wird eine kleine Menge eines stark oxydierten Ricinolsäurekörpers zugesetzt.
A.P. 2 208 508	■	Petrolite Corporation Ltd., Wilmington, Del. Bei Raffination mit Plumbit + Schwefel wird eine kleine Menge eines Teilesters von Ricinolsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glycerin, als Emulsionsbrecher zugesetzt.
A.P. 2 208 509	■	Petrolite Corporation Ltd., Wilmington, Del. Bei Raffination mit Plumbit + Schwefel wird ein Teilester von mehrwertigem Alkohol mit stark oxydiertem Fettkörper (ungesättigter, nicht oder halb trocknender pflanzlicher oder tierischer Fettsäure) zugesetzt.
A.P. 2 208 510	■	Petrolite Corporation Ltd., Wilmington, Del. Bei Raffination mit Plumbit + Schwefel wird ein Ester einer mehrbasischen Fettsäure und einer Oxymonocarbonsäure mit 8 bis 32 C-Atomen zugesetzt.
A.P. 2 201 883	■	The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Mercaptanhaltige Erdöldestillate werden mit einer gesättigten Lösung von Bleiglätte in 20- bis 40proz. Natronlauge behandelt und die entstehenden schwefelhaltigen Verbindungen mit einem Adsorptionsmittel entfernt.
A.P. 2 190 007	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Korrodierende Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzine, werden mit einem höhermolekularen Mercaptan (z. B. einem Butyl- oder Isobutylmercaptan) in Gegenwart von Na-Plumbitlösung vom größeren Teil ihres Schwefelgehalts unter Verbrauch des Mercaptans befreit, vom Rest durch Behandlung mit einem niedrigermolekularen Mercaptan (z. B. Äthylmercaptan) in Gegenwart von Na-Plumbitlösung.
A.P. 2 188 768	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstoffdestillate werden mit einer wässrigen Lösung von Bleioxyd in Bleiacetat behandelt und der von der wässrigen Schicht abgetrennten Ölschicht so viel Schwefel zugesetzt, daß praktisch alle Bleimercaptide in Bleisulfid und Dialkyl-disulfide übergeföhrt werden.
A.P. 2 208 501	■	Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Bei Raffination mit Suspension von PbS in Alkalilauge wird PbS aus der Flüssigkeit abgetrennt, oberhalb etwa 180° F (80° C) mit Wasser (Wasserdampf) behandelt, wieder mit Lauge suspendiert, die Suspension erhitzt, mit Luft geblasen und zurückgeföhrt.
A.P. 2 218 610	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., Estab. Bei der Entfernung von Mercaptanen aus Mineralöl verbrauchte alkalische Lösungen werden mit Alkaliphumbitlösung gemischt, das Gemisch auf eine zur Zerstörung der Mercaptido ausreichende Temperatur (200 bis 500° F = 93-260° C) erhitzt und die regenerierte Alkalilösung abgetrennt.

201 (22)

	Seite	
A.P. 2 205 410	■	Petroleum Research Corporation, Chicago, Ill. Mercaptanhaltiges niedrigsiedendes Mineralöldestillat wird in Dampfform mit einem mit sauerstoffhaltigem Gas verdünnten Chlorierungsmittel, z. B. Chlor, gemischt, über Zink, Zinkoxyd od. dgl. (z. B. Zinkstaub + Gips, 1:1) vom Chlor befreit und entschwefelt und kondensiert.
A.P. 2 205 411	■	Petroleum Research Corporation, Chicago, Ill. Niedrigsiedende schwefelhaltige Mineralöldestillate werden in Dampfform mit einer geringen Menge Chlor und Sauerstoff behandelt, unter Durchleiten durch kondensierte Produkte von schweren Reaktionsprodukten befreit, noch heiß zur Entschwefelung über eine Kontaktmasse von oxydiertem Metall (z. B. Zink) geleitet und kondensiert.
F.P. 803 404	■	Jacques Louis Fohlen, Frankreich, Seine. Durch Schwelung oder Destillation erhaltene Kohlenwasserstofföle werden durch Überleiten über erhitzte Metalle (z. B. Kupfer, Blei, Zinn) oder Metallverbindungen entschwefelt, nachdem sie in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls unter Druck, gespalten wurden, der eine Abspaltung des Schwefels an der Bindung mit dem organischen Molekül bewirkt (z. B. Oxyde oder Salze von Calcium, Magnesium, Aluminium, Blei, Zink, Kupfer, Molybdän, Sulfide, Selenide, Telluride, Ammoniak usw.).
Can.P. 388 198	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Schwache organische Säuren werden aus einer hydrophoben organischen Flüssigkeit entfernt durch Extraktion mit einer gesättigten Lösung von Ätzalkali, die so viel Äthylenglykol enthält, daß ein Aussalzen der Alkalisalze der organischen Säuren aus der Lösung verhindert wird.
A.P. 2 212 105	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Saure organische Stoffe, insbesondere Mercaptane, werden aus wasserunlöslichen neutralen oder basischen organischen Flüssigkeiten entfernt durch Behandlung mit einer 15 bis 70% Wasser enthaltenden Lösung einer starken Base, z. B. Alkalilauge, mit Zusatz von z. B. 25 bis 75% Triäthylenglykol und Trennung der Ölschicht von der wäßrigen Lösung.
F.P. 853 562	■	N. V. de Bata'sche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Schwach sauer reagierende Stoffe (insbesondere Mercaptane oder Phenole) werden aus einer wasserunlöslichen neutralen oder basischen organischen Flüssigkeit (z. B. Kohlenwasserstofföl) entfernt durch Behandlung mit wäßriger Lösung einer starken Base, die eine wesentliche Menge (z. B. 15 bis 85%) eines aliphatischen Aminoglykols mit 3 bis 5 C-Atomen enthält, und Trennung der Schichten.
A.P. 2 212 107	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Saure organische Stoffe, insbesondere Mercaptane, werden aus wasserunlöslichen neutralen oder basischen organischen Flüssigkeiten entfernt durch Behandlung mit einer 15 bis 70% Wasser enthaltenden Lösung einer starken Base, z. B. Alkalilauge, mit Zusatz von z. B. 25 bis 75% Alkylglycerin, z. B. α , β -Dimethyl- oder α -Butylglycerin, und Trennung der Ölschicht von der wäßrigen Lösung.
A.P. 2 212 108 D.R.P. 719 247 F.P. 856 728	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Saure organische Stoffe, insbesondere Mercaptane, werden aus wasserunlöslichen neutralen oder basischen organischen Flüssigkeiten entfernt durch Behandlung mit einer 15 bis 70% Wasser enthaltenden Lösung einer starken Base, z. B. Alkalilauge, mit Zusatz von z. B. 25 bis 75% Monomethylglyceryläther oder -thioäther und Trennung der Ölschicht von der wäßrigen Lösung.
Can.P. 388 570 F.P. 827 345	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Schwache organische Säuren werden aus einer hydrophoben organischen Flüssigkeit entfernt durch Extraktion mit einer wäßrigen Lösung von Alkalilauge, die eine wesentliche Menge von Mono-, Di- oder Triäthylenglykolalkyläther mit einem Alkylradikal mit 1 bis 3 C-Atomen enthält, und Trennung der entstehenden Schichten.
A.P. 2 186 308 D.R.P. 724 397 E.P. 527 509 It.P. 352 339	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Saure organische Stoffe, insbesondere Mercaptane, werden aus wasserunlöslichen neutralen oder basischen organischen Flüssigkeiten entfernt durch Behandlung mit einer 15 bis 70% Wasser enthaltenden Lösung einer starken Base (z. B. Alkalilauge) mit Zusatz von z. B. 25 bis 75% einer Verbindung $X_1R_1YR_2X_2$ ($X_1, X_2 = NH_2, OH; R_1, R_2 =$ Alkylrest mit 4 bis 6 C; $Y = O, S$), z. B. Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, β -Amino- β -oxydiäthyläther.
A.P. 2 202 039 E.P. 529 997 F.P. 850 821	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Mercaptane enthaltende, von Disulfiden freie Kohlenwasserstofföle werden mit einer wäßrigen Lösung von Alkalihydroxyd und Alkaliphenolat, die bei der Extraktionstemperatur eine Viskosität unter 37,5 Centistokes aufweist und Alkali-phenolate zwischen deren Sättigungskonzentration und einer Menge von 1100/(Mols Alkalihydroxyd + 1,85) — 83 g je Liter enthält, bei 32 bis 140° F (0 bis 60° C) entschwefelt und die entstehenden Schichten getrennt.

A.P. 2168078

201
(22)

	Seite	
Can.P. 386 634	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Eine wasserunlösliche neutrale oder basische organische Flüssigkeit wird von sauer reagierenden organischen Stoffen befreit durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung einer starken Base (z. B. 2- bis 10-normalem Alkalihydroxyd), die 15 bis 85% eines aliphatischen Diaminoalkohols mit 3 bis 5 C-Atomen enthält.
A.P. 2 223 788 E.P. 522 450 F.P. 522 559 F.P. 51 352	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Organische Säuren mit Dissoziationskonstante unter 10^{-6} , insbesondere Mercaptane, werden aus einer wasserunlöslichen organischen Flüssigkeit entfernt durch Behandlung mit einer starken Base mit Zusatz eines Lösungsvermittlers, bestehend aus einer aromatischen Oxyverbindung und Metallsalz einer Monocarbonsäure mit 1 bis 8 C-Atomen und Trennung der Schichten.
E.P. 528 904	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Willemstad, Curaçao. Organische Säuren mit Dissoziationskonstante unter 10^{-6} (z. B. Mercaptane) werden aus einer organischen wasserunlöslichen Flüssigkeit (z. B. Kohlenwasserstofföl) abgetrennt durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung einer starken Base, die ein Gemisch von mindestens zwei Lösungsvermittlern enthält, und zwar eine aromatische Oxyverbindung von Phenolcharakter mit oxydationshemmender Wirkung, z. B. Alkaliäthylphenolat, und eine andere aliphatische oder aromatische Verbindung wie Fettsäuresalze, Isobutylenglykol usw.; die sich bildenden zwei Schichten werden getrennt.
Can.P. 387 866	■	Buffalo Electro-Chemical Company, Inc., Buffalo, N.Y., V.St.A. Kohlenwasserstoffdestillate werden entschwefelt durch Extraktion mit Alkalilauge zur Entfernung der sauren Mercaptane und Verrühren mit einer quaternären Ammoniumbase und einem löslichen Peroxyd, z. B. Wasserstoffsperoxyd.
Can.P. 303 327 A.P. 2 181 037	■	Buffalo Electro-Chemical Company, Inc., Buffalo, N.Y., V.St.A. Schwefelhaltige Kohlenwasserstoffdestillate werden durch Behandlung mit einer alkoholischen Ätzalkalilösung und einem Wasserstoffsperoxyd liefernden Oxydationsmittel entschwefelt.
A.P. 2 222 170	■	Riehle Oil Corporation, Los Angeles, Cal. Mercaptanhaltige Öle werden zunächst mit einer geringen Menge Alkalilösung, dann mit Alkalilösung von zunehmender Volumenmenge behandelt, wobei Mercaptane von zunehmend höherem Molekulargewicht in der Alkalilösung gelöst werden, aus den einzelnen Teilmengen der Alkalilösung werden die Mercaptane abgetrennt.
A.P. 2 220 198	■	The Girdler Corporation, Louisville, Ky. Kohlenwasserstofföle werden zunächst mit einer höchstens 30% Äthylamin (z. B. Monoäthylamin) enthaltenden schwach alkalischen Lösung von Schwefelwasserstoff, dann mit stärker alkalischer Lösung (z. B. 15proz. NaOH) von Mercaptanen und anderen schwächer sauren Schwefelverbindungen befreit und die Raffinationslösungen zurückgeführt.
E.P. 519 397	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Aus alkalischen Lösungen, die zur Entfernung von Mercaptanen aus Kohlenwasserstoffölen verwendet wurden und die einen Lösungsvermittler in einer zur Verhinderung des Aussaltens der Mercaptane genügenden Menge enthalten, werden die Mercaptane mit Wasserdampf (gegebenenfalls unter Druck) ausgetrieben.
Can.P. 388 852	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Die beim Entschwefeln von Kohlenwasserstoffölen mit Alkalilauge erhaltenen Mercaptide werden in der verbrauchten Lösung elektrolytisch bei einer anodischen Stromdichte unter 10 Amp./qdm zu unlöslichen Disulfiden oxydiert und diese abgetrennt.
A.P. 2 213 801 It.P. 383 421	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Kohlenwasserstoffdestillate, die Mercaptane und Alkylphenole enthalten, werden mit einer wässrigen Lösung von starker Lauge, gegebenenfalls mit die Löslichkeit der organischen sauren Stoffe erhöhenden Zusätzen, extrahiert, die wässrige Schicht abgetrennt, durch Wasserdampfbehandlung von Mercaptanen und durch Lösungsmittelbehandlung von Alkylphenolen befreit und die Lauge zurückgeführt.
E.P. 527 402	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Aus einem azeotropischen Gemisch von Wasserdampf, Mercaptanen und Alkylphenolen werden Wasserdampf, Alkylphenole und ein Teil der Mercaptane kondensiert, die drei Phasen (Wasser, Alkylphenole + kondensierte Mercaptane, unkondensierte Mercaptane) getrennt und die ölige Fraktion durch Fraktionierung in niedriger siedende Mercaptane und Alkylphenole zerlegt.

201
(22)

D. Anm. T 35 776

A.P. 2 204 903
Can.P. 358 571
F.P. 830 532

A.P. 2 216 027

A.P. 2 219 109

A.P. 2 225 847

Can.P. 388 453

F.P. 854 657

Seite

■

■

■

■

■

■

■

■

■

Theodor Troniseck, Essen. Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzolkohlenwasserstoffe, werden in der Dampfphase mit Alkalilauge entschwefelt in einem Behälter mit Tauchglocke und Beheizungsanordnung, in dem oberhalb des Flüssigkeitsspiegels Prallkörper angeordnet sind und darüber eine mit Roet abgedeckte Abzugsrinne.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Niedrigsiedendes Mineralöl wird bei höchstens etwa 40° mit einer höchstens 5 C-Atome enthaltenden Sulfonsäure, z. B. Methyl- oder Äthylsulfonsäure, entschwefelt und die Sulfonsäurephase von der Ölphase getrennt.

William Alvah Smith, Hamburg, N.Y. Zur Entschwefelung von Ölen oder Destillaten wird zuerst eine kleine Menge Furfural, dann konzentrierte Schwefelsäure oder AlCl₃ in einer nicht Polymerisation bewirkenden Menge zugesetzt.

Tide Water Associated Oil Company, San Francisco, Cal. Aus einem Spaltöldestillat wird eine leichtere Fraktion (I), die 10 bis 60% der niedrigsiedenden Anteile enthält, arm an Schwefel und reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist, abgetrennt, die Restfraktion (80 bis 40% des gesamten Destillats) mit Schwefelsäure entschwefelt und I mit dem hierbei erhaltenen Säureschlamm behandelt.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Schwefelhaltiges Kohlenwasserstoffdestillat wird mit einem festen körnigen Entschwefelungsmittel (z. B. Kupfersalz) gemischt und durch eine Filterpresse gepreßt, um einen Filterkuchen von Entschwefelungsmittel zu bilden, worauf weiteres Destillat hindurchgeführt wird, bis das Entschwefelungsmittel erschöpft ist.

Benjamin D. Sontag, Clairton, Pa., V.St.A. Kokereleichtöl oder dessen Fraktionen werden durch Behandlung mit einer Lösung von 5 bis 20% Ammoniak und 5 bis 20% Natronlauge von Schwefelkohlenstoff befreit und das gesamte Ammoniak durch Einhaltung einer Natronlaugekonzentration von mindestens 7% nutzbar gemacht.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Thiophenole werden aus Gemischen mit Alkylphenolen durch Extraktion (zweckmäßig im Gegenstrom) mit wäßriger Ammoniaklösung von einer Konzentration von mindestens etwa 10% in einer Menge gelöst, die wesentlich über die dem Thiophenolgehalt des Gemischs entsprechende hinausgeht, gegebenenfalls in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren, neutralen organischen Lösungsmittels.

(22)

Entfernung von Feststoffen (Entsalsung).

Eine Übersicht über die Bedeutung der Entsalsung von Rohölen und die Grundlagen der hierfür angewandten mechanischen, elektrischen und chemischen Methoden gibt *Ch. M. Blair jr.* (Oil Gas J. 38, Nr. 47, 52ff. [1939]; Refiner natur. Gasoline manufacturer 19. März-H., 67ff. [1940]; C. 1940. II. 1968). Die vorliegenden Patente betreffen teils thermische Verfahren, bei denen unter Druck, gegebenenfalls mit Zugabe von Wasser bzw. von salzfreiem Erdöl, erhitzt und nach Entspannung getrennt wird (A.P. 2194269, S. 0; A.P. 2195833, S. 0; A.P. 2221518, S. 0), teils mechanische oder elektrische Verfahren (F.P. 854728, S. 0).

	Seite	
A.P. 2 194 269	■	John B. Rogerson, El Dorado, Ark. Salzhaltiges Rohöl wird unter Druck erhitzt ohne wesentliche Salzablagerung in der Heizvorrichtung, dann der Druck entspannt, weiter erhitzt, um Wasser und niedrigsiedende Bestandteile zu verdampfen, und der unverdampfte Teil durch Filtration vom auskristallisierten Salz befreit.
A.P. 2 105 833	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Salzwasserhaltiges Öl wird strömend unter Druck bei etwa 325 bis 375° F (163 bis 190° C) mit einem Strom von Wasser vermischt, das getrennt davon unter einem zur Vermeidung von Verdampfung genügenden Druck auf etwa dieselbe Temperatur erhitzt wurde, das Gemisch unter Druck auf dieser Temperatur gehalten und noch heiß in einer Absitzkammer in Schichten getrennt, die für sich abgezogen werden.
A.P. 2 221 518	■	Alcorn Combustion Company, Delaware. Wasser- und salzhaltiges Erdöl wird unter Druck einem Strom von so hoch erhitztem salzfreiem Erdöl zugemischt, daß die Temperatur des Mischstroms über dem Siedepunkt des Wassers bei vermindertem Druck liegt, das Ölgemisch wird in eine Kammer entspannt, wobei gleichzeitig das Wasser verdampft und das Salz auskristallisiert und ausgelesen werden kann.
F.P. 854 728	■	N. V. Internationale Hydrogeneerlings-octroolen Maatschappij, Holland. Feste Stoffe werden aus Ölen, insbesondere aus Druckhydrierungsprodukten, durch Filtrieren oder Zentrifugieren nach Zugabe eines sauren Stoffes, insbesondere eines als Säure wirkenden Gases, in Lösung einer organischen Flüssigkeit entfernt.
E.P. 516 860	■	Albert Samuel Lee, Shooters Hill, London, and The Superheater Company Ltd., Aldwych, London. Öl wird durch Behandlung mit Wasch- und Kühlwasser im Gegenstrom in feiner Verteilung mit Einführung an mehreren über den Querschnitt verteilten Stellen gereinigt, das Öl oben, das Wasser unten abgezogen und in der Nähe der Grenzfläche Schaum und Schlamm entfernt.

Entphenolierung.

Die in Erdölen bzw. daraus erhaltenen Spaltprodukten enthaltenen Phenolverbindungen haben E. Field, F. Demjster und C. E. Tilson (Ind. Engng. Chem. 32, 480ff. [1940] C. 1941. II. 1701) untersucht. Die technisch angewandten Entphenolierungsverfahren überschneiden sich teilweise mit der Entschwefelung (vgl. z. B. F.P. 853562, S. 0). Die im allgemeinen verwendete Alkalibehandlung soll nach F.P. 856111 (S. 0) mit einer Lauge von 35 bis 45° Bé durchgeführt werden. Die erhaltenen Phenolat- bzw. Alkylphenolatlösungen können durch Wasserdampfdestillation und Kohlensäurebehandlung (A.P. 2203217, S. 0) aufgearbeitet werden, gegebenenfalls zuvor mit einem Lösungsmittel für Öl (A.P. 2199208, S. 0) behandelt werden oder durch ein organisches Lösungsmittel für Alkylphenole und Lauge in Phenole und Thiophenole zerlegt werden (A.P. 2216139, S. 0). Die Löslichkeit der Phenole in Alkali wird durch Zugabe eines Oxydationsmittels verbessert (A.P. 2210542, S. 0). Die Öl- bzw. Teersäuren werden zweckmäßig vor der Laugebehandlung mittels alkalischer Carbonatlösung entfernt (D.Anm. K 152401, S. 0). Abwässer werden zur Entphenolierung verwendet (D.Anm. I 62743, S. 0). Durch Erhitzen mit feinverteiltem metallischem Zink (ohne Wasserstoff) soll eine Entfernung der Phenole möglich sein (A.P. 2213272, S. 0).

Patentnummer	Seite	Inhalt
F.P. 853 562	22	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Schwach sauer reagierende Stoffe (insbesondere Mercaptane oder Phenole) werden aus einer wasserunlöslichen neutralen oder basischen organischen Flüssigkeit (z. B. Kohlenwasserstofföl) entfernt durch Behandlung mit wässriger Lösung einer starken Base, die eine wesentliche Menge (z. B. 15 bis 85%) eines aliphatischen Aminoglykols mit 3 bis 5 C-Atomen enthält, und Trennung der Schichten.
F.P. 856 111		Steaua Romana, Rumänien. Aus Spaltprodukten und -rückständen werden Phenole und andere saure Verbindungen durch Behandlung mit einer Lauge von 35 bis 45° Bé (insbesondere Natronlauge), zweckmäßig in hohem Überschuß über die quantitativ nötige Menge, unter normalen Bedingungen gewonnen.
A.P. 2 203 217		Shell Development Company, San Francisco, Cal. Alkylphenole werden aus Erdöldestillat mit 35 bis 60proz. Alkalilauge extrahiert, die Alkylphenolatlösung mit Wasserdampf bei etwa 100° über den Klärungspunkt des Kondensats hinaus noch destilliert, bis praktisch alle Schlamm bildner ausgefällt sind, nach Abtrennung des Niederschlags werden mit Kohlensäure die Alkylphenole freigesetzt, vom Wasser abgetrennt und ohne Spaltung destilliert.
Can.P. 389 779 E.P. 499 709		Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Aus einem Erdöldestillat werden mit 35 bis 50proz. Alkalilauge Alkylphenole extrahiert, die Lösung mit Überschuß an Alkali und gebundenen Alkylphenolen ausgedämpft, entschlammt und mit Kohlensäure behandelt, um die Alkylphenole abzuschleiden.
A.P. 2 199 203		Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Phenolhaltige Öle werden mit Alkali (z. B. Natronlauge) behandelt, die Alkaliphenolatlösung abgetrennt, mit einem Öllösungsmittel behandelt, mit einem Gas (z. B. Wasserdampf) geblasen und durch Säurebehandlung (z. B. mit Kohlensäure) die Phenole gewonnen.
A.P. 2 218 139 CanP 788853		Shell Development Company, San Francisco, Cal. Aus Thiophenole enthaltenden sauren Ölen wird ein Gemisch von Phenolen und Thiophenolen abgetrennt und durch Behandlung mit einem organischen Lösungsmittel für Alkylphenole (z. B. Dilsopropyläther) und Alkalihydroxyd (mindestens der Hälfte der Thiophenole, höchstens der Summe von Thiophenolen und der Hälfte der Phenole entsprechende Menge) in eine Lösung von Phenolen und eine wässrige Alkalithiophenolate enthaltende Schicht zerlegt.
Gen.P. 388 858		Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Phenole und Thiophenole enthaltende Öle werden in Gegenwart eines in wässrigen Alkaliphenolatlösungen praktisch unlöslichen organischen Lösungsmittels mit Alkalilauge in einer Menge zwischen der für Hälfte der Thiophenole und der den Thiophenolen + der Hälfte der Phenole entsprechenden Menge derart extrahiert, daß eine in der Hauptsache Phenole enthaltende und eine wässrige, Thiophenolreste enthaltende Schicht entsteht.

Handwritten notes and signatures in the right margin.

Handwritten notes and signatures in the right margin, including 'Z 28'.

221

- | | Seite | |
|------------------|-------|---|
| A.P. 2 206 198 | ■ | Bakelite Corp., New York, N.Y. Roh-teeröle, die organische Basen, Teersäuren und Neutralöle enthalten, werden mit einem Gemisch von freier Säure und nicht wesentlich miteinander mischbaren Lösungsmitteln für Teersäuren und für Neutralöle behandelt. |
| A.P. 2 210 543 | ■ | Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Mineralöle werden entphenolisiert durch Verrühren mit Alkali unter Zusatz eines Oxydationsmittels ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2), das die Phenole in leichter in Alkali lösliche Verbindungen überführt. |
| D.Anm. K 153 401 | 222 | Fried. Krupp AG., Essen. Ölen aus Teeren werden durch Zusatz alkalfreier Carbonatlösungen, z. B. Sodalösungen, die echten Öl- bzw. Teersäuren und anschließend mit alkalischen Extraktionsmitteln, z. B. Natronlauge, die Phenole entzogen. |
| D.Anm. I 62 743 | ■ | L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Phenolhaltige Öle werden bei gewöhnlichem Druck mit Abwässern von so geringem Phenolgehalt in innige Berührung gebracht, daß diese Phenole aus dem Öl aufzunehmen vermögen, die Abwässer abgetrennt und daraus die Phenole gewonnen. |
| A.P. 2 213 272 | ■ | Henry Dreyfus, London, England. Teeröle werden zur Reduktion der Phenole zu Kohlenwasserstoffen ohne Verwendung von Wasserstoff mit feinverteiltem metallischem Zink erhitzt, gegebenenfalls über Zink destilliert. |

Entasphaltierung.

Für die bei der Entasphaltierung anzuwendenden Lösungsmittel liegt im Berichtsjahr nur ein Vorschlag vor: zusammen mit einem selektiven Lösungsmittel wie Phenol, Furfural usw. soll ein halogenierter Kohlenwasserstoff verwendet werden, der die Schichtbildung fördert (A.P. 2189844, S. 0). Die übrigen Patente beziehen sich auf die bei der Entasphaltierung mit den meist verwendeten niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen anzuwendenden Maßnahmen: Behandlung im Gegenstrom unter Einführung eines Gases (A.P. 2190989, S. 0) oder mit Nachbehandlung der Asphaltphase mit frischem Lösungsmittel (A.P. 2213798, S. 0); beim Einfließenlassen des Öles in eine ruhende Benzinschicht gelingt die Asphaltabscheidung mit verhältnismäßig geringen Benzinmengen (D.Anm. P 73932, S. 0).

	Seite	
A.P. 2 189 844	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Asphalthaltiges Öl wird mit einem Lösungsmittelgemisch behandelt, dessen einer Bestandteil (Phenol, Furfural, Furfurylalkohol, Anilin) die bei tiefer Temperatur viscositätserhöhenden Anteile löst, während der andere (5 bis 60%), ein halogenierter Kohlenwasserstoff (Dichte über 1), Schichtbildung bewirkt. Beispiele: Phenol-Chlorbenzol, Phenol-Tetrachloräthan.
A.P. 2 190 989	■	Phillips Petroleum Company, Delaware. Bei der Entasphaltierung wird in einen Strom von vorwiegend paraffinische Kohlenwasserstoffe lösendem Lösungsmittel wie Propan an einem mittleren Punkt das Öl derart eingeführt, daß eine Lösung von paraffinischen Anteilen nach dem Endpunkt hin wandert, ein überwiegend asphaltischer Niederschlag nach dem Anfangspunkt hin, wobei die Löslichkeit des Niederschlags noch durch Einführung eines Gases, z. B. Methan, herabgesetzt wird.
A.P. 2 213 798	■	The Texas Company, New York, N.Y. Die Entasphaltierung von Öl wird in einer Kolonne im Gegenstrom zum Lösungsmittel (z. B. Propan) ausgeführt, wobei das obere Ende der Kolonne, an dem das Öl eingeführt wird, auf etwa 160° F (65° C), das untere, an dem das Lösungsmittel eintritt, auf etwa 100° F (40° C) gehalten wird und die abgeschlossene Asphaltphase mit frischem Lösungsmittel nachbehandelt wird.
D.Anm. P 73 932	■	Julius Pintsch KG., Berlin. Roho Mineralöle oder Mineralölrückstände werden in etwa die gleiche Menge ruhenden Benzins vorsichtig von oben einfließen gelassen und die die asphaltartigen Bestandteile enthaltende Bodenschicht von der übrigen Flüssigkeit abgetrennt.
A.P. 2 198 388	■	Max Landau, Berlin. Zur Asphaltabscheidung werden Öle auf die Oberfläche einer ruhenden Schicht Benzin in einer Kolonne in feiner Verteilung eingeführt, bis diese gefüllt ist, und zuerst Asphalt, dann die Öl-Benzin-Lösung abgezogen.

222

Entsäuerung.

Die Entfernung der in Kohlenwasserstoffen vorkommenden Säuren kann mit Carbonaten (A.P. 2186425, S. 0) oder mit wäßrigem Ammoniak (Can.P. 386508, S. 0) durchgeführt werden. An die Behandlung mit Carbonatlösungen zur Entfernung der Öl- und Teersäuren läßt sich eine Entphenolierung mit Laugen anschließen (D.Anm. K 152401, S. 0).

	Seite	
A.P. 2 186 425	0	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Naphthensäure enthaltende Öle werden bei 300 bis 475° C mit Carbonaten, insbesondere Li- oder Erdalkalicarbonat, umgesetzt, wobei der größere Teil der Naphthensäuren mit dem Carbonat unter CO ₂ -Entwicklung reagiert, ohne daß jedoch Ölspaltung erfolgt.
Can.P. 386 508	0	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Ein Kohlenwasserstofföl, das praktisch nur zwischen 175 und 300° C siedende Carbonsäuren enthält, wird mit wäßrigem Ammoniak in einer größeren Menge als zur Neutralisation der Säuren erforderlich behandelt und die wäßrige Schicht vom Öl abgetrennt.
D.Anm. K 152 401	0	Fried. Krupp AG., Essen. Ölen aus Teeren werden durch Zusatz alkalifreier Carbonatlösungen, z. B. Sodalösungen, die echten Öl- bzw. Teersäuren und anschließend mit alkalischen Extraktionsmitteln, z. B. Natronlauge, die Phenole entzogen.
A.P. 2 193 417	0	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Schwefelsäurehaltige Kohlenwasserstoffe werden mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd in Gegenwart einer geringen Menge NH ₃ in wäßriger Lösung neutralisiert.
F.P. 957 884	0	N. V. de Bataafche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Neutrale Schwefelsäureverbindungen werden aus Kohlenwasserstoffölen entfernt durch Behandlung mit wäßriger Alkalilauge in einer Menge, die mindestens der durch Hydrolyse entstehenden Schwefelsäuremenge äquivalent ist, unter Zugabe einer im Öl löslichen Base, die genügend alkalisch ist, um mit der Schwefelsäure praktisch nicht korrodierende Salze zu liefern, und deren Emulgiervermögen nicht genügt, um eine bleibende Emulsion von Öl und wäßriger Lösung zu erzeugen; als Basen sind z. B. genannt: Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine.

Raffination mit Säuren.

Als Raffinationsmittel zur Beseitigung verharzender Bestandteile werden neben Schwefelsäure auch organische Sulfonsäuren oder Phosphorsäure verwendet. Die Raffination kann in Dampfphase bei 90 bis 200° C ausgeführt werden (A.P. 2200703, S. 0; A.P. 2200704, S. 0). Bei der Behandlung von Leichtölen wird die Anwendung geringer Mengen (0,3 bis 0,8 Vol.-%) konzentrierter Schwefelsäure vorgeschlagen (A.P. 2193763, S. 0). Phosphorsäure soll ebenfalls in beschränkter Menge bei 65 bis 400° C angewandt werden (A.P. 2224636, S. 0) oder in feinverteilter wässriger Lösung bei 120 bis 260° C (E.P. 529873, S. 0). Als Zusatzstoffe werden vorgeschlagen: Harnstoff (A.P. 2189128, S. 0), kolloidale aktive Kohle (Holl.P. 48754, S. 0) und nachträglich zugegebene Adsorptionsmittel (E.P. 516019, S. 0). Die von Schwefelsäure aufgenommenen Olefine werden nach E.P. 523894 (S. 0) durch Erhitzen ausgetrieben. Säurereste können durch Neutralisieren mit Natronlauge und Nachbehandlung mit Ammoniak unter Erhitzen (A.P. 2187833, S. 0) oder mittels löslicher Schwermetallphenolate (A.P. 2100471, S. 0) oder Blei- oder Erdalkaliverbindungen (F.P. 853758, S. 0) beseitigt werden. Schwache Säuren wie schweflige Säure, Ameisen- oder Essigsäure werden zusammen mit feinverteilten Metallen zur Geruchverbesserung von Braunkohlen- oder Schieferölen nach Entfernung der Phenole verwendet (D.R.P. 695474, S. 0; D.R.P. 696532, S. 0).

		Seite	
A.P.	2 200 703	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Kohlenwasserstofföle werden in Dampfform zusammen mit eingespritzter 0,2- bis 20proz. Schwefelsäure ohne Kondensation der Dämpfe durch eine auf 200 bis 400° F (90 bis 200° C) erhitzte Reaktionszone geleitet, wobei ein Teil des Wassers verdampft und die Harzbildner mindestens teilweise mit der Säure unter Bildung eines Schlammes reagieren, von dem die Dämpfe abgetrennt werden.
E.P.	528 610		
A.P.	2 200 704	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Kohlenwasserstofföle werden in Dampfform zusammen mit eingespritzter 0,5- bis 20proz. Lösung einer organischen Sulfonsäure ohne Kondensation der Dämpfe durch eine auf 200 bis 400° F (90 bis 200° C) erhitzte Reaktionszone geleitet, wobei das Lösungsmittel praktisch vollständig verdampft und die Harzbildner mindestens teilweise mit der Säure unter Bildung eines Schlammes reagieren, von dem die Dämpfe abgetrennt werden.
Can. P.	339 187		
E.P.	528 011		
I.P.	373 347		
	373 715		
A.P.	2 193 763	■	Koppers Company, Pittsburg, Pa. Rohes Leichtöl wird mit 0,3 bis 0,8 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, wobei deren Menge so gewählt wird, daß nur die verharzend wirkenden ungesättigten Bestandteile polymerisiert werden, nach Abtrennung des Schlammes wird das Öl auf 60 bis 70° C erhitzt, mit Alkali gewaschen und die flüchtigen Bestandteile durch Destillation, z. B. bei 98 bis 99° C, entfernt, während die stabileren ungesättigten Bestandteile unpolymerisiert im Öl verbleiben.
A.P.	2 224 636	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. In erhitztes Kohlenwasserstofföl wird wässrige Phosphorsäure in solcher Menge eingeführt, daß die Säure unter den Behandlungsbedingungen völlig in Schlamm übergeführt wird und neben der Kohlenwasserstoffschicht nur eine Schlammsschicht entsteht, das Gemisch von Öl und Säure wird in inniger Durchmischung durch eine Reaktionszone mit 180 bis 750° F (65 bis 400° C) geleitet, wobei das Wasser verdampft, dann wird der Schlamm vom Öl abgetrennt.
E.P.	529 873	■	N. V. de Batavische Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Kohlenwasserstofföle werden erhitzt und dann, zweckmäßig in Dampfform, zusammen mit einer feinverteilten wässrigen Lösung von Phosphorsäure (gegebenenfalls auch noch Schwefelsäure bis zu 12%) in eine auf 120 bis 260° C erhitzte Reaktionszone eingeführt, wobei die Säure in einer Menge verwendet wird, die bei der Reaktion in einmaligem Durchgang verbraucht bzw. in Schlamm umgewandelt wird.
D. Ann. W	102 189	■	Wilke-Werke AG., Braunschweig. Kohlenwasserstoffe werden in Dampf- oder Gasform über mit starken Mineralsäuren vorbehandelte Bleicherden geführt, auf die Phosphorsäure oder andere Säuren des Phosphors oder deren Gemische, gegebenenfalls zusammen mit anderen Verbindungen, aufgebracht sind.
A.P.	2 189 128	■	Ferdinand W. Breth, New York, N.Y. Bei der Raffination mit Oleum wird Harnstoff oder ein Harnstoffderivat, z. B. Harnstoffsaulfat, zugesetzt.

Handwritten note:
220
Bleichen
erhalten

	Seite	
Holl.P. 48 754	■	N. V. Oefroolen Maatschappij „Activit“, Amsterdam. Öle, Schmieröle, Paraffin u. dgl. werden mit Säuren, die in konzentriertem Zustand wasserentziehend wirken (Schwefelsäure, Oleum, Phosphorsäure), deren Anhydriden oder Gemischen raffiniert, nachdem diese in konzentriertem Zustand unterhalb 250° C durch Umsetzung mit verkohlbarem Material mit kolloidalen absorbierend wirkender aktiver Kohle beladen wurden.
E.P. 518 019	■	Trinidad Leaseholds Ltd. und Emil Hene, London. Bei der Raffination von Mineralödestillaten mit Schwefelsäure wird nach Zusatz der Schwefelsäure das Gemisch etwa 5 Minuten stehengelassen und dann zur Erleichterung der Abtrennung der Schlamm bildner eine sehr geringe Menge eines feinverteilten Adsorptionsmittels, z. B. Kohle, zugegeben.
E.P. 523 804 F.P. 845 642 It.P. 368 937	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Olefine mit 2 bis 5 C-Atomen werden aus Gemischen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen abgetrennt durch Absorption in flüssiger Schwefelsäure von höherer Konzentration, als zur Umwandlung der Olefine in Alkohol verwendet wird, und Austreiben aus der unverdünnten Säure durch Erhitzen über den Siedepunkt der Olefine und der gegebenenfalls gebildeten Alkohole, gegebenenfalls unter vermindertem Druck.
D.Anm. K 145 974	■	Kohle- und Eisenforschung G.m.b.H., Düsseldorf. Leichtöl wird mit Schwefelsäure von etwa 70% oder darunter bzw. einem anderen entsprechend wirkenden Raffinationsmittel raffiniert und dann mit Unterdruck, Trägergas oder Wasserdampf bei einer etwa 80° nicht übersteigenden Temperatur destilliert.
A.P. 2 187 883	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Viscose Kohlenwasserstofföle werden mit Schwefelsäure raffiniert, mit Natronlauge neutralisiert und dann mit Ammoniak auf 350 bis 550° F (177 bis 283° C) erhitzt unter Rührung mit inertem Gas.
A.P. 2 100 471	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Mit Schwefelsäure raffiniertes Erdödestillat wird mit einem öllöslichen Schwermetallsalz von Phenol oder dessen Homologen (z. B. Bleiphenolat, Kresol + PbO) unter Fällung unlöslicher Metallverbindungen von Säureresten befreit.
F.P. 853 758 Schwz.P. 204 626 205 178	■	Pécan S.A., Schweiz. Kohlenwasserstofföle werden in der Wärme (z. B. bei 65° C) unter Rühren mit einer verhältnismäßig großen Menge konzentrierter Schwefelsäure behandelt, sodann wird die Konzentration der Schwefelsäure durch Zugabe einer wässrigen Lösung einer aliphatischen Fettsäure herabgesetzt (z. B. auf 85%), das Öl abgegossen und, zweckmäßig in der Wärme, durch Zusatz einer Blei- oder Erdalkaliverbindung (z. B. eines Carbonats) neutralisiert.
D.R.P. 700 375	■	Kohlenveredlung und Schwelwerke AG., Berlin. Leichte Braunkohlenschwefel- oder -spaltbenzine werden zunächst in Dampfphase bei etwa 300 bis 450° C und 1 bis 25 at, gegebenenfalls in Gegenwart von Trägern wie Schwelkoks, Floridaerde oder Aktivkohle, mit Halogenwasserstoff oder Schwefeldioxyd, dann mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure behandelt und schließlich destilliert.
D.R.P. 695 474	■	Wieschen-Weissenfelder Braunkohlen-AG., Halle, Saale. Entkreosotierte Braunkohlen- oder Schieferöle werden zur Geruchsverbesserung bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck in Gegenwart von feinverteiltem Zink mit schwefliger Säure, Ameisensäure, Essigsäure oder ähnlichen schwachen Säuren behandelt, dann die freie Säure neutralisiert, der abgechiedene Rückstand abgetrennt und das Öl gegebenenfalls noch destilliert.
D.R.P. 696 532	■	Wieschen-Weissenfelder Braunkohlen-AG., Halle, Saale. Bei der Geruchsverbesserung von Braunkohlen- oder Schieferölen nach D.R.P. 695 474 (s. oben) wird an Stelle von Zink ein anderes Metall von höherer Zersetzungsspannung als Wasserstoff verwendet.

Raffination mit Adsorptionsmitteln.

Die zur Raffination vielfach verwendete Behandlung mit Adsorptionsmitteln, insbesondere Bleicherden, Bentonit, Ton, Bauxit usw., wird teils in Dampfphase (vgl. *R. Fusateig*; Petrol. Engr. 9, Nr. 7, 99ff. [1938]; C. 1939, I. 803), teils in flüssiger Phase durchgeführt. — Bei einem Verfahren mit Mischphase werden Spaltdestillate zunächst in flüssiger und Dampfphase behandelt, in einer zweiten Stufe eine der Phasen für sich (A.P. 2188075, S. 227). Bei kurzem Überleiten eines Kohlenwasserstoffgemischs über Adsorptionsmittel bei erhöhter Temperatur werden die höheren Kohlenwasserstoffe bevorzugt adsorbiert (A.P. 2102911, S. 227). Um eine gleichmäßige Beladung der Bleicherde mit dem Adsorbat zu erzielen, werden die Dämpfe durch ein senkrechtes Rohr geleitet, aus dem sie in waagerechter Richtung durch die Kontaktschicht austreten (F.P. 858994, S. 227). — Für die Behandlung in flüssiger Phase wird Verdünnung des Öls mit einem verflüssigten Kohlenwasserstoff empfohlen (A.P. 2191091, S. 227). Beim Kochen von Öl mit Bleicherde bewirkt das im Öl enthaltene oder in einer Menge von 1 bis 2% zugesetzte verdampfende Wasser eine Durchrührung (E.P. 516831, S. 227). — Als neuartiges Adsorptionsmittel wird auf Diatomeerde niedergeschlagene Kohle vorgeschlagen (A.P. 2219581, S. 227). — Das im Öl suspendierte Adsorptionsmittel kann vom Öl durch elektrostatische Fällung abgetrennt werden (E.P. 520233, S. 227).

- | A.P. | Seite | |
|--|-------|---|
| 2 188 075 | 227 | The Gray Processes Corporation, Newark, N.J. Aus einem Gemisch von Dämpfen von Kohlenwasserstoffen mit Endiedepunkt etwa 500 bis 600° F (260 bis 315° C) werden die höhersiedenden Anteile kondensiert, das erhaltene Dampf-Flüssigkeits-Gemisch über festes Adsorptionsmittel geleitet, um färbende und verharzende Bestandteile zu entfernen, flüssige Anteile abgetrennt und die Dämpfe in einer zweiten Behandlungszone über festes Adsorptionsmittel geleitet, worauf die höhersiedenden Polymerisationsprodukte in die erste Zone zurückgeführt werden; nach einer anderen Ausführungsform wird in der zweiten Stufe die Flüssigkeit behandelt. |
| 2 192 911 | 227 | Heudry Process Corporation, Wilmington Del. Ein Dampfstrom wird zur Zerlegung in höher- und niedriger siedende Anteile, z. B. zur Abtrennung von Benzol und höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, ohne Fraktionierung durch Kühlung oder Teilkondensation einige Sekunden in eine poröses Kontaktmaterial enthaltende, auf 750 bis 950° F (400 bis 510° C) erhitzte Zone geleitet, wobei die höhersiedenden Anteile am Kontakt bevorzugt adsorbiert und nach Abstellen des Dampfstromes mit einem heißen Gas angetrieben werden. |
| F.P. 858 994
A.P. 2 170 180 | 227 | The Gray Processes Corporation Newark N.J., V.St.A. Ein zur Raffination von Kohlenwasserstoffen bestimmtes körniges Adsorptionsmittel wie Fullererde ist säulenförmig um ein mit zahlreichen, gleichmäßig verteilten Öffnungen versehenes zentrales Rohr angeordnet, so daß es von den Kohlenwasserstoffdämpfen in waagerechter Richtung durchströmt wird; dieses tritt durch gleichmäßig in die Außenwand verteilte Öffnungen aus; das (zweckmäßig auch durch Kühlung der Außenwand) gebildete flüssige Kondensat wird am unteren Ende abgezogen. |
| A.P. 2 204 234
Holl.P. 53 617
51 098 | 227 | Phillips Petroleum Company, Delaware. Zur Entschwefelung und Stabilisierung werden Kohlenwasserstofföle mit Luft zuerst durch Bleicherde geleitet, die mit der Lösung eines Cu-Salzes und eines Chlorids (z. B. NaCl) getränkt ist, dann durch Bleicherde, die mit der Lösung einer nicht oxydierenden sauren Verbindung mit pH 1 bis 4, z. B. NaHSO ₄ , getränkt ist. |
| A.P. 2 191 091 | 227 | Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Kohlenwasserstofföl, insbesondere Schmieröl, wird mit einem verflüssigten Kohlenwasserstoff wie Propan verdünnt, unter einem Druck, der zur Flüssigerhaltung des Verdünnungsmittels ausreicht, mit Ton behandelt und vom Verdünnungsmittel befreit. |
| A.P. 2 211 489 | 227 | Ernest C. Bierce, Pasadena, Cal. Öle werden gebleicht und raffiniert durch Hindurchleiten durch eine Masse von geglühtem Alunit, der praktisch frei von Natrium- und Kaliumsalzen ist und keine alkalische Reaktion zeigt; die Masse ist auch geeignet als Katalysator für die Dehydrierung niedrigsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe. |

- Seite
- E.P. 516 831 ■ Arthur Schlegel, Teterow, Mecklenburg. Dem zu reinigenden Öl wird ein Adsorptions- oder Raffinationsmittel und, wenn es kein oder nicht genügend Wasser enthält, Wasser zugesetzt, dann wird es unter Vakuum gekocht und filtriert.
 - A.P. 2 219 681 ■ The Dicalite Company, Los Angeles, Cal. Feinverteilte Diatomeenerde wird zur Herstellung einer wirksamen Bleich- und Filtererde mit einem verkohlbaren organischen Klebmittel überzogen, auf diesem Überzug fein zer kleinerte Holz- oder Rußkohle aufgebracht und nach Verkohlung die Kohle mittels eines milde oxydierend wirkenden Gases aktiviert.
 - A.P. Re. 21 655 ■ William Thornhill Hancock, Long Beach, Cal. Benzinhaltiges Spaltdestillat wird bei einer Temperatur von mindestens etwa 200° F (93° C), aber unterhalb Spalttemperatur, durch Adsorptionsmittel geleitet, mit einer größeren Menge eines schwereren Öls unter einem Druck gemischt, der ausreicht, um die Hauptmenge des Benzins flüssig zu erhalten, dann entspannt, um die Benzinfraction zu verdampfen, während polymerisierte und schwefelhaltige Anteile im unverdampften Öl verbleiben.
 - E.P. 520 233 ■ J. Bibby & Sons Ltd., Liverpool, Lancashire, Starlevant Engineering Company Ltd., London, Austin Ibbson, New Brighton, Cheshire, and Herbert Wright Wagner, London. Öle und andere Flüssigkeiten werden zur Entfernung von Verunreinigungen mit einem Adsorptionsmittel od. dgl. versetzt, gegebenenfalls filtriert und/oder mit Lösungsmittel behandelt, die suspendierten Stoffe werden dann durch elektrostatische Fällung entfernt.

100

250

Aktivierung und Wiederbelebung von Adsorptionsmitteln.

Als Aktivierungsmaßnahmen werden vorgeschlagen: Entwässerung bei Unterdruck (F.P. 855513, S. ■■■) und Feinmahlung mit anschließender Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure (A.P. 2192000, S. ■■■).

Zur Wiederbelebung von Bleicherden vgl. R. Fussteig: Petrol. Engr. 9, Nr. 9, 72ff. [1938]; C. 1039, I. 863). Meist erfolgt die Wiederbelebung durch Abbrennen der kohligten Abscheidungen; dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den weniger wirksamen Anteil durch frisches Adsorptionsmittel zu ersetzen (A.P. 2206337, S. ■■■). Die Brenntemperatur soll nach A.P. 2227416 (S. ■■■) unter Verwendung der theoretisch erforderlichen Luftmenge durch Wärmeaustausch geregelt werden. Durch die Sauerstoffkonzentration im Gas läßt sich eine Regelung der Brenntemperatur erzielen (F.P. 855516, S. ■■■). Vor dem Brennen können die anhaftenden Ölteilchen mit schwachalkalischem Wasser entfernt werden (A.P. 2200145, S. ■■■). Säuren und organische Lösungsmittel werden zur Nachbehandlung empfohlen (F.P. 854803, S. ■■■; F.P. 858442, S. ■■■).

F.P.	A.P.	Seite	Beschreibung
855 513		■	Jean Batard, Frankreich, Loira-Inférieure. Bleicherden u. dgl. werden in ihrer Wirksamkeit verbessert durch Entwässerung bei vermindertem Druck, gegebenenfalls nach vorausgehender Tiefkühlung und gegebenenfalls mit nachfolgender Alkalibehandlung und/oder Beladung mit Metallhydroxyden in Lösung.
	2 192 000	■	Monsanto Chemical Company, St. Louis, Mo. Ton wird so weit gemahlen, daß ein wesentlicher Anteil durch 200-Maschen-Sieb hindurchgeht, mit 25 bis 50 Gew.-% konzentrierter Schwefelsäure gemischt, nach Lagerung unter Vermeidung von Wärmeverlusten (Temperaturanstieg bis 120 bis 145° C) mit Wasser frei von wasserlöslichen Salzen gewaschen und getrocknet.
	2 206 337	■	Edwin G. Steele und Bess Ryan Steele, Dallas, Tex. Zur Entfärbung verwendete Adsorptionsmasse wird durch Ausbrennen der Ablagerungen wiederbelebt, aus dem Wiederbelebungserzeugnis wird das weniger wirksame Anteil ausgeschieden und durch frisches Adsorptionsmittel ersetzt.
	2 227 416	■	Socoxy-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Teilchen von verbrauchtem Filterton, Spaltkatalysatoren u. dgl. werden durch Verbrennen der Abscheidungen in einer längeren Erhitzungszone mit etwa der theoretisch erforderlichen Menge Luft im Gegenstrom wiederbelebt, wobei mittels einer Wärmeaustauschflüssigkeit die Einhaltung einer zur Verbrennung genügenden, aber nicht zu hohen Temperatur gewährleistet wird.
855 516		■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Gebrauchte Entschwefelungsmittel werden mit einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhter Temperatur wiederbelebt, wobei der Sauerstoffgehalt des Gases während der Behandlung bis wesentlich über den Sauerstoffgehalt der Luft hinaus erhöht wird.
	2 191 592	■	Floridin Company, Warren, Pa. Als Adsorptionsmittel für die Raffination von Kohlenwasserstoffölen gebrauchter Bauxit wird durch Erhitzen in einer Schicht von weniger als 3" (7,6 cm) Höhe auf 1200 bis 1800° F (650 bis 980° C) in oxydierender Atmosphäre mit einer Dauer von weniger als 15 Minuten wiederbelebt.
	2 200 145	■	Sun Oil Company, Philadelphia, Pa. Verbrauchte Filtererde wird mit Wasser von pH über 7 in ein Rührgefäß (I) eingeführt, das darin zum Umrühren verwendetes Wasser in einem Absatzgefäß von mitgerissenem Öl und Feststoffteilchen befreit, das Öl abgeschöpft, die Feststoffteilchen zu I zurückgeführt und die behandelte Filtererde in oxydierender Atmosphäre gebrannt.
854 803 E.P. 628 766		■	Standard Oil Development Company, V.St.A. Erschöpfte Adsorptionsmittel, z. B. Ton, insbesondere solche, die zur Raffination von Mineralölen verwendet wurden, werden wiederbelebt, indem man sie bei 104 bis 371° C unter einem zur Erhaltung der flüssigen Phase genügenden Druck mit Wasser oder einer wässrigen Lösung, z. B. 2proz. Schwefelsäure, behandelt und gegebenenfalls mit einem anderen Lösungsmittel (Alkohol, Ester, Keton, leichtem Kohlenwasserstoff), Äther, gegebenenfalls nochmals mit Säure) nachwäscht.

118

250

F.P. 858 442

Seite

A.P. 2 223 643

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland. In der Ölraffination gebrauchte Bleicherden werden mit säurebehandeltem Öl und mit basischen Verbindungen organischen oder anorganischen Ursprungs, die in Wasser oder neutralen organischen Lösungsmitteln lösliche Salze bilden, gemischt und einer Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und dann mit Wasser unterworfen.

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Bei der Wiederbelebung gebrauchter Katalysatoren, die eine bei Hydrolyse eine starke Säure bildende Substanz (I) enthalten und mit flüchtigem, entflammbarem Material (II) getränkt sind (z. B. mit Kupferchlorid getränkten Adsorptionsmitteln aus der Raffination), wird I zunächst in eine mit Wasserdampf keine starke Säure bildende Verbindung übergeführt (mit Schwefelwasserstoff, schwefelhaltigem Benzin, Alkali, Carbonat u. dgl.), dann mit Dampf II ausgetrieben und weiter aufgearbeitet.

Raffination mit selektiven Lösungsmitteln.

Von den Patenten, die die Raffination von Kohlenwasserstoffölen mit selektiven Lösungsmitteln betreffen, sind zunächst solche anzuführen, die die Technik der Lösungsmittelanwendung allgemein und die Abtrennung der Lösungsmittel zum Gegenstand haben. Die sonst zur Entparaffinierung verwendete Selektivbehandlung unter Kühlung wird auch bei der Zerlegung paraffinfreier Kohlenwasserstoffgemische empfohlen (E.P. 525 775, S. 10). Bei einem anderen Verfahren werden die Ausgangsstoffe in enge Fraktionen zerlegt und diese für sich behandelt (E.P. 522 605, S. 10). — Als Zusätze werden vorgeschlagen: 0,1 bis 10% Wasser (A.P. 2188 045, S. 10), bis 1% Säure (A.P. 2189 930, S. 10) und zur Unterstützung der Zerlegung eingepreßter Wasserstoff (D.R.P. 697 277, S. 10). Durch Zusatzstoffe kann das Lösungsvermögen des Lösungsmittels stufenweise vermindert werden (E.P. 530 337, S. 10). — Aus dem Raffinat wird zweckmäßig die gelöste Phase durch Destillation entfernt und als Kondensat zur Waschung zurückgeführt (A.P. 2222 645, S. 10). Mit Wasser mischbare Lösungsmittel werden zum Teil durch direkte Verdampfung, der Rest durch Wasserdampfdestillation wiedergewonnen (A.P. 2186 298, S. 10). Neben der Destillation kann auch die Extraktion zur Abtrennung des Lösungsmittels herangezogen werden (A.P. 2210 541, S. 10).

Bei der Durchführung der Selektivbehandlung in mehreren Stufen wird vorgeschlagen: Verwendung der Extraktphase als Lösungsmittel in der nächsten Stufe eines Kreislaufsystems (A.P. 2201 549, S. 10), Rückführung der Raffinatphase (A.P. 2201 550, S. 10), Behandlung der Extraktlösung der ersten Stufe mit Lösungsmittel für Raffinatphase (D. Ann. N 38 400, S. 10), Zusatz des Lösungsmittels in Teilmengen mit Zwischenkühlung (Schwz.P. 208 354, S. 10), Rückführung einer bei Weiteraffination einer Teilmenge gewonnenen Phase (A.P. 2216 602, S. 10). — Die aufeinanderfolgenden Stufen unterscheiden sich durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel (A.P. 2216 000, S. 10; A.P. 2216 932, S. 10; A.P. 2204 758, S. 10; D. Ann. St 55 281, S. 10), verschieden behandelte Teilmengen des gleichen Lösungsmittels (A.P. 2216 933, S. 10), von phenolischen Lösungsmitteln mit zunehmendem Phenolgehalt (D.R.P.Ö. 157 098, S. 10; E.P. 524 587, S. 10), von Gemischen zweier Lösungsmittel mit abnehmendem Molekulargewicht (A.P. 2221 093, S. 10; E.P. 856 383, S. 10) oder verschiedener Temperaturen (A.P. 2215 915, S. 10; E.P. 525 388, S. 10).

Auch bei den Gegenstromverfahren handelt es sich teils um im Verlauf des Verfahrens eintretende Änderungen bezüglich des Lösungsmittels, teils um Änderungen anderer Verfahrensbedingungen oder um die Anwendung von Vorrichtungen besonderer Art. Man führt eine kleine Teilmenge des Lösungsmittels gemeinsam mit dem zu raffinierenden Öl ein (E.P. 852 860, S. 10), das Lösungsmittel wird im Gemisch mit Raffinat vorerhitzt eingeführt (A.P. 2208 108, S. 10), bei Anwendung zweier Lösungsmittel wird paraffinisches Raffinat zurückgeführt (A.P. 2225 396, S. 10) oder ein mit einer Komponente bevorzugt reagierender Stoff zugesetzt (E.P. 529 210, S. 10). — Dem Öl wird vor dem Eintritt in die Extraktion unter Kühlung ein Teil der Extraktlösung zugegeben (Schwz.P. 207 515, S. 10). In der Extraktionskolonne wird ein Temperaturgefälle aufrechterhalten (A.P. 2214 282, S. 10; A.P. 2213 798, S. 10). Die an verschiedenen Enden der Kolonne eingeführten Phasen werden so zugegeben, daß eine pulsierende Bewegung im Extraktionsraum entsteht (E.P. 527 290, S. 10). — An Apparaturen werden für die Selektivbehandlung vorgeschlagen: Bodenkolonnen (E.P. 853 718, S. 10), Kapselkolonnen (A.P. 2191 919, S. 10) und Kolonnen mit eingebauten Rohrbündeln (A.P. 2205 980, S. 10).

Arbeitsweisen.

E.P. 525 775

Seite

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Curaçoe, Niederländisch-West-Indien. Paraffinfreie Kohlenwasserstoffgemische, z. B. entparaffinierte Mineralöle, werden mit einem vorzugsweise Aromaten lösenden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, dessen Menge und Zusammensetzung zur Schichtbildung ausreicht, so tief gekühlt, daß die flüssig gebliebenen Kohlenwasserstoffe mindestens zwei flüssige Phasen bilden, worauf die festen oder filtrierbaren Anteile zweckmäßig zusammen mit flüssiger Restphase abgetrennt werden.

	Seite	
E.P. 522 605	■	Standard Oil Development Company, Wilmington, Del., V.S.A. Mineralöl wird durch diskontinuierliche Destillation und fraktionierte Kondensation in Fraktionen von engem, zunehmend höherem Siedebereich zerlegt, die einzeln mit selektivem Lösungsmittel behandelt werden; nach einer anderen Ausführungsform wird das Destillat ohne Zerlegung stetig direkt in das Lösungsmittel eingeführt.
D.Anm. N 39 297	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Mischungen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe werden mit einem oder mehreren niedrigmolekularen Lösungsmitteln wie Propan vermischt und bei einer Temperatur in der Nähe der kritischen Temperatur des Lösungsmittels zerlegt, wobei die Schichtenbildung durch Druckverringerng und gegebenenfalls die Trennung der Schichten adiabatisch durchgeführt wird.
A.P. Re. 21 556	■	Pennsylvania Petroleum Research Corporation, Pennsylvania. Bei der Behandlung von Mineralöl mit einem selektiven Lösungsmittel werden innerhalb einer Kolonne Schichtbildungen an mehreren Punkten in Abstand voneinander oder mehrere Phasengrenzwege erzeugt und ein Teil des Öls abgezweigt und mit Lösungsmittel behandelt.
D.R.P. 688 038	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Ein rohes Flüssigkeitsgemisch (A + B) wird in einer dritten Flüssigkeit (C) gelöst, die mit der zu gewinnenden Flüssigkeit (A) gut, aber nicht unbeschränkt mischbar und von ihr im Siedepunkt verschieden ist, die Lösung wird mit A im Gegenstrom behandelt, die erhaltenen Flüssigkeitsphasen für sich, z. B. durch Destillation, getrennt; Beispiel: Anreicherung von Aromaten durch Waschen mit Furfurol-Kohlenwasserstoff-Gemisch.
A.P. 2 188 045	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hochmolekulare, mit Wasser nicht wesentlich mischbare Gemische, z. B. flüssige oder feste Kohlenwasserstoffgemische, werden mit einem niedrigmolekularen Stoff, dessen kritische Temperatur unter 350° C liegt, und der 0,1 bis 10% flüssiges Wasser gelöst enthält, unter überkritischen Bedingungen für diesen behandelt, so daß mindestens zwei nichtgasförmige Phasen sich bilden; Beispiele für Behandlungsmittel: normale oder verzweigte C ₄ -C ₇ -Kohlenwasserstoffe, Amine, Halogenkohlenwasserstoffe.
A.P. 3 199 930	■	Stclair Refining Company, New York, N.Y. Bei der Raffination von asphalt-haltigem Mineralöl mit selektivem Lösungsmittel (z. B. Nitrobenzol) werden bis zu etwa 1% einer mit dem Lösungsmittel nicht reagierenden, in ihm nicht enthaltenen Säure (z. B. Schwefelsäure) zugesetzt, unter die Entmischungstemperatur gekühlt und aus der abgetrennten Raffinatschicht das Lösungsmittel entfernt.
D.R.P. 697 277	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Zerlegung von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen wird in den Ausgangsstoffen unter Zusatz oder nach Zusatz eines selektiven Lösungsmittels Wasserstoff unter Druck gelöst und Trennung der Schichten vorgenommen.
E.P. 530 337 R.P. 857 109 Holl.P. 61 183	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Willemstad, Curaçao, Niederländisch-Westindien. Bei der Zerlegung von Kohlenwasserstoffgemischen durch Extraktion mit einem organischen selektiven Lösungsmittel wird dessen Lösungsvermögen durch Zusatz (gegebenenfalls bis zur Sättigung) einer Verbindung, die mit dem Lösungsmittel eine Additionsverbindung bildet, oder einer im Lösungsmittel löslichen anorganischen Verbindung herabgesetzt und die fraktionierende Extraktion durch stufenweise Konzentrationsänderung bewirkt; Beispiele: Isoamyl- oder Isobutylalkohol + Chlorwasserstoff oder Wasser, Ketone + Zinkchlorid.
A.P. 2 225 845	■	The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Ein Flüssigkeitsgemisch A + B wird mit einem Lösungsmittel für B gewaschen und die an A angereicherte Phase durch Verdampfen praktisch völlig von B befreit, worauf das Kondensat zur Waschung zurückgeführt wird; Beispiel: Entfernung von Nitrobenzol aus Kohlenwasserstoffölen mit wässrigem Methylalkohol.
A.P. 2 186 298	■	The Texas Company, New York, N.Y. Aus einem Gemisch von Kohlenwasserstofföl und mit Wasser mischbarem Lösungsmittel wird das Lösungsmittel (z. B. Furfurol, Nitrobenzol, Phenol, Dichloräthyläther) teilweise durch Verdampfen entfernt, der Rest durch Destillation mit Wasserdampf, das heiße Kondensat in einem Abscheider (A) in eine wasserreiche und eine lösungsmittelreiche Schicht zerlegt, von denen jede für sich fraktionierend destilliert wird, worauf die Destillate in A zurückgeführt werden.
Aust.P. 109 198	■	Deutsche Petroleum AG., Deutschland. Um restliche Lösungsmittel aus Kohlenwasserstoffölen ohne Verwendung von Wasserdampf u. dgl. abzutrennen, behandelt man sie in dünner Schicht, z. B. in einer Füllkörpersäule, bei vermindertem Druck und einer Temperatur unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit.

1504

128

AP. 2246257

- 26
- 2601
2131
- | | | Seite | |
|----------|-----------|-------|---|
| A.P. | 2 210 541 | ■ | Shell Development Company, San Francisco, Cal. Ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch wird mit einem selektiven Lösungsmittel in zwei flüssige Phasen zerlegt, aus deren einer ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert, aus der anderen das selektive Lösungsmittel mit zwei im Gegenstrom zueinander fließenden Extraktionsmitteln entfernt, wobei wieder zwei Phasen gebildet werden, aus der das selektive Lösungsmittel enthaltenden Phase wird dieses abgetrennt. |
| E.P. | 518 745 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Olefine oder Diolefine enthaltende Gasgemische werden von Chlorwasserstoff befreit, indem man sie mit einem flüssigen, gegen Salzsäure beständigen Stoff zusammenbringt, dessen Siedepunkt zwischen dem von Chlorwasserstoff und dem der Olefine bzw. Diolefine liegt, z. B. mit Propan. |
| F.P. | 858 307 | * | Edelsmann-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Bestimmung und Regelung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten aus der Dichtemessung eines Teilstromes.
Mehrstufenverfahren. |
| A.P. | 2 201 550 | ■ | Shell Development Company, San Francisco, Cal. Bei der extrahierenden Behandlung von mindestens zwei Ausgangsgemischen verschiedener Zusammensetzung mit selektiven Lösungsmitteln im Gegenstrom in mehreren Stufen wird die aus dem ersten Gemisch erhaltene Extraktphase als Extraktionsmittel für das zweite Gemisch verwendet und ein Teil des erhaltenen Raffinats als Waschflüssigkeit zurückgeführt. |
| D. Ann. | N 38 409 | ■ | N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Die Refinement hochsiedender Kohlenwasserstofföle mit selektiven Lösungsmitteln erfolgt in Stufen derart, daß die Extraktlösung aus der ersten Stufe in einer zweiten Stufe gleichzeitig mit bereits erhaltenem Extrakt und einem Lösungsmittel für die Raffinatkomponenten behandelt und gegebenenfalls das Sekundärraffinat nach Abtreiben des Lösungsmittels in die erste Stufe zurückgeführt wird. |
| Schw. P. | 208 354 | ■ | Edelsmann-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Bei der Abtrennung von Kohlenwasserstoffen in filtrierbarer Form aus Kohlenwasserstoffölen werden diese zunächst nur mit einem Teil des Lösungsmittels verdünnt und auf die Abscheidungstemperatur gebracht und erst dann der andere getrennt auf gleiche, etwas höhere oder etwas tiefere Temperatur gekühlte Teil des Lösungsmittels der Öllösung zugesetzt. |
| A.P. | 2 216 603 | ■ | Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Bei der Refinement mit selektiven Lösungsmitteln im Gegenstrom in mehreren Stufen wird aus einer mittleren Stufe ein Teil entnommen, für sich weiterrefiniert und eine der dabei erhaltenen Phasen, vorzugsweise die Extraktphase, in den Gegenstrom zurückgeführt. |
| A.P. | 2 216 009 | ■ | The Chemical Foundation, Inc., Delaware. Paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe enthaltende Öle werden mit einem vorzugsweise die nichtparaffinischen Kohlenwasserstoffe lösenden selektiven Lösungsmittel A extrahiert, der Extrakt mit einem mit A praktisch nicht mischbaren Lösungsmittel B in zwei Schichten zerlegt; Beispiele: A = Furfural, Anilin, o-Nitranisol, o-Methoxybenzonnitril; B = Triäthylamin. |
| A.P. | 2 216 952 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Mineralöl wird mit einer kleinen Menge eines Lösungsmittels I (z. B. Phenol) in Extrakt und Raffinat zerlegt, das Raffinat mit der größeren Menge I weiter zerlegt und der hierbei erhaltene zweite Extrakt mit einem stärker wirkenden Lösungsmittel II (z. B. stark paraffinischem Öl vom Siedepunkt 300 bis 400° F = 150 bis 200° C, „Paracyclo“) behandelt; die von den einzelnen Extrakt- bzw. Raffinatphasen abdestillierten Lösungsmittel werden zurückgeführt. |
| A.P. | 2 204 758 | ■ | The Chemical Foundation, Inc., Delaware. Mineralöl wird durch Mischen mit Furonitril oberhalb der Entmischungstemperatur und Köhlen in paraffinischen und nichtparaffinischen Anteil zerlegt, die Lösung von der Ölphase getrennt und nochmals mit Trimethylamin extrahiert. |
| D. Ann. | St 55 281 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. In der ersten Stufe wird ein selektives Lösungsmittel benutzt, das durch Zusatz eines inerten Verdünnungsmittels möglichst selektiv gemacht ist, in einer oder mehreren Stufen das gleiche Lösungsmittel, das auf geringere Selektivität eingeteilt ist. |
| A.P. | 2 216 033 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Mineralöl wird mit einer größeren Menge von undestilliertem Lösungsmittel I (z. B. Phenol) behandelt und vor Abtrennung der Raffinatphase eine kleine Menge von destilliertem I zugegeben, die Raffinatphase von I durch Destillation befreit, aus der Extraktphase der Extrakt mit einem zweiten Lösungsmittel z. B. stark paraffinischem Öl vom Siedepunkt 200 bis 600° F (95 bis 315° C), entfernt und die verschieden wiedergewonnenen Mengen von I in die entsprechende Stufe der Refinement zurückgeführt. |
| E.P. | 528 827 | | |
| F.P. | 852 454 | | |
| | 51 136 | | |
| Holl. P. | 51 278 | | |
- AP 2 201 550 / etc
- 1 20

* Das F.P. 858 307 wird in der Abteilung „Chemische Verfahrenstechnik“ abgedruckt.

2601
(2671)

		Seite
D.R.P.O.	167098	263
E.P. F.P.	524 587 850 023	263
A.P. F.P.	2 221 093 855 761	■
F.P.	856 383	■
A.P.	2 215 915	■
E.P. F.P.	825 388 847 927	■
F.P.	852 860	■
A.P.	2 208 108	■
A.P.	2 225 306	■
E.P. F.P.	529 810 855 830	■

Dr. Hermann Suldo, Ing. Alfred Nowak und Dr. Hans Pöhl, Wien. Mineralöl oder Mineralölprodukte werden mit wassergesättigtem Rohkresol bei normaler Temperatur in einen Extrakt (Harze, Harzbildner, Großteil der Aromaten) und ein harzfreies Gemisch der Paraffine und Naphthene zerlegt, aus diesem werden die Naphthene mit wasserfreiem Rohkresol herausgelöst und aus dem dabei erhaltenen Extrakt durch Sättigen mit Wasser abgeschieden.

Deutsche Erdöl-AG., Berlin. Mineralöle und Teere werden mit phenolhaltigen Flüssigkeiten, z. B. mit wasserhaltigem Phenol, in Stufen mit zunehmendem Phenolgehalt des Raffinationsmittels, gegebenenfalls zuletzt mit reinem Phenol, raffiniert, zweckmäßig bei steigenden Temperaturen und im Gegenstrom.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hochmolekulare Ölgemische werden in Fraktionen mit verschiedenen Eigenschaften zerlegt durch Fällung mit einem Gemisch von niedermolekularem Lösungsmittel in parakritischem Zustand und schwerem Lösungsmittel (beider Molekulargewicht niedriger als das des behandelten Ölgemischs) in mehreren (mindestens 3) Stufen mit zunehmender Konzentration des leichteren Lösungsmittelbestandteils mit Umlauf der leichten Phase von einer Stufe zur anderen und Zerlegung des in der letzten Stufe verbleibenden Lösungsmittelgemischs.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Höhermolekulare Gemische, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, werden in verschiedenartige Fraktionen zerlegt durch Fällung mit einem im Gemisch in parakritischem Zustand gelösten niedermolekularen Stoff (I) bei erhöhtem Druck, Trennung der entstehenden Phasen, Abkühlen der leichten Phase unter weiterer Zugabe von I und Trennung der Phasen.

Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Bei Selektivbehandlung in mehreren Extraktionsstufen wird in der ersten Stufe die Temperatur des Lösungsmittels oberhalb des Siedepunktes der nichtaromatischen Bestandteile gehalten (Aromaten selektiv gelöst), in der zweiten Stufe oberhalb des Siedepunktes der paraffinischen Kohlenwasserstoffe (nichtaromatische cyclische Kohlenwasserstoffe selektiv gelöst), aus der letzten Stufe werden Paraffinkohlenwasserstoffe in Dampfform abgezogen.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Niederländisch-Westindien. Fraktionen mit stark paraffinischem Charakter (I) und solche mit wenig paraffinischem Charakter (II) werden zerlegt, indem man sie abwechselnd mit abnehmender Temperatur mit Lösungsmitteln von gutem Lösungsvermögen für I und dann mit Lösungsmitteln von gutem Lösungsvermögen für II behandelt, wobei jeweils die ungelöste Fraktion in fester Form abgeschieden wird.

Gegenstromverfahren.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Dem mit Lösungsmitteln (z. B. Phenol) im Gegenstrom zu raffinierenden Kohlenwasserstofföl wird vor der Einführung in den Behandlungsturm eine kleine Menge Lösungsmittel (oder Extraktionsphase od. dgl.) zugemischt oder im Gleichstrom mit dem Öl entgegen der Hauptmenge des Lösungsmittels durch den Behandlungsturm geführt, um die Viskosität des Öls herabzusetzen.

The Texas Company, New York, N.Y. Bei der Raffination mit selektivem Lösungsmittel wie Furfural im Gegenstrom wird das Lösungsmittel mit 50 bis 300% Raffinat gemischt und nahe an bzw. über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt, unter einem zur Erhaltung der flüssigen Phase genügenden Druck in den oberen Teil der Kolonne eingeführt, wobei in der Raffinatphase eine höhere Temperatur eingehalten wird als am Kolonnenboden.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Bei der Raffination von Kohlenwasserstoffölen werden ein Lösungsmittel für nichtparaffinische Anteile (z. B. Kresol + Phenol) und ein Hilfslösungsmittel für paraffinische Anteile (z. B. Propan) im Gegenstrom zueinander geführt, zwischen deren Einführstellen das Öl eingeführt und die Kapazität der Anlage erhöht durch kontinuierliches Abziehen von Hilfslösungsmittelphase nahe der Einführstelle des Hilfslösungsmittels und Rückführung an eine spätere Strömungsstelle und durch Einführung von zusätzlichem Hilfslösungsmittel an einer mittleren Stelle.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Willemstad, Curaçao, Niederländisch-Westindien. Bei der Trennung eines Gemischs zweier oder mehrerer chemisch verwandter organischer Verbindungen (A und B) mit zwei im Gegenstrom zueinander geführten, nicht oder wenig miteinander mischbaren Lösungsmitteln wird in Gegenwart eines Stoffes (C) gearbeitet, der mit A leichter eine Verbindung (AC) eingeht als mit B und in einer kleineren Menge verwendet wird, als zur Bindung des ganzen zu trennenden Gemischs erforderlich wäre; Beispiel: Extraktion von Phenol-Carbonsäure-Gemisch mit Diisopropyläther und Natronlauge.

A.P. 224622
TR

2602
(2672)

2602
(2672)

A.P. 2 191 043 Seite 5331

A.P. 2 215 359 8113

Schwz.P. 207 515
E.P. 521 658
F.P. 848 066

A.P. 2 214 282

A.P. 2 219 798 23

E.P. 537 299
A.P. 2 228 434
F.P. 852 595

F.P. 853 718

A.P. 2 191 910

A.P. 2 205 986

Petroleum Conversion Corporation, Elizabeth, N.J. Niedrigsiedende Kohlenwasserstofföle werden von in verdünnter Säure katalysierten Stoffen befreit und zuerst mit gebrauchtem Phosphorperoxyd, dann mit einer durch eine Kolonne im Gegenstrom fließenden Suspension von frischem Phosphorperoxyd in einem Kohlenwasserstofföl behandelt und mit so langsamer Strömung abgeführt, daß das mitgerissene Phosphorperoxyd sich absetzt; bei der Behandlung findet gleichzeitig eine Raffination und Polymerisation von Olefine statt.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill. In einem Füllkörperturm wird oben Phenol, unten Wasser, an einem mittleren Punkt Öl eingeführt, oben Raffinat, unten Extrakt abgezogen, wobei die Strömungsgeschwindigkeiten derart geregelt werden, daß sich eine Flüssigkeitgrenzfläche (A) im unteren Teil des Turmes einstellt und Wasser nicht nach oben gelangt, und oberhalb A vorzugsweise von Öl, unterhalb A vorzugsweise von wässrigem Phenol besetzte Füllkörper verwendet werden.

Edeleana-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Bei der Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln im Gegenstrom wird von der abfließenden Extraktlösung ein Teil abgezweigt und dem Frischöl vor dessen Eintritt in den der Extraktionsrichtung vorgeschalteten Kühler zugemischt.

The Texas Company, New York, N.Y. In einer Füllkörpersäule werden Öl und selektives Lösungsmittel an verschiedenen Stellen eingeführt, und zwar das Lösungsmittel mit einer mindestens um 50° F (28° C) höheren Temperatur als das Öl, und im Gegenstrom zueinander geführt unter feiner Verteilung des Lösungsmittels in einer kontinuierlichen Ölphase, Aufrechterhaltung eines Temperaturgefalles von 50 bis 200° F (28 bis 111° C) und Ausbildung einer die naphthenischen Anteile enthaltenden Extraktphase und einer die paraffinischen Anteile enthaltenden Raffinatphase.

The Texas Company, New York, N.Y. Die Entasphaltierung von Öl wird in einer Kolonne im Gegenstrom zum Lösungsmittel (z. B. Propan) ausgeführt, wobei das obere Ende der Kolonne, an dem das Öl eingeführt wird, auf etwa 150° F (65° C), das untere, an dem das Lösungsmittel eintritt, auf etwa 100° F (40° C) gehalten wird und die abgewaschene Asphaltphase mit frischem Lösungsmittel nachbehandelt wird.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. In einer Raffinationskolonne für die Behandlung mit Lösungsmitteln im Gegenstrom mit Zuführung der einen Phase am oberen Ende, der anderen Phase im Unterteil wird den Phasen durch periodische Änderung der Zu- oder Abführungsgeschwindigkeiten eine pulsierende Bewegung erteilt.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Die im Gegenstrom zueinander geführten Phasen werden in der Weise durch eine Bodenkolonne geleitet, daß die absteigende Phase gezwungen ist, beim Verlassen eines Bodens den Weg der aufsteigenden Phase zu kreuzen.

Esclair Refining Company, New York, N.Y. Für die Gegenstrombehandlung nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten wird eine Kapselkolonne mit mehreren in Abstand voneinander angebrachten Böden mit abwechselnd nach oben und unten gerichteten Kapseln verwendet.

The Texas Company, New York, N.Y. In einer Extraktionskolonne für die Entasphaltierung von Kohlenwasserstoffölen mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen im Gegenstrom sind in Abstand voneinander senkrechte Rohrbündel angeordnet, deren Durchmesser nichtturbulente Strömung ermöglicht, aber höchstens 1/10 der Länge beträgt, zwischen den Rohrbündeln wird die strömende Flüssigkeit durchmischt.

LE
/M
2E

□

Raffination mit verschiedenen selektiven Lösungsmitteln.

Bei der Behandlung mit verflüssigtem Schwefeldioxyd, die als Edleeanu-Verfahren den Ausgangspunkt der Selektivbehandlung darstellt, liegen technische Verbesserungen bezüglich der Kälteerzeugung und der Rückgewinnung des Lösungsmittels vor. Als Kältemittel wird entweder das verdampfende Schwefeldioxyd selbst (Schwed.P. 98496, S. 100) oder ein anderes niedrigsiedendes Produkt wie Propan od. dgl. (D.R.P. 700542), S. 100) verwendet. Bei der stufenweisen Verdampfung des Schwefeldioxyds werden zweckmäßig nur die Dämpfe aus einer Stufe getrocknet (D.R.P. 699176, S. 100).

Während die bei der Zerlegung von Kohlenwasserstoffölen mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen erwünschte Regelung des spezifischen Gewichts des Lösungsmittels meist durch Temperaturänderung erfolgt, hat es sich als günstig erwiesen, auch die Änderung des Druckes in mehreren Entspannungsstufen als Hilfsmaßnahme zu benutzen (A.P. 2202389, S. 100). Durch Beifügung von kondensierter Kohlensäure wird die Trennwirkung des Lösungsmittels verbessert (A.P. 2189051, S. 100). Paraffinhaltige Teere können mit Phenolen unter Gewinnung eines paraffinhaltigen Raffinats zerlegt werden (A.P. 2188016, S. 100). Bei mehrstufiger Behandlung wird vorteilhaft die Phenolkonzentration von Stufe zu Stufe erhöht (E.P. 524587, S. 100; D.R.P.Ö. 157698, S. 100). Im Anschluß an die Wasserdampfdestillation der phenolhaltigen Extrakte wird empfohlen, aus dem Destillat die Phenole mit dem zu extrahierenden Öl oder dem Extrakt auszuwaschen (D.R.P. 697130, S. 100).

Als halogenhaltige Lösungsmittel werden neuerdings verflüssigte Fluorkohlenwasserstoffe vorgeschlagen, die neben Fluor noch andere Halogene im Molekül enthalten können (D.R.P. 699901, S. 100; D.R.P. 699959, S. 100; D.Anm. E 51523, S. 100). Andere Lösungsmittel sind: β, β' -Dichloräthyläther („Chlorex“) zusammen mit β -Methoxyäthylalkohol (A.P. 2210383, S. 100), Sulfurylhalogenkohlenwasserstoffe (D.R.P. 694676, S. 100) und Antimontrichlorid (E.P. 525403, S. 100).

Bei der Raffination mit Methylaminen kann eine Trennung von paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch stufenweise Änderung des Lösungsvermögens erzielt werden (A.P. 2201821, S. 100; A.P. 2201822, S. 100). Die Behandlung wird zweckmäßig bei tiefer Temperatur vorgenommen (A.P. 2220619, S. 100).

Als selektive Lösungsmittel werden ferner empfohlen: Isobutyron (D.R.P. 696953, S. 100), Acetonitril (D.Anm. I 51351, S. 100), Nitroolefine (A.P. 2190025, S. 100) und Alkylarylsulfonamide (A.P. 2225910, S. 100).

Gemische mehrerer Lösungsmittel werden verwendet nach A.P. 2205996 (S. 100), D.R.P. 700111 (S. 100), F.P. 859195 (S. 100) und F.P. 859196 (S. 100).

Verflüssigtes SO₂.

Schwed.P. / Jug.P.	Seite	Text
98 496 / 16 457	100	Edleeanu-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Bei der Raffination paraffinhaltiger und paraffinfreier Mineralölfractionen bei tiefer Temperatur mit SO ₂ als Lösungsmittel und zugleich als Kühmittel wird eine Anordnung verwendet, bei der die aus Pumpen, Kompressoren und Kondensatoren bestehende, hauptsächlich der Kälteerzeugung dienende Anlage nach Wahl entweder an die Extraktionsvorrichtung für das paraffinfreie Öl oder an die Entparaffinierungsvorrichtung für das paraffinhaltige Öl angeschlossen werden kann.
D.R.P. 700 542	100	Edleeanu-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Bei der Raffination von Leichtölen mit flüssigem SO ₂ oder dessen Gemischen mit anderen tiefsiedenden Lösungsmitteln wird durch Verdampfung von flüssigem SO ₂ ein unter Druck stehendes niedrigsiedendes Kältemittel (z. B. Propan, Athan) verflüssigt und durch Verdampfung unter Entspannung weiter auf $\sim 70^\circ$ gekühlt und hierbei mit dem zu kühlenden Öl und gegebenenfalls dem Lösungsmittel in indirekten Wärmetausch gebracht.
D.R.P. 699 176	100	Edleeanu-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Die bei der Raffination von flüssigem SO ₂ erhaltene Extraktlösung wird unter Kondensatordruck in zwei Stufen verdampft, wobei nur die Dämpfe aus einer der beiden Stufen getrocknet werden.

262

Verflüssigte Kohlenwasserstoffe (Propan usw.).

A.P. 2 202 389

Seite

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Kohlenwasserstofföl wird mit einem leichten Kohlenwasserstoff (z. B. Propan) unterhalb von dessen kritischer Temperatur unter einem dem Gleichgewichtsdruck des Lösungsmittels mehrfach übersteigenden Druck behandelt, die entstehenden Schichten getrennt, der Druck über der oberen Schicht entspannt und die dadurch gebildeten Schichten wieder getrennt usw. und schließlich der Druck über jeder Schicht auf den kritischen Druck des Lösungsmittels entspannt und dieses durch Erhitzen auf die kritische Temperatur angetrieben.

A.P. 2 188 051

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Kohlenwasserstofföle werden mit einem aus Kohlensäure und leichten Kohlenwasserstoffen (bis 6 C) bestehenden selektiven Lösungsmittelgemisch in zwei Schichten zerlegt.

263

Phenole, Alkohole.

A.P. 2 188 015

Deutsche Erdöl-AG., Berlin. Aus paraffinhaltigem Teer werden die unter etwa 260° C siedenden Anteile abdestilliert, gegebenenfalls entparaffiniert, und der Rest mit selektivem Lösungsmittel, insbesondere Phenolen, oberhalb etwa 50° C, aber unterhalb der Löslichkeitsgrenze, in teerhaltigen Extrakt und paraffinhaltiges Raffinat zerlegt.

E.P. 524 587
F.P. 850 022

Deutsche Erdöl-AG., Berlin. Mineralöle und Teere werden mit phenolhaltigen Flüssigkeiten, z. B. mit wasserhaltigem Phenol, in Stufen mit zunehmendem Phenolgehalt des Raffinationsmittels, gegebenenfalls zuletzt mit reinem Phenol, raffiniert, zweckmäßig bei steigenden Temperaturen und im Gegenstrom.

D.R.P.D. 157 698

Dr. Hermann Sulz, Ing. Alfred Nowak, und Dr. Hans Pöhl, Wien. Mineralöl oder Mineralölprodukte werden mit wassergesättigtem Rohkresol bei normaler Temperatur in einen Extrakt (Harze, Harzbildner, Großteil der Aromaten) und ein harzfreies Gemisch der Paraffine und Naphthene zerlegt, aus diesem werden die Naphthene mit wasserfreiem Rohkresol herausgelöst und aus dem dabei erhaltenen Extrakt durch Sättigen mit Wasser abgeschieden.

D.R.P. 697 139

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Phenolhaltige Extrakte und/oder Raffinate werden durch Destillation mit Wasserdampf von dem Phenolen befreit, die erhaltene wässrige Phenollösung verdampft, in Dampfform mit dem zu extrahierenden Öl bzw. mit Extrakt im Gegenstrom gewaschen und das Lösungsmittel zusammen mit dem gelösten Phenolen von den Dämpfen getrennt.

Can.P. 390 517
A.P. 2 161 625

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec. Kohlenwasserstoffgemische mit paraffinischen und nichtparaffinischen Bestandteilen werden durch Extraktion mit einem Alkohol der Formel $(R \cdot R_1)_n - O(OH) - C = CH$ (R, R₁ = H oder Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt weniger als 7 C-Atomen) zerlegt.

264

Halogenhaltige Lösungsmittel.

D.R.P. 699 801

Edeleau-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Aus asphalt- und paraffinfreien Ölen werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit verflüssigten Fluorkohlenwasserstoffen herausgelöst, die gegebenenfalls außer Chlor noch ein oder mehrere andere Halogenatome gebunden enthalten können, wobei die Zahl der Fluoratomer gleich der Summe der anderen Halogenatome oder größer ist.

D.R.P. 690 050

Edeleau-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Als selektive Lösungsmittel für die Entasphaltierung, Entparaffinierung und Zerlegung in Anteile von verschiedenem Sättigungsgrad werden bei normaler Temperatur flüssige Fluorkohlenwasserstoffe verwendet, die außer Fluor noch andere Halogene enthalten können.

D.Anm. 51 523

Edeleau-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Aus asphalt- und paraffinfreien Kohlenwasserstoffölen werden die ungesättigteren Kohlenwasserstofföle mittels verflüssigter, bei normaler Temperatur gasförmiger Fluorkohlenwasserstoffe herausgelöst, die gegebenenfalls außer Chlor noch ein oder mehrere andere Halogenatome gebunden enthalten können, wobei jedoch die Zahl der Fluoratomer größer als die Summe der anderen Halogenatome oder dieser mindestens gleich ist.

264

A.P. 2 210 383

Seite

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New York. Die Raffination von Mineralölen wird mit einem Gemisch von β -Dichloräthyläther und β -Methoxyäthylalkohol durchgeführt.

1 B'

Can.P. 390 336
A.P. 2 210 383

Carbide and Carbon Chemicals Ltd., Toronto, Ontario. Bei der Raffination, insbesondere der Schmierölraffination, wird als selektives Lösungsmittel ein Gemisch von β -Dichloräthyläther und Methanol oder β -Methoxyäthylalkohol verwendet.

1 B'

D.R.P. 694 076

Edeleanu-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Kohlenwasserstoffe werden mit Sulfurylhalogenkohlenwasserstoffen $R-(SO_2H)_2$ als selektiven Lösungsmitteln behandelt.

1 a

E.P. 525 403

N. V. de Rijnlandsche Petroleum Maatschappij, Willemstad, Curaçao, Niederländisch-Westindien. Kohlenwasserstoffgemische werden durch Extraktion mit Antimontrichlorid, gegebenenfalls unter Zusatz anderer Stoffe, in Fraktionen verschiedener Zusammensetzung zerlegt.

265

A.P. 2 201 821

Amino und allgemein Stickstoffbasen.

Röhm & Haas Company, Philadelphia, Pa. Bei der Raffination von Kohlenwasserstoffgemischen mit Methylamin enthaltenden Lösungsmitteln wird das Lösungsvermögen des Lösungsmittels durch einen Zusatz, z. B. von Methanol, stufenweise vermindert, so daß die zuerst erhaltenen Raffinate hauptsächlich hochmolekulare paraffinische Kohlenwasserstoffe, die letzten hauptsächlich naphthenische Kohlenwasserstoffe, der Extrakt hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe.

A.P. 2 201 822

Röhm & Haas Company, Philadelphia, Pa. Die Raffination von Kohlenwasserstoffen mit Methylamin und z. B. Methanol enthaltenden Lösungsmitteln wird in Stufen mit zunehmendem Methylamingehalt des Gemisches derart durchgeführt, daß als Extrakte nacheinander aromatische, naphthenische und niedermolekulare paraffinische Kohlenwasserstoffe erhalten werden und das letzte Raffinat hauptsächlich höhermolekulare paraffinische Kohlenwasserstoffe enthält.

A.F. 2 220 619

Röhm & Haas Company, Philadelphia, Pa. Als selektives Lösungsmittel für die Entasphaltierung, Entparaffinierung usw. werden Methylamine verwendet, z. B. Gemische von Methylamin und Monomethylamin; die Abscheidung wird bei tiefer Temperatur, z. B. $0^\circ F (-17^\circ C)$ vorgenommen.

1 Dim

266

D.R.P. 688 953

Verschiedene Lösungsmittel.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Paraffinhaltige Kohlenwasserstoffe werden mit mindestens 200% Isobutyron versetzt, auf -5° oder darunter abgekühlt und Paraffin abgetrennt.

D. Ann. 1 51 351

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Benzine werden durch Extraktion mit Acetonitril oder dessen Gemischen mit Wasser, Formamid oder Glykol in ihrer Klopffestigkeit verbessert, gegebenenfalls in Fraktionen mit Siedegrenze bei etwa 100 bis $130^\circ C$.

A.P. 2 100 025

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Olefine werden aus einem Gemisch mit Paraffinkohlenwasserstoffen mit einem Nitroolefin, z. B. Nitroisobutylein, enthaltenden Lösungsmittel, z. B. bei -80° bis $+40^\circ F (-62$ bis $+4^\circ C)$, extrahiert und vom Lösungsmittel durch Destillation getrennt.

A.F. 2 225 910

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Zur Trennung von aromatischen und paraffinischen Bestandteilen wird Mineralöl (auch Benzin) mit einem Alkylarylsulfonamid (z. B. Gemisch von o- und p-Toluolsulfonamid) behandelt.

1 B'

267

A.P. 2 205 996
H.C.P. 41 337

Gemische selektiver Lösungsmittel.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Aus einem gasförmigen Kohlenwasserstoffgemisch werden die Olefine herausgelöst mit einem Gemisch von Kohlenwasserstofflösungsmittel (insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoffen) und einem selektiven Lösungsmittel für Olefine (z. B. Nitrobenzol, Benzonnitril, Furfur, β -Dichloräthyläther, flüssigem Schwefeldioxyd, Methylformiat, Aceton, Alkohol); aus der Lösung werden die Olefine in Freiheit gesetzt.

1 B'

D.R.P. 700 111

Dr.-Ing Walter Staub und Franz Sigmund, Hannover-Hilfeld. Als Lösungsmittel für die Entparaffinierung, Entasphaltierung und Entharzung von Rohölen und Rückständen wird ein Gemisch von Amylalkohol und Aceton verwendet.

267

F.P.

850 105

Seite

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Kohlenwasserstoff-
 ole (z. B. Schwerbenzin, Leuchtöl, Gasöl) werden, zweckmäßig im Gegen-
 strom, bei 16 bis 23° C mit einem Lösungsmittel raffiniert, das wasserfrei
 mit Toluol völlig mischbar ist, in Gegenwart von Wasser dagegen nur
 wenig, z. B. Athylenglykol oder dessen Derivate (wie Monoalkyläther,
 Triäthylamin, Triäthylphosphat usw., und an einem zwischen Ein- und
 Austritt gelegenen Punkt Wasser eingeführt bzw. das Lösungsmittel von
 Extrakt- und Raffinatphase durch Behandlung mit Wasser, zweckmäßig
 im Gegenstrom, entfernt.

A.P. 2246297

1a

F.P.

850 106

■

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Kohlenwasserstoff-
 ole werden, zweckmäßig im Gegenstrom, mit einem selektiven Lösungs-
 mittel (I), z. B. Phenol, und einem nichtselektiven Lösungsmittel (II),
 z. B. Benzol, behandelt und die Extrakt- und Raffinatphase für sich durch
 Zugabe von Wasser in eine Wasser+I und eine Öl+II enthaltende Phase
 zerlegt, die dann, gegebenenfalls nach Vereinigung der Phasen Wasser+I,
 aufgearbeitet werden; man kann auch Phenol, Benzol und Wasser im
 Gegenstrom zu benzolhaltigem Öl führen und an mehreren Stellen wässriges
 Phenol einführen.

Raffination mit anorganischen Raffinationsmitteln (außer SO₂ und Säuren).

Zur Behandlung von Kohlenwasserstoffölen werden außer den vorstehend erwähnten Mitteln auch Metalle (A.P. 2190043, S. 210), Metallchloride (A.P. 2209452, S. 210), Säuren des Bors (A.P. 2222590, S. 210), Natriumbisulfidlösung (F.P. 859775, S. 210) usw. verwendet. Auch für das Waschen mit Wasser (A.P. 2203267, S. 210) und für eine elektrische Raffinationsbehandlung (F.P. 851271, S. 210) liegen Vorschläge vor. Eine Geruchverbesserung wird durch Erhitzen mit Sauerstoff nach Zusatz pflanzlicher Öle angestrebt (A.P. 2221301, S. 210).

2681

Metalle.

- | | | | |
|--------|-----------|-----|--|
| A.P. | 2 190 043 | 210 | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstoffe werden von Sauerstoff befreit durch Behandlung mit einer 0,01- bis 0,1-normal sauren wässrigen Lösung in Gegenwart von metallischem Eisen, z. B. in einem mit Eisenstäben beschickten Gefäß im Gegenstrom zur Lösung. |
| D.R.P. | 695 474 | 224 | Werschen-Weissenfeller Braunkohlen-AG., Halle, Saale. Entkrosolierte Braunkohlen- oder Schieferöle werden zur Geruchverbesserung bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck in Gegenwart von feinverteiltem Zink mit schwefliger Säure, Ameisensäure, Essigsäure oder ähnlichen schwachen Säuren behandelt, dann die freie Säure neutralisiert, der abgeschiedene Rückstand abgetrennt und das Öl gegebenenfalls noch destilliert. |
| D.R.P. | 606 532 | 221 | Werschen-Weissenfeller Braunkohlen-AG., Halle, Saale. Bei der Geruchsverbesserung von Braunkohlen- oder Schieferölen nach D.R.P. 695 474 (s. oben) wird an Stelle von Zink ein anderes Metall von höherer Zersetzungsspannung als Wasserstoff verwendet. |

□

□

2683

Halogenide.

- | | | | |
|------|-----------|-----|---|
| A.P. | 2 200 452 | 210 | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Monoolefine werden aus Gemischen abgetrennt durch Behandlung mit in einem Lösungsmittel suspendierten Kupfer(1)-halogeniden, z. B. Kupfer(1)-chlorid, Abtrennung der entstehenden Additionsverbindung und des überflüssigen Halogenids und Erwärmen. |
|------|-----------|-----|---|

□ / va

2688

Verschiedene.

- | | | | |
|------|-----------|-----|---|
| A.P. | 2 222 590 | 210 | Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Alkali und Metallsalze enthaltende viscos Mineralöle, z. B. Sodateer, werden z. B. bei 400° F (200° C) mit Oxydsäuren von Bor oder deren Anhydriden behandelt und die gebildeten Metallborate abgetrennt. |
| F.P. | 859 775 | 210 | Boger, François, Frankreich, Meurthe-et-Moselle. Bei der Raffination von Kohlenwasserstoffölen, insbesondere leichten Ölen, wird neben den übrigen Behandlungen eine Waschung mit Natriumbisulfidlösung angewandt, wodurch insbesondere Aldehyde und Ketone entfernt werden. |
| A.P. | 2 203 267 | 210 | Robert B. MacDonald, Cushing, Okla. Ölbehandlungsgefäß, bestehend aus einem stehenden Tank mit eingesetzter Trennkolonne, Überläufen für Wasser in Verbindung mit dem Tankboden und für Öl am Oberteil der Trennkolonne und mit Ventil versehenen Zuführungsrohren für das Waschen und Entgasen von Öl mit heißem Wasser in kontinuierlichem Betrieb. |
| F.P. | 851 271 | 210 | Charles William Woodworth, V.St.A. Zur Raffination von Ölen werden aus der Oberfläche durch Anwendung von Wärme (Temperatur 50 bis 100° C) elektrisch geladene Tröpfchen abgespalten, zweckmäßig in Form eines Emulsionsnebels, und auf einer neutralen oder entgegengesetzt geladenen Oberfläche gesammelt. |
| A.P. | 2 166 19 | 210 | |

188

193

269

Mehrere Raffinationsmittel nacheinander oder gleichzeitig.

- | | | | |
|------|-----------|-----|--|
| A.P. | 2 221 301 | 210 | Herman B. Kipper, Accord, Mass. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe aus Erdölen oder deren Halogenierungsprodukte werden durch Erhitzen z. B. auf 250° C bei 10 at mit pflanzlichen Ölen (z. B. Leinöl) in Gegenwart von Sauerstoff und Katalysatoren (z. B. Kupferoxyd + Eisenxyd), gegebenenfalls auch organischen Aminverbindungen, die mit Formaldehyd Harze bilden, von stechendem unangenehmem Geruch befreit. |
|------|-----------|-----|--|

Benzinraffination.

Für die Benzinraffination kommen zwar auch die vorstehend aufgeführten Verfahren in Frage, es sind aber auch Verfahren entwickelt worden, die für die Behandlung von Benzinen besonders geeignet sind. Einen Fortschrittsbericht über die Benzinraffination gibt T. G. Hunter (Annu. Rev. Petrol. Technology 5, 114 [1940]; C. 1941. II. 3268), vgl. auch M. M. Gerassimow und W. Ja. Gluschnew (Nestjanaja Promyשלennost SSSR 21, Nr. 5, 75ff. [1940]; C. 1941. II. 138). Die Entschwefelung von Benzinen wird speziell von A. L. Foster (Petrol. Engr. 11, Nr. 9, 49ff. [1940]; C. 1940. II. 3134) behandelt.

40

Für die Nachbehandlung im Anschluß an eine Entschwefelung mit Kupfersalzen wird Überleiten über Natronkalk (A.P. 2197873, S. 0) oder Behandlung mit wäßriger Ferrocyanidlösung (A.P. 2216856, S. 0) empfohlen. Raffinationsverfahren mit Alkali und/oder Säuren sind in A.P. 2198421 (S. 0), D.R.P. 700110 (S. 0) und A.P. 2185577 (S. 0) vorgeschlagen. Nach A.P. 2192174 (S. 0) und A.P. 2223524 (S. 0) wird Phosphorsäure zur Raffination verwendet, nach Holl.P. 49088 (S. 0) zusammen mit einem Adsorptionsmittel. Als feste Adsorptionsmittel bzw. Katalysatoren werden vorgeschlagen: mechanisch zersprengte Fullererde (A.P. 222400, S. 0), salzsäurebehandeltes Zinksilicat (A.P. 2189058, S. 0) und Zirkonoxyd (A.P. 2206921, S. 0).

Die Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln dient vor allem zur Zerlegung in aromatische und nichtaromatische Kohlenwasserstoffe. Allgemein eignen sich hierfür Verbindungen mit zwei oder mehr polaren Gruppen (F.P. 851856, S. 0), im einzelnen werden verwendet: Polyäthylenglykole (D.R.P. 686932, S. 0) und Dialkoxyalkylphthalat (A.P. 2221846, S. 0).

Ein Mehrstufenverfahren liegt in A.P. 2220697 (S. 0) vor, wonach ein Teil des Benzins nach Säureraffination in die Fraktionierstufe zurückgeführt wird, ein anderer mit Adsorptionsmittel behandelt wird.

		Seite	
H.P.	1 858 391	0	Marcel Marie Emile Platt, Frankreich, Nord. Motortreibstoffe werden, gegebenenfalls nach Vorbehandlung mit Säure und Lauge, insbesondere zur Befreiung von korrodierendem Schwefel, einige Zeit mit Kupferspänen in Berührung gebracht, die dann durch Waschen mit wäßriger Salpetersäure oder Kaliumcyanidlösung wiederbelebt werden können.
A.P.	2 197 873	0	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Leichte Kohlenwasserstoffe werden durch Einwirkung eines Kupfersalzes, z. B. Kupfersulfat, von Mercaptanen befreit und dann über Ätznatron + Kalk geleitet.
A.P.	2 216 856	0	Phillips Petroleum Company, Delaware. Mit Kupferverbindungen (z. B. CuCl ₂ -Lösung) entschwefelte Kohlenwasserstofföle, insbesondere Spaltbenzine, werden mit einer wäßrigen Lösung eines Ferrocyanids nachbehandelt.
A.P.	2 106 421	0	Tide Water Associated Oil Company, San Francisco, Cal. Spaltbenzin wird nach Austreiben von Schwefelwasserstoff unter Gewinnung der verdampfenden niedermolekularen Kohlenwasserstoffe stabilisiert, dann bei 0 bis 5° C durch Waschen mit verdünnter Alkalilauge von Carbonäuren und durch Waschen mit stärkerer Alkalilauge von Mercaptanen befreit, wobei die Mercaptane sehr rein erhalten werden, worauf noch mit Schwefelsäure und Plumbilösung nachbehandelt wird.
D.R.P. F.P.	700 110 856 841	0	Hydrierwerk Scholven AG., Gelsenkirchen-Buer. Zur Entfernung von Mercaptanen werden Benzine in zwei Fraktionen zerlegt, die niedrigsiedende Fraktion mit Lauge und Schwefel vorbehandelt, durch Destillation von überschüssigem Schwefel befreit und mit der gegebenenfalls auf andere Art gereinigten höhersiedenden Fraktion vereinigt.
A.P.	2 185 577	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schwefelhaltiges, überwiegend aus Olefinpolymeren bestehendes Benzin wird mit einer 45- bis 75proz. Schwefelsäure bei 150 bis 250° F (65 bis 120° C) innig durchmischt, wobei die Olefinpolymeren mit einem geringen Teil des Schwefelgehalts in der Säure gelöst und von dem schwefelreicheren Teil des Öls abgetrennt werden.
A.P.	2 192 174	0	Monsanto Chemical Company, St. Louis, Mo. Harzbildner enthaltendes Benzin wird in Dampfform in Abwesenheit wesentlicher Mengen Wasserdampf über einen schwefelsäurefreien Katalysator geleitet, der eine Säure des Phosphors enthält, die hierbei zu höhersiedenden Produkten polymerisierter Harzbildner werden durch physikalische Mittel abgetrennt.

-1 F/E

		Seite	
A.P.	2 223 524	■	Boris Malishev, Universal Development Company and John P. Nikonow, New York, N.Y. Spaltbenzin wird bei 150 bis 300° C unter einem zur Erhaltung der flüssigen Phase genügenden Druck mit einem Katalysator raffiniert, der durch Erhitzen von Phosphatmineral, Superphosphat oder Thomas-schlacke mit Schwefelsäure erhalten ist.
Holl.P.	49 088	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Benzin, insbesondere Spaltbenzin, wird bei erhöhter Temperatur mit einem calcinierten Gemisch von Phosphorsäure und einem festen Adsorptionsmittel katalytisch raffiniert. (Abzweigung von Holl.P. 47020.)
A.P.	2 229 400	■	John G. Butz, Drexel Hill, Pa. Kohlenwasserstoffdestillate vom Benzinsiedebereich werden bei 300 bis 850° F (150 bis 455° C) mit Fullererde raffiniert, deren physikalische Struktur durch Mischen, Kneten und Scheren unter hohem Druck, gegebenenfalls noch durch Brennen bei 800 bis 1100° F (425 bis 605° C), in wesentlichem Maße zersprengt wurde.
A.P.	2 150 058	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Die Raffination von Kohlenwasserstoffölen, insbesondere Spaltbenzinen, wird in Abwesenheit von Chlorwasserstoff mit einem chlorwasserstofffreien, geformten festen Reaktionsprodukt von Zinksilicat und Chlorwasserstoff durchgeführt.
A.P.	2 206 921	■	Phillips Petroleum Company, Delaware. Benzin wird durch Überleiten in Dampfphase bei Drucken von 1 bis 7 at und 500 bis 800° F (260 bis 430° C) mit einem Durchsatz von 3 Volumina flüssigen Benzins auf 1 Volumen Katalysator je Stunde über einen Zirkonoxyd-katalysator von organischen Schwefelverbindungen befreit, die in Schwefelwasserstoff übergeführt werden.
F.P.	851 856	■	N. V. de Batavische Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Unter etwa 200° C siedende Kohlenwasserstoffgemische werden zur Zerlegung in aromatische und nichtaromatische Anteile mit einer oder mehreren isocyclischen oder heterocyclischen Verbindungen mit zwei oder mehr polaren Gruppen (OH, OR, CO, HCO, COOH, COOR, CN, NH ₂ , NHR, NR, NO ₂ , NO, OCN, SCN, Cl, SH) extrahiert; die oberhalb des Siedebereichs der behandelten Kohlenwasserstofffraktionen sieden.
D.R.P.	686 932	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Leichte Kohlenwasserstoffgemische werden mit Polyäthylenglykolen (Di-, Triäthylenglykol) bei 10 bis 60° in aromatische und paraffinische Kohlenwasserstoffe zerlegt.
A.P.	2 221 849	■	E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Kohlenwasserstofföle vom Benzinsiedebereich werden in flüssiger Phase mit einem Dialkoxyalkyl-phthalat, bei dem jede Alkoxyalkylgruppe nur 2 bis 6 C-Atome enthält (z. B. Dimethoxy-äthyl- oder -propylphthalat), in paraffinische und nichtparaffinische Anteile zerlegt.
A.P.	2 220 697	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Bei der Fraktionierung eines Kohlenwasserstoffdestillats wird ein Teil des Benzins als Rückflußkondensat gesammelt, durch Säurebehandlung raffiniert und in die Fraktionierung zurückgeführt, ein anderer Teil der Benzindämpfe mit Adsorptionsmittel, z. B. Bleicherde, raffiniert.
F.P.	853 134	■	Kornel Szilvay, Ungarn. Vorrichtung zum Nachweis von Wasser in Benzin, Benzol und anderen Treibstoffen von geringerem spezifischem Gewicht als Wasser mit zwei Elektroden, zwischen denen bei Gegenwart von Wasser ein Stromkreis geschlossen wird, dieser kann zur Steuerung eines Auslassventils für das Wasser benutzt werden; die Gefäßwand kann als eine der Elektroden dienen.

Benzolraffination.

Auch für die Raffination von Motorenbenzol liegen zusammenfassende Literaturübersichten vor von *F. Rosendahl* (Oel u. Kohle 35, 774-777, C. 1940. I. 1453; 36, 514-518, C. 1941. I. 1218; 38, 230-237, C. 1942. I. 2955) und von *G. Claxton* (Annu. Rev. Petrol. Technol. 5, 262-277 [1940]; C. 1941. II. 3268). Auch hier gilt, daß grundsätzlich auch die sonst für Kohlenwasserstoffraffination vorgeschlagenen Verfahren verwendbar sind.

Die im allgemeinen übliche Raffination mit Schwefelsäure soll nach A.P. 2185406 (S. 220) bei erhöhter Temperatur mit anschließender Destillation durchgeführt werden. Für die Raffination mit Alkali wird ebenfalls ein bei erhöhter Temperatur in Dampfphase arbeitendes Verfahren empfohlen (E.P. 518171, S. 220). Als neues Raffinationsmittel wird Wismutchlorid in Kristallform oder in wäßriger Lösung vorgeschlagen (D.R.P. 692568, S. 220).

		Seite	
A.P.	2 185 406	220	The Barrett Company, New York, N.Y. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch Erhitzen mit 50- bis 70proz. Schwefelsäure in flüssiger Phase raffiniert, ohne vorherige Neutralisation destilliert und die sauren Bestandteile im Destillat neutralisiert.
E.P.	518 171	220	Gewerkschaft Matthias Stinnes, Essen. Benzol wird durch Überleiten über Alkali oder Erdalkali (z. B. Kalk) bei 100 bis 250° Centschwefelt, gegebenenfalls unter Vor- oder Nachbehandlung mit verdünnter Schwefelsäure.
D.R.P.	692 568	220	Karl Drees und Dr. Georg Kowalski, Oderal, Oberschles. Rohbenzol wird, gegebenenfalls unter Druck, mit kristallwasserhaltigem Wismutchlorid oder dessen wäßriger Lösung gereinigt, gegebenenfalls mit Zusatz von inerten Stoffen wie Sand, Graphit, Ruß oder adsorbierenden Mitteln wie Bleicherde.

Benzinstabilisierung.

Die Einstellung eines bestimmten Dampfdruckes von Benzin durch Regelung ihres Gehaltes an unter gewöhnlichen Bedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Propan und Butan, erfolgt meist in besonderen Stabilisierkolonnen (vgl. hierzu *R. W. Machen*, *Petrol. Engr.* 11, Nr. 6, 83 [1940]; C. 1940. II. 977). Man kann auch die zunächst abgetrennten niedrigen Kohlenwasserstoffe nachträglich wieder in der erforderlichen Menge zusetzen (A.P. 2190480, S. 10) oder bei einem zweistufigen Verfahren nach der Zwischenkühlung Flüssigkeit aus der Stabilisierstufe zusetzen (A.P. 2204285, S. 10). Auch Spaltgase werden zur Stabilisierung mitverwendet (A.P. 2219529, S. 10; A.P.Re. 21487, S. 10). Die Kombination von fraktionierter Kondensation und Stabilisierung (A.P. 2108209, S. 10) wurde schon früher erwähnt (S. 10); ein Verfahren, bei dem die Fraktionierung in Verbindung mit zwei Stabilisierungszonen durchgeführt wird, ist auch in F.P. 859687 (S. 10) vorgeschlagen; durch Einleiten heißer Spaltprodukte etwa in die Mitte einer Trenn- und Stabilisierungskolonne unter Rückführung der Rücklauföle in verschiedene Zonen lassen sich ebenfalls Spaltbenzine und Spaltgase auf stabilisiertes Benzin aufarbeiten (A.P. 2221702, S. 10).

A.P.	Re.	S. 10	Seite	Beschreibung
A.P. 2 100 480			10	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Aus einem leichten Kohlenwasserstoffdestillat werden die niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe (bis C ₂) abgetrennt, ein Gemisch mit dem gewünschten Endsiedepunkt destilliert und diesem C ₂ - und C ₃ -Kohlenwasserstoffe in der für die Erzielung des gewünschten Dampfdruckes und der gewünschten Flüchtigkeit erforderlichen Menge zugesetzt.
A.P. 2 204 285			10	Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Benzin wird in zwei Stufen von Butan befreit und stabilisiert, wobei der Dampfdruck der Flüssigkeit aus dem zwischengeschalteten Kühler durch Zumischung von Flüssigkeit aus der Stabilisierstufe herabgesetzt wird.
A.P. 2 219 529			10	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Unkondensierte Spaltgase werden mit von Butan befreitem Spaltdestillat in Reaktion gebracht, das Produkt mit unstabiliertem Spaltbenzin gemischt, das Gemisch durch Fraktionieren von Propan und leichteren Kohlenwasserstoffen befreit und mit wäBriger Alkalilauge behandelt, und eine Butan-Butylen-Fraktion abgetrennt.
A.P. Re. 21 487			1342	The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Höher siedende Kohlenwasserstoffe werden in Dampfphase bei Temperaturen um 1000° F (540° C) zu niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen zersetzt, aus den Produkten die leichtesten Anteile abgetrennt und die Gase mindestens teilweise in die Spaltzone zurückgeführt und gegebenenfalls unter Druck bei etwa 1300 bis 1400° F (700 bis 760° C) in Benzin umgewandelt oder mit eingeführtem Kühlöl in eine Stabilisierungszone eingeführt.
A.P. 2 108 263			138	Power Patents Company, Hllalide, N.J. Bei der Destillation und Stabilisierung werden heiße Dämpfe in einer ersten Kühlzone teilweise gekühlt zur Abscheidung aller über dem gewünschten Endsiedepunkt siedenden Anteile, die Dämpfe werden in indirektem Wärmeaustausch mit Destillat (I) teilweise kondensiert, dann vollständig in indirektem Wärmeaustausch mit einem anderen Kühlmittel, aus dem Kondensat werden Gase entfernt, das entgaste Kondensat als I zurückgeführt und dann in einer Stabilisierungskolonne unter Druck von zu flüchtigen Anteilen befreit.
F.P. 859 687			138	Universal Oil Products Company, V.St.A. Aus einem Gemisch gas- und dampfförmiger Kohlenwasserstoffe, insbesondere Spaltprodukte, wird in einer Fraktionierzone (F) leichtes (I) und schweres Rückflußkondensat gewonnen, die restlichen Gase und Benzindämpfe werden gekühlt und kondensiert, das Kondensat, das die Kohlenwasserstoffe bis zum größeren Teil der C ₂ -Kohlenwasserstoffe enthält, in einer ersten Stabilisierungszone von C ₂ -Kohlenwasserstoffen getrennt, in einer zweiten Stabilisierungszone entspannt und fraktioniert, ein Kondensat mit leicht polymerisierbaren Olefinen gewonnen, die Gase in I absorbiert und mit I nach F zurückgeführt; Kondensation und Stabilisierung unter Druck, zweckmäßig über 7 at.

Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Benzindämpfe, die noch niedriger-siedende Kohlenwasserstoffe enthalten, werden in den unteren Teil einer Kondensations- und Rektifizierzone (A) eingeführt, aus dieser Rückfluß-kondensat (I) abgezogen, gekühlt und weiter oben in A als Kühl- und Rückflußmittel eingeführt, ein anderer Teil von I wird in eine zweite Rektifizierzone (B) eingeführt, deren unterer Teil auf eine zur Stabili-sierung des Benzinkondensats ausreichende Temperatur erhitzt ist, Dämpfe aus B werden in A eingeführt, Dämpfe aus A in eine dritte Rektifizier- zone (C), aus den dort erhaltenen Dämpfen ein Kondensat als Kühl- und Rektifiziermittel in C derart verwendet, daß praktisch alle Benzinkohlen- wasserstoffe kondensiert werden, das Rückflußkondensat aus C wird nach A zurückgeführt.

Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.

Unter der Bezeichnung „Umwandlung von Kohlenwasserstoffen“ werden hier diejenigen Verfahren zusammengefaßt, bei denen verschiedenartige Reaktionen (Spaltung, Hydrierung, Alkylierung, Polymerisation usw.) gleichzeitig oder nebeneinander durchgeführt werden, ferner solche Arbeitsweisen oder Katalysatoren, die sowohl bei der einen wie bei der anderen Reaktionsart zur Anwendung gelangen können und sich nicht ohne weiteres nur einer dieser Reaktionsarten zuordnen lassen. Um eine willkürliche Trennung technologisch zusammengehöriger apparativer Anordnungen zu vermeiden, sind bei den Vorrichtungspatenten dieses Abschnitts auch solche aufgenommen, bei denen es sich nach dem Inhalt des Patentes nur um Spaltverfahren handelt. Dasselbe gilt für Heizverfahren. Im übrigen sind die einzelnen Reaktionsarten später gesondert behandelt.

301

Rein thermische Umwandlungsverfahren.

Bei den in Dampfphase ausgeführten Umwandlungsverfahren ist es wichtig, Störungen durch Koksabscheidung zu unterbinden; die leicht verkokenden Anteile lassen sich abtrennen, indem man das Ausgangsgemisch erhitzt, die dabei gebildete Hauptmenge der Dämpfe wird ohne Spaltung durch eine Verkokungszone geführt, in der Wasserdampf oder inertes Gas zugeführt wird (E.P. 524116, S. 8, 9). Eine Abtrennung asphaltisch-naphthenischer Anteile wird auch mittels verflüssigter Kohlenwasserstoffe erzielt; die abgetrennte Fraktion wird einer viscositätsbrechenden Behandlung unterworfen und die dabei erhaltenen verdampfenden Produkte mit dem einer „Gasreversion“ unterzogenen Restöl vereinigt (A.P. 2222060, S. 1, 2).

- | E.P. | Seite | |
|--------------------------------|-------|---|
| 524 116 | 8, 9 | Hendry Process Corporation, Wilmington, Del., V.St.A. Aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffölen, insbesondere Rückständen, werden leicht verdampfenden und asphaltische Anteile vor der Weiterverarbeitung der verdampfenden Kohlenwasserstoffe abgeschieden, indem man sie auf so hohe Temperatur erhitzt, daß die Hauptmenge verdampft, und die Dämpfe mit den darin suspendierten unverdampften Anteilen in den unteren Teil einer sich nach oben erweiternden Verkokungszone mit solcher Geschwindigkeit einführt, daß keine wesentliche Spaltung eintritt, wobei die Arbeitsbedingungen durch Zusatz von Wasserdampf oder anderem inertem Gas geregelt werden. |
| A.P. 2 222 060 | | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Aus Schweröl wird mit verflüssigten leichten Kohlenwasserstoffen in der Nähe ihrer kritischen Temperatur eine asphaltisch-naphthenische Fraktion (I) abgeschieden, das restliche Öl mit den leichten Kohlenwasserstoffen einer Umwandlung (Gasreversion) bei 1000 bis 1100° F (540 bis 590° C) unterworfen, I bei niedriger Temperatur einer viscositätsbrechenden Behandlung unterzogen, die dampfförmigen Produkte hieraus zusammen mit den Produkten der Gasreversion und dem Schweröl fraktioniert und die flüssigen Anteile aus der Fraktionierzone mit frischem Schweröl wieder mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen behandelt. |
| F.P. 852 271
D.R.P. 715 086 | | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der thermischen Behandlung von Kohlenwasserstoffen in getrennten Gefäßen wird mindestens in einem Gefäß gespalten, die Produkte werden einer weiteren thermischen Behandlung (Spaltung, Polymerisation, Alkylierung, Aromatisierung, raffinerende Druckhydrierung usw.) unterworfen, wobei die Übergangszeit zwischen der ersten und zweiten Behandlung möglichst kurz gewählt wird, zweckmäßig kürzer als eine Sekunde. |

Katalytische Verfahren, Katalysatoren.

Als allgemeine Arbeitsweisen für katalytische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen werden vorgeschlagen: das Überleiten von Dämpfen mit feinverteilten hochsiedenden Anteilen über adsorbierend wirkende Katalysatoren (A.P. 2209973, S. 0), ein Gegeneinanderführen von Kohlenwasserstoffgasen und Suspension von Katalysator in einem Gas (F.P. 854744, S. 0), die Verengerung des freien Reaktionsraumes mit fortschreitender Reaktion (F.P. 858589, S. 0), der Wärmeaustausch der heißen Reaktionsprodukte mit der Reaktionszone und der Wiederbelebungszone der Katalysatoren (A.P. 2223162, S. 0) und die Ergänzung von unwirksam gewordenem Katalysator durch entsprechende Mengen frischen Katalysators (E.P. 524613, S. 0). Katalysatoren, deren ursprünglich hohe Wirksamkeit im Laufe der Verwendung zurückgegangen ist, können mit Vorteil für solche Reaktionen verwendet werden, bei denen eine zu hohe katalytische Wirksamkeit stören würde (E.P. 524380, S. 0). Geformte Katalysatoren, denen vor dem Formen eine geringe Menge eines festen Kohlenwasserstoffs zugesetzt wurde, erhalten durch dessen Verdampfung poröse Struktur (Can.P. 389347, S. 0). Metalle lassen sich auf Trägern feinverteilt erhalten, indem man den Träger mit einer Lösung des Metallnitrats tränkt, das Metallcarbonat niederschlägt, trocknet, das Carbonat durch Erhitzen in das Oxyd umwandelt und dieses zum Metall reduziert (F.P. 859198, S. 0). Die bei der Spaltung, Reformierung und anderen Reaktionen viel verwendeten Aluminiumsilicate können in verschiedener Weise alkalifrei erhalten werden, indem man entweder die Hydrate von Tonerde und Kieselsäure alkalifrei fällt und dann mischt (E.P. 522400, S. 0) oder erst nach dem Mischen von Alkali befreit (E.P. 522410, S. 0) oder gemeinsam fällt und dann von Alkali befreit (E.P. 522411, S. 0); die hydratisierte Kieselsäure (Gel oder Gel + Sol) wird vorteilhaft in 2-20fachem Überschuß der Tonerde zugemischt (F.P. 852416, S. 0). Ein silicatischer Katalysator wird auch durch Ersatz von Alkali in Zeolithen durch ein flüchtiges Kation erhalten (E.P. 519808, S. 0).

		Seite	
A.P.	2 209 973	0	Houdry Process Corporation, Dover, Del. Kohlenwasserstoffdämpfe werden zusammen mit den feinverteilten unverdampften höchst siedenden Anteilen durch mehrere parallel geschaltete Rohre mit adsorbierend wirkendem Katalysator geleitet und nach Abtrennung der unverdampften Produkte die Dämpfe zurückgeführt.
F.P.	854 744	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Einem Strom von Kohlenwasserstoffgasen wird eine Suspension von feinverteiltem Katalysator in einem Gas entgegengeführt, zweckmäßig einem solchen Gas, das aus den Reduktionsprodukten erhalten ist, wobei die Katalysatorsuspension so hoch erhitzt wird, daß die Reaktionszone die für die Umsetzung erforderliche Temperatur erreicht; zweckmäßig wird das Kohlenwasserstoffgas abwärts, die Katalysatorsuspension aufwärts geführt.
E.P.	525 443	0	
F.P.	858 580	0	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der thermischen Behandlung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere in der Dampf- oder Gasphase und in Gegenwart von Katalysatoren, wird mit fortschreitender Reaktion der freie Reaktionsraum verringert.
A.P.	2 223 162	0	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen werden die heißen Reaktionsprodukte zuerst entlang der Außenseite der Reaktionszone geführt, dann entlang der Außenseite einer Zone, in der wiederbelebter Katalysator auf Reaktionstemperatur abgekühlt wird, und sodann entlang der Außenseite einer Zone, in der der Katalysator mittels eines Gasstromes exotherm wiederbelebt wird.
E.P.	524 013	0	Ceclio Louis Oren, Yonkers, N.Y., V.St.A. Kohlenwasserstoffe werden in Dampfphase über einen fest angeordneten Katalysator geleitet, der allmählich an Wirksamkeit verliert, und dann mit weiteren, dem Wirksamkeitsverlust des ersten Katalysators entsprechenden Katalysatormengen in Berührung gebracht; das Verfahren wird insbesondere bei der Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe angewandt.
E.P.	524 380	0	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Für die katalytische Umwandlung (Spaltung, Druckhydrierung) von Kohlenwasserstoffen mit mehr als 15 g H/100 g C wird ein ursprünglich hochaktiver Katalysator verwendet, dessen Wirksamkeit z. B. um etwa 25% durch Verwendung beim Spalten oder Druckhydrieren wasserstoffarmer Ausgangstoffe herabgesetzt ist.
A.P.	2 224 003	0	
D.R.P.	711 348	0	
F.P.	852 269	0	

L und Ernest A. Ocon, New York, N.Y.

57 - nach memo. Hark

- | | | Seite | |
|------------------------------|--|-------|--|
| Can.P. | 389 347 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Ein für die Umwandlung höher siedender in niedriger siedende Kohlenwasserstoffe geeigneter Katalysator wird erhalten, wenn der katalytisch wirksame Stoff mit einer kleinen Menge eines festen Kohlenwasserstoffes verformt und das Gemisch so hoch erhitzt wird, daß der Kohlenwasserstoff ohne Rückstände verdampft. |
| F.P. | 859 198 | ■ | N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Holland. Ein für Spaltung oder Synthese wirksamer Katalysator mit auf einem Träger feinverteiltem Metall wird hergestellt, indem man das Metall in Salpetersäure löst, in der Nitratlösung einen kiesel-säurehaltigen inerten Träger verrührt, auf diesem das Carbonat des Metalls durch Zugabe eines löslichen Carbonats niederschlägt, filtriert, das Feststoffgemisch trocknet, zwecks Umwandlung des Carbonats in Oxyd erhitzt und die Salpetersäure aus dem Filtrat wiedergewinnt. |
| E.P.
F.P. | 522 409
847 515 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Für Spaltung, Reformierung usw. geeignete Katalysatoren werden erhalten durch Mischen von alkalifreiem gefälltem Tonerdehydrat in feuchtem Zustand mit ebenfalls alkalifreiem, für sich gefälltem Kieselsäurehydrat, Trocknen z. B. bis 150°, und Glühen z. B. oberhalb 427° C. |
| E.P.
F.P. | 522 410
847 515 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Ein für Spaltung, Reformierung usw. geeigneter Katalysator wird erhalten durch Mischen von getrennt gefälltem Tonerde- und Kieselsäurehydrat in feuchtem Zustand und Reinigen des Gemischs bis zu vollständiger Freiheit von gebundenen und adsorbierten Alkalitionen, gegebenenfalls anschließend Trocknen und Glühen. |
| E.P.
F.P. | 522 411
847 515 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Ein für Spaltung, Reformierung usw. geeigneter Katalysator wird erhalten durch gemeinsames Fällen von Tonerde- und Kieselsäurehydrat und Reinigen des Gemischs bis zu vollständiger Freiheit von gebundenen und adsorbierten Alkalitionen, gegebenenfalls anschließend Trocknen und Glühen. |
| F.P.
E.P.
H.P.
H.P. | 852 410
529 070
378 570
378 921 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Ein für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen geeigneter Katalysator wird erhalten durch Mischung von Tonerde mit hydratisierter Kieselsäure (Kieselsäuregel oder Gemisch von Kieselsäurehydrogel und -gel) im Verhältnis 1:2 bis 20 (vorzugsweise 1:10 bis 15) und Trocknen des Gemischs. |
| E.P. | 519 808 | ■ | Houdry Process Corporation, Wilmington, Del., V.St.A. Für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen geeignete Katalysatoren werden erhalten, indem man aus Lösungen, die ein Alkalikation und eine solche Menge eines Anions eines nichtamphoteren Elements enthält, daß praktisch das gesamte Alkalikation durch Basenaustausch ersetzbar wird, einen Zeolithkörper bildet, dann durch dessen Behandlung mit einer Lösung, die keine Kernsubstanz durch Säurewirkung auflöst, das Alkali bis auf 1% oder weniger durch ein instabiles flüchtiges Kation, z. B. Ammoniumion, ersetzt. |

Wiederbelebung von Katalysatoren der Spaltung und spaltenden Hydrierung.

Die Wiederbelebung von Katalysatoren erfolgt gewöhnlich durch Abbrennen der durch Spaltvorgänge gebildeten kohligen Abscheidungen, gegebenenfalls unter Nachbehandlung mit inerten oder reduzierenden Gasen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Reaktion und Wiederbelebung abwechselnd in den gleichen Kammern durchzuführen (A.P. 2210257, S. 100); dabei kann das Wiederbelebungsmittel mittels eines Turbokompressors zugeführt werden (F.P. 851576, S. 100). Der Wechsel zwischen Reaktion und Wiederbelebung wird bei einem bestimmten Grad der Kohleabscheidung vorgenommen (E.P. 510489, S. 100). Auch bei Anwendung von Katalysatoren, die mit dem Reaktionsgut durch den Reaktionsraum wandern, kann die Wiederbelebung noch im letzten Teil des Reaktionsgefäßes stattfinden (F.P. 858557, S. 100). — Ein wichtiges Problem ist die Temperaturregelung während der Wiederbelebung. Die Abscheidung und Verbrennung erfolgt gleichmäßig und für den Katalysator schonend, wenn man gleichmäßige und nicht zu hohe Temperatur einhält (A.P. 2185930, S. 100). Man leitet z. B. an einem Ende des Gefäßes die Verbrennung ein und führt vom anderen Ende her sauerstoffhaltiges Gas zu (F.P. 851199, S. 100) oder wechselt rasch die Strömungsrichtung der Verbrennungsluft (A.P. 2269040, S. 100). Das Überschreiten einer bestimmten Temperatur läßt sich auch durch Anwendung verdünnter sauerstoffhaltiger Gase verhindern (F.P. 852415, S. 100; F.P. 854439, S. 100; A.P. 2211211, S. 100). Die Sauerstoffkonzentration kann durch Rückkompression des den Ofen verlassenden Gases geregelt werden (A.P. 2199837, S. 100; A.P. 2199838, S. 100). Nachdem zwischen der Reaktion und der Wiederbelebung die restlichen Kohlenwasserstoffe durch Spülen mit inertem Gas ausgetrieben sind, wird zweckmäßig die Sauerstoffkonzentration erst allmählich auf die für vollständige Verbrennung erforderliche Höhe gebracht (A.P. 2225462, S. 100). Als Wiederbelebungsmittel wird unter anderem sauerstoffhaltiges Rauchgas (A.P. 2215868, S. 100) oder ein Gemisch von sauerstoffhaltigem Gas und Wasserdampf (A.P. 2198195, S. 100) benutzt. Interessant ist der Vorschlag, dem Katalysator einen während der Kohlenwasserstoffumwandlung inaktiv gehaltenen Stoff beizumischen, der in Metallform die Verbrennung der Abscheidungen fördert (Can.P. 386052, S. 100). — Vgl. im übrigen auch die Verfahren zur „Wiederbelebung von Adsorptionsmitteln“ (S. 100).

		Selto	
A.P.	2 210 257	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstoffe werden nach Erhitzung in Stufen durch Katalysatoren geleitet, die in mehreren Reaktionskammern abwechselnd für die Reaktion verwendet und wiederbelebt werden.
Aust.P. F.P.	111 482 863 398	■	Houdry Process Corporation, V.St.A. Um Hydrierkatalysatoren wiederzubeleben oder zu aktivieren, unterwirft man sie zuerst bei höherer, dann bei niedrigerer Temperatur ein- oder mehrmals einem Wechsel von Oxydation und Reduktion.
Can.P. F.P.	391 686 842 757	■	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y., V.St.A. Bei abwechselnder Reaktion und Wiederbelebung des Katalysators wird das Reaktionsgut und das Wiederbelebungsmittel durch den zwischen wärmeübertragenden Flächen angeordneten Katalysator geleitet.
Can.P. F.P.	391 687 842 757	■	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y., V.St.A. Kohlenwasserstoffe werden in Wechsel mit einem die Verbrennung der Abscheidungen bewirkenden Gas in mehreren Strömen durch einen zwischen wärmeaus-tauschenden Flächen angeordneten Katalysator geleitet, wobei die Temperatur durch Regelung des Durchflusses des Wärmeträgers auf der optimalen Höhe gehalten wird.
Can.P. F.P.	391 688 842 757	■	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y., V.St.A. In einem Apparat mit zwei Reaktionskammern, die von Wärmeaustauschrohren mit Längsrippen durchzogen sind, wird in der einen Kammer die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und gleichzeitig in der anderen die Wiederbelebung des Katalysators durchgeführt.
F.P.	851 576	■	Compagnie Française des Procédés Houdry, Frankreich, S ^e ne. Vorrichtung zur Behandlung von Kohlenwasserstoffen u. dgl. mit einem von Zeit zu Zeit an Ort und Stelle wiederzubelebenden Katalysator, insbesondere zur Umwandlung schwerer Kohlenwasserstoffe in Benzine, mit einem Turbokompressor (mit Anlaßmotor) für die Zuführung und Verdrängung des Wiederbelebungsmittels (z. B. Luft) und mindestens zwei im Wechsel von Reaktion und Wiederbelebung betriebenen Kammern.

- | | | Seite | |
|------------------------------|--|-------|---|
| E.P. | 516 439 | ■ | Houdry Process Corporation, Wilmington, Del., V.St.A. Bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen mit regenerierbaren Katalysatoren wird der Wechsel von Reaktion und Regeneration so eingeteilt, daß die Abscheidungen auf dem Katalysator 15 g je Liter Katalysator nicht überschreiten, und alle Teile des Katalysators werden höchstens 1 Zoll weit entfernt von einem Heizelement gehalten. |
| F.P.
H.P. | 857 007
370 551 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Das Spaltgut wird durch mehrere im Reaktionsgefäß in Abstand voneinander angeordnete Katalysatorschichten nacheinander durchgeleitet, gegebenenfalls zusammen mit Gasen, nach Unwirksamwerden des Katalysators wird die Kohlenwasserstoffzuführung abgestellt und oxydierendes Gas (z. B. mit Wasserdampf oder Verbrennungsgasen verdünnte Luft) in gleicher Richtung durch den Katalysator geführt; gegebenenfalls wird aus späteren Schichten Spaltprodukt in eine frühere Schicht zurückgeführt. |
| A.P. | 2 185 930 | ■ | Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Benzin in Teilströmen wird durch Einhaltung gleichmäßiger Temperatur in hierfür besonders dimensionierten Katalysatorrohren eine gleichmäßige Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator bewirkt und bei der in situ erfolgenden Wiederbelebung des Katalysators durch Verbrennung eine Überschreitung der ohne Schädigung zulässigen Temperaturgrenze durch wärmeabführende Mittel verhindert. (Vgl. A.P. 2 185 929 in Abt. ■) |
| F.P.
D.R.P.
E.P. | 858 557
715 066
518 944 | ■ | L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Katalytische Gasreaktionen, insbesondere Ölsaltungen, werden in einem länglichen Gefäß ausgeführt, durch das der Katalysator in körniger oder stückiger Form geführt wird, wobei im ersten Teil die Reaktion, im zweiten Teil die Wiederbelebung des Katalysators erfolgt. H Absetzung
"Chemische Ver-
fahrenstechnik" |
| A.P. | 2 227 418 | ■ | Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Teilchen von verbrauchtem Filterton, Spaltkatalysatoren u. dgl. werden durch Verbrennen der Abscheidungen in einer längeren Erhitzungszone mit etwa der theoretisch erforderlichen Menge Luft im Gegenstrom wiederbelebt, wobei mittels einer Wärmeaustauschflüssigkeit die Einhaltung einer zur Verbrennung genügenden, aber nicht zu hohen Temperatur gewährleistet wird. H wie oben |
| A.P. | 2 185 931 | ■ | Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Vorrichtung für die katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Benzin in Abwechselung mit der Wiederbelebung des Katalysators mit Rohren, an denen Rippen zur Umleitung des Reaktionsgutes bzw. des Wiederbelebungs-gases angeordnet sind, und Hilfsmitteln für die Durchleitung eines temperaturregelnden Mittels. (Vgl. A.P. 2 185 928 in Abt. ■) |
| F.P.
D.R.P.
E.P. | 851 190
715 198
512 404 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Abscheidungen kohlenstoffhaltiger Produkte an Spaltkatalysatoren u. dgl. werden — zweckmäßig ohne vorherige Abkühlung — am einen Ende angezündet und am anderen Ende sauerstoffhaltiges Gas eingeführt, wobei die Verbrennung entsprechend der Strömungsrichtung des Gases fortschreitet. H wie oben |
| A.P. | 2 209 040 | ■ | Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Bei der Wiederbelebung von Tonkatalysatoren, die durch Kohlenstoffablagerungen verunreinigt sind, wird Luft mit rasch wechselnder Strömungsrichtung durchgeleitet, um 1 bis 10% der Ablagerungen zu verbrennen, und ein Wärmeträger in indirektem Wärmeaustausch im Umlauf gehalten, wobei die Umlaufgeschwindigkeit und Temperatur des Wärmeträgers so eingestellt wird, daß die Temperatur an keiner Stelle des Katalysators wesentlich über 1000° F (540° C) ansteigt. (Vgl. A.P. 2 185 929 in Abt. ■) |
| F.P.
A.P.
E.P.
H.P. | 852 415
2 215 304
523 518
372 120 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Durch Kohlenstoffabscheidung verunreinigte, überwiegend aus Kieselsäure bestehende synthetische Gelkatalysatoren werden wiederbelebt durch Verbrennung der Abscheidungen mit einem auf Glüh-temperatur erhitzten, trockenem, sauerstoffhaltigen Gas, das mit einem nicht brennbaren oder inerten Gas derart verdünnt ist, daß eine bestimmte Temperatur bei der Wiederbelebung nicht überschritten wird. H wie oben |
| F.P. | 854 439 | ■ | N. V. Internationale Hydrogeneeringsoetruilen Maatschappij (International Hydrogenation Patents Company), Holland. Die Wiederbelebung von Katalysatoren aus Reaktionen kohlenstoffhaltiger Stoffe wird mit sauerstoffarmen Gasen unter Zuführung kalter oder wenig erhitzter inerten Gase an einem oder mehreren Punkten der Wiederbelebungszone durchgeführt, gegebenenfalls anschließend mit Gasen von höherem Sauerstoffgehalt fortgesetzt. L. |
| A.P. | 2 211 211 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Bei der Wiederbelebung von Katalysatoren mit abgeschiedenem Kohlenstoff mittels heißer Inertgase unter Zusatz von Sauerstoff wird Überhitzung am Ende des Prozesses vermieden, indem ein Teil des Gases abgeblasen und durch Inertgas ersetzt wird. L. |

- A.P.** 2 199 837 **Beito** ■ **Standard Oil Development Company, Linden, N.J.** Durch eine mit Kohlenstoffabscheidungen verunreinigte Kontaktmasse wird ein Strom eines sauerstoffhaltigen Gases geleitet, wobei durch Kompression der den Ofen verlassenden Gase die Sauerstoffkonzentration im Ofen so geregelt wird, daß vollständige Verbrennung der Abscheidungen, aber keine zu weitgehende Temperaturerhöhung erfolgt.
- A.P.** 2 199 839 ■ **Standard Oil Development Company, Linden, N.J.** Über einem festen Katalysator mit Kohlenstoffabscheidungen, deren Entzündungstemperatur über 800° F (425° C) liegt, wird bei einer Temperatur unter 500° F (425° C) ein Gas mit einem Sauerstoffgehalt unter 10% geleitet und die Verbrennung durch Rückkompression des Gases eingeleitet und geregelt.
- A.P.** 2 223 402 **Shell Development Company, San Francisco, Cal.** Katalysatoren, die durch kohlige Abscheidungen Aktivität eingebüßt haben, werden zunächst durch Spülen mit inertem Gas aus einem früheren Wiederbelevungsverfahren von Kohlenwasserstoffen befreit, dann wird bei Aufrechterhaltung eines Druckes von mindestens 2 at ein Teil des Kreislaufgases allmählich durch Sauerstoff ersetzt, wobei die Temperatur durch Einstellung der Sauerstoffkonzentration geregelt wird.
- A.P.** 2 226 543 ■ **The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio.** Bei der Wiederbelevung von Katalysatoren, die für organische Reaktionen z. B. mit Kohlenwasserstoffen gebraucht wurden, wird unter Einhaltung der Reaktionstemperatur oder einer etwas niedrigeren Temperatur zunächst Vakuum, dann ein inertes Gas, insbesondere Stickstoff, angewandt, sodann ein Gemisch von inertem Gas und Luft, Luft allein, bis praktisch keine Kohlensäure gebildet wird, wieder Vakuum, schließlich rein reduzierendes Gas, insbesondere Wasserstoff.
- A.P.** 2 215 868 ■ **Pan American Refining Corporation, New York, N.Y.** Ein fester saurer Katalysator (z. B. Phosphorsäure auf Träger) mit koksartigen Abscheidungen wird mit geeigneten Mengen Sauerstoff enthaltendem heißem Rauchgas wiederbelebt, das sodann mit Wasser gewaschen, zwecks Entfernung korrodierender Stoffe durch ein Faserfilter (z. B. Baumwollfilter) geleitet, komprimiert, erhitzt und nach Ergänzung des Sauerstoffgehaltes zurückgeführt wird.
- A.P.** 2 199 105 ■ **Shell Development Company, San Francisco, Cal.** Verbrauchter aktivierter Tonerkatalysator wird von Kohlenwasserstoff-, Teer- und ähnlichen Abscheidungen befreit durch höchstens 11stündige Behandlung mit sauerstoffhaltigem Gas in Gegenwart von Wasserdampf bei 500 bis 800° C.
- Can.P.** 336 053 **Hendry Process Corporation, Dover, Del., and Philadelphia, Pa., V.St.A.** Die im Wechsel mit der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen durchgeführte Wiederbelevung des mit brennbaren Abscheidungen beladenen Katalysators mit sauerstoffhaltigen Mitteln wird durch einen diesem beigegebenen metallhaltigen Stoff gefördert, der während der Wiederbelevung aktiv, während der Umsetzung in inaktiver Form gehalten wird, letzteres z. B. durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und dergleichen.

304

Apparatur.

Vgl. hierzu die Vorbemerkung S. 110.

Für die Anordnung der Katalysatoren wird die Anwendung einer ungeraden Anzahl von Katalysatorschichten in Serien- oder Parallelschaltung (F.P. 854957, S. 110), die Unterbringung körniger Katalysatoren zwischen wärmespeichernden Formsteinen (D.Anm. R 104998, S. 110) und das Bedecken der körnigen Massen mit einem belasteten Siebdeckel (A.P. 2212043, S. 110) vorgeschlagen. Die Spaltung mit feinverteilten Katalysatoren kann in Rohrbündelöfen erfolgen (F.P. 859547, S. 110). — Zum Entfernen von Ansätzen in Spaltrohren werden in Längsrichtung arbeitende Bohr- und Schabwerkzeuge benutzt (F.P. 855970, S. 110). — Die Durchwirbelung feinverteilter Katalysatoren erfolgt vorteilhaft mit Schaufelrädern, die auf einer gemeinsamen Welle sitzen (F.P. 834703, S. 110). — Einige Vorschläge beziehen sich auf die Anordnung und Einrichtung der Entspannungsventile: diese sollen gegen einen geneigten Boden gerichtet werden (D.R.P. 687355, S. 110), für jede Heizschlange besonders angeordnet sein (D.R.P. 690045, S. 110), mit einer Abschreckeinrichtung (A.P. 2209296, S. 110) oder einer messerartigen Schabereinrichtung am Ventilkegel (D.R.P. 688855, S. 110) versehen sein. — Für die Dichtemessung und Strömungsregelung werden Staudüsen u. dgl. verwendet (A.P. 2217636, S. 110). — Als Werkstoff für die Herstellung der Apparatur werden vorzugsweise Chromlegierungen verwendet (A.P. 2218495, S. 110), die durch Vorbehandlung mit Wasserdampf einen Schutzüberzug erhalten können (A.P. 2215950, S. 110). Nach einem anderen Vorschlag wird die Apparatur mit Doppelblech aus nichtrostendem und gewöhnlichem Stahl ausgekleidet (A.P. 2209290, S. 110).

		Seite	
A.P.	2 107 790	110	Phillips Petroleum Company, Delaware. Vorrichtung für katalytische Behandlung von Kohlenwasserstoffen in Dampfphase mit drei Abteilungen: eine im Heizraum mit Brenner und zwei Räumen mit Katalyserrohren und Sammelleitungen.
F.P.	854 957	110	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Reaktionskammer, insbesondere für die Behandlung von Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem Mantelofen und einer ungeraden Anzahl darin übereinander angeordneter Katalysatorschichten, die vom Reaktionsgut in Serien- oder Parallelschaltung durchströmt werden können, wobei abwechselnde Schichten mit dem Ein- und Auslaßende der Kammer in Verbindung stehen.
D.Anm. R	104 998	110	Ruhrchemie AG., Oberhausen-Heilten. Die katalytische Spaltung, Aromatisierung oder Dehydrierung wird in einer mit wärmespeichernden geformten Steinen ausgesetzten Reaktionskammer durchgeführt, wobei in den Hohlräumen zwischen den Steinen löslige Katalysatoren angeordnet sind.
It.P.	381 873		
Can.P.	391 685	110	Bocoy-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y., V.St.A. Ein abwechselnd für Reaktion und Wiederbelebungs benutzter Katalysatorapparat wird von mit Längsrippen versehenen Rohren durchzogen, die von einem Wärmeträger durchflossen werden und zwischen denen der Katalysator angeordnet ist.
F.P.	842 757		
A.P.	2 212 043	110	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Körnige Füllstoffe, z. B. Katalysatoren, durch die ein Strom umzuwandelnder Stoffe, z. B. Kohlenwasserstoffe, von unten nach oben hindurchgeht, werden mit einer lösen Siebplatte bedeckt, die das Mitreißen von Füllstoffen unterbindet und durch ein mit einer zentralen Durchlatzung versehenes Gewicht auf der Oberfläche des Füllstoffbettes festgehalten wird.
F.P.	859 547	110	The M. W. Kellogg Company, V.St.A. Die Spaltung wird in einem System paralleler Röhren durchgeführt, durch die der feinverteilte Katalysator gegebenenfalls in einer Flüssigkeit oder einem Gas dispergiert, im Gleichstrom zu den Öldämpfen geleitet wird.
It.P.	379 835		
It.P.	389 711		
A.P.	2 187 708	110	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Teerabscheider im Anschluß an einen Behälter für Spaltprodukte mit Schwimmer, der in Verbindung mit dem Ansaßventil des Abscheiders den Flüssigkeitsstand regelt, und Kühleinrichtung, die den Teer kühlt, ohne daß ein wesentlicher Teil der Dämpfe kondensiert wird; durch beide Maßnahmen wird der Polymerisation der Teeranteile entgegengewirkt.

304

		Seite	
F.P.	858 870	■	Jesques Vidal-Baffe, Frankreich, Beuches-in-Ehene. Ansätze in Eöhren von Spaltlöfen und dergleichen werden mittels in der Längsrichtung arbeitender Bohr- und Schabwerkzeuge, z. B. solcher, die mit Druckluft, Dampf oder Druckwasser betrieben werden, entfernt.
F.P. E.P.	854 703 828 919	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Vorrichtung, insbesondere für die Spaltung von Kohlenwasserstoffen mit feinverteilten Katalysatoren oder deren Wiederbelebung, bestehend aus einem liegenden Gefäß mit durchlaufender Welle, an der in Abständen voneinander mehrere Räder mit zahlreichen kleinen Schaufeln befestigt sind, die eine Durchwirbelung des feinverteilten Katalysators in abwechselnden Richtungen bewirken.
D.R.P.	687 355	■	Firma Carl Still, Recklinghausen. Beim Spalten in flüssiger Phase unter Druck ist das Entspannungsventil gegen einen geneigten Boden gerichtet, über den Flüssigkeit in die anschließende Destillier- und Sammelvorrichtung fließt.
D.R.P.	690 045	■	Firma Carl Still, Recklinghausen. Druckspalt- und Destilliervorrichtung mit zwei Rohrschlängenerhitzern, die über je ein Entspannungsventil in besonderem Behälter mit dem den Unterteil der Kolonne bildenden Rückstandsbehälter verbunden sind.
A.P.	2 209 296	■	Gasoline Products Company, Inc., Jersey City, N.J. Ventil zur Entspannung heißer Spaltprodukte, denen unmittelbar auf der Entspannungsseite des Ventilkegels Kühlele zum Abschrecken unter Spalttemperatur angesetzt werden, wobei auch schwere Rückstandsöle als Kühlele verwendet werden können.
D.R.P.	688 856	■	Firma Carl Still, Recklinghausen. Entspannungsventil für Druckwärmespaltung und -destillation mit messerartiger Schabereinrichtung am Ventilkegel.
A.P. E.P.	2 217 636 518 014	■	The British American Oil Company, Ltd., Toronto, Ontario, Canada. Beim Erhitzen von Kohlenwasserstoffölen vor der Spaltung werden im Strömungsweg auf Druckdifferenz ansprechende Elemente, z. B. Standlösen, angeordnet, die die Dichte des strömenden Mediums in situ messen und Strömungs-, Druck- und Heizregler betätigen können.
F.P.	855 505	■	Mannesmannröhren-Werke, Deutschland. Spalt- und Destillationsvorrichtung unter Verwendung von Hohlkahlrohren, die durch Walzen ohne Schweißen hergestellt sind.
A.P.	2 218 495	■	Air Reduction Company, Inc., New York, N.Y. Schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe werden unter reichlicher Bildung von an ungesättigten Kohlenwasserstoffen reichen Gasen zusammen mit einer zum Schutz der Rohre gegen Schwefelangriff genügenden Menge Wasserdampf bei 1100 bis 1900° F (590 bis 1040° C) durch Rohre aus einer chromhaltigen Legierung geleitet.
A.P.	2 215 050	■	E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe werden oberhalb 800° C in Berührung mit einer hoch warmfesten Chromlegierung auf Olefine gespalten, nachdem die Legierung durch Behandlung mit Wasserdampf, z. B. bei einer Temperatur zwischen 700 und 1000° C, mit einem schützend wirkenden Überzug versehen wurde.
A.P.	2 209 290	■	Standard Oil Company (Indiana), Chicago, Ill. Spaltkessel, Fraktioniertürme und dergleichen werden mit nichtkorrodierenden Überzügen, z. B. nichtrostendem Stahlblech, ausgekleidet, indem man diese zuerst kalt oder warm auf gewöhnliches Stahlblech aufwalzt und dieses dann mit der Kesselwand verschweißt, wobei auch die Schweißnähte mit derartigen Doppelblech überkleidet werden.

305

Heizverfahren.

Zahlreiche Patente befassen sich mit der Anordnung von Heizrohren in Röhrenerhitzern und der Führung der Heizgase im Heizraum, vgl. A.P. 2194500 (S. 0), E.P. 518537 (S. 0), A.P. 2211708 (S. 0), A.P. 2211903 (S. 0), A.P. 2212002 (S. 0), A.P. 2212030 (S. 0), A.P. 2216694 (S. 0). Eine vielfach in Verbindung mit Röhrenerhitzern angewandte Maßnahme ist die Erhitzung in gesonderten Kammern, die teils durch Strahlung, teils durch Konvektion beheizt werden, vgl. A.P. 2192238 (S. 0), A.P. 2212565 (S. 0), A.P. 2190835 (S. 0), A.P. 2206378 (S. 0), A.P. 2209341 (S. 0), A.P. 2219860 (S. 0), A.P. 2224827 (S. 0), A.P. 2224017 (S. 0). Für Heizverfahren mit Wärmeaustausch liegen Vorschläge vor in A.P. 2217703 (S. 0), A.P. 2224014 (S. 0) und F.P. 802060 (S. 0). An Einzelmaßnahmen sind zu erwähnen: turbulente Durchmischung von Verbrennungsgasen (A.P. 2220387, S. 0), Wärmeerzeugung durch teilweise Verbrennung des Reaktionsgutes (A.P. 2222489, S. 0), Wechsel der Heizgeschwindigkeit (A.P. 220387/3, S. 0), Erhitzung im Wärmespeicher mit auswechselbaren Füllmassen (D.R.P. 695541, S. 0), A.P. 2185560, S. 0), Wechselbetrieb mehrerer Reaktionsräume mit Druckregelung (D.Ann. P 79875, S. 0) usw.

A.P.	Seite	
A.P. 2 194 600	0	Shellair Refining Company, New York, N.Y. In einem Heizraum von rechteckigem Querschnitt sind senkrechte Heizrohre für Öl in Reihen der Wand entlang angeordnet, die Beheizung erfolgt durch Heizgase, die aus einem dachförmigen Raum am Boden des Heizraumes austreten; Anwendung z. B. bei Spaltung, Reformierung usw.
E.P. 518 537	0	Gasoline Products Company, Inc., Jersey City, N.J., U.S.A. Ofen zum Erhitzen von Kohlenwasserstoffen mit kastenartigen, an einem Ende (A) miteinander in Verbindung stehenden Verbrennungskammern, an deren Wänden von Kohlenwasserstoffen durchströmte Rohre angeordnet sind, wobei die Heizgase gegenüber A eintreten, abwärts geführt werden und die Verbrennungsprodukte oberhalb A abgezogen werden.
A.P. 2 211 708	0	Standard Oil Company (Indiana), Chicago, Ill. Für die Aufheizung von Ölen vor der Spaltung werden mehrere hintereinandergeschaltete Rohrsätze aus senkrechten Doppelreihen waagerechter Rohre verwendet, die von beiden Seiten gleichmäßig von den Heizgasen bestrichen werden; zur Beschleunigung des Aufheizens werden einzelne Rohre innerhalb eines Rohrsatzes parallel geschaltet.
A.P. 2 211 903	0	Laurence J. McCarthy, Lakewood, Ohio. Senkrechte Erhitzungsrohre für Flüssigkeiten sind in einer Kammer in mehreren von der Mitte radial ausgehenden Rohrsätzen angeordnet, wobei die Rohre des einen Satzes denen des anderen nachgeschaltet sind und eine Erhitzung der einzelnen Rohrsätze von beiden Seiten auf verschiedenen hohen Temperaturen vorgesehen ist.
A.P. 2 212 002	0	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Ein Heizraum mit gewölbter Decke ist durch eine doppelte, oben geschlossene Zwischenwand unterteilt, in der dadurch gebildeten einen Abteilung des Heizraums (Verbrennungskammer) sind der Zwischenwand entlang, in der anderen Abteilung außerdem über den ganzen Querschnitt Heizrohre für die Flüssigkeit angeordnet, die teils direkt von den Heizgasen, teils durch die strahlende Wärme von der Ofenwand bzw. Zwischenwand beheizt werden.
A.P. 2 212 030	0	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. In einem Verbrennungsraum A sind in der Mitte waagerechte Heizrohre übereinander angeordnet, die dadurch A in zwei getrennte beheizte Abteilungen zerlegen, am einen Ende von A ist eine schmale mit Heizrohren durchsogene Kammer angeschlossen; in einer anderen Ausführungsform sind in A die Heizrohre an der Wand verlegt und eine besondere Zwischenwand in der Mitte von A errichtet.
A.P. 2 316 694	0	Gasoline Products Company, Inc., Newark, N.J. Heizrohre, in denen Kohlenwasserstoffe auf Umwandlungstemperatur erhitzt werden, sind am Verbrennungsrohr angeordnet, die strahlende Wärme an die Heizrohre abgeben und in denen die Gas mit langer Flamme verbrannt wird.

105

XB

A

A.P.	2 192 238	Seite	Cecile L. Ochs, Yonkers, N.Y. Ein Röhrenofen zum Erhitzen von Kohlenwasserstoffen besteht aus einer Kammer mit Strahlungsheizung in Form eines Schachtes mit Röhren an den Seitenwänden, Öffnungen zum Ein- und Austritt der Gase am unteren und oberen Ende und zentral von unten eingeführter Flamme und benachbarten Kammern, die im wesentlichen durch die Verbrennungsgase der ersten Kammer erhitzt werden und an deren Dach und Seitenwänden Erhitzungsrohre angeordnet sind.
A.P.	2 212 565	■	Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Mineralöl mit über 40% über 420° F (315° C) siedenden Anteilen wird in Erhitzerrohren zuerst in flüssiger Phase durch Wärmeleitung, dann unter Verdampfung und Spaltung durch Wärmestrahlung erhitzt, wobei in der Verdampfungszone Überhitzung durch kreisförmige Abschirmungsplatten an den einzelnen Röhren verhindert wird.
A.P.	2 190 635	■	Gaselise Products Company, Inc., Newark, N.J. Kohlenwasserstoffe werden in Teilströmen zuerst durch eine durch Konvektion beheizte Zone, dann durch getrennt direkt (überwiegend durch Strahlung) beheizte Zonen geleitet, deren Abgase der Konvektionsheizzone zugeführt werden, sodann vereinigt durch eine für sich beheizte Zone, worauf sie der Reformierung oder Spaltung unterworfen werden.
A.P.	2 203 378	■	Lee Wilson Engineering Company, Cleveland, Ohio. In einer Spaltanlage mit Strahlungheizkammer (I) und Konvektionsheizkammer (II) sind in I mehrere übereinanderliegende Sätze von Wärmeabföhrungsrohren angeordnet, zwischen diesen senkrechte Wärmestrahlungsrohre mit Brennern am einen Ende und Öffnungen zur Abführung der Verbrennungsprodukte nach II am anderen Ende.
A.P.	2 209 841	■	Gaselise Products Company, Inc., Newark, N.J. Strömende Kohlenwasserstoffe werden in einer Vorrichtung erhitzt, in der ein Paar von Verbrennungsräumen mit einem Paar von Konvektionsräumen derart verbunden ist, daß jeweils zwischen zwei Verbrennungsräumen ein Konvektionsraum angeordnet ist, dem die Verbrennungsprodukte von beiden Verbrennungsräumen zugeführt werden, so daß die Kohlenwasserstoffe in den Verbrennungsräumen hauptsächlich durch die strahlende Wärme der Verbrennungsprodukte erhitzt werden, in den Konvektionsräumen hauptsächlich durch Konvektionswärme.
A.P.	2 219 860	■	Pan American Refining Corporation, New York, N.Y. Bei einem Röhrenerhitzer mit Strahlungs- und Konvektionsheizkammer, die durch eine Trennwand geschieden sind, sind zu dieser Trennwand parallele Brenner an entgegengesetzten Seiten angeordnet, zwischen diesen eine bis etwa zur halben Höhe der Strahlungskammer reichende besondere Trennwand, die ein seitliches Übereinandergreifen der Flammen verhindert.
A.P.	2 224 837	■	Standard Oil Company (Indiana), Chicago, Ill. Heizkammer für Kohlenwasserstoffe, in der heiße Verbrennungsprodukte zunächst in zwei Verbrennungsräumen, dann in zwei Wärmeleitungsräumen eingeleitet werden, während die Kohlenwasserstoffe in Teilströmen durch je einen Verbrennungsraum und einen Wärmeleitungsraum geführt werden, um zuerst durch Wärmestrahlung, dann durch Konvektion erhitzt zu werden.
A.P.	2 224 917	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Ein Ofen für die Aufheizung auf Spalttemperatur ist durch eine Zwischenteilwand in eine Zone (I) mit Beheizung durch Strahlungswärme und eine Zone (II) mit Konvektionsheizung geteilt, Verbrennungsgase werden aus I nach II geführt, Öl in der Decke anliegenden Rohren rasch auf milde Spalttemperatur erhitzt, dann mit geringerer Erhitzungsgeschwindigkeit in II weiter erhitzt und schließlich wieder rascher auf höchste Spalttemperatur in Rohren an der Seitenwand von II, an der Decke und auf der Feuerungsseite.
A.P.	2 217 703	■	Houdry Process Corporation, Wilmington, Del. Bei chemischen Reaktionen mit verschiedenen Temperaturstufen, insbesondere Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen, wird ein Strom eines Wärmeträgers in indirektem Wärmeaustausch mit den Katalysatoren im Kreislauf geführt, zwischen verschiedenen Katalysatorschichten höher erhitzt und vor Wiedereintritt zur ersten Stufe abgekühlt und ein Teil des Wärmeträgers den Reaktionsbeteiligten vor dem Zutritt zum Katalysator beigemischt.
A.P.	2 224 014	■	Socoay-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Bei katalytischen Umsetzungen (z. B. Spaltung) mit endothermer Reaktion und exothermer Wiederbelebung des Katalysators wird ein Wärmeaustauschmedium in einen heißeren und einen kälteren Teilstrom zerlegt, die vor der Zuführung zu jeder Kontaktmasse auf die erforderliche Temperatur eingestellt werden; die abzichenden Wärmeaustauschströme werden teils dem heißeren Teilstrom, teils nach Abkühlung dem kälteren Teilstrom zugeführt.

305

66

- F.P. 852 060 Seite
■ Compagnie Française des Procédés Hendry, Frankreich, Seine. Zur Temperaturregelung bei katalytischen Prozessen, insbesondere bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, mit Wechsel von Reaktion und Wiederbelebung des Katalysators wird ein strömendes Wärmeaustauschmittel mittels von Hand oder automatisch gesteuerter Ventile abwechselnd in Umlauf gesetzt und in den Reaktionskammern stagnierend gehalten.
- A.P. 2 220 307 ■ Gaselline Products Company, Inc., New York, N.Y. In eine Heizkammer, die von Rohrleitungen für Kohlenwasserstoffe durchzogen ist, werden von entgegengesetzten Seiten Verbrennungsgase derart eingeleitet, daß sie teilweise turbulent durchmischt werden.
- D.R.P.O. 159 808 ■ Firma Carl Sill, Recklinghausen. Bei der Druckerhitzung von Kohlenwasserstoffölen in zwei im Gegenstrom beheizten Erhitzerrohrsystemen aus einer stehenden Rohrschlange und geraden Rohren mit Unterbringung der beiden Rohrsysteme in getrennten Verbrennungskammern wird der Verbrennungskammer des zweiten Rohrsystems Brenngas und hoher Luftüberschuß zugeführt, der des ersten Rohrsystems Abgase des zweiten und zusätzliches Brenngas ohne erneute Luftzufuhr.
- A.P. 2 222 459 ■ R. M. Chatterton, Malden, Mass. In einen Ofen, in dem sich locker angeordnetes feuerfestes Gut (I) allmählich abwärts bewegt, wird unterhalb des oberen Endes Kohlenwasserstofföl oder -gas, im unteren Teil Luft eingeführt, wobei die Mengen so eingestellt werden, daß nur ein Teil der Kohlenwasserstoffe verbrennt, der Ruß sich auf I niederschlägt und während der Abwärtsbewegung von I im unteren Teil verbrannt wird, und ein Druck über 21 at und relativ hohe Temperatur aufrechterhalten wird, bei Paraffin z. B. etwa 600° F (315° C) und 85 at.
- A.P. 2 203 833 ■ Universal Oil Company, Chicago, Ill. Benzin oder Schwerbenzin wird zwecks Spaltung oder Reformierung zuerst rasch, dann langsamer und nach völliger Verdampfung wieder rascher unter gleichzeitiger Spaltung erhitzt.
- D.R.P. 695 541 ■ I. G. Farbenindustrie, AG, Frankfurt, Main. In einem Wärmespeicher für Wechselbetrieb zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenoxyd und Wasserstoff sind die Füllmassen, gegebenenfalls aus oder mit katalytisch wirkenden Stoffen, auf mehreren übereinanderliegenden Untertafeln (z. B. Rosten) derart angeordnet, daß jede Füllung für sich ersetzt werden kann.
- A.P. 2 185 568 ■ The Solvay Process Company, New York, N.Y. Zwei mit feuerfestem Material ausgesetzte Kammern werden abwechselnd über 780° C heißgeblasen, dann zum Vorheizen von Wasserdampf verwendet, der im Gemisch mit auf Äthylen zu spaltenden Kohlenwasserstoffen bei 780 bis 1050° C durch die andere Kammer geleitet wird.
- E.P. 519 371 ■ Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y., V.St.A. Für die abwechselnde katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und Wiederbelebung der Katalysatoren werden Durchgangswege benutzt, die den Katalysator enthalten und so miteinander verbunden sind, daß bei Stockungen in einem Durchgang die Strömung auf andere Durchgänge abgeleitet wird, wobei an der Außenseite der Durchgangswege ein Wärmeträger strömt.
- A.P. 2 185 928 ■
- A.P. 2 185 929 ■
- D.Anm. P 79 875 ■ Julius Plätz KG., Berlin. Kohlenwasserstoffhaltige Gase bzw. Gas-Dampf-Gemische werden in einem ersten Reaktionsraum vom kälteren zum wärmeren Teil, in einem zweiten vom wärmeren zum kälteren geleitet, ein dritter Reaktionsraum im Wechsel mit den beiden anderen mit Fremdgas aufgeheizt und durch Druckregelung ein kleiner Teil des zersetzten Gases in den aufzuheizenden Reaktionsraum eingeführt, um das Übertreten von verbranntem Heizgas in die beiden anderen Reaktionsräume zu verhindern.
- A.P. 2 212 591 ■ Pan American Refining Corporation, New York, N.Y. Beim Erhitzen von Kohlenwasserstoffen, die zu Abscheidungen in den Heizrohren neigen, wird in den Kohlenwasserstoffstrom praktisch reines Wasser in einer Menge von 0,25 bis 5 lb/barrel (0,75 bis 15 g/Liter) eingespritzt.

L. Products, M
129 27

Spaltung von Kohlenwasserstoffölen.

Über die Entwicklung der Spaltverfahren und die Berechnung von Spaltapparaturen liegt ein Überblick von N. MARZ (Oel u. Kohle 35, 712—718 [1939]; C. 1940. I. 2745) vor. Die neueren Spaltverfahren behandelt eingehend K. K. RUMPF (Oel u. Kohle 39, 1—15 [1942]; C. 1942. I. 2955). Eine ausführliche Darstellung der Grundlagen und des Standes der Spalttechnik gibt M. MARDER (Motorkraftstoffe Bd. 1, S. 233—238. Berlin: Springer 1942).

Einstufige thermische Spaltverfahren.

In flüssiger Phase werden Asphalte und asphaltische Rückstandsöle im geschlossenen Gefäß, also unter Druck, gespalten (F.P. 658379, S. 228). — Bei der Spaltung auf Olefine in Dampfphase kann die erforderliche hohe Temperatur durch Teilverbrennung des Öles erzeugt werden, durch Abschrecken läßt sich die Zersetzung der erhaltenen Produkte verhindern (A.P. 2188982, S. 228).

	Seite	
F.P. 658 379	228	Compagnie Française de Raffinage, Frankreich. Asphalte oder asphaltreiche Produkte wie Erdölrückstände werden durch Erhitzen in geschlossenem Gefäß auf 400 bis 500° C gespalten, gegebenenfalls unter mit inertem Gas aufgepreßtem Druck, in Lösung und/oder in Gegenwart von Katalysatoren.
A.P. 2 188 982	228	Theodore Nagel, Brooklyn, N.Y. Öl wird mit peripherer Luftzufuhr in eine Zone versprüht, die durch teilweise Verbrennung des Öls auf 1000 bis 1600° F (540 bis 870° C) erhitzt wird, nach rascher Zersetzung wird rasch unter 900° F (480° C) abgekühlt, um Zersetzung und Polymerisation der entstandenen Olefine zu verhindern.

Einstufige katalytische Spaltverfahren.

Allgemeine Arbeitsweisen.

Kohlenwasserstoffdämpfe werden mit hochkonzentriertem, im Dampf feinverteiltem Katalysator durch die Spaltzone geleitet (E.P. 527555, S. 0), gegebenenfalls anschließend durch eine Wiederbelebungszone (F.P. 852563, S. 0). — Bei Anwendung fest angeordneter Katalysatoren wird vorgeschlagen, die Spaltzyklen auf konstante Katalysatorwirksamkeit einzustellen (A.P. 2221824, S. 0). Einer Regelung der Katalysatorwirkung dient auch das Überleiten über mehrere Katalysatorrohren mit abnehmender Menge an Kohlenstoffabscheidungen (F.P. 851725, S. 0). Vor der katalytischen Spaltung werden zweckmäßig die störend wirkenden Stickstoffbasen mit verdünnter Säure entfernt (D.R.P. 696316, S. 0). Durch Vorbehandlung der Katalysatorträger mit Säuren oder Salzen und mit Wasserdampf oder Oxyden des Kohlenstoffes kann eine Steigerung der katalytischen Wirksamkeit erzielt werden (D.Anm. I 46304, S. 0).

Patentnummer	Bezeichnung	Verfahren
E.P. 527 555 F.P. 853 133 It.P. 378 680	■	The H. W. Kellogg Company, Jersey City, N.J., U.S.A. Kohlenwasserstofföle werden in Dampfphase mit einem im Dampf in hoher Konzentration feinverteilten („suspendierten“) Katalysator durch eine Spaltzone geleitet und der Katalysator von den Spaltprodukten abgetrennt.
F.P. 853 683	■	The M. W. Kellogg Company, Jersey City, N.J., U.S.A. Kohlenwasserstofföl wird auf Verdampfertemperatur erhitzt, die vom Öl abgetrennten Dämpfe werden mit einem in geschlossenem Kreislauf durch eine Reaktionszone und eine Wiederbelebungszone bewegten Katalysator, zweckmäßig in Gegenstrom zu diesem, in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe gespalten; Vorrichtungsansprüche.
A.P. 2 210 395	■	The Neville Company, Pittsburgh, Pa. Aromatische Öle aus Rückständen der Destillation von Leichtölen der Kokerei werden mit Aluminiumchlorid gespalten, der heiße Spaltrest mit einem weniger viscosen hochsiedenden Produkt aus der Leichtölproduktion verdünnt, die abgeschiedene Ölschicht vom Schlamm abgezogen und durch Destillation in flüchtige Öle und harzigen Rückstand zerlegt.
A.P. 2 221 824 F.P. 862 544 It.P. 379 952	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Beim Spalten mit fest angeordnetem Katalysator, der bei Nachlassen der Wirkung gereinigt und wiederbelebt wird, wird die Behandlungsdauer zwischen den Wiederbelebungsstufen derart reduziert, daß eine praktisch gleichbleibende Aktivität des Katalysators aufrechterhalten wird bzw. bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Durchsatz praktisch konstante Umwandlung in jedem Durchgang erzielt wird.
F.P. 851 725	■	Standard Oil Development Company, Linden N.J., U.S.A. Bei der Spaltung oder Reformierung von Kohlenwasserstoffen werden diese in Dampfphase zuerst über einen stärker durch Kohlenstoffabscheidungen verunreinigten Katalysator, dann, zweckmäßig bei niedrigerer Temperatur, über einen Katalysator mit geringeren Kohlenstoffabscheidungen geleitet, gegebenenfalls über mehr als zwei Katalysatorstadien mit abnehmender Menge der Abscheidungen.
D.R.P. 696 316	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Der katalytischen Druckhydrierung oder Spaltung werden Ausgangsstoffe unterworfen, die zuvor mit verdünnter Säure von organischen Stickstoffbasen befreit sind, ohne daß die Olefine angegriffen sind.
D.Anm. I 40 304	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die aus kohlenstoffhaltigem Material bestehenden Katalysatorträger werden mit Säuren oder Salzen und darauf vor und bzw. oder nach dem Aufbringen des Katalysators oberhalb 500° C mit Wasserdampf oder Oxyden des Kohlenstoffes, gegebenenfalls unter Druck, behandelt.
Finn.P. 18 734	■	Oskari Reitala Starikous, Helsinki. Nadelholztee wird durch Destillation von Anteilen bis 120° befreit, dann (gegebenenfalls nur Fraktion 120 bis 130°) in einer oder mehreren Stufen katalytisch bei 400 bis 575° auf Cymol, Toluol und Propylen gespalten, die Restgase werden nach Auswaschen des Propylens mit konzentrierter Schwefelsäure zur Behatzung der Verkohlungsöfen verwendet.

Spezielle Katalysatoren.

Als Katalysatoren werden empfohlen: Gemische verschiedener Metalle (F.P. 854041, S. 0), Metalloxyde bei Paraffinspaltung (A.P. 2205607, S. 0), Adsorptionsmassen (A.P. 2187741, S. 0), entschwefelnde Katalysatoren (F.P. 859311, S. 0), wasserlösliche Mineralsalze (F.P. 853719, S. 0), Halogene und Halogenide zusammen mit Tonerde-Kieselsäure-Katalysator bzw. Kieselgel (A.P. 2213345, S. 0; A.P. 2204673, S. 0), organische Halogenverbindungen zusammen mit Metallen oder Oxyden (D.R.P. 695085, S. 0), Molybdänsäure auf Zeolith (Can.P. 389346, S. 0), Sulfidkatalysatoren, insbesondere solche der Metalle der 6. Gruppe (F.P. 857173, S. 0; D.R.P. 686456, S. 0), Nickelammoniumsulfat u. dgl. (A.P. 2201965, S. 0), Graphitsäure (D.R.P. 695270, S. 0).

	F.P.		Seite	
	854 041	—	■	Alfred Claude Jessup, Frankreich, Seine. Als Katalysator bei der Spaltung wird ein Gemisch verschiedener Metalle verwendet, von denen mindestens eines in feinverteilter Zustand vorliegt (z. B. reduziertes Eisen in Kupferapparat); gegebenenfalls wird unter Zusatz von Wasserstoff (z. B. unter 10 bis 20 at Druck) gespalten, der dabei nicht hydrierend wirkt, sondern nur die Bildung von Koks und Ungesättigten zurückdrängt.
	2 205 607	—	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Paraffin wird verdampft, auf 850 bis 1000° F (450 bis 540° C) erhitzt, mit einer Raumgeschwindigkeit von 1/2 bis 4 Vol. (auf Flüssigkeit bezogen) je Vol. Katalysator und Stunde bei einem Druck von 1 bis 3,5 at über einen Metalloxydkatalysator (z. B. Aluminiumoxyd auf Kieselgel) geleitet und die Produkte in Gas, Benzin und höhersiedende Anteile zerlegt.
	2 187 741	—	■	Houdry Process Corporation, Dover, Del. Kohlenwasserstofföle werden unter Druck mit solcher Strömungsgeschwindigkeit auf Spalttemperatur erhitzt, daß weitgehende Verdampfung, aber keine wesentliche Benzinbildung erfolgt, und, ebenfalls ohne wesentliche Benzinbildung, durch zwei Abscheider geführt, in denen unverdampfte Anteile völlig abgetrennt werden, und dann in eine Spalt- oder Umwandlungszone mit einer die Bildung von klopfestem Benzin fördernden Adsorptionsmasse, z. B. Mineralwolle, -glas, Aluminiumhydroxyd u. dgl.
	859 311	—	■	Compagnie Française de Raffinage, Frankreich, Seine. An organischen Schwefelverbindungen reiche oder angereicherte Kohlenwasserstofföle werden durch Überleiten über einen Katalysator (Cadmium-, Molybdän-, Wolframsulfid, natürliche oder aktivierte Tone, Tonerde, Magnesia, Kalk, Kieselgel, Blinstein, Kieselgur, aktive Kohle, Erdalkalisilicate oder Gemische dieser Stoffe) bei 300 bis 500° C auf klopfestes Benzin gespalten.
	853 719	—	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Spaltkatalysator wird ein wasserlösliches, bei der Spalttemperatur praktisch nicht schmelzendes und nicht flüchtiges, praktisch wasserfreies oder bei der Spalttemperatur teilweise Kristallwasser abgebendes Mineralsalz (insbesondere Wolframat, Pyrophosphat, Pyrovanadat, Molybdat, Sulfat) verwendet, das durch Lösen in Wasser und Auskristallisieren wiedergewonnen wird.
	2 213 345	—	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstofföl wird mit einer kleinen Menge Brom, Jod, HBr, HJ oder organischem Bromid oder Jodid (homogener Katalysator) bei 800 bis 1100° F (425 bis 590° C) in Dampfphase bei Atmosphärendruck über eine Sauerstoffverbindung von Aluminium oder Silicium (heterogener Spaltkatalysator) geleitet, wobei die durch thermische Spaltung gebildete Benzinmenge etwa 1 bis 10% beträgt.
	2 204 673	533	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Als Katalysator für die Polymerisation gasförmiger Olefine bei 200 bis 300° wird aktives Kieselgel verwendet, das mit einer Lösung von AlCl ₃ in Äthylendichlorid getränkt und durch Erhitzen vom Lösungsmittel befreit ist; der Katalysator eignet sich auch für Spalten und Reformieren.
	695 085	—	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen wird bei Temperaturen über 350° in Gegenwart von Metallen der 2. oder 4. Gruppe oder der Fe-Gruppe oder deren Oxyden unter Zusatz organischer Halogenverbindungen durchgeführt.

Belg. P.
448 747

L C

L C

- | | | | |
|--------------|--------------------|------------|--|
| Can.P. | 389 340 | Reife
■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Spaltkatalysator wird eine mit Ammoniummolybdat (oder einem Ammoniumsalz der Sauerstoffsäure eines anderen Metalls der 6. Gruppe) behandelte basenaustauschende Zeolithverbindung verwendet, aus der dann durch Erhitzen Ammoniak und Wasserstoff ausgetrieben sind. |
| F.P.
E.P. | 857 173
524 760 | ■
402 | N. V. Internationale Hydrocarbons Ingenieurs Maatschappij (International Hydrocarbon Patent Company), Den Haag, Holland. Als Katalysator bei der Hydrierung, Dehydrierung oder Spaltung kohlenstoffhaltiger Stoffe werden Metallsulfide verwendet, die durch trockene Mischung von Ammoniumsulfosalzen von Metallen der 6. Gruppe des periodischen Systems mit Carbonaten oder organischen Salzen von Metallen der Eisengruppe und Erhitzen des Gemisches über 300° (gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff) bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhalten sind. |
| D.R.P. | 686 456 | ■
402 | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Druckhydrierung oder Spaltung werden als Katalysatoren vollkommen sauerstofffreie Metallsulfide verwendet, die durch Behandlung von Metallsulfiden beliebiger Herkunft mit Schwefel oder sauerstofffreien flüchtigen Schwefelverbindungen hergestellt wurden. |
| A.P. | 2 201 865 | ■ | John T. Cook, Earl Gray, Saskatchewan, Canada. Flüssige Kohlenwasserstoffe werden durch Spaltung, z. B. bei 400 bis 1200° in Gegenwart eines Doppelsalzes von Ammoniumsulfat mit einem Sulfat eines Metalls der 8. Gruppe, insbesondere Nickelammoniumsulfat, bei dem von einem Verbrennungsmotor erzeugten Unterdruck in gasförmige Kohlenwasserstoffe gespalten. |
| D.R.P. | 695 270 | ■
402 | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Für H ₂ -Anlagerung, Druckhydrierung oder Spaltung verwendet man als Katalysator Graphitsäure oder deren Umwandlungsprodukte für sich oder zusammen mit anderen Katalysatoren, gegebenenfalls nach Vorbehandlung mit H ₂ S oder H ₂ S + NH ₃ . |

L C

L)

Spaltung mit Bleicherde und anderen Silicaten als Katalysator.

Einige Patente, die die Herstellung künstlicher Bleicherden betreffen, sind schon an früherer Stelle (S. 70) behandelt worden. Derartige Katalysatoren werden auch in Gestalt von Formkörpern verwendet (A.P. 2216262, S. 70; E.P. 523252, S. 70); dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Menge der vorhandenen Verunreinigungen, insbesondere des Eisens, zu begrenzen (D.Anm. G 85143, S. 70). Bei der Herstellung der Katalysatoren wird Kieselsäurehydrogel mit zersetzlichem Aluminiumsalz versetzt (F.P. 854909, S. 70) oder das Gelgemisch mit zersetzlichen Verbindungen beider Komponenten getränkt (E.P. 530448, S. 70). Ein geeignetes Gelgemisch wird auch direkt aus Lösungen von Alkalisilicaten und Aluminiumsalzen erhalten (F.P. 851354, S. 70). Als weitere Katalysatorbestandteile werden neben Kieselsäure und Tonerde noch Borsäure (A.P. 2206021, S. 70) oder Zirkoniumoxyd (It.P. 379931, S. 70; It.P. 380754, S. 70) verwendet. Mineralien werden zur Katalysatorherstellung herangezogen, indem als Ausgangsstoff vorbehandelter Feldspat oder Montmorillonit dient (A.P. 2203850, S. 70; Holl.P. 48562, S. 70); in ähnlicher Weise werden auch säurebehandelte Basenaustauscher angewandt (E.P. 525444, S. 70). Ein Sonderfall der Anwendung von Silicat-katalysatoren ist die Spaltung von Teerölen (A.P. 2226261, S. 70).

Ans. P. 712131,
S. 70;
/ l (nicht fett)

	Seite	
A.P. 2 216 262	70	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Für die Spaltung geeignete Katalysatoren werden erhalten durch Suspendieren von Aluminiumhydroxydgel in einem wäßrigen Medium, Zusatz von Kieselsäuregel, Mischen, Erhitzen zum Sieden, Abfiltrieren, Erhitzen des Tonerde-Kieselsäure-Gel-Gemisches auf etwa 300° F (150° C) zwecks teilweiser Trocknung, Formen, Erhitzen der Formkörper auf über 900° F (480° C) und nochmaliges Formen.
E.P. 523 252	70	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Kohlenwasserstoffdestillate werden bei 425 bis 650° C mit Katalysatoren umgewandelt, die aus einem feuchten, von gebundenem und adsorbiertem Alkali freien Gemisch von gefällttem Tonerdehydrat und gefällttem Kieselsäurehydrat durch Trocknen, Formen und Glühen oberhalb 427° C erhalten sind; die Kohlenwasserstofföle mittleren Siedebereichs können zurückgeführt, die erhaltenen Olefine z. B. mit Phosphorsäure und Kieselsäure polymerisiert werden.
D.Anm. G 85 143	70	Chemical Conversion Company, Dover, Del., V.St.A. Als fest angeordnete Katalysatoren für die Spaltung in Dampfphase werden geformte Aluminiumhydroxysilicate mit höchstens 10% Verunreinigungen (Eisenoxyd, Kalk, Magnesia) verwendet, wobei der Eisenoxydgehalt 3%, vorzugsweise 1,5% nicht übersteigen soll, gegebenenfalls mit zusätzlichem Gehalt an Oxyden des Nickels, Kobalts, Kupfers, Mangans, Vanadins, Molybdäns oder Gemischen dieser in Mengen bis 15%.
F.P. 854 909 E.P. 526 355 It.P. 373 719	70	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Zur Herstellung eines Spaltkatalysators wird Kieselsäuregel mit der Lösung eines zersetzlichen Aluminiumsalzes getränkt und, z. B. durch Erhitzen auf über 370° C, das Hydrogel in trockenem Gel und das Aluminiumsalz in Aluminiumoxyd umgewandelt; die scheinbare Dichte des trockenen Gels soll etwa 0,4 bis 0,6, das Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ etwa 8 bis 50:1, z. B. 12:1, betragen.
E.P. 530 448	70	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Spaltkatalysator wird ein Gemisch von Kieselsäure und Tonerde verwendet, das durch Tränken eines heterogenen Gemisches von Hydrogel und gelatinösem Niederschlag von Kieselsäure und Tonerde mit einer Lösung eines Salzes oder einer anderen Verbindung von Silicium oder Aluminium hergestellt ist, die durch Wärme oder chemisch zu dem entsprechenden Oxyd zersetzbar sind, z. B. Aluminiumnitrat oder Siliciumtetrachlorid; gegebenenfalls wird anschließend eine Wärmebehandlung bei 800 bis 1000° F (430 bis 540° C) während 2 bis 5 Stunden vorgenommen.
F.P. 851 354 E.P. 525 981 It.P. 372 159 It.P. 373 916	70	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Für die Umwandlung, insbesondere Spaltung, von Kohlenwasserstoffen wird als Katalysator ein Hydrogel von Kieselsäure und Tonerde verwendet, das aus Lösungen von Alkalisilicaten und Aluminiumsalzen, gegebenenfalls mit anschließender Behandlung mit einer von Alkali und Erdalkali freien basischen Lösung, insbesondere Ammoniak, hergestellt ist und eine scheinbare Dichte von 0,4 bis 0,8 hat.

- | | Seite | |
|--|-------|--|
| A.P. 2 206 021 | ■ | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Eine vorwiegend zwischen 200 und 750° F (90 und 400° C) siedende Erdölfraktion wird bei 900 bis 1100° F (480 bis 590° C) in 2 bis 25 Sekunden bei 0,5 bis 5 at mit einem Katalysator gespalten, der 0,1 bis 40% (zweckmäßig 0,5 bis 15%) Bor- und Aluminiumoxyd (1:100 bis 50:1, zweckmäßig 1:10 bis 5:1) auf Kieselsäuregel adsorbiert enthält. |
| It.P. 379 031
F.P. 872 695 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Kohlenwasserstofföle werden bei 425 bis 650° C in Gegenwart von Katalysatoren gespalten, die aus praktisch alkalifreien Gemischen von Kieselsäure und Zirkoniumoxyd bestehen, z. B. gemeinsam als Gel gefällten, durch Auswaschen von Alkali befreiten, durch Erhitzen entwässerten und verformten Oxyden. |
| Aust.P. 112 131 | ■ | W. Sigmont, Victoria. Bei 425 bis 650° C wird ein praktisch alkalifreier Kieselsäure- und Zirkonoxydhydrat enthaltender Spaltkatalysator verwendet. |
| It.P. 380 754
Aust.P. 111 833
F.P. 872 702 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Höhsiedende Öle werden bei 425 bis 650° C in Gegenwart calcinierter Gemische praktisch alkalifreier Hydrate von Kieselsäure, Tonerde und Zirkoniumoxyd auf hochklopfeste Benzine gespalten; die Katalysatoren werden zweckmäßig durch gemeinsame Fällung hergestellt. |
| A.P. 2 203 850 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Beim Spalten wird von einem Teil seines Alkali- und Aluminiumgehalts befreiter Feldspat als Träger für ein katalytisch wirkendes Metalloxyd (von Al, Fe, Ni) verwendet, das durch Adsorption von Metallsalz (z. B. Aluminiumsulfat) aus wässriger Lösung und Glühen erhalten ist. |
| Holl.P. 48 562 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Schwere Kohlenwasserstofföle oder deren Fraktionen werden bei 425 bis 540° C (zweckmäßig 450 bis 525° C) innerhalb höchstens 20 Sekunden in Gegenwart eines Katalysators auf Benzin gespalten, der durch Behandeln feinverteilter Tone vom Montmorillonittyp mit Mineralsäure bis zur Entfernung von etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{16}$ des gebundenen Aluminiumoxyds, Waschen mit Wasser und Trocknen erhalten ist. |
| E.P. 525 444 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Kohlenwasserstofföl wird bei Spalttemperatur über einen adsorbierend wirkenden Katalysator geleitet, der im wesentlichen aus Kieselsäure und Tonerde besteht und durch Säurebehandlung einer basenaustauschenden Verbindung bis zur Entfernung des basenaustauschenden Anteils erhalten ist, wobei das molare Verhältnis von Kieselsäure und Tonerde 5 bis 20:1 und die Schüttdichte nach Erhitzen auf 800 bis 1000° F (425 bis 540° C) 0,4 bis 0,8 beträgt. |
| A.P. 2 226 261 | ■ | The Neville Company, Pittsburgh, Pa. Oberhalb etwa 200° C siedende Öle aus Leichtölen der Kekerei werden bei Spalttemperatur mit aktivem Ton verrührt, wobei neben der Bildung niedrigsiedender Öle ungesättigte Spaltprodukte polymerisiert und dunkle teerartige Spaltrückstände am Ton adsorbiert werden, die niedrigsiedenden Öle werden abdestilliert, das Restöl mit einem Harzlösungsmittel versetzt, die Lösung vom Ton abfiltriert und durch Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile die Harzpolymeren gewonnen. |

Verkokende Spaltung.

Als Wärmeträger bei der verkokenden Spaltung kann ein schwer kondensierbares Gas verwendet werden (E.P. 520276, S. 20). Auch Spaltdämpfe (A.P. 2205631, S. 20) oder heiße Verbrennungsgase (A.P. 2290717, S. 20) werden eingeführt. Der in Überhitzungskammern abgetrennte Graphit wird einem Steinkohlenpech vor der Verkokung zugegeben (D.R.P.Ö. 157821, S. 20). Als apparativer Vorschlag ist die Verwendung eines unbeheizten Schachtofenteiles als Rückflußkühler zu erwähnen (D.Anm. N 41189, S. 20). Der in einer Verkokungskammer gebildete Koks aus Spaltöl kann durch weiteres Erhitzen an Ort und Stelle gebacken werden (A.P. 2199759, S. 20).

E.P.	520 276	Selto	
		■	N. V. Nieuwe Oetroot Maatschappij, Den Haag, Holland. An einem Kohlenwasserstoffgemisch werden die leichteren Anteile durch Erhitzen abgetrennt, die schwereren flüssigen Anteile in einer oder mehreren Kammern in flüssiger Phase unter Durchleiten eines schwer kondensierbaren Wärmeträgergases auf Koks gespalten, der als Elektrodenkoks geeignet ist. (Vgl. E.P. 519 310, S. 20.)
A.P.	2 205 631	■	Petroleum Conversion Corporation, Elizabeth, N.J. Aus einer an eine Spaltkammer angeschlossenen Fraktionierzone werden Rückstände abgezogen, verkokt und durch die Koksschicht heiße Spaltdämpfe aus einem weiteren Spaltvorgang durchgeleitet und in die Fraktionierzone zurückgeführt, der Koks wird mit Vakuum von flüchtigen Stoffen befreit und die Verkokung wiederholt, bis die gewünschte Kokstiefe erreicht ist.
A.P.	2 200 717	■	Pittsburgh Coke & Iron Company, Pittsburgh, Pa. In ein rechteckiges liegendes Gefäß (nicht über 30 Zoll weit) mit geschmolzenem Pech werden unter Einhaltung von Teilvakuum im Oberteil gasförmige Verbrennungsprodukte mit 1400 bis 1600° F (760 bis 870° C) an mehreren Stellen eingeleitet und die Temperatur der Gase allmählich auf 1800° F (980° C) erhöht, bis der bläuliche feste Rückstand 1500° F (815° C) erreicht und feste Kohle mit < 1% flüchtigen Anteilen verbleibt.
D.R.P.Ö.	157 821	■	„Vetrocoke“ Società Anonima, Mailand, Italien. Pech aus Steinkohlenteer u. dgl. wird in Öfen mit von außen beheizten Kammern verkokt, nachdem es mit Graphit vermischt ist, der aus den Destillationsgasen durch Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe in Überhitzungskammern gewonnen ist.
D.Anm.	N 41 189	■	Niederschlesische Bergbau AG., Neu-Weiskaten, Post Waldenburg, Schles. Bei der Verkokung von Teerpech wird dieses in einem oberen beheizten Schachtofenteil bei einer Temperatur bis zu 600° bis zur beginnenden Verfestigung erhitzt, wobei ein weit über den beheizten Teil hinausragender unbeheizter Schachtteil von fast gleichem Querschnitt als Rückflußkühler für noch kondensierbare Destillationsanteile dient.
A.P.	2 199 759	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstofföl wird in einer engen Schlange auf Spalttemperatur erhitzt, in eine gegen Wärmeverlust isolierte Verkokungskammer eingeführt und darin über die Entwicklung kondensierbarer Dämpfe hinaus erhitzt, bis der Koks genügend gebacken ist.

[Aus

J.

L C M

34-342

Spaltung mit Gaszusatz oder Gasrückführung.

Bei der Spaltung werden zur Zurückdrängung der Koksbildung gasförmige Kohlenwasserstoffe (A.P. 2193772, S. 0) oder Wasserstoff (F.P. 854041, S. 0) zugegeben. Bei Zusatz beschränkter Mengen Sauerstoff kann bei vermindertem Druck die erforderliche Wärmemenge durch Teilverbrennung erzeugt werden (F.P. 852170, S. 0). Mehrere Vorschläge richten sich auf die Zugabe von Wasserdampf; dieser dient zur Regelung der Depolymerisation von Olefinpolymeren (E.P. 518558, S. 0), zum Zurückdrängen der Koksabscheidung (A.P. 2200463, S. 0) oder zum Schutz der Rohre gegen Schwefelangriff (A.P. 2218495, S. 0). Die Spaltung mit Wasserdampfzusatz kann in Wärmespeichern im Wechsel mit Heißblasen durchgeführt werden (A.P. 2208123, S. 0). — Bei der Rückführung von Spaltgasen wird in einer Zwischenstufe eine Polymerisation oder Stabilisierung eingeschaltet (E.P. 518024, S. 0; A.P. 2214455, S. 0; A.P. Ro 21487, S. 0), auch eine Filtration der rückzuführenden Dämpfe wird vorgeschlagen (E.P. 518263, S. 0).

Lund

Mit Gaszusatz.

- | | | Seite | |
|---------|-----------|-------|---|
| A.P. | 2 193 772 | ■ | Texaco Development Company, New York, N.Y. Höhersiedendes Kohlenwasserstofföl wird auf eine Temperatur beginnender Spaltung erhitzt, vor-Bildung wesentlicher Mengen von Koksbildnern werden gasförmige Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 5 C-Atomen zugegeben, das Gemisch auf Spalttemperatur erhitzt und dann unter Zugabe von Wasserstoff in eine Reaktionszone mit schwefelstem Katalysator eingeführt. |
| F.P. | 854 041 | ■ 33 | Alfred Claude Jessup, Frankreich, Seine. Als Katalysator bei der Spaltung wird ein Gemisch verschiedener Metalle verwendet, von denen mindestens eines in feinverteilterm Zustand vorliegt (z. B. reduziertes Eisen in Kupferapparat); gegebenenfalls wird unter Zusatz von Wasserstoff (z. B. unter 10 bis 20 at Druck) gespalten, der dabei nicht hydrierend wirkt, sondern nur die Bildung von Koks und Ungesättigten zurückdrängt. |
| F.P. | 852 170 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe werden unter Zusatz von Sauerstoff in einer zur vollständigen Verbrennung ungenügenden Menge bei 750 bis 950° C unter vermindertem Druck auf gasförmige Olefine gespalten. |
| E.P. | 518 558 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die katalytische Depolymerisation von Polymeren niedrigsiedender Monoolefine wird, zweckmäßig zwischen 230 und 330° C, in Gegenwart erheblicher Mengen (z. B. über 20 Vol.-%) Wasserdampf durchgeführt. |
| F.P. | 842 821 | ■ | |
| A.P. | 2 200 463 | ■ | Cyco Process Company, Detroit, Mich. Höhersiedende Kohlenwasserstoffe werden verdampft und einer Druckspaltung mit Wasserdampf in Gegenwart eines die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Wasserdampf fördernden Katalysators, insbesondere von Kaliumcarbonat, unterworfen, die erhaltenen leichten Kohlenwasserstoffe werden ohne weiteres Erhitzen mit den unverdampften Anteilen des Ausgangsstoffs in Berührung gebracht. |
| Aust.P. | 110 394 | ■ | Houdry Process Corporation, V.St.A. Um eine möglichst weitgehende Verdampfung von Rückständen oder solche enthaltendem Gut zu erzielen, wird das Spaltgut zusammen mit einem gasförmigen Verdünnungsmittel wie Wasserdampf unter solchen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in eine erweiterte Zone eingeführt, daß Vergasung praktisch vermieden und die Koksabscheidung in weichem, zerreiblichem Zustand gehalten wird. |
| A.P. | 2 218 495 | ■ | Air Reduction Company, Inc., New York, N.Y. Schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe werden unter reichlicher Bildung von an ungesättigten Kohlenwasserstoffen reichen Gasen zusammen mit einer zum Schutz der Rohre gegen Schwefelangriff genügenden Menge Wasserdampf bei 1100 bis 1900° F (600 bis 1040° C) durch Rohre aus einer chromhaltigen Legierung geleitet. |
| A.P. | 2 208 123 | ■ | The Solvay Process Company, New York, N.Y. Kohlenwasserstoffdämpfe werden zusammen mit Wasserdampf (1:1 bis 3) bei 780 bis 1050° C in zwei Stufen über feuerfestem Gut thermisch gespalten und in einem zweiten Ofen auf 400° C gekühlt und in den Zwischenstufen das Füllgut mit Verbrennungsgasen heiß geblasen. |

H Belg. P. 441747

Mit Gasrückführung.

75

E.P. 518 024

Seite

N. V. Nieuwe Oetroot Maatschappij, Den Haag, Holland. Schwere Kohlenwasserstoffe werden in Dampfphase bei über 480° C mit einem Wärmeträgergas in eine Spaltzone eingeführt, aus den Produkten Benzin kondensiert, die restlichen gasförmigen Anteile komprimiert und, gegebenenfalls nach Kühlung (zur Entnahme des Anteils an polymerisierbaren Kohlenwasserstoffen (I) mit 3 bis 5 C-Atomen mit dem gewonnenen Benzin als Absorptionsflüssigkeit behandelt, das dabei stabilisiert wird, während I, zweckmäßig durch Verwendung als Wärmeträgergas bei der Spaltung, einer Polymerisation unter Druck bei Temperaturen über 530° C unterworfen wird.

A.P. 2 214 455

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstofföl wird unter Zwischenabtrennung von Gas und Benzin einer katalytischen Spaltung in mehreren Stufen mit zunehmender Temperatur unterworfen, die gebildeten Gase vereinigt und polymerisiert, das verbleibende Restgas in die Spaltung zurückgeführt.

A.P. Re 21 487

The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Höhsiedende Kohlenwasserstoffe werden in Dampfphase bei Temperaturen um 1000° F (540° C) zu niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen zersetzt, aus den Produkten die leichtesten Anteile abgetrennt und die Gase mindestens teilweise in die Spaltzone zurückgeführt und gegebenenfalls unter Druck bei etwa 1300 bis 1400° F (700 bis 760° C) in Benzin umgewandelt oder mit eingeführtem Kühlöl in eine Stabilisierungszone eingeführt.

A.P. 1900 052

E.P. 518 263

Ernest Alexander Oegen, Yonkers, N.Y., V.St.A. Kohlenwasserstofföl wird vorgeheizt in eine Zone plötzlicher Verdampfung eingeführt, durch die heiße Dämpfe (I) hindurchgeleitet werden, ein Teil der Rückstände wird unter Spaltbedingungen destilliert, die dabei erhaltenen Dämpfe durch Adsorptionsmittel filtriert und dann als I zurückgeführt.

36

Spaltung.

Mehrstufenverfahren ohne Zwischendestillation.

Eine kleinere Anzahl von Patenten betrifft Mehrstufenspaltverfahren ohne Destillation der Spaltprodukte zwischen den einzelnen Stufen. So wird nach A.P. 2180585 (S. 100) an eine Spaltung in Dampfphase unmittelbar eine Reformierung der Spaltprodukte angeschlossen. Bei der Verbindung mehrerer katalytischer Spaltstufen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, mit abnehmendem Druck, also Entspannung mindestens zwischen zwei Stufen/ zu arbeiten (F.P. 858029, S. 100). Dadurch, daß man im Anschluß an eine Druckwärmespaltung die gesamten Spaltprodukte durch eine Hochdruckkammer abwärts führt (D.R.P. 687356, S. 100), wird eine mit weitgehender Aufspaltung verbundene Flüssigkeitsansammlung in der Hochdruckzone vermieden.

100

		Seite	
A.P.	2 180 585	100	William T. Hancock, Long Beach, Cal. Kohlenwasserstoffe werden in Dampfphase in einer Heizzone mit waagrecht verlaufenden Heizrohren gespalten, wobei das Spaltgut zuerst im Gegenstrom zu den Heizgasen strömt, dann während einer kürzeren Periode im Gleichstrom mit diesen geführt wird, wodurch im ersten Teil Spaltung im wesentlichen ohne Gas- und Koks-bildung, im zweiten Teil in der Hauptsache Reformierung der Spaltprodukte stattfindet.
F.P.	858 029	100	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Kohlenwasserstofföle, insbesondere Schwerbenzine oder Mittelöle, werden in Dampfphase durch mehrere Spaltzonen mit fest angeordnetem Katalysator geleitet, wobei mindestens zwischen zwei Reaktionszonen ohne wesentliche Herabsetzung der Temperatur der Druck vermindert wird; in der Zone mit höchstem Druck kann ohne Katalysator, gegebenenfalls mit Adsorptionsmitteln, gearbeitet werden.
D.R.P.	687 356	100	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Bei der Druckwärmespaltung werden alle Spaltprodukte durch eine erweiterte Hochdruckreaktionskammer abwärts geführt und die flüssigen sowie (ganz oder zum Teil) die dampfförmigen Spaltprodukte unten ohne Ansammlung von Flüssigkeit in die Niederdruckzone abgezogen.

100

37

77

Mehrstufenverfahren mit Zwischendestillation.

Die größte Gruppe der Spaltpatente umfaßt Mehrstufenverfahren, bei denen entweder schon von vornherein eine Zerlegung des Frischöls in mehrere Fraktionen erfolgt (A.P. 2206071, S. 0; A.P. 2210549, S. 0; A.P. 2195265, S. 0) oder zunächst das Rohöl nur in flüssigen Rückstand und dampfförmige Produkte zerlegt wird (A.P. 2223192, S. 0; A.P. 2220020, S. 0; A.P. 2185200, S. 0; A.P. 2185516, S. 0; A.P. 2193776, S. 0; A.P. 2318024, S. 0) oder das Frischöl ohne Zerlegung einer Spaltung unterworfen wird und erst die Spaltprodukte fraktioniert und meist in einzelnen Fraktionen getrennt weitergespalten bzw. zurückgeführt werden (A.P. 2203025, S. 0; A.P. 2220691, S. 0; A.P. 2206135, S. 0; A.P. 2202076, S. 0; E.P. 521070, S. 0; A.P. 2193625, S. 0; A.P. 2194692, S. 0; A.P. 2220795, S. 0; A.P. 2210901, S. 0). Von diesem allgemeinen Arbeitsgang, bei dem die verschiedensten Kombinationen von Fraktionier- und Spaltstufen angewandt werden, heben sich einige Verfahren ab, bei denen mindestens eine Spaltstufe unter verkokenden Bedingungen durchgeführt wird (A.P. 2211999, S. 0; A.P. 2219521, S. 0; A.P. 2212023, S. 0; A.P. 2218578, S. 0; Can.P. 390192, S. 0; F.P. 858418, S. 0; A.P. 2224570, S. 0; E.P. 519310, S. 0), ferner solche, bei denen mindestens in einer Stufe katalytisch gespalten wird (A.P. 2197008, S. 0; A.P. 2197009, S. 0; A.P. 2219345, S. 0; A.P. 2224840, S. 0; A.P. 2206200, S. 0); in zahlreichen Verfahren wird die Spaltung des Frischöls bzw. der durch Destillation oder Spaltung gewonnenen höhersiedenden Fraktionen mit einer Reformierung von Benzinfractionen verknüpft (A.P. 2187048, S. 0; A.P. 2219536, S. 0; Can.P. 390191, S. 0; A.P. 2220696, S. 0; A.P. 2205434, S. 0; A.P. 2188312, S. 0; A.P. 2218017, S. 0; A.P. 2185222, S. 0; A.P. 2207598, S. 0; A.P. Re 21625, S. 0; A.P. 2188363, S. 0; A.P. 2198557, S. 0). Es finden sich auch Kombinationen von Fraktionierung, Spaltung und thermischer Polymerisation bzw. „Gasreversion“ (A.P. 2187696, S. 0; A.P. 2221172, S. 0). — Zur Wärmeregulierung werden Gase oder Öle zugesetzt (A.P. 2222682, S. 0; A.P. 2189191, S. 0), oder es wird ein Teil der Spaltprodukte einer ersten Stufe in einer Folgestufe verbrannt (A.P. 2216683, S. 0).

- | A.P. | Seite | |
|-----------|-------|--|
| 2 206 071 | 0 | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Rohöl wird in niedrig- (I), mittel- (II) und hochsiedende (III) Fraktion zerlegt, II unter Druck in einer Heizschlange gespalten, dann Produkte in eine Spaltkammer (A) eingeführt, aus I Benzin mit gutem Klopfwert herausgenommen, Rest von I in einer anderen Heizschlange unter Druck gespalten und Produkte auch in A eingeführt, ebenso auch III (ohne vorherige Spaltung), die flüssigen Produkte aus A werden unter geringerem Druck verdampft und mit den Dämpfen aus A in einer Fraktionierzone in siedegerechtes Benzin und ein Rücklauföl zerlegt, das zur ersten Heizschlange zurückkehrt. |
| 2 210 549 | 0 | Gasoline Products Company, Inc., Delaware. Öl wird fraktioniert, die schwerere Fraktion unter Druck gespalten, die leichteren Destillations- und Spaltprodukte vereinigt, bei höherer Temperatur gespalten, die dampfförmigen Produkte fraktioniert und die schwereren Anteile als Rücklauf in die erste Spaltstufe, die leichteren in die zweite Spaltstufe gegeben und die fraktionierten Dämpfe kondensiert. |
| 2 195 265 | 0 | Texaco Development Corporation, New York, N.Y. Rohöl wird durch fraktionierte Destillation in leichtes Gasöl (I), schweres Gasöl (II), gegebenenfalls noch Schwerbenzin, und flüssigen Rückstand zerlegt, letzterer gespalten und die Spaltprodukte in einer Zerlegungsstufe (A) in flüssigen Rückstand und Dämpfe zerlegt, aus denen wieder leichtes Gasöl (III) und schweres Gasöl (IV) gewonnen wird, II und IV werden zusammen gespalten, die Produkte in A eingeführt, I und III werden unter Druck gespalten, die Produkte zerlegt und aus den Dämpfen neben einem Kondensatöl ein Destillat von gewünschtem Siedebereich gewonnen. |
| 2 223 192 | 0 | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Frischöl wird zusammen mit Spaltprodukten aus Rückflußkondensat in Dämpfe (I) und flüssigen Rückstand (II) zerlegt, I nach Abscheidung der hochsiedenden Anteile erneut gespalten und die erhaltenen Dämpfe zusammen mit den bei der Spaltung von II neben Koks erhaltenen dampfförmigen Produkten einer Zerlegung in Dämpfe (III) und flüssigen Rückstand unterworfen, aus III werden das Rückflußkondensat und Dämpfe vom gewünschten Endsiedepunkt fraktioniert. |

- A.P. 2 220 020 ■ **Gasoline Products Company, Inc., Newark, N.J.** Dämpfe aus der Rohöldestillation werden fraktioniert (*A*), der flüssige Rückstand ebenfalls mit Dampfzugabe einer Fraktionierung (*B*) unterworfen, das Rücklauföl mit unverdampftem Rückstand unter Druck milde gespalten, die Produkte zerlegt, die Dämpfe in *B* zurückgeführt, der flüssige Rückstand mit Unterdruck gespalten und das Produkt ebenfalls nach *B* geführt, das leichtere Kondensat aus *B* einer weiteren Fraktionierung (*C*) unterworfen, das Rücklaufkondensat hieraus zusammen mit dem Kondensat von *A* gespalten, die dampfförmigen Spaltprodukte abgetrennt und nach *C* zurückgeführt.
- A.P. 2 185 200 ■ **Standard Oil Company, Chicago, Ill., und Gasoline Products Company, Inc., Jersey City, N.J.** Rohöl wird durch Fraktionierung in Rückstand (*I*) und leichtere Fraktion (*II*) zerlegt, *I* einer Spaltung mit hoher Ausbeute an Gasöl unterworfen, die dampfförmigen Anteile der Produkte in einer weiteren Fraktionierstufe in schweres Rücklaufkondensat (*III*) und leichtere Fraktion (*IV*) zerlegt, *III* wieder zu Gasöl gespalten, die Dämpfe hieraus in die letzte Fraktionierstufe zurückgeführt, *II* und *IV* vereinigt und bei hoher Temperatur unter Gewinnung eines klopffesten Benzins gespalten und die Produkte für sich fraktioniert.
- .P. 2 185 516 ■ **The Pure Oil Company, Chicago, Ill.** Rohöl wird ohne Spaltung in Dampf und flüssigen Rückstand zerlegt, beide für sich in Dampfphase bzw. flüssiger Phase gespalten, die vom unverdampften Rückstand (*I*) abgetrennten Spaltdämpfe (*II*) aus beiden Spaltstufen gemeinsam fraktioniert, *I* aus Dampfphasespaltung in die Spaltung in flüssiger Phase zurückgeführt, das gekühlte Kondensat aus der Fraktionierung als Kühlöl für die Produkte der Dampfphasespaltung verwendet oder ebenfalls in die Spaltung in flüssiger Phase gegeben.
- A.P. 2 193 770 ■ **Texaco Development Company, New York, N.Y.** Rohöl wird in Abwesenheit von Spaltprodukten in Gasöl (*I*) und Rückstand (*II*) destilliert, *I* gespalten, die Spaltprodukte in Dämpfe und Rückstand zerlegt, aus letzterem durch Entspannungsdestillation (*A*) Gasöl gewonnen, das mit *II* unter Zugabe gasförmiger Kohlenwasserstoffe in Heizschlange und Kammer (*B*) gespalten wird, die Spaltprodukte in Dämpfe und Rückstand zerlegt, letzterer in *A* destilliert, aus den Dämpfen beider Spaltvorgänge ein Rücklauföl gewonnen, das in einer Heizschlange, dann in der Spaltkammer *B* gespalten wird.
- A.P. 2 218 024 ■ **The Texas Company, Delaware.** Rohöl wird in leichteren Anteile (*I*) und Rückstand (*II*) zerlegt, *I* unter Druck gespalten, die Produkte in Dampf (*III*) und Rückstand zerlegt, *III* weiterfraktioniert und der Rücklauf hieraus (*IV*) in zwei Spaltzonen gespalten, wobei die Dämpfe aus der 1. Spaltzone in die Fraktionierung zurückgeführt, die Produkte der 2. Spaltzone mit *II* weiter gespalten und die dampfförmigen Produkte dieser Spaltung zur Spaltung von *IV* zurückgeführt werden.
- A.P. 2 203 025 ■ **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill.** Kohlenwasserstofföl wird erhitzt, mit Rücklauföl aus der Druckspaltung gemischt und in einer Spaltkammer (*I*) unter Druck gespalten, restliche flüssige Produkte aus *I* in einer Zone (*II*) von geringerem Druck rasch destilliert, Dämpfe aus *I* auf hohe Spalttemperatur erhitzt, die Produkte im Wärmeaustausch mit dem Frischöl gekühlt und in *II* eingeführt, die Dämpfe aus *II* fraktioniert, das Rücklauföl nach *I* zurückgeführt, Destillat vom gewünschten Endsiedepunkt kondensiert.
- A.P. 2 220 691 ■ **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill.** Ein unter Druck erhaltenes Spaltprodukt wird in Dampf (*I*) und Flüssigkeit (*II*) zerlegt, *I* mit Frischölzugabe fraktioniert, das Rückflußkondensat (*III*) einer milden Druckspaltung unterworfen, die Produkte hieraus durch Destillation zerlegt, Dämpfe zur Fraktionierung von *I* und Frischöl zurückgeführt, Flüssigkeit getrennt von *II* auf verwertbare hochsiedende Anteile verarbeitet, leichtere Anteile von *III* und von Frischöl in niedrigersiedende und höhersiedende Fraktionen zerlegt und diese im gleichen Spaltsystem weiter gespalten.
- A.P. 2 206 135 ■ **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill.** Spaltprodukte werden in Dampf (*I*) und Flüssigkeit (*II*) zerlegt, *II* destilliert, die Dämpfe hieraus mit Frischöl in schwere (*III*) und leichte (*IV*) flüssige Produkte und Benzindampf fraktioniert, *I* fraktioniert unter Vermischung des Rücklaufkondensats (*V*) mit *III*, *V* und *III* in die Spaltung zurückgeführt, *IV* für sich gespalten und die Spaltprodukte hieraus zur Destillation von *II* zurückgeführt, Benzin kondensiert und abgezogen.

- A.P. 2 202 078 ■ Seite
Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Frischöl wird in einer Heizschlange unter Druck auf Spalttemperatur erhitzt, die heißen Spaltprodukte werden in eine erweiterte Reaktionskammer (A) eingeführt und dort weitergespalten, dann in Dämpfe und flüssigen Rückstand zerlegt, erstere in niedriger- (I) und höhersiedendes (II) Rückflußkondensat fraktioniert, II in einer Heizschlange unter Druck für sich gespalten, die Spaltprodukte in A zurückgeführt, I ebenfalls für sich in Heizschlange und Reaktionskammer (B) gespalten, die dabei erhaltenen Dämpfe für sich fraktioniert in niedriger- und höhersiedendes Rückflußkondensat, die für sich der Druckwärmespaltung unterworfen werden, worauf die heißen Spaltprodukte in B zurückgeführt werden; die Dämpfe mit gewünschtem Endsiedepunkt werden kondensiert.
- E.P. 521 070 ■
Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Die Produkte einer Leichtöl- (I) und Schweröl- (II) Druckspaltung werden unter Druck in Dampf und Flüssigkeit zerlegt, aus den Dämpfen neben Destillat von gewünschtem Endsiedepunkt ein Rücklaufkondensat (A) mit Endsiedepunkt nicht über 400° C gewonnen, das zu I zurückgeht, die flüssigen Spaltprodukte werden unter geringerem Druck verdampft, die Dämpfe fraktioniert, gegebenenfalls mit Frischölzusatz, in höhersiedendes Kondensat (zu 90% und mehr über dem 90%-Siedepunkt von A siedend), das zu II zurückgeht, und niedriger-siedende Anteile, die zu I zurückgehen.
- A.P. 2 103 025 ■
Texaco Development Company, New York, N.Y. Aus einer Druckspaltanlage abgezogene Rückstände werden einer plötzlichen Verdampfung (A) unterworfen, die Dämpfe in Benzin und höhersiedendes Gasöl (I) fraktioniert, der flüssige Rückstand von A nochmals unter Gewinnung von schwerem Gasöl, das gespalten wird, destilliert, der dabei erhaltene schwere Rückstand mit I zu Heizöl gemischt.
- A.P. 2 104 692 ■
Texaco Development Company, New York, N.Y. Öl wird in einer Druckspaltung (A) gespalten, die Spaltprodukte in Dämpfe (I) und Rückstand (II) zerlegt, I durch zwei Fraktionierzonen (F₁, F₂) geführt, aus F₂ das neben Benzin erhaltene Kondensat nach A zurückgeführt, II in einer Entspannungszone (B) weiter verdampft, der in dieser erhaltene Rückstand gegebenenfalls verkocht, in die Dämpfe aus B Schweröl eingeführt und dessen unverdampfter Anteil mit Rücklaufkondensat in F₁ gegeben, während Rücklaufkondensat und Schweröl aus F₁ in den letzten Teil von A geführt wird.
- A.P. 2 220 705 ■
Skelly Oil Company, El Dorado, Kans. Kohlenwasserstofföl wird in strömendem Zustand in einer Heizschlange vorgespalten, dann tangential am oberen Ende einer Trennzonenzone eingeführt, wodurch Dämpfe (I) und Flüssigkeit (II) durch Zentrifugalkraft voneinander getrennt werden, und weitere Spaltung von II dadurch vermieden, daß II ohne Ansammlung rasch aus der Trennzonenzone abgezogen wird; I werden weitergespalten und die erhaltenen Produkte mit II gemischt.
- A.P. 2 210 901 ■
Arkansas Fuel Oil Company, West-Virginia. Zur Gewinnung von klopfestem Benzin werden Kohlenwasserstofföle einer Spaltung unterworfen, die aus einem Abscheider abziehenden Dämpfe durch mindestens 3 Wärmeaustauscher und mehrere Fraktionierkolonnen geführt, im Kontakt mit Frischöl, das mit Rücklauföl im Wärmeaustausch erhitzt und der Spaltstufe zugeführt wird, während das Kondensat des 1. Wärmeaustauschers in den Abscheider, Rücklauf und Kondensat aus der 2. Fraktionierstufe in eine Spaltstufe mit höherer Temperatur und mindestens ein Teil der Produkte in den Abscheider geführt wird.
- A.P. 2 211 090 ■
Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Die Produkte einer Spaltung in flüssiger Phase werden in Dampf und Flüssigkeit (I) zerlegt. I bei geringerem Druck weiterverdampft (A) und ein Teil der gebildeten Dämpfe bei hoher Temperatur weitergespalten (B) und in A zurückgeführt, ein Teil von I hierbei verkocht, die Dämpfe in Benzin, höhersiedende Anteile und gasförmige Produkte zerlegt, ein Teil der letzteren nach B zurückgeführt.
- A.P. 2 210 521 ■
Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstofföle werden in einer Heizschlange unter Druck gespalten, die dampfförmigen Produkte einer Fraktionierung (A), das Rücklaufkondensat einer Spaltung (B) in einer zweiten Schlange und Spaltkammer bei höherer Temperatur unter Druck unterworfen, die dampfförmigen Produkte aus B in A zurückgeführt, die flüssigen Produkte mit den flüssigen Anteilen aus A in zwei Stufen, in der 2. Stufe verkockend, gespalten, die Produkte der letzten Spaltung fraktioniert und das Rücklauföl in B zurückgeführt, aus den Dämpfen ein Destillat von gewünschtem Endsiedepunkt destilliert.

- A.P. 2 212 023 Seite
■ **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill.** Kohlenwasserstofföl wird gespalten, das Spaltprodukt in Dampf (I) und Flüssigkeit zerlegt, die Flüssigkeit verkocht, aus den dabei erhaltenen dampfförmigen Produkten in einem Abscheider (A) die hochsiedenden Anteile abgetrennt, der Rest in schwereres (II) und leichteres (III) Rücklaufkondensat zerlegt, III in A zurückgeführt, I und II in einer Fraktionierzone weitergetrennt und das Rücklaufkondensat hieraus der Spaltzone zugeführt, die fraktionierten Dämpfe kondensiert.
- A.P. 2 218 578 ■ **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill.** Höhersiedendes Öl wird in einer Heizschlange (A) unter Druck auf Spalttemperatur, niedrigeres Öl (Heizschlange B) ebenso auf höhere Spalttemperatur erhitzt, beide vereinigt, in einer Spaltkammer weitergespalten, die Produkte in Flüssigkeit (I) und Dampf (II) getrennt, II fraktioniert, die Rücklauföle in A bzw. B zurückgeführt, I weiterzerlegt und die höhersiedenden Anteile einer Verkokung mit Rückführung der Dämpfe, die dampfförmigen einer weiteren Spaltung mit Rückführung unterworfen.
- Can.P. 300 102 ■
A.P. 2 107 793 **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A.** Kohlenwasserstofföle werden unter Druck zuerst in einer Schlange, dann in einer Kammer gespalten, aus der Dämpfe und Flüssigkeit getrennt abgezogen werden, von dem bei der anschließenden Fraktionierung gewonnenen Rücklaufkondensat wird der leichtere Anteil in die Schlange zurückgeführt, der schwerere in einer besonderen Schlange gespalten und dann zusammen mit Spaltprodukten aus der Kammer in eine Verkokungskammer eingeführt, in die die flüssigen Produkte zurückgeführt werden.
- F.P. 858 418 ■
H.P. 381 263 **Standard Oil Company (Indiana), V.St.A.** Rohöl, Spaltrückstand u. dgl. wird verkocht, aus den entwickelten Dämpfen (I) wird durch Fraktionieren neben leichten Fraktionen (II) ein schweres Kondensat erhalten, das gespalten wird, die Spaltdämpfe werden mit I zusammen fraktioniert, II einer Spaltung bei schärferen Bedingungen zwecks Gewinnung von klopffestem Benzin unterworfen, ebenso die flüssigen Produkte der ersten Spaltung (unter Rückführung der flüssigen Anteile); verschiedene Ausführungsformen mit Verarbeitung von Zwischenfraktionen (schwerem Gasöl u. dgl.), Flüssigkeitskreislauf usw. sind noch beansprucht.
- A.P. 2 224 570 ■ **The Texas Company, New York, N.Y.** Frischöl wird in eine Fraktionierzone (A) eingeführt, das Gemisch von Rückflußkondensat und unverdampftem Frischöl mit heißen Spaltprodukten verkocht, die dabei gebildeten Dämpfe in A zurückgeführt, die Dämpfe aus A weiterfraktioniert in leichtes Destillat und Rückflußkondensat, dieses in einer Heizschlange auf Verdampfungstemperatur erhitzt, in Dampf und Flüssigkeit zerlegt, die getrennt in einer Spaltschlange gespalten werden, worauf die Produkte mit Spalttemperatur in die Verkokungszone eingeführt werden.
- E.P. 510 310 ■ **N. V. Nieuwe Oetcool Maatschappij, Den Haag, Holland.** Aus einem Kohlenwasserstoffgemisch wird der leichtere Anteil verdampft und, gegebenenfalls nach Überhitzen, unter Verwendung eines Wärmeträgergases gespalten, aus den Spaltprodukten wird die schwerste Fraktion, gegebenenfalls zusammen mit den schweren Anteilen des Gemischs, in einer oder mehreren Kammern unter Durchleiten eines schwerkondensierbaren Wärmeträgergases auf Koks gespalten, der als Elektrodenkoks geeignet ist. Vgl. E.P. 520 276 S. 314
- A.P. 2 107 008 ■ **Houdry Process Corporation, Wilmington, Del.** Überwiegend höhersiedende Kohlenwasserstofföle werden in wenigstens 2 Fraktionen von verschiedenem Siedebereich zerlegt, die höhersiedenden Anteile katalytisch gespalten, die niedrigsiedenden durch thermische Behandlung in chemisch verschieden klopffeste Benzine übergeführt, die Produkte beider Stufen gemeinsam fraktioniert, die höher als Benzin siedende Fraktion thermisch gespalten und die dabei erhaltenen Produkte in die Fraktionierung zurückgeführt. Spaltkatalysatoren: insbesondere aktivierte Aluminiumsilicate oder Kieselsäure + Tonerde.
- A.P. 2 197 000 ■ **Houdry Process Corporation, Wilmington, Del.** Kohlenwasserstofföl wird in einer Fraktionierzone (A) in Destillat und Rückstandsöl zerlegt, ersteres thermisch, letzteres katalytisch gespalten, aus beiden Spaltprodukten werden Kohlenwasserstoffe im Siedebereich des Rückstandsöls abgetrennt, der Rest in A unter Benzinabtrennung fraktioniert, die übrigen Produkte für sich thermisch auf Benzin gespalten und die Spaltprodukte ebenfalls in A fraktioniert. Spaltkatalysatoren: vorzugsweise Kieselsäure-Metall-oxyl-Katalysatoren, z. B. aktiviertes Aluminiumhydroxylsilicat + 1% Manganoxyl.

L C

Springer-Verlag
 1. Korrektur
 Abteilung II, Spalte 31-57

Fortsehriftte der Industriellen Chemie
 16. 12. 1944
 Springer A.-G., Leipzig
 Manuskript 81-104

A.P.	2 210 345	Seite
A.P.	2 224 840	
A.P.	2 206 200	
A.P.	2 187 048	
A.P.	2 210 536	
Can.P. F.P.	396 191 830 191	
A.P.	2 220 696	
A.P.	2 205 434	
A.P.	2 188 312	

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Rohöl wird in Gasöl (I) und schweren Rückstand (II) fraktioniert, I thermisch gespalten, II verkocht, die verdampften Produkte aus der Verkokungstufe mit einem Tonerde enthaltenden Katalysator (z. B. Kieselsäure + 10 bis 40 Mol-% Tonerde) bei 800 bis 900° F (425 bis 480° C) bei Drucken bis 7 at gespalten, die schweren Produkte der Spaltung von I zur Verkokungstufe zurückgeführt und die Gasöle der katalytischen Spaltprodukte thermisch gespalten.

The Texas Company, New York, N.Y. Kohlenwasserstofföl wird einer katalytischen Spaltung, z. B. mit Aluminiumchlorid, unter erheblicher Bildung von C₄-Kohlenwasserstoffen unterworfen, aus den Spaltprodukten Gasöl und Schwerbenzin abgetrennt, aus letzterem eine an Butan und eine an Isobutan angereicherte Fraktion, jene wird in die katalytische Spaltung zurückgeführt, diese zusammen mit dem Gasöl einer thermischen Spaltung zugeführt.

Ernest A. Oesch, New York, N.Y. Höher siedende Öle werden in Schwerbenzin, das reformiert wird, Spaltgut (I) von mittlerem Siedebereich und schwereres Rückstandsöl (II) destilliert, I und II für sich zu Schwerbenzin und höher siedendem Öl gespalten, ein Teil der Spaltprodukte einer katalytischen raffinierenden Hydrierung unterworfen, die dampfförmigen Produkte in die Destillation zurückgeführt, gegebenenfalls nach Durchleiten durch Adsorptionmassen zwecks Entfernung von Harz- und Teerbildnern.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aus Rohöl wird in einer Fraktionierungszone (A) unter Einleiten von Spaltdämpfen Benzin abgetrieben, von dem der schwerere Anteil (I) kondensiert wird, der leichtere (II) in Dampf-Form bleibt, die unverdampften Anteile aus A (Öl und Rücklaufkondensat) werden gespalten, I reformiert, die Produkte gemischt, in Dampf (III) und Flüssigkeit zerlegt, III in A zurückgeführt und II kondensiert.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstofföl wird in niedriger siedende (I) und höher siedende (II) Fraktion zerlegt, II in den Verdampfer eines Spaltsystems eingeführt, aus den erhaltenen dampfförmigen Spaltprodukten ein Rücklauföl fraktioniert und unter Druck in Heizschlange (A) und Spaltkammer gespalten, die Produkte in einen Verdampfer mit geringerem Druck gegeben, I bei schärferen Bedingungen in einer 2. Heizschlange (B) reformiert, die dampfförmigen Produkte aus A und B vereinigt, fraktioniert und ein Teil des Öls aus II dem Frischöl als Wärmeträger vor der Destillation zugeführt.

Universal Oil Products Company Chicago, Ill., V.St.A. Niedriger- und höher siedende Kohlenwasserstoffe werden unter verschiedenen angepassten Bedingungen gespalten, die Produkte vereinigt und weiter unter Druck gespalten, die Dämpfe fraktioniert, die entsprechenden Fraktionen zurückgeführt, von der Benzinfraktion der höher siedende Anteil unter Druck reformierend gespalten, zum Teil in die Fraktionierung und zum Teil noch zusammen mit Rückständen des Gesamtverfahrens in eine Verkokungszone gegeben, an die eine weitere Fraktionierung mit Rücklaufkondensat zur ersten Fraktionierungsstufe angeschlossen wird.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Ein oberhalb Benzin siedendes Kohlenwasserstofföl wird gespalten, aus den Dämpfen die über Benzin siedenden Anteile herausfraktioniert, wobei Teile des Spaltbenzins in den oberen und den mittleren Teil der Fraktionierungszone zur Temperaturregelung eingeführt werden, das benzinhaltige Rücklaufkondensat in der Spaltzone unter Reformierung seines Benzinanteils gespalten, wobei ein Benzin mit niedrigerem 50%-Siedepunkt erhalten wird als ohne Rückführung von Spaltbenzin in die Fraktionierung.

Process Management Company, Inc., Delaware. Schweres Kohlenwasserstofföl wird mit heißen Spaltgasen in Asphaltrückstand und verdampfbarer Anteile zerlegt, letztere fraktioniert in schweres Gasöl (I), leichtes Gasöl (II) und Schwerbenzin (III); I wird durch Viscositätsbrechen in leichtes Gasöl übergeführt, das mit II zusammen zu Benzin gespalten wird, III wird reformiert, die Produkte aus II und III gemeinsam zerlegt, die Kondensatöle in die Spaltzone zurückgeführt, aus den Gasen die leichtesten Kohlenwasserstoffe abgetrennt, die schweren Kohlenwasserstofföle auf Gas gespalten und dieses zurückgeführt.

Gasoline Products Company, Inc., Newark, N.J. Rohöl wird in Rückstand (I), Gasöl (II) und Schwerbenzin (III) zerlegt, I gespalten, Produkte zerlegt (A) in Rückstand und Dämpfe, diese fraktioniert in schweres Gasöl (IV), leichtes Gasöl (V), Schwerbenzin und Enddestillat, IV gespalten in leichtes Gasöl, das nach A zurückgeht, V mit II gespalten (regeleiert), aus den Dämpfen klopfestes Benzin fraktioniert, III wird reformiert, die Produkte nach A zurückgeführt.

- | A.P. | No | Seite | |
|------|-----------|-------|---|
| A.P. | 2 218 017 | ■ | Caroline Products Company, Inc., Newark, N.J. Rohöl wird in Benzin (I), Mittelöl (II) und Schweröl (III) fraktioniert, I reformiert, III am Ende der Reformierung zugesetzt und gespalten, die Produkte fraktioniert (Benzin, Rücklauföl IV), II in einer zweiten Spaltzone gespalten, die Dämpfe dieser Spaltzone in Benzin und Rücklauföl (V) zerlegt, IV und V in einer dritten Spaltzone gespalten und aus den Dämpfen Benzin gewonnen. |
| A.P. | 2 185 222 | ■ | Gasoline Products Company, Inc., Jersey City, N.J. Rohöl wird in Dämpfe und Rückstand zerlegt, aus den Dämpfen Benzin (I) und höhersiedende Anteile (II) fraktioniert, der Rückstand gespalten, aus den Spaltdämpfen schweres Rücklaufkondensat gewonnen, das wieder gespalten wird (Spaltprodukte zurückgeführt), ferner Anteile (III) von mittlerem Siedebereich und Benzin, das mit I zusammen reformiert wird, aus dem hierbei erhaltenen Dämpfen werden neben leichtem Destillat höhersiedende Anteile fraktioniert, die zusammen mit II und III unter Rückführung gespalten werden, worauf die neben klopffestem Benzin erhaltenen Dämpfe in die letzte Fraktionierung zurückgeführt werden. |
| A.P. | 2 207 598 | ■ | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Rohöl wird in flüssigen Rückstand (I), schweres (II) und mittleres (III) Kondensat und Benzinfraction (IV) zerlegt, I unter viscositätsbrechenden Bedingungen gespalten, die dampfförmigen Anteile des Spaltprodukts in schweres (V), mittleres (VI) Rücklauföl und leichte Fraktion (VII) zerlegt, dann V mit II, VI mit III jeweils für sich gespalten, VII mit IV reformiert, alle Produkte vereinigt und in schweres und mittleres Kondensat, die in die entsprechenden Spaltzonen zurückkehren, und Benzindestillat zerlegt. |
| A.P. | Ro 21 625 | ■ | The Texas Company, New York, N.Y. Rohöl wird durch Destillation in Schwerbenzin, Gasöl und Restöl zerlegt, das Restöl milde gespalten, das Gasöl schärfer gespalten, das Schwerbenzin reformiert, die Spaltprodukte des Restöls und Reformierungsprodukte gemeinsam in Dämpfe und Rückstand zerlegt, aus den Dämpfen durch Fraktionierung ein leichteres Kondensat, das in einer Schlange (A) unter Druck gespalten wird, und ein schwereres Kondensat gewonnen, das an einem mittleren Punkt in A eingeführt wird, die Dämpfe wieder zerlegt und fraktioniert und das neben leichterem Destillat gewonnenen Rücklaufkondensat ebenfalls in A eingeführt. |
| A.P. | 2 188 363 | ■ | Texas Development Corporation, New York, N.Y. Rohöl wird in Rückstand (I) und Dämpfe zerlegt, aus diesen Gasöl (II) und Schwerbenzin (III) fraktioniert, I im einfachen Durchgang (single pass) gespalten, aus den durch Zerlegung (A) gewonnenen Dämpfen schweres Gasöl (IV), leichtes Gasöl (V) und Schwerbenzin (VI) fraktioniert, IV gespalten (recycling). Produkte nach A zurückgeführt, V für sich gespalten, Spaltprodukte mit den durch Spaltung von II (single pass) unter Druck erhaltenen vereinigt, zerlegt und fraktioniert, Rücklaufkondensat in die Spaltung von V zurückgeführt, III und gegebenenfalls VI reformiert, Produkte nach A zurückgeführt. |
| A.P. | 2 108 557 | ■ | De Florez Engineering Company, Inc., Hartford, Conn. Aus einem Teilstrom der Produkte einer Druckwärmespaltung wird unter Druck ein Kondensat abgetrennt, aus den Dämpfen eine mittlere Fraktion in die Spaltstufe zurückgeführt, eine schwerere Fraktion weiterfraktioniert, wobei die schwereren Anteile einer zweiten Spaltung zugeführt, die flüssigen Produkte kondensiert, die Dämpfe fraktioniert und die leichteren Rücklaufkondensate aus der zweiten Fraktionierungszone der ersten zugeführt werden; die Rückstände aus dem 1. und 2. Abscheider werden einer spaltenden Destillation unterworfen, der verbleibende Rückstand verkokend destilliert. |
| A.P. | 2 187 600 | ■ | Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Schwere Kohlenwasserstofföle werden gespalten, schweres Rückstandsöl abgetrennt, die restlichen Spaltprodukte fraktioniert in schweres Gasöl (I), Destillat (II), Benzin, Gas (III) (H ₂ , CH ₄) und Leichtbenzin (IV), I zur ersten Spaltung zurückgeführt, II bei 1160 bis 1300° F (690 bis 700° C) unter hoher Bildung gasförmiger Olefine gespalten, die Produkte mit dem Rückstandsöl auf Koks und Gas gespalten, aus den gasförmigen Produkten oberhalb des Benzins siedende Anteile in schwere (V) und leichte Fraktion, Benzin und olefinfreie Gase (VI) fraktioniert, V mit den Spaltprodukten von II vereinigt, VI mit IV und III bei hoher Temperatur katalytisch oder thermisch zu niedrigsiedendem Öl polymerisiert, aus den Produkten Benzin und schwere Fraktion gewonnen und letztere mindestens teilweise in die erste Spaltstufe zurückgeführt. |
| A.P. | 2 221 172 | ■ | The Texas Company, New York, N.Y. Frischöl wird mit heißen Dämpfen aus einer Spaltkammer in eine Fraktionierkolonne eingeführt, aus der unverdampftes Öl (I) und eine Dampfaktion (II) getrennt abgezogen werden, II wird in Benzin und Gasöl fraktioniert, das Gasöl zusammen mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen in einer Heizschlange gespalten, die heißen Produkte hieraus mit I in eine unerhitzte Spaltkammer eingeführt, die dabei erhaltenen Dämpfe in die Fraktionierkolonne zurückgeführt. |

1,
H.A.P. 2 178 838

A.P. 2 222 682 ■ Seite

Petroleum Conversion Corporation, Elizabeth, N.J. Kohlenwasserstofföl wird in einer Heizschlange auf Verdampfungstemperatur erhitzt, nach Abtrennung der Dämpfe (I) das Restöl in flüssiger Phase auf höhere Temperatur erhitzt, Dämpfe (II) wieder abgetrennt, I und II für sich im Wärmeaustausch mit Verbrennungsgasen erhitzt (I auf höhere Temperatur als II) und ein über die Spalttemperatur von I erhitztes Wärmeträgergas zu jedem der Teilströme in solcher Menge zugesetzt, daß die für deren Spaltung zu Benzin bestgeeignete Temperatur erreicht wird.

A.P. 2 189 191 ■

Power Patents Company, Hillside, N.J. Mineralöl wird stufenweise destilliert, bei einer anschließenden Dampfphasenspaltung unter Druck wird die Temperatur durch Zugabe von Schwerbenzin geregelt, Spaltprodukte aus einer zweiten Spaltstufe werden durch Zugabe von Destillat abgekühlt, die Dämpfe fraktioniert.

A.P. 2 216 683 ■

Gasoline Products Company, Inc., Newark, N.J. Frischöl wird in eine Fraktionierstufe (A) eingeführt und dort mit den dampfförmigen Produkten (I) aus der Spaltung in Dampf und Flüssigkeit zerlegt, Dampf in einer weiteren Fraktionierstufe (B) weiterzerlegt, flüssige Spaltprodukte (II) unter Zusatz von etwas Sauerstoff teilweise verbrannt, mit den Verbrennungsprodukten wird der flüssige Rückstand aus B unter Druck in einem verengten Raum auf Spalttemperatur erhitzt, zuletzt unter Zugabe des flüssigen Rückstands von A, und die Spaltprodukte in Dampf (I) und Flüssigkeit (II) zerlegt.

16

Besondere Maßnahmen.

Bezüglich der Zusammensetzung der zu spaltenden Öle liegen einige Vorschläge vor: bei katalytischer Spaltung wird benzinfreies Gasöl verwendet (E.P. 520229, S. 0); paraffinbasisches Öl wird gemeinsam mit Öl aus der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten (F.P. 859121, S. 0); schweren Ölen wird bei der Spaltung Methanol zugesetzt (It.P. 383912, S. 0). — Bei der katalytischen Spaltung werden Dämpfe zusammen mit feinverteilter Flüssigkeit übergeleitet (A.P. 2209973, S. 0). In die Spaltung mit feinverteiltem Katalysator in flüssiger Phase werden die oberhalb des Benzins siedenden Anteile zurückgeführt (D.Anm. 147234, S. 0). Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Wasserstoffgehalt sollen unter hohem Druck (> 350 at) unter Gaszusatz katalytisch gespalten werden (F.P. 854502, S. 0). Zum Ausgleich des Nachlassens der Katalysatorwirkung wird empfohlen, den Druck allmählich zu erhöhen (F.P. 857177, S. 0) oder zeitweise Wasserstoff zuzusetzen (F.P. 855381, S. 0). Eine Verbindung von thermischer und katalytischer Spaltung kann in der Weise vorgenommen werden, daß Destillat und Rückstand aus einem Ausgangsöl bzw. verschiedene Fraktionen teils thermisch, teils katalytisch gespalten und die Spaltprodukte mindestens teilweise gemeinsam verarbeitet werden (Can.P. 390031, S. 0; A.P. 2197007, S. 0). — Durch Temperatur- und Druckregelung läßt sich die Koksbildung weitgehend verhindern (A.P. 2216471, S. 0). Bei der Zerlegung von Erdölrückständen wird direkter Wärmeaustausch mit Destillatöl empfohlen, das auf Spalttemperatur erhitzt ist (E.P. 517269, S. 0). Vor der Spaltung asphalthaltiger Rückstände kann ein Asphaltlösungsmittel zugesetzt werden (A.P. 2197460, S. 0). Höhersiedende Spaltprodukte werden durch katalytische Polymerisation der Schlamm- und Harzbildner und Destillation auf leichtes Heizöl verarbeitet (A.P. 2189196, S. 0). Aus dem Verhältnis von Gas und Flüssigkeit in einer abgezogenen Probe läßt sich die in die Heizschlange einzuführende Ölmenge ermitteln (A.P. 2226097, S. 0). Zur Erhitzung kann die Teilverbrennung zerstäubter Ölteilchen mit Luft an einer großen Heizfläche herangezogen werden (E.P. 520660, S. 0). Die Abtrennung von Flüssigkeitsteilchen erfolgt in einer Absetzkammer unter Einleiten von Wasserdampf (It.P. 383248, S. 0). Die in einem Abscheider abgetrennte Flüssigkeit kann kontinuierlich in einen zweiten Abscheider abgezogen werden (A.P. 2189016, S. 0). Teernebel lassen sich durch Wirbelbildung zerlegen (A.P. 2192214, S. 0). Naphthenische Rohölrückstände werden zweckmäßig in den Abscheider einer Spaltanlage eingeführt (A.P. 2209154, S. 0). Zum Korrosionsschutz wird bei der Spaltung schwefelhaltiger Öle eine Suspension von Eisen in Öl eingespritzt (A.P. 2185380, S. 0). Als Wärmeträger läßt sich auch Quecksilber verwenden (A.P. 2202463, S. 0). — Nach A.P. 2194574 (S. 0) soll die Spaltung innerhalb eines Wassergasgenerators, nach A.P. 2206685 (S. 0) katalytisch unter Wärmelieferung durch die Auspuffgase eines Explosionsmotors vorgenommen werden. — Die Spaltung innerhalb eines elektrischen Lichtbogens erfolgt nach A.P. 2191012 (S. 0) mit in bestimmter Weise periodisch bewegten Elektrodenpaaren.

E.P.	Seite	
520 229	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Der Spaltung auf Benzin in Gegenwart eines festen adsorbierenden Katalysators z. B. bei 820 bis 900° F (440 bis 480° C) wird eine Gasölfraction unterworfen, die ganz oder praktisch völlig frei von Bestandteilen innerhalb des Siedebereichs des zu gewinnenden Benzins ist, z. B. einen Siedebeginn mindestens 50° F (28° C) oberhalb des Endsiedepunktes des Benzins hat.
859 121 E.P. 632 424	0	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Ein Öl aus paraffinbasischem Erdöl wird gemeinsam mit einem bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Öl der Spaltung zu klopfesten Motortreibstoffen unterworfen.
It.P. 383 912	0	Mario Giovannioli, Rom. Bei der Spaltung schwerer Öle, insbesondere solcher aus Asphaltgesteinen, wird Methanol zugesetzt.
A.P. 2 209 973	0	Hendry Process Corporation, Dover, Del. Kohlenwasserstoffdämpfe werden zusammen mit den feinverteilten unverdampften höchst siedenden Anteilen durch mehrere parallel geschaltete Rohre mit adsorbierend wirkendem Katalysator geleitet und nach Abtrennung der unverdampften Produkte die Dämpfe zurückgeführt.

Seite

D.Am. 147 234 ■

F.P. 854 502 ■

F.P. 857 177 ■
D.R.P. 705 037 ■
D.R.P. 720 928 ■
E.P. 521 687 ■
F.P. 855 381 ■

Can.P. 300 031 ■
F.P. 829 559 ■

A.P. 2 107 007 ■

A.P. 2 210 471 ■

817 260 ■

A.P. 2 107 460 ■

A.P. 2 180 106 ■

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die Spaltung in flüssiger Phase wird mit feinverteiltem Katalysator durchgeführt, die oberhalb der Siedegrenzen des Benzins siedenden Anteile werden nach Befreiung von hochmolekularen, leicht polymerisierbaren Stoffen und vom Katalysator in dem Reaktionsraum ganz oder teilweise zurückgeführt.

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Holland. Höher siedende wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche der Kohlenoxydproduktion, werden zusammen mit wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen in Gegenwart eines fest angeordneten Spaltkatalysators und eines nichtoxydierenden Gases bei einem Druck von über 350 at, zweckmäßig oberhalb 410° C, zu klopflosem Benzin gespalten.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Kohlenwasserstofföl wird bei Spalttemperatur über einen Spaltkatalysator geleitet, wobei der Druck in der Spaltzone während der Einwirkung des Katalysators um mindestens 5 at erhöht wird.

N. V. Internationale Hydrogeneeringsocroolen Maatschappij, Holland. Bei der Spaltung oder spaltenden Druckhydrierung, insbesondere beim Arbeiten unter Drucken über 400 at und mit schwermetallarmen oder -freien Katalysatoren, wird ein Nachlassen der Katalysatorwirkung durch vorübergehende Zugabe von Wasserstoff bzw. Erhöhung der Wasserstoffkonzentration beseitigt, z. B. der Partialdruck der Ausgangsstoffe von 10 auf 8% vermindert.

Houdry Process Corporation, Wilmington, Del., V.St.A. Das Ausgangsöl wird in Destillat und Rückstand zerlegt, das Destillat thermisch, der Rückstand katalytisch über einer adsorbierenden Kontaktmasse gespalten, die Produkte der thermischen Spaltung unter Abtrennung von Benzin fraktioniert, die Produkte der katalytischen Spaltung in mehrere Fraktionen zerlegt, von denen die Benzinfraction in die Fraktionierung der thermischen Spaltprodukte eingeführt wird.

Houdry Process Corporation, Wilmington, Del. Kohlenwasserstofföle werden in Destillat und höher siedende Anteile zerlegt, beide Fraktionen für sich teils katalytisch, teils rein thermisch zu Benzin gespalten, die Produkte aus einer der beiden Spaltzonen, insbesondere bei der thermischen Spaltung, zur Kondensierung von Fraktionen mit verschiedenem Siedebereich stufenweise gekühlt, die Produkte der anderen Spaltzone in Dampfform in eine Fraktionierungszone eingeführt, aus dieser eine Benzin enthaltende Fraktion abgezogen und als Rückflußkondensat in der Fraktionierungszone verwendet.

Power Patents Company, Hillside, N.J. Ein Gasöl enthaltendes Öl, z. B. Rückstandsöl, wird zunächst unter einem Anfangsdruck über 25 at bei einer Temperatur, bei der noch keine Koksabscheidung erfolgt, in einem Strom durch mehrere Rohrserien geleitet, in der letzten in Teilströmen mit Druckverminderung unter 25 at im Gegenstrom zu den Holzgasen auf 800 bis 950° F erhitzt.

Standard Refining Company, New York, N.Y., V.St.A. Asphalt- und paraffinhaltige Erdölrückstände werden auf Benzin und Heizöl verarbeitet, indem ein Strom von Destillatöl unter Druck auf Spalttemperatur (unter Vermeidung von Koksabscheidung) erhitzt in direkten Wärmeaustausch mit dem Rückstand in einem Dampftrennraum gebracht wird, aus dem Dampf (Gasöl, Benzin) und flüssiger Rückstand abgezogen werden, letzterer wird ohne wesentliche Zersetzung bei Minderdruck verdampft und das Kondensat als Destillatöl zurückgeführt.

Recony Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schwerer asphalthaltiger Erdölrückstand wird durch nichtspaltende Destillation auf eine Viscosität gebracht, die die bei der Spaltung ohne zu starke Kohlenstoffbildung zulässige übersteigt (über 300 Sekunden Saybolt-Furol bei 122° F = 50° C), dann ein niedrigviscoses Asphaltlösungsmittel in solcher Menge zugesetzt, daß ein Gemisch mit einer Viscosität von etwa 300 Sekunden Saybolt-Furol bei 122° F (50° C) entsteht, und dieses Gemisch bei einer Temperatur gespalten, bei der das zugesetzte Lösungsmittel ungespalten bleibt.

Standard Oil Company, Chicago, Ill. In den höher als Benzin siedenden Spaltprodukten von Mineralöl werden bei 400 bis 600° F (200 bis 315° C) über einem Phosphorsäure-Kieselgur-Katalysator die Schlamm- und Harzbildner polymerisiert und durch Destillationsein leichtes Heizöl (350 bis 600° F = 180 bis 315° C) gewonnen, das Polymerisat in die Spaltstufe zurückgeführt.

L (470-570°C)

- | | Seite | |
|-----------------------------|-------|---|
| A.P. 2 226 097 | ■ | Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Bei der Kohlenwasserstoffumwandlung in mehreren in einem Ofen angeordneten Heizschlangen wird aus einer der Heizschlangen fortlaufend Produkt mit konstanter Flüssigkeitsmenge abgezogen, in Gas und Flüssigkeit zerlegt und die Heizschlange zugeführte Ölmenge entsprechend dem festgestellten Gas-Flüssigkeits-Verhältnis geregelt, während die Betriebsbedingungen in den übrigen Heizschlangen konstant gehalten werden. |
| E.P. 520 600 | ■ | Robert Arnold, Den Haag, Holland. Mit Luft feinerstäubte flüssige Kohlenwasserstoffe werden in die Leitungen einer Spaltanlage eingeführt, deren Wände eine so große Heizfläche darbieten und so hoch erhitzt sind (400 bis 600° C), daß der Kohlenwasserstoff gespalten und unter Überführung von Kohlenstoff in Kohlenoxyd ein nicht mehr kondensierbares Gas erhalten wird. |
| H.P. 383 248
F.P. 51 118 | ■ | Houdry Process Corporation, Wilmington, Del., V.St.A. Verdampfte Kohlenwasserstoffe werden vor der Spaltzone in einer Absatzkammer bei 430 bis 510° C ohne Benzinbildung unter Einleiten von Wasserdampf von Flüssigkeitsteilchen befreit, wobei die Oldämpfe nicht über 50 Sekunden in der Absatzkammer verweilen. |
| A.P. 2 180 016 | ■ | Phillips Petroleum Company, Delaware. Die Trennung flüssiger und dampfförmiger Spaltprodukte erfolgt in einem Abscheider, aus dem die Flüssigkeit, ohne sich anzusammeln, kontinuierlich in einen zweiten Abscheider abgezogen wird. |
| A.P. 2 192 214 | ■ | Horace M. Weir, Ventnor, N.J. Kohlenwasserstoffe werden in Dampfphase durch eine Spaltzone geleitet, in der sich ein Nebel von äußerst feinverteilten Teertröpfchen bildet, der Dampfstrom wird dann ohne wesentlichen Temperaturabfall in rasche wirbelnde Bewegung versetzt, wodurch die Flüssigkeitströpfchen an die Wand geschleudert und dort abgeschieden werden. |
| A.P. 2 209 154 | ■ | Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Naphthenische Rohölrückstände (höchstens 10% bis 500° F = 260° C siedend) werden dem auf höchstens 825° F (440° C) gehaltenen Abscheider einer Spaltanlage zugeführt, die Dämpfe fraktioniert, Benzin abgezogen, Restkondensat (Gasöl) der Spaltzone zugeführt, in der bei 925 bis 975° F (496 bis 523° C) unter Druck höchstens 16% Spaltung stattfinden soll. |
| A.P. 2 185 380 | ■ | Jenkins Petroleum Process Company, Chicago, Ill. In schwefelhaltige Öle wird beim Erhitzen auf eine Temperatur, bei der die korrodierende Wirkung beginnt, z. B. beim Spalten, Eisen in feiner Verteilung in einem Trägeröl mit einer um etwa 150° F (83° C) oberhalb jener Temperatur liegenden Temperatur eingespritzt. |
| A.P. 2 202 463 | ■ | Alfred Oberle, Washington, D.C. Kohlenwasserstoffe werden mit erhitztem Quecksilber unter Druck, zweckmäßig unter wirbelnder Bewegung, vermischt, das Gemisch durch eine Spaltschlange geführt, in einer Entspannungszone die Dämpfe abdestilliert, unverdampfte Kohlenwasserstoffe mit dem Quecksilber abgezogen, in einer Flashkammer mit Wasserdampf behandelt und flüchtige, flüssige und feste Anteile für sich abgezogen. |
| A.P. 2 194 574 | ■ | Fuel Research Development Corporation, Boston, Mass. In einem Wassergasgenerator wird oberhalb der Wassergaszone Öl eingeführt und mit niedrigem Partialdruck unter Bildung von Ölgas, Benzindampf und schwereren Ölen gespalten. |
| A.P. 2 206 685 | ■ | Dmitri Belachowsky, Paris, Frankreich. Für die Spaltung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere bei Verwendung schwerer Kohlenwasserstoffe, im Explosionsmotor im Anschluß an diesen unter Beheizung des Spaltraumes durch die Auspuffgase, ist über einem Zerstäuber eine Kammer mit Filter für zutretende Luft und ein Katalyserraum mit mehreren Rohren angeordnet, dazwischen eine Verteilungsvorrichtung. |
| A.P. 2 191 012 | ■ | E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Innerhalb einer kohlenstoffhaltigen Flüssigkeit wird periodisch ein elektrischer Bogen zwischen einem oder zwei Elektrodenpaaren erzeugt, wobei die Bewegung der Elektrodenpaare mit dem Stromwechsel derart synchronisiert wird, daß bei Spannung um Null die Elektroden außer Bogenweite sind und jeweils während einer Halberiode eine Rastpause von wesentlicher Dauer eingeschaltet wird, was bei zwei Elektrodenpaaren abwechselnd durchgeführt wird. |
| D.R.P. 697 291 | ■ | Bergwerksgesellschaft Georg von Glescho's/Erben Bergverwaltung Beuthen, O.-S., Beuthen, Oberschles., und Dr.-Ing. habil. Alfred Jäppelt, Freiberg, Sachs. Aus den Schweldämpfen der Spülgasschmelzung von Steinkohle wird durch fraktionierte Kondensation eine unter etwa 300° C (I) und eine über etwa 300° C (II) siedende Teerfraktion gewonnen, II, gegebenenfalls nach Zentrifugieren, unter Druck gespalten und die Spaltprodukte mit I vereinigt. |

Hydrierung.

Spaltende Druckhydrierung.

Zusammenfassende Darstellungen auf dem Gebiete der spaltenden Druckhydrierung finden sich in Veröffentlichungen von M. PIER (Vierjahresplan 4, 843—846 (1940); C. 1941. I. 315 und Trans. Faraday Soc. 35, 967—979 (1939); C. 1940. I. 3475/ von W. BOESLER (Chemiker-Ztg. 64, 81—84 (1940); C. 1940. I. 2745) und von O. HEDICKE (Z. kompr. flüss. Gase 35, 51—60, 71—76 (1940); C. 1941. I. 315, 849).

LC 73x
/),

Arbeitsweisen.

Bei der Kohlehydrierung wird vorgeschlagen, Kohle bei steigender Temperatur über fest angeordnete Katalysatoren zu leiten (F.P. 859480, S. 0). Für die Errechnung des optimalen Arbeitsdruckes wird eine logarithmische Formel angegeben (D.Anm. I 54464, S. 0). Nach im wesentlichen entschwefelnder Hydrierung von feinverteilter Kohle soll das entstandene Öl derart hydriert werden, daß hauptsächlich die Ringverbindungen aufhydriert werden (A.P. 2215206, S. 0). — Die Druckhydrierung asphalthaltiger Öle wird zweckmäßig mit Rückführung von Reaktionsprodukten verbunden (D.R.P. 695213, S. 0); unterhalb 400°/können Asphalte und Harze unter beschränkter Ölbildung reduziert werden (D.R.P. 695275, S. 0; D.R.P. 696083, S. 0). Als Ausgangsstoff für die Druckhydrierung werden auch Pechextrakte verwendet (D.R.P. 695208, S. 0). — Im Anschluß an die Hydrierung von Mittelölen werden die höhersiedenden Anteile des Produkts einer Aromatisierung mit oder ohne Wasserstoffzusatz unterworfen (D.R.P. 689241, S. 0; D.R.P. 686758, S. 0); aus Steinkohlenmittelöl kann unter bestimmten Bedingungen ein Benzol und Toluol enthaltendes Produkt gewonnen werden (D.R.P. 695386, S. 0). Bei der Hydrierung mehrkerniger Hydroaromaten wird ein Verfahren mit beschränkter Reaktionszeit vorgeschlagen (D.Anm. D 67026, S. 0). — Die aus dem Kreislauf entnommenen geringen Mengen an Reaktionsprodukten werden in etwa gleichem Maße durch Frischhydriergut nachgeliefert (A.P. 2207494, S. 0). Der im Abscheider sich absetzende Schlamm kann destilliert und das Destillat in die Hydrierung zurückgeführt werden (F.P. 852380, S. 0). — Beim Arbeiten mit halogenhaltigen Katalysatoren kann korrodierende Wirkung des Halogens dadurch vermieden werden, daß vor dem Austritt der Produkte aus dem Reaktionsraum halogenbindende Stoffe zugegeben werden (D.R.P. 692631, S. 0; D.R.P. 698969, S. 0).

LC

F.P. 859 480

Seite

0

N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij (International Hydrogenation Patents Company), Holland. Zur Gewinnung hochsiedender Öle, insbesondere Schmieröle, wird zerkleinerte Kohle im Gemisch mit asphaltfreiem oder -armem Öl bei um mindestens 20°, zweckmäßig 50 bis 100° C steigender Temperatur über fest angeordnete Katalysatoren geleitet, wobei mindestens im ersten Viertel der Reaktionszone eine Temperatur von 270 bis 370° C (zweckmäßig 270 bis 350° C) aufrechterhalten wird.

D.Anm. I 54 464

0

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der katalytischen Verflüssigung von Kohlen mit einem C-Gehalt über 84% in Gegenwart von Halogen oder Halogenverbindungen bei Drucken oberhalb 250 at und Temperaturen oberhalb 400° C wird ein nach der Formel $\log p = 0,063283 \cdot C - 2,809$ ($p = \text{at}$, $C = \% \text{ C}$ in asche- und wasserfreier Kohle) errechneter Wasserstoffpartialdruck oder ein hiervon nicht wesentlich verschiedener Druck angewandt.

A.P. 2 215 206

0

Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa. Feinverteilte Kohle wird unterhalb der Zersetzungstemperatur (z. B. unter 450°/ bei einem Druck über 100 at in Gegenwart eines Hydrierkatalysators (z. B. $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$) ohne wesentliche Benzolbildung entschwefelnd hydriert, die schwefelfreien Öle mit einem Lösungsmittel (z. B. Cyclohexan) abgetrennt und einer weiteren Hydrierung unterhalb 280°/ bei einem Druck über 50 at in Gegenwart eines die Hydrierung von Benzolkohlenwasserstoffen fördernden Katalysators (z. B. Nickel, Platin, Palladium) unterworfen.

LC

LC

- D.R.P. 695 213 ■ Seite
- D.R.P. 695 276 ■
- D.R.P. 695 063 ■
- A.P. 2 201 729 ■
- E.P. 617 774 ■
- D.R.P. 695 208 ■
- D.R.P. 695 211 ■
- D.R.P. 695 758 ■
- D.R.P. 695 386 ■
- D.Anm. D 67 026 ■
- A.P. 2 207 404 ■
- D.Anm. C 62 439 ■
- F.P. 852 380 ■
- Belg.P. 433 395 ■
- D.R.P. 692 631 ■
- A.P. 2 221 952 ■
- D.R.P. 698 000 ■

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Asphalt- und harzhaltige hochsiedende Öle, z. B. Braunkohlenteer, werden zu asphaltfreien Ölen druckhydriert, wobei die oberhalb des Dieselöls siedenden Produkte in den Reaktionsraum an einer Stelle zurückgeführt werden, an der Asphalte und Harze durch Reduktion entfernt sind.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die Druckhydrierung hochsiedender asphalt- und harzhaltiger Öle wird bei stetig oder stufenweise ansteigenden Temperaturen bis etwa 400° so durchgeführt, daß Asphalte und Harze reduziert und nicht mehr als 20% unter 350° siedende Öle neugebildet werden.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Asphalt- und harzhaltige hochsiedende flüssige oder halbsteife Kohlenwasserstofföle werden in flüssiger Phase mit fest angeordneten Katalysatoren bei etwa 270 bis 330° unter solchen Reaktionsbedingungen druckhydriert, daß eine Zunahme der unter 350° siedenden Öle um höchstens 10% eintritt und die Asphalte und Harze reduziert werden.

AG. für Steinkohleverflüssigung und Steinkohleveredlung, Duisburg-Meiderich. Ein praktisch alle weichen Teerharze des Peches enthaltender, von unlöslichen Stoffen und den spröden Teerharzen befreiter Pechbestandteil wird der Druckhydrierung unterworfen.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Mittelöle mit hohem Gehalt an cyclischen Kohlenwasserstoffen werden bei 330 bis 420° mit stark hydrierend und spaltend wirkenden Metallsulfiden zu Benzin hydriert, die über 200° siedenden Anteile des Produkts aromatisierend hydriert.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Mittelöle werden mit stark hydrierenden Katalysatoren bei höchstens 430° in klopfende Benzine übergeführt und die Fraktion über 125° (Octanzahl unter 50) bei 475 bis 560° ohne Wasserstoffzusatz aromatisiert.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus Mittelöl der Steinkohlehydrierung (180 bis 325°) wird eine Fraktion (bis etwa 275°) entphenoliert und aromatisiert, die Fraktion über 275° unter stark hydrierenden Bedingungen unterhalb 500° in praktisch H-gesättigtes Benzin übergeführt, das bei 30 bis 100 at und 450 bis über 500° katalytisch hydriert wird; Benzol und Toluol werden abgetrennt, höhere Aromaten in Benzol und Toluol übergeführt.

Deutsche Hydrierwerke AG., Redleben bei Dessau-Roslan. Mehrkernige ganz oder teilweise hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch Behandlung im Autoklaven mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen bei 475 bis 510° unter einem Wasserstoffanfangedruck über 50 at in Umsetzungsprodukten mittleren Siedebereichs umgewandelt, wobei die Reaktionszeit auf wenige Minuten beschränkt wird, so daß eine nennenswerte Abspaltung von gasförmigen Stoffen nicht erfolgt.

Czechoslovakian Nitrogen Works Company, Ltd., Moravska Ostrava, Czechoslovakia. Bei der Druckhydrierung wird ein ständiger Kreislauf aller gas- und dampfförmigen Stoffe aufrechterhalten und eine der jeweils aus dem Kreislauf abgezogenen Menge der Reaktionsprodukte entsprechende Menge an vorgeheiztem Frischgut und Wasserstoff eingeführt.

Gewerkschaft Mathias Stinnes, Deutschland. Zur Erhöhung des Durchsatzes bei der Druckhydrierung von Kohlendestillations- oder -extraktionsprodukten wird aus dem heißen Abscheider ein Teil des sich absetzenden Schlammes abgezogen und für sich oder zusammen mit Steinkohlenteer destilliert und das Destillat in die Druckhydrierungszone zurückgeführt; der pechartige Destillationsrückstand kann mit Kohlestaub agglomeriert werden.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Druckhydrierung mit Halogenkatalysatoren wird Korrosion in Ableitungen usw. dadurch vermieden, daß kurz vor Beendigung der Hydrierung halogenbindende Alkali- oder Erddalkalicarbonate, -sulfide u. dgl. in den Reaktionsraum eingeführt oder dort gebildet werden.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die bei der Druckhydrierung in Gegenwart von Halogen- oder halogenhaltigen Stoffen entstehenden Produkte werden mit halogenbindenden Erddalkaliverbindungen versetzt, die über etwa 500° siedenden Öle oder Rückstände von Feststoffen befreit und die erhaltenen Öle nach Zusatz geringer Mengen halogenfreier Ammonium- oder Alkalisalze erneut einer Spaltung unterworfen.

LC

LC

LC

LC

LC

LC LC

LC

LD

727

4011

Mehrstufenverfahren.

Wasserstoffarme, sauerstoff- oder stickstoffhaltige Öle werden in mehreren Stufen hydriert und dabei die gesamten Produkte der zweiten Stufe mit Wasserstoff in die erste Stufe zurückgeführt (D.R.P. 696531, S. 119). Spaltung und spaltende Hydrierung lassen sich in der Weise miteinander verknüpfen, daß unter Abtrennung der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe die Spaltprodukte in die Hydrierung, die Hydrierprodukte in die Spaltung eingeführt werden (D.R.P. 685959; S. 120; vgl. auch D.R.P. 700435, S. 120 und D.R.P. 695273, S. 120).

D.R.P.	V.P.	Seite	
696 531	2 191 157	119	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Druckhydrierung von wasserstoffarmen und/oder sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Ölen in mehreren Stufen mit Entnahme von niedrigsiedenden Stoffen nur an einer Stelle werden die gesamten in der zweiten Stufe erhaltenen Produkte ohne Abtrennung des Wasserstoffs in die erste hauptsächlich raffinierende Hydrierungsstufe zurückgeführt.
685 959		120	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Flüssige Kohlenwasserstoffe werden abwechselnd gespalten und spaltend hydriert, die hochsiedenden Spaltprodukte der spaltenden Hydrierung, die hochsiedenden Hydrierprodukte der Spaltung zugeführt, die niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe abgetrennt.
700 435	49 594	120	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Ausgangsstoff für die spaltende Druckhydrierung werden durch Spaltung mittlerer Fraktionen von asphaltbasierten Roherdölen erhaltene Rückstände verwendet, deren über 325° siedende Anteile ein spezifisches Gewicht über 1,0 bei 50° besitzen.
695 273		120	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Über 250° siedende Druckhydrierungsprodukte werden dehydriert, vor- oder nachher Seitenketten abgespalten und die erhaltenen Produkte oder ihre Fraktionen gespalten, gegebenenfalls in Gegenwart geringer H ₂ -Mengen und unter Druck.

120

LC LC

Vorbereitung, Anpassung, Anpasteöle.

Als Entaschungsmittel für Kohle kann man Säure im Gemisch mit Druckhydrierungsrückständen verwenden (D.R.P. 698794, S. 0). Der Kohle soll beim Trocknen und Anpassen freier Sauerstoff ferngehalten werden (D.R.P. 699420, S. 0). Um die Kohle an Schwefel anzureichern, setzt man ihr vor dem Anpassen flüssigen oder gelösten Schwefel zu, behandelt sie mit Schwefel oder flüchtigen sauerstofffreien Schwefelverbindungen oder gibt Ammonsulfid enthaltendes Reaktionswasser aus der Druckhydrierung zu (D.R.P. 695271, S. 0; D.R.P. 695272, S. 0; D.R.P. 697518, S. 0). — Als Vorbereitungsmittel für Ausgangsstoffe der Druckhydrierung werden erwähnt: Alkali- und Erdalkalimetalle und -hydroxyde (D.R.P. 695267, S. 0) und Phosphorsäure im Gemisch mit aliphatischen Stoffen (Belg.P. 434788, S. 0). — Die Ausgangsstoffe können vor der Druckhydrierung einer Vakuumdestillation (D.R.P. 699192, S. 0), gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserdampf (D.R.P. 700321, S. 0), unterworfen werden, um für die nachfolgende Hydrierung schädliche Stoffe zu entfernen. Auch Stickstoffbasen bzw. Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen werden vor der Hydrierung zweckmäßig entfernt (D.R.P. 696315, S. 0; D.R.P. 695212, S. 0).

	Seite	
D.R.P. 698 794	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Zur Entaschung von Kohle vor der Druckhydrierung wird Druckhydrierungsrückstand mit geringen Mengen Säure innig durchmischt und mit etwa der gleichen Menge Kohle in Form einer wäßrigen Paste verknetet, das Gemisch nach Abstoßung von Wasser und Asche hydriert.
D.R.P. 699 420	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Trocknung und Anpassung von Kohle vor der Druckhydrierung wird freier Sauerstoff ferngehalten.
D.R.P. 695 271	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Kohle u. dgl. wird vor dem Anpassen für die Druckhydrierung mit flüssigem oder gelöstem Schwefel oder metall- und O-freien bzw. nichtsauren O-haltigen Schwefelverbindungen versetzt.
D.R.P. 695 272	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Kohle u. dgl. wird vor dem Anpassen für die Druckhydrierung mit Schwefel, Schwefelwasserstoff oder flüchtigen O-freien Schwefelverbindungen in Gas- oder Dampfphase behandelt.
D.R.P. 697 518	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Festen nichtschmelzbaren kohlenstoffhaltigen Stoffen wie Kohle wird vor dem Anpassen zwecks Druckhydrierung während der Reaktion gebildetes Ammonsulfid gelöst enthaltendes Wasser zugesetzt bzw. in die Hochdruckleitung nach dem Reaktionsraum bzw. dem Abscheider eingespritzt.
D.R.P. 695 267	■	Compagnie des Mines de Vieille-Montagne, Nees et Doocourt, Paris. Die Ausgangsstoffe (z. B. Pech) werden vor der Druckhydrierung ohne H ₂ -Zusatz mit Alkali- oder Erdalkalimetallen oder -hydroxyden bei Atmosphärendruck zur Reaktion gebracht und anschließend ohne weiteren Zusatz katalytisch wirkender Stoffe hydriert.
Belg.P. 434 788 F.P. 847 113	■	Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly, Belgien, et Société Chimique de la Grande Paroisse, Frankreich. Feste oder flüssige Brennstoffe werden vor der Hydrierung oder Destillation bei Temperaturen unter 400° C in Gegenwart von Phosphorsäure mit aliphatischen Stoffen behandelt.
D.R.P. 699 192	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Der spaltenden Druckhydrierung in Dampfphase über fest angeordneten Katalysatoren werden Destillate aus Erdölen, Teeren, Destillations-, Spalt- oder Druckhydrierungsprodukten unterworfen, die durch Destillation unter vermindertem Druck bis etwa 350 bis 400° (gegebenenfalls bis etwa 300° zunächst unter Atmosphärendruck) erhalten sind.
D.R.P. 700 321	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Der Druckhydrierung mit fest angeordneten Katalysatoren werden Ausgangsstoffe unterworfen, die durch Wasserdampfdestillation im Vakuum von Asphalt und Harzen befreit sind.
D.R.P. 696 315	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Der katalytischen Druckhydrierung oder Spaltung werden Ausgangsstoffe unterworfen, die zuvor mit verdünnter Säure von organischen Stickstoffbasen befreit sind, ohne daß die Olefine angegriffen sind.
D.R.P. 695 212	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus Kohle gewonnene gereinigte Mittelöle mit geringen Mengen (mindestens 0,2%) O-haltigen und/oder zwischen 0,1 und 0,5% N-haltigen Verunreinigungen werden als Ausgangsstoffe für die Druckhydrierung zu klopfesten Benzin mit geringem Gehalt an leichtsiedenden Anteilen verwendet.

Aufarbeitung und Weiterbehandlung von Hydrierprodukten, -rückständen und -abgasen.

Bei der Aufarbeitung von Druckhydrierungsrückständen werden Kombinationen von Schleudern und Filtrieren, Schleudern in zwei Stufen und Filtrieren oder Schleudern mit Zusatz von Säure in organischen Lösungsmitteln vorgeschlagen (F.P. 856901, S. 0; D.R.P. 689691, S. 0; F.P. 854728, S. 0). Asphalte können mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen entfernt werden (D.R.P. 699552, S. 0), Phenole mit umlaufendem Wasser unter Druck bei erhöhter Temperatur oder durch Einspritzen phenolhaltiger Abwässer (D.Anm. I 62437, S. 0; F.P. 852043, S. 0). Zur Gewinnung von Schmierölen aus Hydrierprodukten wird ein Stufenverfahren mit alkoholischen Laugen und anschließend mit selektiven Lösungsmitteln empfohlen (D.R.P. 688735, S. 0). — Eine Anzahl von Schutzrechten betrifft die Verschmelzung von Druckhydrierungsrückständen für sich oder im Gemisch mit Kohle, insbesondere in Form von Preßlingen (D.R.P. 688172, S. 0; F.P. 853715, S. 0). — Für die Gewinnung mehrkerniger Verbindungen aus Druckhydrierungsprodukten liegen mehrere Verfahren vor, bei denen die Ausgangsstoffe dehydriert (D.R.P. 696887, S. 0; D.R.P. 695861, S. 0), destilliert (D.R.P. 699306, S. 0), einer milden Wärmebehandlung (A.P. 2216130, S. 0) oder einer katalytischen Isomerisierung (A.P. 2216131, S. 0) unterworfen werden. Auch die nach dem obengenannten D.R.P. 699552 gewonnenen entasphalтиerten Schweröle lassen sich auf mehrkernige Verbindungen verarbeiten (D.R.P. 700433, S. 0). — Aus den Hydrierungsabgasen können kondensierbare Produkte durch Einspritzen von Waschlösung gewonnen werden (F.P. 859070, S. 0).

		Seite	
F.P.	856 901	0	N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij, Den Haag, Holland. Druckhydrierungsrückstände, die neben nicht umgewandeltem Gut und Öl noch Asche enthalten, werden zuerst zentrifugiert und die dabei erhaltenen, an Asche angereicherten Rückstände bei 200 bis 400° C filtriert, beides in kontinuierlicher Weise.
Aust.P.	110 893		
D.R.P.	710 888		
E.P.	822 254		
D.R.P.	689 691	0	Bergedorfer Eisenwerk AG., Astra-Werke, Hamburg-Bergedorf. Beim Schleudern schlammhaltiger Kohlehydrierungsrückstände wird in einer ersten Stufe eine Schleudertrommel mit Tellereinsatz und äußerer Zuführungseitung, in der zweiten Stufe eine Schleudertrommel mit zentraler Zuführungseitung verwendet.
F.P.	854 728	0	N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij, Holland. Feste Stoffe werden aus Ölen, insbesondere aus Druckhydrierungsprodukten, durch Filtrieren oder Zentrifugieren nach Zugabe eines sauren Stoffes, insbesondere eines als Säure wirkenden Gases, in Lösung in einer organischen Flüssigkeit entfernt.
D.R.P.	699 552 376 417	0	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus Kohle oder Torf durch Druckextraktion oder milde Druckhydrierung gewonnene Produkte werden nach Abtrennung der festen, nicht schmelzbaren Anteile mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen (C ₆ -C ₉) entasphalтиert, aus dem extrahierten Öl Lösungsmittel und Schweröl abgetrennt und das Mittelöl mit dem Asphalt zur Anreicherung zurückgeführt.
D.Anm.	I 62 437	0	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Phenolhaltige Druckhydrierungsprodukte oder Destillations- oder Extraktionsprodukte hieraus werden durch Extraktion mit Wasser, das praktisch vollständig in den Kreislauf zurückgeführt wird, bei erhöhter Temperatur und unter Druck von Phenolen befreit.
F.P.	852 043	0	N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij, Den Haag, Holland. Phenolhaltige Abwässer werden in die aus dem Reaktionsgefäß austretenden Druckhydrierungsprodukte eingespritzt, wobei die Phenole in den Hydrierungsprodukten gelöst und dadurch vom Wasser abgetrennt werden.
D.R.P.	679 974	0	
E.P.	522 037	0	
D.R.P.	688 735	0	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Über 850% siedende Destillationsrückstände oder Fraktionen aus Kohlehydrierungs-, Extraktions- und Schwelprodukten werden mit alkoholischen Lösungen von Ätzalkalien bei erhöhter Temperatur behandelt, die ungelösten Anteile mit selektiven Lösungsmitteln.
D.R.P.	688 172	0	Hydrierwerk Schelven AG., Gelsenkirchen-Buer. Beim Verschmelzen u. a. von Hydrierungsrückständen in außenbeheizten umlaufenden Trommeln werden als Mahlkörper leichte kantige Gußkörper hoher Festigkeit verwendet, deren Kanten gegeneinander versetzt sind.

- | | Seite | |
|--|-------|---|
| F.P. 853 716 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Kohle wird mit 5 bis 100% (zweckmäßig 5 bis 50%) asphalthaltiger Druckhydrierungsprodukte oder -rückstände, die unter nur teilweiser Aufspaltung der Ausgangsstoffe gewonnen sind, verschwelt oder verkokt (gegebenenfalls nach Brikottierung); die Mischung kann in solchen Mengen erfolgen, daß z. B. bei 50 bis 150° C, Klumpenbildung eintritt. |
| D.R.P. 608 867
E.P. 435 254
F.P. 46 816 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Druckhydrierungsprodukte oder -rückstände werden von festen Bestandteilen und Asphalt befreit und aus einer oder mehreren hochsiedenden Fraktionen durch Dehydrierung in Gegenwart von Metallen der Platingruppe Komologe von Verbindungen mit 3- oder mehrkernigen Ringverbindungen gewonnen. |
| D.R.P. 605 861 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Hochsiedende Druckhydrierungsprodukte werden zur Gewinnung von Homologen von Verbindungen mit 3kernigem Ringsystem und/oder 4-, 5- oder mehrkernigen Ringverbindungen stufenweise unter jeweils schärferen Bedingungen dehydriert und die dehydrierten Produkte nach jeder Stufe abgeschieden. |
| A.P. 2 216 132 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Mehrkernige Kohlenstoffverbindungen werden aus bituminösen Stoffen erhalten durch Druckhydrierung bei 200 bis 700° C und einem Druck von mindestens 20 at und Abtrennung der mehrkernigen Verbindungen aus einer Fraktion, die diese oder ihre Hydroderivate enthält, wobei letztere einer Dehydrierung zu unterworfen sind. |
| D.R.P. 699 306
A.P. 2 190 191
Belg.P. 419 361
E.P. 470 338
F.P. 816 162
Tschech.P. 66 525 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die das Reaktionsgefäß in flüssigem oder breiigem Zustand verlassenden Druckhydrierungsprodukte von Steinkohlen werden von einem Teil der Öle befreit, bis 500° oder darüber destilliert und aus den oberhalb 400° siedenden Fraktionen, gegebenenfalls nach Entfernung von Paraffin, 1,12-Benzopyrylen oder Coronen oder beide abgeschieden. |
| A.P. 2 216 130 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Mehrkernige Kohlenstoffverbindungen werden aus bituminösen Stoffen erhalten durch Druckhydrierung bei 200 bis 700° C und einem Druck von mindestens 20 at unter Bildung asphalthaltiger Substanzen, die abgetrennt und einer milden Wärmebehandlung ohne Zersetzung unterworfen werden. |
| A.P. 2 216 131 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Mehrkernige Kohlenstoffverbindungen werden aus bituminösen Stoffen erhalten durch Druckhydrierung bei 200 bis 700° C und einem Druck von mindestens 20 at unter Bildung mehrkerniger Verbindungen zusammen mit cyclischen Verbindungen der hydroaromatischen Reihe und katalytische Isomerisierung einer die mehrkernigen und die hydroaromatischen Verbindungen enthaltenden Fraktion. |
| D.R.P. 700 433 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Asphaltarme oder -freie Schweröle, die nach D.R.P. 699 552 aus Kohle u. dgl. durch Druckextraktion oder milde Druckhydrierung und extrahierende Behandlung der Produkte mit aliphatischen C ₁ -C ₄ -Kohlenwasserstoffen erhalten sind, werden als Ausgangsstoffe für die Gewinnung von 3- und mehrkernigen cyclischen Verbindungen verwendet. |
| F.P. 859 070
D.R.P. 712 255 | ■ | N. V. Internationale Hydrogenerings-octroolen Maatschappij (International Hydrogenation Patents Company), Den Haag, Holland. Bei der Druckhydrierung von Kohlen, Teeren oder Ölen unter Drucken von über 300 at wird in die aus dem Reaktionsgefäß oder dem Abscheider austretenden Gase ein Öl, zweckmäßig das im Waschturm für die Gase verwendete Waschöl, eingespritzt. |

402

Katalysatoren.

Unter den Katalysatoren der Druckhydrierung heben sich vor allem die schon zu Beginn der Entwicklung der katalytischen Druckhydrierung vorgeschlagenen Verbindungen der Metalle der 6. Gruppe des periodischen Systems und die Sulfide sowie die Halogenverbindungen hervor. Als Träger für Katalysatoren der 6. Gruppe wird entsaichte Kohle (D.R.P. 695432, S. 0) und ein synthetisches Gef von Kieselsäure und Tonerde (F.P. 854992, S. 0) genannt. Molybdän und Wolfram werden auch in Form ihrer Komplexverbindungen verwendet (D.R.P. 692813, S. 0), das jüngst entdeckte Metall dieser Gruppe, Rhenium, in Form kolloidaler Niederschläge auf Adsorptionsmitteln (D.R.P. 693707, S. 0). — Für die Darstellung bzw. Verwendung der Sulfidkatalysatoren liegen mehrere Vorschläge vor: Erhitzen von Ammonsulfosalzen der Metalle der 6. Gruppe mit Carbonaten oder Carbonsalzen von Metallen der Eisengruppe (F.P. 857173, S. 0), Umwertung von Sulfosalzen mit gelösten oder suspendierten Schwermetallverbindungen (D.R.P. 691115, S. 0); Can.P. 388742, S. 0), Nachschwefeln sauerstofffreier Metallsulfide (D.R.P. 696456, S. 0), zeitweiser Zusatz von Schwefelungsmitteln (F.P. 855380, S. 0) und Verwendung von Alkali- oder Erdalkalisulfid zusammen mit Eisenverbindungen (F.P. 851335, S. 0). — Zusammen mit Halogen oder Halogenwasserstoff werden verwendet: Bronze (D.R.P. 696809, S. 0), Zink oder Messing (D.R.P. 699609, S. 0; D.R.P. 695277, S. 0), Aluminium und seine Legierungen (D.R.P. 699428, S. 0; D.R.P. 695096, S. 0), Eisen, Kobalt, Nickel oder Mangan (D.R.P. 699492, S. 0; D.R.P. 696082, S. 0; D.R.P. 695269, S. 0), Halogenide verschiedener Metalle (D.R.P. 695209, S. 0), Zinnammoniumchlorid (D.R.P. 697949, S. 0), letzteres auch für sich, ebenso das entsprechende Zinksalz (D.R.P. 695993, S. 0); bezüglich der Anwendung der Halogenkatalysatoren wird gegenseitige Erregung von Metall- und Halogenzuführung (D.R.P. 695992, S. 0) und Lösung der Katalysatoren in Phenol (D.R.P. 699824, S. 0) empfohlen. — Von Katalysatoren anderer Art als die bisher angeführten werden genannt: nichtflüchtige organische Zinnverbindungen (D.Anm. I 42730 und I 45767, S. 0), Antimon und flüchtige Antimonverbindungen (D.Anm. E 70345, S. 0), Zink- oder Bleiformiat oder -acetat (D.R.P. 698006, S. 0; D.R.P. 695994, S. 0), Calciumsulfat oder -aluminat (D.R.P. 694293, S. 0; D.R.P. 695276, S. 0), Graphitsäure (D.R.P. 695279, S. 0), Jod (D.R.P. 700434, S. 0), Koks aus Kohleextrakt (D.R.P. 695274, S. 0), Produkte aus feuchtem Gel und Metallsalz (F.P. 859123, S. 0), letztere dienen auch als Träger. — Neben Katalysatoren werden basische Stoffe, insbesondere Ammoniak, zugesetzt (D.R.P. 695210, S. 0). Auch Säuren und saure Salze (D.R.P. 699656, S. 0; A.P. 2191156, S. 0), z. B. niedrigmolekulare Carbonsäuren (D.R.P. 695524, S. 0), werden zugegeben. Katalysatoren oder Katalysatorträger können mit Flußsäure oder Fluor vorbehandelt werden (D.R.P. 695470, S. 0; A.P. 2194186, S. 0); für Katalysatorträger wird eine Behandlung mit Säuren oder Salzen in Gegenwart von Wasserdampf oder Oxyden des Kohlenstoffs vorgeschlagen (D.Anm. I 46304, S. 0). Für die Darstellung geformter Katalysatoren wird vorgeschlagen, katalytisch wirksames Metalloxyd mit einer anderen Metallverbindung abbinden zu lassen und nach Trocknen und Mahlen zusammen mit unbehandeltem Katalysatorgemisch zu verformen (A.P. 2204619, S. 0). Kohle u. dgl. kann mit einer Lösung von Molybdänsulfid in Schwefelsäure (D.R.P. 695211, S. 0) oder mit einer alkoholischen Katalysatorlösung (D.R.P. 688916, S. 0) getränkt werden. Für die Asphalthydrierung werden Gemische von schwach und stärker hydrierenden Katalysatoren empfohlen (D.R.P. 696364, S. 0). Katalysatoren verschiedener Hydrierwirkung können auch nacheinander im gleichen Reaktionsraum verwendet werden (D.R.P. 695471, S. 0). Bei der Druckhydrierung in mehreren hintereinandergeschalteten Gefäßen kann feinverteilter Katalysator in die Vorheizung zurückgeführt werden (D.R.P. 695804, S. 0). Bei nachlassender Katalysatorwirkung läßt sich durch Erhöhung der Wasserstoffkonzentration eine Wiederbelebung erzielen (F.P. 855381, S. 0). Verbrauchte Katalysatoren aus MoO₃, ZnO und MgO werden durch Behandlung mit Wasser bei hohem Druck und Siedetemperatur, Extraktion mit Ammoniak und Fällung mit Säure wiederbelebt (A.P. 2204193, S. 0).

15 94

Patent No.	Class
696 432	R.P.
854 902	F.P.
602 813	D.R.P.
693 707	D.R.P.
1157 173 1124 760	F.P. F.P.
613 965	D.R.P.
268 742 791 205	Can.P. F.P.
686 456	D.R.P.
855 380 711 470	F.P. D.R.P.
851 335	F.P.
606 800	D.R.P.
609 600	D.R.P.
685 277	D.R.P.
609 428	D.R.P.
605 996	D.R.P.
600 402	D.R.P.

- N. V. de Batavische Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland.** Als Katalysatoren für die Druckhydrierung werden Schwermetalle der 8. Gruppe oder ihre Verbindungen auf Trägern verwendet, die aus ganz oder praktisch ganz entsaschter Holzkohle, Grude oder Koks bestehen.
- Standard-I. C.-Company, V.St.A.** Als Katalysator für die Hydrierung von Kohlenwasserstoffölen wird ein synthetisches gemischtes Gel von Kieselsäure und Tonerde verwendet, das mit einem Oxyd oder Sulfid eines Metalls der 8. Gruppe, z. B. einem Polysulfid von Molybdän oder Wolfram, getränkt ist.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Als Katalysatoren für die Druckhydrierung von Teeren, Ölen u. dgl. werden Komplexverbindungen von Molybdän oder Wolfram verwendet.
- N. V. de Batavische Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland.** Bei der Druckhydrierung werden Katalysatoren verwendet, die durch Adsorption von Rhenium oder dessen Verbindungen aus kolloidaler Lösung an adsorbierende Stoffe (z. B. Kohle) hergestellt sind.
- N. V. Internationale Hydrogeneerings-octroolen Maatschappij (International Hydrogenation Patents Company), Den Haag, Holland.** Als Katalysatoren bei der Hydrierung, Dehydrierung oder Spaltung kohlenstoffhaltiger Stoffe werden Metallsulfide verwendet, die durch trockene Mischung von Ammonosulfonaten oder organischen Salzen von Metallen der Eisengruppe und Erhitzen des Gemisches über 300° (gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff) bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhalten sind.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Als Katalysatoren werden Metallsulfide verwendet, die durch Umsetzung von Sulfosalzen mit Schwermetallverbindungen in Lösung oder Suspension in Wasser oder organischen Lösungsmitteln hergestellt werden.
- N. V. Internationale Hydrogeneerings-octroolen Maatschappij, Den Haag, Holland.** Als Katalysator wird ein Polysulfid eines Metalls der 5. und 6. Gruppe verwendet, das durch Fällung aus einer wässrigen Lösung oder Suspension einer Sulfoverbindung des Metalls erhalten ist.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Bei der Druckhydrierung oder Spaltung werden als Katalysatoren vollkommen sauerstofffreie Metallsulfide verwendet, die durch Behandlung von Metallsulfiden beliebiger Herkunft mit Schwefel oder sauerstofffreien flüchtigen Schwefelverbindungen hergestellt wurden.
- N. V. Internationale Hydrogeneerings-octroolen Maatschappij, Den Haag, Holland.** Bei der spaltenden oder raffinierenden Druckhydrierung mit fest angeordneten Katalysatoren wird dem Ausgangsstoff und/oder dem Hydriergas bei nachlassender Katalysatorwirkung zeitweise oder periodisch ein den Katalysator aktivierendes Schwefelungsmittel zugegeben, während im übrigen das Hydriergas höchstens 0,5 Vol.%, zweckmäßig weniger als 0,1 Vol.% Schwefelwasserstoff enthält.
- N. V. Internationale Hydrogeneerings-octroolen Maatschappij, Den Haag, Holland.** Bei der katalytischen Druckhydrierung fester, halbfester oder schwerflüchtiger Ausgangsstoffe werden als Katalysatoren Alkali- oder Erdalkalisulfide gemeinsam mit Eisenverbindungen verwendet.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Als Katalysator für die Druckhydrierung wird feinverteilte Bronze zusammen mit Halogen oder halogenbzw. halogenwasserstoffabspaltenden Halogenverbindungen verwendet.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Als Katalysator für die Druckhydrierung wird feinverteiltes Zink oder Messing zusammen mit weniger als 2% Halogenwasserstoff verwendet.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Als Druckhydrierungskatalysator wird feinverteiltes Zink oder Messing zusammen mit Halogen oder halogenbzw. halogenwasserstoffabspaltenden Verbindungen verwendet.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Als Katalysator für die Druckhydrierung wird feinverteiltes Aluminium, Magnalium oder Aluminiumbronze zusammen mit Halogen oder halogen- bzw. halogenwasserstoffabspaltenden Halogenverbindungen verwendet.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Als Katalysator für die Druckhydrierung wird feinverteiltes Eisen, Kobalt, Nickel oder Mangan zusammen mit weniger als 2% Halogenwasserstoff verwendet.

H.D.R.P. 716 959

1 C

Seite

- D.R.P. 696 062 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Katalysator für die Druckhydrierung wird feinverteiltes Eisen, Kobalt, Nickel oder Mangan zusammen mit Halogen oder halogen- bzw. Halogenwasserstoffabspaltenden Halogenverbindungen verwendet.
- D.R.P. 696 269 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Katalysatoren bei der Druckhydrierung werden Metalle der Fe-Gruppe oder Mn oder deren Verbindungen, nach Vorbehandlung mit alkalisch wirkenden Stoffen, zusammen mit Halogen oder halogenabspaltenden Verbindungen verwendet.
- D.R.P. 696 309 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Katalysatoren bei der Druckhydrierung werden Halogenide von Sn, Cu, Ag, Zn, Ti, Fe, Ni, Co oder Fe zusammen mit Halogen oder Halogenwasserstoff verwendet.
- D.R.P. 697 049 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Katalysator bei der Druckhydrierung wird Zinnammoniumchlorid zusammen mit Halogen oder Halogenwasserstoff verwendet.
- D.R.P. 696 993 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Feste kohlenstoffhaltige Stoffe, insbesondere Steinkohle, werden in Gegenwart von Ammoniumchloriden von Zink oder Zinn bei 350 bis 440° der Druckhydrierung unterworfen.
- D.R.P. 696 992 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei Druckhydrierung in Gegenwart von Metallen (Zn, Fe, Sn) oder Metallverbindungen und Halogen, Halogenwasserstoff oder nichtmetallischen Halogenverbindungen wird die Zuführung der Metallkatalysatoren bei Verminderung der Leistung vermindert oder eingestellt, gegebenenfalls die Halogenmenge erhöht, bis etwa die ursprüngliche Leistung wieder erreicht ist.
- D.R.P. 699 834 ■ Friedrich Ueber, Dortmund, und Dr. Theodor Wilhelm Pfirrmann, Ludwigshafen, Rhein. Bei der Druckhydrierung bituminöser Produkte aus der Kohlehydrierung mit Wasserstoff im Unterschub werden als Katalysatoren Lösungen von Halogenverbindungen von Schwermetallen in Phenolen, gegebenenfalls neben Alkoholen, verwendet.
- D.Auss. I 42 730 ■ Imperial Chemical Industries Ltd., London, England. Als Katalysatoren werden nichtflüchtige organische Zinnverbindungen verwendet, z. B. in einer Menge von 1% oder weniger.
- D.Auss. I 45 767 ■ Imperial Chemical Industries Ltd., London, England. Als Katalysatoren werden nichtflüchtige organische Zinnverbindungen zusammen mit Verbindungen des Kupfers und/oder des Eisens verwendet.
- D.Auss. B 70 345 ■ Deutsche Hydrierwerke AG., Rodleben b. Boßau. Als Katalysatoren werden Antimon oder Antimonverbindungen verwendet, die unter den Reaktionsbedingungen flüchtig sind oder in flüchtige Antimonverbindungen umgewandelt werden.
- D.R.P. 696 006 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Katalysator bei der Druckhydrierung von Kohlen oder Kohleerzeugnissen wird Zinkformiat oder Zinkacetat, gegebenenfalls zusammen mit Halogen, Halogenwasserstoff oder solche liefernden Verbindungen und/oder Metallhalogeniden, insbesondere Halogenverbindungen des Kohlenstoffs oder Schwefels, verwendet.
- D.R.P. 696 994 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Katalysator für die Druckhydrierung wird Bleiformiat oder Bleiacetat verwendet.
- D.R.P. 694 293 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Druckhydrierungskatalysator wird Calciumsulfat verwendet.
- D.R.P. 695 276 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Druckhydrierungskatalysator wird Calciumaluminat verwendet.
- D.R.P. 695 270 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Für H₂-Anlagerung, Druckhydrierung oder Spaltung verwendet man als Katalysator Graphitsäure oder deren Umwandlungsprodukte für sich oder zusammen mit anderen Katalysatoren, gegebenenfalls nach Vorbehandlung mit H₂S oder H₂N + NH₃.
- D.R.P. 700 434 ■ Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H., Duisburg-Meiderich. Bei der Druckhydrierung in eisernen Reaktionsgefäßen wird unter Zusatz von Jod oder einer Jod- bzw. Jodwasserstoffabspaltenden Jodverbindung gearbeitet.
- D.R.P. 695 274 ■ L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Katalysator oder Katalysatorträger für die katalytische Spaltung oder Druckhydrierung werden Verkockungsprodukte von Druckextrakten fester organischer Stoffe verwendet.
- F.P. 859 123 ■ N. V. Internationale Hydrogeneerlingsmaatschappij, Dan Haag, Holland. Bei der Druckhydrierung wird ein Katalysator verwendet, der durch Mischen eines fechten Gels (z. B. Kieselsäuregel) oder einer gebildenden Lösung (z. B. Wasserglas) mit einem oder mehreren Metallsalzen (z. B. Aluminiumsalzen oder Magnesiumverbindungen), insbesondere deren wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz eines Fällungsmittels, hergestellt ist, und auf dem gegebenenfalls eine oder mehrere Metallverbindungen, insbesondere Sulfide, aufgebracht sind.

ert

LC

Patent No.	Patent Type	Applicant	Description	Notes
D.R.P. 695 210	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Die Druckhydrierung von Mittelölen in Gegenwart von Schwermetallsulfiden oder Oxyden der Metalle der 6. Gruppe des periodischen Systems wird unter Zusatz einer geringeren Menge basisch wirkender Stoffe, insbesondere von Ammoniak oder-ammoniakbildenden Stoffen, ausgeführt.	
D.R.P. 699 656 A.P. 2 191 756	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Vor oder während der Druckhydrierung werden den Ausgangsstoffen saure Salze mehrbasischer Säuren zugeführt.	(Zug?)
A.P. 2 191 156 D.R.P. 699 656	■	Standard-L. G. Company, Linden, N.J.	Bei der Druckhydrierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen, die basische Bestandteile enthalten, bei 250 bis 700 ^o und mindestens 50 at Druck wird neben einem nichtbasischen Katalysator ein Zusatz von Säure oder saurem Salz in solcher Menge angewandt, daß mindestens 80% der basischen Bestandteile neutralisiert werden.	LC
D.R.P. 695 524	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Vor oder während der Druckhydrierung werden den Ausgangsstoffen niedermolekulare Carbonsäuren zugeführt.	
D.Ann. 1 46 304	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Die aus kohlenstoffhaltigem Material bestehenden Katalysatorträger werden mit Säuren oder Salzen und danach vor und bzw. oder nach dem Aufbringen des Katalysators oberhalb 500 ^o C mit Wasserdampf oder Oxyden des Kohlenstoffs, gegebenenfalls unter Druck, behandelt.	
D.R.P. 695 470	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Durch Druckhydrierung von H-armen und/oder O-haltigen Ausgangsstoffen über stark hydrierenden Katalysatoren hergestellte Kohlenwasserstofföle werden der Druckhydrierung unter Verwendung von mit Fluor oder HF vorbehandelten SiO ₂ -haltigen Massen, Metallen oder Metallverbindungen als Katalysatoren oder Katalysatorträgern unterworfen.	3 } dann 1 } stellen!
A.P. 2 194 186	■	Standard-L. G. Company, Linden, N.J.	Bei der Druckhydrierung bei 250 bis 700 ^o unter einem Druck von mindestens 20 at wird ein Katalysator verwendet, der durch Aktivierung eines Metalls oder Metalloxyds mit Flußsäure oder flußsäureliefernden Stoffen (ohne chemische Fällung) und Auswaschen des fluorhaltigen Mittels erhalten ist, gegebenenfalls zusammen mit Tonerde.	2 } LC
A.P. 2 204 610	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Geformte Katalysatoren, u. a. für die Druckhydrierung, werden erhalten durch Anpassen einer katalytisch wirksamen, als Säure wirkenden oxydischen Verbindung eines Metalls der 4. bis 7. Gruppe mit einer anderen Metallverbindung, die mit der ersteren abbindet, Trocknen der Masse, Mahlen, Zusatz von unbehandeltem Katalysatorgemisch und Formen.	
D.R.P. 695 211	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Feste Ausgangsstoffe werden vor der Hydrierung mit einer H ₂ SO ₄ -Lösung von sulfidischem Molybdänäure oder Molybdänsulfid aus Kohlehydrierungsrückständen getränkt.	
D.R.P. 698 916	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Bei der Kohlehydrierung wird das Hydriergut mit der Lösung eines Katalysators in einem Alkohol getränkt.	
D.R.P. 696 364	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Asphalte oder asphaltreiche Stoffe werden oberhalb 450 ^o bei Drücken über 300 at der Druckhydrierung in Gegenwart von Mischkatalysatoren unterworfen, die neben schwach hydrierenden Katalysatoren (Sulfide von Fe, Mn, Zn, Ti, Cu) geringere Mengen der stärker hydrierend wirkenden Sulfide von Mo, W, Cr, U, Ni, Co, V, Zn, Ro oder Ge enthalten.	LC
D.R.P. 695 471	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Bei der Druckhydrierung von Kohlenwasserstoffölen, besonders Schmierölen, werden im ersten, kleineren Teil des Reaktionsraumes Katalysatoren mit geringerer Hydrierwirkung dann im größeren Teil des Reaktionsraums stark hydrierende Katalysatoren verwendet.	
D.R.P. 695 664	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Bei der Druckhydrierung mit feinveteilten Katalysatoren oder Adsorptionsmitteln in mehreren hintereinandergeschalteten Reaktionsgefäßen wird aus einem zwischen den Reaktionsgefäßen angeordneten Gefäß Katalysator bzw. Adsorptionsmittel enthaltende Flüssigkeit entnommen und in die Vorheizzone zurückgeführt.	
F.P. 855 381	■	N. V. Internationale Hydrogeneerings-octroolen Maatschappij, Holland.	Bei der Spaltung oder spaltenden Druckhydrierung, insbesondere beim Arbeiten unter Drücken über 400 at und mit schwermetallarmen oder freien Katalysatoren, wird ein Nachlassen der Katalysatorwirkung durch vorübergehende Zugabe von Wasserstoff, bzw. Erhöhung der Wasserstoffkonzentration beseitigt, z. B. der Partialdruck der Ausgangsstoffe von 10 auf 8% vermindert.	
A.P. 2 204 193	■	Standard-L. G. Company, Linden, N.J.	Verbrauchte Druckhydrierungskatalysatoren, die Molybdänsäure, Zinkoxyd und Magnesia enthalten, werden mit unter Druck siedendem Wasser zwischen 300 und 800 ^o F (150 bis 430 ^o C) 4 Stunden lang oder länger verrührt, dann mit einer ammoniakalischen Lösung unter Bildung eines löslichen Molybdats oder Sulfomolybdats extrahiert und Molybdänsäure bzw. Molybdänsulfid durch Säurezusatz gefällt.	

403

Apparatur, Wärmeregulung, Werkstoffe.

97

Die Druckhydrierung kann in teilweise geneigt aufsteigenden oder auf- und absteigenden Rohren durchgeführt werden (D.R.P. 695995, S. 0; D.R.P. 696500, S. 0). In Vorheizern für Kohlebrei wird stellenweise Verengung der Rohre vorgeschlagen (D.R.P. 695634, S. 0). Der Verschleiß der Umlenkstücke in Röhrenerhitzern wird durch harte Einsätze, z. B. solche aus Legierungen, Emaillen oder keramischem Material, herabgesetzt (E.P. 521391, S. 0; E.P. 523649, S. 0; E.P. 524715, S. 0). Undichtigkeiten an Thermoelementhülsen werden durch Warnvorrichtungen angezeigt (Can.P. 387912, S. 0). — Die Aufheizung der Ausgangsstoffe erfolgt zweckmäßig mindestens von 350° an gemeinsam mit Wasserstoff (D.R.P. 686757, S. 0); bei der gemeinsamen Erhitzung können Rohre von der Art der Reaktionsrohre verwendet werden (F.P. 50402, S. 0). Der Partialdruck des Wasserstoffs soll bei der Hydrierung junger Braunkohlen in der Vorheizung geringer sein als im Reaktionsraum (D.R.P. 696316, S. 0). Die Wärmeabführung wird vorteilhaft zunächst direkt, dann indirekt vorgenommen (F.P. 855517, S. 0); im ersten Teil des Reaktionsraumes können mehrere Zuführungstellen für Kühlmittel angeordnet werden (D.Anm. I 3791, S. 0). — Als Hochdruckgefäße werden Hohlkörper aus gewickelten Metallbändern mit Einlagen vorgeschlagen (D.R.P. 697891, S. 0). Als Baustoff für Hochdruckbehälter werden Stähle mit hohem Titangehalt genannt (D.R.P. 692226, S. 0).

	Seite	
D.R.P. 695 995	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Vorrichtung für die Druckhydrierung mit mindestens zum Teil geneigt aufsteigenden Rohren.
D.R.P. 696 500	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Vorrichtung für die Druckhydrierung mit auf- und absteigenden hintereinandergeschalteten Rohren, wobei der Durchmesser oder die Länge bei den aufsteigenden Rohren größer gewählt ist als bei den absteigenden.
D.R.P. 695 634	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Vorrichtung für die Aufheizung von Kohlebrei vor der Druckhydrierung mit Rohrstücken, die an einer oder mehreren Stellen eine Verminderung des freien Querschnitts aufweisen.
E.P. 521 391	■	N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij, Den Haag, Holland. Bei der Druckhydrierung flüssiger feststoffhaltiger Ausgangsstoffe wird ein Röhrenerhitzer verwendet, bei dem die Umlenkstücke mit löffelförmigen Einsätzen aus einem korrosionsbeständigen Material mit Brinellhärte über 400 versehen sind.
E.P. 523 649 F.P. 845 601	■	N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij, Den Haag, Holland. Die Druckhydrierung von Feststoffe enthaltenden Ausgangsstoffen bei mindestens 60 at und über 300° C wird unter Verwendung von Vorheizerrohren ausgeführt, in deren Umlenkstücke röhrenähnliche Einsätze eingebaut sind, die aus Legierungen oder hochschmelzenden Emaillen mit Brinellhärte über 400 bestehen oder damit ausgekleidet sind. (Vgl. auch E.P. 521391.)
524 715	■	N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij, Den Haag, Holland. Die bei der Druckhydrierung feststoffhaltiger Ausgangsstoffe benutzten Vorsetzer sind mit Umlenkstücken versehen, in die auswechselbare röhrenförmige Einsatzstücke aus spröden keramischen Stoffen oder anderen sehr harten, gegen Einwirkung von Wasserstoff beständigen nichtmetallischen Verbindungen eingebaut sind. (Zusatz zu E.P. 523 649.)
Can.P. 387 912 D.R.P. 683 203	■	N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij (International Hydrogenation Patents Company), Den Haag, Holland. Bis in den Deckel oder die Wand des Hochdruckgefäßes eingeführten Thermoelementhülsen sind mit Alarmvorrichtungen oder Druckmeßvorrichtungen verbunden, die Undichtigkeiten in der Hülsenwand sofort anzeigen.
D.R.P. 686 757	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die Ausgangsstoffe der Druckhydrierung und das Hydriergas werden zunächst getrennt, dann von 300, spätestens 350° an, gemeinsam in Röhren oder Rohrstrahlen auf Reaktionstemperatur erhitzt.
F.P. 50 402	■	Société Belge de Azote et des Produits Chimiques du Marij, Belgien, et Société Chimique de la Grande Paroisse, Frankreich, Seine. Kohlenstoffhaltige Ausgangsstoffe, z. B. Teere, werden zusammen mit Hydriergasen in einem, gegebenenfalls aus gewöhnlichem Stahl bestehenden, Rohr von der Art der für die Hochdruckhydrierung verwendeten Rohre auf die Reaktionstemperatur, z. B. 450 bis 460° C, erhitzt, gegebenenfalls nach Vorheizung auf etwa 300° C.

LC

we

LC

LP // und

Finaly in F.P.

849 882

- | | Seite | |
|--------------------------------|-------|---|
| D.R.P. 696 316 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Druckhydrierung angepaseter junger Braunkohlen oberhalb 30 at wird in der Vorheizung ein erheblich geringerer Wasserstoffpartialdruck als im Reaktionsraum angewandt. |
| F.P. 855 517 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die bei exothermen Reaktionen mit Wasserstoff, insbesondere bei der Druckhydrierung, auftretende schädliche Wärme wird zunächst zum größeren Teil indirekt mittels eines Kühlmittels abgeführt, der Rest dann direkt durch Einführung eines Kühlmittels, z. B. von Kaltgas. |
| D.Anm. 1 58 791 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Im ersten Teil des Reaktionsraumes sind mindestens doppelt soviel Zuführungsstellen für ein Kühlmittel in der Strömungsrichtung des Hydriergutes hintereinander angeordnet wie im übrigen Teil des Reaktionsraumes. |
| D.R.P. 697 891
F.P. 855 601 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Hochdruckgefäß, z. B. für die Druckhydrierung, mit drucktragender Wand aus mindestens zwei Lagen wendelförmig ohne Zwischensaum gewickelter Metallbänder, auf deren Innen- und Außenseite in Längsrichtung rillenförmige Vertiefungen derart angeordnet sind, daß die Vertiefungen übereinanderliegender Metallbänder aufeinanderliegen und der sich bildende Hohlraum mit einem Metallkörper, z. B. einem Draht, ausgefüllt ist. - Belg. P. 444 794 - |
| D.R.P. 692 226 | ■ | Fried. Krupp AG., Essen. Als Baustoff für Behälter(teile) für die Druckhydrierung werden Stahlegierungen verwendet, die mindestens das 4fache ihres Kohlenstoffgehaltes an Titan (Rest Eisen und Kohlenstoff, gegebenenfalls noch Silicium, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadin) enthalten. |

Aromatisierung, Isomerisierung, Reformierung, Dehydrierung.

Trotz der verschiedenartigen Reaktionen, die sich bei der aromatisierenden Druckhydrierung, der oft auch als Aromatisierung bezeichneten Cyclisierung (Ringschluß aus Kettenkohlenwasserstoffen, auch ohne Mitverwendung von Wasserstoff), der Isomerisierung (meist im Sinne der Bildung verzweigter aus unverzweigten Molekülen), der Dehydrierung und der reformierenden Behandlung von Benzenen (und auch wenig höhersiedenden Fraktionen) abspielen, erscheint im Hinblick auf die verwandten Verfahrensziele eine zusammenfassende Behandlung der einschlägigen Patente zweckmäßig. Hinsichtlich des Standes der Technik sei auch hier auf das Buch von M. MARDEN *Motorkraftstoffe* Bd. 1, Berlin: Springer 1942) verwiesen.

H
L

Arbeitsweisen.

Als Ausgangsstoffe der Aromatisierung werden Erdölextrakte und höhersiedende Erdölprodukte genannt (A.P. 2207552, S. 0; A.P. 2223133, S. 0), die mit oder ohne Zugabe von Wasserdampf in Aromaten bzw. Alkyларomaten übergeführt werden. Bei der Reformierung von Benzenen wird getrennte Behandlung von Leicht- und Schwerbenzin empfohlen (A.P. 2220699, S. 0). Vor der katalytischen Dehydrierung können in Benzenen die Anteile unter 100° angereichert werden (D.Anm. St 55420, S. 0). — Als Vorstufe der Isomerisierung wird Hydrierung der Olefine und Abtrennung von Kohlenoxyd und Schwefelverbindungen vorgeschlagen (E.P. 530253, S. 0). Die Temperatur soll während der Katalysatorlaufzeit oder innerhalb des Reaktionsraumes bei der Aromatisierung erhöht werden (D.Anm. R 102012, S. 0; D.Anm. R 104946, S. 0), die Temperaturerhöhung kann auch stufenweise erfolgen (D.Anm. K 145871, S. 0; vgl. auch F.P. 857110, S. 0). Durch Verkürzung der Verweilzeit läßt sich bei der Isomerisierung eine unerwünscht weitgehende Zersetzung vermeiden (F.P. 859847, S. 0). — Als Mehrstufenverfahren sind zu nennen: Dehydrierung von Cycloolefinen mit anschließender Hydrierung der Restolefine (F.P. 853267, S. 0), analog eine Verbindung von Reformierung und Hydrierung (A.P. 2202401, S. 0), ferner Reformierung mit nachfolgender Spaltung (A.P. 2210265, S. 0) oder Polymerisation (A.P. 2213114, S. 0; A.P. 22101306, S. 0) und Dehydrierung + Polymerisation (A.P. 2209215, S. 0). Bei Reformierverfahren werden an Gasen angereicherte Produkte zurückgeführt (Can.P. 390190, S. 0; A.P. 2217588, S. 0) oder gespalten (A.P. 2185757, S. 0). — Bei einigen Patenten liegen Neuerungen bezüglich des Gasezusatzes vor: die Isomerisierung wird in Gegenwart geringer Mengen Wasserstoff ausgeführt (F.P. 851336, S. 0), die Dehydrierung mit im Lichtbogen aktiviertem Wasserstoff (D.R.P. 695065, S. 0), mit Sauerstoffzusatz (E.P. 525235, S. 0; D.R.P. 693863, S. 0) oder unter Zugabe von Oxyden des Stickstoffs (A.P. 2209458, S. 0). Halogenwasserstoff wird bei der katalytischen Isomerisierung mitverwendet (F.P. 854936, S. 0; F.P. 854042, S. 0).

1,29

1,2 609

A.P.	Seite	
2 207 552	0	James W. Putt, Beverley Hills, Cal. Teerähnliche vorwiegend aromatische Öle werden aus Erdöl erhalten durch Abtrennung der paraffinischen Anteile mittels eines selektiven Lösungsmittels, Entfernen des Lösungsmittels aus der Lösung, Aromatisierung der verbleibenden naphthenischen und olefinischen Öle mit Wasserdampf bei 900 bis 1150° F (490 bis 620° C), Fraktionierung, Kühlung und Kondensation.
2 223 133	0	Soceny-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Höhersiedende Erdölprodukte werden mit der 0,5- bis 2fachen Volumenmenge Benzol, zweckmäßig in Gegenwart eines Tonkatalysators, auf 800 bis 1100° F (430 bis 590° C) erhitzt, Benzol zurückgewonnen und aus den Produkten eine Alkylbenzolfraktion (100 bis 200° C) und eine Alkylnaphthaline und andere zweikernige Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion (200 bis 300° C) abgetrennt.
2 220 699	0	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aus einem leichten Kohlenwasserstofföl werden die leichteren Benzinanteile einer Reformierung unterworfen, die schwereren zur Absorption von Olefinen aus den Spaltgasen verwendet und gemeinsam mit diesen unter Druck auf eine zur Reformierung des Schwerbenzins und Polymerisation der Olefine genügende Temperatur erhitzt.

Beilage

D.Anm. St 55 420

E.P. 530 253

D.Anm. R102 012

D.Anm. R 104 946

D.Anm. K 145 871

A.P. 857 110
Belg.P. 435 178
It.P. 376 127

F.P. 859 847

Can.P. 393 150
F.P. 832 667

F.P. 853 287
E.P. 627 975

A.P. 2 202 401

A.P. 2 210 265

A.P. 2 213 114

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Benzine werden zunächst bei etwa 17 bis 20 at auf etwa 425 bis 540° C erhitzt, bis der übliche Gehalt an unter 100° C siedenden Anteilen erreicht ist, dann einer katalytischen Dehydrierung bei vorzugsweise gewöhnlichem Druck und etwa 450 bis 600° C unterworfen.

N. V. de Bataafische Petroleum Maatschappij, Willemstad, Curaçao, Niederländisch-Westindien. Zur Gewinnung verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoffe werden ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe hydriert, das erhaltene Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff ganz oder größtenteils von Kohlenoxyd und Schwefelverbindungen befreit und dann in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden isomerisiert.

Ruhrchemie AG., Oberhausen-Holten. Bei der katalytischen Cyclisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen wird die Umsetzungstemperatur während der Katalysatorlaufzeit allmählich um etwa 50 bis 100° C erhöht.

Ruhrchemie AG., Oberhausen-Holten. Die Temperatur wird auf eine von der Gaseintrittsstelle bis zur Gasaustrittsstelle gleichmäßig ansteigende Höhe eingestellt.

Heinrich Koppers G.m.b.H., Essen. Höher-siedende paraffinische Kohlenwasserstoffe werden in Dampfphase in mehreren Stufen bei 450 bis 500°, 500 bis 600° und 700 bis 800° C unter Zuführung heißerer Gase oder Dämpfe mit einer die Reaktionstemperatur nicht wesentlich überschreitenden Temperatur in jeder einzelnen Stufe in aromatische Kohlenwasserstoffe oder an diesen angereicherte Benzine umgewandelt.

Mareel Nitescu, Rumänien. Aus flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen werden klopffeste Benzine und aromatische Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit selektiven Katalysatoren in mehreren bestimmten aufeinanderfolgenden Stufen (Zersetzung zu gasförmigen Olefinen, Polymerisation zu niedriger-siedenden Naphthenen → Dehydrierung) gewonnen, wobei Katalysator, Reaktionsdauer, Temperatur und Druck für jede Stufe in bestimmter Weise gewählt werden und das Produkt der ersten Stufe mit Restgasen katalytisch alkyliert werden kann.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Geradz-kettige Paraffinkohlenwasserstoffe werden bei 21 bis 593° C mit einer Verweilzeit von 5 bis 200 Sekunden derart über einen Isomerisierungskatalysator (Bauxit, Kieselsäure, Ton), der zweckmäßig mit Phosphorsäure aktiviert ist, oder einen ein aktives Halogenid vom Friedel-Crafts-Typ enthaltenden, dehydrierend und isomerisierend wirkenden Katalysator geleitet, daß neben der Bildung verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoffe eine Zersetzung von weniger als 10% eintritt.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden erhalten, indem man Kohlenwasserstoffe in Gasphase durch hoch-erhitzte Reaktionskammern führt, unmittelbar hinter der Zone der höchsten Temperatur den heißen Gasen ohne wesentliche Kühlung Kohlenwasserstoffe zusetzt und dann abschreckt, z. B. durch Einsprühen in Wasser.

The M. W. Kellogg Company, Jersey City, N.J., V.St.A. Ein Cycloolefine, Naphthene und Aromaten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch wird, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, der Dehydrierung unterworfen, um Cycloolefine in Aromaten umzuwandeln, dann einer (gegebenenfalls katalytischen) Hydrierung zur Umwandlung restlicher Olefine.

Standard-I. G. Company, Delaware. Schwerbenzin wird bei 850 bis 1100° F (450 bis 600° C) unter Druck in Gegenwart eines Dehydrierungskatalysators reformiert und die verzweigte und normale Monocolefine enthaltenden Produkte bei 200 bis 590° F (90 bis 300° C) unter einem Druck von mindestens 3 at bis auf eine Bromzahl von 0,14 bis 0,18 hydriert.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Reformierungsprodukte werden nach Abtrennung des Benzins mit Frischöl und Spaltprodukten (I) vereinigt, in Dampf (II) und schwerere flüssige Produkte zerlegt, letztere bei geringem Druck weiterzerlegt, die Dämpfe gespalten (→ I), II in benzinfreies Kondensat (III), Schwerbenzin und Gas + Leichtbenzin zerlegt, letztere getrennt und III in Dampfphase gespalten, die Produkte zur ersten Stufe zurückgeführt.

Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Schwerbenzin wird in eine schwerere (I) und eine leichtere (II) Fraktion zerlegt, I einer katalytischen Dehydrierung und Aromatisierung unterworfen, II einer Umwandlung (Reformierung) unter Druck, die Produkte aus beiden je für sich fraktioniert, um Benzin und Gase (C₃-C₆) zu trennen, letztere werden polymerisiert, aus den Dämpfen neben Benzin die C₃-C₆-Kohlenwasserstoffe herausfraktioniert und mindestens teilweise zur Umwandlung von II zurückgeführt.

Z

W

	Seite	
A.P. 2 201 308	■	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Benzin wird im Gemisch mit einem Alkylhalogenid, z. B. Isopropylchlorid, auf Reformierungstemperatur, z. B. 930 bis 1120° F (500 bis 600° C), erhitzt, das Gemisch dann, gegebenenfalls nach Zugabe eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs, in eine auf niedrigerer Temperatur, z. B. 640 bis 730° F (340 bis 390° C), gehaltene Reaktionskammer eingeführt, worin Polymerisation stattfindet, und reformiertes und polymerisiertes Benzin aus dem Gemisch abgetrennt.
A.P. 2 200 215	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. n-Butan wird einer stufenweisen Dehydrierung, zuerst bei mindestens atmosphärischem Druck, dann unter Vakuum, unterworfen, das gebildete Butadien entfernt, schwer kondensierbare Gase abgetrennt, Butylen in den restlichen Kohlenwasserstoffen polymerisiert, die Polymeren abgetrennt und zu Butylen depolymerisiert und dieses zur zweiten Dehydrierungsstufe, die unpolymerisierten Kohlenwasserstoffe zur ersten Dehydrierungsstufe zurückgeführt.
E.P. 481 046		
F.P. 823 680		
Can.P. 390 190	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Bei der thermischen Umwandlung eines Öldestillats mit wesentlichem Anteil an Benzin von höherem Klopfwert werden die neben dem Benzin erhaltenen gasförmigen Produkte mit einem absorbierenden Öl zusammengebracht, das geregelte Mengen des Ausgangsdestillats enthält, und das so an Gasen angereicherte Öl in die Umwandlungsstufe eingeführt.
F.P. 836 296		
A.P. 2 217 588	■	Gasoline Products Company, Inc., Newark, N.J. Klopfendes Benzin wird in geringer Menge (bis 25%) mit einem im Kreislauf geführten reformierten Benzin und gegebenenfalls noch anderen Benzinen auf 1000 bis 1200° F (540 bis 650° C), Druck z. B. 3,5 at, erhitzt und unter Abgabe eines äthylenreichen Gases ein klopfestes Benzin gewonnen, das teils abgezogen, teils zurückgeführt wird.
A.P. 2 185 757	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstoffdestillat wird reformiert, aus den Dämpfen durch fraktionierende Kondensation (A) schweres Rücklaufkondensat (I), Schwerbenzin (II), Benzin (III) und Gas (IV) gewonnen, aus III + IV mit II ein Teil des Propylens und der Butylene absorbiert, das an Gas angereicherte II für sich gespalten und die Spaltprodukte in A zurückgeführt.
F.P. 851 336	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Paraffinkohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 C-Atomen im Molekül werden isomerisiert durch Überleiten bei hoher Temperatur (zweckmäßig 250 bis 550° C) und Drucken über 100 at mit Wasserstoff von einem Partialdruck unter 5% des Gesamtdruckes über einen adsorbierend, hydrierend oder dehydrierend wirkenden Katalysator (ausgenommen Halogenide der Elemente der 3. Gruppe), z. B. Oxyd oder Sulfid eines Metalls der 6. bis 8. Gruppe, gegebenenfalls unter Zugabe von Schwefel zu den Kohlenwasserstoffen.
D.R.P. 708 934		
D.R.P. 708 698		
E.P. 527 767		
Holl.P. 50 790		
It.P. 371 676		
D.R.P. 695 066	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe oder leicht siedende Petroleumkohlenwasserstoffe naphthenischer Natur werden mit durch elektrische Lichtbogenbehandlung aktiviertem Wasserstoff oder solchen enthaltenden Gasen oder Dämpfen unmittelbar nach dem Durchgang durch den elektrischen Lichtbogen zusammengebracht und dadurch in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Diolefine, umgewandelt.
E.P. 525 235	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Gesättigte Kohlenwasserstoffe mit mehr als einem C-Atom im Molekül werden bei erhöhter Temperatur durch Einwirkung von Sauerstoff in solchen Mengen, daß bei dem angewandten Druck keine Flamme entsteht, in gasförmige Olefine umgewandelt.
D.R.P. 695 863	■	Rütgerswerke-AG., Berlin. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 2 Benzolkernen werden bei 130 bis 260°, gegebenenfalls in Gegenwart von Bimsstein und/oder Verdünnungsmitteln, mit sauerstoffhaltigen Gasen (besonders Luft) dehydriert.
A.P. 2 209 458	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Klopfende Kohlenwasserstoffe werden mit 1 bis 6 Mol-% eines Stickstoffoxyds (NO, NO ₂) bei 650 bis 1200° F (340 bis 650° C) über einen Dehydrierungskatalysator geleitet, wobei gleichzeitig Verbesserung des Klopfwertes und Wiederbelebung des Katalysators eintritt.
F.P. 854 036	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Unter etwa 160° C siedende Kohlenwasserstoffe mit mindestens 5 C-Atomen werden zur Darstellung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette in Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen unterhalb etwa 150° C unter einem zur Erhaltung einer flüssigen Phase genügenden Druck mit einer Halogenwasserstoffsäure behandelt, deren Partialdruck mindestens 1 at beträgt, z. B. unterhalb 100° C mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid.
A.P. 2 250 110		
E.P. 527 954		
It.P. 373 514		
F.P. 854 042	■	Alfred Claude Jessup, Frankreich, Seine. Isobutylene oder dessen Dimeres wird durch Einwirkung einer Halogenwasserstoffsäure, z. B. Salzsäure, auf geradkettige Butylene und Wärmebehandlung des erhaltenen sekundären Butylchlorids in Gegenwart von Halogeniden, z. B. von Aluminium, Eisen, Beryllium u. dgl., zweckmäßig bei 300 bis 500° C, dargestellt.

H-28

+ C

1.
- Belg. P. 441 796

Katalysatoren.

Die bei diesen Reaktionen verwendeten Katalysatoren haben sich teilweise aus denen entwickelt, die auch bei der katalytischen Druckhydrierung zur Anwendung kommen; allerdings bringen die verschiedenartigen Arbeitsbedingungen und Verfahrensziele oft weitgehende Unterschiede in der Art und der Zusammensetzung der Katalysatoren mit sich. Für die Reformierung werden Oxyde von Metallen der 6. Gruppe (A.P. 2198545, S. 0), für die Aromatisierung Schwermetallsalze von Molybdän- oder Wolframsäure (E.P. 522366, S. 0; D.Anm. N 42730, S. 0; A.P. 2212112, S. 0), für die Cyclisierung von Acetylen-, Diolefin- und allgemein aliphatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen von Chrom, Molybdän, Wolfram oder Uran als Katalysatoren vorgeschlagen (A.P. 2217011, S. 0; A.P. 2217014, S. 0; A.P. Re 21588, S. 0). Während bei der spaltenden Druckhydrierung aus der 6. Gruppe vor allem Molybdän und Wolfram zur Verwendung gelangen, steht bei der Cyclisierung Chrom, insbesondere in Form seines Oxyds, im Vordergrund. Als besonders geeignet wird Chromoxyd aus thermisch zersetztem Ammoniumchromat genannt (Can.P. 391278, S. 0; D.Anm. N 42354, S. 0). Für die Dehydrierung werden aus Metallammoniumchromat erhaltene Metallechromite empfohlen (A.P. 2205151, S. 0). Die Chromoxydkatalysatoren können noch Kobalt, Nickel, Mangan oder Thorium enthalten (D.Anm. R 104540, S. 0). Zusammen mit den Oxyden der Metalle der 6. Gruppe, insbesondere des Chroms, wird vielfach Tonerde angewandt (A.P. Re 21486, S. 0; A.P. 2194280, S. 0; A.P. 2217865, S. 0), daneben noch Nickel (A.P. 2203825, S. 0; A.P. 2203826, S. 0) oder Alkali (Holl.P. 49278, S. 0; Holl.P. 49295, S. 0). Statt Tonerde tritt auch Magnesia zusammen mit Chromoxyd als Katalysator auf (Schwed.P. 100521, S. 0). — Aus anderen Gruppen des periodischen Systems werden als Katalysatoren für Cyclisierung, Dehydrierung usw. empfohlen: Verbindungen von Vanadin, Niob und Tantal (A.P. Re 21465, S. 0; A.P. 2217010, S. 0; A.P. 2217013, S. 0), auch auf Trägern (Can.P. 387808, S. 0), besonders zusammen mit Tonerde (A.P. 2199816, S. 0; A.P. Re 21467, S. 0) oder Magnesia (A.P. 2189815, S. 0), ferner Verbindungen von Titan, Zirkonium, Cer, Hafnium und Thorium (A.P. Re 21464, S. 0; A.P. 2217009, S. 0; A.P. 2217012, S. 0) mit Trägern (Can.P. 387807, S. 0) und mit Tonerde (A.P. Re 21466, S. 0). — Sulfidkatalysatoren werden besonders für Dehydrierung angewandt (A.P. 2192125, S. 0; F.P. 857173, S. 0; D.Anm. I 53809, S. 0). — Bei der Isomerisierung ist der am meisten verwendete Katalysator Aluminiumchlorid, das für sich unter Druck (It.P. 382330, S. 0), mit Träger (E.P. 517758, S. 0; A.P. 2208362, S. 0), zusammen mit Chlorwasserstoff oder anderen Halogenwasserstoffen (D.Anm. U 13853, S. 0; D.Anm. U 14715, S. 0; F.P. 529914, S. 0), mit Wasserstoff (F.P. 858630, S. 0), mit Eisenchlorid (E.P. 528178, S. 0), mit einem erst über 200° Wasser abgebenden anorganischen Stoff (E.P. 516659, S. 0), mit Kieselgel (A.P. 2204673, S. 0) oder in Form seiner Doppelverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (D.Anm. N 43033, S. 0; F.P. 852114, S. 0) Verwendung findet. Verwandte Metallhalogenide, wie Borhalogenide (A.P. 2216221, S. 0) oder Zirkoniumchlorid (A.P. 2225776, S. 0) oder allgemein Metallchloride (A.P. 2224155, S. 0) bzw. Friedel-Crafts-Katalysatoren (E.P. 527954, S. 0; A.P. 2223180, S. 0) werden als geeignet genannt.

Aluminium wird auch in Form des Aluminiumsilicats als Isomerisierungskatalysator benutzt (A.P. 2217252, S. 0), allgemein auch aktivierte Silicate (F.P. 859372, S. 0), ferner Gemische von Kieselsäure- und Tonerdehydrat mit Thorerde- oder Zirkonerdehydrat (A.P. 2216284/285, S. 0). Für die Dehydrierung werden ebenfalls Aluminiumkatalysatoren, und zwar solche oxydischer Natur vorgeschlagen: geglühter Alunit (A.P. 2211489, S. 0), Tonerde + Natriumaluminat (A.P. 2197872, S. 0); Tonerde + Nickel (A.P. 2212026, S. 0) ist für die Aromatisierung geeignet. Magnesit wird beim Reformieren verwandt (A.P. 2194335, S. 0). — Auf Aluminiumsilicat als Träger werden Oxyde des Zinns für Dehydrierung und Cyclisierung benutzt (A.P. 2212034/035, S. 0). Nickelborat wird in Gemischen mit anderen Boraten als Dehydrierungskatalysator empfohlen (A.P. 2193814/815, S. 0). Ein Mischkatalysator für Dehydrierung enthält neben

einem Schweißmetall der 1. Gruppe ein unedles Metall der 8. Gruppe und eine basische Alkaliverbindung (A.P. 2211219, S. 0). — Bezüglich der Anwendungsformen der Katalysatoren sind zu erwähnen: Metalloxyde auf vorbehandeltem Feldspat (A.P. 2203833, S. 0), feinkörnige Metalle mit sauren Stoffen (D.R.P. 699305, S. 0), dünne Katalysatorfilme auf Träger, insbesondere Phosphorsäure (A.P. 2186022, S. 0; A.P. 2220693, S. 0). Mehrere Katalysatorschichten mit abnehmender Menge an Kohlenstoffabscheidungen werden hintereinandergeschaltet (F.P. 851725, S. 0). — Für die Wiederbelebung von Aromatisierungskatalysatoren wird als geeigneter Zeitpunkt derjenige gewählt, bei dem das Endgas einen Wasserstoffgehalt von 80% erreicht hat (D.Anm. R 103379, S. 0).

A.P.	Seite	Beschreibung
2 198 545	■	Danziger Oil & Refineries, Inc., Tulsa, Okla. Zur Verbesserung der Octanzahl wird Benzin in Dampfform über einen fest angeordneten Katalysator (Oxyd eines Metalls der 6. Gruppe) bei etwa 950° F (510° C) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 20 Gallonen/Kubikfuß · Stunde (etwa 2,7 l/l · Stde.) geleitet.
E.P.	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 C-Atomen werden bei 400 bis 600° zweckmäßig unter Wasserstoffdruck, mit Katalysatoren, die aus Schwermetallsalzen von Molybdän- oder Wolframsäure bestehen (z. B. Nickelwolframat), in cyclische Kohlenwasserstoffe umgewandelt.
D.Anm. N 42 730	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Paraffinische oder olefinische Kohlenwasserstoffe werden bei 400 bis 600°/vorzugsweise unter Wasserstoffdruck mit Katalysatoren, die aus Schwermetallsalzen der Wolframsäure und gegebenenfalls Trägern bestehen, cyclisiert.
A.P.	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Die Umwandlung eines Oktylens in einen cyclischen Kohlenwasserstoff erfolgt bei 400 bis 600° ohne größere Spaltung in Gegenwart eines geformten Wolframat- oder Molybdätkatalysators (von Ni, Fe, Co, Cr, Cu, Mn, V, Ti oder Zr, insbesondere Nickelwolframat), zweckmäßig unter einem Wasserstoffdruck von 10 bis 100 at.
A.P.	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden aus Acetylenkohlenwasserstoffen mit 6 (bis 12) C-Atomen erhalten durch Behandlung bei 450 bis 700° C während 0,1 bis 30 Sekunden in Gegenwart von Katalysatoren, die eine Verbindung eines Metalls der 6. Gruppe des periodischen Systems (Cr, Mo, W, U), zweckmäßig auf einem festen körnigen Träger, enthalten.
A.P.	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden aus Diolefinkohlenwasserstoffen mit 6 (bis 12) C-Atomen, z. B. 1, 5-Hexadien, erhalten durch Behandlung bei 450 bis 700° C während 0,1 bis 30 Sekunden in Gegenwart von Katalysatoren, die eine Verbindung eines Metalls der 6. Gruppe des periodischen Systems (Cr, Mo, W, U), zweckmäßig auf einem festen körnigen Träger, enthalten.
A.P.	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aliphatische Kohlenwasserstoffe werden durch Erhitzen auf 400 bis 700° während 6 bis 50 Sekunden in Gegenwart einer Verbindung (z. B. eines Oxyds) von Cr, Mo, W oder U, gegebenenfalls auf Träger, in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt.
Can.P. 391 278 D.Anm. N 42 354	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch Behandlung eines Octans bei 300 bis 500° C mit einem durch thermische Zersetzung eines Ammoniumchromats erhaltenen Chromoxydkatalysator erhalten.
D.Anm. N 42 354	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 C-Atomen werden bei 400 bis 550° in Gegenwart eines Katalysators aromatisiert, der durch thermische Zersetzung eines Ammoniumchromats erhalten ist und geringe Mengen einer Kaliumverbindung enthält.
A.P.	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Bei der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase bei 650 bis 1200° F (340 bis 650° C) wird als Katalysator ein Metallchromit verwendet, das durch thermische Zersetzung eines kristallinen Magnesium-, Calcium-, Kobalt- oder Nickel-Ammoniumchromat-Hexahydrats hergestellt ist.
A.P. Re 21 486 H-1	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 C-Atomen werden bei 400 bis 700° in 6 bis 50 Sekunden in Gegenwart eines Katalysators dehydriert und cyclisiert, der aus Tonerde mit einer kleinen Menge eines Oxyds von Chrom, Molybdän, Wolfram oder Uran besteht.
A.P.	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Niedrigsiedende Paraffinkohlenwasserstoffe werden bei 400 bis 800° über einem aus Aluminiumoxyd und einer Molybdänverbindung (z. B. einem niedrigen Mo-Oxyd) bestehenden Katalysator in Olefine umgewandelt.

LC
LC
LC

H A.P. 2124566
LC
A.P. 2192725
(1159)

LC
D. Anm. 2104540
LC
H A.P. 2124567

	Seite	
A.P. 2 217 865	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Als Dehydrierungskatalysator wird ein inniges Gemisch von geglähter Tonerde mit 6 bis 40% (zweckmäßig 15 bis 25%) Chromoxyd verwendet.
A.P. 2 203 825	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Motortreibstoffdestillat wird bei z. B. 400 bis 600°/mit einem Katalysator reformiert, der zum größeren Teil aus Tonerde, zum kleineren aus Chromoxyd und Nickel besteht, z. B. 65 Al ₂ O ₃ , 30 Cr ₂ O ₃ , 5 Ni, und durch gemeinsame Fällung der Hydroxyde und Reduktion hergestellt sein kann. LC
A.P. 2 203 826	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aliphatische (paraffinische oder monoolefinische) Kohlenwasserstoffe werden mit einem Katalysator dehydriert, der zum größeren Teil aus Tonerde, zum kleineren aus Chromoxyd und Nickel besteht.
Holl.P. 49 278	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 C-Atomen werden bei 400 bis 600° C in Gegenwart eines Katalysators cyclisiert, der Aluminiumoxyd und Chromoxyd in molekularen Verhältnis (10 bis 40):(90 bis 60) und außerdem Alkaliverbindungen in einer solchen Menge enthält, daß höchstens 30, zweckmäßig 15 bis 20 Alkaliatome auf 100 Moleküle Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Gemisch vorliegen.
Holl.P. 49 295	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Die nach Holl.P. 49 278 zur Cyclisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe verwendeten Katalysatoren werden zur Dehydrierung von Cycloparaffinen oder Cycloolefinen oder deren Gemischen verwendet.
Schwed.P. 100 521 Belg.P. 435 900 F.P. 860 007 N.P. 63 144	■	Ruhrchemie-A.G., Oberhausen-Holten. Kohlenwasserstoffe mit geraden Ketten oder von Naphthencharakter werden bei erhöhter Temperatur und gewöhnlichem oder etwas erhöhtem oder vermindertem Druck aromatisiert bzw. dehydriert unter Anwendung eines Gemisches von calciniertem Magnesium und erheblich über 10%, zweckmäßig 30 bis 60% Chromoxyd als Katalysator.
A.P. Re 21 465	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 C-Atomen werden durch Dehydrierung und Cyclisierung bei 400 bis 700° C in 6 bis 50 Sekunden in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt unter Verwendung einer Verbindung von Vanadin, Niob oder Tantal, gegebenenfalls auf Träger, als Katalysator. H A.P. 2124584
A.P. 2 217 010	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden aus Acetylenkohlenwasserstoffen mit 6 (bis 12) C-Atomen erhalten durch Behandlung bei 450 bis 700° C während 0,1 bis 30 Sekunden in Gegenwart von Katalysatoren, die eine Verbindung eines Metalls der 5. Gruppe des periodischen Systems (V, Nb, Ta), zweckmäßig auf einem festen körnigen Träger, enthalten.
A.P. 2 217 013	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden aus Diolefinkohlenwasserstoffen mit 6 (bis 12) C-Atomen, z. B. 1, 5-Hexadien, erhalten durch Behandlung bei 450 bis 700° C während 0,1 bis 30 Sekunden in Gegenwart von Katalysatoren, die eine Verbindung eines Metalls der 5. Gruppe des periodischen Systems (V, Nb, Ta), zweckmäßig auf einem festen körnigen Träger, enthalten. IC
Gen.P. 387 808 A.P. 2 124 586	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Aliphatische Kohlenwasserstoffe werden in Gegenwart eines Katalysators dehydriert, der auf einem Träger von geringer katalytischer Wirksamkeit kleinere Mengen einer Verbindung von Vanadin, Niob oder Tantal enthält. Z J
A.P. 2 189 816	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Paraffinische Kohlenwasserstoffe werden über einem Katalysator, bestehend aus einer Vanadinverbindung (z. B. einem Vanadinoxyd) mit Aluminiumoxyd im Überschuß, zu den entsprechenden Olefinen dehydriert; Temperatur 400 bis 800° C LC
A.P. Re 31 467	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 C-Atomen werden durch Dehydrierung und Cyclisierung bei 400 bis 700° C in 0 bis 50 Sekunden in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt unter Verwendung von Tonerde mit Zusatz einer geringen Menge eines Oxyds von Vanadin, Niob oder Tantal als Katalysator. H A.P. 2124586 Gen.P. 387808
A.P. 2 189 815	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Als Katalysator für die Dehydrierung von paraffinischen zu olefinischen Kohlenwasserstoffen bei 400 bis 800° C wird Magnesiumoxyd mit einer kleinen Menge einer Vanadinverbindung, insbesondere eines niedrigen Vanadinoxyds, verwendet.
A.P. Re 21 464	■	Universal Oil Products Company, Chicago Ill. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 C-Atomen werden durch Dehydrierung und Cyclisierung bei 400 bis 700° C in 6 bis 50 Sekunden in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt unter Verwendung einer Verbindung von Titan, Zirkonium, Cer, Hafnium oder Thorium, gegebenenfalls auf Träger, als Katalysator. A.P. 2124583

	Seite	
A.P. 2 217 009	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden aus Acetylen-Kohlenwasserstoffen mit 6(-12) C-Atomen erhalten durch Behandlung bei 450 bis 700° C während 0,1 bis 30 Sekunden in Gegenwart von Katalysatoren, die eine Verbindung eines Metalls der 4. Gruppe des periodischen Systems (Ti, Zr, Ce, Hf, Th), zweckmäßig auf einem festen körnigen Träger, enthalten.
A.P. 2 217 012	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden aus Diolefin-Kohlenwasserstoffen mit 6(-12) C-Atomen, z. B. 1,5 Hexadien, erhalten durch Behandlung bei 450 bis 700° C während 0,1 bis 30 Sekunden in Gegenwart von Katalysatoren, die eine Verbindung eines Metalles der 4. Gruppe des periodischen Systems (Ti, Zr, Ce, Hf, Th), zweckmäßig auf einem festen körnigen Träger, enthalten.
Can.P. 387 807	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Aliphatische Kohlenwasserstoffe werden in Gegenwart eines Katalysators dehydriert, der auf einem Träger von geringer katalytischer Wirksamkeit kleinere Mengen einer Verbindung von Titan, Zirkonium, Cer, Hafnium oder Thorium enthält.
A.P. Re 21 466	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6-12 C-Atomen werden durch Dehydrierung und Cyclisierung bei 400 bis 700° C in 6 bis 60 Sekunden in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt unter Verwendung von Al ₂ O ₃ mit Zusatz einer geringen Menge eines Oxyds von Titan, Zirkonium, Cer, Hafnium oder Thorium als Katalysator.
A.P. 2 124 685	■	
D.Anm. I 53 809	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Aromatisierung, Reduktion, Dehydrierung oder Entalkylierung mit Wasserstoff unter Druck werden als Katalysatoren die schwach hydrierenden Sulfide von Eisen, Mangan oder Zink im Gemisch mit einer geringeren Menge stark hydrierender Sulfide von Molybdän, Wolfram, Vanadin, Rhenium, Kobalt oder Nickel verwendet.
It.P. 382 330	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Geradkettige paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie Butan oder Pentan werden mit Aluminiumchlorid, gegebenenfalls aktiviert durch Zusatz von Salzsäure, und Wasserstoff unter erhöhtem Druck (15 bis 150 at) isomerisiert.
F.P. 372 709	■	
E.P. 517 768	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. n-Butan oder dieses enthaltende Gemische werden kontinuierlich in Gasphase bei Temperaturen unter etwa 200° C mit so kurzer Verweilzeit (z. B. 20 Sekunden), daß neben der Isomerisierung zu Isobutan praktisch keine Zersetzung und Bildung höher siedender Produkte stattfindet, über einen festen Katalysator geleitet, der AlCl ₃ mit Träger, z. B. Bismutstein, enthält.
A.P. 2 208 342	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Unverzweigte Kohlenwasserstoffe werden durch Überleiten über Al-Halogenid auf kristallwasserhaltigem Träger unterhalb 200% z. B. bei 180 bis 160°, bei wenig erhöhtem Druck, z. B. 10 at, in verzweigte Kohlenwasserstoffe übergeführt, z. B. n-Butan in Isobutan.
D.Anm. U 13 853	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Normalbutan wird in Isobutan übergeführt durch Behandlung mit höchstens 20 Gewichts-% Aluminiumchlorid und bis 5 Gewichts-% Chlorwasserstoff bei etwa 150 bis 200° C und einem Druck über 10 at.
D.Anm. U 14 715	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Normalpentan wird in Isopentan übergeführt durch Behandlung mit höchstens 10% Aluminiumchlorid und höchstens 10% Natriumchlorid und höchstens 2% Chlorwasserstoff bei Temperaturen um 200° C und Drucken von vorzugsweise über 10 at.
E.P. 829 914	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Zur Gewinnung hydroaromatischer Cycloparaffine werden nichthydroaromatische Cycloparaffine zusammen mit Paraffin und Aluminiumhalogeniden in Gegenwart von Halogenwasserstoff und Wasserstoff auf Temperaturen unter 200% zweckmäßig unter 100°, erhitzt.
Aust.P. 109 801	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland. n-Butan oder solches enthaltende Gemische behandelt man zwecks Überführung in Isobutan bei Temperaturen unter etwa 100 bis 110° C und solchem Druck, daß flüssige Phase vorhanden ist, mit Salzsäure und Aluminiumchlorid.
V.P. 858 830	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Unterhalb 200° C siedende Kohlenwasserstoffe, besonders solche mit 4 bis 6 C-Atomen, werden in solche mit verzweigter, bzw. stärker verzweigter Kette übergeführt durch Behandlung bei Temperaturen von höchstens 200° in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden als Katalysatoren und von Wasserstoff, zweckmäßig in solcher Menge, daß die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe möglichst zurückgedrängt wird, gegebenenfalls auch in Gegenwart eines aktivierenden Zusatzes wie Halogenwasserstoff.
E.P. 635 054	■	
Holl.P. 60 385	■	

Z

Handwritten signature

Handwritten mark

f

LC

LC

IF

LC

	Seite	
E.P. 528 178	■	Anglo-Iranian Oil Company Ltd., London. Bei der Isomerisierung von n-Butan oder n-Pentan mit Aluminiumhalogenid, besonders AlCl ₃ , gegebenenfalls in Gegenwart von HCl, werden dem Katalysator weniger als 20% Eisenhalogenid, besonders FeCl ₃ , zugesetzt.
E.P. 516 659 H	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. n-Butan oder solches enthaltende Gemische werden, zweckmäßig in Gasphase, bei Temperaturen unterhalb etwa 200° mit einem AlCl ₃ enthaltenden Katalysator in Isobutan übergeführt, wobei als Beimischung oder Träger für den Katalysator ein anorganischer Stoff verwendet wird, der erst oberhalb 200° Wasser abgibt, wie Pfeifenton.
F.P. 852 114 A.P. 2 250 118 E.P. 526 215 Holl.P. 48 338 It.P. 371 429	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Unter 200° C siedende geradkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe werden in solche mit verzweigten Ketten übergeführt, indem man sie unterhalb 150° C mit Doppelverbindungen von Aluminium-Halogeniden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere solchen, die mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituiert sind, behandelt, gegebenenfalls in Gegenwart von Halogenwasserstoff oder organischem Halogenid.
A.P. 2 216 221	■	Standard Oil Development Company, Delaware. Als Katalysatoren für die Isomerisierung von n-Paraffinkohlenwasserstoffen werden Borhalogenide (besonders BF ₃), gegebenenfalls zusammen mit anderen Friedel-Crafts-Katalysatoren (wie AlCl ₃ , AlBr ₃ , ZnCl ₂ , FeCl ₃) verwendet.
A.P. 2 225 776	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Geradkettige Paraffinkohlenwasserstoffe werden unter der Einwirkung von Zirkonchlorid und Chlorwasserstoff isomerisiert.
A.P. 2 224 155	■	The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Butan wird mit 0,1 bis 3,5 Gewichtsteilen Chlor in ein auf 175 bis 550° (insbesondere 250 bis 350°) gehaltenes Bad geschmolzener Metallchloride (AlCl ₃ , KCl, NaCl, FeCl ₃ , ZnCl ₂ , BiCl ₃) eingeleitet und dabei teils chloriert, teils zu Butylen bzw. Butadien dehydriert.
E.P. 527 954 A.P. 2 250 419 F.P. 854 936 It.P. 373 514	■	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Zur Überführung in verzweigte (re) Kohlenwasserstoffe werden unter 160° C siedende Kohlenwasserstoffe mit 5 und mehr C-Atomen unterhalb 150° C in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators unter einem zur Erhaltung der flüssigen Phase genügenden Druck mit Halogenwasserstoff (insbesondere HCl) von einem Partialdruck von mindestens 1 at behandelt.
A.P. 2 223 180	■	Standard Oil Development Company, Delaware. Paraffinkohlenwasserstoffe mit mindestens 4 C-Atomen im Molekül werden unter isomerisierenden Bedingungen mit einem Gemisch aus Friedel-Crafts-Katalysator und einer Verbindung R-SO ₂ H (R = OH, F, Cl, Br) in Berührung gebracht; Beispiel: Pentan, Katalysator AlCl ₃ + 2% Fluorsulfonsäure, Zimmertemperatur, 14 at HCl-Druck.
A.P. 2 217 252 Can.P. 388 423	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Geradkettige Olefinkohlenwasserstoffe werden zur Isomerisierung in der Dampfphase 10 bis 250 Sekunden mit einem basenaustauschfähigen Aluminiumsilicathydrat auf 275 bis 500° erhitzt.
F.P. 859 372	■	Société Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles, Frankreich, Seine. Aus Erdöldestillaten werden nichtklopfende Benzine gewonnen durch Isomerisieren bei hoher Temperatur (z. B. 400 bis 550°) in Gegenwart aktivierender Silicate, insbesondere säurebehandelter Aluminiumsilicate vom Typ des Montmorillonits und Halloysits mit über 70% SiO ₂ und nur geringem Gehalt an Eisen und Erdalkali, gegebenenfalls außerdem in Gegenwart von Druckhydrierungskatalysatoren; bei Gegenwart von Wasserstoff mit einem Druck über 100 at genügt eine Temperatur von 350 bis 450°.
A.P. 2 216 284	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Geradkettige Olefine werden bei 400 bis 1050° F (205 bis 565° C) und gewöhnlichem oder mäßig erhöhtem Druck in verzweigte Olefine umgewandelt in Gegenwart eines Katalysators, der Kieselsäure- und Tonerdehydrat zusammen mit Thor- oder Zirkonhydrat, jedoch kein Alkali enthält.
A.P. 2 216 285	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Bei der Umwandlung von n-Butylenen in Isobutylen bei 700 bis 1100° F (370 bis 590° C) wird als Katalysator ein alkalifreies synthetisches Gemisch von SiO ₂ , Al ₂ O ₃ und ThO ₂ verwendet.
A.P. 2 197 872	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Zur Gewinnung von Olefinen werden Paraffinkohlenwasserstoffe, z. B. n-Butan, mit Schwefeldampf unter dehydrierenden Bedingungen (z. B. bei 600°) über Tonerde mit aktivierendem Zusatz von Natriumaluminat geleitet.

LC
LC

Its L,

LC

LC

(C) /ter
Lill /ts
LC

L, (C)

412

	Seite	
A.P. 2 212 026	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 6 C-Atomen in gerader Kette werden durch 10 bis 20 Sekunden dauerndes Erhitzen auf 200 bis 400° bei etwa Atmosphärendruck in Gegenwart eines Katalysators aus Al ₂ O ₃ und metallischem Nickel in cyclische Kohlenwasserstoffe übergeführt.
A.P. 2 194 335	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Benzin mit geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen wird in Dampfform bei 1200 bis 1600° F (650 bis 815° C) unter einem Druck von weniger als 50 mm Hg in ¹ / ₁₀₀ Sekunden in Gegenwart eines aktivierten Magnesit enthaltenden Katalysators reformiert.
A.P. 2 212 034	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Als Katalysator für die Dehydrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen, wie Propan, z. B. bei 450 bis 700°, Atmosphärendruck und 0,1 bis 0,6 Sekunden Behandlungsdauer, wird ein Oxyd des Zinns auf einem Gemisch von Al ₂ O ₃ und SiO ₂ als Träger verwendet.
A.P. 2 212 035	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Geradkettige Kohlenwasserstoffe werden in Dampfform bei 250 bis 700°, zweckmäßig bei Drucken von 0,25 bis 1 at, über einen körnigen Katalysator, bestehend aus einem Oxyd des Zinns auf einem Gemisch von Al ₂ O ₃ und SiO ₂ als Träger, geleitet und in cyclische Kohlenwasserstoffe umgewandelt.
A.P. 2 193 814	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Als Dehydrierungskatalysator wird ein gemeinsam gefälltes Gemisch von Nickeltetraborat mit Ca-, Co- oder Fe-Tetraborat im Verhältnis von 1:10—25 Molen verwendet.
A.P. 2 193 815	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Bei der Zersetzung, besonders der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, wird als Katalysator ein Gemisch von Ni-Borat mit Ca-, Co- oder Fe-Borat im Molverhältnis 1:7,5—25 verwendet.
A.P. 2 211 219	■	The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Niedrigsiedende Paraffinkohlenwasserstoffe werden bei erhöhter Temperatur dehydriert in Gegenwart eines Katalysators, der ein Schwermetall der 1. Gruppe des periodischen Systems mit leicht reduzierbarem Oxyd (z. B. Kupfer), ein unedles Metall der 8. Gruppe (z. B. Eisen) und eine Alkaliverbindung mit basischer Reaktion (z. B. K ₂ CO ₃) enthält.
A.P. 2 203 836	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Bei der Reformierung wird von einem Teil seines Alkali- und Aluminiumgehaltes befreiter Feldspat als Träger für ein aus Metallsalz durch Glühen erhaltenes katalytisch wirkendes Metalloxyd (z. B. von Aluminium, Eisen, Nickel) verwendet.
D.R.P. 000 305	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die Dehydrierung hochsiedender Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen (400 bis 600°) wird in Gegenwart von feinkörnigen Metallen, besonders solchen der 2., 4. oder Eisen-gruppe, und sauren Stoffen, besonders Säuren oder diese bildenden Stoffen, durchgeführt.
A.P. 2 220 693	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. n-Butylen wird für sich oder im Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen, z. B. Butan, in Isobutylen übergeführt durch Erhitzen von 2 bis 50 Sekunden auf 250 bis 550° C in Gegenwart eines festen, eine Sauerstoffsäure des Phosphors (besonders Phosphorsäure) enthaltenden Katalysators unter Vermeidung wesentlicher Polymerisation.
D.Anm. R 103 379	■	Bahrechemie AG., Oberhausen-Holten. Die Aromatisierung der schwierig zu aromatisierenden höher-siedenden Benzinkohlenwasserstoffe wird zur Wiederbelebung des Katalysators unterbrochen, wenn der Wasserstoffgehalt des Endgases unter 80% sinkt.

LC

LC

LC

LC

Springer-Verlag

1. Korrektor

Abteilung II, Spalte 1—18

Fortschritte der industriellen Chemie

Spamer A.-G., Leipzig

11. 12. 1944

Manuskript 56—68

58
+

Nichtspaltende Hydrierung.

Arbeitsweisen.

Auf diesem Gebiet liegen verhältnismäßig wenig neue Vorschläge vor. Man kann die Hydrierung von Aromaten mit der Methanherzeugung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verbinden (F.P. 857070, S. 100). Bei einem zweistufigen Verfahren zur Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird in der zweiten Stufe das Gas im Kreislauf geführt (E.P. 520115, S. 100). In einem anderen Mehrstufenverfahren wird zuerst mit geringeren, dann mit größeren Mengen Wasserstoff gearbeitet (A.P. Ro 21450, S. 100). Dem Wasserstoff kann auch Wasserdampf zugesetzt werden (A.P. 2206376, S. 100; Schwz.P. 207864, S. 100). Bei Verwendung von atomarem Wasserstoff wird dessen Erzeugung in unmittelbarer Berührung mit der Flüssigkeit vorgeschlagen (F.P. 853782, S. 100).

- | | Seite | |
|----------------------------------|-------|--|
| F.P. 857 070 | ■ | Georges Joannès Venot und Guy Massé, Frankreich, Rhône. Bei der Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenoxyd enthaltenden Gasen zu Methan werden in den Ausgangsgasen vorhandene aromatische Kohlenwasserstoffe gleichzeitig in alicyclische Verbindungen umgewandelt. |
| E.P. 520 115
H | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Polymerbenzine, werden in einer ersten Stufe mit einer beschränkten Menge Wasserstoff teilweise hydriert, in einer zweiten Stufe nach Wasserstoffzugabe vollständig hydriert und ein Teil des Restgases der zweiten Stufe im Kreislauf gehalten, wobei die Gesamtmenge an Frischgas und Kreislaufgas etwa 1,8 bis 3,5 mal so groß gehalten wird wie die aus der ersten Stufe zugeführte Gasmenge. |
| Can.P. 302 508
A.P. 2 135 881 | ■ | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Ein ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltendes Ausgangsgut wird in zwei Stufen unter Rückführung von Wasserstoff aufhydriert. |
| A.P. Ro 21 450
A.P. 2 147 268 | ■ | Shell Development Company, San Francisco, Cal. Bei der katalytischen Hydrierung von Olefinpolymeren, die den verwendeten Katalysator vergiftende Stoffe enthalten, werden die Ausgangsstoffe zunächst mit Wasserstoff in weniger als stöchiometrischer Menge hydriert und nach Abtrennung der gasförmigen Produkte in einer oder mehreren Stufen mit Wasserstoff in mehr als stöchiometrischer Menge. |
| A.P. 2 206 376 | ■ | Shell Development Company, San Francisco, Cal. Aus Monoolefinen durch Polymerisation erhaltene Olefine vom Benzinsiedebereich werden durch Überleiten mit Wasserdampf und einem Hydriergas über einen Hydrierkatalysator, z. B. einen Molybdänkatalysator auf aktiver Kohle, aufhydriert, z. B. Diisobutylene zu Isooctan. |
| Schwz.P. 207 864 | ■ | Dr. Hellodor Rostin, Berlin. Kohlenwasserstoffe werden raffiniert durch Überleiten mit Wasserdampf und reduzierenden Gasen über einen Minettekatalysator bei 300 bis 450° C, wobei das Mischungsverhältnis von Wasserdampf und reduzierendem Gas so gewählt wird, daß der vorhandene Schwefel ohne bleibende Bildung von Eisensulfid als Schwefelwasserstoff entweicht. |
| F.P. 853 782 | ■ | Compagnie Française de Raffinage, Frankreich, Seine. Für die Hydrierung von Kohlenwasserstoffen, Entschwefelung von Mineralölen und dergleichen wird atomarer Wasserstoff verwendet, der in unmittelbarer Berührung mit den zu behandelnden Stoffen oder am Anwendungsort erzeugt wird; zweckmäßig werden die Ausgangsstoffe zuvor entgast und in dünner Schicht oder feiner Verteilung im Vakuum von 0,5 bis 3 mm behandelt, der Wasserstoff befeuchtet, die Elektroden möglichst weit voneinander entfernt und ein magnetisches oder elektromagnetisches Feld angewandt. |

10

H < >

~~schwer~~

Z ul

Katalysatoren.

Der klassische Katalysator der nichtspaltenden Hydrierung, Nickel, wird unter bestimmten Bedingungen bei der Hydrierung von Octylenen angewandt (E.P. 518392, S. 0). ^{Ergebnis leicht oxydierbar} ~~Schwermetall~~ ^{H 88} ~~Allgemein~~ wird zur Herstellung eines Hydrierkatalysators mit Schwermetalloxyd gemischt und das Gemisch reduziert (Can.P. 389517, S. 0). Mehrere Patente befassen sich mit der Anwendung von Sulfidkatalysatoren und deren Darstellung: Metallsulfomolybdate und -wolframate werden bei der entschwefelnden Hydrierung benutzt (E.P. 525813, S. 0; E.P. 525814, S. 0); die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird mit gepreßtem und nacherhitztem Sulfid eines Metalles der 6. Gruppe durchgeführt (A.P. 2192125, S. 0); ein anderes schon früher erwähntes Verfahren (trockenes Erhitzen von Ammonsulfosalzen der Metalle der 6. Gruppe mit Verbindungen von Eisenmetallen) kann auch zur Herstellung von Hydrierkatalysatoren angewandt werden (F.P. 857173, S. 0); zusammen mit Molybdän- und Wolframsulfid werden Nickel- und Kobaltsulfid, oder allgemein stark hydrierende zusammen mit schwach hydrierenden Sulfiden verwendet (A.P. 2215876, S. 0; D.Anm. I 53809, S. 0; D.Anm. I 58660, S. 0); die verhältnismäßig schwach hydrierenden Sulfide von Eisen und Mangan genügen zur Entfernung verharzender Bestandteile aus Benzenen (D.Anm. I 47581, S. 0); auch bei nichtspaltender Hydrierung wird zeitweiser Zusatz von Schwefelungsmitteln empfohlen (F.P. 855380, S. 0). Die bei spaltender Hydrierung als Katalysator vorgeschlagene Graphitsäure läßt sich auch bei nichtspaltender Hydrierung anwenden (D.R.P. 695270, S. 0). — Die Wiederbelebung von Sulfidkatalysatoren kann über Sulfat als Zwischenstufe mit anschließender Reduktion zum Metall, gegebenenfalls unter vorheriger Fällung des Hydroxyds durchgeführt werden (A.P. 2225782, S. 0; A.P. 2225811, S. 0). Bei verbrauchten Katalysatoren mit Nickel u. dgl. wird Wiederbelebung mit alkalischer Hypohalogenlösung (A.P. 2191464, S. 0) oder durch anodische Oxydation (A.P. 2208616, S. 0) vorgeschlagen. — Zwei Vorschläge betreffen die Anwendungsart der Katalysatoren: Verwendung von Formlingen aus einem Träger und einer Metallseife, die mit wirksamem Material getränkt sind (A.P. 2211208, S. 0) und Hintereinanderschaltung mehrerer Katalysatorschichten unter Wiederbelebung entgegengesetzt der Strömungsrichtung (A.P. Re 21448, S. 0). ^{Abnahme des Rappes!}

		Seite	
E.P.	518 392	0	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Octylene werden in Dampfform mit einem Wasserstoffüberschuß von weniger als 60 Mol-% bei 170 bis 215° C unter einem Druck bis zu 14 at bei einer etwa 4 Volumina Flüssigkeit/Stunde entsprechenden Verweilzeit über einem reduzierten Nickel enthaltenden Katalysator zu einem Gemisch von Octanen hydriert.
Can.P. E.P.	389 517 507 419	0	Henry Dreyfus, London, England. Zur Herstellung eines für die Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen geeigneten Katalysators wird ein inniges Gemisch eines Schwermetalls mit hoher Affinität zu Sauerstoff mit einem Oxyd eines anderen Schwermetalls (z. B. Kobalt mit Kupferoxyd) erhitzt und dann mit einem Gas reduziert.
E.P.	525 813	0	Yorkshire Tar Distillers Ltd., Leeds, York, Edward Bradford Maxted, Bristol, Gloucester, und Sidney Billbrough, Leeds, York. Teerkohlenwasserstoffe, besonders Rohbenzol, Naphthalin usw., werden entschwefelt, indem man sie mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigem Gas über einen Katalysator leitet, der aus einem Metallsulfomolybdat (mit mindestens gleichem Gehalt an Molybdän wie an anderem Metall) besteht oder dieses enthält, z. B. Kobalt- oder Nickelsulfomolybdat, ohne daß eine wesentliche Hydrierung oder Aufspaltung eintritt.
E.P.	525 814	0	Yorkshire Tar Distillers Ltd., Leeds, York, Edward Bradford Maxted, Bristol, Gloucester, und Sidney Billbrough, Leeds, York. Teerkohlenwasserstoffe, besonders Rohbenzol, Naphthalin usw., werden entschwefelt, indem man sie mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigem Gas über einen Katalysator leitet, der aus einem Metallsulfowolframat (mit mindestens gleichem Gehalt an Wolfram wie an anderem Metall) besteht oder dieses enthält, z. B. Kobalt- oder Nickelsulfowolframat, ohne daß eine wesentliche Hydrierung oder Aufspaltung eintritt.
A.P.	2 192 125	0	Standard-I. G. Company, Linden, N.J. Für Änderungen des C:H-Verhältnisses organischer Verbindungen wird ein Katalysator verwendet, der durch Pressen von Sulfid eines Metalles der 6. Gruppe und mehrstündiges Erhitzen der Preßlinge auf 250 bis 600° F (120 bis 320° C) in inerte Atmosphäre erhalten ist.

Seite

- A.P. 2 215 876 ■ **Standard-I. G. Company, Linden, N.J.** Olefinpolymere vom Benzinsiedebereich werden mit Verwendung halogenidfreier Katalysatoren, die neben Molybdän- oder Wolframsulfid noch Nickel und/oder Kobaltsulfid enthalten, ohne Spaltung aufhydriert.
- D.Anm. 1 58 600 ■ **I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.** Der Katalysator besteht aus schwach hydrierend wirkenden Sulfiden des Eisens, Zinks oder Mangans im Gemisch mit einer kleineren Menge der stark hydrierend wirkenden Sulfide des Molybdäns, Wolframs, Chroms, Urans, Vanadins, Zinns, Germaniums, Rheniums, Kobalts und bzw. oder Nickels.
- A.P. 2 225 782 ■ **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill.** Sulfidhaltige Metallkatalysatoren werden wiederbelebt durch Oxydation des Sulfids zu Sulfat mittels eines sauerstoffhaltigen Gases, z. B. mit Luft bei 500 bis 1300° F (260 bis 700° C) und Reduktion des Sulfats zum Metall mit Ammoniak, z. B. bei 800 bis 1200° F (430 bis 650° C).
- A.P. 2 225 811 ■ **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill.** Sulfidhaltige Metallkatalysatoren werden wiederbelebt durch Oxydation des Sulfids zu Sulfat mittels eines sauerstoffhaltigen Gases, z. B. mit Luft bei 400 bis 800° F (200 bis 430° C), Fällung von Hydroxyd aus dem Sulfat mit wässriger Alkalilösung und Reduktion mit Wasserstoff zum Metall. *15 L,*
- A.P. 2 191 464 ■ **Marion H. Gwynn, Leonia, N.J.** Eine hochaktive Katalysatoroberfläche für die raffinierende Hydrierung oder CO-H₂-Synthese wird erhalten durch Aktivieren eines als Metallkomponente Nickel, Kobalt oder eine ferromagnetische und leicht reduzierbare Legierung enthaltenden Katalysators mit einer stark alkalischen Hypohalogenitlösung (z. B. von NaOBr) mit η über 12 und thermodynamischem Aktivitätskoeffizienten unter 1. *1 p
mide katalys.*
- A.P. 2 208 616 ■ **The B. F. Goodrich Company, New York, N.Y.** Mit organischen Stoffen unreinigte verbrauchte massive Metallkatalysatoren aus der Hydrierung (z. B. Nickelspäne) werden zuerst in einer stark alkalischen Lösung (z. B. 6,5 proz. NaOH), dann in einer schwächer alkalischen Lösung (z. B. 2,5 proz. NaOH) einer elektrolytischen anodischen Oxydation unterworfen, mit Wasser gewaschen und in Wasserstoff-Atmosphäre bei erhöhter Temperatur reduziert. *ier Ten
Ln*
- Schwz.P. 210 197 ■ **Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, Haut-Rhin, Frankreich.** Hydrierungskatalysatoren werden in der Weise hergestellt, daß eine Legierung eines katalytisch wirkenden Metalls mit einem elektropositiveren Metall mit einer schwach sauren Lösung angegriffen wird, so daß das Zusatzmetall herausgelöst wird; Beispiel: Nickel + 45% Mangan, angegriffen von 20 proz. Essigsäure.
- A.P. 2 211 208 ■ **Universal Oil Products Company, Chicago, Ill.** Geformte Katalysatoren, besonders für Hydrierung und Dehydrierung, werden erhalten durch Mischen eines fein verteilten Trärgutes mit einer Metallschicht (z. B. Nickel- oder Aluminiumacetat), mechanische Kompression zu geformten Körpern und Tränken des Formlings mit der Lösung einer katalytisch aktiven Substanz.
- A.P. Re 21 448 ■ **Hercules Powder Company, Wilmington, Del.** Ungesättigte Ausgangsstoffe, die den Kohlenwasserstoffkern einer Harzsäure enthalten, strömen kontinuierlich mit Wasserstoff unter Druck (über 7 at) bei 70 bis 300° C durch mehrere Katalysatorschichten, wobei die zuletzt erneuerte Schicht zuletzt durchströmt wird.
- A.P. 2 174 651

45

67
4

Kohlenwasserstoffe aus anderen Verbindungen.

Olefine werden aus Alkoholen durch Dehydratisierung mit Phosphorsäurekatalysator (A.P. 2220430, S. 110) oder aus Alkohol-Aldehyd-Gemischen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Salzen dreiwertiger Metalle gewonnen (It.P. 383053, S. 110), die Dehydratisierung wird auch in Stufen ausgeführt (E.P. 516360, S. 110). Durch Reduktion werden Kohlenwasserstoffe hergestellt aus Rohphenolen (R.R.P. 698498, S. 110), aus Aceton (F.P. 858790, S. 110), aus den durch Kohlensäureabspaltung aus Fettsäuren erhaltenen Ketonen (D.Anm. I 62509, S. 110), aus katalytisch gewonnenen Wachsen (D.Anm. I 62506, S. 110) und aus Verseifungsprodukten der Sauerstoffderivate gradkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe (F.P. 857972, S. 110). Fette und fette Öle sollen auch durch einfaches Erhitzen mit Kieselsäure in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden (F.P. 851367, S. 110). Halogeniertes Alkylbenzol geht durch Entfernen des Halogens mittels Amin oder Aminosalz in Kohlenwasserstoff über (E.P. 517685, S. 110). Selbst Meeralgae werden zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen herangezogen (F.P. 859310, S. 110).

1D
18
18A

	Seite	
A.P. 2 220 430	110	The Distillers Company Ltd., Edinburgh, Schottland. Alkohole werden durch Überleiten von Gemischen mit Phosphorsäureester über einen entwässernden Phosphatkatalysator in Olefine übergeführt. Beispiel: Alkohol + Trialkylphosphat + Tri-n-butylphosphat + Wasser bei 260° über Manganphosphatkatalysator -> Äthylen.
Aust.P. 109 834	110	Les Usines de Melle, Frankreich. Glykole und/oder olefinische Alkohole werden unter Verwendung flüchtiger Stoffe als Katalysatoren oder Additionsmittel zu Diolefinen dehydratisiert; besonders geeignet sind Phosphorverbindungen wie Triäthylphosphat, Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid.
It.P. 383 053	110	Istituto per lo Studio della Gomma Sintetica, Alessandro Maximoff und Oberto Canouini, Mailand. Alkohol-Aldehyd-Gemische werden durch thermische Behandlung bei 280 bis 450° in Gegenwart von Salzen dreiwertiger Metalle, insbesondere basischen Salzen von Aluminium und/oder Chrom, gegebenenfalls auch Salzen zweiwertiger Metalle und/oder Trägern, in Diolefine übergeführt.
E.P. 516 360 Schwed.P. 102 818	110	The Distillers Company Ltd., Edinburgh. Alkohole werden in mehreren Stufen katalytisch zu Olefinen dehydratisiert, wobei die Beheizung vor dem ersten Kontaktraum bzw. zwischen den einzelnen Kontakträumen in Wärmeaustauschern oder mit Verbrennungsgasen erhitzten Rohrschlangen erfolgt.
Aust.P. 110 015	110	The Distillers Company Ltd. and T. B. Phillip, England. Alkohole werden katalytisch in Olefine übergeführt, wobei der eigentlichen katalytischen Umsetzung eine Temperaturregelung vorausgeht.
D.R.P. 698 498	110	Kohle- und Eisenforschung G.m.b.H., Düsseldorf. Als Katalysator für die Reduktion von Rohphenolen bei gewöhnlichem Druck wird Aluminiumoxyd verwendet, das aus Aluminiumchlorid auf Träger durch Erhitzen auf langsam bis höchstens 800° steigende Temperatur hergestellt ist.
F.P. 858 790 Belg.P. 435 850 It.P. 376 455	110	Synthetic Oils Ltd. und Willem Whalley Myddleton, England. Aceton wird in Dampfform zusammen mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas bei 180 bis 210° über einen Kobalt und Thoriumoxyd enthaltenden Katalysator geleitet, gegebenenfalls wird gleichzeitig in derselben Reaktionskammer eine Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H ₂ durchgeführt, so daß z. B. ein Motortreibstoff erhalten wird, der aus 30% Reduktionsprodukt aus Aceton und 70% Syntheseprodukt besteht.
D.Anm. I 62 509	110	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Durch katalytische Abspaltung von Kohlensäure aus den Carbonsäuren von Fetten oder fetten Ölen erhaltenen Ketone werden unter erhöhtem Druck bei erhöhter Temperatur katalytisch zu Kohlenwasserstoffen hydriert.
D.Anm. I 62 508	110	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Wachsartige Stoffe werden durch Hydrierung von katalytisch gewonnenen Wachsen aus Fetten oder Ölen oder Fettsäuregemischen erhalten.
F.P. 857 972 A.P. 2 175 359	110	Ernest Alexander Ogen, V.St.A. Sauerstoffhaltige Derivate (Alkohole, Fettsäuren) von geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen vom Benzinsiedebereich werden verseift und die Produkte in Gegenwart eines stark hydrierend und schwach dehydrierend wirkenden Katalysators (z. B. Schwermetalloxyd, kleine Mengen Al ₂ O ₃ und Alkali) mit einem reduzierenden, vorzugsweise einem aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehenden, Gas (z. B. Wassergas) behandelt („Hydroisomerisierung“), z. B. bei 260 bis 450° bei erhöhtem Druck; man erhält Motortreibstoffe, besonders auf Flugzeugbenzin oder Schmieröle verarbeitbare Kohlenwasserstoffe.

LC

LC

1u

LC

LC

18A

- 62
—
- | | | | |
|------|---------|------------|--|
| F.P. | 851 367 | Beito
■ | <p>Marie Michel Joseph Bouffort, Frankreich, Me-et-Vilaine. Fette oder fette Öle werden durch Einwirkung von Kieselsäure, insbesondere Infusorienerde oder Kieselgur, bei 200 bis 380° C in Treibstoffe und höher polymerisierte Kohlenwasserstoffe von der Art der Vaseline und Paraffine umgewandelt.</p> |
| E.P. | 518 685 | ■ | <p>Carbide & Carbon Chemicals Corporation, New York, N.Y., V.St.A. Alkenylbenzole werden erhalten durch katalytische Dehalogenierung von β-halogeniertem Alkylbenzol beim Durchleiten durch einen Katalysator, der aus geschmolzenem Amin oder Aminosalz mit mindestens zwei an das Stickstoffatom gebundenen organischen Radikalen mit über 4 C-Atomen besteht, z. B. bei 150 bis 350° C.</p> |
| F.P. | 859 310 | ■ | <p>Lucien Elouard, Frankreich, Seine. Durch eine durch Zerkleinern und längeres Verweilen in der Wärme von Meeralgeln in schwach alkalischem Wasser erhaltene Lösung wird Schwefelwasserstoff geleitet, das zweckmäßig getrocknete Gas nach Zumischung von Acetylen oder Benzindämpfen durch eine hochehitze Masse von Pech, Teer oder Asphalt geleitet und das erhaltene flüssige Produkt kondensiert und gesammelt.</p> |

/α

L < >

521

Polymerisation und Kondensation.

Allgemeines und rein thermische Verfahren.

Die Polymerisationsverfahren haben in den letzten Jahren dadurch zunehmend an Bedeutung gewonnen, daß man bestrebt ist, die vor allem in den Spaltprodukten, aber auch in Naturgasen enthaltenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe zur Herstellung flüssiger Motortreibstoffe usw. auszunutzen. Die Polymerisation wird sowohl in flüssiger Phase als auch in Gasphase, rein thermisch (meist unter Druck) oder unter Anwendung von Katalysatoren durchgeführt. Der Stand der Technik ist in dem Buch von M. MARDER, "Motorkraftstoffe", Bd. I, S. 366ff., insbesondere S. 374 bis 401, und in einem Überblick von A. L. FOSTER, "Petroleum Engineering Jg. 11, Nr. 6, S. 38 bis 45, März 1940; C. 1940, (1940) dargestellt.

Von allgemeinen Verfahren ohne bestimmte Ausführungsweise der Polymerisation ist im Berichtsjahr eine Kombination der Polymerisation mit der Benzinstabilisierung zu erwähnen (A.P. 2180029, S. 90), bei der Restgase der Polymerisation einem Benzin von niedrigem Dampfdruck zugemischt werden, ferner ein Verfahren, bei dem die gasförmigen Kohlenwasserstoffe vor der Polymerisation durch Adsorption angereichert werden (A.P. 2100662, S. 90).

Rein thermisch werden Olefine bei Temperaturen bis zu 325° C unter hohem Druck (über 100 at) polymerisiert (F.P. 819042, S. 90). Als spezielle Ausgangsstoffe werden verwendet: Äthylen in Verbindung mit Isobutan (A.P. 2200450, S. 90) oder allgemein mit höheren Kohlenwasserstoffen (A.P. 2222053, S. 90) und Acetylen zusammen mit C₂/C₃-Kohlenwasserstoffen (A.P. 2197267, S. 90). Eine Anreicherung der Olefine als Ausgangsstoffe für die Polymerisation erfolgt durch Anwaschen aus Gasgemischen und Destillation der Lösung unter Druck (A.P. 2211248, S. 90) oder durch Anwaschen der durch Teiloxydation niedriger Kohlenwasserstoffe gewonnenen Gemische (A.P. 2224031, S. 90). Die Olefinpolymerisation wird auch mit der Kohledestillation kombiniert, indem die Ausgangsgase in festes kohlenstoffhaltiges Gut eingeleitet werden (F.P. 859297, S. 90). Zur Gewinnung und Trennung der Polymerisationsprodukte werden diese abgeschreckt und fraktioniert (A.P. 2197197, S. 90) oder es wird eine Kombination von Rektifizierung und Absorption angewandt (A.P. 2189045, S. 90).

123
1 R 24
LE 917

148

L < >

1 1/2
2 2

A.P.	F.P.	Seite	Text
2 189 039		90	Houdry Process Corporation, Wilmington, Del. Aus einem Kohlenwasserstoffgemisch wird in mehreren Fraktionierungsstufen ein Benzin (I) von niedrigem Dampfdruck und eine Fraktion (II), die hauptsächlich aus C ₃ -Kohlenwasserstoffen besteht, gewonnen. II wird einer Polymerisation unterworfen, die flüssigen Polymeren in eine der Fraktionierungsstufen nachlaufgeführt und genügend Gas aus der Polymerisation zugeführt, daß der Dampfdruck erhöht wird.
2 190 069		90	Houdry Process Corporation, Dover, Del. Gasförmige olefinhaltige Kohlenwasserstoffe werden vor der Polymerisation über eine adsorbierende Kontaktmass gelehrt, aus der die adsorbierten Kohlenwasserstoffe durch Inertes Gas von höherem Druck angetrieben, von Kohlenwasserstoffen mit 5 und mehr C-Atomen befreit und der Polymerisationszone zugeführt werden.
853 042		90	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus niedrigmolekularen Olefinen (C ₂ =C ₃) werden flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten durch Erhitzen auf eine Temperatur von höchstens 210° C (zweckmäßig 150-200°) unter einem Druck über 100 at (zweckmäßig 150-300 at) in Abwesenheit von Katalysatoren; gegebenenfalls können auch gesättigte Kohlenwasserstoffe zugegen sein bei einem Olefinpartialdruck über 80 at.
2 209 150		90	Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Okla. Isobutan wird mit bis zu 10% Äthylen unter einem Druck von über 70 at bei 750-1100° F (400 bis 600° C) zu einem mindestens 40% 2,2-Dimethylbutan enthaltenden Produkt polymerisiert, wobei die Zersetzung der Paraffinkohlenwasserstoffe 10% nicht übersteigt, aus dem Produkt wird das 2,2-Dimethylbutan abgetrennt.

521

	Seite	
A.P. 2 222 055	■	Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Aus einem Kohlenwasserstoffgas, das neben Äthan und Äthylen noch höhermolekulare gasförmige Olefine und Paraffine enthält, werden Äthylen und die höher als Äthan siedenden Kohlenwasserstoffe (durch Verflüssigung) abgetrennt und thermisch, z. B. bei 750—1200° F (400—650° C) und 30—200 at zu flüssigen Kohlenwasserstoffen polymerisiert, Äthan einer im wesentlichen spaltenden Behandlung, z. B. bei 1250—1750° F (680—955° C) und einem Druck bis 3,5 at unterworfen und die Spaltprodukte zum Frischgas zurückgeführt.
A.P. 2 197 257	■	The Standard Oil Company (Ohio), Cleveland, Ohio. Methan wird bei über 1500° C in Acetylen übergeführt, dieses, bevor wesentliche Polymerisation erfolgt, durch Zumischung von Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 C-Atomen auf eine Temperatur abgeschreckt, bei der Umsetzung mit diesen erfolgt, und die erhaltenen Kohlenwasserstoffe abgetrennt.
A.P. 2 197 197	■	The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstoffgase werden bei hoher Temperatur zu Benzin polymerisiert, die Produkte plötzlich auf höchstens 600° F (315° C), aber über Fraktioniertemperatur abgekühlt, indem ihnen kaltes Kondensat zugeführt wird, worauf zur Verhütung von Teer- und Kohlenstoffabscheidung ohne wesentliche weitere Temperaturänderung Rückstandsöl zugesetzt und das Gemisch fraktioniert wird.
A.P. 2 189 645	■	Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Okla. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden mindestens teilweise zu Flüssigkeit polymerisiert, die Produkte rektifiziert, aus den Restgasen nochmals kondensierbare Anteile abgetrennt und zur Rektifizierung zurückgeführt, die Gase mit einem schweren Kohlenwasserstofföl absorbiert und das Öl mit absorbierten Gasen den Umsetzungsprodukten vor der Rektifizierung zugemischt, alle Vorgänge unter erhöhtem Druck.
A.P. 2 211 248	■	The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Aus olefinhaltigen Gasen werden bei wenig erhöhtem Druck (z. B. bis 24 at) mit Lösungsmittel die Olefine ausgewaschen, die Lösung unter hohem Druck (z. B. 40—100 at) destilliert und die zuletzt ausgetriebenen Gase bei 800—1300° F (einer thermischen Polymerisation zu Benzin unterworfen, das Restgas zurückgeführt.
A.P. 2 224 631	■	The Polymerization Process Corporation, Jersey City, N.J. Ein Methan, Äthan und Äthylen enthaltendes Gasgemisch wird unter Druck bei erhöhter Temperatur einer Teiloxydation mit < 0,5% Sauerstoff unterworfen, gekühlt, die gebildeten höhermolekularen Olefine und oxydierten Verbindungen werden unter Druck mit einem Waschöl ausgewaschen, das dann weiter zur Auswaschung eines Gemisches von gasförmigen Kohlenwasserstoffen verwendet wird, worauf das ausgewaschene Gas zur Teiloxydation zurückgeführt wird, während das Waschöl nach Abtrennung der höhermolekularen und oxydierten Verbindungen wiederverwendet wird und die abgetrennten Produkte einer Polymerisation zu Benzin unterworfen werden.
F.P. 858 237 E.P. 530 291	■	Ernest Alexander Ocon, Yonkers, N.Y., V.St.A. In (z. B. auf über 425° C) vorerhitzte Kohle wird ein auf 540—700° C erhitzter Strom olefinhaltiger Kohlenwasserstoffgas eingeführt, wobei nebeneinander zersetzende Destillation der Kohle bis auf Koks, Polymerisation der Olefine und Umsetzung der Produkte beider Reaktionen erfolgt; der verbleibende Koks wird mit Wasserdampf zu Wassergas umgesetzt, die heiße Asche zur Aufheizung von vorerhitzten Spaltgasen verwendet.

1.4 Lfe

2.

L(430-2050)
1.

Katalytische Polymerisation (Kondensation) allgemein.

Bei der katalytischen Polymerisation wird die Mitverwendung von Wasserstoff vorgeschlagen (A.P. 2203842, S. 9). Die nachlassende Wirksamkeit eines Katalysators kann auch bei der Polymerisation wie bei anderen Umwandlungsreaktionen durch eine entsprechende Menge frischen Katalysators ausgeglichen werden (E.P. 524613, S. 0). Im Anschluß an eine Druckerhitzung gasförmiger Kohlenwasserstoffe wird zweckmäßig die flüssige Phase alkyliert, die Dampfphase weiter polymerisiert (A.P. 2225347, S. 0). Bei der Polymerisation von Butan-Butylen-Gemischen kann der Isobutylenanteil aus dem restlichen Butan durch Isomerisierung und Dehydrierung des Isobutans ergänzt werden (A.P. 2199132, S. 0).

Die katalytische Polymerisation wird als Zwischenstufe der Gewinnung von Sulfiden oder Mercaptanen angewandt (A.P. 2211990, S. 0). Bei der Kondensation von Olefinen aus der Spaltung von Paraffin mit cyclischen Kohlenwasserstoffen werden Schmieröle erhalten (DRP. 690616, S. 0). Um aus gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen geeignete Olefine zu erhalten, unterwirft man sie einer Dehydrierung mit sauerstoffhaltigen Gasen (A.P. 2188638, S. 7). L Bei der Polymerisation von Olefinen nur bis zur dimeren Stufe können die erhaltenen Dimeren durch azeotropische Destillation mit Wasser entfernt werden (E.P. 522918, S. 0). Die bei der Polymerisation gewonnenen flüssigen Produkte werden als Rückfluß zurückgeführt (F.P. 859845, S. 0; A.P. 2216691, S. 0).

- | | Seite | |
|----------------|-------|--|
| A.P. 2 203 842 | ■ | L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. 'Gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe (C ₃ -C ₅) werden mit hohem Partialdruck (mindestens 65%) zusammen mit Wasserstoff bei 450-700°, zweckmäßig bei 100-600 at, über einen stark hydrierenden oder sauren und stark wirkenden Katalysator geleitet und in niedrigsiedendes Benzin übergeführt; Restgas wird zurückgeführt. |
| E.P. 524 613 | ■ | Cecilio Louis Ocon, Yonkers, N.Y., V.St.A. Kohlenwasserstoffe werden in Dampfphase über einen fest angeordneten Katalysator geleitet, der allmählich an Wirksamkeit verliert, und dann mit weiteren, dem Wirksamkeitsverlust des ersten Katalysators entsprechenden Katalysatormengen in Berührung gebracht; das Verfahren wird insbesondere bei der Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe angewandt. |
| A.P. 2 225 347 | ■ | Standard Refining Company, New York, N.Y. Gasförmige Kohlenwasserstoffe teils gesättigter, teils ungesättigter Natur werden auf eine Temperatur von 200-350° F (90-180° C), jedoch nicht über die kritische Temperatur des Gemisches unter einem Druck erhitzt, der zur Erhaltung eines wesentlichen Teils in flüssiger Phase genügt, die flüssige Phase für sich unter einem Druck über 35 at bei einer zur Alkylierung genügenden (unterkritischen) Temperatur, der Dampf bei zur Polymerisation genügender Temperatur mit kondensierend wirkenden Katalysatoren behandelt und die erhaltenen flüssigen Produkte (Benzine) abgetrennt. |
| A.P. 2 199 132 | ■ | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Ein Butan und Butylene enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch wird so eingestellt, daß mindestens ebensoviel Isobutylen wie Butylen-2 vorliegt, dann katalytisch polymerisiert, ohne daß Butylen-1 reagiert, nach Abtrennung des Polymerisats in flüssiger Phase n-Butan zu Isobutan isomerisiert und dieses bei höherer Temperatur in Gegenwart eines Dehydrierungskatalysators in Isobutylen übergeführt, das in die Polymerisation zurückgeführt wird. |
| A.P. 2 211 990 | ■ | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Ein aus Äthylen, höheren Äthylenhomologen und Schwefelwasserstoff bestehendes Gas wird von Schwefelwasserstoff befreit, einer katalytischen Polymerisation zu flüssigen Produkten unterworfen, aus dem nicht in Reaktion getretenen Gas mindestens ein Teil des Äthylen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Phosphorsäure auf Knicker bei 350-600° F (180-315° C) und 7-35 at zu Schwefelverbindungen umgesetzt. |
| DRP. 690 616 | ■ | L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus festen Paraffinen durch Spaltung unterhalb 100° erhaltenen Olefine mit Isobutan über 100 werden mit cyclischen Kohlenwasserstoffen zu hochsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen (Schmierölen) katalytisch polymerisiert bzw. kondensiert. |

1. / .
L 28

S22

A.P. 2 188 638

Seite

Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe werden mit einer zu wesentlicher Dehydrierung genügenden Menge eines sauerstoffhaltigen Gases auf 1200-1300° F erhitzt, das erhaltene Gasgemisch unter 500° F abgekühlt, komprimiert und bei 300-600° F über einen Polymerisationskatalysator geleitet.

L. (650-700°C)
I. (260°C)
T. (170-315°C)
K. (Katalysator)

F.P. 532 818
F.P. 840 063
G.P. 49 953
G.P. 337 650

■

Les Usines de Melle, Melle, Deux-Sèvres, France. Gasförmige Olefine werden mit mindestens 50% eines heißen wässrigen Polymerisationsmittels in der Weise behandelt, daß nur ein dimeres Produkt (neben geringen Mengen höherer Polymerer) entsteht, das sofort nach seiner Bildung in einem azeotropischen Gemisch mit Wasser abdestilliert wird.

F.P. 359 845

■

Standard Oil Development Company, V.St.A. Ein normal gasförmige tertiäre Monoolefine, z. B. Butylene, enthaltendes Gasgemisch wird unter einem zur Erhaltung des flüssigen Zustandes der Reaktionsteilnehmer ausreichenden Druck (z. B. bei 65-317° C und 7-133 at) in Gegenwart eines flüssigen oder festen Katalysators (Schwefelsäure, Aluminiumalkat) polymerisiert und die oberhalb des gewünschten Produktes siedenden Polymerisationsprodukte als Rückfluß zurückgeführt.

A.P. 2 216 691

■

The Gray Processes Corporation, Jersey City, N.J. Spaltdämpfe werden nach Abtrennung der flüssigen Produkte in mehreren Stufen über feste Adsorptionsmittel geführt, die Polymerisation von Olefinen bewirken, wobei Polymerbenzin aus einer der ersten Stufen den Dämpfen vor der Polymerisation zugegeben, Polymerisat aus einer späteren Stufe in die Fraktionierstufe zurückgeführt wird.

Abk.	No.	Seite	Beschreibung	Anmerkungen
F.P.	690 625	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Schmieröle werden aus nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen oder -derivaten mittleren Molekulargewichts durch Kondensation mit Halogen in Gegenwart von Metallhalogeniden u. dgl. unter Mitverwendung aromatischer Kohlenwasserstoffe gewonnen.	111
A.P.	2 212 905	■	Eschold Chemicals, Inc., Detroit, Mich. Benzin aus der Spaltung in Dampfphase wird bei einer Temperatur zwischen Zimmertemperatur und Siedepunkt in Gegenwart eines Aluminium-, Eisen- oder Zinkhalogenids mit einer zur Bindung aller olefinischen und polyolefinischen Verbindungen ausreichenden Menge eines Phenols kondensiert, überschüssiges Phenol entfernt und gegebenenfalls mit Alkali zur Verseifung organischer Halogenide nachbehandelt.	
A.P.	2 160 924	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Zur Herstellung von Stockpunkterniedrigern wird Paraffin halogeniert, das Produkt in niedriger und höher halogenierten Anteil (z. B. Mono- und Dichlorparaffin) zerlegt und letzterer in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Naphthalin kondensiert.	
F.P.	657 178	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Ölige Kondensationsprodukte werden erhalten durch Einwirkung eines kondensierend wirkenden anorganischen Halogenids auf 1- oder 2-Chlorpropen-1 oder deren Homologe, zweckmäßig in einem indifferenten Lösungsmittel.	
A.P.	2 210 372	■	Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Olefinhaltige Spaltgase werden über $AlCl_3$, BF_3 , $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ polymerisiert, das Polymerisat fraktioniert und eine zwischen $300^\circ F$ bei 1 at und $650^\circ F$ bei 10 mm Hg siedende Fraktion aufhydriert.	L (150°C) (340°C)
A.P.	2 195 747	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Niedrigmolekulare Olefine werden bei $150-600^\circ C$ (z. B. $180-300^\circ C$) mit Aluminiumfluorid als Katalysator, zweckmäßig in Gegenwart von Wasser, zu flüssigen, überwiegend bis zu $200^\circ C$ siedenden Produkten polymerisiert.	
F.P.	50 222	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Polymerisation von Olefinen zu flüssigen Produkten von niedrigem Polymerisationsgrad, insbesondere zu Benzinen, wird als Katalysator Aluminiumfluorid zusammen mit Metallen, insbesondere Schwermetallen, oder deren Oxyden oder Salzen, z. B. mit Kupferstaub oder Kupferoxyd, verwendet.	
A.P.	2 210 263	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröle wurden durch gemeinsame Polymerisation von Isobutyleneinheiten und -dimeren bei -50 bis $+100^\circ C$ in Gegenwart von Borfluorid dargestellt.	LW
A.P.	2 210 274	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Höhermolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe werden mit niedrigermolekularen Isoparaffinkohlenwasserstoffen in Gegenwart von Borfluorid + Fluorwasserstoff bei -20 bis $+150^\circ$ bei optimaler Reaktionsdauer zu Paraffinkohlenwasserstoffen mittleren Molekulargewichts umgesetzt.	L C
O.A.P.	303 503	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Borfluoridkatalysatoren werden aus Reaktionsprodukten entfernt, indem man diese mit einer Verbindung von dreiwertigem Stickstoff (z. B. Ammoniak) behandelt, die mit Borfluorid einen unpolaren Komplex bildet, und diesen abscheidet.	
N.P.	601 870	■	Esch Development Company, San Francisco, Cal. In Schmierölen lösliche Polymerisationsprodukte werden durch Polymerisation eines halbtrocknen fetten Öles bei $70-100^\circ$ mittels Borfluorid in Gegenwart eines Esters aus einer ungesättigten aliphatischen Säure und einem höchstens zweiwertigen Alkohol dargestellt.	C L C
A.P.	2 200 890	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Olefinkohlenwasserstoffe wie Isobutylene werden bei einer Temperatur nicht über gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart einer Verbindung MX_m-R_n ($M = Al, Ga, B$; $X =$ Halogen; $R =$ einwertiges Kohlenwasserstoffradikal; $m, n = 1$ oder 2 ; $m + n = 3$), z. B. $AlCl_3(CH_3)_3 + AlCl_3CH_3$ polymerisiert.	I F 74 L 9
A.P.	857 254	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Olefinkohlenwasserstoffe wie Isobutylene werden bei einer Temperatur nicht über gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart einer Verbindung MX_m-R_n ($M = Al, Ga, B$; $X =$ Halogen; $R =$ einwertiges Kohlenwasserstoffradikal; $m, n = 1$ oder 2 ; $m + n = 3$), z. B. $AlCl_3(CH_3)_3 + AlCl_3CH_3$ polymerisiert.	L 9
A.P.	2 206 391	■	Ruhchemie AG., Oberhausen-Hellien. Bei der Polymerisation von Benzinkohlenwasserstoffen zu Schmierölen bei $20-120^\circ$ während 12-20 Stunden wird als Katalysator der Aluminiumchlorid enthaltende Schlamm einer vorausgehenden Polymerisationsstufe verwendet und je nach der angestrebten Schmierölviskosität frisches Aluminiumchlorid in einer Menge von 0,5, 1 oder 1,5% bezogen auf Benzin, zugegeben und die Temperatur während der Polymerisation erhöht.	L C 129

533

	Seite		
Can.P. 393 561 F.P. 826 993	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Olefine werden im flüssigem Zustand in ein Bad aus einer Lösung von aktivem Halogenidkatalysator in einem Kohlenwasserstoff eingetaucht und bei einer Temperatur unterhalb etwa -10°C polymerisiert.	
Can.P. 388 247	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Aktiver Metallhalogenidkatalysator wird in (gebrauchten Katalysator enthaltendem) flüssigem Polymerisat dispergiert, die Dispersion unter Polymerisationsbedingungen mit Olefinen gemischt, das Gemisch unter Kühlung völlig polymerisiert und ein Teil der Produkte zum Dispergieren von frischem Katalysator zurückgeführt.	LC
A.P. 2 185 405 Can.P. 390 219	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Polymerisation gasförmiger Olefine wird neben einem wasserfreien Aluminiumhalogenid als Polymerisationskatalysator ein Halogenkohlenwasserstoff mit Doppelbindung, z. B. Perchloräthyl, als Dispergiermittel angewandt.	LC
F.P. 857 620 Belg.P. 435 416 It.P. 176 538 Holl.P. 51 678 Schwe.P. 214 161	■	Celgate-Palmolive-Fect-Company, V.St.A. Katalytische Reaktionen, insbesondere Alkylierungsreaktionen, z. B. von Aromaten, oder Polymerisationen, werden mit Halogenidkatalysatoren (z. B. Aluminiumchlorid) unter Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel ausgeführt.	LC
A.P. 2 204 678	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Als Katalysator für die Polymerisation gasförmiger Olefine bei $200-300^{\circ}\text{F}$ wird aktives Kieselgel verwendet, das mit einer Lösung von AlCl_3 in Äthylendichlorid getränkt und durch Erhitzen vom Lösungsmittel befreit ist; der Katalysator eignet sich auch für Spalten und Reformieren.	LC
A.P. 2 221 165	■	The Texas Company, New York, N.Y. Niedrigmolekulare Paraffin- und Isoparaffinkohlenwasserstoffe (z. B. Butan, Isobutan) werden bei 450 bis 1100°F (230 bis 600°C) in Gegenwart von Chromoxyd und Metallhalogenid (z. B. Aluminiumchlorid), gegebenenfalls auf Tonerde, in Benzol übergeführt.	LC
Russ.P. 59 320	■	A. D. Petrow und L. I. Anzuss, USSR. Die bei der Spaltung von Methan entstehenden Acetylen und Wasserstoff enthaltenden Gase werden in Gegenwart eines aus Nickel und Zinkchlorid bestehenden Katalysators bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in flüssige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzine, übergeführt.	LC
A.P. 2 187 704	■	Buhrechemie AG., Oberhausen-Rhein. Die Polymerisation von Olefinen zu Schmierölen wird in Gegenwart von Aluminiumchlorid durchgeführt, wobei der Katalysator nach Abtrennung vom Schmieröl bei stufenweise höheren Temperaturen bis etwa 160°C angewandt und dann wiederbelebt wird.	LC

Polymerisation mit Säuren oder Phosphaten.

Neben den Halogenidkatalysatoren spielen auf dem Polymerisationsgebiet die Säuren eine große Rolle. Zunächst wurde hauptsächlich Schwefelsäure angewandt, später trat Phosphorsäure mehr in den Vordergrund, die auch in Form von Phosphaten verwendet wird. Schwefelsäure wird z. B. nicht nur zur Polymerisation von Isoolefinen (Can.P. 387937, S. 110), sondern auch gleichzeitig zur Hydratation und Polymerisation benutzt (E.P. 523084, S. 110). Innige Berührung mit der Säure wird dadurch erreicht, daß man die Olefine verflüssigt und in der Säure aufsteigen läßt (Can.P. 393560, S. 110) oder zusammen mit der Säure durch einen Füllkörperturm oder dgl. tropfen läßt (E.P. 518054, S. 110). Schwefelsäure (oder Sulfonsäure) wird auch gemeinsam mit Borsäure (A.P. 2205159, S. 110) oder mit Phosphorsäure (A.P. 2199180, S. 110) verwendet. Bei Phosphorsäure liegen mehrere Vorschläge zu ihrer Anwendung in fester Form, d. h. zusammen mit (meist kiesel-säurehaltigen) Trägern vor (A.P. 2202104, S. 110; F.P. 857350, S. 110; E.P. 518163, S. 110; A.P. 2186021, S. 110); ferner wird eine Suspension von Phosphor-pentoxyd in einem Kohlenwasserstofföl verwendet (A.P. 2191043, S. 110) oder ein Gemisch von Phosphor-pentoxyd oder Phosphorsäure mit einem Metall (E.P. 517799, S. 110). Mineralphosphate u. dgl. werden durch Schwefelsäurebehandlung in geeignete Katalysatoren übergeführt (A.P. 2188057, S. 110). Von als Katalysatoren benutzten Phosphaten sind vor allem diejenigen des Kupfers hervorzuheben (E.P. 518749, S. 110; E.P. 521891, S. 110; A.P. 2212995, S. 110); ein Vorschlag geht auf die Verwendung von Borylphosphat (DRP.-Ann. G 92035, S. 110).

Vor der Polymerisation mit Säuren werden störende Stoffe durch Reinigung der Olefine mit Wasser, wässrigem Alkali oder Säure entfernt (E.P. 524988, S. 110; F.P. 853733, S. 110; A.P. 2186031, S. 110); auch Sauerstoff und Schwefel sollen vor der Polymerisation beseitigt werden (A.P. 2216552, S. 110; Can.P. 389358, S. 110).

Patentnummer	Art	Erfinder	Beschreibung
Can.P. 387 937	■	Standard Alcohol Company, Linden, N.J., V.St.A.	Ein Isoolefine enthaltendes Gemisch leichter Kohlenwasserstoffe wird durch 55- bis 85proz. wässrige Schwefelsäure bei 60 bis 180° C durchgeleitet, in einer unter gleichen Bedingungen stehenden Abtrennungszone werden die Kohlenwasserstoffe von der Säurephase getrennt.
E.P. 523 084	■	Compagnie Française de Raffinage, Paris, Frankreich.	Zur Gewinnung eines hochklopffesten Motorabstoffs wird Isobutylen, gegebenenfalls zusammen mit einem anderen Butylen, zu tertiärem Butylalkohol hydratisiert, dieser zu Diisobutylen polymerisiert und letzteres zu Isooktan hydratisiert, wobei die Hydratation und die Polymerisation in inniger Berührung mit Schwefelsäure bei 0 bis 100° C und etwa atmosphärischem Druck, zweckmäßig in einem Arbeitsgang, durchgeführt wird.
Can.P. 393 560	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A.	Gasförmige Olefine werden verflüssigt und durch seine Öffnungen von unten in ein polymerisierendes Schwefelsäurebad eingeführt, in dem sie in feinen Tropfen aufsteigen.
E.P. 518 054 F.P. 844 029 It.P. 368 707	■	L.G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main.	Olefine werden mit Schwefel- oder Phosphorsäure mittlerer oder hoher Konzentration polymerisiert, indem man sie flüssig zusammen mit der Säure durch einen mit Füllkörpern oder ähnlichen Verteilungsmitteln besetzten hohen Reaktionsraum tropfen läßt und die Schichten trennt.
A.P. 2 205 159	■	Gulf Research & Development Company, Wilmington, Del.	Gasförmige Olefine, z. B. Propylen oder Butylen, werden mit Schwefelsäure oder einer Sulfonsäure (z. B. Benzol- oder Phenolsulfonsäure) in Gegenwart einer solchen Menge Borsäure polymerisiert, die genügt, um die nichtpolymerisierende Wirkung der Schwefel- bzw. Sulfonsäure herabzusetzen, z. B. 10 bis 25% der Schwefel- bzw. Sulfonsäure.
A.P. 2 199 180	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J.	Gasförmige Monoolefine, z. B. Isobutylen und n-Butylen, werden, zweckmäßig unter Druck, bei 150 bis 300° F (65 bis 150° C) mittels eines Gemisches von 2 bis 3 Vol.-Teilen 60proz. Schwefelsäure und 1 Vol.-Teil 57,5proz. Phosphorsäure zu Benzinkohlenwasserstoffen polymerisiert.

129

150

Can.P. 387 410

120

A.P.	2 202 104
F.P.	857 350
Aust.P.	110 629
E.P.	518 163
A.P.	2 186 021
A.P.	2 191 043
E.P.	517 700
A.P.	2 210 148
D.P.	718 230
F.P.	839 860
A.P.	2 186 067
E.P.	518 749
A.P.	2 180 055
Holl.P.	63 131
E.P.	521 691
A.P.	2 230 979
A.P.	2 230 980
Holl.P.	63 131
A.P.	2 212 903
E.P.	514 279
F.P.	874 090
D.Ann.	G 42 035
E.P.	524 986
F.P.	853 733
A.P.	2 216 539
E.P.	527 805
Holl.P.	58 616
A.P.	373 613

Seite

■

■

■

■

■

■

■

■

■

■

■

■

■

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aus einem Isobutylene und n-Butylene enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisch wird in Dampfphase bei etwa 210° F (99° C) und einem Druck von etwa 7 at unter Einwirkung eines etwa 20% Phosphorsäure auf einem Kieselsäureträger, z. B. Kieselsgur, enthaltenden Katalysators der Isobutylanteil selektiv zu Diisobutylene polymerisiert.

Universal Oil Products Company, V.St.A. Die Polymerisation gasförmiger Olefine (Propylen, Butylene) zu Benzinkohlenwasserstoffen wird bei 204 bis 233° C und erhöhtem Druck (bis zu 27 at, bei Verwendung von Butylenen allein auch 51 bis 82 at) in Gegenwart eines festen Katalysators ausgeführt, der eine Säure des Phosphors enthält, z. B. eines mit Phosphorsäure getränkten Kieselsäurehaltigen Trägers wie Kieselsgur.

Sinclair Refining Company, New York, N.Y., V.St.A. Ein erhitztes gasförmiges Gemisch von gasförmigen höheren Olefinen wird mit Wasserdampf in einer zur Hydratisierung des Katalysators genügenden Menge bei einer Temperatur bis etwa 550° F (290° C) über einen festen Phosphorsäurekatalysator geleitet, wobei eine bestimmte Menge an olefinarmem Gas zugesetzt wird, so daß das Temperaturgefälle in der Katalysatormasse 100° F (55° C) nicht wesentlich übersteigt.

Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Olefine (C₂-C₆) werden in Gasphase über einem Katalysator polymerisiert, der einen polymerisierend wirkenden Stoff, z. B. Phosphorsäure, in dünnem Film auf einem nichtporösen inerten festen Stoff, z. B. Quarz, enthält.

Petroleum Conversion Corporation, Elizabeth, N.J. Niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe werden von in verdünnter Säure löslichen Stoffen befreit und zuerst mit gebrauchtem Phosphorperoxyd, dann mit einer durch eine Kolonne im Gegenstrom fließenden Suspension von frischem Phosphorperoxyd in einem Kohlenwasserstoff behandelt und mit so langamer Strömung abgeführt, daß das mitgerissene Phosphorperoxyd sich absetzt; bei der Behandlung findet gleichzeitig eine Refinement und Polymerisation der Olefine statt.

L. G. Parfumsindustrie AG., Frankfurt, Main. Niedrigmolekulare Olefine oder solche enthaltende Mischungen werden in Gegenwart von Phosphorsäure oder Phosphorperoxyd unter Zumischung feinverteilter freier Metalle, die elektropositiver als Wasserstoff sind (z. B. Kupfer), zu flüssigen Kohlenwasserstoffen polymerisiert.

Universal Development Corporation, New York, N.Y. Als Katalysator für die Polymerisation in Gasphase wird ein Gemisch von Mineralphosphat, Superphosphat oder Thomasschlacke mit Schwefelsäure oder Schlammsäure verwendet, aus dem durch Erhitzen die freie Schwefelsäure weitgehend ausgetrieben ist.

Bathraff/Robert Freeborn, Nutley, N.J., V.St.A. Olefinkohlenwasserstoffe oder solche enthaltende Gemische, z. B. Isobutylene und Butylene, werden bei erhöhter Temperatur mit einem festen, Kupferpyrophosphat als wirksamem Bestandteil enthaltenden Katalysator polymerisiert.

Robert Freeborn Bathraff, Nutley, N.J., V.St.A. Das als Polymerisationskatalysator verwendete Kupferpyrophosphat wird durch Umsetzung eines löslichen Metallpyrophosphats in wässriger Lösung mit mindestens der stöchiometrischen Menge eines löslichen Kupfersalzes, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reduktionspromotors, hergestellt. (Zusatz zu E.P. 518 749.)

Albert Wassermann, London, England. Als Katalysator für die Polymerisation von Olefinen bei 20 bis 200° werden aus Kupfersulfid, Kupfersulfat (in Pulverform) und (z. B. bis zu 20%) Ortho- oder Pyrophosphorsäure bei einer Temperatur unter 40° mit einem Druck zwischen 100 und 1000 at gepresste Formkörper verwendet.

Gewerkschaft Victor, Silikatwerke, Castrop-Rauxel. Gasförmige Olefine bzw. olefinhaltige Gase werden bei Temperaturen unter 300° zweckmäßig unter Drucken bis zu etwa 40 at über Borylphosphat polymerisiert.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Olefinkohlenwasserstoffe mit 3 bis 4 C-Atomen, z. B. Spaltgase, werden vor der katalytischen Polymerisation (z. B. mit Phosphorsäure) mit Wasser zur Entfernung basischer Verunreinigungen und mit wässrigem Alkali zur Entfernung saurer Verunreinigungen gewaschen; gegebenenfalls wird das Verfahren mit einer Benzinstabilisierung verbunden.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, De Bilt, Haag, Holland. Olefinhaltige Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 6 C-Atomen, die Aminbasen als Verunreinigung enthalten, werden vor der katalytischen Polymerisation (insbesondere über Phosphor- oder Schwefelsäurekatalysatoren) mit Wasser gewaschen.

1474

10.P.383077

C

1 en 1/1

71 133

LC

LC

LC

2

5331

A.P.	2 166 031	Seite
A.P.	2 216 553	
Can.P.	369 358	

Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Olefinhaltige Gase werden zunächst zur Entfernung vergiftender Verunreinigungen durch verdünnte Säure, z. B. Phosphorsäure unter 50%, geleitet, gegebenenfalls zuvor durch Alkalilösung, dann über einem sauren Katalysator wie Phosphorsäure polymerisiert.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden mit einem festen, Phosphorsäure enthaltenden Katalysator (z. B. Phosphorsäure auf Kieselsäure) polymerisiert nach Vorbehandlung mit einer entlüfteten (insbesondere einer Sauerstoff und/oder Schwefelwasserstoff absorbierenden) wässrigen Lösung, z. B. Natronlauge oder alkalischer Lösung von Kupfer-I-oxyd.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Gasförmige Olefine werden entschwefelt, dann mit einem Phosphorsäurekatalysator polymerisiert (z. B. bei 300 bis 550° F = 150 bis 290° C und 7 bis 20 at Druck) und die klopffeste Benzinfraction von höher- und niedriger siedenden Produkten getrennt.

Polymerisation mit anderen (bezeichneten) Katalysatoren.

Außer den vorstehend genannten Katalysatoren kommen zur Anwendung Aluminiumsilikate (A.P. 2197861, S. 0; A.P. 2197862, S. 0; A.P. 2198937, S. 0; F.P. 859108, S. 0), aktive Kohle oder Bleicherden (F.P. 853029, S. 0), Gemische von Schwermetallsulfid und -sulfat (A.P. 2224071, S. 0), Gemische von Verbindungen und Gelen verschiedener Metalle der 4. Gruppe (Can.P. 388572, S. 0) und Additionsverbindungen von Alkalimetall und mehrkernigen Aromaten (Can.P. 388535, S. 0).

	Seite	
A.P. 2 197 861	■	Velsicol Corporation, Chicago, Ill. Leicht ungesättigte Mineralöle werden unter einem zur Erhaltung der flüssigen Phase ausreichenden Druck in Gegenwart eines festen porösen synthetischen Aluminiumsilikats (Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ , = 1-25 Gewichtsteile) polymerisiert, gegebenenfalls auch entfärbt.
A.P. 2 197 862	■	Velsicol Corporation, Chicago, Ill. Ungesättigte, insbesondere Monoolefine enthaltende Kohlenwasserstoffgase werden in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert, der ein von austauschbarem Alkali befreites, an der Luft bei etwa 1100 bis 1300° F (600 bis 700° C) geglähtes synthetisches, adsorbierend wirkendes Aluminiumsilikatgel enthält.
A.P. 2 198 937	■	Phillips Petroleum Company, Delaware. Gasförmige Olefine mit mehr als 2 C-Atomen im Molekül werden bei einer Temperatur unter dem kritischen Punkt bei einem zur Erhaltung der flüssigen Phase genügenden Druck über einem aus wasserhaltiger SiO ₂ und Al ₂ O ₃ bestehenden Katalysator zu Benzol polymerisiert.
F.P. 859 108 A.P. 2 227 639 I.G.P. 378 067	■	Phillips Petroleum Company, V.St.A. Paraffinkohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen werden zweckmäßig bei 400 bis 600° C mit chromsäurehaltigsten Katalysator, zu wasserstoffhaltigem Gas (I) und polymerisierbaren Olefinen (II) dehydriert, II/ zweckmäßig bei 50 bis 300° C mit natürlichem oder synthetischem Aluminiumsilikat polymerisiert, das flüssige Polymerisat mit I hydriert, gegebenenfalls nach Abtrennung der Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen; die schwereren Polymerisate können depolymerisiert und die Produkte zurückgeführt werden.
A.P. 2 227 639 I.G.P. 378 067	■	Zeitsen Hojin Itakagaku/Kenkyujo, Tokyo, Japan. Das bei der trockenen Destillation von Kohle, Anthrazit, Olschiefer u. dgl. erhaltene, Öldämpfe enthaltende Gas wird ohne Kondensation in eine auf 350 bis 600° C erhitzte Reaktionskammer mit (zweckmäßig gekörnter) aktiver Kohle, saurem Ton, Floridenerde, Fullererde, Kieselsäure oder dgl. geleitet, wobei ein stabiles erdähnliches Öl erhalten wird, das außerhalb der Reaktionskammer kondensiert wird.
A.P. 2 224 071	■	Albert Wassermann, London, England. Olefinkohlenwasserstoffe werden bei Temperaturen zwischen 100 und 300° C mit einem Gemisch von Schwermetallsulfid und -sulfat als Katalysator in Polymere von mindestens 50° höherem Siedepunkt, gegebenenfalls in feste Produkte, umgewandelt.
Can.P. 388 572	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Katalysator für die Polymerisation gasförmiger Olefine wird eine Verbindung eines Metalls der 4. Gruppe des periodischen Systems zusammen mit einem Gel eines anderen Metalls der 4. Gruppe verwendet, z. B. 1 bis 6% Zirkonoxyd + Zinkoxyd auf Kieselsäure.
Can.P. 388 535 A.P. 2 147 447	■	E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del/ V.St.A. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen, von denen mindestens eine sich in einem aliphatischen Radikal befindet, werden mit einer Additionsverbindung von zwei Atomen eines Alkalimetalls mit einem Mol eines polyacyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffes behandelt.

lc

lc

lc

lc

lc

lc

lc

lc

Polymerisation mit Gasrückführung.

Bei der Polymerisation gasförmiger Olefine werden vielfach nach Abtrennung der flüssigen Produkte die nicht umgewandelten Gase oder bestimmte Fraktionen dieser zurückgeführt (A.P. 2189265, S. 0; A.P. 2190624, S. 0; A.P. 2187631, S. 0; A.P. 2188465, S. 0); als Zwischenstufe kann hierbei eine Dehydrierung erfolgen (A.P. 2199133, S. 0; A.P. 2225814, S. 0), gegebenenfalls auch eine Gasspaltung (A.P. 2213247, S. 0) oder eine Trennung nach dem Olefingehalt (A.P. 2205583, S. 0).

A.P.	Seite	Text
2 189 265	0	Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Gasförmige Kohlenwasserstoffe (C ₂ -C ₄) werden unter Druck bei 750 bis 1250° F polymerisiert, nach Abtrennung des flüssigen Polymerisats werden durch Rektifizieren und Waschen die C ₂ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe aus dem Restgas entnommen und zur Polymerisation zurückgeführt.
2 190 624	0	The Polymerization Process Corporation, Jersey City, N.J. Gasförmige Olefine werden bei erhöhter Temperatur unter Druck polymerisiert und nach Abtrennung der flüssigen Produkte (I) unter Druck in einem Abscheider und einer Fraktionierzone die Restgase verflüssigt und zurückgeführt, I bei geringerem Druck nochmals fraktioniert und auch die Gase aus dieser Fraktionierung zurückgeführt.
2 187 631	1	American Locomotive Company, New York, N.Y. Eine im wesentlichen aus C ₂ -C ₄ -Kohlenwasserstoffen bestehende Fraktion wird mit niedrigsiedendem Kohlenwasserstofföl auf hohe Temperatur, z. B. 1250 bis 1340° F (680 bis 730° C) erhitzt, aus den Produkten die gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls bei 1300 bis 1500° F (700 bis 815° C) weiterbehandelt werden, und aromatische flüssige Kohlenwasserstoffe (I) abgetrennt und die C ₂ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe durch Absorption mit I herausgenommen und zurückgeführt.
2 188 465	0	Imperial Chemical Industries Ltd., London, England. Äthylen wird unter Zusatz von 0,01 bis 5 Gewichts-% Sauerstoff durch Erhitzen auf 100 bis 400° F unter 500 bis 3000 at Druck polymerisiert, das Polymerisat abgetrennt und das Restgas zurückgeführt.
2 199 133	0	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Aus einem Bitan-Butylen-Gemisch wird bei 250 bis 350° F (120 bis 180° C) Isobutylene und Butylene/2 in Gegenwart einer Säure zu Oktylene polymerisiert, dieses abgetrennt und zu Oktan hydriert, das Restgas bei 850 bis 1000° F (450 bis 540° C) katalytisch dehydriert und das u. a. Butylene-2 enthaltende Produkt zurückgeführt, gegebenenfalls Zwischenschaltung von Isomerisierung.
2 225 814	0	Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Okla. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden durch Absorption mit Öl in leichteren (I) und schwereren (II) Anteil zerlegt. II polymerisiert, dabei nicht umgewandelte leichte Gase zurückgeführt, flüssige Kohlenwasserstoffe gewonnen. I in ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe umgewandelt, aus denen wieder durch Ölabsorption leichte Gase abgetrennt und in die Umwandlung zurückgeführt werden, während die übrigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Polymerisation von II zugegeben werden.
2 213 247	0	Houdry Process Corporation, Wilmington, Del. Niedrigsiedende, insbesondere gasförmige ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden, z. B. bei 700 bis 750° F (370 bis 400° C), katalytisch polymerisiert, dann unter selektiv die Wasserstoffverbrennung fördernden Bedingungen einer katalytischen Verbrennung (z. B. bei 500 bis 600° F = 280 bis 315° C) unterworfen, das hierdurch hochgeheizte Gas durch katalytische Gasspaltung oder Dehydrierung an ungesättigten Anteilen angereichert, die in die katalytische Polymerisation zurückgeführt werden.
2 205 583	0	The Pars Oil Company, Chicago, Ill. Aus den Produkten der Polymerisation olefinreicher Gase bei Druck und erhöhter Temperatur werden Flüssigkeit und Gase in drei Stufen mit vom Reaktionsdruck an abnehmendem Druck getrennt, wobei eine bestimmte Menge olefinreiches Gas aus der letzten Stufe, gegebenenfalls ergänzt durch olefinärmeres Gas aus der zweiten Stufe, zur Polymerisation im Gemisch mit Frischgas zurückgeführt wird.

L (400-675°C)

Im

LC

L-

L

Lra:

524

Mehrstufenverfahren.

Eine mindestens teilweise Rückführung von Polymerisationsprodukten findet vielfach auch bei den Mehrstufenverfahren statt, als Zwischenstufe wird dann eine Fraktionierung eingeschaltet (A.P. 2204685, S. 0; A.P. 2226562, S. 0; A.P. 2193797, S. 0). Bei einigen Verfahren wird teils thermisch, teils katalytisch polymerisiert, gegebenenfalls im Wechsel beider Verfahren (A.P. 2193798, S. 0; A.P. 2193799, S. 0; A.P. 2208100, S. 0; A.P. 2221425, S. 0; A.P. 2221171, S. 0). Rein katalytische Verfahren arbeiten mit Adsorptionsmitteln (A.P. 2225172, S. 0), mit Schwefelsäure (Can.P. 386201, S. 0) oder mit Phosphorsäure (A.P. 2203829, S. 0). Die einzelnen Stufen unterscheiden sich durch die Aktivität des Katalysators (A.P. 2198180, S. 0), durch den Olefingehalt der Ausgangsstoffe (DRP. 158076, S. 0) oder durch die Temperatur (A.P. 2186275, S. 0; A.P. 2215062, S. 0; DRP. 696363, S. 0).

A.P.	Seite	
2 204 685	0	Alcorn Combustion Company, Philadelphia, Pa. Bei stufenweiser Polymerisation von Benzin in Dampfphase mit Abscheidung der Polymeren zwischen den einzelnen Stufen wird das Polymerisationsprodukt aus dem letzten Abscheider mit seinem Benzingehalt in einen Zwischenabscheider (A) zurückgeführt, aus dem durch Erhitzen Benzin abgetrieben und durch mindestens eine Polymerisationsstufe geleitet und aus einem nachfolgenden Abscheider frei von Polymeren gewonnen wird, während die restlichen Polymeren aus A benzinfrei abgezogen werden.
2 226 562	0	Hendry Process Corporation, Wilmington, Del. Kohlenwasserstoffgase werden in einer ersten Polymerisationsstufe (A) behandelt, flüssiges Polymerisat abgetrennt, das Restgas in eine zweite Polymerisationsstufe (B) eingeführt, mindestens ein Teil der Produkte aus B den A verlassenden Produkten zur Erleichterung der Abscheidung des Polymerisates zugesetzt, aus den übrigen Produkten aus B flüssiges Polymerisat abgetrennt, das Restgas einer Dehydrier- oder Gasspaltzone zugeführt und die darin gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe dem Frischgas vor Einführung in A zugesetzt.
2 193 797	0	Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden unter Druck polymerisiert, die Produkte in Schwerbenzin (I) und Leichtbenzin (II) fraktioniert, II unter Druck zur Bildung schwererer Anteile erhitzt, die Produkte in die Fraktionierung zurückgeführt und zusammen mit I gewonnen, die Gase werden in die Polymerisation zurückgeführt.
2 193 798	0	Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden unter hohem Druck, z. B. 70 bis 140 at, bei 1000 bis 1180° F (540 bis 635° C) polymerisiert, die Produkte in an leichten Anteilen armes Benzin (I) und leichtabdestillierende Anteile (II) bis einschließlich C ₄ zerlegt, II katalytisch weiter polymerisiert und die Produkte vom Benzinsiedebereich mit I vereinigt.
2 193 799	0	Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden in eine leichtere, überwiegend aus C ₇ -Kohlenwasserstoffen bestehende und eine schwerere Fraktion zerlegt, beide für sich in Benzin umgewandelt, aus den Produkten werden unter 200° F (93° C) siedende flüssige Anteile abgetrennt und mindestens einer der Gasfraktionen vor der Umwandlung zugesetzt; gegebenenfalls wird das Verfahren mit einem Spaltverfahren verknüpft; zweckmäßig werden dabei die C ₂ - und C ₃ -Kohlenwasserstoffe aus Spaltung und thermischer Polymerisation katalytisch weiter polymerisiert.
2 208 100	0	The Texas Company, New York, N.Y. Gasförmige Olefine (C ₂ -C ₄ aus Dehydrierung von Paraffinen) werden bei 800 bis 1100° F (und 35 bis 350 at einer thermischen Polymerisation unterworfen, von dem Reaktionsprodukt wird die leichteste Fraktion (C ₂) zurückgeführt, die mittlere Fraktion (C ₃) bei 400 bis 600° F (und etwa 7 at mit Katalysatoren (H ₂ SO ₄ , H ₂ PO ₄ , AlCl ₃) polymerisiert, das Polymerisat von einem Teil des Butans befreit und mit der schweren Fraktion (C ₄) vereinigt.

1 V ²
 1 (480-590°C)
 3 14
 1 (204-315°C)

A.P. 2 221 425

Seite

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden thermisch polymerisiert, z. B. bei 850 bis 1100° F (450 bis 590° C) und bestehende (I) und eine überwiegend aus C₇-C₈-Kohlenwasserstoffen bestehende (II) Fraktion verlegt, II katalytisch polymerisiert, z. B. bei 200 bis 550° F (90 bis 290° C) unter Druck mit AlCl₃ + NaCl u. dgl., die flüssigen Produkte abtrennt, die gasförmigen zusammen mit I einer weiteren thermischen Polymerisation unterworfen.

A.P. 2 231 171

The Texas Company, New York, N.Y. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden zur Umwandlung von Paraffin- in Olefinkohlenwasserstoffe erhitzt, die Produkte zuerst unter hohem Druck thermisch, dann nach Zugabe von im Wärmeaustausch vorgeheiztem Frischgas in Gegenwart eines Katalysators vom Typ der Phosphorsäure polymerisiert und nichtpolymerisierte Gase zurückgeführt.

A.P. 2 235 172

William T. Hanesek, Long Beach, Cal. Benzinhaltige Spaltprodukte werden zwecks Verbesserung der Raffinierbarkeit einer Polymerisation mit Adsorptionsmitteln unterworfen, wesentlich höher als Benzin siedende Öl zugezogen, Benzin abdestilliert und in niedriger- und höher siedende Fraktion zerlegt, letztere nochmals einer polymerisierenden Behandlung mit Adsorptionsmitteln unterworfen, mit schwererem Öl gemischt, aus dem Gemisch die höhersiedende Fraktion gewonnen und zurückgeführt.

Can.P. 885 201
A.P. 2 171 923

Shell Development Company, San Francisco, Cal., U.S.A. Isobutylen wird mit einem sekundären Butylen polymerisiert, indem man ein Butan-Butylen-Gemisch stufenweise zunächst bei 25 bis 45° C, dann 1 bis 25 Minuten bei 90 bis 120° C mit 55 bis 85proz. Schwefelsäure behandelt und schließlich das restliche sekundäre Butylen mit dem in der ersten Stufe erhaltenen Absorptionsprodukt von Isobutylen in Schwefelsäure bei 90 bis 120° C umgesetzt.

A.P. 2 203 829

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aus einem Benzin und Gasen enthaltenden Spaltprodukt wird die Schwerbenzinfraction mit Schwefelsäure raffiniert, die Gase werden zur Polymerisation der Butylene bei 90 bis 120° C über einen Phosphorsäurekatalysator geleitet, die erhaltenen flüssigen Polymeren mit der Leichtbenzinfraction nochmals zur Polymerisation bei 150 bis 250° C mit Phosphorsäure behandelt, das Polymergemisch stabilisiert, mit dem raffinierten Schwerbenzin gemischt und mit Alkali behandelt.

A.P. 2 199 180
Hol.P. 53 131

The Polymerization Process Corporation, Jersey City, N.J. Die Polymerisation von Olefinkohlenwasserstoffen wird in Gegenwart eines mindestens teilweise unter Bildung aktiver Zentren reduzierten Metallpyrophosphats durchgeführt, die niedrigsiedenden, noch polymerisierbaren Olefine enthaltenden Polymerisationsprodukte werden in einer zweiten Stufe über nicht reduziertes Metallpyrophosphat geleitet, das dann weiter zur Polymerisation olefinreicherer Kohlenwasserstoffe verwendet wird.

DEP. 153 076

Eakreheims A.G., Oberhausen-Hellern. Bei der Kondensation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. über 150° C siedender Produkte der Kohlenoxydhydrierung, zu Schmierölen unter mehrfacher Wiederbeladung des Kondensationsmittels wird das Kondensationsmittel nacheinander mit Benzin von jeweils steigendem Olefingehalt umgesetzt, zweckmäßig bei gleichzeitiger steigenden Umsetzungstemperaturen.

A.P. 2 186 375

The Texas Company, New York, N.Y. Gasförmige Kohlenwasserstoffe mit einem wesentlichen Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen C₇-C₈ werden unter einem Druck von 1 bis 35 at auf 1250 bis 1750° F (680 bis 955° C) erhitzt, wobei Aromaten und Olefine gebildet werden, die heißen Produkte werden mit butanreichen kälteren Kohlenwasserstoffen abgekühlt und das Gemisch einer thermischen Polymerisation bei 35 bis 350 at und 900 bis 1100° F (480 bis 590° C) und dann einer dritten katalytischen Polymerisation bei 300 bis 600° F (150 bis 315° C) unterworfen.

A.P. 2 215 062

Process Management Company, Inc., New York, N.Y. Aus Gasen mit einem Gehalt an Olefinen (C₇-C₈) werden bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 300 bis 400° F (150 bis 200° C), und hohem Druck, z. B. 55 bis 70 at, mit einem Halogenidkatalysator (z. B. Natriumaluminiumchlorid) zuerst die C₇-C₈-Kohlenwasserstoffe zu Benzin mit zu geringem Gehalt an niedersiedenden Anteilen polymerisiert, dann bei 1600 bis 1200° F (840 bis 630° C) und erhöhten Druck (vorzugsweise über 70 at) Athylen mit höhermolekularen Paraffinen in Benzin mit zu geringem Gehalt an höhersiedenden Anteilen übergeführt, und die Produkte aus beiden Polymerisationsstufen gemischt.

DEP. 695 343

L. G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt, Main. Flüssige Olefine aus der Druckhydrierung oder Spaltung von Petroletum werden zweckmäßig in Gegenwart von Kondensationsmitteln stufenweise zu Schmierölen polymerisiert bzw. kondensiert, zuerst bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, dann, nach Abtrennung von Polymerisat, bei höherer Temperatur.

535

Polymerisation durch elektrische Behandlung (Voltolisation).

Lund
19/LL

Die durch stille elektrische Entladungen bewirkte Polymerisation ist schon lange unter der Bezeichnung „Voltolisieren“ bekannt und angewandt (vgl. das Sammelreferat von CH. L. THOMAS, G. EGLOFF u. J. C. MORRELL in Chemical Reviews 28, 1-70 (1941); C. 1942. I. 328). Man erhält durch Voltolisieren von dehydriertem Paraffin als Schlammverteilungsmittel geeignete Polymererdriger (A.P. 2220287, S. 0), durch Voltolisieren langkettiger sauerstoffhaltiger Stoffe Stockpunkterniedriger (A.P. 2201767, S. 0), ebenso durch gemeinsame Behandlung von Paraffin u. dgl. und einer aromatischen Verbindung mit elektrischer Glimmentladung (A.P. 2201768, S. 0). Zur Behandlung können auch positive Ionen aus der Gasionisierung verwendet werden (A.P. 2191767, S. 0). Eine Vorrichtung für die Voltolisation benutzt gekühlte konzentrische Elektroden (A.P. 2191797, S. 0). Eine Stabilisierung der Entladung wird durch Elektroden mit Oxydschichten erzielt (It.P. 378399, S. 0).

Entladung
Lad 1wo
LX

Patentnummer	Seite	Beschreibung
A.P. 2 220 287	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Eine durch Dehydrieren von Paraffin erhaltene stark ungesättigte Kohlenwasserstofffraktion wird durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen in ein Schlammverteilungsmittel mit Polymeren vom Molekulargewicht 400 bis 10000 übergeführt.
A.P. 2 201 767	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Hochmolekulare, in Schmierölen lösliche Polymere (Stockpunkterniedriger) werden durch Behandlung von im wesentlichen gesättigten sauerstoffhaltigen Stoffen mit langer Kohlenwasserstoffkette und höchstens einer Carboxylgruppe, gegebenenfalls im Gemisch mit cyclischen Verbindungen, z. B. von halogenfreien Fettsäuren mit mindestens 10 C im Gemisch mit Phenol oder Naphthalin, mit elektrischer Hochspannungsentladung erhalten.
A.P. 2 201 768	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Ein Gemisch von Paraffin oder anderen gesättigten aliphatischen Verbindungen mit mindestens 10 C mit 10 bis 20% einer aromatischen Verbindung (z. B. Naphthalin) wird der Einwirkung einer elektrischen Glimmentladung unterworfen, wobei ein als Stockpunkterniedriger geeignetes Produkt erhalten wird.
A.P. 2 191 767	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Positive Ionen aus einer Gasionisierungszone werden durch einen engen Raum ohne Potentialgefälle geschleudert und das zu voltolisierende Öl in Form eines Flüssigkeitsfilmes mit den Ionen so lange in Berührung gebracht, bis die gewünschte Verdickung erreicht ist.
A.P. 2 191 797	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. In einer Vorrichtung für die Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit stillen elektrischen Entladungen ohne unzulässige Temperatursteigerung sind zwei mit einem festen organischen Dielektrikum belegte zylindrische Elektroden konzentrisch angeordnet, wobei die äußere mit einem isolierten Kühlmantel, die innere mit einem Kühlrohr versehen ist und das Ausgangsmaterial durch schwingende Düsen in den unter Vakuum gehaltenen Ringraum zwischen den Elektroden eingeführt wird.
It.P. 378 399 DEP. 788 820 F.P. 369 578 HoP. 51 321	0	Fides Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m.B.H., Berlin. Zur Stabilisierung der Entladung werden Elektroden mit Oxydschichten, insbesondere Aluminiumelektroden mit elektrolitisch oder chemisch erzeugten Oxydschichten, verwendet.

Apparatur.

Es liegen nur wenig apparative Vorschläge zur Polymerisation vor. Bei einer Vorrichtung sollen in den Katalysator eingebettete Rohre abwechselnd von einem Wärmeträger und vom Reaktionsgut durchströmt werden (A.P. 2205409, S. 0). Mehrere übereinander liegende Katalysatorreichten werden durch Böden mit regelbarer Öffnung getrennt (A.P. 2223268, S. 0). Wie bei anderen Reaktionen wird auch bei der Polymerisation ein regelmäßiger Wechsel von Reaktion und Wiederbelebungs des Katalysators vorgeschlagen (A.P. 2222304, S. 0).

A.P.	Seite	
2 205 409	■	Hedry Process Corporation, Wilmington, Del. Zur Temperaturregelung bei katalytischen Reaktionen, insbesondere bei der Polymerisation niedrigsiedender zu höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, werden in den Katalysator eingebettete Rohre abwechselnd von einem Wärmeträger (Wärmeaustauschmittel) und vom Reaktionsgut durchströmt.
2 223 268	■	Standard Oil Company (Indiana), Chicago, Ill. Katalysatorkammer, insbesondere für katalytische Polymerisation, mit Zu- und Ableitungen am oberen und unteren Ende und mehreren übereinander angeordneten Katalysator-schichten, zwischen denen Trennwände mit regelbarer Öffnung angeordnet sind.
2 222 304	■	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Bei katalytischen Reaktionen mit Wechsel von Reaktion und Wiederbelebungs des Katalysators, insbesondere Gaspolymerisation zu Benzin, werden zwei oder mehr Katakammern abwechselnd auf Reaktion und Wiederbelebungs eingeschaltet und durch Wärmeaustausch mit Heiz- bzw. Kühlmitteln jeweils die erforderliche Temperatur aufrechterhalten.

Weiterbehandlung von Polymerisationsprodukten.

Die bei der Polymerisation erhaltenen Produkte sind oft von stark ungesättigter Natur. Es liegen daher verschiedene Vorschläge vor, die bezwecken, sie in gesättigtere Produkte überzuführen. Nach einem Verfahren (F.P. 855602, S. 10) werden die höheren Polymerisationsprodukte unter hydrierenden Bedingungen depolymerisiert. Aus Polymerisaten des Butylens werden durch Hydrierung Oktane erhalten (A.P. 2214463, S. 10). Nach Zerlegung der Polymerisationsprodukte in Fraktionen können die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe selektiv hydriert und durch Fraktionierung von den Aromaten abgetrennt werden (A.P. 2222128, S. 10). Vergiftung der Hydrierungskatalysatoren wird durch Vorhydrierung mit geringen Mengen Wasserstoff vermieden (A.P. Es 21450, S. 10).

- | F.P. | Seite | |
|-----------|-------|---|
| 855 602 | 10 | N. V. Internationale Hydrogenierungsmaatschappij, Holland. Zur Herstellung gesättigter dimerer Kohlenwasserstoffe werden höhere Olefinpolymerisationsprodukte einer selektiven Depolymerisation unter hydrierenden Bedingungen (Gegenwart von Wasserstoff und Hydrierkatalysatoren) und die Produkte gegebenenfalls einer Nachhydrierung unterworfen. |
| 2 214 463 | 10 | Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Trimer- und tetramer-Polymerisationsprodukte von Butylen werden, gegebenenfalls unter Druck, bei 250 bis 300°C in Gegenwart eines Hydrierkatalysators (z. B. Nickeloxyd oder Nickel) zu Oktanen hydriert. |
| 2 222 128 | 10 | The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltende Gemische, die durch Polymerisation olefinhaltiger Kohlenwasserstoffgase bei etwa 1100 bis 1300° F (600 bis 700° C) bei Drucken bis etwa 15 at während 5 bis 30 Sekunden erhalten sind, werden in Fraktionen von engem Siedebereich in unmittelbarer Nähe eines aromatischen Kohlenwasserstoffes zerlegt und diese einer selektiven Hydrierung unter solchen Bedingungen unterworfen, daß praktisch nur die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe unter Herabsetzung ihres Siedepunktes hydriert werden und durch Fraktionierung von den reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden können. |
| Es 21 450 | 10 | Shell Development Company, San Francisco, Cal. Bei der katalytischen Hydrierung von Olefinpolymeren, die den verwendeten Katalysator vergiftende Stoffe enthalten, werden die Ausgangsstoffe zunächst mit Wasserstoff in weniger als stöchiometrischer Menge hydriert und nach Abtrennung der gasförmigen Produkte in einer oder mehreren Stufen mit Wasserstoff in mehr als stöchiometrischer Menge. |

158

LC

A.P. 2147-168

CICERO

Alkylierung (Entalkylierung). Arbeitsweisen.

Wie bei der Polymerisation werden auch bei der Alkylierung in der Regel gasförmige Olefine nutzbar gemacht, indem man sie mit Paraffinkohlenwasserstoffen oder auch mit Aromaten kondensiert. Die meisten Alkylierungsverfahren arbeiten mit Katalysatoren, jedoch sind auch thermische Alkylierungsmethoden unter hohem Druck bekannt, z. B. die Bildung von „Neohexan“ (2,2-Dimethylbutan) aus Äthylen und Isobutan. Zum Stand der Technik vgl. MARDER, „Motorkraftstoffe“ Bd. I, S. 402-419 (1942). — Erdölschwerbenzine werden mit Isobutan oder mit Propan alkyliert (A.P. 2220090, S. 0; A.P. 2220091, S. 0), allgemein niedrigsiedende Spaltdestillate mit Isoparaffinen (E.P. 516521, S. 0). Weiter werden als Ausgangsstoffe der Alkylierung Gemische von Paraffinkohlenwasserstoffen verwendet, die mindestens einen Kohlenwasserstoff mit tertiärem C-Atom enthalten (F.P. 851032, S. 0). Aromaten können mit höheren Olefinen als Butylen (A.P. 2187034, S. 0), mit niedrigmolekularen Cycloparaffinen (A.P. 2199564, S. 0) oder mit Alkyläthern bzw. deren Halogenderivaten (A.P. 2199131, S. 0) alkyliert werden. Als Olefinkomponente werden auch solche Olefine verwendet, die aus Alkoholen der CO-H₂-Synthese durch Dehydratisierung erhalten sind (DRP.-Anm. I 55922, S. 0). Bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Alkylierungsmittel kann man in dieser die Olefine vor der Reaktion absorbieren (F.P. 856634, S. 0) oder die Schwefelsäure im Gegenstrom zu den Ausgangsstoffen führen (F.P. 855624, S. 0); die Konzentration des sauren Alkylesters soll bei der Alkylierung mit Schwefelsäure niedrig gehalten werden (A.P. 2221102, S. 0); nach einem weiteren Vorschlag wird die Reaktion unter dem Dampfdruck des Isoparaffins durchgeführt (F.P. 851031, S. 0). Ein hoher Säureüberschuß im Reaktionsraum hat sich als vorteilhaft erwiesen (F.P. 856716, S. 0). Zur wirksamen Abführung der Reaktionswärme läßt man den einen Reaktionsteilnehmer in dünner Schicht über eine Kühlfläche fließen und den anderen Reaktionsteilnehmer darauf einwirken (A.P. 2217263, S. 0). Das Mengenverhältnis von Isoparaffin zu Olefin soll mindestens 1:1 betragen und kann durch Rückführung nicht umgesetzter Anteile geregelt werden (E.P. 520159, S. 0; F.P. 851592, S. 0). — Die Alkylierung wird mit anderen Reaktionen kombiniert, so mit der Polymerisation (A.P. 2211747, S. 0; A.P. 2191240, S. 0), mit Spaltung, Polymerisation und Aromatisierung (A.P. 2217587, S. 0), mit der Isomerisierung von Butan (E.P. 516780, S. 0; E.P. 525554, S. 0) oder mit der Ölgaserzeugung (A.P. 2226531, S. 0). — Einige Verfahren führen die Alkylierung in mehreren Stufen durch (A.P. 2216470, S. 0; A.P. 2198595, S. 0); dabei kann ein Umlauf des Katalysators stattfinden (A.P. 2223938, S. 0).

14

13 LNA
F (85-865-31506)

LC 1, 10

A.P. 2 220 090

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Erdölschwerbenzin wird mit Isobutan, einem Katalysator (AlCl₃/AlBr₃ und deren Kohlenwasserstoffkomplexen) und einem halogenhaltigen Aktivator für diesen Katalysator (z. B. Alkylhalogenid) unter Druck (14 bis 280 at) erhitzt (150 bis 600° F) und ohne wesentliche Bildung von Wasserstoff und Methan in gesättigte Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette übergeführt.

A.P. 2 220 091

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Erdölschwerbenzin wird mit Propan, einem Katalysator (AlCl₃, AlBr₃ und deren Kohlenwasserstoffkomplexen) und einem halogenhaltigen Aktivator für diesen Katalysator (z. B. Alkylhalogenid) unter Druck (14 bis 280 at) erhitzt (150 bis 600° F) und ohne wesentliche Bildung von Wasserstoff und Methan in gesättigte Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette übergeführt.

E.P. 516 521
F.P. 859 679

Texaco Development Corporation, Wilmington, Del., U.S.A. Klopfsteife Motortreibstoffe werden erhalten durch Alkylierung von niedrigsiedenden Spaltdestillaten mit Isoparaffinen, wie Isobutan oder Isopentan, in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure, wobei mindestens ebensoviel Isoparaffin verwendet wird, wie das Destillat Olefine enthält.

A.P. 2 187 034

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden mit Olefinen von höherem Molekulargewicht als Butylen (z. B. Diisobutylene, Di-n-butylene), vorzugsweise in Gegenwart von Säure- oder Halogenidkatalysatoren bei 0 bis 60° alkyliert.

A.P. 2 199 564

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Aromaten werden alkyliert durch Umwandlung mit einem Cycloparaffin mit höchstens 4 C-Atomen im Ring (Cyclopropan, Cyclobutan) in Gegenwart von (z. B. über 85 proz.) Schwefelsäure bei -10 bis +30° C.

537

A.P. 1169 181

■

National Aniline Chemical Company, Inc., New York, N.Y. In eine aromatische Verbindung wird eine Alkyl- (Cycloalkyl- oder Arylalkyl-) Seitenkette eingeführt durch Kondensieren mit einem Alkyläther oder einem Halogen-derivat eines solchen in Gegenwart eines flüssigen/Schwefeläthers enthaltenden Kondensationsmittels unterhalb 100° C; besonderer Anwendungsfall: Darstellung von Propylnaphthalin.

L

F.P. 851 032
E.P. 424 263
A.P. 371 201

■

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Ein Gemisch im wesentlichen paraffinischer Kohlenwasserstoffe, wovon mindestens eines ein oder mehr tertiäre C-Atome enthält, z. B. Isoparaffin und flüssiger paraffinischer Kohlenwasserstoff, wird unter Druck in flüssiger Phase in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators, gegebenenfalls außerdem eines Dehydrierungskatalysators, z. B. eines Doppelsalzes von Aluminiumhalogenid/eines anderen Metalls (wie AlCl₃ + NaCl) oder 70 bis 110proc. Schwefeläure zu alkylierten Kohlenwasserstoffen im Benzolbereich umgewandelt.

mit Halogenid

D.Ann. 78 222

■

L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Zur katalytischen Alkylierung aromatischer Verbindungen werden Olefine oder Gemische von Olefinen verwendet, die durch Dehydrierung der bei der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyd oder Kohlenoxydhaltigen Gasen entstehenden Alkohole mit etwa 5-12 C-Atomen und Polymerisation der monomeren Olefine gewonnen sind.

I

F.P. 856 634
E.P. 380 359

■

Tetac Development Corporation, Wilmington, Del., U.S.A. Olefine mit 2 bis 4 C-Atomen werden in konzentrierter Schwefeläure absorbiert und das Reaktionsprodukt zusammen mit solchen Isoparaffinen, deren Siedepunkt nicht wesentlich über dem des Benzins liegt, insbesondere Isobutan, einer Alkylierung in Gegenwart von z. B. 20 bis 95proc. Schwefeläure unterworfen.

F.P. 855 634
E.P. 379 164
Holl.P. 487 171

■

Tetac Development Corporation, Wilmington, Del., U.S.A. Isoparaffine (z. B. Isobutan) werden mit Olefinen (z. B. C₂-C₄) unter der Einwirkung von im Gegenstrom geführter Schwefeläure, gegebenenfalls stufenweise mit Einführung der Olefine in die einzelnen Stufen alkyliert, die Säure abgetrennt und zur Befreiung von Olefinen mit praktisch olefinfreien Isoparaffinen in Berührung gebracht.

2

A.P. 1124 102

■

Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Isoparaffine werden, z. B. bei Temperaturen zwischen 15 und 160° F (-9 und +66° C), in Gegenwart von konzentrierter Schwefeläure mit Olefinen alkyliert, wobei die Konzentration des sauren Alkyliertes unter 1%, beim Arbeiten unterhalb 40° F (5° C) unter 1% der vorhandenen Schwefeläure gehalten wird.

15

F.P. 851 031
E.P. 425 262
Holl.P. 471 024
A.P. 371 201

■

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Ein Gemisch von gesättigtem tertiärem Kohlenwasserstoff (I) in großem Überschuss (z. B. Isobutan und Butylen 8:1) wird in ein Bad von konzentrierter Schwefeläure eingetaucht, das auf eine für die Reaktion geeignete Temperatur erhitzt ist und in dem der Druck gerade dem Dampfdruck von I entspricht; verdampfte Anteile von I werden abgezogen, kondensiert und zurückgeführt.

F.P. 813 716
E.P. 419 197
Holl.P. 41 628

■

Tetac Development Corporation, Wilmington, Del., U.S.A. Niedrigsiedende Isoparaffine werden, gegebenenfalls stufenweise, mit Olefinen alkyliert, indem man sie in einen Reaktionsraum einführt, der Katalysator (z. B. konzentrierte Schwefeläure) in erheblichem Überschuss über die jeweils mit den Ausgangsstoffen eingeführte Menge enthält; der mit dem Reaktionsprodukt abgeführte Katalysator wird in den Reaktionsraum zurückgeführt.

A.P. 2217 263

■

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Erhöhte Reaktionen, wie z. B. die Alkylierung aromatischer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Olefinen in Gegenwart von Schwefeläure oder Aluminiumchlorid u. dgl., werden durch ausgeführt, daß man eine dünne Schicht des einen Reaktionsmittels über eine Kühltische fließen und den anderen Reaktionsmitteln auf diese Schicht einwirken läßt, wobei die Reaktionswärme unmittelbar an der Kühltische abgeführt wird.

F.P. 820 159

■

Tetac Development Corporation, Wilmington, Del., U.S.A. Bei der katalytischen Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen in einem Kohlenwasserstoffgemisch vom Benzolbereich oder darunter (insbesondere C₆-Kohlenwasserstoffen) wird das Verhältnis von Isoparaffinen mit Olefinen auf mindestens 1:1 (z. B. 1-5:1) eingestellt ohne Zugabe fremdes Kohlenwasserstoffe; die Alkylierung wird zweckmäßig in flüssiger Phase mit konzentrierter Schwefeläure durchgeführt.

11 13
537

Seite

F.P. 851 592
E.P. 826 149

Texaco Development Corporation, Wilmington, Del., V.St.A. Isobutan wird mit normal gasförmigen Olefinen mit über 2 C-Atomen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu hochklopfesten flüssigen Kohlenwasserstoffen alkyliert, flüssige Kohlenwasserstoffe und gasförmige Kohlenwasserstoffe abgetrennt, letztere fraktioniert und die an Isobutan reiche Fraktion in die Alkylierung zurückgeführt, wobei das Verhältnis Isobutan:Olefine in der Alkylierung auf 1-5:1 eingestellt wird.

A.P. 2 211 747
F.P. 853 271
E.P. 827 720

The Texas Company, New York, N.Y. In einen Kreislauf von konzentrierter Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffen wird ein Gemisch von Olefinen mit Isoparaffinen im Überschuß eingeführt, die alkylierten Produkte abgetrennt, die Isoparaffine in den Kreislauf zurückgeführt.

A.P. 2 191 240

Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Gasförmige Olefine werden oberhalb 150° über einen sauren polymerisierenden Katalysator geleitet und zu flüssigen Produkten vom Benzinsiedebereich polymerisiert und diese unterhalb 150° mit Phenolen zur Bildung oxydationsverzögernder alkylierter Phenole umgesetzt.

LC
TC

A.P. 2 217 587

Power Patents Company, Hillside, N.J. Bis zur Bildung von Olefinen, aber ohne wesentliche Polymerisation auf etwa 1125° F (607° C) erhitztes Butandestillat und auf etwa 930° F (500° C) erhitztes Gasöldestillat werden vereinigt und in verengtem Strom auf etwa 1040° F (560° C) und mit verminderter Strömungsgeschwindigkeit in erweiterter Reaktionszone auf etwa 1000° F (540° C) und dann durch Zugabe eines Kühlmediums auf etwa 700° F (370° C) gekühlt und aus den unkondensierten Dämpfen klopfestes Benzin herausfraktioniert.

E.P. 516 780

Texaco Development Corporation, Wilmington, Del., V.St.A. n-Butan wird katalytisch (z. B. mit Aluminiumhalogenid) in Isobutan übergeführt, dieses mit einem Olefin (z. B. Butylen) oder einer olefinhaltigen Fraktion in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators (z. B. Schwefelsäure) umgesetzt und der nicht in Reaktion getretene Rest in die Isomerisierungsstufe zurückgeführt.

E.P. 525 584
F.P. 813 654

Texaco Development Corporation, Wilmington, Del., V.St.A. Isobutan im Überschuß wird mit Olefinen und n-Butan katalytisch alkyliert, aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Alkylierungsproduktes n-Butan durch Fraktionieren entfernt und nach Isomerisieren zu Isobutan zusammen mit dem überschüssigen Isobutan zur Alkylierung zurückgeführt.

A.P. 2 230 631

The United Gas Improvement Company, Pennsylvania. Bei der Herstellung von Olgas wird in den heißgeblasenen Gaserzeuger zusammen mit dem zu spaltenden Erdöl (und gegebenenfalls Wasserdampf) Benzol eingeführt, gegebenenfalls auch Äthylen oder Propylen, um alkylierte Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. Styrol, zu gewinnen.

A.P. 2 216 470

Power Patents Company, Hillside, N.J. Benzin wird mit Propan oder Butan bei erhöhtem Druck (20 bis 62 at) in Gegenwart eines Metallsalzes (z. B. FePO₄) als Katalysator isomerisiert und alkyliert, das Produkt in verengtem Strom durch eine lange Erhitzungszone (700 bis 850° F) geführt, in einer erweiterten Reaktionszone in Berührung mit dem Katalysator getreten, dann von diesem abgetrennt.

t = 400 - 450°C

A.P. 2 185 635

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Aromatische Verbindungen werden mit einem gasförmigen Alkylierungsmittel, (z. B. niedrigem Olefin oder Alkylhalogenid), das den verwendeten Friedel-Crafts-Katalysator vergiftende Stoffe enthält, in mehreren Stufen alkyliert, wobei in der ersten Stufe frischer Ausgangsstoff und frischer Katalysator eingeführt, aus der ersten Stufe Flüssigkeit als Rohprodukt abgesogen und aus jeder Folgestufe Flüssigkeit in die nächste Stufe übergeführt wird.

A.P. 2 223 039

The Texas Company, New York, N.Y. Bei der Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen in mehreren Stufen wird frischer flüssiger Katalysator (z. B. 80 bis 100proz. Schwefelsäure) in die zweite Stufe eingeführt, gebrauchter Katalysator aus der zweiten in die erste und aus der ersten oder einer späteren Stufe in der Reihenfolge der Behandlung der Ausgangsstoffe.

Katalysatoren.

Der bei der Alkylierung am häufigsten verwendete Katalysator ist konzentrierte Schwefelsäure. Die zum Waschen der Produkte verwendete Säure kann für weitere Alkylierungen dienen (Can.P. 386521, S. 0). Als Zusätze neben der Schwefelsäure werden empfohlen: neutrale Schwefelsäurealkylester (Holl.P. 49121, S. 0), dehydratisierend und gegebenenfalls aktivierend wirkende Stoffe (A.P. 2225544, S. 0), Metallsalze (A.P. 2201923, S. 0), Metalloxyde der 5. Gruppe (A.P. 2204194, S. 0), und Flußsäure (A.P. 2214481, S. 0). Anstatt der Schwefelsäure verwendet man Phosphorsäure (A.P. 2212951, S. 0; A.P. 2212952, S. 0), auch zusammen mit einem festen Adsorptionsmittel (Schwz.P. 207342, S. 0) oder in dünnem Film auf einem nichtporösen inerten festen Träger (A.P. 2186022, S. 0). Eine weitere Katalysatorgruppe stellen die Halogenide vom Typ der Friedel-Crafts-Katalysatoren dar (A.P. 2222012 S. 0), die in aktivierter Form (A.P. 2199831, S. 0; Holl.P. 49622, S. 0), mit Zusätzen von Alkylhalogenid (F.P. 857721, S. 0), gelöst in Schwefeldioxyd (F.P. 857620, S. 0), als Komplexe mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen (A.P. 2220092, S. 0) oder gemeinsam mit anderen Metallhalogeniden (F.P. 857145, S. 0; A.P. 2211207, S. 0; D.F.P./Anm. B 188018, S. 0) oder mit Chlorwasserstoff (Can.P. 391854, S. 0) angewandt werden. Schließlich wird auch Salzsäure zusammen mit Metallen verwendet (A.P. 2202115, S. 0). Als Entalkylierungskatalysator wird aktivierter Ton oder ein Gemisch von Kieselsäure und Tonerde vorgeschlagen (A.P. 2222632, S. 0); ein Gemisch von Boroxyd und Tonerde wird auf aktiver Kieselsäure angewandt (A.P. 2206055, S. 0). In der Entalkylierung kommt auch die Anwendung von Sulfidkatalysatoren in Frage (D.F.P./Anm. I 53809, S. 0).

Can.P.	Seite	
386 521	0	Herbert Magglen Stanley, Tadworth, Gregoire Minkell, Epsom, and James Ernest Youell, Wellington, Surrey, England. Ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 6 C-Atomen werden in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert, zweckmäßig bei 0 bis 25° C, die verbrauchte Säure entfernt, das Produkt mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und die Waschsäure als Kondensationsmittel für weitere Mengen der Ausgangsstoffe benutzt.
HoAP. 49 121 E.P. 634 876 F.P. 857 721 H.P. 378 605 A.P. 2 225 544	0	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Isoparaffine werden durch intensive Berührung mit neutralen Schwefelsäurealkylestern in Gegenwart hochkonzentrierter Schwefelsäure, zweckmäßig bei -10 bis 150° C, alkyliert.
A.P. 2 201 833	0	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Isoparaffinkohlenwasserstoffe mit weniger als 7 C-Atomen werden mit Olefinkohlenwasserstoffen mit mehr als 2 C-Atomen in Gegenwart eines konzentrierten Schwefelsäure- und einen dehydratisierend und gegebenenfalls aktivierend wirkenden Stoffes (wie K- oder Cu-Pyrosulfat oder ein Pyrophosphat) enthaltenden Katalysators zu Motortreibstoffen alkyliert.
A.P. 2 204 194 E.P. 635 064 F.P. 861 851 Holl.P. 51 668 H.P. 378 668 A.P. 2 214 481	0	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Isoparaffinkohlenwasserstoffe (z. B. Isobutan, Isopentan) werden mit Olefinen alkyliert in Gegenwart von Schwefelsäure, die ein darin beschränkt lösliches, die Alkylierung förderndes und die Polymerisation der Olefine zurückdrängendes Metallsalz, z. B. Zink- oder Cadmiumphosphat, in einer Menge von z. B. 1 bis 10% enthält.
A.P. 2 213 951	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Paraffinkohlenwasserstoffe mit mindestens einem tertiären C-Atom werden mit Monoolefinen in Gegenwart eines Katalysators alkyliert, der mindestens ein Oxyd eines Metalles der 5. Gruppe (z. B. Vanadinoxyd) in konzentrierter Schwefelsäure enthält.
	0	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Isoparaffine werden mit Olefinen in Gegenwart eines Gemisches von Fluorwasserstoff und Schwefelsäure, z. B. bei -10 bis +60° C unter einem Druck von 2 bis 20 at, alkyliert.
	0	Sinclair Refining Company, New York, N.Y. C ₇ - bis C ₉ - und teilweise auch C ₁₀ -Kohlenwasserstoffe enthaltende Gemische werden bei etwa 200 bis 450° F (90 bis 230° C) unter einem Druck über 35 at in Gegenwart eines Phosphorsäurekatalysators mit starker Alkylierung zu flüssigen Kohlenwasserstoffen kondensiert.

538

A.P. 2 212 053

Schwz.P. 201 312

F.P. 797 384

Schwz.P. 207 312

F.P. 797 384

A.P. 2 180 122

A.P. 2 186 022

A.P. 2 222 012

A.P. 2 222 012

A.P. 2 195 891

A.P. 2 195 891

H.P. 49 025

F.P. 878 694

V.P. 607 721

F.P. 607 689

H.P. 61 678

Schwz.P. 916 181

H.P. 446 418

F.P. 678 538

A.P. 8 220 092

F.P. 657 145

A.P. 2 180 376

H.P. 61 054

A.P. 2 211 207

Standard Refining Company, New York, N.Y. Ein äthanfreies Gemisch gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit mindestens 40 Mol-% Propan und Butan und höchstens 22 Mol-% n-Butylen und Isobutylen im Gesamtgehalt an C₃-Kohlenwasserstoffen wird bei 200 bis 250° F. (90 bis 230° C) unter einem Druck über 35 at in Gegenwart eines Phosphorsäurekatalysators unter starker Alkylierung zu flüssigen Kohlenwasserstoffen kondensiert.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Die Alkylierung aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Olefinen unter Druck bei erhöhter Temperatur wird in Gegenwart eines festen durch Calciumorganische Verbindung einer Phosphorsäure mit einem festen Adsorptionsmittel gebildeten Katalysators durchgeführt.

Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal.

702 in Karte 528

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. Bei der Alkylierung aromatischer Verbindungen (z. B. Benzol), insbesondere mit gasförmigen Alkylierungsteilnehmern wie Äthylen, in Gegenwart eines organischen komplexen Katalysators (z. B. Nickelchlorid) wird ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch bei 100 bis 200° C unter einem Druck von 10 bis 100 at unter Verwendung eines Katalysators (z. B. Nickelchlorid) in Gegenwart eines organischen Komplexmittels (z. B. Ethylen) zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Paraffinische Kohlenwasserstoffe (z. B. n-Paraffin) werden in flüssiger Phase bei 100 bis 200° C unter einem Druck von 10 bis 100 at unter Verwendung eines Katalysators (z. B. Aluminiumchlorid) in Gegenwart eines organischen Komplexmittels (z. B. Ethylen) zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

H. V. de Bataische Petroleum Maatschappij, Den Haag. Die Alkylierung von Paraffinen wird in flüssiger Phase bei 100 bis 200° C unter einem Druck von 10 bis 100 at unter Verwendung eines Katalysators (z. B. Aluminiumchlorid) in Gegenwart eines organischen Komplexmittels (z. B. Ethylen) zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Die Alkylierung von Isoparaffinen mit gasförmigen Monocolefinen oder deren Polymeren wird in flüssiger Phase bei 100 bis 200° C unter einem Druck von 10 bis 100 at unter Verwendung eines Katalysators (z. B. Aluminiumchlorid) in Gegenwart eines organischen Komplexmittels (z. B. Ethylen) zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

Colgate Palmolive-Pearl Company, U.S.A. Katalytische Reaktionen, insbesondere Alkylierungsreaktionen, z. B. von Aromaten, oder Polymerreaktionen, werden mit Halogenidkatalysatoren (z. B. Aluminiumchlorid) unter Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel ausgeführt.

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Erdölchlorbenzole werden zur Umwandlung geradkettiger in verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur, z. B. 150 bis 600° F. (65 bis 315° C) unter Druck in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid oder deren Kohlenwasserstoffkomplexen mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Ein Gemisch, das mindestens ein niedrigsiedendes Isoparaffin, z. B. Isobutan, enthält, wird mit gasförmigen Monocolefinen, z. B. Isobutylen, deren Polymeren usw. in Gegenwart eines Gemisches von Aluminiumhalogenid mit einer geringen Menge eines Halogenids eines anderen Metalles (z. B. Natriumchlorid) als Katalysator, zweckmäßig auf Träger wie Cellulose, bei 149 bis 260° C und 70 bis 210 at alkyliert.

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Katalysatoren, insbesondere für die Alkylierung, werden erhalten durch Erhitzen eines Schwermetallhalogenids mit Aluminiumchloridschlamm (aus der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen) unter Wasserstoffdruck unter solchen Bedingungen, daß eine Additionsverbindung des Schwermetallhalogenids mit Aluminiumchlorid entsteht, z. B. bei einem Wasserstoffdruck von 50 bis 100 at auf 150 bis 200° C; als Schwermetallhalogenide kommen z. B. in Frage Quecksilber-, Kupfer- oder Nickelchlorid.

538

D.Anm. 188 918

Seite



Benzol-Verband G.m.b.H., Bochum. Höher alkylierte Derivate von Benzol oder dessen Homologen werden in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Antimonchlorid oder ähnlich wirkenden Stoffen, die ein Lösen des Aluminiumchlorids herbeiführen, mit oder ohne Zugabe von Benzol oder dessen Homologen erhitzt.

L B

Can.P. 391 854
A.P. 2 088 598

Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., V.St.A. Cyclische Kohlenwasserstoffe werden in Abwesenheit wesentlicher Mengen an Olefinen mit einem Paraffinkohlenwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff alkyliert.

A.P. 2 217 019



Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Isobutan wird mit Äthylen, Propylen oder Butylen in Gegenwart von BF_3 , Ni, HF und/oder Wasser alkyliert.

A.P. 2 202 115



Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Paraffinkohlenwasserstoffe (z. B. Butan) werden bei -50 bis $+20^\circ C$ in Gegenwart von Salzsäure und Zink, Aluminium, Mangan, Chrom, Eisen, Cadmium, Kobalt, Nickel, Zinn oder Blei mit Olefinen (z. B. Butylenen) alkyliert.

A.P. 2 222 632



Socny-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Höhermolekulare Alkylaromaten werden mit 0,5 bis 2 Volumina Benzol bei 800 bis $1030^\circ F$ (430 bis $570^\circ C$) bei Atmosphärendruck oder bei 800 bis $900^\circ F$ (430 bis $480^\circ C$) und 70 bis 170 at über einem aus aktiviertem Ton bzw. Kieselsäure-Tonerde-Gemisch bestehenden Entalkylierungskatalysator geleitet.

A.P. 2 209 055



Standard Oil Company, Chicago, Ill. Kohlenwasserstofföl, das mindestens überwiegend zwischen 200 und $750^\circ F$ (90 bis $400^\circ C$) siedet, wird mit einem Gas, das Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 4 C-Atomen enthält, bei hoher Temperatur, z. B. 800 bis $1100^\circ F$ (430 bis $590^\circ C$), zweckmäßig unter Druck (z. B. $7-70$ at) in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, der Boraxyd und Tonerde auf aktiver Kieselsäure adsorbiert enthält.

D.Anm. 53 809



L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Aromatisierung, Reduktion, Dehydrierung oder Entalkylierung mit Wasserstoff unter Druck werden als Katalysatoren die schwach hydrierenden Sulfide von Eisen, Mangan oder Zink im Gemisch mit einer geringeren Menge stark hydrierender Sulfide von Molybdän, Wolfram, Vanadin, Rhenium, Kobalt oder Nickel verwendet.

/ I

Verfestigung flüssiger Kohlenwasserstoffe.

Während für die Überführung flüssiger Kohlenwasserstoffe in feste Form keine neuen Vorschläge vorliegen, betreffen zwei Verfahren die Wiedergewinnung der flüssigen Kohlenwasserstoffe aus den Verfestigungsprodukten. Diese werden in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht größer ist als das der zu gewinnenden Kohlenwasserstoffe, verrieben (F.P. 857 290, S. 0; F.P. 853 016, S. 0).

F.P. 857 290

Seite

0

André-Gustave-Adrien Bartoli, Frankreich, Seine. Benzin und andere Brennstoffe werden aus festen Komplexen dadurch gewonnen, daß man diese in im Kreislauf geführtes Wasser oder einer anderen mit dem Brennstoff nicht mischbaren, vorzugsweise schwereren Flüssigkeit verreibt und im Kreislauf die Schichten trennt.

F.P. 853 016

Seite

0

André-Gustave-Adrien Bartoli, Frankreich, Seine. Aus Gelen und dgl. werden Benzin oder andere Kohlenwasserstoffe und dgl. gewonnen, indem man die Feststoffe in einer Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht größer ist als das des zu gewinnenden Kohlenwasserstoffes, z. B. unterkühltem Wasser, zerkleinert, wobei auch das im Gel enthaltene Wasser ausgenutzt werden kann; Vorrichtungsansprüche.

#

m

z

Dieselölgewinnung.

Um wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe wie Teeröle und dgl. zur Gewinnung von Dieselölen nutzbar zu machen, mischt man ihnen Öle mittleren Siedebereichs aus der Kohlenwasserstoffsynthese bei und entfernt die entstehenden Ausflockungen (DRP. 188523, S. 100). Eine weitere Verbesserung derartiger Gemische läßt sich durch Raffination mit verdünnter Schwefelsäure erzielen (A.P. 2209123, S. 100). Die durch Druckhydrierung, Destillation oder Extraktion von Kohlen und dgl. erhaltenen Produkte können ohne weitere Zusätze als Dieselöl verwendet werden, wenn man sie mit flüssigem Schwefeldioxyd entparaffiniert und die Lösung mit leichten Kohlenwasserstoffen zerlegt (F.P. 854437, S. 100). Durch Behandlung mit Sauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln wird die Zündwilligkeit von Dieselölen verbessert (A.P. 2213407, S. 100; DRP. 699723, S. 100).

11.1.17

1.1.

11.1.

LC

LC

LC

	Seite	
DRP. 188 523	■	Mahrzemie AG., Oberhausen-Helten. Zwischen etwa 200 und 320° C siedende Öle der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H ₂ werden mit flüssigen oder festen wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen wie Teerölen, Kohleextrakten oder Produkten der milden Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe gemischt und die ausgeflockten Stoffe entfernt; gegebenenfalls wird den wasserstoffarmen Hydrierungsprodukten zuerst eine kleine Menge eines wasserstoffreichen Kohlenwasserstofföles zugesetzt und das von den Ausflockungen befreite, gegebenenfalls nachhydrierte Produkt mit dem Syntheseölen vermischt.
A.P. 2 209 123	■	Herbert Kestel, Meer, Niederrhein. Teeröle werden mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen (180 bis 380°), z. B. aus CO-H ₂ -Synthese, gemischt, die Mischung mit etwa 20pro. H ₂ SO ₄ bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und eine als Dieselöl geeignete Raffinatfraktion oben abgezogen, gewaschen und gegebenenfalls mit Bleicherde nachbehandelt.
F.P. 854 437	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Dieselöle von niedrigem Stockpunkt und hoher Cetanzahl werden aus Druckhydrierungs-, Destillations- oder Extraktionsprodukten aus Kohlen oder Rohölen dadurch erhalten, daß man sie bei Temperaturen unterhalb -10° C durch Zusatz von flüssigem Schwefeldioxyd von Paraffin befreit und die Lösung bei derselben oder tieferer Temperatur durch Behandlung mit flüchtigen gesättigten Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Mengen Schwefeldioxyd, zerlegt.
A.P. 2 213 407	■	Friedrich Uhde, Dortmund. Dieseltreibstoffe werden zur Erhöhung der Zündwilligkeit in flüssiger Phase bei 150 bis 350°/ mit einem sauerstoffhaltigen Gas behandelt, so daß keine wesentlichen Mengen sauerstoff-substituierter Kohlenwasserstoffe gebildet werden und die Siedekurve nicht wesentlich geändert wird.
DRP. 699 723	■	Friedrich Uhde, Dortmund, und Dr. Theodor Wilhelm Pfirrmann, Castrop-Rauxel. Dieselöle werden zur Erhöhung der Zündwilligkeit für sich oder im Gemisch mit wasserstoffarmen festen Kohlehydrierungsprodukten (Primärbitumen) mit oxydierenden Mitteln bei etwa 150 bis 350°/ in flüssiger Phase, zweckmäßig unter Druck, einer Dehydrierung unterworfen.

Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, Methan usw.

Arbeitsweisen.

Über die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff liegen außer einem Vortrag von FRANK FISCHER, der dieses Gebiet berührt (Brennstoff-Chemie 22, 2-7, 1941; C. []), zusammenfassende Übersichten vor von A. THAU (Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 83, 906, 1939; C. []), F. ROSENDAHL (Öl und Kohle 36, 340-349, 1940; C. []), A. J. V. UNDERWOOD (Ind. Eng. Chemistry, ind. Edit. 32, 449-454, 1940; C. []) u. a.

Die Herstellung des Synthesegases für dieses Verfahren wird in einer anderen Abteilung des vorliegenden Patentsammelwerks behandelt. Es wird empfohlen, das Synthesegas vor der Reaktion kurze Zeit auf über 800° C zu erhitzen (F.P. 852204, S. []). Bei mehrstufiger Umsetzung wird zwischen den Stufen das Gas regeneriert (A.P. 2220357, S. []), was auch durch Umsetzung der durch Telloxydation des Restgases erhaltenen Kohlensäure mit Kohlenwasserstoffen geschehen kann (F.P. 854903, S. []). Eine Regelung des Partialdruckes von CO + H₂ wird durch Verdünnung des Ausgangsgases mit Inertgasen bewirkt (A.P. 2209190, S. []; Schwz.P. 211487, S. []). Der verwendete Katalysator kann ohne Unterbrechung des Arbeitsganges wiederbelebt werden, indem man zeitweise die Wasserstoffmenge im Gasgemisch erhöht (F.P. 853302, S. []). In Einzelstufen des Verfahrens soll der Gasdurchsatz bis zu einem Optimum der Umsetzung erhöht werden (It.P. 379797, S. []), ferner wird vorgeschlagen, mit steigendem Arbeitsdruck den Durchsatz zu erhöhen (E.P. 517002, S. []). Bei Verwendung von Eisenkatalysatoren hat es sich als zweckmäßig gezeigt, zuerst schwefelfreies, dann schwefelhaltiges Gas überzuleiten (DRP.-Anm. K 149907, S. []). Für das Arbeiten in flüssigem Medium soll ein Gas mit Überschuß an Kohlenoxyd angewandt werden (A.P. 2207581, S. []). Als Katalysator verwendetes gesintertes Eisen wird zweckmäßig innerhalb eines Kohlenwasserstofföls angewandt (A.P. 2220231, S. []). — Bei der Paraffinsynthese aus Gasen setzt sich das Paraffin am Katalysator ab und wird von diesem durch Extraktion abgetrennt, und zwar vorteilhaft, noch ehe die Wirksamkeit des Katalysators nachläßt (DRPÖ. 159016, S. []; A.P. 2225457, S. []). Man verwendet aber auch von vornherein mit Paraffin überzogene Kobaltkatalysatoren, um die unerwünscht hohe Anfangsaktivität herabzumindern (A.P. 2206500, S. []).

Das in Natur- und Spaltgasen reichlich vorhandene Methan kann entweder indirekt durch Umsetzung zu Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch zur Kohlenwasserstoffsynthese benutzt werden oder aber auch direkt. Ein Verfahren hierzu stellt das kurze Erhitzen mit Zusatzstoffen auf hohe Temperaturen dar (F.P. 858992, S. []; A.P. 2221658, S. []). Nach einem anderen Vorschlag wird Methan mit Kohlenstoff oder Kohlenoxyd bei hohen Drucken über 500 at Kohlenwasserstoffen und erhöhter Temperatur umgesetzt (DRPÖ. 159616, S. []; DRPÖ. 159617, S. []).

F.P.	Seite	Text
854 403 895 314	[]	N. V. Internationale Hydrogeneringsmaatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Das Synthesegas, insbesondere solches aus Braunkohle oder aus der Umsetzung kohlenwasserstoffhaltiger Gase mit Wasserdampf, wird vor der Reaktion, z. B. für die Dauer von 0,5 bis 1 Sekunde, auf über 800° C (zweckmäßig 1000 bis 1250° C) erhitzt, z. B. in einem Cowper, der mit gebranntem Kalk, Dolomit, Bauxit oder dgl. ausgestattet ist.
Amst.P. 109 766	[]	N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Co.), Holland. Die Synthesegase, insbesondere solche, die aus jüngeren Kohlen als Steinkohle erhalten sind, werden in Gegenwart von Füllkörpern auf hohe Temperatur, vorzugsweise über 1000° C erhitzt und vor der Umsetzung auf deren Temperatur abgekühlt.
A.P. 2 290 357	[]	Keppers Company, Pittsburgh, Pa. Ein Wassergasgenerator wird abwechselnd mit Luft heiß- und mit Wasserdampf kaltgeblasen unter Wärmespeicherung in einer besonderen Umsetzkammer (I), das Gas mit H ₂ :CO = 2:1 in einer ersten Reaktionskammer katalytisch zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt, das Restgas mit Dampf in I regeneriert und in einer zweiten Reaktionskammer nochmals zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

1941. I. 2203
1940. I. 161.
1940. II. 3575.
1941. II. 1466.
1110 2 ?

1110 2 ?
1110 2 ?
1110 2 ?

F.P. 854 903
E.P. 528 826
Holl.P. 62 228

A.P. 2 209 180

Schw.P. 211 487
A.P. 2 224 048

F.P. 853 302
Aut.P. 110 080
Belg.P. 424 097
E.P. 526 466
Holl.P. 53 095
It.P. 373 532
N.P. 62 581
Schwed.P. 99 689

It.P. 379 797
Aut.P. 111 186
Belg.P. 437 138
E.P. 536 843
F.P. 868 171
Schwed.P. 101 635

E.P. 517 002

Aut.P. 109 068

D.Ann. 149 907

A.P. 2 207 581

A.P. 2 220 181

DEFO. 189 010

A.P. 2 225 487

Selbst

N. V. Internationale Hydrogeneringsectoreen Maatschappij (International Hydrogenation Patents Company), Den Haag, Holland. Ein Teil des Reaktionsgases der Kohlenwasserstoffsynthese wird abgesogen, das darin enthaltene Kohlenoxyd (gegebenenfalls auch Kohlenwasserstoffe), zweckmäßig katalytisch (z. B. mit Eisenoxyd) zu Kohlenäure oxydiert, diese abgetrennt und zur Gewinnung von frischem Synthesegas mit Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

Standard-L. G. Company, ~~Frankfurt~~ Bei der Benzinsynthese werden CO-H₂-Gemische bei 350 bis 450° und einem Gesamtdruck von 10 bis 20 at über einen Katalysator nach Fischer-Tropsch geleitet unter Verdünnung mit einem Inertgas in solcher Menge, daß der Partialdruck von CO + H₂ unter 5 at liegt, z. B. mit der 1,5 bis 4fachen Raummenge.

Metallgesellschaft AG., Frankfurt, Main. Die Kohlenwasserstoffsynthese über zwischen Kühlelementen fest angeordneten Katalysatoren (mit 100 g oder weniger hydrierend wirkenden Metallen je Liter Schüttvolumen) wird mit verdünnten Synthesegasen mit mehr als 20% Inertgasen unter Drücken über 2 at durchgeführt, zweckmäßig unter Rückführung der Abgase oder Verwendung des Endgases einer Benzinsynthese bei Atmosphärendruck.

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij, Den Haag, Holland. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese unter Verwendung eines Synthesegases mit Wasserstoff:Kohlenoxyd = 2:1 oder weniger wird von Zeit zu Zeit zur Wiederbelebung des Katalysators ein Gasgemisch mit mindestens 2,5 Teilen Wasserstoff oder mehr auf 1 Teil Kohlenoxyd verwendet.

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Die Kohlenwasserstoffsynthese wird in Stufen unter teilweiser oder vollständiger Entfernung der gebildeten Kohlenwasserstoffe nach jeder Stufe in der Weise durchgeführt, daß die Durchgangsgeschwindigkeit der Gase in jeder Stufe so weit erhöht wird, bis eine weitere Erhöhung keine wesentliche Verbesserung der Raumzeitausbeute an Kohlenwasserstoffen bringen würde.

Stadlen- und Verwertungsgesellschaft m.b.H., Hülheim. Aus CO und H₂ enthaltenden Gasen wird unter Verwendung von Kobaltkatalysatoren unterhalb 250° und unter Drücken von mindestens 2 at (z. B. 5 bis 20 at) festes Paraffin gewonnen, indem man den für die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen mit > 2 C-Atomen optimalen Volumendurchsatz bestimmt und diesen etwa proportional der Steigerung des Arbeitsdruckes erhöht, so daß immer etwa die gleiche Gewichtsmenge an Gas durchgesetzt wird.

Stadlen- und Verwertungs-Gesellschaft m.b.H., Deutschland. Bei Verwendung von Eisenkatalysatoren unter erhöhtem Druck (2 bis 100 at) bei 230 bis 320° C werden Gasgemische angewandt, die auf einen Teil Wasserstoff einen oder mehr Teile Kohlenoxyd enthalten.

Heinrich Keppers G.m.b.H., Essen. Ein Eisenkatalysator wird zunächst mit schwefelfreiem Gas, insbesondere einem schon über einen Katalysator der 8. Gruppe übergeleiteten Gas, in Betrieb genommen und nach Erreichen seiner vollen Wirksamkeit mit schwefelhaltigem Gas weiter betrieben, das dann gegebenenfalls noch über einen Kobalt- oder Nickelkatalysator geleitet wird.

L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ wird ein Gasgemisch mit höherer Volumenmenge CO als H₂ verwendet und in einem flüssigen Medium gearbeitet, das aus von demselben Verfahren stammenden Kohlenwasserstoffolen besteht.

William E. Currie, New York, N.Y. Die Kohlenwasserstoffsynthese wird in Gegenwart von gesintertem Eisen durchgeführt, das von einem Kohlenwasserstofföl umgeben ist.

Rohchemie-AG., Oberhausen-Helten. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ werden die Katalysatoren zwecks Gewinnung von Paraffin blufiger als zu ihrer Wiederbelebung erforderlich ist, vom Paraffin durch Extraktion, z. B. mit einem Gemisch von Benzin und löslichen Kohlenwasserstoffen, befreit.

Hydrocarbon Synthesis Corporation, Linden, N.J. Bei der Synthese von Paraffin aus CO und H₂ wird der Katalysator von Zeit zu Zeit durch Extraktion bei einer nicht wesentlich über der Reaktionstemperatur liegenden Temperatur von nichtflüchtigen Reaktionsprodukten befreit, bevor der Paraffinanteil der Reaktionsprodukte merklich zurückgeht.

L,
Linden, N.J.
LC, T

L, L,
LC

Z

(1.1.1.)

A.P. 2 208 800

Seite

Hydrocarbon Synthesis Corporation, Linden, N.J. Zur Darstellung von festen Paraffinen werden Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 125 bis 150°/unter einem Druck über 4 at mit einem Durchsatz von etwa 1 Liter je Stunde auf je 1 g Kobalt über einem mit bei gewöhnlicher Temperatur festem Paraffin überzogenen Kobaltkatalysator derart umgesetzt, daß das Paraffin bis auf einen dünnen Überzug vom Katalysator abtropft.

LC

F.P. 858 992

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Methan wird unter Zusatz einer bestimmten Menge (z. B. höchstens 12%) eines die Spaltung des Methans herabsetzenden Stoffes kurze Zeit auf 1000 bis 1300° C, vorzugsweise 1000 bis 1250° C, erhitzt; als Zusatzstoffe sind u. a. angegeben: gesättigte Kohlenwasserstoffe oder deren Halogen- oder Schwefelverbindungen, Schwefel und Halogene.

LOZ

A.P. 2 221 653

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Methan wird mit 0,5 bis bis 12 Mol-% eines thermisch weniger stabilen Induktors (aliphatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens 2 C-Atomen, Äthylenhalogenid) mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 1000 Methan-Raumgeschwindigkeits-Einheiten durch eine auf 1000 bis 1300° C (zweckmäßig 1100 bis 1210° C), jedenfalls aber unterhalb der Temperatur, bei der eine durch Nebelbildung sichtbare Zersetzungstemperatur des Methans eintritt, erhitzte Zone geleitet und dadurch in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt.

LW

LW

1:1:1

DRPD. 159 616
D.Anm. G 95 633

Gewerkschaft Auguste, Oberhausen, Rheinland. Auf Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen läßt man bei einem Gesamtdruck von über 500 at und höchstens 800° C Methan oder methanhaltige Gasgemische in Gegenwart von mindestens einer bei der Reaktionstemperatur beständigen flüssigen Phase einwirken, wobei der Partialdruck des Methans um ein Vielfaches höher ist als die Summe der Partialdrücke der damit umzusetzenden gasförmigen Verbindungen; gegebenenfalls Zusatz von über 20 Vol.-% Äthylen oder Acetylen bei einem Druck über 250 at.

DRPD. 159 617
A.P. 2 213 416
D.Anm. G 93 613
D.Anm. G 95 633

Gewerkschaft Auguste, Oberhausen, Rheinland. Kohlenwasserstoffe werden durch endotherme Einwirkung von Methan auf Kohlenoxyde bei mindestens 500 at (zweckmäßig über 1000 at) und erhöhter Temperatur (zweckmäßig 180 bis 520° C) dargestellt, wobei das Methan teilweise durch exotherme Reaktion aus Wasserstoff, Wasser und Kohlenoxyden gebildet wird und die molekularen Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer bei Anwendung von mindestens 25 Mol-% Methan, bezogen auf Kohlenoxyde, so gewählt werden, daß die Summe der auftretenden freien Energien + 6000 kcal je Mol der erzeugten Kohlenwasserstoffe nicht übersteigt und auch negativ sein kann.

1:1:1

Apparatur, Wärmeregulung, Kreislauf.

Die Kohlenwasserstoffsynthese aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff wird üblicherweise in verhältnismäßig engen, von außen gekühlten Katalysatorröhren durchgeführt. Ein neuer Vorschlag geht dahin, waagerechte oder schwach geneigte Kontaktrohre zu verwenden (It.P. 380045, S. 0). Durch gewellte Bleche können mehrere Kontaktkanäle zu Reihen zusammengefaßt werden (DRP-Anm. M 139810, S. 0). Der Katalysator wird zweckmäßig in der Rohrmitte angeordnet, so daß an der gekühlten Rohrwand ein freier Weg für das Gas verbleibt (E.P. 855270, S. 0).

H. F. 1 F

Statt den Katalysator in Rohre zu verlegen, geht man auch den umgekehrten Weg und bettet Kühlrohre mit als Rippen wirkenden Blechtafeln in die Kontaktmasse ein (DRPÖ. 158769, S. 0). Katalysator enthaltende Rohre werden in Reihen angeordnet, von denen je zwei durch gemeinsame Kühlflüssigkeit umspült werden (F.P. 858330, S. 0). Die Kühlflüssigkeit wird auch im Kreislauf geführt und außerhalb des Ofens wieder auf die gewünschte Temperatur gebracht (It.P. 381315, S. 0). Der Umlauf von Kühlwasser erfolgt in einfachster Weise durch Ausnutzung der Änderung der Dichte, „Thermosyphon-Prinzip“ (DRPÖ. 158770, S. 0). Zur Wärmeregulung wird eine Flüssigkeit mit verdampfenden Anteilen an mehreren Stellen in den Reaktionsraum eingeführt (F.P. 855515, S. 0), wobei besonders verdampfende cyclische Kohlenwasserstoffe geeignet sind (E.P. 518605, S. 0). Bei Verwendung eines flüssigen Mediums wird dieses zweckmäßig durch Wärmeaustausch mit Reaktionsprodukten vorgewärmt (F.P. 854617, S. 0). — Die zur Gewinnung höherer Kohlenwasserstoffe aus Methan und dgl. erforderliche hohe Temperatur kann durch abwechselndes Heiß- und Kaltblasen eines Wärmespeichers erzeugt werden (A.P. 2186590, S. 0).

H phon

Das nicht umgesetzte Restgas wird nach Abscheidung der flüssigen Kohlenwasserstoffe und des Wassers derart in den Reaktionsraum zurückgeführt, daß der Partialdruck der bei Reaktions-temperatur verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe niedrig gehalten wird (A.P. 2224049, S. 0). Die Menge der zurückgeführten Restgase soll mindestens das 20fache Volumen des Frischgases betragen (Schwz.P. 211489, S. 0). Statt in den Reaktionsraum kann man das Restgas auch in den Umwälzkreislauf der Wasserstofferzeugung aus Braunkohle zurückführen (DRP. 693370, S. 0).

62

Apparatur

It.P.	Seite	
380 045	0	N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Die Reaktionsgase werden durch ein System von außen gekühlten waagerechten oder schwach geneigten Kontaktrohren geleitet.
F.P. 855 270	0	N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Die Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H ₂ wird in von einem Kühlmittel umströmten engen Rohren durchgeführt, in denen der Katalysator derart angeordnet ist, daß die Gase an den Wänden einen engen, durch Katalysator nicht oder wenig behinderten Weg durchströmen, während in der Rohrmitte kein oder wenig freier Raum verbleibt.
DRP. 734 218		
H.P. 523 617		
D.Anm. M 139 810	0	Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf. Mit Kontaktmasse angefüllte, von den Reaktionsgasen durchströmte Kanäle mit von Flüssigkeit umspülter Außenwand werden jeweils durch zwei miteinander verbundene wellenförmig gepreßte Bleche zu einer Kanalreihe zusammengefaßt.
DRPÖ. 158 769	0	Bakchemie AG., Oberhausen-Holten, und Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf. Kühlvorrichtung für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyden und Wasserstoff mit senkrecht stehenden, in geringem Abstand hintereinander angeordneten, als Rippen wirkenden glatten Blechtafeln, zwischen denen die Katalysatormasse angeordnet ist und durch die alle Rohre des Kühlsystems hindurchgehen.
F.P. 858 330	0	N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij, Den Haag, Holland. In einem Röhrenofen wird der Wärmeüberschuß durch eine Kühlflüssigkeit entfernt, die sich zwischen je zwei in Abstand voneinander angeordneten Reihen eng nebeneinander gesetzter Röhren befindet.

63

Handwritten notes and scribbles on the right side of the table.

63

K.P.	331 915
E.P.	864 161
A.P.	2 238 240
E.P.	538 169
DEPO.	150 770
F.P.	855 515
Aust.P.	109 987
Belg.P.	434 609
E.P.	516 352
E.P.	518 606
F.P.	854 617
Aust.P.	109 985
Belg.P.	434 489
E.P.	516 403
A.P.	2 186 590
EE	
A.P.	2 224 049
Schw.P.	311 489
Belg.P.	434 524
Aust.P.	110 029
E.P.	518 373
F.P.	855 136
N.P.	63 031
Schwed.P.	103 268
DRP.	693 370

Seite

- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Die Reaktionswärme jedes einzelnen Kontaktofens wird durch eine in geschlossenem Kreislauf geführte Kühlflüssigkeit abgeführt, die außerhalb des Ofens ihre Wärme in einem gemeinsamen Kessel indirekt an Wasser abgibt.
- Bahreheime AG., Oberhausen-Holten. Bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wird der Umlauf des Kühlwassers lediglich durch dessen Erwärmung in den Kühlrohren und die dadurch verursachte Änderung des spezifischen Gewichtes bewirkt, wobei als Sammelbehälter für das Kühlwasser dienende Wasserkästen bzw. Wasserkastensysteme mit einem Dampfkessel in Verbindung stehen.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij, Den Haag, Holland. Bei der katalytischen Kohlenwasserstoffsynthese wird eine Flüssigkeit, die einen erheblichen Gehalt an unter den Reaktionsbedingungen gas- oder dampfförmigen Bestandteilen enthält, in verschiedenen Zonen des Reaktionsraumes durch getrennte Einführungsetellen eingeführt.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ werden dauernd oder zeitweise cyclische Kohlenwasserstoffe zugesetzt, die unter den Reaktionsbedingungen mindestens teilweise verdampfen, z. B. solche vom Siedebereich der Benzine oder Mittelöle.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂, z. B. unter 5 bis 300 at Druck bei 200 bis 420° C, in einem flüssigen Medium wird dieses zunächst in indirektem Wärmeaustausch mit den Reaktionsprodukten an der Katalyskammer entlang geführt und dann im Gleich- oder im Gegenstrom mit den Reaktionsteilnehmern durch die Katalyskammer geleitet.
- Bahreheime AG., Oberhausen-Holten. Durch einen auf über 1000° C erhitzten, mit Kieselsäure- und eisenfreien feuerfesten Steinen (z. B. aus Tonerde oder Berylliumoxyd) ausgelegten Wärmespeicher wird zwecks Gewinnung von olefinischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Kohlenwasserstoffgas (z. B. Äthan, Methan oder Gemisch von Wasserstoff, Methan, Stickstoff und Kohlensäure) geleitet im Wechsel mit inertem Spülgas (z. B. Wasserdampf), dem Heißblasegas und wieder Spülgas.
- American Lurgi Corporation, New York, N.Y. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ unter Druck wird das Restgas nach Abscheidung von Wasser und gebildeten Kohlenwasserstoffen in solcher Menge zurückgeführt, daß der Partialdruck der verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe mit über der Reaktionstemperatur liegender kritischer Temperatur in den heißen, den Katalysator verlassenden Gasen unter 0,2 p (p = Arbeitsdruck in atü), zweckmäßig unter 0,03 p, gehalten wird.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff werden die gebrauchten Gase in mindestens der 20fachen Volumenmenge des Frischgases in den Reaktionsraum zurückgeführt, gegebenenfalls vorher gekühlt oder gewaschen; der Temperaturanstieg im Reaktionsraum überschreitet zweckmäßig nicht 2 bis 5° C.
- Wittenhall AG. und Dipl.-Ing. Hans Schmalfeldt, Kassel. Das Restgas der drucklosen Benzinsynthese wird nach völliger oder teilweiser Auswaschung der Kohlensäure in den Umwälzgaskreislauf zurückgeführt, der zur Wärmebellehrung bei der Erzeugung von Wassergas aus vorwiegend Braunkohle oder Braunkohleerzeugnissen verwendet wird.

1.1.1.

64

#

1.1.

Damm. 82 553 17

Katalysatoren.

Die bei der Kohlenwasserstoffsynthese ursprünglich fast stets verwendeten Katalysatoren auf Kobaltgrundlage können durch stufenweise Fällung hergestellt (It.P. 381276, S. 0) oder als Kombination Kobalt-Uranoxyd auf Trägern verwendet werden (E.P. 516329, S. 0); bei gemeinsamer Fällung von Magnesium und Kobalt werden Lösungen mit Überschuß an Magnesium angewandt (E.P. 518334, S. 0); aus den bei der Aufbereitung von Kobaltkatalysatoren erhaltenen Lösungen wird Calcium in Form von Calciumfluorid gefällt (F.P. 859050, S. 0) und Kobalt mit Salpetersäure herausgelöst (A.P. 2215885, S. 0). Katalysatoren der Eisengruppe allgemein können auf Tonerde gefällt und dann reduziert werden (It.P. 378208, S. 0). Eisenkatalysatoren werden vielfach in gesinterter Form angewandt. Sie können mit einem Zusatz von Alkaliborat versehen werden (It.P. 379250, S. 0) oder einen Zusatz von schwer reduzierbarem Metalloxyd erhalten (A.P. 2211022, S. 0); ferner werden Eisenkatalysatoren auf einem nichtporösen Metall verwendet (It.P. 384545, S. 0). Eisen-Nickel-Katalysatoren werden durch gemeinsame langsame Fällung bei p_H unter 8 erhalten (It.P. 382962, S. 0). — Thorium wird aus gebrauchten Synthesekatalysatoren mit Säure herausgelöst und über Kaliumthoriumsulfat in Thoriumcarbonat übergeführt (E.P. 530036, S. 0). — Als Träger für die Katalysatoren wird Kieselgur empfohlen (BRP-Anm. M-136645, S. 0/ E.P. 529390, S. 0). — Bezüglich der Anwendungsform der Katalysatoren wird vorgeschlagen, kolloidales Metall in einer inerten Flüssigkeit suspendiert zu verwenden (F.P. 855378, S. 0). Eisenkatalysatoren werden mit Kohlenoxyd unter geringerem Druck vorbehandelt (E.P. 518614, S. 0). Um die Katalysatoren vor Oxydation zu schützen, kann man sie bis zum Gebrauch mit einer organischen Flüssigkeit tränken (E.P. 517794, S. 0). Organische Flüssigkeiten werden ferner als Kondensat zur Wiederbelebung von Katalysatoren benutzt (F.P. 857174, S. 0) oder auch in Dampfform über den Katalysator geleitet und darauf kondensiert, um ihn von Paraffin zu befreien (DRP-Anm. B 182389, S. 0).

H-10
H-11
L. C

It.P.	381 276
F.P.	853 311
E.P.	853 315
B.P.	516 329
E.P.	518 334
A.P.	2 219 048
Can.P.	390 235
F.P.	343 303
F.P.	859 050
DRP.	683 691
A.P.	2 215 885
Aus.P.	108 817
B.P.	62 416

Seite

- N. V. Internationals Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Die als Katalysatoren verwendeten Kobaltverbindungen werden durch stufenweise Fällung innerhalb mindestens 3, vorteilhaft über 12 Stunden erhalten; unter erhöhtem Druck werden besonders hohe Ausbeuten an festem Paraffin erhalten.
- André Marie Ghislain Maurice/Luyckx, Louvain, Belgien. Bei der Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 200 und 215° wird als Katalysator ein binärer Uranoxyd-Kobalt-Katalysator (Co:U mindestens 4:1) auf inertem Träger wie Kieselgur verwendet.
- Bahrechemie AG., Oberhausen-Heiten. Für die Kohlenwasserstoffsynthese geeignete Katalysatoren werden durch gleichzeitige oder nacheinander erfolgende Fällung von Magnesium und Kobalt aus Lösungen ihrer Nitrate oder Chloride dargestellt, die mehr Magnesium enthalten, als dem stöchiometrischen Verhältnis von Magnesium und Kobalt im Katalysator entspricht.
- Bahrechemie AG., Oberhausen-Heiten. Aus kobalthaltigen Lösungen, wie sie z. B. bei der Aufbereitung von Katalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese erhalten werden, wird Calcium als Fluorid gefällt, zweckmäßig in Gegenwart von Magnesiumsalzen, wobei vor der Zugabe der Lösung einen kleinen Fluorids auf pH 2—4 angesäuert wird und bei Gegenwart von Eisen und Aluminium vor der Fällung des Calciumfluorids diese Metalle mit Alkalicarbonat bei pH 8—7 gefällt werden.
- Hydrocarbon Synthesis Corporation, Linden, N.J. Aus durch Fällung von Kobaltverbindungen auf Kieselgur erhaltenen Katalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese, auf denen sich Paraffin abgeschieden hat, werden durch Behandlung mit einer 3 bis 5% Salpetersäure enthaltenden Lösung, die katalytisch wirksame Bestandteile des Katalysators, z. B. Kobaltnitrat, enthalten kann, Kobalt herausgelöst.

1/28 H Löwen
L. C

l. l.

H wird

11/3
65

I.P.	378 208	Seite
Aust.P.	110 004	
I.P.	379 250	
A.P.	2 211 022	
I.P.	384 545	
Aust.P.	111 222	
1 F.P.	369 870	
1 E.P.	633 225	
3 Holl.P.	63 611	
4 It.P.	330 642	
6 Schwed.P.	101 952	
5 N.P.	63 361	
I.P.	382 962	
E.P.	530 036	
Aust.P.	110 034	
F.P.	656 933	
Anm. M 136645		
E.P.	529 890	
Aust.P.	111 349	
F.P.	662 106	
E.P.	636 767	
N.P.	63 292	
E.P.	655 878	
A.P.	2 250 421	

- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Zur Paraffin-synthese werden Katalysatoren verwendet, die durch Fällung von Verbindungen der Eisengruppe auf Tonerde und anschließende Reduktion erhalten sind, gegebenenfalls mit aktivierenden Zusätzen von Oxyden von Zink, Thorium, Mangan oder Magnesium in Mengen bis zu 20%.
- L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Gesinterte Metalle der Eisengruppe, insbesondere Eisen, werden zusammen mit Alkaliverbindungen, die in wässriger Lösung neutral oder sauer reagieren und bei Temperaturen bis zu 1000 °C unzerstört bleiben, z. B. Alkalihalogenid, als Katalysatoren verwendet.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Es werden Eisenkatalysatoren, insbesondere Sinterkatalysatoren, mit einem Zusatz von 1 bis 15% Alkaliborat verwendet.
- William E. Currie, New York, N.Y. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ wird ein Katalysator verwendet, der erhalten ist durch Fällung einer schwerlöslichen oder unlöslichen, mit Wasserstoff in der Wärme leicht reduzierbaren Verbindung eines Metalles der Eisengruppe, Zusatz einer beim Erhitzen bis 900° C nicht mit Wasserstoff zum Metall reduzierbaren Oxyd liefernden Verbindung eines anderen Metalles und Erhitzen des Gemisches mit einem reduzierend wirkenden Gas über 500° C.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Es werden Eisenkatalysatoren verwendet, die auf Körner oder Stücke von nichtporösem Metall, z. B. Aluminium, Kupfer oder Silber, angebracht sind.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Holland. Der bei der Kohlenwasserstoffsynthese verwendete Eisenkatalysator wird durch Behandlung von kompaktem Eisen mit oxydierenden Gasen ohne Schmelzen des Eisens oder des entstandenen Eisenoxyds und Reduzieren des Eisenoxyds mit Gasen hergestellt.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Den Haag, Holland. Es werden Eisen-Nickel-Katalysatoren verwendet, die durch Fällung unterhalb 40° C bei pH unter 8 während mindestens einer, zweckmäßig 3 bis 12 oder mehr Stunden, gegebenenfalls stufenweise und unter gleichzeitiger Fällung von Tonerde oder Silberoxyd als Aktivatoren, erhalten sind.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (Den Haag, Holland. Gebrauchte thoriumhaltige Synthesekatalysatoren werden zur Auflösung des Thoriums und gegebenenfalls anderer Bestandteile mit einer Mineralsäure behandelt, aus der Lösung ein große Mengen Thorium enthaltender Schlamm gefällt, dieser in Schwefelsäure gelöst, Thorium als Kaliumthoriumsulfat gefällt und letzteres in unlösliches Thoriumcarbonat übergeführt.
- *siehe Manuskriptblätter*
Gen-issu Kita, Sakyoku, Kyoto, Japan. Ein Katalysator für die Bencinsynthese aus CO und H₂ wird erhalten durch Fällung von Eisen- und Kupferhydroxyden bzw. -carbonaten aus Lösungen von Eisen- und Kupfersalzen mit Alkali auf Kieselgur und Zugabe kleiner Mengen Alkali und Borsäure bzw. Borat zum Niederschlag.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Holland. Die als Träger verwendete Diatomenerde wird mit einer um 120° C siedenden Säure (Salpetersäure, Salzsäure, Kohlensäure) ausgelaugt, gewaschen, getrocknet und durch Calcinieren bei etwa 500 bis 550° C ohne Sintern von organischen Stoffen befreit.
- N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij, Den Haag, Holland. Synthesen mit metallischem Katalysator, insbesondere Kohlenwasserstoffsynthesen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, werden in Gegenwart einer kolloidalen Suspension des katalytisch wirkenden Metalles in einer inerten Flüssigkeit ausgeführt, zweckmäßig einer solchen, die über das Carbonyl der Metalle hergestellt ist; gegebenenfalls kann in der Flüssigkeit noch eine Tensubstanz in feiner Verteilung dispergiert werden.

2

1 28

1
2
3
4
5
6

7

8

E.P. 518 614

Seite

11/13

E.P. 517 794
F.P. 858 789

F.P. 857 174
Aust.P. 110 032
Belg.P. 435 351
E.P. 516 160

D.Anm. B 182 389

Aust.P. 111 168
F.P. 861 745

Städten- und Verwaltungsgesellschaft m.b.H., Mülheim/Ruhr. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Gemischen von CO und H₂ in gleichen Mengen oder mit CO-Überschuß bei Drucken von 2 bis 100 at und Temperaturen unter 320° C werden Eisenkatalysatoren verwendet, die mit CO-haltigen Gasen bei gewöhnlichem Druck oder einem anderen Druck unterhalb des Reaktionsdruckes vorbehandelt wurden.

Synthetic Oils Ltd., Epsom, Surrey, and William Whalley Middlesbrough, New Malden, Surrey. Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ werden nach der Reduktion mit einer OH- und/oder CO-Gruppen enthaltenden organischen Flüssigkeit, z. B. Cyclo- oder Methylcyclohexanol oder -hexanon, getränkt, um ihre Oxydation an der Luft zu verhindern und die hohe Anfangsaktivität herabzusetzen.

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij, Den Haag, Holland. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese werden die Katalysatoren von Zeit zu Zeit durch Überleiten von Dämpfen organischer Flüssigkeiten, in denen die hochmolekularen Abscheidungen löslich sind, unter mindestens teilweiser Kondensation der Dämpfe wiederbelebt.

Brankohle-Benzin AG., Berlin. Für die Kohlenwasserstoffsynthese benutzte Katalysatoren werden von oben mit dem Dampf eines organischen Lösungsmittels bei annähernd Siedetemperatur des Lösungsmittels behandelt und dadurch von Paraffin befreit.

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company), Holland. Die zur Wiederbelebung der Katalysatoren erfolgende Entfernung hochmolekularer Produkte durch Behandlung mit Wasserstoff wird über die erforderliche Zeitdauer hinaus bei höherer Temperatur (350 bis 450° C) fortgesetzt, zweckmäßig bei größerer Geschwindigkeit und/oder nach oxydierender Vorbehandlung.

Weiterverarbeitung und Verwendung der Produkte.

Die Produkte der Kohlenwasserstoffsynthese sind in der Regel nicht ohne weiteres als Motor-treibstoffe oder als Ausgangsstoffe für die Schmierölgewinnung verwendbar. Man unterwirft sie daher meist einer Weiterbehandlung, z. B. einer katalytischen Umwandlung (Spaltung, Druckhydrierung, Dehydrierung) zusammen mit cyclischen Kohlenwasserstoffen (E.P. 519613, S. 110) oder mit paraffinbasischem Erdöl (E.P. 859121, S. 110), einer Zersetzung über kieselsäurehaltigen Katalysatoren (F.P. 854962, S. 110; F.P. 855812, S. 110) u. dgl. Gegebenenfalls wird vor der Spaltung eine Säureraffination (A.P. 2203470, S. 110) vor der Hydrierung eine Entschwefelung vorgeschaltet (Can.P. 290970, S. 110). Synthesemittelöl wird in seinen Dieselloigenschaften durch Nachhydrierung verbessert (E.P. 859686, S. 110). Neben der Hydrierung der höhersiedenden Öle kann eine Polymerisation der niedriger siedenden Produkte erfolgen (F.P. 855049, S. 110). Zur Gewinnung von Schmierölen wird eine Spaltung des Kogasins vorgenommen mit anschließender Kondensation der Spaltprodukte (D.R.P. 157820, S. 110; D.R.P. Anm. R 24081 mit Zusätzen R 95050, R 95051 und R 97688, S. 110-111). Klopfeste Motortreibstoffe werden durch gemeinsames Erhitzen flüssiger Syntheseprodukte mit polymerisierbaren gasförmigen Kohlenwasserstoffen erhalten (Can.P. 387289, S. 110).

H 18 H 11 M

1/1/ L

E.P.	Seite	
E.P. 519 613	110	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Flüssige Kohlenwasserstoffe der Synthese aus CO und H ₂ werden einer katalytischen Behandlung (Druckhydrierung, Spaltung, Dehydrierung) unter Zusatz cyclischer Kohlenwasserstoffe von Mittelöl siedebereich unterworfen, die unter den Reaktionsbedingungen mindestens teilweise dampfförmig sind.
F.P. 859 121 E.P. 832 424	110, 111	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Ein Öl aus paraffinbasischem Erdöl wird gemeinsam mit einem bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Öl der Spaltung zu klopfesten Motortreibstoffen unterworfen.
F.P. 854 962	110	N. V. Internationale Hydrogeneringsmaatschappij (International Hydrogenation Patents Company), Den Haag, Holland. Durch direkte Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff wird ein flüssiges organisches Produkt hergestellt und dieses bei Zersetzungstemperatur in Gegenwart eines kieselsäurehaltigen Katalysators (aktiver Ton, mit Säure behandelte Bleicherde, Kieselsäure, gegebenenfalls mit Zusatz von Oxyden von Nickel, Kobalt, Mangan oder Metallen der 5. oder 6. Gruppe) behandelt, um einen Motortreibstoff zu gewinnen.
F.P. 855 812	110	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Mittelöle aus der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff werden zur Gewinnung nichtklopfender Benzine bei Temperaturen über 350° C unter einem Druck von mindestens 15 at, zweckmäßig über 80 at, über Kieselsäure oder Silikate oder solche enthaltende Katalysatoren geleitet.
A.P. 2 203 470	110	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Über 250 bis 320° siedende Kohlenwasserstoffe, die durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhalten sind, werden mit einem sauer wirkenden Raffinationsmittel behandelt und dann gespalten.
Can.P. 290 970	110	Henry Dreyfus, London, England. Kohlenztrakte werden mit Alkalilösung, z. B. Natronlauge, unterhalb 100° C gewaschen, um Schwefel zu entfernen, und dann der katalytischen Druckhydrierung unterworfen.
F.P. 859 686 Aus.P. 111 374 E.P. 819 723	110	Synthetic Oils Ltd. und William Whalley Middleton, Epsom, Surrey, England. Aus dem durch katalytische Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff (1:1-1,5) erhaltenen Produkt wird eine vorwiegend zwischen 160 und 320° C siedende, als Dieselloil geeignete Fraktion abgetrennt und mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas behandelt, gegebenenfalls dann mit der höhersiedenden Fraktion gemischt.

ler

lc

LC

EX 14 41

20 21

1 M

66

F.P. 885 049
Holl.P. 63 832
It.P. 350 642

Seite

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, Seine. Zur Gewinnung hochklopffester Motortreibstoffe wird aus den bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ oberhalb 10 at in Gegenwart oxydischer Katalysatoren erhaltenen Produkten eine wässrige Schicht rektifiziert, um Methanol und andere sauerstoffhaltige Verbindungen zu gewinnen, die obere Schicht durch Destillation in, unter und über 110 bis 115° C siedende Fraktionen zerlegt, die niedrigsiedende entwässert, Isocolefine und Olefine polymerisiert, die Polymerisate hydriert, die höhersiedende Fraktion einer Hydrierung (> 10 at, 300 bis 500° Katalysator: Oxyde der 6. bis 8. Gruppe, Sulfide der 6. Gruppe, gegebenenfalls + Oxyde der 6. Gruppe) unterworfen, um die Sauerstoffverbindungen zu reduzieren.

1/28
LC

DKFD. 157 820
D.Anm. E 94 051

Bahrechemie-AG., Oberhausen-Helten. Die über 160° C siedenden Fraktionen von Produkten der Kohlenoxydhydrierung werden ganz oder teilweise bei Temperaturen von etwa 450 bis 550° C und etwa 8 bis 15 at gespalten und die erhaltenen, an ungesättigten Verbindungen reichen Kohlenwasserstoffgemische ganz oder teilweise (a. B. die bis 200° C siedenden Anteile) mit Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, zu Schmierölen kondensiert.

1.1.1.

D.Anm. E 94 061

Bahrechemie-AG., Oberhausen-Helten. Durch katalytische Synthese aus CO und H₂ erhaltene, über 160° C siedende Kohlenwasserstoffe werden durch Spaltung und Polymerisation und Kondensation der Spaltprodukte mit Kondensationsmitteln wie Aluminiumchlorid in hochmolekulare Kohlenwasserstoffe übergeführt.

LC 1624.

D.Anm. E 95 050

Bahrechemie-AG., Oberhausen-Helten. Bei dem Verfahren nach E 94 061 ~~FF 6/120-1/03~~ wird das ausgebrauchte Kondensationsmittel als Verteilungsmittel für geringe Mengen frischen Kondensationsmittels verwendet.

1-28

D.Anm. E 95 051

Bahrechemie-AG., Oberhausen-Helten. Bei dem Verfahren nach E 94 061 ~~FF 6/120-1/03~~ oder R 95 050 ~~FF 6/120-1/03~~ wird die Kondensation bei steigender Temperatur durchgeführt.

1-1-28

D.Anm. E 97 688

Bahrechemie-AG., Oberhausen-Helten. Bei dem Verfahren nach E 94 061 ~~FF 6/120-1/03~~ werden Spaltprodukte aus den oberhalb 160° C siedenden Synthesölen kondensiert, die bestimmte Dichten der Fraktionen von je 10° Siedebereich aufweisen.

1-28 LC
Can.P. 390233

Can.P. 11,387 280

Process Management Company, Inc., New York, N.Y., U.S.A. Durch Synthese aus CO und H₂ erhaltene flüssige Kohlenwasserstoffe werden mit polymerisierbaren gasförmigen Kohlenwasserstoffen gemischt und das Gemisch zwecks Umwandlung in einen klopffesten Motortreibstoff auf erhöhter Temperatur gehalten.

71 **Extraktion von Kohle und dergleichen.**

Arbeitsweisen.

Die Kohleextraktion wird im allgemeinen mit wasserstoffreichen Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei kann die Hydrierungsstufe des Lösungsmittels durch Gegenwart von Druckwasserstoff erhalten bleiben (DRPO. 159 000, S. 100). Das als Lösungsmittel gemeinsam mit Phenolen verwendete Tetrahydronaphthalin geht bei der Extraktion teilweise in Naphthalin über und wird durch dessen Hydrierung wiedergewonnen und zurückgeführt (DRF. 696 232, S. 100). Über 80% eines wasserstoffreichen Mittelöls lassen sich auch durch wasserstoffärmeres Mittelöl ersetzen (E.P. 522 096, S. 100). Ferner werden Teeröle, Syntilsöle und Hydrierungöle zur Extraktion von Kohle herangezogen (It.P. 381 375, S. 100).

	Seite	
DRPO. 159 000	100	Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr. Die Extraktion von Kohlen u. dgl. mit hydrierten Ölen wird zwecks Aufrechterhaltung der Hydrierungsstufe des Lösungsmittels in Gegenwart von komprimiertem Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen durchgeführt, ohne daß eine Umwandlung der Kohle selbst oder der Extrakte in flüssige Öle, leichtflüchtige Benzine usw. eintritt; gegebenenfalls Mitverwendung von Katalysatoren.
DRP. 696 232	100	Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr. Bei der Druckextraktion von Kohlen mit Tetrahydronaphthalin (I) und Phenolen wird das durch Dehydrierung von I während der Extraktion entstandene Naphthalin aus dem aus den Extraktlösungen abgetriebenen Lösungsmitteldestillat durch Abkühlen auf Raumtemperatur, 0° C oder darunter abgeschieden, ohne weitere Vorbehandlung wieder zu I hydriert und I erneut in den Extraktionskreislauf gegeben.
E.P. 522 096 Aut.P. 109 202	100	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Lösungsmittel bei der Druckextraktion von Kohlen mit oder ohne Wasserstoff, wasserstoffliefernde Kohlenwasserstoffe oder Katalysatoren wird ein Mittelöl mit höchstens 10 g H auf 100 g C zusammen mit weniger als 20% eines Mittelöls mit mindestens 14 g H auf 100 g C verwendet.
It.P. 381 375 Belg.P. 437 601	100	Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr. Als Lösungsmittel werden Hoch- oder Tieftemperaturöle von Stein- oder Braunkohle, Öle aus der Kohlenwasserstoffsynthese, Kohlehydrierungsprodukte u. dgl., zweckmäßig die bei anschließender Hydrierung der Extrakte erhaltenen Öle verwendet.

1. 1. 1.
1. 1.
1 he
1. 1. 1.
1. 1.

Weiterverarbeitung und Verwendung von Kohleextrakten.

Unmittelbare Verwendung können aus Kohle gewonnene Extrakte in Kohlenstaubmotoren finden; sie werden für diesen Zweck durch Behandlung mit Stickoxyden oder Salpetersäure verbessert (DRP. 695 692, S. 0). Eine Verbesserung der Eigenschaften der Extrakte wird auch durch Behandlung mit Sauerstoff erzielt (DRP. 693 646, S. 0). Ferner kommen die Extrakte als Zusätze zu Straßenteeren in Betracht (DRP. 693 269, S. 0). Aus den Extrakten können cyclische Verbindungen mit mehreren Ringsystemen gewonnen werden; man verwendet hierzu u. a. aus den Extrakten erhaltene Spaltprodukte (DRP. 699 307, S. 0) oder die durch Entasphaltieren des Extrakts (vgl. DRP. 699 552, S. 0; A.P. 2223 184, S. 0) erhaltenen Schweröle (DRP. 700 433, S. 0). Verschiedene Vorschläge befassen sich mit der Druckhydrierung der Extrakte. Braunkohlenextrakte lassen sich durch Hydrierung auf Schmieröle verarbeiten (DRP. 695 263, S. 0). Bei der Durchführung der Hydrierung werden Produkte zurückgeführt (DRP. 696 501, S. 0). aus den Gasen werden Olefine gewonnen (A.P. 2210 117, S. 0). Der Hydrierung oder Zersetzung kann eine Waschung mit Alkalilösung vorausgehen (A.P. 2202 901, S. 0; A.P. 2221 866, S. 0). Bei spaltender Hydrierung wird ein Teil der Produkte zur Extraktion zurückgeführt (It.P. 380 677, S. 0). Als Katalysatoren werden Halogenide für sich oder zusammen mit Oxyden verwendet (DRP. 687 898, S. 0; DRP. 691 529, S. 0). Vor einer mechanischen Zerlegung durch Filtrieren oder Zentrifugieren kann man kurze Zeit auf höhere Temperatur erhitzen (DRP. 700 372, S. 0) oder Abschlamm der Extrakthydrierung zugeben (DRP.-Anm. G 96 852, S. 0).

	Seite	
DRP. 695 692	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Druckextrakte von Steinkohle werden durch Behandlung mit Stickoxyden oder Salpetersäure veredelt.
A.P. 2 208 514	■	
DRP. 693 646	■	Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr. Durch Druckextraktion in Abwesenheit von Wasserstoff unmittelbar unterhalb der Zersetzungstemperatur des Extraktionsgutes bzw. oberhalb der Zersetzungstemperatur der Restkohle erhaltene Extrakte aus Steinkohle werden bei 100 bis 200° C und 25 bis 200 at. oder mit zunehmendem Schmelzpunkt des Extraktes von 80 bis 250° C ansteigenden Temperaturen unter gewöhnlichem Druck mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen behandelt.
DRP. 693 269	■	Verkaufsvereinigung für Teerzeugnisse G.m.b.H., Essen. Teer für Straßenaufbauzwecke usw. mit Zusatz eines aus Steinkohle durch Extraktion gewonnenen Stoffes.
DRP. 699 307	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Hochsiedende Spaltprodukte aus Kohleextrakten werden als Ausgangsstoffe für die Gewinnung von drei- oder mehrkernigen cyclischen Verbindungen verwendet.
A.P. 2 221 410	■	
Belg.P. 426 549		
E.P. 493 447		
F.P. 834 062		
DRP. 699 552	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus Kohle oder Torf durch Druckextraktion oder milde Druckhydrierung gewonnene Produkte werden nach Abtrennung der festen, nicht schmelzbaren Anteile mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen (C ₂ -C ₃) entasphaltiert, aus dem extrahierten Öl Lösungsmittel und Schweröl abgetrennt und das Mittelöl mit dem Asphalt zur Anreibung zurückgeführt.
It.P. 375 417	46 13	
A.P. 2 223 184	■	William E. Currie, New York, N.Y. Feste bituminöse Stoffe werden mit einem Lösungsmittel bei über 370° C extrahiert, um asphaltische und paraffinische Anteile herauszulösen, die Lösung abgetrennt, von einem Teil (z. B. 80 bis 93%) des Lösungsmittels durch Destillation befreit, gegebenenfalls mit einem zweiten, vorzugsweise Paraffin lösenden Lösungsmittel versetzt, gekühlt (z. B. auf 180° C), Asphalt abgeschieden und abgetrennt.
DRP. 700 433	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Asphaltarme oder -freie Schweröle, die nach DRP. 699 552 aus Kohle u. dgl. durch Druckextraktion oder milde Druckhydrierung und extrahierende Behandlung der Produkte mit aliphatischen C ₂ -C ₃ -Kohlenwasserstoffen erhalten sind, werden als Ausgangsstoffe für die Gewinnung von drei- und mehrkernigen cyclischen Verbindungen verwendet.
DRP. 695 263	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Braunkohle wird zuerst einer milden Druckextraktion unterworfen, dann werden unter schärferen Bedingungen hochsiedende, asphalthaltige Stoffe extrahiert und aus diesen durch Druckhydrierung ohne wesentliche Zersetzung Schmieröle gewonnen.

DRP. 686 501
F.P. 2 215 859
Dff. O. 169 192

A.P. 2 210 117

A.P. 2 202 901
Can. P. 390290

A.P. 2 221 866

A.P. 2 215 190

It.P. 380 677

DRP. 687 898

DRP. 691 529

DRP. 700 372

D.Anm. G 96 852

Beite



L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Druckhydrierung von Kohleextrakt werden nicht dampfförmige Bestandteile des Hydrierungsproduktes ganz oder teilweise dem frischen Extrakt vor der dem Aufheizen vor ausgehenden Kompression zugemischt.



Henry Dreyfus, London, England. Ein unter Druck (über 10 at) bei 200 bis 400° erhaltener Kohleextrakt wird unter mindestens 20 at in Gegenwart eines Hydrierkatalysators hydriert, das Hydrierprodukt verdampft und bei Unterdruck auf über 400° erhitzt, aus den rasch gekühlten Gasen werden Olefine gewonnen.



Henry Dreyfus, London, England. Kohleextrakt wird zunächst mit Alkalilösung, bei einer Temperatur unterhalb deren Siedepunkt bei dem betreffenden Druck von einem Teil seines Schwefelgehaltes befreit, gegebenenfalls noch mit Metall oder Metallverbindungen (z. B. Eisenoxyd) erhitzt, dann der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Nickel in einer Menge, die das Äquivalent des noch vorhandenen Schwefels übersteigt, unterworfen.



Henry Dreyfus, London, England. Mit Lösungsmitteln wie hydrierten Naphthalinen gewonnener Extrakt aus Kohle wird mit Alkalilösung, z. B. Natronlauge, gewaschen und in flüssiger Phase in Gegenwart eines Schwermetalloxydes wie Zink-, Eisen- oder Aluminiumoxyd über 180° erhitzt.



Standard-L. G. Company, Linden, N.J. Kohleextrakt wird mit einem höher als das Lösungsmittel siedenden Verdünnungsmittel versetzt, das Lösungsmittel abdestilliert und das Gemisch von Extrakt und Verdünnungsmittel hydriert, z. B. bei 300 bis 500° unter einem Druck oberhalb 200 at.



Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr. Mit Teer- oder Mineralölen, Hydrierdestillaten u. dgl. gewonnene Extrakte werden zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffölen und klopfesten Benzinen der spaltenden Druckhydrierung unterworfen; nur ein Teil, z. B. 60 bis 80%, des Extraktionsmittels, wird in den Kreislauf zurückgeführt, der andere Teil wird den Reaktionsprodukten der Extrakthydrierung und der Gasphasahydrierung entnommen.



Dr.-Ing. e. h. Alfred Pott und Dr. Hans Brocke, Essen, Ruhr. Die spaltende Hydrierung von Extrakten aus Kohle u. dgl. wird mit Katalysatoren durchgeführt, die ganz oder teilweise aus Schwermetall- oder Magnesiumhalogeniden (außer Chloriden) bestehen.



Dr.-Ing. e. h. Alfred Pott und Dr. Hans Brocke, Essen, Ruhr. Die spaltende Hydrierung von Kohleextrakten wird mit Katalysatoren durchgeführt, die neben Halogenverbindungen von Schwermetallen oder von Magnesium noch Metalloxyde bzw. Säureanhydride der Metalle der 6. bis 8. Gruppe enthalten.



L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Druckextraktion von Kohle erhaltene Extraktlösungen werden filtriert oder zentrifugiert, nachdem sie bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck einige Zeit, z. B. 10 bis 40 Minuten, einer höheren als der zum Filtrieren bzw. Zentrifugieren notwendigen Temperatur (z. B. einer solchen von 150 bis 300° C) ausgesetzt wurden, gegebenenfalls unter teilweiser Destillation und Zugabe des Destillats oder eines anderen nicht flockenden Öles vor dem Filtrieren bzw. Zentrifugieren.



Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen, Ruhr. Bei der Kohleextraktion mit anschließender Filtration und Druckhydrierung des Extraktes wird ein Teil der im Heißabscheider nach der Hydrierung anfallenden Entschlammung stetig abgezogen und dem Extrakt vor der Filtration zugesetzt, gegebenenfalls zusammen mit bei der Hydrierung mit zu verarbeitenden Kohledestillationsprodukten.

LC
LC
LC

LC

LC

74

Asphalt, Pech, Bitumen.

Gewinnung und Verarbeitung.

Verfahren, bei denen Asphalt gewonnen wird, sind schon an früherer Stelle (S. 100) behandelt worden, soweit bei ihnen die Befreiung der Kohlenwasserstofföle von Asphalten das wesentliche Verfahrensziel darstellt. Hier sind noch die Verfahren zu besprechen, bei denen es sich um die Gewinnung der Asphalte als solcher handelt. Durch Behandlung von Rohölrückständen mit Propan und dann mit Schwefelsäure lassen sich helle Asphalte darstellen (A.P. 2195536, S. 100). Paraffinfreier Asphalt wird durch Entasphaltierung von paraffinhaltigen Ölen bei einer die Zersetzungstemperatur des Paraffins übersteigenden Temperatur erhalten (A.P. 2224372, S. 100). Bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur während der Entasphaltierung nimmt der Härtegrad des gewonnenen Asphalts ab (DRP. 686450, S. 100). Mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen können auch Naphthen- und Fettsäuren vom Asphalt abgetrennt werden (A.P. 2220013, S. 100). Ferner dienen aliphatische Kohlenwasserstoffe zur Erneuerung von Brauereialtpech (Belg.P. 435995, S. 100). Ein anderes Raffinationsmittel sind Schwefelsäurehalogenide (DRP. 689297, S. 100). Die mit selektivem Lösungsmittel getrennten Bestandteile des Asphalts, Asphaltene und Öl, können zu einer Dispersion gewünschter Viscosität wiedervereinigt werden (A.P. 2200484, S. 100). Aus einer wässrigen Emulsion lassen sich Naphthenate durch Behandlung mit Metallsalzen abtrennen (A.P. 2189379, S. 100). Destillationsrückstände werden durch polymerisierende Behandlung in Hartpech übergeführt und dann entweder durch Zusatz von Verdünnungsmittel auf Weichpech verarbeitet (DRP.-Anm. V 35353, S. 100) oder auf höhere Temperatur erhitzt (Russ.P. 57560, S. 100). Bei anderen Verfahren wird Asphalt durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß gespalten (F.P. 858379, S. 100), Bitumengemische durch Erhitzen mit Metalloxyd in ihrer Haftfestigkeit verbessert (E.P. 519119, S. 100), Säureteere mit überhitztem Dampf behandelt (DRP. 693150, S. 100), in ähnlicher Weise Pech wie Brauereialtpech mit inerten Gasen bzw. Rauchgasen destilliert (DRP.-Anm. G 94107, S. 100; DRPÖ. 158736, S. 100). Beim Ausschmelzen von Pech wendet man indirekte Beheizung mit Feuergasen oder Wasserdampf an (Holl.P. 47914, S. 100; DRP. 694967, S. 100). Das geschmolzene Pech wird in dünnem Strahl in Kühlwasser eingeführt und durch Abkühlung an der Luft granuliert (DRP. 688505, S. 100). Während Stoffpatente für Asphaltgemische später zu behandeln sind (vgl. Teil 4, S. 100), seien hier folgende Mischungsverfahren erwähnt: Mischung von Asphalten aus Ölen mit verschiedenem Viscositätsindex (A.P. 2215074, S. 100), von Asphaltbitumen und hochviscossem Öl (A.P. 2223776, S. 100), von nichtgeblasenem Asphalt mit Schmieröl (A.P. 2201396, S. 100) und von Asphalten mit konzentrierter Metallochloridlösung (E.P. 520525, S. 100).

	Seite	
A.P. 2 195 536	100	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Ein Rückstand von asphaltischem Rohöl wird mit flüssigem Propan gemischt, auf 80 bis 150° F (27 bis 66° C) erwärmt, von einer dabei entstandenen Fällung getrennt, nach Zusatz von Schwefelsäure und deren Wiederabtrennung auf 130° F (54° C) erwärmt und der dabei erhaltene hellgefärbte Asphalt abgetrennt.
A.P. 2 224 372 E.P. 628 653 F.P. 854 834	100	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Asphalt- und paraffinhaltiges Öl wird mit einer zur Asphaltfällung ausreichenden Menge an C ₂ -C ₄ -Kohlenwasserstoffen versetzt und auf eine Temperatur unter der kritischen Temperatur des Verdünnungsmittels, bei der aber die Paraffinmolekülaggregate schon zerrissen werden, erhitzt, z. B. auf 160° F (70° C), und in weniger als 1 Stunde auf Entasphaltierungstemperatur gekühlt, wobei von schädlichem Paraffin freier Asphalt erhalten wird.
DRP. 686 450	100	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus Ölen werden mittels asphaltfallender Flüssigkeiten, insbesondere verflüssigter Kohlenwasserstoffe, Asphalte von verschiedenem Härtegrad durch stufenweise Erhöhung der Temperatur gefällt, wobei in jeder Stufe gleiche oder verschiedene Fällungsmittel angewandt werden.

- A.P. 2 220 018 ■ **San Oil Company, Philadelphia, Pa.** Asphaltische Rückstände der Erdöldestillation mit Alkalizusatz werden angesäuert und die Naphthen- und Fettsäuren mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen herausgelöst und vom Asphalt abgetrennt.
- Belg.P. 436 995 ■
 Holl.P. 51 509 ■
 DRP. 689 297 ■ **Conrad Friedrich Müller, Magdeburg.** Aus altem Brauerpech werden die wertvollen Bestandteile mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen herausgelöst.
- A.P. 2 200 484 ■ **Sager & Woerner Zweigniederlassung Berlin, Berlin.** An der Luft schwer ver-sprödnende Teere, Erdölpeche oder deren Gemische mit Asphalt oder Asphalt-rohöl werden erhalten, indem man die Ausgangsstoffe, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, mit geringen Mengen von Schwefelsäurehalogeniden, z. B. bis zu 6% Sulfuryl- oder Pyrosulfurylchlorid, behandelt.
- A.P. 2 189 379 ■ **Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal.** Asphalt wird mit einem selektiven Lösungsmittel in Asphaltene und Öl zerlegt, die, nach Befreiung vom Lösungsmittel, zu einer weniger viscosen, bei normaler Temperatur flüssigen, nicht kolloidalen Dispersion wiedervereinigt werden.
- D.Anm. V 35 353 ■ **Shell Development Company, San Francisco, Cal.** Ein als Rückstand der Destillation von Mineralöl mit Ätznatron im Überschuss erhaltener, Natrium-naphthenate enthaltender Asphalt wird mit Wasser emulgiert und die Emulsion mit einem Salz einer anorganischen Säure und eines unlösliche Naphthenate bildenden Metalles, z. B. mit Calciumchlorid, in zwei Schichten zerlegt, die getrennt werden.
- Belg.P. 436 408 ■
 D.Anm. V 35 352 ■
 F.P. 872 520 ■
 Russ.P. 57 560 ■ **Vedag Vereinigte Dachpappen-Fabriken AG., Berlin.** Steinkohlenteere oder Peche oder Destillationsrückstände/ davon werden durch polymerisierende oder kondensierende Behandlung zunächst in ein Hartpech (Erweichungs-punkt über 100° C) übergeführt und dieses dann durch Zusatz von hoch-siedendem Steinkohlenteeröl in Weichpech von gewünschtem Erweichungs-punkt umgewandelt.
- F.P. 858 379 ■
 E.F. 519 119 ■
 Dän.P. 59 379 ■
 Holl.P. 52 265 ■ **Vedag Vereinigte Dachpappen-Fabriken AG., Berlin.** Weichbitumen wird aus Steinkohlenteer erhalten durch polymerisierende Behandlung und Zusatz eines Verdünnungsmittels bis zum gewünschten Erweichungspunkt.
- DRP. 693 150 ■ **G. D. Kreitzer und E. E. Tilman, U.S.S.R.** Aus Erdölrückständen wird Asphalt gewonnen durch Polymerisation nach Zugabe einer Zinkchloridlösung in organischem Lösungsmittel (z. B. Pyridin), Abdestillieren des Lösungs-mittels und Erhitzen auf 200 bis 400° C bei gewöhnlichem oder verminder-tem Druck.
- D.Anm. G 94 107 ■ **Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A.** Die Haftfestigkeit von Bitumengemischen wird dadurch erhöht, daß man sie für sich oder zusammen mit einem Lösungsmittel oder dieses allein mit einem Metalloxyd, z. B. Bleiglätte, erhitzt, wodurch die sauren Verbindungen in Metallseifen umgewandelt werden.
- DRP. 158 736 ■ **Dipl.-Ing. Hanns Kunze, Dresden, Dr. Erich Asser, Hamburg-Wandsbek und Georg Wenzel, Hamburg.** Unverdünnter Säureteer wird auf etwa 160 bis 180°/erhitzt, Luft auf 10 bis 25 atü aufgepreßt, nach etwa 2 Stunden durch Anwendung eines Kühlmittels auf 70° abgekühlt, entspannt und der erhaltene Asphalt nach Abtrennung der Schwefelsäure bei 150 bis 200° mit überhitztem Dampf behandelt.
- Holl.P. 47 914 ■ **Dr.-Ing. A. van der Werth, Berlin.** Brauereialtpech wird einer Destillation mit inerten Gasen, vorzugsweise überhitztem oder sattem Wasserdampf, ge-gebenenfalls im Vakuum unterworfen und das Destillat mit den üblichen Zusätzen verschmolzen.
- DRP. 694 967 ■ **Paul Hilgensteck, Beckum.** Steinkohlenteer u. a. Teere werden auf Hartpech mit einem heißen Gasgemisch destilliert, das aus Rauchgasen durch Ver-brennung ohne Luft- oder Kohlenoxydüberschuß in im Sinne der flammen-losen Oberflächenverbrennung betriebenen Verbrennungsräumen als prak-tisch nur aus Kohlensäure und Stickstoff bestehendes Gas erhalten ist.
- A. Bacalu, Bukarest, Rumänien.** Aus Ölsanden werden feste Kohlenwasserstoffe durch indirektes/ Erhitzen mit aufwärts strömenden Feuegasen aus-geschmolzen, wobei durch Wechsel von senkrechten und schrägen Wegen eine Trennung der geschmolzenen Kohlenwasserstoffe vom Sand bewirkt wird.
- Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke G.m.b.H., Völklingen, Saar.** Vorrichtung zur Verflüssigung von Pech durch mittelbare Dampfheizung, bestehend aus einem Vorschmelzraum (A) mit siebartig durchbrochenem und mit Heizschlangen rostartig belegtem Boden und mit A durch ununterbrochene Dampfleitung verbundener Nachschmelzkammer mit einer Reihe von Heiz-rohren und tropfenförmig gegeneinander versetzten, abwärts geneigten Platten.

oxid

109

1.1.1.

Text
s. Karte

LC
LC
TC

1.1.1.

- 74
- | | | Seite | |
|------|-----------|-------|---|
| D.P. | 668 505 | ■ | Bütgerswerke-AG., Berlin. Geschmolzenes Pech u. dgl. wird in festen, kleinstückigen Zustand übergeführt, indem man es in dünnem Strahl in eine von kaltem Wasser durchflossene Rinne einfließen läßt, noch heiß in strahlenartigem, nicht granuliertem Zustand vom Kühlwasser trennt und die Granulation des Peches durch Abkühlung an der Luft vor sich gehen läßt. (1/1) |
| A.P. | 2 215 074 | ■ | Soceny-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Öl von niedrigem Viscositätsindex in einem Bitumenprodukt wird in Asphalt von hoher Temperatursusceptibilität umgewandelt, mit einem Öl von höherem Viscositätsindex versetzt, und das Gemisch in einen Asphalt mit niedrigerer Temperatursusceptibilität und einer Duktilität von über 40 cm bei 77° F (25° C) übergeführt. |
| A.P. | 2 223 776 | ■ | Shell Development Company, San Francisco, Cal. Asphalt von hoher Viscosität bei erhöhter Temperatur und guter Duktilität bei niedriger Temperatur wird erhalten durch Mischung von asphaltischem bituminösem Material mit einem Kohlenwasserstofföl mit einer Viscosität von mindestens 600 Sekunden Saybolt-Furoi bei 275° F (135° C) und einer Viscositätskonstanten über 0,870, das mindestens zu etwa 95% in Schwerbenzin von 86° B ₆ löslich ist. 2. 25. 1 |
| A.P. | 2 201 396 | ■ | Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Ein Asphaltgemisch, das die Eigenschaften von geblasenem Asphalt aufweist, wird ohne Blasen erhalten durch Mischen von nichtgeblasenem Asphalt mit Schmieröl, insbesondere solchem mit Viscositätsindex über 70, und gegebenenfalls einem Lösungsvermittler, z. B. SO ₂ -Extrakt aus paraffinischem Schmieröl. |
| E.P. | 620 525 | ■ | Dr. Richard Lichtenstern, Wien. Bei der Behandlung von Asphalten, Teeren u. dgl. mit Metallochloriden, z. B. Zinkchlorid, wird zunächst durch Erhitzen von bituminösem Material mit einer konzentrierten (mindestens 40proz.) Metallchloridlösung eine Grundmasse hergestellt, die dann der Hauptmasse zugesetzt wird. |

751-755

Paraffin, Montanwachs (Ceresin, Ozokerit).

~~Gewinnung, Raffination, Verarbeitung und Umwandlung~~

F1 18

Einige Verfahren zur Paraffingewinnung sind schon bei der Kohlenwasserstoffsynthese (S. 110) erwähnt, vgl. dort die Patente: E.P. 517002, S. 110; DRP. 159016, S. 110; A.P. 2225487, S. 110; A.P. 2206500, S. 110. Andere Verfahren, nach denen erhebliche Mengen Paraffin gewonnen werden, sind an späterer Stelle (S. 110) bei der Entparaffinierung von Schmierölen angeführt.

H 28

Dem üblichen Schwitzverfahren kann eine Behandlung des Warmgatschs mit niedrigsiedenden Phenolen vorgeschaltet und eine Behandlung mit Entfärbungsmitteln nachgeschaltet werden (DRP. 689063, S. 110). Auch aus Ölsanden wird Paraffin u. dgl. durch Auschwitzen erhalten (Holl.P. 47914, S. 110). Aus Torf wird Paraffin mit Lösungsmitteln extrahiert, z. B. mit Benzin-Alkoholgemisch (E.P. 525696, S. 110); das Lösungsmittel wird vor der Wiederverwendung durch hygroskopische Salze entwässert (E.P. 525501, S. 110). — Bei der Raffination von Paraffin mit selektiven Lösungsmitteln wird das von Wasser befreite Lösungsmittel zurückgeführt (A.P. 2200220, S. 110). Durch Behandlung bei steigenden Temperaturen werden Paraffinfraktionen mit zunehmend höherem Schmelzpunkt erhalten (A.P. 2194185, S. 110). Trockener, harter Ozokerit und andere Mineralwachs können aus Rohprodukten durch Auskristallisieren aus Lösungen dargestellt werden (F.P. 854347, S. 110; F.P. 855753, S. 110). Torfwachs wird durch Behandlung in geschmolzenem Zustand mit Schwefeloxychloriden oder dgl. in Kohlenwasserstoff vollständig löslich (E.P. 524765, S. 110). Dem Bleichen von Montanwachs mit Chromsäure in Gegenwart einer wasserlöslichen Säure soll eine Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd vorgeschaltet werden (A.P. 2221140, S. 110). Geschmacksfrei läßt sich Paraffin darstellen durch Erhitzen, Filtrieren durch Kohle und Blasen mit Wasserdampf (A.P. 2221341, S. 110). Wenn man das geschmolzene Paraffin unter Rühren langsam erstarren läßt, kann man es in plastischer Konsistenz erhalten (A.P. 2216188, S. 110). Durch kurzes Erhitzen auf 400–420° C soll Weichparaffin in Hartparaffin übergeführt werden (It.P. 382842, S. 110).

74

Extraktionsverfahren

DRP.	689 063	Seite	■	Deutsche Erdöl-A.G., Berlin. Ein aus Braunkohlenteer, Schiefersteer, Torfteer u. dgl. gewonnener Warmgatsch wird mit niedrigsiedenden Phenolen (Phenol, Kresol oder Gemischen dieser), gegebenenfalls mit Wasser oder Benzol verdünnt, behandelt, gegebenenfalls in mehreren Stufen, dann geschwitzt und mit Entfärbungsmitteln nachbehandelt; vor dem Schwitzen kann unter leichten Spaltbedingungen destilliert werden.
------	---------	-------	---	---

Holl.P.	47 914	■	Adolf Beaulé, Baskarest. Feste Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, Ozokerit, Asphalt u. dgl. werden aus dekantiertem Ölsand mit höchstens 20% Rohöl oder dergleichen gewonnen, indem man diesen, gegebenenfalls in Stufen mit steigender Temperatur, so hoch und so lange erhitzt, daß die zu gewinnenden Kohlenwasserstoffe auf dem Sand eine Flüssigkeitsschicht bilden, die abgezogen wird.
---------	--------	---	--

Luft, Ammoniak

E.P.	525 696	■	Dr. Joseph Reilly, Dr. Denis Finbar Kelly und John Duffy, Cork, Eire. Aus Torf wird das extrahiert mit einem Gemisch zweier Lösungsmittel, das annähernd konstanten Siedepunkt (bis auf Beginn und Ende des Siedebereichs) aufweist und kein azeotropes Gemisch ist, und zwar von Erdölbenzin und einem Alkohol oder substituierten Alkohol.
------	---------	---	---

Paraffin

E.P.	525 501	■	Dr. Joseph Reilly, Dr. Denis Finbar Kelly und John Duffy, Cork, Eire. Torf wird zur Extraktion von Paraffin mit einem Extraktionsmittel behandelt, das vom Extrakt abdestilliert, in Dampfform oder als Kondensat durch Behandlung mit hygroskopischem Stoff (z. B. CaCl ₂ , CoCl ₂ , FeCl ₂ , NiCl ₂ oder organische Salze), entwässert und dann wieder zur Extraktion verwendet wird.
------	---------	---	---

Raffination

A.P.	2 220 200	■	The Sharples Corporation, Felsware. Paraffin wird durch Behandlung mit einem selektiven Lösungsmittel von anhaftendem Öl befreit und mit anhaftendem Lösungsmittel und Wasser von der Öllösung abgetrennt, das Gemisch von Lösungsmittel und Wasser vom Paraffin abgetrennt, durch Vakuumverdampfung unter Abkühlung des Lösungsmittels vom Wasser befreit und das Lösungsmittel zurückgeführt.
------	-----------	---	---

- | | | Seite | |
|-----|-------|-----------|---|
| 754 | A.P. | 2 104 185 | ■ Sun Oil Company, Philadelphia, Pa. Rohparaffin wird mit einem selektiven Lösungsmittel (spezifisches Gewicht bis zu 0,6 bei 0° F = -17° C), z. B. Propan, zu einem Krystallbrei angerieben, der von oben her durch eine Reihe von Setzkästen mit ansteigender Temperatur geführt wird; in diese wird von unten Lösungsmittel gekühlt eingeführt, das mit ansteigender Temperatur Paraffinfraktionen mit immer höherem Schmelzpunkt löst, diese Lösungen werden am oberen Ende der Setzkästen abgezogen und vom Lösungsmittel befreit. |
| | F.P. | 854 347 | ■ Jean Listemann, Frankreich, Seine. Rohe Ozokerite oder solche enthaltende Stoffe werden nach Entzeerung oder Raffination in der 3- bis 20fachen Menge eines Lösungsmittels (z. B. Trichloräthylbenzol oder Leichtbenzin) gelöst, beim Stehenlassen kristallisiert trockener harter Ozokerit mit hohem Schmelzpunkt aus. |
| | F.P. | 855 763 | ■ Jean Listemann, Frankreich, Seine. Trockene harte Mineralwachs werden aus anderen Ausgangsstoffen als natürlichem Ozokerit (synthetischen Produkten, Rohölrückständen, „Röhrenwachs“) durch Lösung in der 3- bis 50fachen Menge Lösungsmittel und AnkrySTALLISIEREN bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur erhalten. (Vgl. F.F. 854 347.) |
| | E.P. | 524 765 | ■ Dr. Joseph Reilly, Dr. Denis Finhark Kelly und Eugene Boyle, Cork, Eire. In geschmolzenes Torfwachs werden Schwefeloxychloride oder chlorhaltige saure Derivate solcher zweckmäßig bei einer Temperatur 5 bis 10° oberhalb des Schmelzpunktes des Torfwachses eingeführt und die entstandenen Gase entfernt, zuletzt durch Abtreiben bei höherer Temperatur, wodurch das Wachs vollständig in Kohlenwasserstoffen löslich wird. |
| | A.P. | 2 221 140 | ■ General Aniline and Film Corporation, New York, N.Y. Montanwachs wird zuerst mit Wasserstoffsuperoxyd, dann mit Chromsäure in Gegenwart einer anderen in Wasser leicht löslichen Säure (z. B. Schwefelsäure) behandelt. |
| | A.P. | 2 221 341 | ■ Continental Can Company, Inc., New York, N.Y. Paraffin zum Überziehen von Blechbehältern für Getränke wird gewonnen durch Erhitzen von Hart- oder Weichparaffin auf 210 bis 220° F (99 bis 104° C), Durchtropfen durch ein Filter von aktiver Kohle von etwa 180° F (82° C), wobei die Benetzungswärme keine Temperatursteigerung über etwa 220° F (104° C) bewirken darf, und Blasen mit Wasserdampf von wenig über dem Siedepunkt liegender Temperatur zur Entfernung aller flüchtigen Bestandteile, die den Geschmack oder Geruch beeinträchtigen könnten. |
| 755 | A.P. | 2 216 188 | ■ Mid-Continent Petroleum Corporation, Tulsa, Okla. Ein Strom von geschmolzenem Paraffin wird unter Rühren durch einen länglichen Raum geführt, wobei das Paraffin allmählich erstarrt, um sodann in plastischer, nicht klebender Konsistenz ausgetragen zu werden. |
| | It.P. | 382 842 | ■ Guglielmo Holzer, Triest. Weichparaffin wird in Hartparaffin umgewandelt durch kurzes Erhitzen in einer Rohrschlange auf 400 bis 420° C und Abtrennen der Dämpfe, wobei die Wärme der Dämpfe in mehreren Wärmeaustauschern zum Vorwärmen des Ausgangsgutes ausgenutzt wird. |
| | A.P. | 2 187 082 | ■ Evelyn D. L. Huff und Helen K. Olson, Mandan, N. Dak. Behälter für Aufnahme, Schmelzen und Ausgießen von Paraffin u. dgl. mit Öffnungen in einer Wand und zapfenartigen Vorrichtungen an der Öffnung zur Verhinderung von Störungen durch festes Paraffin beim Austritt des flüssigen. |

Schmierölgewinnung.

Die Kondensation chlorierter Paraffine mit Aromaten kann allgemein zur Schmierölgewinnung dienen; zweckmäßig werden hierbei Dihalogenparaffine getrennt von höher halogenierten Paraffinen verarbeitet (DRP. 699608, S. 100). Schmieröle können auch aus decarboxylierten Harzen (F.P. 859270, S. 100) oder mit Spülgasen destillierten Pechen (DRPÖ. 158875, S. 100) erhalten werden. Andere Verfahren, bei denen Schmieröle gewonnen werden, sind schon an früherer Stelle erwähnt, vgl. DRP. 788735 (S. 100), A.P. 2220307 (S. 100), DRP. 690525 (S. 100), DRP. 694292 (S. 100), DRPÖ. 158076 (S. 100), DRPÖ. 157820 (S. 100), DRP. 695268 (S. 100).

Patentnummer	Seite	Inhalt	Handwritten
DRP. 699 608	100	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Durch Halogenieren von Hart- oder Weichparaffin erhaltene Produkte werden in Dihalogenkohlenwasserstoff (gegebenenfalls im Gemisch mit Monohalogenkohlenwasserstoffen) und höher halogenierte Kohlenwasserstoffe zerlegt und erstere für sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert.	
F.P. 859 270	100	Les Dérivés Résineux et Terpéniques, Frankreich, Landes. Als Schmieröle geeignete hochviscose neutrale Harzöle werden aus Kolophonium und ähnlichen Harzen, Abietinsäure und ihren Derivaten usw. erhalten, indem man die Ausgangsstoffe mit einem Katalysator wie Zinkchlorid decarboxyliert, das erhaltene Produkt, gegebenenfalls nach Zusatz einer Base wie Soda zur Zersetzung des Katalysators, destilliert, und zwar zur Gewinnung der bei gewöhnlichem Druck bis 330° nicht destillierenden Anteile im Vakuum und, vor oder nach der Destillation, einer katalytischen Hydrierung unterworfen.	lv
DRPÖ. 158 875	100	Dipl.-Ing. Fritz Seifenschnur, Werrastraße, Harz, und Chemie-Produkte/KG., E. L. Peche (wie Erdölaspalt, Braunkohlenteerpech u. dgl.) werden mit bis zu 30% und mehr Bindemitteln (organischen oder vegetabilischen Trägerstoffen) gemischt, brikettiert, die Briketts mit Spülgasen, die mit 450 bis 550° C in den Ofen eintreten, möglichst schnell auf 200 bis 300° C erhitzt und das hochviscose Destillat, gegebenenfalls nach Abtrennung leichtflüchtiger Anteile durch Vakuumdestillation mit oder ohne überhitzten Wasserdampf bzw. durch Entfernen paraffinischer oder harzartiger Begleitstoffe unter Anwendung geeigneter Raffinationsverfahren auf Schmieröle verarbeitet.	lv
DRP. 688 735	100	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Über 350° siedende Destillationsrückstände oder Fraktionen aus Kohlehydrierungs-, Extraktions- und Schwelprodukten werden mit alkoholischen Lösungen von Ätzalkalien bei erhöhter Temperatur behandelt, die ungelösten Anteile mit selektiven Lösungsmitteln.	LC
A.P. 2 220 307	100	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Aus einem aliphatischen, Oh-fingruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisch mit weniger als 25 C-Atomen wird durch Reaktion mit einem gasförmigen Olefin (z. B. Isobutylen) in Gegenwart eines feinverteilten Friedel-Crafts-Katalysators bei 0-150° F (-18 bis +65° C) Schmieröl gewonnen.	lme als
DRP. 690 525	100	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Schmieröle werden aus nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen oder -derivaten mittleren Molekulargewichts durch Kondensation mit Halogen in Gegenwart von Metallhalogeniden u. dgl. unter Mitverwendung aromatischer Kohlenwasserstoffe gewonnen.	
DRP. 694 292	100	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Schmieröle werden aus nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen oder -derivaten mit mehr als 15 H auf 100 C durch Einwirkung von Halogen, praktisch vollständige Enthalogenisierung und Polymerisation bzw. Kondensation, zweckmäßig in Gegenwart von Halogenidkatalysatoren gewonnen.	
DRPÖ. 158 076	100	Ruhrchemie AG., Oberhausen-Hollen. Bei der Kondensation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. über 150° C siedender Produkte der Kohlenoxydhydrierung, zu Schmierölen unter mehrfacher Wiederbelebung des Kondensationsmittels wird das Kondensationsmittel nacheinander mit Benzin von jeweils steigendem Olefingehalt umgesetzt, zweckmäßig bei gleichzeitig steigenden Umsetzungstemperaturen.	

80

45

DRP. 167 820
D. Ann. R 94 081

Seite

■ 66

Bahrechemie AG., Oberhausen-Holten. Die über 150° C siedenden Fraktionen von Produkten der Kohlenoxydhydrierung werden ganz oder teilweise bei Temperaturen von etwa 450 bis 550° C und etwa 8 bis 15 at gespalten und die erhaltenen, an ungesättigten Verbindungen reichen Kohlenwasserstoffgemische ganz oder teilweise (z. B. die bis 200° C siedenden Anteile) mit Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, zu Schmierölen kondensiert.

DRP. 685 268

■ 92

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Braunkohle wird zuerst einer milden Druckextraktion unterworfen, dann werden unter schärferen Bedingungen hochsiedende, asphaltartige Stoffe extrahiert und aus diesen durch Druckhydrierung ohne wesentliche Zersetzung Schmieröle gewonnen.

11/3
811-8121

Schmierölraffination.

Vgl. hierzu die Abschnitte in Teil I (S. 100-110), die sich mit der Raffination von Kohlenwasserstoffölen allgemein befassen. Den Stand der Technik stellt A. L. FOSTER (Petrol. Engr. 11, Nr. 10, 2811 (1940)); C. [?]/dar.

H 11, 25-28
1940. II. 3134

Durch Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln werden aus Schmierölen Fraktionen mit verschiedenem Wasserstoffgehalt und verschiedenem Viscositätsindex gewonnen. Anschließend kann man den wasserstoffarmen Anteil raffinierend hydrieren (DRP. 689360, S. 110) oder das Raffinat entparaffinieren (A.P. 2198576, S. 110); auch eine Kondensation mit Olefinen kann an die Raffination mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen angeschlossen werden (F.P. 852371, S. 110). Beim Abdestillieren des als Raffinationsmittel verwendeten Propans wird vorgeschlagen, zwei Teilströme anzuwenden, wovon der kleinere als Rückfluß dient (A.P. 2192253, S. 110). Verflüssigte Kohlenwasserstoffe lassen sich auch zur Abscheidung von Alkalseifen aus Schmierölrückständen verwenden (A.P. 2220012, S. 110). Andere Lösungsmittel für die Schmierölraffination sind Phenole, die meist zusammen mit Wasser verwendet werden (DRP.-Anm. St 55588, S. 110; A.P. 2215359, S. 111; und aus Spaltbenzinen erhalten sein können (F.P. 856112, S. 111; F.P. 856113, S. 111). Schwefelsäure- oder Arylsulfonsäureester (F.P. 857075, S. 111), Nitrobenzol + Schwefelsäure (A.P. 2199931, S. 111) und Pyridin (A.P. 2208534, S. 111). Vielfach werden neben einem selektiven Lösungsmittel noch Hilfslösungsmittel benutzt, insbesondere neben Schwefeldioxyd (A.P. 2210866, S. 111), so z. B. Monochlorbenzol (A.P. 2210867, S. 111), Isopropyläther (DRP. 689006, S. 111), Chloroform (A.P. 2185291, S. 111) usw., höherschmelzende nichtselektive Lösungsmittel (A.P. 2201120, S. 111), Lösungsmittel für Alkylaromaten und verzweigte Olefine (A.P. 2191972, S. 111). Die Viscosität wird durch Erhitzen mit Methanol unter Druck verbessert (A.P. 2211944, S. 111). Verflüssigte Kohlenwasserstoffe werden auch gemeinsam mit Bleicherde angewandt (F.P. 855556, S. 111). Bleicherde wird ferner zur Entfernung von Halogenverbindungen benutzt (A.P. 2199940, S. 111). Neben dem Erhitzen mit Alkalilauge unter Druck (A.P. 2216963, S. 111) ist auch eine Behandlung mit festen Alkali- und Erdalkalioxyden bzw. -carbonaten in Dampfphase zu erwähnen (F.P. 855165, S. 111). Eine Zerlegung erfolgt auch durch Einpressen von Gasen wie Kohlensäure (A.P. 2188012, S. 111; A.P. 2188013, S. 111).

Bei mehrstufigen Raffinationsverfahren werden nacheinander verschiedene selektive Lösungsmittel bzw. Hilfslösungsmittel angewandt (A.P. 2199647, S. 111; A.P. 2220016, S. 111; A.P. 2191767, S. 111; F.P. 852220, S. 111; F.P. 854958, S. 111) oder man behandelt zuerst mit Propan, dann mit Säure oder Lauge (A.P. 2227377, S. 111; A.P. 2226992, S. 111; A.P. 2205613, S. 111; A.P. 2217727, S. 111; A.P. 2221161, S. 111). Der Behandlung mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen kann ein Erhitzen mit Ton vorgeschaltet werden (A.P. 2222475, S. 111). An eine Behandlung mit Lösungsmitteln wird eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure, eine Polymerisation durch Blasen mit Luft u. dgl. und eine Bleicherdebehandlung angeschlossen (A.P. 2218133, S. 111). Die Raffination mit selektiven Lösungsmitteln kann in Stufen mit verschiedener Temperatur durchgeführt werden (F.P. 854960, S. 111).

125

Allgemein

		Seite	
DRP.	689 360	111	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Rohschmieröle oder Schmierölfractionen werden mit selektivem Lösungsmittel in H-armen und H-reichen Anteil zerlegt, mindestens der H-arme Anteil raffinierend hydriert und beide Anteile wieder gemischt.
A.P.	2 198 576	111	Indian Refining Company, Lawrenceville, Ill. Paraffinhaltige Mineralölfractionen werden mit einem relativ hochsiedenden selektiven Lösungsmittel in Extrakt von niedrigem V. I. und Raffinat von hohem V. I. zerlegt, letzteres durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel von restlichem Extrakt befreit und in Gegenwart eines geschützten Lösungsmittelgemisches entparaffiniert.
F.P.	852 371	111	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff-eigenschaften werden, bevor sie mit gasförmigen oder flüssigen Olefinen in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert werden, einer Raffination mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen unterworfen.

Seite

A.P. 2 102 253

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Lösung von entasphaltiertem Schmieröl in Propan wird in zwei Teilströme zerlegt, von denen der größere (z. B. 2/3) auf etwa 300° F (150° C) erhitzt und in eine Verdampfungszone bei 14 at eingeleitet wird, in die der kleinere Teilstrom mit etwa 100° F (38° C) als Rückflußflüssigkeit von oben aufgegeben wird; die Temperatur der abzulehenden Dämpfe wird auf etwa 120° F (50° C), die des abfließenden Oles auf etwa 200° F (145° C) gehalten, das Öl mit Wasserdampf im Gegenstrom bei niedrigerem Druck und mindestens 205° F (130° C) von restlichem Propan befreit.

A.P. 2 220 012

Sun Oil Company, Philadelphia, Pa. Schwere Schmierölrückstände der Rohdestillation werden mit einem verflüchtigten Kohlenwasserstoff gelöst und von Alkaliselen und Naphthen- und Fettsäuren und anderen Verunreinigungen abgetrennt; gegebenenfalls kann vor der Auflösung eine Emulsion mit Wasser hergestellt und nach der Abtrennung eine Abscheidung der Naphthen-säuren mittels Ansäuern vorgenommen werden.

8113

D.Aum. St 55 588

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Hess. Schmieröle werden bei Temperaturen oberhalb 93° C unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Wasser mit Phenolen extrahiert.

A.P. 2 216 350

Standard Oil Company, Chicago, Ill. In einen Füllkörperturm wird oben Phenol, unten Wasser, an einem mittleren Punkt Öl eingeführt, oben Raffinat, unten Extrakt abgezogen, wobei die Strömungsgeschwindigkeiten derart geregelt werden, daß sich eine Flüssigkeitsgrenzfläche (A) im unteren Teil des Turmes einstellt und Wasser nicht nach oben gelangt; oberhalb A werden vorzugsweise von Öl, unterhalb A vorzugsweise von wässrigem Phenol benetzte Füllkörper verwendet.

F.P. 856 112

Steaua Romana, Rumänien. Aus Spaltbenzinen u. dgl. werden als Lösungsmittel für die Schmierölraffination geeignete saure und phenolische Stoffe gewonnen durch Behandlung mit Alkali und Durchleiten von Luft durch die Lösung in Gegenwart eines Katalysators (z. B. Schwermetalloxyd wie Bleioxyd) bei erhöhter Temperatur, zweckmäßig nach Freisetzung der sauren Stoffe mit einer Säure auch gebrauchte „Doktorlösung“ (Plumbit + Schwefel) kann mit gelöstem Kalk auf derartige Lösungsmittel verarbeitet werden.

F.P. 856 113

Steaua Romana, Rumänien. Als Lösungsmittel für die Schmierölraffination werden etwa 10% Wasser enthaltende Phenole aus Spaltbenzinen verwendet, die bis zu -10° C nicht fest werden und keine festen Stoffe anscheiden; sie können durch Wasserdampfdestillation zurückgewonnen werden.

F.P. 857 075
N.P. 64 211

N. V. de Batavia'sche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Das Dispergiervermögen und die Haftfestigkeit (z. B. auf Metallen oder Steinen) von Mineralölen wird verbessert, indem man bitumenfreie Mineralöle in der Wärme mit einer geringen Menge Schwefelsäure- oder Arylsulfonsäureester niedermolekularer primärer aliphatischer Alkohole oder mit Stoffen, aus denen solche entstehen, behandelt.

A.P. 2 199 931

Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Die Raffination von Schmieröl wird durch gleichzeitigen Zusatz von Nitrobenzol (50 bis 400 Vol.-% des Schmieröls) und Schwefelsäure (z. B. bis 1%) und Kühlung unter die Entmischungstemperatur durchgeführt.

A.P. 2 208 534

Edeleanu-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Paraffinfreie Kohlenwasserstoffgemische werden mit Pyridin (oder Homologen) mit 1,5 bis 3% Wassergehalt gelöst, mit Paraffin versetzt und durch Kühlung in Raffinat (Paraffin + hochwertiges Schmieröl + Lösungsmittel) und Extrakt zerlegt, das Raffinat mit praktisch wasserfreiem Pyridin in Paraffin und Schmieröl.

8114

A.P. 2 210 666

Indian Refining Company, Lawrenceville, Ill. Schmieröle werden mit flüssigem SO₂ und mehr als 50% Hilfslösungsmittel (chlorierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Xylol) gekühlt, entparaffiniert und nach Erhöhung der SO₂-Menge in Anteile mit höherem und niedrigerem V. L. zerlegt.

A.P. 2 210 667

Indian Refining Company, Lawrenceville, Ill. Schmieröle werden mit flüssigem SO₂ und Monochlorbenzolkohlenwasserstoffen in Anteile von höherem und niedrigerem V. L. zerlegt.

DRP. 689 606

The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio, U.S.A. Schmieröle werden mit einem Gemisch von flüssigem Schwefeldioxyd und Isopropyläther raffiniert.

L

(TOM

11/3
8114

10

386196
aus Original
Verfahren

1123

812

- A.P. 2 185 291
- A.P. 2 201 120
- A.P. 2 191 972
- A.P. 2 211 944
- F.P. 855 558
- A.P. 2 215 302
- A.P. 2 199 940
- Can.P. 105 001
- E.P. 195 001
- F.P. 836 014
- A.P. 2 210 968
- F.P. 855 165
- A.P. 2 227 811
- A.P. 2 188 012
- A.P. 2 188 013
- E.P. 515 918
- F.P. 840 204

Selto

-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Kohlenwasserstoffe, insbesondere Schmieröle, werden mit einem selektiven Lösungsmittel (z. B. SO₂, Aceton, Furfurol) für nichtparaffinische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Chloroform in Extrakt- und Raffinatphase zerlegt.

Edeleanu-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Paraffinhaltiges Schmieröl wird mit einem Lösungsmittelgemisch aus einem tiefschmelzenden selektiven Lösungsmittel (A), z. B. Pyridin, und einem nichtselektiven Lösungsmittel (B) mit Schmelzpunkt von mindestens 30° F (-1° C), z. B. Benzol, gekühlt (z. B. auf -40° F = -40° C oder tiefer), wobei ein Teil von B auskristallisiert und ein heterogenes paraffinreiches Gemisch von ungelöster Phase (B + wertvolle Schmierölteile) und gelöster Phase (A + B-Rest + Schmierölrückstand) entsteht, die voneinander getrennt und vom Lösungsmittel befreit werden.

Cecillo L. Ogan, Yonkers, N.Y. Rohschmieröl wird entasphaltiert, entparaffiniert und durch Extraktion mit einem flüssigen, über 400° F (200° C) siedenden Kohlenwasserstoff im Gemisch mit einem Lösungsmittel für Alkyaromaten und verzweigt-kettige Olefine (z. B. CCl₄) von den weniger paraffinischen Anteilen befreit.

Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pa. Schmieröle werden zur Verminderung ihrer Viskosität unter Erhaltung des Viskositätsindex mit Methanol und gegebenenfalls Wasser unter einem Druck von 17 bis 140 at auf 300 bis 400° C erhitzt in Gegenwart eines reduzierend wirkenden Katalysators, z. B. von Oxyden von Kupfer, Chrom und Barium.

Standard Oil Development Company, V.St.A. Ein Kohlenwasserstofföl, insbesondere Schmieröl, wird in einem verflüssigten Kohlenwasserstoff (z. B. Propan) gelöst, die Lösung bei erhöhter Temperatur (z. B. 121 bis 288° C) mit Bleicherde behandelt, in deren Gegenwart das Lösungsmittel abgetrieben und das Öl von der Bleicherde getrennt.

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Schmieröl wird zusammen mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen auf eine Temperatur, bei der der Dampfdruck des Lösungsmittels über 10,5 at beträgt, unter einem Druck erhitzt, der ausreicht um das Lösungsmittel flüchtig zu erhalten, und das Gemisch dann ebenfalls unter Druck in flüssiger Phase durch Bleicherde geleitet.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Schädliche organische Halogenverbindungen werden aus mit Halogenidkatalysatoren erhaltenen Polymerisationsprodukten durch Behandlung mit 1 bis 3 Gewichts-% Bleicherde bei 200 bis 300° mit einer Dauer von über 10 Minuten entfernt, das behandelte Öl filtriert, durch Destillation bis zur gewünschten Viskosität konzentriert und bei mäßiger Temperatur mit Bleicherde entfärbt.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröledestillate werden durch Behandlung mit bis zu 5proz. Alkallauge unter einem zur Flüssigerhaltung genügenden Druck oberhalb 300° raffiniert und durch Abgießen von der Lauge getrennt.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Schmieröle werden zur Abtrennung der Naphthensäuren in Dampfphase bei 300 bis 450° C über einen sehr porösen Katalysator geführt, der ganz oder teilweise aus einem Gemisch von Oxyden oder Carbonaten von Lithium, Natrium oder Kalium und von Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium besteht, welches die eine Zerstörung der Carboxylgruppe oder ihre Umwandlung in eine nicht saure Gruppe bewirken.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hochmolekulare Gemische, z. B. Schmieröle, werden in flüssiger Phase, gegebenenfalls in Lösung, der Einwirkung eines nicht chemisch reagierenden niedermolekularen Fällungsmittels, z. B. Methan, Äthan, Kohlenoxyd, Wassergas, Naturgas, in überkritischem Zustand unterworfen, wobei sich zwei Phasen bilden, von denen nach der Trennung mindestens ein Teil durch Destillation in Produkte verschiedener Flüchtigkeit zerlegt wird.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hochmolekulare flüssige Gemische werden, gegebenenfalls in Lösung, durch Einpressen von Kohlensäure oder kohlensäurereichen Gasgemischen in zwei flüssige Phasen von verschiedenem spezifischem Gewicht zerlegt und diese voneinander getrennt.

Deutsche Erdöl-A.G., Berlin. Lager- und temperaturbeständige Öle werden erhalten durch Mischen von hauptsächlich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Ölen mit 10% oder mehr Ölen von anderem Ursprung oder vorbehandelten Ölen, ebenfalls von aliphatischer Natur, und Behandlung des Gemisches mit Raffinationsmitteln, die die Verunreinigungen fällen, wie Säuren, Salzen oder Metallverbindungen, oder selektiven Lösungsmitteln oder durch fallende Einwirkung eines elektrischen Feldes.

11/13
8121

137

Mehrstufigen Verfahren um einen oder mehrere Raffinatbestandteile

	Seite	
A.P. 2 189 647	■	Pennsylvania Petroleum Research Corporation, Pennsylvania. Paraffinhaltiges Öl wird mit einem selektiven Lösungsmittel (z. B. Alkohol mit 4 und mehr C) in zwei Schichten von verschiedenem Molekulargewicht zerlegt, der ungelöste Anteil mit einem zweiten Lösungsmittel extrahiert und das Raffinat entparaffiniert, Extrakt und Paraffin abgetrennt und Restöle vereinigt.
A.P. 2 220 016	■	Power Patents Company, Hightstown, N.J. Schmieröle mit Anteilen von verschiedenem V.I. werden mit einem selektiven Lösungsmittel (A) in Raffinat von hohem V.I. und Extrakt zerlegt, Extrakt (I) und Raffinat mit je einem anderen selektiven Lösungsmittel (B und C) nochmals zerlegt und der Extrakt (II) aus dem Raffinat dem Extrakt I vor der Behandlung mit B zugegeben, die Raffinate werden vereinigt.
A.P. 2 191 767	■	Pennsylvania Petroleum Research Corporation, Pennsylvania. Schmieröle werden zuerst mit einem völlig mit dem Öl mischbaren selektiven Lösungsmittel A, dann mit einem mit dem Öl wenig mischbaren, aber mit A völlig mischbaren selektiven Lösungsmittel B extrahiert.
F.P. 852 220 E.P. 611 237	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Bei der Raffination von Schmierölen mit Lösungsmitteln, insbesondere mit Phenol, wird der Extraktphase in geringer Menge zuerst ein Hilfsmittel für die Trennung nach der chemischen Struktur (z. B. Wasser, Methanol, mehrwertiger Alkohol, Acetonitril), dann ein solches für die Trennung nach dem Molekulargewicht (z. B. verflüssigter Kohlenwasserstoff) zugesetzt, die obere Schicht abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit.
F.P. 854 958 Hol.P. 61 664	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Bei der Raffination von Mineralölen, insbesondere Schmierölen, wird die durch Behandlung mit einem selektiven Lösungsmittel (I) für die aromatischeren Bestandteile (z. B. Phenol) im Gegenstrom erhaltene Extraktphase in einer zweiten Raffinationsstufe (mit oder ohne Abtrennung von I) mit einem vorzugsweise die paraffinischen Bestandteile lösenden zweiten Lösungsmittel (II), z. B. Propan, im Gegenstrom behandelt, wobei an verschiedenen Stellen ein Teil der an II angereicherten Phase entfernt und nach Abtrennung von II wieder zurückgeführt wird und in der zweiten Stufe der Druck in der Strömungsrichtung zu-, die Temperatur abnimmt.
A.P. 2 227 377	■	Mid-Continent Petroleum Corporation, Tulsa, Okla. Schmieröl wird in verflüssigtem Propan gelöst, die Lösung mit Säure behandelt, Schlamm entfernt und feinverteilte neutralisierende Erde in solcher Menge zugegeben, daß beim anschließenden Abdestillieren des Propans Oxydation unter Bildung toeriger Stoffe verhindert wird.
A.P. 2 226 092	■	The Texas Company, New York, N.Y. Aus asphaltartigem Schmieröl wird mit Propan bei 70 bis 120° F (20 bis 50° C) Hartasphalt ausgefällt und abgetrennt, die Propanlösung mit einem Lösungsmittelgemisch (etwa 15% Phenol, 51% p-Chlorphenol, 31% o-Chlorphenol, 3% Dichlorphenol) in einem die Anteile von niedrigem V.I. enthaltenden Extrakt und ein die Anteile von hohem V.I. enthaltendes Raffinat zerlegt, beides von Lösungsmittel befreit und das Raffinat nach Zugabe von etwas Hartasphalt mit Säure behandelt.
A.P. 2 205 613	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Gemischtbasisches Schmieröl wird mit der 3- bis 5fachen Vol.-Menge Propan bei etwa 100 bis 115° F (38 bis 41° C) entasphaltiert, die Ölpropanlösung mit Schwefelsäure behandelt, der Schlamm abgetrennt und mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff verdünnt, mit Dampf von Propan befreit, das mit Alkali gewaschen und zurückgeführt wird, und neutralisiert; Vorrichtung mit verschiedenen Absitzgefäßen.
A.P. 2 217 727	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Rückstände von gemischtbasischen Rohölen werden mit Propan (< 3fache Menge) bei 90 bis 115° F (32 bis 46° C) entasphaltiert, dann nach Zugabe von Propan die Lösung bei 90 bis 110° F (32 bis 43° C) mit Schwefelsäure von 93 bis 98% in einer Menge von 0,2 bis 0,7 lb/gal (24 bis 84 g/l) behandelt, neutralisiert, gegebenenfalls entparaffiniert und bei 100 bis 180° F (38 bis 82° C) mit 400 bis 1000 gal/t (1670 bis 4170 l/t) durch Ton filtriert.
A.P. 2 221 161	■	The Texas Company, New York, N.Y. Höhere Fraktionen von naphthenbasischem Rohöl werden mit einem verflüssigten Kohlenwasserstoff verdünnt, entasphaltiert und die Lösung — ohne Zwischenbehandlung mit Säure — einer Behandlung mit Alkalilauge (NaOH, KOH, NH ₄ OH) unterworfen, um saure Bestandteile zu entfernen, ohne daß jedoch der grünliche Farbton beeinträchtigt wird.

1.88 Ln
re

		Seite	
A.P.	2 222 475	■	Power Patents Company, Hillsdale, N.J. Rohöl wird mit feingemahlenem adsorbierendem Ton auf eine zur Reaktion genügende Temperatur erhitzt, wobei ein Teil verdampft, der abgetrennt und fraktioniert wird, das Restgemisch wird auf etwa 130° F (55° C) gekühlt, mit mindestens gleicher Menge verflüssigter Kohlenwasserstoffe gemischt und die Lösung vom Ton getrennt, wobei die Temperatur so hoch gehalten wird, daß das Paraffin in Lösung bleibt.
A.P.	2 218 133	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Mit naphthenischem Lösungsmittel vorraffiniertes Schmieröl wird mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und nach Abtrennung von Säureschlamm zuerst zur Austreibung von SO ₂ , dann bei 220 bis 300° K zur Polymerisation instabiler Anteile mit einem sauerstoffhaltigen Gas (z. B. Luft) geblasen und mit aktivierter Bleicherde nachbehandelt.
E.P.	626 863	■	
F.P.	803 191	■	
E.P.	627 609	■	Hersee Edward Newton, Hemel Hempstead, Hertford. Zur Darstellung von „Weißölen“ wird das Ausgangsöl mit Schwefelsäure behandelt, nach Abtrennung der Hauptmenge der Säure deren Rest an zerfasertem Asbest koaguliert und entfernt, aus dem saurefreien Öl mit wässrigem Alkohol die sulfonierten Verbindungen extrahiert und abgetrennt, dann wird das Öl mit aktiver Erde behandelt und durch eine Filterpresse filtriert.
Russ.P.	56 389	■	N. I. Selenia und N. W. Jerschow, U.S.S.R. Entphenolierte schwefelhaltige Schieferöle werden mit einem selektiven Lösungsmittel für die Schwefelverbindungen (z. B. flüchtigem SO ₂) extrahiert und der Extrakt nach Entfernung des Lösungsmittels bei 30 bis 100° mit etwa 3 bis 5% Aluminiumchlorid behandelt.
F.P.	854 960	■	Aktiebolaget Separation-Nobel, Schweden. Paraffinhaltige Kohlenwasserstofföle werden mit einem oder mehreren selektiven Lösungsmitteln verdünnt, gegebenenfalls stufenweise, tiefgekühlt (z. B. auf -10° C) und die Lösung nach Abtrennung des ausgeschiedenen Paraffins auf eine Temperatur (z. B. -37° C) gebracht, bei der eine Phasensecheidung in paraffinische Kohlenwasserstoffe von niedrigem Siedepunkt und überwiegend aromatischen Extrakt erfolgt; die Phasen werden voneinander getrennt, ein Teil des Extraktes wird mit dem Schmierölraffinat vereinigt.
H.P.	373 894	■	

()
L (105-150°C)

l.l.l.l.

LC

lor

11/13
814

Unter den Raffinationsverfahren für Schmieröle sind die wichtigsten diejenigen, die eine Herabsetzung des Stockpunkts durch Entfernen des Paraffins bezwecken. Einen Überblick über die Entwicklung und den Stand der Entparaffinierungsverfahren mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung von Lösungsmitteln gibt W. KNUDSEN in Öl und Kohle Jg. 38, 1165—1170 (1942); C. 1943.

Besonders zahlreich sind die Verfahren, bei denen die Entparaffinierung durch Abkühlen unter Zusatz verflüssigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Propan oder Butan erfolgt (A.P. 2218514, S. 770). Das ausgeschiedene Paraffin kann anschließend durch Filtrieren (A.P. 2218517, S. 770) oder Zentrifugieren (F.P. 854906, S. 770) abgetrennt werden. Beim Erwärmen der Lösung von Ölen in verflüssigten Kohlenwasserstoffen bilden sich zwei Schichten, von denen mindestens die nicht gelöste Schicht entparaffiniert wird (DRP. 691059, S. 770). Durch Anwendung großer Lösungsmittelmengen erhält man bei tiefer Temperatur praktisch ölfreies Paraffin (A.P. 2218518, S. 770), dies kann aber auch durch einen besonderen Waschvorgang bewirkt werden (A.P. 2218520, S. 770). Neben verflüssigten Kohlenwasserstoffen wird auch Schwerbenzin zugesetzt (A.P. 2218516, S. 770). Die Kühlung erfolgt zweckmäßig durch Teilverdampfung des Lösungsmittels (A.P. 2218511, S. 770), gegebenenfalls auch noch durch Wärmeaustausch (A.P. 2218515, S. 770; A.P. 2224109, S. 770). Durch Einführung von Lösungsmittel an mehreren Stellen der Kolonne kann ein gleichmäßiges Temperaturgefälle erzeugt werden (A.P. 2202542, S. 770). Man kann jedoch auch eine stufenweise Erniedrigung der Temperatur durch Entspannung erzielen (A.P. 2189885, S. 770). An die Paraffinabscheidung läßt sich eine Zerlegung des abgeschiedenen Paraffins in Hart- und Weichparaffin anschließen (A.P. 2194968, S. 770); man erreicht aber durch das Arbeiten in zwei Stufen mit tieferer Temperatur in der zweiten Stufe auch direkt, daß sich zuerst Hart- dann Weichparaffin abscheidet (A.P. 2194969, S. 770); zwischen zwei derartigen Stufen kann das Öl einer raffinierenden Druckhydrierung unterworfen werden (DRP. 688736, S. 770).

Die Verfahren mit stufenweiser Kühlung beschränken sich nicht auf das Arbeiten mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen, sondern können allgemein bei der Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln verwendet werden (Can.P. 386199, S. 770), wobei z. B. auch das Lösungsmittel stufenweise zugegeben wird (A.P. 2223939, S. 770) oder zwischen den einzelnen Stufen heftig gerührt oder geschüttelt wird (F.P. 851262, S. 770). Bei Verwendung eines Hilfslösungsmittels läßt sich durch dessen Entfernung nach dem Entparaffinieren eine Zerlegung des Öls in Anteile von verschiedenem Viscositätsindex erzielen (A.P. 2198575, S. 770). Außer verflüssigten Kohlenwasserstoffen werden als Entparaffinierungsmittel noch verwendet: verflüssigtes Schwefeldioxyd zusammen mit Benzol (A.P. 2207693, S. 770) oder allgemein mit Hilfslösungsmitteln, die nach Teilverdampfung von SO₂ zugegeben werden (F.P. 851140, S. 770) und aus der Extraktlösung durch Ausblasen getrennt von SO₂ wiedergewonnen werden können (DRP. 687471, S. 770); ferner Phenol im Gemisch mit Extrakt aus leichtem Mineralöldestillat (A.P. 2192718, S. 770); Furfurol zusammen mit sekundären oder tertiären Alkoholen (A.P. 2191136, S. 770) oder mit Äthylen-dichlorid (A.P. 2223022, S. 770); Butylamin (A.P. 2225546, S. 770); Oxycarbonsäureester zusammen mit Lösungsvermittlern (A.P. 2225403, S. 770); Chlorkohlenwasserstoffe (DRP.-Anm. A 86911, S. 770); Benzol + Toluol + β , β' -Dichloräthyläther (A.P. 2223141, S. 770); wasserfreies oder wasserhaltiges Pyridin oder dessen Homologe (DRP. 686654, S. 770; A.P. 2209865, S. 770).

Zur Erleichterung der Abscheidung des Paraffins werden oft Hilfsstoffe zugesetzt. Als solche werden genannt: Oxyfettsäureester (A.P. 2193374, S. 770); Wollfett oder Lanolin (A.P. 2209168, S. 770); Paraffinoxidationsprodukte (A.P. 2186909, S. 770); Kondensationsprodukte aus halogeniertem Tallöl (F.P. 859134, S. 770) oder aus Naphthensäurehalogenid (F.P. 859193, S. 770) und ein in Schmieröl gelöster Extraktionsrückstand aus Pech (A.P. 2219691, S. 770). Das Hilfsmittel kann auch als dritte Phase durch Tiefkühlung bei der Entparaffinierung selbst erzeugt werden (A.P. 2193767, S. 770).

Einige Patente befassen sich mit der Art der Durchführung der Entparaffinierung. Man versprüht das paraffinhaltige Öl in kaltes Lösungsmittel (A.P. 2218519, S. 770). Es wird zuerst eine wässrige Öldispersion hergestellt, an die bei deren Einführung in Wasser ab-

H 1943. I 355
1,

L-58

814

geschiedenen Paraffin-Öl-Teilchen werden wasserfrei gewaschen, dann mit einem Öllösungsmittel behandelt (A.P. 2205096, S. 30) oder eine Emulsion des paraffinhaltigen Ausgangsstoffes unter die Erstarrungstemperatur des Paraffins abgekühlt (E.P. 526744, S. 30). Bei der Zuführung des Lösungsmittels kann man so verfahren, daß eine geringe teilweise Wiederauflösung des Paraffins eintritt (F.P. 857860, S. 30).

	Seite	
A.P. 2 218 514	■	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird mit verflüssigtem Propan oder Butan gekühlt und vom abgeschiedenen Paraffin abgetrennt; vor der Abkühlung kann eine Entasphaltierung des verdünnten Öles mit Säure eingeschaltet werden.
A.P. 2 218 517	■	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird mit einem verflüssigten Kohlenwasserstoff, insbesondere Propan, verdünnt, gekühlt und das Paraffin durch Filtrieren abgetrennt.
F.P. 854 900	■	Aktiebolaget Separator-Nobel, Stockholm, Schweden. Paraffinhaltiges Öl wird mit einer Flüssigkeit, die geringeres spezifisches Gewicht als das abzuscheidende Paraffin aufweist, verdünnt und das Paraffin durch Zentrifugieren in der Kälte in mehreren Stufen (mindestens in einer Stufe im Vakuum) abgeschieden, ohne daß das Paraffin beim Austragen aus der Zentrifuge mit Wasser in Berührung kommt.
D.P. 691 059	■	L. G. Erbeulaustrie AG., Frankfurt, Main. Kohlenwasserstoffgemische werden, gegebenenfalls nach Abtrennung der Asphalte, in Propan oder Äthan oder deren Gemisch gelöst, die Lösung durch Temperaturerhöhung in zwei Schichten zerlegt und nach Trennung der Schichten mindestens die ausgefallte Schicht entparaffiniert. l. l.
A.P. 2 218 518	■	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird mit einer größeren Menge eines kalten Lösungsmittels (besonders Propan u. dgl.), das bei tiefer Temperatur Öl, aber nicht Paraffin löst, gekühlt und extrahiert, so daß praktisch ölfreies Paraffin von der Lösung abgetrennt werden kann, aus der sodann das Lösungsmittel entfernt wird.
A.P. 2 218 520	■	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird mit einer größeren Menge eines kalten Lösungsmittels, das Öl, aber nicht Paraffin löst (z. B. Propan), gekühlt, das ausgeschiedene Paraffin praktisch ölfrei gewaschen und die Öllösung dann vom Paraffin abgetrennt, wenn sie in diesem die höchste Dichte hat.
A.P. 2 218 516	■	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen (I) gemischt, entasphaltiert, mit Schwebbenzin (II) versetzt, gekühlt (gegebenenfalls durch Teilverdampfung von I) und zuerst von I, dann von ausgeschiedenem Paraffin und von II abgetrennt.
A.P. 2 218 511	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Beim Entparaffinieren mit Propan wird durch Teilverdampfung des Propan die Temperatur so weit erniedrigt, daß sich das Paraffin ausscheidet und abgetrennt werden kann, wobei mindestens eine dem Öl gleiche Volumenmenge Propan als Verdünnungsmittel im Gemisch verbleiben soll.
A.P. 2 218 515	■	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird mit verflüssigtem Propan gemischt, durch Teilverdampfung des Propan im Wärmeaustausch mit dem entparaffinierten verdünnten Öl gekühlt und vom abgeschiedenen Paraffin abgetrennt.
A.P. 2 224 109	■	Sun Oil Company, Philadelphia, Pa. Mit verflüssigtem Verdünnungs- und Kältemittel versetztes paraffinhaltiges Öl wird in indirektem Wärmeaustausch mit einem Kältemittel so weit gekühlt, daß der größte Teil des Paraffins sich ausscheidet, dann von unten in eine Kühlkolonne eingeführt, in der durch Entspannung eine weitere Abkühlung bewirkt wird, um den Rest des Paraffins auszuschneiden.
A.P. 2 202 542	■	Standard Oil Company of Indiana, Chicago, Ill. Ein mit Verdünnungsmittel (I) versetztes paraffinhaltiges Öl fließt in Kaskaden durch eine Kolonne, in der an mehreren Stellen ein verflüssigtes Gas eingeführt wird, dessen Dampfdruck wesentlich höher als der von I ist, wobei die eingeführte Menge so bemessen wird, daß in der ganzen Kolonne gleichmäßiges Temperaturgefälle aufrechterhalten wird; Öl und Paraffin werden unten abgezogen, getrennt und für sich von Verdünnungsmittel befreit. l. die
A.P. 2 189 885	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Bei Entparaffinierung mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Propan) wird die Temperatur in mehreren aufeinanderfolgenden Kammern stufenweise durch Entspannung erniedrigt.

11/3
814

- Seite
- A.P. 2 191 908 ■ Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird mit einem Verdünnungsmittel (z. B. Propan) und einem Filtrierhilfsmittel tief gekühlt, Hart- und Weichparaffin werden vom Öl abgetrennt und mit einem selektiven Lösungsmittel für Weichparaffin (z. B. flüssigem Butan, Aceton u. dgl.) zerlegt.
 - A.P. 2 194 969 ■ Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird in ein Lösungsmittel (wie Propan), das bei der angewandten Temperatur (z. B. 20° F = -7° C) nur Öl und Weichparaffin, aber praktisch kein Hartparaffin löst, eingeführt, Hartparaffin abgetrennt und die Lösung weiter, z. B. auf -40° F (-40° C) gekühlt zur Abscheidung des Weichparaffins. Li
 - DRP. 688 736 ■ I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus Druckhydrierungsprodukten von Braunkohle (Kp. 300°) wird nach Zusatz von Verdünnungsmittel bei 0° Hartparaffin abgetrennt, nach raffinierender Druckhydrierung (250 bis 450°) des Öles und Zusatz verflüssigter Kohlenwasserstoffe unter 0° Weichparaffin.
 - Can.P. 386 109 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Ein paraffinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch wird mit einem selektiven Lösungsmittel für aromatische Kohlenwasserstoffe versetzt, entparaffiniert, auf -35 bis -125° C gekühlt, wobei ein Teil der paraffinfreien Kohlenwasserstoffe in fester Form abgeschieden wird, während die Flüssigkeit in Extrakt und praktisch nichtaromatisches Raffinat zerlegt wird. LC) IC
 - A.P. 2 223 039 ■ The Sharples Corporation, Philadelphia, Pa. Paraffinhaltiges Öl wird mit einem nach Menge und Art zur Verhinderung der Paraffinausscheidung ungenügenden, normal flüssigen Lösungsmittel (z. B. Dichloräthylbenzol + Benzol, 65:35) im Wärmeaustausch auf eine Temperatur unter 40° F (3° C) soweit gekühlt, daß Paraffinausscheidung, aber kein Stocken des Öles eintritt, dann mit für sich gekühltem Lösungsmittel (z. B. Dichloräthylbenzol + Benzol, 65:45) weiter verdünnt und zur Vervollständigung der Paraffinausscheidung noch weiter gekühlt.
 - F.P. 851 262 ■ Edleann-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Paraffinhaltige Mineralöle (Rohöle, Destillate, Raffinate, ölhaltigen Rohparaffin) werden in Öl und Paraffin zerlegt, indem man sie mit Verdünnungs- oder Lösungsmitteln (z. B. Pyridin) mischt und in zwei oder mehr Stufen unter heftigem Umrühren oder Schütteln nach jeder Stufe abkühlt; der Lösungsmittelzusatz kann stufenweise erfolgen.
 - A.P. 2 108 576 ■ Indian Refining Company, Lawrenceville, Ill. Paraffinhaltiges Mineralöl wird mit einem Gemisch von selektivem Lösungsmittel und einem die Selektivität verändernden Hilfslösungsmittel bei etwa 0° F in solchen Verhältnissen gemischt, daß praktisch nur Öl und kein Paraffin gelöst wird; nach Abkühlung wird das Öl vom Paraffin getrennt und durch Entfernen eines Teils des Hilfslösungsmittels eine Trennung in Anteile von verschiedenem V. I. erzielt. L (-18° C)
 - A.P. 2 207 693 ■ Edleann-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Paraffinhaltiges Rohschmieröl wird mit SO₂-Benzol-Gemisch (mit SO₂ im Überschuß) extrahiert, die Raffinatephase mit mindestens der gleichen Vol.-Menge SO₂-Benzol-Gemisch (mit 15 bis 30% SO₂) versetzt, gekühlt und vom ausgeschiedenen Paraffin abgetrennt.
 - F.P. 851 140 ■ Edleann-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Kohlenwasserstofföle oder -destillate werden mit flüssigem Schwefeldioxyd extrahiert, dann soviel Schwefeldioxyd aus der Raffinatlösung (unter Einhaltung bestimmter Temperatur- und Druckbedingungen) verdampft, daß eine relativ geringe gleichbleibende Menge eines Hilfslösungsmittels genügt, um in der anschließenden Entparaffinierung bei tieferer Temperatur die Bildung flüssiger Schichten zu verhindern, ohne daß der für die Entparaffinierung günstigste Verdünnungsgrad überschritten wird.
 - E.P. 626 477 ■ Edleann-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Aus den beim Entparaffinieren mit Gemischen von flüssigem SO₂ und organischem Hilfslösungsmittel erhaltenen Extraktlösungen wird nach Abdampfen der Hauptmenge der Lösungsmittel dessen höher siedender Anteil mit dem niedriger siedenden ausgeblasen oder umgekehrt. 128
 - DRP. 687 471 ■ Edleann-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Teere mit einem zur Förderung der Entparaffinierung mit flüssigem Schwefeldioxyd ungenügenden Kresolgehalt werden mit einem durch Zerlegung von entparaffiniertem Teer mit flüssigem Schwefeldioxyd gewonnenen Teerextrakt gemischt der Entparaffinierung mit flüssigem Schwefeldioxyd unterworfen.
 - I.C.P. 383 243 ■
 - DRP. 723 226 ■

814

		Seite	
A.P.	2 102 718	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Als Entparaffinierungsmittel wird ein Gemisch eines über 150° F siedenden Phenols und eines aus ungesättigten, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Extraktes aus leichtem Mineralölkostillat verwendet, dessen Mischbarkeitsgrenze mit dem Öl unter -25° F liegt. L (65°C)
A.P.	2 101 136	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Als selektives Lösungsmittel für die Entparaffinierung wird ein Gemisch von Furfurol und sekundärem oder tertiärem Alkohol mit 4 bis 6 C-Atomen, z. B. sekundärem oder tertiärem Butylalkohol, verwendet. L (-33°C)
A.P.	2 223 022	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Paraffinhaltiges Schmieröl wird bei einer genügend tiefen Temperatur zur Erstarrung des Paraffins mit einer zur Lösung des Öles genügenden Menge Furfurol (z. B. 10 bis 65%) und Äthylendichlorid (z. B. 35 bis 90%) entparaffiniert.
A.P.	2 225 540	■	The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Paraffinhaltiges Öl wird mit Butylamin versetzt, abgekühlt und das Paraffin abgetrennt. A.P. 2188531 (S. 55)
A.P.	2 225 403	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Als Lösungsmittel für die Entparaffinierung wird ein Alkylester einer aliphatischen Oxy-carbonsäure mit 4 bis 9 C-Atomen im Gemisch mit einem Lösungsvermittler unter solchen Bedingungen verwendet, daß bei -10° F (-23° C) ein Öl vom spezifischen Gewicht 0,90 bis 0,94 und Brechungsindex 1,50 bis 1,52 völlig, Paraffin praktisch nicht gelöst wird; Beispiel: Äthylaktat + sek. Butylalkohol.
D.Anm.	A 86 011	■	Aktiebelag Separator-Nebel, Stockholm, Schweden. Das Ausgangsmaterial wird mit einem selektiven, aus Chlorkohlenwasserstoffen bestehenden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verdünnt und auf tiefe Temperatur gekühlt, Paraffin abgetrennt und die Öllösung bei tieferer Temperatur in tiefstockende Paraffinkohlenwasserstoffe und aromatischen Extrakt zerlegt. L 83
A.P.	2 223 141	■	Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Paraffinhaltiges Öl wird mit einem Gemisch von Benzol mit mindestens 10% Toluol und 25 bis 40% β, β'-Dichloräthyläther verdünnt und bei etwa -20° F (-30° C) entparaffiniert.
DRP.	086 654	■	Edelmann-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Kohlenwasserstofföle werden mit wasserfreiem Pyridin bzw. dessen Homologen entparaffiniert.
A.P.	2 200 865	■	Edelmann-Gesellschaft m.b.H., Berlin. Paraffinhaltiges Öl wird mit Pyridin (oder Pyridin homologen) mit zur Schichtenbildung genügendem Wassergehalt in paraffinischer Raffinat und naphthenischen Extrakt zerlegt, bei etwa 70° F (21° C) filtriert und gegebenenfalls das erste Filtrat nochmals mit wasserfreiem Pyridin (oder Homologen) behandelt.
A.P.	2 196 374	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Bei der Entparaffinierung wird neben dem selektiven Lösungsmittel ein durch Artokondensation erhaltener Polyester einer Monoxyfettsäure, z. B. von Oxystearinsäure, zugesetzt.
A.P.	2 200 168	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Vor der Entparaffinierung wird ein cholesterinhaltiges Mittel, z. B. Wollfett, Lanolin, gegebenenfalls gleichzeitig ein Verdünnungsmittel zugesetzt.
A.P.	2 186 900	■	Unocal Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Ein als Stockpunkterniedriger und als Zusatz bei Entparaffinierung verwendbares Produkt wird erhalten durch Behandlung von Paraffin, Petrolatum u. dgl. mit Wasserstoffperoxyd in einem Strom von sauerstoffhaltigem Gas bei 250 bis 300° F (120 bis 200° C) bis zu weicher klebriger Konsistenz. L,
F.P.	850 164	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Stockpunkterniedriger für paraffinische Schmieröle oder als Zusatz bei der Entparaffinierung oder sonstigen Paraffinverarbeitung wird ein Kondensationsprodukt aus halogeniertem Toluol und z. B. der 2- bis 4-fachen Menge einer cyclischen organischen Verbindung (z. B. aromatischem Kohlenwasserstoff, Xylenol, Carbazol) verwendet. 9312
F.P.	850 193	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Stockpunkterniedriger oder Zusatz bei der Entparaffinierung oder sonstigen Verarbeitung von Paraffin wird ein aus Naphthalenchlorid, insbesondere -chlorid, bei 205 bis 371° C mit oder ohne Zusatz eines Katalysators wie Aluminiumchlorid, gegebenenfalls in einem Strom von inertem Gas, gewonnenes Kondensationsprodukt verwendet. 9312
A.P.	2 219 601	■	The Texas Company, New York, N.Y. Ein auf Pech weitergespaltener Rückstand der Druckspaltung wird mit Schwerbenzin extrahiert, der ungelöste Teil wird einem Schmieröl zugesetzt und das Konzentrat nach Abtrennung vom unlöslichen Rückstand als Krystallisationshilfsmittel bei der Entparaffinierung verwendet. -166-

814

A.P. 2 193 767

Seite

← Terrace Development Corporation, New York, N.Y. Paraffinhaltiges Öl wird unter Zusatz eines selektiven Lösungsmittels auf 0° F (-18° C) gekühlt und dann noch weiter, z. B. auf -20° F (-29° C), bis eine dritte lösungsmittelarme Phase auftritt, in deren Gegenwart die Filtration des ausgeschiedenen Paraffins vorgenommen wird.

←

A.P. 2 218 519

[Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird (kaltes Lösungsmittel (z. B. verflüssigte Kohlenwasserstoffe), das Öl, aber nicht Paraffin löst, versprüht, das ausgeschiedene Paraffin unter Druck praktisch ölfrei gewaschen und von der Öllösung abgetrennt, aus der dann das Lösungsmittel entfernt wird.

L in

A.P. 2 205 096

Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Verflüssigtes Paraffin-Öl-Gemisch wird in einer wässrigen Lösung zu einer Öl-in-Wasser-Dispersion verrührt, diese in Wasser von einer Temperatur unter dem Erstarrungspunkt des Paraffin-Öl-Gemisches eingeführt, wobei leicht abscheidbare Teilchen entstehen, die wässrige Lösung abgetrennt, die Paraffin-Öl-Teilchen mit einem nur Wasser, aber praktisch kein Öl oder Paraffin lösenden Lösungsmittel gewaschen, dann mit einem Lösungsmittel für Öl behandelt und die Öllösung vom Paraffin getrennt.

E.P. 628 744
A.P. 2 168 140
A.P. 2 168 306

August Henry Schutte, Westfield, N.J., V.St.A. Geschmolzenes Paraffingemisch oder paraffinhaltiges Öl wird, gegebenenfalls nach Herabsetzung der Viscosität durch ein Verdünnungsmittel, mit einer damit nicht mischbaren nichtreagierenden Flüssigkeit emulgiert, die Emulsion auf eine Temperatur abgekühlt, bei der das höherschmelzende Paraffin und gegebenenfalls auch die zugesetzte Flüssigkeit fest wird, und die festen Anteile vom flüssigen Rest getrennt; als Zusatzflüssigkeit sind genannt: Wasser, Calciumchlorid-Lösung, Eisessig, niedrigschmelzende Metalllegierungen.

F.P. 857 860

Aktiebolaget Separator-Nobel, Stockholm, Schweden. Kohlenwasserstofföle werden in einer oder mehreren Stufen bei niedriger Temperatur mit Lösungsmitteln entparaffiniert, wobei das Lösungsmittel stufenweise oder stetig, gegebenenfalls gekühlt, zweckmäßig unter Rühren, zugesetzt wird und Temperatur bzw. Menge des Lösungsmittels so gewählt werden kann, daß eine geringe teilweise Wiederauflösung des Paraffins eintritt; das abgeschiedene Paraffin kann durch Behandlung mit paraffinfreiem Lösungsmittel von Öl befreit werden.

L die

A.P. 2 189 531

E. L. de Font de Nemours & Company, Wilmington, Del. Flüssige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Schmieröle, werden durch Extraktion mit Furan-nitril, C₆H₅OCN, oder dessen Homologen bei 0 bis 200° entparaffiniert.

< > nach A.P. 2 223 022 (S. 54)
Einbringen

8144

Entparaffinierung/ Apparatur.

Als Kühler für die Entparaffinierung werden übereinanderliegende Mantelrohre mit wassergekühltem Mantelraum verwendet (E.P. 522871, S. 0) / Kühlrohre mit Schabern, die auf einer Antriebswelle aufgebracht sind (DRP. 692849, S. 0), liegende Zylinder, bei denen Ausgangsstoffe und Kühlmittel in der Mitte, selektive Lösungsmittel am Ende eingeführt werden (Russ.P. 57124, S. 0). Für die Filtration wird die Hintereinanderschaltung eines Vorfilters aus lose gewebtem Filtertuch und eines Filters aus zerkleinertem Filtermaterial (A.P. 2221993, S. 0) empfohlen. An der Zentrifuge kann ein Schauglas zur Beobachtung des abfließenden Öls angebracht werden (A.P. 2211098, S. 0). Für die Zuführung der Lösungsmittel wird eine Regelvorrichtung mit kommunizierender Quecksilbersäule angewandt (Schwed.P. 99089, S. 0).

	Seite	
E.P. 522 871	7	Rhometall-Forsig/AG., Berlin. Kühler, insbesondere für die Entparaffinierung von Mineralölen, mit übereinander angeordneten Mantelrohren, durch deren Mantelraum das Kühlmittel fließt, wobei die Kühlmitteldämpfe durch Endstücke mit zwei Flanschen, Abzweigrohren und zweckmäßig bis zum oberen Flansch reichenden Glockenböden abgezogen werden.
DRP. 692 849	■	Rhometall-Forsig/AG., Berlin. Kühlrohre, insbesondere für Entparaffinierung, mit über Gleitstücke und Holz auf der Antriebswelle befestigten Schabern.
Russ.P. 57 124	■	A. S. Birillo, U.S.S.R. Bei der Trennung hoch- und niedrighmelzender Stoffe, insbesondere bei der Entparaffinierung, werden die Ausgangsstoffe zusammen mit einem Kühlmittel in die Mitte mehrerer hintereinander geschalteter liegender Zylinder eingeführt, selektive Lösungsmittel am Ende, letztere im Gegenstrom zu dem mittels Schnecken bewegten Niederschlag.
A.P. 2 221 993	■	Oliver United Filters, Inc., San Francisco, Cal. Paraffinhaltiges Öl wird so weit gekühlt, daß das Paraffin ausfällt, und zuerst durch ein lose gewebtes Filtertuch als Vorfilter, dann durch zerkleinertes Filtermaterial durchgeführt.
A.P. 2 211 098	■	Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Zentrifugiervorrichtung für die Abtrennung von ausgefalltem Paraffin aus Kohlenwasserstoffölen mit in die Ableitung eingeschaltetem durchsichtigem Rohrstück (Schauglas) mit der Möglichkeit, darin das Öl zur Ruhe zu bringen und es in die Ableitung zurückzuführen.
Schwed.P. 99 089 Jua.P. 10 218	■	Edlechem-Gesellschaft m.B.H., Berlin. Zur Regelung der Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen, insbesondere bei der Entparaffinierung verwendeten Lösungsmitteln (flüchtiges SO ₂ + Benzol), wird ein Teil durch ein stehendes Rohr derart abgezweigt, daß die in diesem Rohr eintretenden Änderungen der Flüssigkeitshöhe über eine kommunizierende Quecksilbersäule auf eine Meßtrior- und eine Regelungsvorrichtung für die Zuführung der Gemischbestandteile übertragen werden.

Blasen von Kohlenwasserstoffölen mit Luft.

Dem zur Erzielung einer höheren Viscosität erfolgenden Blasen mit Luft werden asphaltfreie Erdöldestillate (DRP. 692062, S. 20) und Destillate aus Stein- oder Braunkohlenteerpech (DRP. 694729, S. 20) unterworfen. Zweckmäßig wird das sauerstoffhaltige Gas im Gegenstrom zum Öl geführt (A.P. 2222347, S. 20). Als Zusätze werden vorgeschlagen: Chlor (A.P. 2200914, S. 20), Schwefel (A.P. 2220714, S. 20) und Salicylsäure (A.P. 2218649, S. 20). Der aus naphthenischem Rückstand durch Blasen erhaltene Asphalt kann mit nichtgeblasenem asphaltischem Rückstand gemischt werden (A.P. 2203081, S. 20).

	Seite	
DRP. 693 062 E.P. 618 665 H.P. 305 808	20	Ebano/Asphalt-Werke AG., Hamburg. Zur Herstellung thermoplastischer, niedrigviscoerer bituminöser Stoffe für die Dachpappen-, Kabel-, Papierindustrie usw. werden asphaltfreie, dickflüssige Erdöldestillate, die aus asphaltbasischen oder geräuchertbasischen Rohölen stammen, bei etwa 100 bis 200°/längere Zeit, z. B. mehrere Tage, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren, mit Luft geblasen und gegebenenfalls die Erzeugnisse mit Alkalien verseift. 108 LC
DRP. 694 729	20	Ebano Asphalt-Werke AG., Hamburg. Thermoplastische bituminöse Stoffe werden erhalten durch Blasen von durch Wasserdampfdestillation von Stein- oder Braunkohlenteerpech unter hohem Vakuum erhaltenen stark fadenziehenden Kohlenwasserstoffgemischen für sich oder im Gemisch mit Erdölrückständen bzw. -destillaten, vorzugsweise bei 160 bis 170° gegebenensfalls unter Zusatz eines Katalysators. 109
A.P. 2 222 347	20	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Öl wird mit sauerstoffhaltigem Gas (insbesondere Luft) bei erhöhter Temperatur, z. B. unter 475° F (245° C), geblasen, indem es von einem Vorratsbehälter aus dem in einer Mischvorrichtung ausströmenden Gas entgegenfließt, wobei eine Umlaufgeschwindigkeit von 10 bis 60 Gallonen (38 bis 190 Liter) Luft in der Minute verwendet wird.
A.P. 2 200 914	20	The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Ölrückstand wird bei 300 bis 600° F (150 bis 330° C) mit Luft geblasen und, mindestens gegen Ende des Blasens, etwas Chlor abgeleitet, nach Unterbrechung des Blasens werden 0,25% Aluminiumchlorid zugegeben und unter Aufrechterhaltung der Temperatur eine kleine Menge Halogenwasserstoff eingeführt.
A.P. 2 220 714	20	The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Zur Asphaltgewinnung wird Rückstandsöl mit weniger als 10% Asphalteneen mit z. B. 0,5 bis 5% Schwefel versetzt, mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Gas, z. B. Luft, bei erhöhter Temperatur, z. B. 300 bis 550° F (150 bis 290° C) geblasen und mit einem hochsiedenden harzreichen Öl gemischt. #
A.P. 2 218 649	20	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Schlammbildner enthaltendes Rückstandsöl wird zur Stabilisierung mit 0,01 bis 0,5% Salicylsäure in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases wie Luft auf 200 bis 600° F L L (93-160°)
A.P. 2 203 081	20	Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Destillationsrückstand von stark naphthenischem Charakter wird etwa auf die gewünschte Penetration geblasen und mit nicht geblasenem Destillationsrückstand von mehr asphaltischem Charakter gemischt, so daß ein Produkt erhalten wird, das die hohe Duktilität des ersten und die geringe Temperaturempfindlichkeit des zweiten Mischungsbestandteile aufweist.

876

Zumischung von Zusatzstoffen (als Verfahren).

Schwefel wird in Öle gelöst eingeführt und das Lösungsmittel durch Verdampfen wieder entfernt (D.P.P.-Anm. D 74519, S. 50). Oxydationsverzögernde Zusätze lassen sich dadurch erneuern, daß man eine Teilmenge verbrauchten Öls durch den Zusatzstoff hindurchleitet (E.P. 520792, S. 50) oder auch durch Zugabe von Tabletten (F.P. 859366, S. 50). Der durch ein Venturirohr erzeugte Unterdruck kann zur Herstellung von Flüssigkeitsgemischen verwendet werden (F.P. 858413, S. 50).

	Seite	
D.Anm. D 74 549	50	Deutsche Vakuum-Öl-AG., Hamburg. Schwefel wird in Mineralöle, Mineralölrückstände, Teeröle, fetten Öle oder deren Gemische eingeführt, indem man ihn in einem niedriger als das Öl siedenden Stoff löst, die Lösung mit dem Öl mischt und aus der Mischung den Lösungsvermittler durch Destillation entfernt.
A.P. 2 210 877	55	Union Oil Company of California, Los Angeles Cal. Geschwefelte Erdölfraktionen werden erhalten durch Erhitzen mit freiem Schwefel unter Drucken von 1,7 bis 50 at auf etwa 350 bis 550° F (180 bis 290° C), wobei der Schwefel in kleinen Teilmengen entsprechend dem jeweils erreichten Grad der Ungesättigtheit zugegeben wird, so daß praktisch kein Überschuß an Schwefel über das jeweilige Aufnahmevermögen hinaus vorliegt.
E.P. 518 604	50	Dr.-Ing. Bertold Buxbaum, Berlin. In der Kälte auf eine Kornfeinheit von höchstens 50 µ (z. B. 1 bis 2 µ) gemahlener Schwefel wird mit einem Öl-, Fett- oder wässrigen Träger als Mineralölzusatz verwendet.
DRP. 695 766	54	Hugo Farwick, Berlin-Wannsee. Schwefel wird mit der zur Pastenbildung erforderlichen Menge eines Mineralöles in einer Kugelmühle auf eine Teilchengröße vorwiegend unter 50 µ (z. B. 5 bis 20 µ) vermahlen.
E.P. 520 792	50	Standard Oil Development Company, Linden N.J., U.S.A. Zur Wiederherstellung der Oxydations- und Zersetzungsbeständigkeit während des Gebrauches werden jeweils Teilmengen eines Schmieröles durch eine Schicht eines oxydationsverzögernden Mittels von geringer Öllöslichkeit (z. B. aromatische Schwefelverbindungen, metallorganische Verbindungen, Metallsulfide) geleitet und dann der Hauptmenge wieder zugegeben.
F.P. 859 366	50	André Léon Charvin, Frankreich Seine. Gebrauchte Schmieröle, insbesondere Motorenöle, werden zur Wiederherstellung ihrer Wirksamkeit mit einem viscositätserhöhenden und die Oxydationsbeständigkeit verbessernden Mittel versetzt, zweckmäßig mit einer Mischung von hochviscoser Fettsäure (z. B. Stearinsäure) und Paraffin, gegebenenfalls noch mit einem Farbstoff (z. B. Organolgrün) und einem Riechstoff (z. B. Mirbanöl); der Zusatz soll in Tablettenform in das Öl im Motor eingetragen werden.
F.P. 858 413	50	Société Anonyme pour tous Appareillages Mécaniques, Frankreich, Seine. Die Beimischung einer Flüssigkeit zu einer anderen Flüssigkeit, insbesondere von Bleiotetraäthyl zu Benzin erfolgt durch Ansaugen mittels des durch ein Venturirohr erzeugten Unterdruckes, das Gemisch wird dann in gleicher Weise zu weiteren Mengen der zweiten Flüssigkeit zugemischt.

Aufbereitung gebrauchter Öle.

Für die Aufbereitung gebrauchter Öle werden verschiedene Filterkombinationen empfohlen: übereinander angeordnete koaxiale Filterelemente (Schwz.P. 208183, S. 10), poröse Massen mit dünner Feststoffschicht (Schwz.P. 207348, S. 10), Gehäuse mit beweglicher Filterpatrone (F.P. 857059, S. 10), gelochte Rohre mit aufliegendem Drahtgewebe und Filtermantel (DRP. 692168, S. 10), magnetische Siebscheiben auf Stabmagneten (LRP. 697826, S. 10), Filtertanks mit Druckausgleicher (E.P. 523146, S. 10), Filtervorrichtungen mit konischem Boden (A.P. 2202657, S. 10), Metallpläne in Verbindung mit einem Koagulationsraum (Russ.P. 57342, S. 10). Man läßt auch die Öle zwischen konischen Flächen mehrfach die Strömungsrichtung wechseln (A.P. 2207369, S. 10).

Filtrationsverfahren werden auch in Verbindung mit einer Destillation angewandt (F.P. 855394, S. 10; A.P. 2210906, S. 10; It.P. 382454, S. 10). Für die Destillation selbst wird eine Vorrichtung mit konischen Fließflächen (A.P. 2201961, S. 10) und eine solche mit Schrägrinnen und Vakuumerzeugung (DRP. 698928, S. 10), sowie Vakuumdestillation mit Prallplatten nach Schwefelsäurebehandlung (A.P. 2201558, S. 10) vorgeschlagen. Kegelförmige Heizflächen können an einer drehbaren Welle befestigt werden (DRP. 695988, S. 10). Im Wechsel mit einer Wasserdampfdestillation nimmt man eine Bleichung mit Trinatriumphosphat vor (Minn.P. 18707, S. 10). Eine chemische Aufbereitung erfolgt mit wässrigem Äthylenglykol (Russ.P. 57131, S. 10), durch Zusatz von Diphenyl oder Diphenyloxyd als Schlammlöser (A.P. 2217308, S. 10), gegebenenfalls im Autoklaven mit anschließender Filtration (It.P. 384441, S. 10; It.P. 384442, S. 10). Für die Öleinigung mit warmem Wasser werden zwei Vorrichtungen vorgeschlagen (DRP. 694336, S. 10; DRP. 699510, S. 10).

Mechanik (und beschriebenen Filterarten usw.)

- | | | |
|----------------------------------|-------|--|
| Schwz.P. 208 183 | Seite | Acil S.A., Lausanne. Vorrichtung zum Filtrieren gebrauchter Öle, bestehend aus einem beheizten Behälter mit mehreren in Abstand übereinander angeordneten koaxialen Filterelementen, deren Oberfläche durch Schaber abgestrichen wird. |
| Schwz.P. 207 348
F.P. 834 480 | | Giacomo Bottaro, Genua, Italien. Feste und halb feste Verunreinigungen werden auf gebräuchten Schmierölen abgeschieden durch Adsorption an einer Wandung aus porösem Material in einer dünnen Schicht, an der sich dann beim weiteren Durchgang von Öl die Feststoffe ansetzen; 1 Vorrichtungsanspruch und 36 Unteransprüche u. a. für elektrische Aufladung der porösen Wand, Beheizung mit elektrischem Widerstand oder Gegenstromdampf. |
| F.P. 857 059 | | Cecil Gordon Vokes, England. Filter, insbesondere für Schmieröle, bestehend aus einem mit Ein- und Auslaß versehenen Gehäuse und einer darin beweglich angeordneten Filterpatrone. |
| DRP. 692 168 | | László Hunyadi und Jenő Koch, Budapest. Kerzenfilterkörper für Ölrennervorrichtungen mit gelochtem Rohr, auf dem mehrere Lagen eines elastischen Drahtgewebes als Unterlage für den vorzugsweise aus Filtertuch bestehenden Filtermantel angeordnet sind. |
| DRP. 697 826 | | Dipl.-Ing. Julius Blag und Otto Fleck, Berlin. Filter mit Magnetscheider, bestehend aus einem oder mehreren massiven oder hohlen Stabmagneten, über deren ganze Länge unter Zwischenschaltung eines nichtmagnetischen Rohres Siebscheiben aus magnetischem Baustoff angeordnet sind, wobei der von den beiden Polen ausgehende magnetische Kraftfluß im wesentlichen parallel zur Richtung der Magnetachse und senkrecht zur Fläche der Siebscheiben verläuft. |
| E.P. 523 146
N.P. 62 337 | | Vitez László Hunyadi und Jenő Koch, Budapest, Ungarn. Oberhalb des Filtertanks ist ein zum Teil mit Öl gefüllter Behälter angeordnet, der mit einem den Ausfluß des Schlammes aus dem Filtertank regelndem Organ derart in Verbindung steht, daß bei Unterbrechung der Verbindung zwischen dem Behälter und einer Destillierblase der im Behälter ansteigende Luftdruck das filtrierte Öl durch die Filterfläche zurückspritzt. |
| A.P. 2 202 657 | | Carl E. Holt, Kansas City, Mo. Vorrichtung für die Aufbereitung kleiner Mengen gebrauchter Schmieröle, mit konischem Boden und auf einem Ringraum am oberen Ende aufgesetztem Filter, oberem Verschlussdeckel, Sammeltrank, Ölleitungen vom Deckel zum Tank, Einrichtung zur Einführung eines Rührmediums in den konischen Boden und beweglichem Stützmechanismus. |

1900

16 Frey

16 7m

	Russ.P.	Seite
	57 342	
	2 207 300	
	855 304	
	2 210 906	
	382 454	
822	2 201 901	
	698 628	
	2 201 638	
826	695 908	
	18 707	
	57 131	
	2 217 368	
	394 441	
	384 442	
	694 336	
	609 510	

- L. M. Kowalew, URSR.** Gebrauchte Schmieröle werden durch zwei hintereinander geschaltete mit Metall-, insbesondere Eisenspänen gefüllte Filter geleitet, die durch ein zum Koagulierer der kolloidalen Teilchen bestimmtes Gefäß verbunden sind.
- Moritz Gaertner, New York, N.Y.** Öl, insbesondere Schmieröl, wird von Wasser und festen Verunreinigungen befreit durch Hindurchleiten durch periodisch sich ändernde Querschnitte und mit oft wechselnder Richtung zwischen eng aufeinanderstehenden geneigten und konischen Flächen zwecks abwechselnder Beschleunigung und Verzögerung der Strömung unter Anordnung von „Kellen“ für die Verunreinigungen, die gesammelt und abgezogen werden.
- The Hilliard Corporation, V.St.A.** Das aufzubereitende Öl, insbesondere Isomieröl, wird, gegebenenfalls nach Dekantieren, unter vermindertem Druck erhitzt, um die flüchtigsten Anteile auszutreiben, und heiß filtriert, der Vorgang kann nochmals wiederholt werden.
- Harry P. Langlois and Herbert N. Langlois, Los Angeles, Cal.** Apparat für Altschmierölbereitung, bestehend aus einer Leitung mit inliegendem Heizelement, einem Ölfilter, einer labyrinthartigen Kammer um die Leitung (zur Verlangsamung flüchtiger Ölanteile) und Verbindungstücken zwischen diesen Einzelteilen.
- Giovanni Lanza, Biella, Vereichtl.** Aus gebrauchten Schmierölen werden Wasser und leichtflüchtige Öle abdestilliert, dann in noch dünnflüssigem Zustand Ablagerungen durch Absetzen abgetrennt, wobei an den seitlichen Filterwänden ständig die Abscheidungen abgeschabt werden.
- Klincey Manufacturing Company, Weston, Mass.** Vorrichtung für die Aufbereitung von Altsölen, worin das Öl in einem offenen Zylinder über mehreren konisch (dachförmig) angeordneten Bleche abwärtsfließt und oberhalb eines den unteren Zylinderteil abteilenden Heizeinrichtung derart abgezogen wird, daß auf diese kein Kondensat fällt.
- Oskar Brüggemeyer und Dr. Nicolaus Heusmann, Bremen.** Vorrichtung zum Aufarbeiten gebrauchter Schmieröle unter Zusatz eines Polymerisationsmittels mit eohrig geneigten, rinnenartigen, flachen oder runden, aneinander sich unmittelbar anschließenden beheizten Röhren, einer Unterdruckquelle im Oberteil und einem Dampferzeuger im Unterteil.
- Reffoil Manufacturing Corporation, Kansas City, Mo.** Bei der Altschmierölbereitung wird im Anschluß an eine Behandlung mit Schwefelsäure eine Vakuumdestillation unter Verwendung von Prallplatten im Destillationsgefäß zur Verhinderung des Mitnehmens schwerer Teilchen durchgeführt.
- Dipl.-Ing. Fritz Fehnel, Berlin.** In einer Vorrichtung zum Reinigen von Altsölen wird die in einem geschlossenen Raum kegelförmig angeordneten Heizflächen an einer drehbaren Welle befestigt.
- Kemellinen Teollisuus O/Y., Helsinki.** Gebrauchte Schmieröle werden mechanisch durch Abätzen von groben Verunreinigungen befreit, mit Wasserdampf im Vakuum destilliert, mit Trinatriumphosphat gebleicht, nochmals mit Wasserdampf im Vakuum destilliert und nochmals vorsichtig nachgebleicht.
- A. D. Stojanow, URSR.** Gebrauchte Schmieröle werden auf 200 bis 300° C erhitzt, mit wässrigem Äthylenglykol behandelt und nach Abtrennung der wässrigen Schicht filtriert.
- Socny-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y.** In gebrauchten Turbinen-, Transformatorölen u. dgl. werden durch Zusatz von bis zu 10% Diphenyl oder Diphenyloxid die nach mechanischer Entschlammung verbleibenden (0,05 bis 0,10%) Schlammanteile in Lösung gebracht.
- Giuseppe Bottaro, Genua.** Bei der Behandlung gebrauchter Schmieröle mit chemischen Raffinationsmitteln in einem Autoklaven unter Druck ist im Autoklaven eine Filtriervorrichtung eingebaut.
- Giuseppe Bottaro, Genua.** Bei der Behandlung gebrauchter Schmieröle mit chemischen Raffinationsmitteln in einem Autoklaven unter Druck wird in einem besonderen Autoklaven unter Druck filtriert.
- Paul Zimmermann, Villingen, Schwarzwald.** Beheizbares Gefäß mit Trennzylinder, zwischen diesem und der Gefäßwand angeordneten offenen Rohren, Sieb im unteren Gefäßteil, Ablaßregler und als Sieb ausgebildetem Einfiltrichter für die Reinigung von Altsölen mit warmem Wasser.
- Kreuzentia Oettinger und Friedrich Oettinger, Wangen, Allgäu.** Ölreiner mit eingebautem Thermosyphon und Borisierungsvorrichtung, bestehend aus einem zylindrischen Gefäß mit konischem Unterteil, Abflußrohr mit Hahn, Wasserumlaufvorrichtung mit Heizrohr und Frischwasserleitung mit Abzweigungen zur Brause und zum senkrechten Rohr der Wasserumlaufvorrichtung und im Ölraum verstellbarer Ablaßröhre mit Ablaßhahn und Handgriff.

831

Aufarbeitung anderer Ölprodukte.

mit Säureschlamm

Säureschlämme werden im allgemeinen durch Neutralisation oder Destillation oder beide Maßnahmen aufgearbeitet. Neutralisierte Rückstände können zu Heizzwecken verwendet werden (F.P. 859043, S. 100). Man kann beim Neutralisieren kohlenwasserstoffhaltige Lösungsmittel zusetzen und unter Druck oberhalb 100° C arbeiten (E.P. 522451, S. 100). Als Lösungsmittel für die Alkylester werden sauerstoffhaltige Verbindungen neben einem wässrigen Lösungsmittel für die Säure zugesetzt (Can.P. 392 223, S. 100). Ferner werden neben Wasser Lösungsmittel für die Sulfonverbindungen verwendet (A.P. 2223194, S. 100). Säure und Lösungsmittel werden durch Destillation abgetrennt (A.P. 2198566, S. 100). Eine Reihe von Patenten befaßt sich mit der Kombination der Neutralisation (mit säurebindenden Lösungen oder nichtmetallischen Stoffen allgemein), gegebenenfalls unter Druck, und der Destillation, zweckmäßig unter Vakuum (DRPO. 159130, S. 100; DRP.-Anm. R 98772, S. 100; DRPO. 158760, S. 100; DRPO. 159539, S. 100; A.P. 2185952, S. 100). Bei anderen Verfahren wird mit feinverteilten Feststoffen erhitzt, SO₂ abgetrennt und der Koks verbrannt (A.P. Rd 21357, S. 100), unter Druck erhitzt und dann mit überhitztem Dampf behandelt (DRP. 693150, S. 100) oder unter Vermeidung wesentlicher SO₂-Bildung verbrannt (A.P. 2207610, S. 100). Ein aus Säureschlamm gewonnenes viscoses Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe kann nitriert oder vulkanisiert werden (A.P. 2217919, S. 100). Die abdestillierte Schwefelsäure wird in mehreren Stufen konzentriert (A.P. 2191195, S. 100). Als Abatzgefäße zur Trennung von Säureschlamm und Öl wird ein liegender Zylinder mit Verteiler- und Abzugsrohren verwendet (A.P. 2187466, S. 100).

nicht hervor

180 LB

Patentnummer	Seite	Inhalt
F.P. 859 043	100	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Säurehaltige Teerrückstände werden neutralisiert, zweckmäßig mit Kalk, um, gegebenenfalls gemischt mit Brennstoffen anderen Ursprunges, zu Heizzwecken verwendet werden zu können
E.P. 522 451	100	Galleryjskie Towarzystwo Nafte „Galleja“ Sp. Akc., Drobobycz, Polen. Säureschlamm wird unter Druck in einem geschlossenen Gefäß bei über 100° C z. B. mit Calciumhydroxyd neutralisiert, wobei Lösungsmittel mit hohem Gehalt an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendet werden.
Can.P. 392 223	100	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Absorptionsprodukte von Olefinen mit mindestens 5 C-Atomen in starken mehrbasischen Mineral-säuren werden mit einer als Lösungsmittel für die Alkylester wirkenden flüssigen wasserunlöslichen sauerstoffhaltigen organischen Verbindung mit 5 bis 16 C-Atomen (z. B. Heptylalkohol) und einem wässrigen Lösungsmittel für die freie Säure versetzt.
A.P. 2 223 194	100	The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Säureschlamm wird zwecks Gewinnung der wasserlöslichen Sulfonverbindungen mit 2 bis 20% Wasser und einem organischen Lösungsmittel für die wasserlöslichen Sulfonverbindungen wie Benzol oder Toluol behandelt und die entstehenden Schichten getrennt abgezogen.
A.P. 2 198 566	100	The Texas Company, New York, N.Y. Säureschlamm wird mit einem Gemisch von niedrigsiedendem Mineralöl und Wasser in saures Öl, unlöslichen Asphalt und wässrige Säurelösung zerlegt, das saure Öl durch Destillation von Säure und Lösungsmittel befreit und als Schmieröl gewonnen.
DRPO. 159 130 D. Anm. R. 98 772	100	Dr. Fritz Bestler, Wilmington, Del., V.St.A., und Dr. Vilms Mehnert, Wien. Auf Säureteer läßt man zweckmäßig nach Entfernung empfindlicher Öle, Lösungen oder Suspensionen von säurebindenden Mitteln bei erhöhter Temperatur unter atmosphärischem oder erhöhtem Druck einwirken, reinigt das organische Umsetzungsprodukt nach Abtrennung von den anorganischen Stoffen und destilliert allenfalls im Vakuum, mit oder ohne überhitzten Wasserdampf, bei vorzugsweise 370° C (12 mm) nicht überschreitenden Temperaturen.
D. Anm. R. 98 773	100	Dr. Fritz Bestler, Wilmington, Del., V.St.A., und Dr. Vilms Mehnert, Wien. Säureteer der Mineralölraffination wird mit einer Lösung oder Suspension eines Neutralisationsmittels erwärmt, nach Abtrennung der Neutralisationsprodukte das zurückbleibende organische Produkt einer Vakuumdestillation, gegebenenfalls mit überhitzten Wasserdampf, vorzugsweise bei 370° nicht überschreitenden Temperaturen unterworfen.

Handwritten notes and signatures on the right margin.

	Seite	
DRPÖ. 168 700	■	Dr. Fritz Rostler, Wien. Säureschlamm wird unter Verwendung nichtmetallischer säurebindender Stoffe in Gegenwart von Katalysatoren einer Vakuumdestillation unterhalb 380° C unterworfen, gegebenenfalls unter Durchleiten von zweckmäßig überhitztem Wasserdampf.
DRPÖ. 169 530	■	Dr. Fritz Rostler, Wilmington, Del., V.St.A. Säureschlamm wird unter erhöhtem Druck mit säurebindenden Mitteln versetzt und einer Vakuumdestillation unterhalb 380° C unterworfen.
A.P. 2 185 952	■	Naftelen-Gesellschaft zur Verwertung der Rostler-Mehnerschen Verfahren m.b.H., Wien. Säureschlamm wird mit Alkali- bzw. Erdalkalioxyd, -hydroxyd oder -carbonat im Überschub erhitzt, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von den nichtflüchtigen anorganischen Produkten abgetrennt und mit Unterdruck destilliert, wobei im ganzen Prozeß 360° C nicht überschritten werden. Lka
A.P. R21 357	■	Chemical Construction Corporation, New York, N.Y. Säureschlamm wird mit einem Strom hochehitzter feinverteilter fester Stoffe (z. B. heißem Sand) in solcher Menge und von solcher Temperatur gemischt, daß der Schlamm zersetzt und neben SO ₂ ein koksartiger fester Rückstand erhalten wird, der entfernt und abgebrannt wird, um zum größeren Teil wiederverwendet zu werden. 2
DRP. 693 150	■	Dipl.-Ing. Hanns Kunze, Dresden, Dr. Erich Asser, Hamburg-Wandsbek und Georg Wenck, Hamburg. Unverdünnter Säuretee wird auf etwa 160 bis 180° erhitzt, Luft auf 10 bis 25 atü aufgepreßt, nach etwa 2 Stunden durch Anwendung eines Kühlmittels auf 70° abgekühlt, entspannt und der erhaltene Asphalt nach Abtrennung der Schwefelsäure bei 150 bis 200° mit überhitztem Dampf behandelt. LCTC/C
A.P. 2 207 610	■	Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Säureschlamm wird mit 5 bis 17% Sauerstoffüberschub bei einer Temperatur über der Dissoziations-temperatur von SO ₂ , z. B. bei 2000 bis 2500° F (1090 bis 1370° C), verbrannt, durch Einführung eines Reduktionsmittels (Erdgas, Wassergas, Generatorgas usw.) in die Verbrennungsprodukte der Sauerstoffüberschub unter 1% herabgesetzt und unter 1650° F (900° C), z. B. auf 800 bis 950° F (430 bis 510° C) gekühlt, wobei praktisch SO ₂ -freies Gas erhalten wird.
A.P. 2 217 910 DRP. 657 171 DRPÖ. 151 804 E.P. 419 372 F.P. 781 843	■	Fritz Rostler, Wilmington, Del., und Vilma Mehner, Wien. Aus Säureschlamm wird ein viscoses Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe (90% C, 10% H) gewonnen, das unter einem Druck von 12 mm Hg bei 150 bis 300° C siedet, Molekulargewicht von 300 bis 1000, Jodzahl unter 60 aufweist, in Aceton, Anilin und Schwefelsäure löslich ist und nitriert oder vulkanisiert werden kann. lu
A.P. 2 191 195	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Bei der Konzentrierung von mit organischen Verbindungen verunreinigter Schwefelsäure, z. B. aus der Raffination von Kohlenwasserstoffölen, mit heißen Gasen in mindestens 3 Stufen wird die Säure in mindestens einer der Stufen unterhalb der Konzentration der rauchenden Schwefelsäure (65 bis 85%) gehalten, diese weniger konzentrierte Schwefelsäure in die nächste Stufe übergeführt und ein Strom von höherkonzentrierter Säure aus einer folgenden Stufe in diese Stufe zurückgeführt, so daß in dieser Stufe die Konzentration oberhalb der Konzentration der rauchenden Schwefelsäure liegt.
A.P. 2 187 466	■	Stratford Development Co. Absitzgefäß für die Trennung von Säureschlamm und Öl, bestehend aus einem liegenden Zylinder mit geneigtem Boden, Verteilerrohren für das Öl-Säure-Gemisch, Ableitungsrohren für säurefreies Öl im Oberteil und einem Verbindungsrohr mit Ventil zu einem angeschlossenen Schlammbehälter. 189

Kansas City, Mo.

Aufarbeitung anderer Ölrückstände.

Rückstände der Spaltung, Refinement oder Destillation werden mit Holzkohle und Alkalinitrat gemischt und erhitzt (A.P. 2199841, S. 10). Cumaron und Inden können aus Destillationsrückständen gewonnen werden, indem man ihre Erdalkalisulfonate mit Alkalilösung zersetzt (A.P. 2209316, S. 10) oder die Sulfonate mit Alkalibisulfat herauslöst (A.P. 2209317, S. 10).

A.P.	2 199 841	Seite 10	Gabriel E. Rohmer Saleh und Carl P. Goppel, New York, N.Y. Destillations-, Spalt-, Refinationsrückstände und ähnliche festen Kohlenstoff enthaltende kolloidale Kohlenwasserstoffgemische werden mit reiner, feinverteilter Holzkohle, in einer dem Gehalt an festem Kohlenstoff entsprechenden Menge, mit etwas Alkalinitrat als Aktivierungsmittel versetzt, gemischt, das Gemisch in geschlossenem Gefäß auf höchstens 500° C erhitzt und die leichten Kohlenwasserstoffdestillate, die neben einem Koksrückstand auftreten, gewonnen.
A.P.	2 209 316	10	Pennsylvania Industrial Chemical Corporation, Pennsylvania. Destillationsrückstände, die Erdalkalisulfonate von Cumaron oder Inden enthalten, werden zwecks Zersetzung der Sulfonate bei einer Temperatur unter 100° C mit einer wässrigen Alkalilösung behandelt.
A.P.	2 209 317	10	Pennsylvania Industrial Chemical Corporation, Pennsylvania. Aus Destillationsrückstand der Reinigung von Leichtölen der Kokerei werden, zweckmäßig nach Verdünnung durch Solventnaphtha, mit wässriger Lösung von Natrium- oder Kaliumbisulfat die Sulfonate herausgelöst und das gereinigte Produkt zur Gewinnung von sulfonatfreiem Cumaron und Inden abgezogen.

L23 Tu

evtl. an vorhergehenden Abschnitt
mit besonderem Abzug ausdehnen.
Wesschne des Abschnitts, dann:
"Aufarbeitung von Schwerölen und
anderen Ölrückständen"

Zusätze zu Kohlenwasserstoffölen allgemein.

mit

Zusätze zu verschiedenen Wirkungen.

Es werden hier zunächst die Patente besprochen, bei denen es sich um Zusätze handelt, die verschiedenartigen mineralischen Ölen, z. B. Benzin, Schmierölen usw. zur Verbesserung bezüglich mehrerer Eigenschaften beigegeben werden können. So werden Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, Viscositätsindex usw. verbessert durch Zusätze von alkylierten aromatisch-aliphatischen Carbonsäuren (A.P. 2198275, S. 0), alkylierten aromatischen Oxy-carbonsäuren oder ihren Metallsalzen (A.P. 2197837, S. 0; A.P. 2197832, S. 0), Metallverbindungen von alkylierten aromatisch-aliphatischen Oxy-carbonsäuren (A.P. 2198274, S. 0), alkylierten Arylätlycerbonsäuren und ihren Metallsalzen (A.P. 2198293, S. 0; A.P. 2198292, S. 0), paraffinsubstituierten aromatischen Metallverbindungen allgemein (A.P. 2197835, S. 0) und alkylierten Metallphenolaten (A.P. 2197833, S. 0). Kohleabscheidungen werden verhindert durch Zusätze aus 92% Paraffin und 8% eines Gemischs von Benzol, Nitrobenzol, Trinitrobenzol usw., pflanzlichem Öl und Aluminiumstearat (A.P. 2206025, S. 0); ohne Paraffin wird ebenfalls ein Benzol, Nitrobenzol, Trinitrobenzol, Naphthalin und Pyridin enthaltendes Gemisch zugesetzt (A.P. 2188345, S. 0). Durch Polymerisation von halogeniertem Isoolefin mit Säure (E.P. 521023, S. 0) oder durch Kondensation von chloriertem Paraffin mit Naphthol oder Poly-oxybenzol (A.P. 2104312, S. 0) werden Ölzusatzstoffe erhalten, die u. a. der Säurebildung, Farb- und Geruchsverschlechterung entgegenwirken.

Fortschritte der industriellen Chemie
 Springer-Verlag
 I. Korrektor
 Abteilung IV, Spalte 1-18
 Spamer A.-G., Leipzig
 28. 12. 1944
 Manuskript 50-54

A.P.	Seite	Beschreibung
2 198 275	0	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl, mit Zusatz eines Metallsalzes einer ein- oder mehrkernigen aromatisch-aliphatischen Carbonsäure, die am Kern mindestens eine höhermolekulare Alkylgruppe mit mindestens 20 C und gegebenenfalls noch andere Substituenten (OH, OR, Halogen, NO ₂ , NH ₂ , usw.) gebunden enthält, zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw.
2 197 837	0	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl, mit Zusatz einer öllöslichen ein- oder mehrkernigen aromatischen Oxy-carbonsäure mit je einer oder mehreren OH- und COOH-Gruppen und einer oder mehreren an den Kern gebundenen höhermolekularen Alkylgruppen (vorzugsweise mindestens 20 C), z. B. aus Paraffin, zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw.
2 197 832	0	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl mit Zusatz eines öllöslichen Metallsalzes einer ein- oder mehrkernigen aromatischen Oxy-carbonsäure mit einer oder mehreren an den Kern gebundenen höhermolekularen Alkylgruppen (vorzugsweise mindestens 20 C), z. B. aus chloriertem Paraffin und Phenolcarbonsäure zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw.
2 197 834 It.P. 378 292	0	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl, mit Zusatz eines öllöslichen Metallsalzes einer ein- oder mehrkernigen aromatischen Oxy-carbonsäure mit je einer oder mehreren OH- oder COOH-Gruppen und einer oder mehreren höhermolekularen Alkylgruppen (vorzugsweise mindestens 20 C), wobei die H-Atome der OH- und COOH-Gruppen durch dasselbe oder verschiedene Metalle ersetzt sind, zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw.
2 198 274	0	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl, mit Zusatz einer öllöslichen Metallverbindung einer ein- oder mehrkernigen aromatisch-aliphatischen Oxy-carbonsäure, wobei die H-Atome der OH- und COOH-Gruppen durch Metall ersetzt und am Kern noch eine oder mehrere höhermolekulare Alkylgruppen (vorzugsweise mindestens 20 C) gebunden sind, zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw.
2 198 293	0	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl, mit Zusatz einer ein- oder mehrkernigen Arylätlycerbonsäure, die eine oder mehrere höhermolekulare Alkylgruppen (vorzugsweise mindestens 20 C) am Kern gebunden enthält, z. B. paraffinsubstituierter Phenyläthersäure, Phenoxyessigsäure oder -benzoesäure, zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw.

128

- | | Seite | |
|-----------------|-------|---|
| A.P. 2 198 282 | ■ | Socoxy-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl, mit Zusatz eines öllöslichen Metallsalzes einer ein- oder mehrkernigen Arylätbercarbonsäure, die eine oder mehrere höhermolekulare Alkylgruppen (vorzugweise mindestens 20 C) am Kern gebunden enthält, z. B. Na-, Zn- oder Co-Salz einer paraffinsubstituierten naphthoxy- oder phenoxyaliphatischen Carbonsäure, zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw. |
| A.P. 2 197 835 | ■ | Socoxy-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl, mit Zusatz einer öllöslichen ein- oder mehrkernigen aromatischen Verbindung mit an N, S, O, Se, Te, SO ₂ , -CXN-, -CNN- oder -CX'X- (X, X' = O oder S) usw. gebundenem Metall und einem oder mehreren an den Kern gebundenen Paraffinresten zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw. |
| Aust.P. 111 042 | ■ | C. W. Le Plastrier, Victoria. Mineralölgemisch mit Zusatz einer kleinen Menge einer öllöslichen metallorganischen Verbindung mit paraffinsubstituiertem Arylkern (Formeln für bevorzugt anzuwendende Verbindungen vgl. Original). |
| A.P. 2 197 833 | ■ | Socoxy-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, besonders Schmieröl, mit Zusatz eines öllöslichen Metallsalzes einer ein- oder mehrkernigen, ein- oder mehrwertigen Phenols mit einer oder mehreren an den Kern gebundenen höhermolekularen Alkylgruppen (vorzugweise mindestens 20 C) zur Verbesserung von Oxydationsbeständigkeit, Schmierfähigkeit, Stockpunkt, V.I. usw. |
| E.P. 2 206 025 | ■ | Carsolec Corporation, Marietta, Ohio. Mineralölzusatz für Treibstoffe, Schmieröle usw. zur Verhütung von Kohleabscheidungen, bestehend aus 92% Paraffin, 1,5% pflanzlichem Öl, 0,5% Aluminiumstearat und insgesamt 6% einer Mischung von Benzol, Nitrobenzol, Trinitrobenzol, Naphthalin, Pyridin und Öl in bestimmten Mengenverhältnissen. |
| A.P. 2 188 645 | ■ | Roy L. Buffington, Marietta, Ohio. Als Zusatz zu Schmierölen und Motortreibstoffen wird ein Gemisch von Benzol, Nitrobenzol, Trinitrobenzol (oder deren niedrigen Homologen), Naphthalin und Pyridin verwendet, das Abscheidungen im Motor löst. |
| E.P. 521 023 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.Y., V.St.A. Als Zusatz zu Benzin, Schmierölen oder Schmierfetten geeignete Produkte werden durch Polymerisation eines halogenierten Isoolefins (z. B. Isobutylenchlorid) in flüssiger Phase mit einer 50 bis 100 proz. nichtflüchtigen Mineralsäure (z. B. 80 proz. Schwefelsäure, Orthophosphorsäure) bei 40 bis 100° C erhalten. |
| A.P. 2 194 312 | ■ | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Mineralölprodukte, z. B. Weißöl, mit Zusatz von unter 0,04% eines durch Kondensation von chloriertem Paraffin mit einem Naphthol oder mehrwertigen Phenol, z. B. Brenzcatechin, in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren erhaltenen Produkts als Stabilisierungsmittel gegen Säurebildung, Farb- und Geruchsverschlechterung. |

Oxydationsverzögerer.

Als oxydationsverzögernde Zusätze werden in erster Linie Aminogruppen enthaltende Produkte empfohlen: Alkenyloxydiarylamine (E.P. 518158, S. 0), Ketondiarylamineverbindungen (E.P. 520717, S. 0), Arylideneamine aus Polyaminen und o-Oxyaldehyden (E.P. 523451, S. 0), ferner 2, 4, 6-Alkylphenole (A.P. 2202877, S. 0), Rotholzphlobaphone (A.P. 2214251, S. 0), Betaine, deren Salze und Ester (A.P. 2217711, S. 0), roher Rohr- oder Rübenzucker (A.P. 2198210, S. 0), Reaktionsprodukte aus einem Alkoholat und einer höhermolekularen Carbonsäure (A.P. 2225197, S. 0), Mercaptobenzothiazole (A.P. 2218283, S. 0) und Weißöl mit bestimmten Eigenschaften (A.P. 2199108, S. 0).

- | | Seite | |
|--------------|-------|--|
| E.P. 518 158 | ■ | United States Rubber Company, New York, N.Y., V.St.A. Als oxydationsverhindernder Zusatz unter anderem zu Erdölkohlenwasserstoffen, wie Benzin, wird eine Diarylaminoverbindung verwendet, bei der mindestens ein Wasserstoffatom von mindestens einem der Benzolringe durch eine Alkenyloxygruppe substituiert ist, z. B. p-Alkyloxydiphenylamin, p-p'-Diallyloxydiphenylamin, Methylallyloxydiphenylamin. |
| E.P. 520 717 | ■ | United States Rubber Products Inc., New York, N.Y., V.St.A. Pulverisierbare feste aliphatische Ketondiarylaminverbindungen, die u. a. als Oxydationsverzögerer für Erdölkohlenwasserstoffe wie Spaltbenzin geeignet sind, werden dargestellt durch Reaktion von mindestens einem Mol eines aliphatischen Ketons (z. B. Aceton) mit einem Mol Diarylamin (z. B. Diphenylamin) bei 110 bis 220° C unter Druck in Gegenwart eines sauren Kondensationskatalysators und Reinigung des Reaktionsproduktes. |

901
174

	Seite	
E.P. 623 451 A.P. 2131121/122	■	E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Zur Verminderung der Oxydationsempfindlichkeit, insbesondere in Gegenwart von Kupfer oder dessen Verbindungen, wird Mineralölkohlenwasserstoffen ein Arylendiamin zugesetzt, das durch Kondensation eines Polyamins mit einem aromatischen o-Oxyaldehyd (bei gleicher Anzahl der Amino- und Aldehydgruppen) erhalten ist, z. B. Di-(2 hydroxybenzal)-äthylendiamin.
A.P. 2 202 877	■	Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Mineralöl mit oxydationsverzögerndem Zusatz eines 2, 4, 6-Alkylphenols, bei dem mindestens eine in Orthostellung zum OH stehende Alkylgruppe 3 oder mehr C-Atome enthält, z. B. 2, 4, 6-Triisopropylphenol.
A.P. 2 214 251	■	The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wis. Oxydationsverzögernder Mineralölzusatz, bestehend aus wasserlöslichem Rotholztannin oder ähnlichen Rotholzphlobaphenen, z. B. von <i>Sequoia sempervirens</i> .
A.P. 2 217 711	■	Shappiro/Sol, Washington, D.C. Als Oxydationsverzögerer unter anderem auch bei Kohlenwasserstoffölen und Paraffinen werden Betaine, ihre Salze und Ester, z. B. Acylglycerophosphorsäureester eines Betains, verwendet.
A.P. 2 198 210	■	Masher Foundation Incorporated, New York, N.Y. Kohlenwasserstofföle usw. mit Zusatz von rohem Rohr- oder Rübenzucker oder deren alkoholischem Extrakt, zur Oxydationsverzögerung, die noch verstärkt wird durch Erhitzen der Öle mit dem Zusatz.
A.P. 2 225 197	■	Bert Allen Stagner, Long Beach, Cal. Unstabile Kohlenwasserstoffe, z. B. Schmieröle oder Motorreibstoffe, mit Zusatz eines Reaktionsprodukts aus einem Alkoholat eines mehrwertigen Metalls (z. B. Al-, Mg-, Ca-Butylalkoholat) und einer höhermolekularen Carbonsäure, z. B. Stearinsäure, als Verpichungs- bzw. Verharzungsverhinderer.
A.P. 2 218 283	■	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Mineralöl, z. B. Turbinen-, Transformatoröl u. dgl., mit oxydationsverzögerndem Zusatz eines Mercaptobenzothiazols, bei dem der Benzolkern durch Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, z. B. Phenylmercaptobenzothiazol, Dimethyl- oder Diphenylbenzothiazoldisulfid.
A.P. 2 199 108	■	Standard Oil Company, Chicago, Ill. Öle und Paraffine mit oxydationsverhinderndem Zusatz von 0,05 bis 20% eines technischen Weißöls mit Farbe 30 + Saybolt und Schwefelgehalt über 0,02%.

109 LC

Farbstoffe.

Neue teste!

904

Als Farbstoffe zur Erzielung von Fluorescenz werden im allgemeinen Kondensationsprodukte verwendet, nämlich solche von durch Alkylengruppe verbundenen Pyrenresten (A.P. 2198967, S. 0), von Oxy- oder Mercaptopyrenen (A.P. 2191114, S. 0), von Ketonen mit 4 Ringsystemen (A.P. 2205408, S. 0), von mehrkernigen Aromaten mit Cyanurchlorid (Can.P. 390421, S. 0) oder Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäureanhydrid (F.P. 857050, S. 0), sowie thermische Umwandlungsprodukte von Pyren (A.P. 2198050, S. 0).

	Seite	
A.P. 2 198 967	■	General Aniline & Film Corporation, New York, N.Y. Als Farbstoff für Schmieröle usw. geeignetes Kondensationsprodukt mit mindestens 2 Pyrenresten, die miteinander durch eine Alkylengruppe verbunden sind.
A.P. 2 191 114	■	General Aniline & Film Corporation, New York, N.Y. Ein Farbstoff für die Erzeugung olivgelber bis bläulicher Fluorescenz wird dargestellt durch Erhitzen von Oxy- oder Mercaptoverbindungen der Perylenreihe mit hochmolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern, Mercaptanen, Aminen, Äthern- oder Thioäthern in Gegenwart saurer Kondensationsmittel.
A.P. 2 205 408	■	General Aniline & Film Corporation, New York, N.Y. Mineralöle, z. B. Schmieröle, mit Zusatz eines durch Erhitzen eines aromatischen Ketons mit mindestens 4 kondensierten Ringen mit einem wasserfreien Halogenid von Zink, Beryllium oder Aluminium erhaltenen Kondensationsprodukts zur Erzielung rötlicher bis grünlicher Fluorescenz.
Can.P. 390 421	■	Karl Schmidt and Oskar Wahl, Leverkusen-I. G.-Werk. Kohlenwasserstofföl mit Zusatz eines Farbstoffes, wie er durch Kondensieren von 1 Mol Cyanurchlorid mit 1 bis 3 Molen mehrkerniger aromatischer Verbindungen (z. B. Perylen, Pyren) erhalten wird.
F.P. 857 050 A.P. 2 241 201 D.R.P. 715 539	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Farbstoff für Schmieröle u. dgl. geeignetes Kondensationsprodukt, hergestellt durch Erhitzen von Butan-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäureanhydrid oder dessen in 2-Stellung substituierten Derivaten mit, gegebenenfalls halogenierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Kondensationskatalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ.
A.P. 2 198 050 D.R.P. 704 547 E.P. 490 018 F.P. 830 224 Holl.P. 49 020	■	General Aniline & Film Corporation, New York, N.Y. Als Farbstoff für die Erzielung gelbgrüner Fluorescenz geeignete Umwandlungsprodukte von Pyren werden erhalten, indem man Pyren in Dampfphase in kräftigem Strom mit auf 600 bis 820° C erhitzten Wänden in Berührung bringt, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Gases.

10

Can. P. 358335
Can. P. 392685
Can. P. 392686

Motortreibstoffe.**Verflüssigte Kohlenwasserstoffe.**

Verflüssigte Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan usw. werden dem Motor im allgemeinen in bereits vergasem Zustand zugeführt. Es wird jedoch vorgeschlagen, diese Treibstoffe bis zu der den Motor speisenden Einspritzpumpe flüssig zu erhalten (F.P. 857444, S. 100). Den verflüssigten Treibstoffen werden Kohlenwasserstoffe mit Siedebereich 200 bis 300° C in geringer Menge zugesetzt (D.R.P. 690417, S. 100).

	Seite	
F.P. 857 444	100	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Verflüssigte Kohlenwasserstoffe werden aus einem Behälter in den Motor in flüssigem Zustand mit einer Einspritzpumpe eingeführt, der der Treibstoff unter einem Druck oberhalb seines Sättigungsdruckes bei der Temperatur am Pumpeneintritt zugeführt wird.
D.R.P. 690 417	100	Bergwerksgesellschaft Hibernia AG., Herne. Treibstoff aus unter Druck bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Treibgasen mit bis zu etwa 1% an flüssigen, zwischen etwa 200 und 300° C siedenden Kohlenwasserstoffen wie hydrierten Naphthalinen oder Spindelölen.

Benzinzusätze, allgemein; mehrere Zusätze.

Neben den als Antiklopfmittel vielfach verwendeten metallorganischen Verbindungen werden als weitere Zusätze genannt: Methylformiat (Belg.P. 436249, S. 100) und aktiviertes oxydiertes Glycerid (A.P. 2214749, S. 100). Außer Isopropyläther u. dgl. hochklopfesten Bestandteilen werden zugesetzt verzweigte Kohlenwasserstoffe (A.P. 2209204, S. 100) und Gefrierschutzmittel (Can.P. 392642, S. 100). Als organische Zusätze sind ferner vorgeschlagen: β -Diketonschwermetallsalz + Stabilisator (A.P. 2197498, S. 100), sulfuriertes Diaryldiarylendiamin (A.P. 2193666, S. 100) und eine Cyclopentanfraktion als Ersatz für herausgenommenes Pentan (A.P. 2204215, S. 100), als metallhaltige Zusätze: Amidinsalze der Vanadinsäure (A.P. 2220042, S. 100), Quecksilberverbindungen zusammen mit anderen Schwermetall- und Borverbindungen (F.P. 50459, S. 100), als Farbstoff: 2-Alkoxy-5-alkyl(alkoxy)-benzol-azo- β -naphthol (A.P. 2224904, S. 100). Zur Verbesserung der Verbrennung sollen Zusätze von Porphyrinverbindungen (E.P. 518958, S. 100) oder Knochenöl (E.P. 519408, S. 100) dienen, ferner Alkyl- oder Arylnitrate oder -nitrite (It.P. 381331, S. 100), sowie vor dem Vergaser zugeführtes Ozon (A.P. 2194687, S. 100). Alkaliuranate werden als korrosionsvermindernde Zusatzstoffe vorgeschlagen (A.P. 2205754, S. 100).

	Seite	
Belg.P. 436 249	100	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Motortreibstoff mit Zusatz von Methylformiat und einem organometallischen Antiklopfmittel, z. B. einer Bleialkylverbindung.
F.P. 861 019	100	
It.P. 379 036	100	
A.P. 2 214 749	100	Franklin W. McCurry, Wichita, Kans. Kohlenwasserstoffe vom Benzinsiedebereich mit einem Gehalt an metallorganischem Antiklopfmittel und Zusatz eines aktivierten oxydierten Glycerids (1:1000 bis 80000), z. B. eines pflanzlichen oder Fischöls, zur Erhaltung der Klopfestigkeit, Farbe und Durchsichtigkeit.
A.P. 2 209 204	100	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Motortreibstoff (12 bis 40% bis 158° nach Engler) mit wesentlichen Mengen Isopentan, Isopropyläther und gesättigtem Paraffinkohlenwasserstoff mit verzweigter Kette mit mindestens 8 C-Atomen.
Can.P. 392 642	100	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Motortreibstoff mit erheblichem Gehalt an hochklopfesten Bestandteilen (wie Isopropyläther), die zugleich die Wasseraufnahmefähigkeit erhöhen, unter Zusatz einer geringen Menge eines flüchtigen organischen Gefrierschutzmittels, z. B. 0,5% Methanol.
F.P. 825 559	100	
A.P. 2 197 498	100	Leo Corporation, Chicago, Ill. Motortreibstoff mit Zusatz von Schwermetallsalz eines β -Diketons und (auf dieses bezogen etwa 10%) einer stabilisierend wirkenden öllöselichen Substanz, die eine öl- oder wasserlösliche Verbindung mit dem Schwermetall bilden kann, gegebenenfalls mit weiterem Zusatz einer sauer wirkenden Verbindung.

- | | Seite | |
|---|-------|--|
| A.P. 2 193 666 | ■ | Monsanto Chemical Company, St. Louis, Mo. Spaltbenzin wird durch Zusatz eines mit Schwefeldichlorid sulfurierten Diaryldiarylendiamins stabilisiert. |
| A.P. 2 204 215 | ■ | Shell Development Company, San Francisco, Cal. Gemisch aus von Pentan befreitem Benzin mit unternormalem Dampfdruck und (z. B. 10 bis 50%) einer von aromatischen und normalen paraffinischen Kohlenwasserstoffen freien, hauptsächlich aus naphthenischen und verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Cyclopentanfraktion oder zwei solchen mit Endsiedepunkt 40 bis 60 und 75 bis 95°L |
| A.P. 2 220 042 | ■ | American Cyanamid Company, New York, N.Y. Als Zusatz zu Motortreibstoffen geeignetes Reaktionsprodukt aus einem Amidin (z. B. Guanidin, Diphenylguanidin) und Vanadinpentoxyd. |
| F.P. 50 459 | ■ | Albert Jean Ducamp, Frankreich, Seine. Zusatz von öllöslichen Quecksilberverbindungen und einer oder mehreren öllöslichen Verbindungen eines anderen Schwermetalls zusammen mit im Treibstoff löslichen Borverbindungen, wie Borsäureestern oder Verbindungen von Bor mit einem Alkoholrest, zu Motortreibstoffen; gegebenenfalls noch Zusatz eines halogenhaltigen Lösungsmittels (Äthylendibromid, o-Dichlorbenzol) oder eines Amins, z. B. Diäthylamins. 1 |
| A.P. 2 224 904 | ■ | E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Farbstoff mit rötlicher oder bläulichroter Farbe, bestehend aus 2-Alkoxy-5-alkyl(alkoxy)benzol-azo-β-naphthol, für Benzin (z. B. zur Kennzeichnung von gebleitem Benzin) oder andere Kohlenwasserstoffdestillate, z. B. $C_6H_5(OCH_3)_2 - N = N - C_{12}H_5OH$ oder $C_6H_5(CH_3) - N = N - C_{12}H_5OH$
(OCH_3) |
| E.P. 518 958
F.P. 842 940 | ■ | David Baird Macdonald, Northborough, Leicester. Motortreibstoffe mit Zusatz einer oder mehrerer Verbindungen, die im Treibstoff löslich sind und einen Porphyrinkern enthalten, z. B. Chlorophyll, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Zusätzen (außer Wollfett), z. B. Cholesterin oder Lecithin. |
| E.P. 519 408
F.P. 842 940 | ■ | David Baird Macdonald, Northborough, Leicester. Motortreibstoffe werden in verschiedenen Eigenschaften verbessert durch Zusatz von (gegebenenfalls destilliertem) Knochenöl, gegebenenfalls zusammen mit Sterolen, Phosphatiden, Wollfett u. dgl. |
| It.P. 381 331 | ■ | Mario Mortarino, Mailand. Zur Beschleunigung der Verbrennung werden den Treibstoffen 1 bis 5% eines Alkyl- oder Arylnitrats oder -nitrits zugesetzt. |
| F.P. 856 199
A.P. 2 194 887
Belg.P. 434 894 | ■ | Rodolphe de Lamprecht, V.St.A. Dem Treibstoff wird vor oder nach der Vergasung Ozon zugeführt. |
| A.P. 2 205 754 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Die Korrosion eines mit Motortreibstoff beschickten Metallbehälters wird durch Einhängen eines Leinenbeutels mit gelbem, in Wasser schwerlöslichem Alkaliuranat (z. B. Natrium- oder Ammoniumuranat) beträchtlich verzögert. |

LC.

17

H. (Zusatz zu
F.P. 820975)

Benzinzusätze: Antiklopfmittel.

New Seru

9121

Als Antiklopfmittel eignen sich gemischte Bleialkylverbindungen (D.R.P.Ö. 157959, S. 0); man erhält solche durch Austausch von Alkylradikalen zwischen verschiedenen Bleialkylen (E.P. 516874, S. 0) oder aus Alkylhalogeniden und einer Natriumbleilegierung (E.P. 516875, S. 0; D.R.P. 694194, S. 0) bzw. Elektrolytblei (F.P. 858548, S. 0). Auch Eisenmetalle oder Kupfer werden in Verbindung mit einem substituierten Aminoalkohol u. dgl. als Antiklopfmittel verwendet (Can.P. 391683, S. 0; F.P. 853168, S. 0). Organische Stickstoffverbindungen werden zusammen mit metallorganischen Verbindungen zugesetzt (It.P. 382881, S. 0; F.P. 857720, S. 0). Als Antiklopfmittel werden verschiedene organische Körperklassen verwendet: Kohlenwasserstoffe (A.P. 2205107, S. 0; A.P. 2211732, S. 0; D.Anm. P 74252, S. 0), Alkohole (A.P. 2218137, S. 0; D.R.P.Ö. 159325, S. 0), Äther (A.P. 2197023, S. 0; F.P. 858144, S. 0), Ester (E.P. 520257, S. 0), Aldehyde (A.P. 2210042, S. 0; Holl.P. 47836, S. 0), Ketone (A.P. 2225042, S. 0; F.P. 50302, S. 0; A.P. 2203374, S. 0), Anilin + aromatische Kohlenwasserstoffe (F.P. 854904, S. 0) und Alkylsiliciumverbindungen (A.P. 2212992, S. 0), sowie Schmelzprodukte aus Alkalicyanid und -sulfonat (A.P. 2222649, S. 0). Insbesondere für Flugzeugmotoren verwendet man bestimmte Mischungsverhältnisse von leichtsiedenden hochklopfesten, höhersiedenden weniger klopfesten Treibstoffen und Lösungsvermittlern (It.P. 378310, S. 0).

- D.R.P.O.** 167 950 ■ **Ethyl Gasoline Corporation, New York, N.Y., V.St.A.** Antiklopfmittel, bestehend aus einem Gemisch der drei Methyläthylbleiverbindungen, gegebenenfalls zusammen mit Bleitetraäthyl oder Bleitetramethyl.
- E.P.** 516 874 ■ **Ethyl Gasoline Corporation, New York, N.Y., V.St.A.** Bleialkylverbindungen
Can.P. 391 247 mit mindestens zwei verschiedenen Alkylradikalen werden in Gegenwart eines Katalysators (Aluminiumchlorid, Diäthylzink, Zinkfluorid, Mercurichlorid, Borfluorid, Dimethylaluminiumchlorid, Zirkonchlorid, Phosphortrichlorid, Eisenchlorid) derart miteinander umgesetzt, daß ein Austausch oder eine Umgruppierung der Alkylradikale erfolgt.
- E.P.** 516 875 ■ **Ethyl Gasoline Corporation, New York, N.Y., V.St.A.** Gemische von Methyl-
Can.P. 391 248 und Äthylbleiverbindungen oder Methyläthylbleiverbindungen werden dargestellt durch Reaktion von Alkylchlorid und einem Methylhalogenid mit einer Natrium-Blei-Legierung von der ungefähren Zusammensetzung von NaPb in Gegenwart eines oder mehrerer der Katalysatoren Aluminium(verbindungen), Borfluorid, Dimethylberyllium, die mit Jod, Zink, Zinn, Magnesium, Mercurichlorid oder -bromid, Rheniumchlorid, Eisenchlorid oder Zinnbromid aktiviert sein können.
- D.R.P.** 694 194 ■ **E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A.** Metallalkylverbindungen wie Tetraalkylblei werden durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf eine Legierung (z. B. (Blei-Natrium-Legierung) bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck unter Rückführung der dampfförmig abgezogenen und kondensierten Alkylhalogenide zur Regelung der Temperatur im Druckkessel.
- F.P.** 858 548 ■ **Charles Amiral, Raymond Lautié und René Misermont, Frankreich, Hérouville.** Antiklopfmittel von der Art des Bleitetraäthyls, erhalten durch Chlorieren von Kohlenwasserstoffgasen (Spaltgasen, Leichtbenzindämpfen) und Umsetzen der monochlorierten Kohlenwasserstoffe mit durch Elektrolyse aus organische Säurereste enthaltender wäßriger Lösung gewonnenem aktivem Blei; man kann auch mit Bleikathode und Kohleanode eine saure Ketonlösung oder a kalihaltigen Alkohol oder Aldehyde oder Ester mit Zusatz einer organischen Halogenverbindung elektrolysieren.
- Can.P.** 391 683 ■ **Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A.** Motortreibstoff mit
Ind.P. 25 334 Zusatz einer Verbindung eines Metalls mit Atomzahl 28 bis 29 und einer organischen Komponente mit Molekulargewicht unter 300 und einer Struktur $\text{HO}-\text{C}(\text{R}_1)=\text{C}(\text{R}_2)-\text{CH}=\text{NR}_3$ ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Aralkylrest}; \text{R}_3 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Aralkylrest}$), z. B. Kupferverbindungen von Methyl- und Äthylaminomethylaceton, als Antiklopfmittel.
- F.P.** 853 168 ■ **N. V. de Pataalsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland.** Motortreibstoff mit Zusatz einer geringen Menge einer Verbindung, die die Atomgruppe N-C-N-C-O oder N-C-N-C-N mit an eines der Atome gebundenem Metallatom (zweckmäßig Kupfer, Kobalt, Nickel oder Eisen) und mindestens zwei Doppelbindungen an oder zwischen diesen Atomen, als Antiklopfmittel, z. B. Kupferverbindungen von Acetyläthylacetamiden, Propionylmethylacetamiden, α -Pivalylaminopyridin oder Butyrylisooamylisobarnstoff.
- F.P.** 382 881 ■ **Azienda Generale Italiana Petroli, Rom.** Zusatz von Antiklopfmitteln verschiedener Art: metallorganische Verbindungen (Bleitetraäthyl, Eisen-carbonyl) und organische Stickstoffverbindungen.
- F.P.** 857 720 ■ **Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A.** Flugzeugmotortreibstoff mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 5% sekundärem aromatischem Amin (z. B. N-Monoalkylanilin wie N-Äthyl-, N-Isopropyl- oder N-Isobutylanilin) und von Bleitetraäthyl (z. B. 0,13 bis 2,6 ccm je Liter).
- A.P.** 2 205 107 ■ **Standard Oil Development Company, Linden, N.J.** Motortreibstoff mit Zusatz von mindestens 25% eines als Antiklopfmittel wirkenden Polymerengemische, das Diisobutylen im Gemisch mit der 3- oder mehrfachen Menge von hydriertem Diisobutylen enthält.
- A.P.** 2 211 732 ■ **Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y.** Treibstoff mit stetiger Siedekurve für Flugzeugmotoren, bestehend aus oberhalb etwa 220° F siedenden Alkylbenzolen und einer unter 220° F siedenden Benzinfraktion, z. B. aus der katalytischen Spaltung von Gasöl über $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Katalysator.
- D.Anm.** P 74 252 ■ **Julius Pintsch KG., Berlin.** Zusatz des durch Behandlung der bei der Ölgasgewinnung anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe mit flüssigem Schwefeldioxyd erhältlichen Extraktes.
- A.P.** 2 218 137 ■ **Shell Development Company, San Francisco, Cal.** Benzin mit Zusatz von 5 bis 60% Methylisobutylcarbinol als Antiklopfmittel.

9121

178

- D.R.P.O. 159 325 ■ Märkische Seifen-Industrie, Witten, Ruhr. Antiklopfmittel, bestehend aus höheren Alkoholen, die aus Oxydationsprodukten nichtcyclischer Kohlenwasserstoffe durch Verseifung und Extraktion mit Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur erhalten sind.
- A.P. 2 197 023 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Klopfhindernde Benzinzusätze, bestehend aus Äthern, die durch Reaktion eines aliphatischen Alkohols mit einem tertiären Olefin unterhalb 100° C in Gegenwart eines gasförmigen oder flüssigen Halogenids eines Metalls der 3. oder 4. Gruppe des periodischen Systems hergestellt sind.
- F.P. 858 144 ■ I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als klopfste Motortreibstoffe oder Zusätze hierzu geeignete Additionsprodukte mit Äthergruppen, hergestellt durch Umsetzung organischer Oxyverbindungen mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit kumulierten Doppelbindungen oder konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen in Gegenwart von Quecksilbersulfat als Katalyzator.
- R.P. 520 257 ■ Les Usines de Melle, Melle, Deux-Sevres, Frankreich. Als Antiklopfmittel werden Benzinen mindestens 10 Vol.-% eines aliphatischen Esters R-COOR', z. B. Isopropylacetat oder Äthylacetat, zugesetzt, daneben gegebenenfalls noch weitere Stoffe wie metallorganische Verbindungen, Alkohole, Amine, Ketone, Ätheroxyde, Verharzungsverhinderer, Schmieröl usw.
- A.P. 2 210 942 ■ The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Motortreibstoff mit Zusatz von Isobutyraldehyd und ähnlichen Aldehyden mit verzweigter Kohlenstoffkette als Antiklopfmittel.
- Holl.P. 47 836 ■ N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Aminomethylenaldehyde, deren Kupfer-, Kobalt-, Eisen- und Nickelsalze als Antiklopfmittel wirken, werden erhalten, wenn man 1, 1/2-Di-aldehyde, deren Enoläther oder Acetate, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser, mit Ammoniak oder primären Aminen umsetzt.
- It.P. 369 996 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Benzin mit Zusatz von 5 bis 50% Diisopropylketon als Antiklopfmittel.
- A.P. 2 225 942 ■ Philippe Naldi, Frankreich, Seine. Motortreibstoff mit etwa 40 bis 50% gemischten Ketonen, insbesondere solchen mit verzweigter Kette, z. B. solchen aus gärfähigen Extrakten cellulosehaltiger Stoffe, gegebenenfalls Gemische von Ketonen allein ohne Kohlenwasserstoffe.
- F.P. 50 392 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Die als Antiklopfmittel verwendbaren Kupfer- und Eisen(2)-Verbindungen von Oxy- oder Aminomethylenketonen werden durch Zusatz eines aromatischen Amins
- A.P. 2 203 374 ■
$$\text{NH} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \quad (\text{R}_1 = \text{Phenylrest}, \text{R}_2 = \text{Wasserstoff oder Phenylrest}) \text{ stabilisiert.}$$
- F.P. 854 904 ■ Julius Plösch KG., Berlin. Benzinzusatz mit Antiklopfwirkung, bestehend aus Anilin und einem aromatischen Kohlenwasserstoff von möglichst hoher Oktanzahl, dessen Polarität zwischen der des Anilins und des Benzins liegt, z. B. Benzol, Toluol oder Xylol.
- A.P. 2 212 992 ■ International Engineering Corporation, Chicago, Ill. Motortreibstoff mit Zusatz von Alkylsilicolen (R₂SiOH) oder Alkylsilicylätthern (R₂SiOR) mit Alkylgruppen (R) von weniger als 6 C-Atomen, z. B. Triäthylsilicol oder Triäthylsilicylalkyläther, gegebenenfalls gelöst in Diamylamin oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff, als Antiklopfmittel.
- A.P. 2 222 649 ■ The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Benzin mit Zusatz eines zu einem wesentlichen Teil zwischen 100 und 400° F (40 bis 200° C) siedenden, durch Schmelzen eines Alkalicyanids mit einem Alkalisalz einer Erdsulfonsäure erhaltenen öligen Produkts als Antiklopfmittel.
- It.P. 378 310 ■ Giovanni Battista Antonelli, Amerigo Zamarelli und Franco Gusmani, Genua. Motortreibmittel, insbesondere für Flugzeuge, bestehend aus 20 bis 60% leichtsiedenden hochklopfsten Anteilen (insbesondere Alkoholen, Äthern, Ketonen oder Aminen), 25 bis 70% höhersiedenden, wenig klopfsten Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus Teeröldestillaten (frei von Benzol, Phenol, Naphthalin) oder Hydrierungsprodukten von Naphthalin und 5 bis 10% Lösungsvermittlern wie n-Butanol, Amylalkohol oder Cyclohexanol.

Handwritten notes: 840 073, LR

Benzinzusätze: Oxydationsverhinderer.

Neue Seite!

9122

Unter den zur Verzögerung der Oxydation und Verharzung von Benzinen zugesetzten Stoffen finden sich vor allem organische Stickstoffverbindungen wie Aminophenole: N-Alkylaminophenol und N-Alkylphenylethylamin (Can.P. 391076, S. 10), Lösungen von Aminophenolen und Phenylen-

* Das Original ist in der Abteilung „Rohstoffe in der organischen Chemie und Pharmazie“ abgedruckt.

diamin (A.P. 2219859, S. 0; Can.P. 386761, S. 0), N-Alkylaminophenole mit Nebenprodukten ihrer Darstellung (Can.P. 391075, S. 0), N-Mono(iso)propylaminophenol (A.P. 2191204, S. 0), N-Furfurylaminophenol (A.P. 2201553, S. 0), N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin (A.P. 2207063, S. 0), p-Oxyphenylaminoessigsäureester (A.P. 2211313, S. 0), N-substituierte Sulfonamide (A.P. 2197851, S. 0; A.P. 2207430, S. 0) und teilnitrosierte Phenole (A.P. 2211180, S. 0). Phenole selbst sind wohl der wirksame Bestandteil der säurebehandelten Teerfraktionen (F.P. 859807, S. 0), sie werden ferner in Erdölextrakten verwendet (A.P. 2213596, S. 0), jedoch setzt man auch phenolfreie Produkte aus Phenol + Kohlenwasserstoffen zu (A.P. 2202876, S. 0). Halogenierte Ringverbindungen (A.P. 2226787, S. 0; A.P. 2214768, S. 0) und Kondensationsprodukte aus aromatischen Oxyverbindungen mit Ketonen (A.P. 2199021, S. 0) werden verwendet, auch β -Diketone sind vorgeschlagen (A.P. 2197477, S. 0).

N¹ 179
11
N-substituierte
Asparaginsäureester
(A.P. 2207063, S. 0)

	Seite	
Can.P. 391 076 A.P. 2 163 639	■	Canadian Kodak Company Ltd., Toronto, Ontario. Motortreibstoff mit oxydationsverzögerndem Zusatz eines Aminophenols, bei dem mindestens ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch eine Alkylgruppe mit mindestens 4 C-Atomen ersetzt wird, und eines in analoger Weise substituierten Phenylendiamins.
A.P. 2 219 859	■	Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y. Benzinzusatz zur Oxydationsverzögerung, bestehend aus einer Lösung eines Phenols, Aminophenols oder Phenylendiamins, z. B. N-Alkyl-p-aminophenol, N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamin, in einem Gemisch von höchstens 20 Vol.-% Methyl- oder Äthylalkohol und mindestens 80 Vol.-% Isopropylalkohol.
Can.P. 386 761	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill., U.S.A. Spaltbenzin, stabilisiert durch Zusatz eines alkylsubstituierten p-Aminophenols und eines alkylsubstituierten p-Phenylendiamins, gelöst in einem einen Butylalkohol enthaltenden alkoholischen Lösungsmittel.
Can.P. 391 075 A.P. 2 163 639	■	Canadian Kodak Company Ltd., Toronto, Ontario. Als Stabilisierungsmittel für Motortreibstoffe wird ein N-Alkyl-o- oder -p-aminophenol mit mindestens 4 C-Atomen in der Alkylgruppe zusammen mit den bei der Darstellung aus einem primären oder sekundären Alkyl-(prim.)amin und einem o- oder p-Polyphenol erhaltenen Nebenprodukten verwendet.
A.P. 2 101 204	■	Gasoline Antioxydant Company, Chicago, Ill. Spaltbenzin mit Zusatz einer kleinen Menge eines Aminophenols, in dem ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch einen Propyl- oder Isopropylrest substituiert ist, als Verharzungsverhinderer.
A.P. 2 201 553	■	Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y. Motortreibstoff mit Zusatz eines N-Furfurylaminophenols als Verharzungsverhinderer.
A.P. 2 207 163	■	Tide Water Associated Oil Company, San Francisco, Cal. Motortreibstoff mit Zusatz von (z. B. 0,0001 bis 1%) N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin zur Verhinderung der Verharzung.
2 207 063	■	National Aniline and Chemical Company, Inc., New York, N.Y. Kohlenwasserstofföle, besonders Spaltbenzine, mit oxydationsverhinderndem Zusatz eines Dialkylesters von N-(Oxyaryl)- oder N-(Aminoaryl)-Asparaginsäure.
A.P. 2 211 313	■	Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y. Motortreibstoff mit Zusatz eines Alkylesters (mit mindestens 3 C) von p-Oxyphenylaminoessigsäure in zur Verhinderung von Verfärbung und Verharzung genügender Menge.
A.P. 2 197 851	■	E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Motortreibstoffe, die zur Verharzung neigen, werden mit einem Zusatz geringer Mengen (bis 5%) von N-substituierten Sulfonamiden mit Sdp. von mindestens 300° Schmp. unter 75° und hohem Lösungsvermögen für Kauriharz, z. B. N-Dibutylhexadecylsulfonamid.
A.P. 2 208 105	■	The Texas Company, New York, N.Y. Als Zusatz zur Verminderung von Verfärbung und Harzbildung bei Benzin und Leuchtöl wird ein Gemisch von Anthracen und Lecithin, gegebenenfalls zusammen mit organischen Oxy- oder Aminoverbindungen, verwendet.
A.P. 2 207 430	■	The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Um Verfärbung leichter Mineralöldestillate (Benzin, Leuchtöl) zu verhindern, setzt man ihnen 0,0002 bis 0,5% Lecithin und eine geringe Menge Holzphenoldestillat zu.
A.P. 2 211 180	■	Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Oxydationsverzögernder Benzinzusatz, bestehend aus einem teilweise (z. B. zu 25 bis 40%) in Nitrosoverbindungen übergeführten Gemisch von Phenolen, z. B. zwischen 200 und 216° siedenden Steinkohlenteerphenolen.

1 C

1 A nicht klassifiziert
1 C
1 C

1 C
1 C

- | | Seite | |
|----------------|-------|---|
| F.P. 859 807 | ■ | Etalissements Lambiotte Frères, Frankreich, Nivvre. Verharzungsverhindernder Zusatz zu Motortreibstoffen, Schmierölen, Transformatoren u. dgl., bestehend aus kleinen Mengen von mit Säure, insbesondere mit gasförmigem Chlorwasserstoff, vorbehandelten Teerfraktionen, z. B. vom Siedebereich 230 bis 275° C. |
| A.P. 2 213 696 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Ein als Verharzungsverhinderer für Treibstoffe geeignetes Produkt wird erhalten durch Behandlung einer zwischen etwa 400 und 600° F (200 bis 310° C) siedenden Erdölfraction mit etwa 0,2 bis 0,5 Vol.-% von etwa 40° B _e , Abtrennung der absitzenden dunklen Phenolatschicht, die mit Kohlensäure angesäuert und im Vakuum bei etwa 420° F (215° C) bis zu etwa 80% destilliert wird. |
| A.P. 2 202 876 | ■ | Gulf Oil Corporation, Pittsburg, Pa. Spaltbenzin mit oxydationsverzögerndem Zusatz eines in Wasser und verdünnter Alkalilösung unlöslichen phenolfreien Reaktionsprodukts aus einem Phenol und unter 190° F (87° C) siedendem Kohlenwasserstoff aus Spaltbenzin. |
| A.P. 2 226 787 | ■ | Glucalr Refining Company, New York, N.Y. Benzin mit oxydationsverzögerndem Zusatz einer kleinen Menge eines halogenierten gesättigten cyclischen Alkohols, z. B. von chloriertem Cyclohexanol oder chloriertem Methylcyclohexanol. |
| F.P. 2 214 703 | ■ | The Lubri-Zol Development Corporation, Cleveland, Ohio. Motortreibstoff mit Zusatz eines Gemischs von weniger flüchtigem Mineralöl (Viscosität 70 bis 200 Sek. Saybolt bei 100° F = 38° C) und einer halogenierten isocyclischen Verbindung, z. B. eines halogenierten substituierten Diphenylenoxyds, zur Verhinderung der Verharzung. |
| A.P. 2 199 021 | ■ | Monsanto Chemical Company, St. Louis, Mo. Mineralöl, besonders Motortreibstoff, mit Zusatz eines durch Kondensation von etwa 2 Mol einer aromatischen Oxyverbindung mit etwa 1 Mol Keton, z. B. von Phenol oder Brenzcatechin mit Cyclohexanon oder Aceton, erhaltenen Produkts, als Verharzungsverhinderer. |
| A.P. 2 197 477 | ■ | Hendricks Research Corporation, Chicago, Ill. Benzin mit oxydationsverzögerndem Zusatz von z. B. 0,001 bis 0,05% eines β -Diketons, z. B. Acetyl- oder Propionylaceton. |

Alkoholhaltige Treibmittel.

Alkohole werden selten ohne Kohlenwasserstoffe als Motortreibstoff verwendet. Immerhin wird vorgeschlagen, sie mit gespaltenen pflanzlichen Ölen zu mischen (It.P. 381 844, S. 100). Benzin wird mit 30% Alkohol versetzt (Finn.P. 18841, S. 100), ferner mit Brennspiritus und Benzol nebst weiteren Zusätzen (F.P. 859 369, S. 100), mit Alkohol und Leichtöl der Holzdestillation (A.P. 2 194 495, S. 100), mit Alkohol, Rohmethanol und Holzteerdestillaten (A.P. 2 194 496, S. 100). Als Kohlenwasserstoffkomponente verwendet man auch Acetylen, Butan oder dgl. (F.P. 859 629, S. 100). Als Lösungsvermittler werden Seifen empfohlen (E.P. 519 855, S. 100).

- | | Seite | |
|----------------|-------|--|
| 381 844 | ■ | Società Anonima Aeroplani Caproni, Mailand. Gemisch von Äthyl- oder Methylalkohol mit Pflanzenölen mit Spaltung der Glyceride mittels einer sauerstofffreien organischen Halogenverbindung und Entfernung des überschüssigen Halogens durch Bindung an Metall, z. B. Eisen. |
| Finn.P. 18 841 | ■ | Matil Inkilinen, Helsingfors. Motortreibmittel, bestehend aus Benzin und bis zu 30% Alkohol mit mindestens 5% Wassergehalt. |
| F.P. 859 369 | ■ | Léopold Trousselier, Frankreich, Seine. Motortreibstoff, bestehend aus gewöhnlichem 80 bis 85grädigem Brennspiritus, Erdölbenzin und Benzol unter Zusatz von p-Dichlorbenzol, Olsäure, Methylalkohol oder einem anderen Alkohol, Keton u. dgl. und Nitronaphthalin. |
| A.P. 2 194 495 | ■ | The Chemical Foundation, Inc., Delaware. Motortreibstoff, bestehend aus einem Gemisch von Benzin mit einer kleineren Menge Äthylalkohol mit Zusatz eines entwässerten Leichtöls aus der Destillation von Hartholz zur Verhinderung der Harzbildung. |
| A.P. 2 194 496 | ■ | The Chemical Foundation, Inc., Delaware. Alkoholhaltiger Motortreibstoff, bestehend aus einer leichten, ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kohlenwasserstofffraktion, Äthylalkohol und einem als Denaturierungsmittel wirkenden Gemisch von rohem synthetischem Methanol oder dessen höhersiedenden Bestandteilen, rohem Holzgeist und leichten Holzteerdestillat. |

914

181

- | | | | | |
|------|---------|-------|---|---|
| F.P. | 859 829 | Seite | ■ | Jean Gabriel Portes und Robert Giffroy, Frankreich, Seine. Als Motortreibmittel wird ein Alkohol oder Keton oder dergleichen gegebenenfalls in Mischung mit einem Antiklopfmittel wie Bleitetraäthyl, zusammen mit Acetylen, Butan oder einem anderen Kohlenwasserstoff von hohem Heizwert verwendet. |
| E.P. | 519 855 | Seite | ■ | Elmore McKellar, Winnipeg, Manitoba, Canada. Zusatz zu alkoholhaltigen Kohlenwasserstofftreibstoffen, bestehend aus einem neutralen Produkt aus alkoholischem Alkali und einem Fett oder einer Fettsäure, z. B. alkoholischer Kalilauge + Alkohol + Ölsäure. |

Andere Treibstoffkomponenten.

Neue Seite!

915

Ein hochklopfester Treibstoff besteht aus Isopentan u. a. Isoparaffinen mit Isopropyläther (E.P. 520564, S. 0). Ein ätherhaltiger Treibstoff entsteht durch Dehydratisieren von Alkohol (Can.P. 390822, S. 0). Nitrierte Kohlenwasserstoffe werden für sich oder in Mischungen verwendet (F.P. 857805, S. 0). Kohlenwasserstoffe werden mit pflanzlichen Ölen und Wasser emulgiert (F.P. 857275, S. 0).

- | | | | | |
|--------|---------|-------|---|---|
| F.P. | 520 564 | Seite | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Motortreibstoff, bestehend aus Isopentan, Isopropyläther und einem verzweigt-kettigen Paraffinkohlenwasserstoff mit mindestens 8 C-Atomen, wie hydriertem Polymerisationsprodukt von Isobutylen und n-Butylen, gegebenenfalls noch Bleitetraäthyl. |
| Can.P. | 300 822 | Seite | ■ | Crima S.A., Genf, Schweiz. Ätherhaltiger Treibstoff, hergestellt durch Überleiten von Alkoholdämpfen bei 150 bis 300° C ohne Luft über einen Katalysator, der aus Aluminiumsulfat, Alkali und einem Silbersulfat als Aktivator enthaltenden Metalloxydträger besteht, und Kondensieren einer Flüssigkeit mit spezifischem Gewicht 0,718 bis 0,780 und Siedepunkt 40 bis 80° C. |
| F.P. | 857 805 | Seite | ■ | Marcel-Auguste Arnaud et René-Emile Durand, Frankreich, Seine. Als Treibstoffe werden nitrierte Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffderivate wie Mononitronaphthalin, Pikronitronaphthalin, Dinitrotoluol, Äthanolamindinitrat, Monomethylaminnitrat, Dinitrophthalsäure, mono- und dinitrierte Deka-, Hexa- oder Tetrahydronaphthaline, Anthracens oder deren Isomere, Homologe oder Derivate verwendet, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Treibstoffen. |
| F.P. | 857 275 | Seite | ■ | Maurice Gollivaux, Frankreich, Seine-et-Marne. Als Motortreibstoff wird Benzin oder schwereres Öl in sehr homogener Emulsion mit einem oder mehreren pflanzlichen Ölen (wie Palmöl) und Wasser verwendet, gegebenenfalls wird die Emulsion mit Wasserglas, Gelatine u. dgl. stabilisiert. |
| F.P. | 859 336 | Seite | ■ | Paul Gloess, Frankreich, Seine. Aus Meeralgeln, insbesondere braunen Algen (Phaeophyceen) oder daraus gewonnenen Extrakten werden durch Destillation als Brennstoffe bzw. Treibstoffe oder Zusätze zu solchen geeignete flüssige Produkte gewonnen. |
| F.P. | 377 824 | Seite | ■ | Mario Mortarino, Mailand. Motortreibmittel, bestehend aus 20 bis 60% Schwefelkohlenstoff, 10 bis 40% Aceton, 10 bis 40% Naphthalin und 1 bis 20% Äther. |

1gt

Wind

193 L/S

Dieselöle und Dieselölzusätze.

Neue Seite!

917

Man versucht zur Verwendung als Dieselöl die aus Kohlen gewonnenen Produkte heranzuziehen. Steinkohlenteeröl wird mit asche- und harzfreiem Teer- oder Pechextrakt gemischt angewandt (D.R.P.Ö. 158277, S. 0). Durch Hydrierung oder Extraktion von Kohlen erhaltene Produkte werden entweder in weiterhydrierten Ölen gelöst (D.R.P. 700774, S. 0) oder mit Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen versetzt (D.R.P. 688371, S. 0). Asphalt-rückstände werden mit überschüssigen Mengen Gasöl vermischt (A.P. 2220345, S. 0). Heizöle lassen sich verwenden, wenn man ihnen mindestens 5 Vol.-% eines zwischen 100 und 300° C siedenden Äthers zusetzt (A.P. 2221839, S. 0).

L/S

- | | | | | |
|----------|---------|-------|---|--|
| D.R.P.Ö. | 158 277 | Seite | ■ | Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse G.m.b.H., Essen. Imprägnier-, Heiz- oder Dieselöle, bestehend aus Steinkohlenteerölen mit Zusatz von aus Steinkohlenteer bzw. Steinkohlenteerpech gewonnenem, von unlöslichen Bestandteilen und spröden Teerharzen freiem, weiche Pechen enthaltendem Extrakt. |
| D.R.P. | 705 540 | Seite | ■ | |

- 917
In / LC
Is 182
- | | | |
|----------------|------------|--|
| D.R.P. 700 774 | Seite
■ | Friedrich Uhde, Dortmund, und Dr. Theodor Wilhelm Pfirrmann, Castrop/Rauxel. Durch Hydrierung von Kohle u. dgl. oberhalb etwa 380° mit einer zur Bildung nennenswerter Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe ungenügenden Wasserstoffmenge oder Reaktionszeit erhaltene, an paraffinischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffen arme und von Feststoffen befreite feste bituminöse Kohlenwasserstoffe (Primärbitumen) werden, gelöst in den daraus durch Schwelung oder schonende Hydrierung gewonnenen Ölen, als Diesel- oder Heizöle verwendet. |
| D.R.P. 688 371 | ■ | I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Treibstoff für Schwerölmotoren aus halbfesten oder verflüssigbaren Druckextrakten oder Druckhydrierungsrückständen von Kohlen und Torf mit Zusatz von bis 5% höhermolekularer organischer Verbindungen wie Oxy-, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen zweckmäßig cyclischer Natur, die Polymerisationen, Kondensationen und Oxydationen zurückdrängen. |
| A.P. 2 220 345 | ■ | Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Dieselloil mit Viscositäts-Dichte-Konstante 0,845 bis 0,895, bestehend aus 60 bis 75% eines paraffinischen Gasöls und 25 bis 40% eines Asphaltrückstands; Viscosität 1,9 bis 3,6° E bei 37,8% Cetenzahl 41 bis 58, Stockpunkt höchstens 1,7%. |
| A.P. 2 221 839 | ■ | The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Treibstoff für schnelllaufende Dieselmotoren, bestehend aus Heizöl und mindestens 5 Vol.-% eines zwischen 100 und 300° C siedenden geradkettigen aliphatischen Äthers, z. B. Di-n-butyl- oder -amyläther oder Monobutyläther von Äthylenglykol. |
- LC LC
9172

Die meisten Dieselloilzusätze dienen zur Erhöhung der Zündwilligkeit. Am häufigsten wird Schwefel in Form organischer Verbindungen, aber teilweise auch als freier Schwefel (F.P. 855555, S. 0; A.P. 2206594, S. 0) verwendet: geschwefelte Lösungen aliphatischer Schwefelverbindungen (A.P. 2205126, S. 0); Verbindungen mit Thiocarbonylsäuregruppen (E.P. 523143, S. 0); Verbindungen mit Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthaltender Gruppe (F.P. 853052, S. 0); aliphatische Thiamine (A.P. 2218447, S. 0). Metalle werden in Form metallorganischer Verbindungen oder als Salze organischer Säuren verwendet (F.P. 853717, S. 0). Andere organische Körperklassen, die zugesetzt werden, sind: Diazocarboxy- bzw. -acetoxyverbindungen (A.P. 2225879, S. 0), Verbindungen $(R, R') = C = NOR''$ (A.P. 2223181, S. 0), substituiertes Pentazdien (A.P. 2188262, S. 0), alkylierte und hydrierte N-Nitrosopyridine (A.P. 2226298, S. 0), Ketonperoxyde (A.P. 2218135, S. 0), Chlor (A.P. 2203838, S. 0), Chlorpikrin (A.P. 2200260, S. 0). Kondensationsprodukte aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen und aromatischen Sauerstoffverbindungen (Can.P. 390418, S. 0) wirken vor allem als Stockpunktniedriger; Phosphorsäureester oder Thiophosphorsäureester (F.P. 859846, S. 0) werden zur Erzielung einer Schmierwirkung zugesetzt.

- | | | |
|--|------------|---|
| F.P. 855 555 | Seite
■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Dieseltreibstoff mit Zusatz einer geringen Menge Schwefel in freiem und teilweise (an Aminogruppen, zweckmäßig bis zur Erhöhung der Zündwilligkeit, gegebenenfalls noch weitere Zusätze. |
| A.P. 2 206 594 | ■ | Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Dieselloil mit Zusatz von Wasserstoffpolysulfiden und elementarem Schwefel zur Erhöhung der Zündwilligkeit. |
| A.P. 2 205 126 | ■ | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Eine als Dieselloilzusatz zur Erhöhung der Zündwilligkeit geeignete Lösung wird erhalten durch Auflösung einer aliphatischen Schwefelverbindung mit höchstens zwei S-Atomen im Molekül in einem Kohlenwasserstoff, Schwefeln bei erhöhter Temperatur unter Druck in Gegenwart einer konzentrierten wässrigen Lösung eines Alkalipolysulfids und Waschen mit einer ziemlich verdünnten Lösung eines Alkalipolysulfids. |
| E.P. 523 143 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Dieselloil mit Zusatz einer organischen Verbindung mit Thiocarbonylsäuregruppe, z. B. Bismethylcarbothio-disulfid, Bisäthyl-xanthogenylsulfid, Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbamat, zur Erhöhung der Zündwilligkeit. |
| F.P. 853 052
A.P. 2 214 059
E.P. 520 568
Holl.P. 51 656 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Dieseltreibstoff mit Zusatz einer kleinen Menge einer organischen Verbindung mit einer Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthaltenden Gruppe, z. B. 0,05 bis 3% Tertiär-Butylnitrosylmercaptan, zur Erhöhung der Zündwilligkeit. |
- # Lan-

		Seite	
A.P.	2 218 447	■	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Dieselloil mit Zusatz eines aus primärem aliphatischem Amin und Schwefeldichlorid (molares Verhältnis 3:1) erhaltenen aliphatischen Thiamins, z. B. von Amyl- oder Butylthiamin, zur Erhöhung der Zündwilligkeit.
F.P. E.P.	853 717 823 622	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Dieseltreibstoff mit Zusatz einer löslichen metallorganischen Verbindung oder eines organischen Salzes eines Metalls der 2. oder 5. Gruppe des periodischen Systems zur Verbesserung der Zündwilligkeit; Beispiel: Dibutylquecksilber, Tributylantimon, Bariumoleat, Bariumdiphenylaminsulfonat, Tributylmethylaluminiumhydroxyd oder -chloracetat.
A.P. E.P. E.P.	2 225 879 621 786 853 205	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Dieselloil mit geringem Zusatz einer organischen Verbindung, die in einem Molekül eine Diazo- und eine Carboxy- oder Acetoxygruppe enthält, z. B. Äthyl-diazoacetat, 4-Diazo-propionsäureester, Bisdiazoessigsäure u. dgl., zur Erhöhung der Zündwilligkeit.
A.P.	2 223 181	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Dieseltreibstoff, bestehend aus einem Kohlenwasserstofföl mit höherem Siedebereich und höherer Viskosität als Kerosin und einer geringeren Menge einer Verbindung (R, R') = O = NO(R'') (R, R', R'' = aliphatische Reste), z. B. Äthyläther von Isonitrosoacetone, Alkyläther eines Ketoxims oder Aldoxims, zur Erhöhung der Zündwilligkeit.
A.P.	2 188 202	■	Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Dieselloil mit Zusatz von substituiertem Pentazolon (Bisaryldiazoamin), z. B. 3-Alkyl-1,1,1-dialkylpentazolon, zur Erhöhung der Zündwilligkeit.
A.P.	2 220 208	■	Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Dieselloil, bestehend aus Heizöl mit der Zündgeschwindigkeit erhöhendem Zusatz von etwa 0,1 bis 10% eines alkylierten N-Nitrosopiperidins oder teilweise hydrierten N-Nitrosopyridins (Alkylketten mit 2 oder mehr C-Atomen), z. B. Nitrosoderivaten aus Stickstoffbase der Erdölsplattung.
A.P.	2 218 135	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Dieselloil mit Zusatz geringer Mengen (0,5 bis 5%) eines Ketonperoxyds, z. B. Methyläthyl- oder Methylpropylketonperoxyd, zur Erhöhung der Zündwilligkeit.
A.P.	2 203 838	■	Universal Oil Products Company, Chicago, Ill. Der Klopfwert von Dieselloilen in einem Kompressionsmotor wird durch Zuführung von freiem Chlor mit der Luft erhöht.
A.P.	2 200 260	■	Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Dieselloil mit 0,1 bis 10% Zusatz von Chlorpikrin zur Verbesserung der Zündwilligkeit und Unterdrückung von Kohlenstoffabscheidungen.
Can.P.	390 418	■	Mathies Pler, Heidelberg, Friedrich Christmann und Willy Hirschberger, Ludwigshafen, Rhein. Dieselloil mit Zusatz von bis 5% eines aus einem hochmolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoff und einer sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindung hergestellten Kondensationsproduktes.
F.P.	859 846	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Dieselloil mit Zusatz eines Phosphorsäureesters oder Thiophosphorsäureesters, z. B. Alkyl- oder Alkylthiophosphat, Alkyltrithiophosphat, zur Erzielung einer Schmierwirkung unter Erhaltung der Zündeigenschaften.

1 α

15

1 u L 28

Andere Öle mittleren Siedebereichs.

Ein künstliches Leuchtöl besteht aus Dioxan, höheren Alkoholen und flammenfärbenden Salzen (D.R.P. 692850, S. 0). Auch Leuchtöle werden wie Benzine zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit mit Lecithin und Anthracen bzw. Holzteerphenolen versetzt (A.P. 2208105, S. 0; A.P. 2207430, S. 0).

Bei Gaswaschölen wird durch Zusatz von Hartholzteerdestillat der Schlammbildung entgegen gewirkt (A.P. 2191486, S. 0).

Zur Reinigung von Kurbelgehäusen wird eine bestimmte Fraktion von druckhydriertem Mineralöl vorgeschlagen (A.P. 2195843, S. 0), ebenfalls zu Reinigungszwecken ein Gemisch von Öl/(Edeleanuextrakt + Schmieröl), Seife, Alkohol und Wasser (Can.P. 392939, S. 0).

Leuchtöle.

D.R.P.	692 850	Seite	
		■	Gertraud Wedekind, Erfurt, und Geka-Werke Offenbach, Dr. Gottlieb Krebs, Offenbach, Main. Leuchtöl, bestehend aus wäßrigem Dioxan, höheren Alkoholen, wie Propyl- oder Butylalkohol, und darin gelösten flammenfärbenden Salzen.

Leuchtölszusätze.

A.P.	2 208 105	■	The Texas Company, New York, N.Y. Als Zusatz zur Verminderung von Verfärbung und Harzbildung bei Benzin und Leuchtöl wird ein Gemisch von Anthracen und Lecithin, gegebenenfalls zusammen mit organischen Oxy- oder Aminverbindungen, verwendet.
A.P.	2 207 430	■	The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Um Verfärbung leichter Mineralöledestillate (Benzin, Leuchtöl) zu verhindern, setzt man ihnen 0,0002 bis 0,5% Lecithin und eine geringe Menge Holzphenoldestillat zu.

Benzolwaschöle.

A.P.	2 191 486	■	Eastman Corporation, Kingsport, Tenn. Die Schlammbildung in Gaswaschölen wird durch Zusatz eines Destillats aus Hartholzteer, z. B. 0,05% einer zwischen 200 und 300° siedenden Fraktion, verhindert oder verringert.
------	-----------	---	---

Andere Öle.

A.P.	2 195 843	■	Standard-L. G. Company, Delaware. Reinigungsmittel für Kurbelgehäuse von Verbrennungsmotoren, enthaltend ein druckhydriertes Mineralöl mit Siedebereich 419 bis 480° F (215 bis 240° C) und Kauributanolzahl etwa 85,7.
Can.P. A.P.	392 939 2 128 685	■	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Gemisch zur Entfernung von Kohlenstoff und Harz, bestehend aus etwa 41,5 (Vol.)-Teilen SO ₂ -Extrakt (Edeleanuextrakt), 40 Teilen Schmieröl aus Erdöl, 4 Teilen Oleinsäureseife, 12 Teilen Alkohol und 2,5 Teilen Wasser.

Schmieröle.

Als Schmiermittel eignen sich olefinfreie Weißöle mit 4 bis 15° E bei 50° C (D.Anm. Sch 112142, S. ■(0)). Ein synthetisches Schmieröl stellt ein Caramat eines Monoalkyläthers eines Polyalkylen-glykols dar (A.P. 2197479, S. ■(0)).

D.Anm.Sch 112241

Seite

■

Ernst Schlemm's Ölwerke, Hamburg. Schmiermittel für Verbrennungs-kraftmaschinen, bestehend aus Weißölen, die praktisch frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind und eine Viscosität von etwa 4 bis 15° E bei 50° C besitzen.

A.P. 2 197 479

■

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Als Schmiermittel oder Bremsflüssigkeit geeignetes Caramat eines Monoalkyläthers eines Polyalkylenglykols, z. B. n-Butoxyäthoxyäthylcaramat.

931
185

12 H

Schmierölzusätze.

Allgemein und Zusätze mit verschiedenen Wirkungen.

Um die maßgebenden Eigenschaften der Schmieröle (Schmierfähigkeit, Viscositätsindex, Stockpunkt, Oxydations- und Temperaturbeständigkeit, geringe Korrosionswirkung usw.) zu verbessern, gibt man ihnen Zusätze. Von diesen seien zunächst diejenigen besprochen, die mehrere der genannten Eigenschaften verbessern sollen oder ohne nähere Angaben als Schmierölverbesserungsmittel angesprochen werden. Es heben sich hierbei insbesondere Verbindungen von Schwefel und Phosphor heraus. Hochdruckschmieröle, Schneidöle, aber auch Schmierfette werden verbessert durch Zusatz einer geschwefelten mehrkernigen aromatischen Dihydroverbindung (A.P. 2202501, S. ■(0)), insbesondere eines geschwefelten Polymeren von Dihydronaphthalin (A.P. 2202502, S. ■(0); A.P. 2189468, S. ■(0)); andere Stoffe, die geschwefelt als Zusätze verwendet werden, sind Olefinpolymere (F.P. 857642, S. ■(0)) und synthetische Ester hochmolekularer Säuren (A.P. 2186646, S. ■(0)), weitere schwefelhaltige Zusätze: oxydierte Olefinmercaptane (A.P. 2199361, S. ■(0)), Dialkyldiphenolsulfide (A.P. 2195539, S. ■(0)), Thioätherderivate von Salzen organischer Säuren (A.P. 2216751, S. ■(0)) sowie entsprechend Selen- und Tellurverbindungen, Anlagerungsprodukte von Schwefel an Methyloleat (E.P. 530381, S. ■(0)), Thiobenzophenon (A.P. 2204660, S. ■(0)), Heptadecylphenylthioke-ton (A.P. 2204661, S. ■(0)), mit Sulfonsäure oder deren Derivaten erhaltetes fettes Öl (A.P. 2213943, S. ■(0)), Kondensationsprodukte von Xanthogenat und Schwefelhalogenid (F.P. 855166, S. ■(0)). Öllösliche Seifen höhermolekularer Säuren mit Halogen, Schwefel oder Phosphor eignen sich vor allem als Zusatz zu Schmierölen für Dieselmotoren (A.P. 2225366, S. ■(0)). Phosphorhaltige Verbindungen können im Öl selbst durch Erhitzen mit organischen Phosphorverbindungen erzeugt werden (A.P. 2220851, S. ■(0)). Sie werden ferner erhalten durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid u. dgl. mit gesättigten sekundären Alkoholen (A.P. 2197462, S. ■(0)), Kondensationsprodukten aus Phenol und Olefin (A.P. 2214875, S. ■(0); A.P. 2226336, S. ■(0); A.P. 2226334, S. ■(0)), weiter werden zugesetzt Oxy- bzw. Thioarylphosphite (E.P. 523524, S. ■(0)), Phosphorigsäure- bzw. Thiophosphorigsäureester (E.P. 522122, S. ■(0)), Alkylthiophosphite (E.P. 522123, S. ■(0)). Produkte aus Phosphornitrilhalogenid und OH- bzw. SH-Verbindungen (A.P. 2192921, S. ■(0)) oder aus Phosphortrichlorid und Amin (E.P. 521203, S. ■(0)). Auch Phosphatide werden mit Alkoholen, fetten Ölen u. dgl. umgesetzt oder gemischt (A.P. 2212020, S. ■(0); A.P. 2212021, S. ■(0); A.P. 2222487, S. ■(0); A.P. 2216711, S. ■(0)). Von Stickstoffverbindungen werden verwendet: Salze N-substituierter Aminophenole mit Carbonsäure (A.P. 2205172, S. ■(0)), N-substituierte Dicyclohexylamine (A.P. 2226160, S. ■(0)), N-substituierte Verbindungen mit Pyridin- oder Chinolinring (E.P. 527360, S. ■(0)), Imidine und Acylamide (A.P. 2196447, S. ■(0)). Weiter werden Ester höherer Fettsäuren empfohlen (A.P. 2210140, S. ■(0)), sodann mit Metallsalz oder einer organischen polaren Verbindung einer anorganischen Säure erhitztes fettes Öl (A.P. 2213944, S. ■(0)), ferner Metallsalze: Nickelnaphthenat mit o-Alkylphenol (A.P. 2202826, S. ■(0)), Aluminiumsalze synthetischer Fettsäuren (A.P. 2202364, S. ■(0)), Salze von Äthersäuren

9311

128
1 de

(A.P. 2198307, S. 0), von Licansäure (A.P. 2223473, S. 0), von substituierten aromatischen Säuren (A.P. 2223127-130, S. 0ff.). Schließlich sind zu erwähnen: Diäther aus dreiwertigem Alkohol (A.P. 2197467, S. 0), halogenierte Alkohole (A.P. 2206573, S. 0), mit verdünntem Fluor behandelter Kautschuk (A.P. 2186917, S. 0) und allgemein vergasungsfördernde Produkte (F.P. 859304, S. 0).

- | | | Seite | |
|------|-----------|-------|---|
| A.P. | 2 202 501 | ■ | E. L. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Zusatz zu Hochdruckschmierölen, (Schneidölen usw., dargestellt durch Erhitzen einer mehrkernigen aromatischen Dihydroverbindung mit einem Benzolkern und einem teilweise hydrierten Kohlenstoffring mit mindestens einer Doppelbindung, z. B. Dihydronaphthalin, mit Schwefel auf 140 bis 170° C. |
| E.P. | 617 682 | ■ | |
| A.P. | 2 202 502 | ■ | E. L. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Zusatz zu Hochdruckschmierölen, Schneidölen, Schmierfetten usw., dargestellt durch Erhitzen eines Dimeren von Dihydronaphthalin mit Schwefel auf 140 bis 170° C. |
| A.P. | 2 189 468 | ■ | William Hoffmann Kobbé, New York, N.Y. Ein als Zusatz zu Schmierölen, Schneidölen usw. geeignetes geschwefeltes Harz wird erhalten durch Erhitzen eines geschmolzenen, normalerweise festen harzartigen Polymeren (z. B. Tetrameren) von Dihydronaphthalin, das durch Erhitzen mit der gleichen Menge Schwefel auf 280 bis 330° F (140 bis 165° C) bis zur Homogenisierung erhalten ist. |
| F.P. | 857 642 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Schmierölzusatz, bestehend aus geschwefelten Olefinpolymeren, z. B. aus Propylen, Isobutylen oder dergleichen, gegebenenfalls mit Überschuss an freiem Schwefel, zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit, der Hochdruckeigenschaften, der Farbe, der Temperaturbeständigkeit, Verminderung der Korrosionswirkung usw. |
| A.P. | 2 186 646 | ■ | Continental Oil Company, Ponca City, Okla. Schmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge eines geschwefelten synthetischen Esters eines niedrigmolekularen ein- oder zweiwertigen Alkohols und einer hochmolekularen Säure, z. B. von geschwefeltem Methyl- oder Äthylacetat, Äthylacetinsäureester u. dgl. zur Erhöhung der Filmzerreißeigenschaft, der Hochdruckschmieröleigenschaften usw. |
| A.P. | 2 199 361 | ■ | Continental Oil Company, Ponca City, Okla. Als Schmierölzusatz zur Oxydationsverzögerung, Verbesserung der Filmzerreißeigenschaft usw. geeignetes Produkt mit stabil gebundenem Schwefel, erhalten durch Umwandlung eines Olefins (z. B. Äthylen, Propylen) in Olefindimercaptan und Oxydation des Dimercaptans, z. B. mit Sulfurylchlorid. |
| A.P. | 2 198 639 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Als Schmierölzusätze zur Verhinderung von Oxydation, Verpickung, Schlammabildung usw. geeignete Dialkyldiphenolsulfide (-selenide, -telluride) der Formel
$\text{OH} > \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{S}, \text{Se}, \text{Te}) - \text{C}_6\text{H}_4 < \text{OH}$ $\text{R} > \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{S}, \text{Se}, \text{Te}) - \text{C}_6\text{H}_4 < \text{R}$, z. B. Di-tert.-butyl- oder -amyl-diphenolthioäther. |
| A.P. | 2 216 751 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Produkte, die u. a. als Zusätze zu Schmierfetten und Hochdruckschmierölen geeignet sind, bestehend aus öllösllichen Ätherderivaten organischer Säuren $\text{R} \cdot (\text{S}, \text{Se}, \text{Te}) \cdot \text{R}' \cdot \text{COOM}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Kohlenwasserstoffreste}$, $\text{M} = \text{Schwermetalle}$ mit katalytischer Wirkung bei Oxydationsreaktionen), z. B. Bleiseife von Thioätherderivaten, wie Blei- β -amyl-mercaptopalmitat. |
| E.P. | 530 381 | ■ | Imperial Chemical Industries Ltd., London. Als Zusatz zu Schmierölen, insbesondere Schneidölen und Hochdruckschmierölen geeignetes schwefelhaltiges Polymeres von Methylacetat-thiooxonid, hergestellt durch Erhitzen von Methylacetat mit Schwefel (je 1 Mol 96 g Schwefel) auf höchstens 160° C ohne wesentliche Schwefelwasserstoffentwicklung unter Anlagerung von Schwefel an Methylacetat. |
| A.P. | 2 204 660 | ■ | Stclair Refining Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von (z. B. 0,1 bis 3%) Thiobenzophenon, gegebenenfalls im Gemisch mit Benzophenon, zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit und Filmzerreißeigenschaft und Verminderung der Korrosionswirkung. |
| A.P. | 2 204 661 | ■ | Stclair Refining Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von (z. B. 0,5 bis 1%) Heptadecylphenylthioäther, gegebenenfalls im Gemisch mit Heptadecylphenylketon, zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit und Verminderung der Korrosionswirkung. |

- A.P. 2 213 943 ■ J. Randolph Newman, Washington, D.C. Schmierölzusatz zur Verbesserung der Viscosität und allgemeinen Schmieröleigenschaften, hergestellt durch Erhitzen eines fetten Öls mit 2 bis 30% einer organischen Sulfonsäureverbindung (Sulfonsäure, deren Halogenide oder Ester) auf Temperaturen von 100 bis 300° C bis zu gleichmäßiger Verteilung; Beispiel: Leinöl, verfestigt mit 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure.
- F.P. 855 166 ■
E.P. 522 189 ■
It.P. 374 366 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz von 0,01 bis 10% eines durch Kondensation eines organischen Xanthogenats mit einem Schwefelhalogenid erhaltenen löslichen Produkts, insbesondere eines Alkylxanthyltetrasulfids, z. B. Äthylxanthyltetrasulfid, zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit und der Hochdruckeigenschaften, Verminderung der Korrosionswirkung usw.
- A.P. 2 225 366 ■ Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Schmieröl, insbesondere für Dieselmotoren, bestehend aus mindestens 97% Mineralöl und 1 bis 2% einer praktisch wasserfreien, öllöslichen Seife einer organischen Säure mit 10 oder mehr C-Atomen und verharzunglösender Wirkung und einer die Filmzerreißfestigkeit verbessernden Komponente (Halogen, Schwefel, Phosphor) enthaltenden Zusatzes, z. B. Calciumdichlorstearat, Trikresylphosphat, Triäthanolamindichlorstearat usw., u. a. zur Vermittlung von Hochdruckeigenschaften und Verminderung der Verpichtung.
- A.P. 2 220 851 ■ The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Schmieröl mit verbesserter Filmzerreißfestigkeit, Oxydationsbeständigkeit und verminderter Korrosionswirkung gegenüber Legermetallen, hergestellt durch Erhitzen eines Kohlenwasserstofföls mit einer organischen Verbindung von dreiwertigem Phosphor (Phosphorigsäureester oder -amid, Trialkylphosphin) in Gegenwart eines Oxydationsmittels (z. B. Luft) bis zur Bildung teils öllöslicher, teils unlöslicher phosphorhaltiger Produkte und Abtrennung der unlöslichen Anteile.
- A.P. 2 197 403 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Als Schmierölzusatzstoff zur Verbesserung der Schmierfähigkeit und der Hochdruckeigenschaften geeignete heteropolare Verbindung, hergestellt durch Umwandlung eines β , β -ungesättigten Ketons in das isomere β , γ -ungesättigte Keton, Hydrierung zu gesättigtem sekundärem Alkohol und Umsetzung des Alkohols mit Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid u. dgl.
- A.P. 2 214 875 ■ Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Ein Schmierölzusatz zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit, der Hochdruckeigenschaften, Verminderung der Korrosionswirkung usw. wird erhalten durch Behandlung eines Kondensationsprodukts von Olefin und Phenol mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Phosphoresquisulfid (P_2S_5) als Katalysator.
- A.P. 2 226 336 ■ Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Schmierölzusatz zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit, der Hochdruckeigenschaften und Verminderung der Korrosionswirkung, dargestellt durch Reaktion von Phosphorpentachlorid, -trichlorid oder -pentasulfid mit einem (z. B. in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen) wasserunlöslichen Reaktionsprodukt aus einem Phenol und einem Olefin.
- A.P. 2 226 334 ■ Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Schmierölzusatz, hergestellt durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit einem wasserunlöslichen Reaktionsprodukt eines Phenols und eines Olefins, das an sich schon oxydationsverzögernde Wirkung aufweist, wobei so viel Phosphor und Schwefel aufgenommen wird, daß der Zusatz eine Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cd-, Ag-, Ni-, Cu- oder Pb-Legierungen bewirkt.
- E.P. 523 524 ■
F.P. 859 166 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz von z. B. 0,1 bis 3% einer Verbindung $\left\{ \begin{array}{l} \text{HY} \\ \text{R} \end{array} \right\} > \text{Ar} - \text{X} - \text{P}$ (Ar = aromatischer Kern, R = Alkyl- oder Arylgruppe, X und Y = Sauerstoff oder Schwefel), z. B. tert. Butyloxyphenylphosphit, zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit, der Verpichtungs- und Hochdruckeigenschaften usw.
- E.P. 522 123 ■ E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz von Estern aliphatischer Alkohole mit verzweigter Kette und 6 bis 9 C-Atomen mit phosphoriger oder thiophosphoriger Säure zur Verbesserung der Filmzerreißfestigkeit und Schmierfähigkeit und Verminderung der Korrosionswirkung.

15 124
← →

10

8

102

- E.P. 522 123 ■ E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz eines Alkylthiophosphits, bei dem mindestens eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen direkt an ein Schwefelatom gebunden ist, zur Verbesserung der FilnzerreiBfestigkeit und Schmierfähigkeit und Verminderung der Korrosionswirkung.
- A.P. 2 192 921 ■ The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Schmierölzusätze, hergestellt durch Umsetzung von Phosphornitrilhalogeniden mit organischen Oxy- oder Mercaptogruppen enthaltenden Verbindungen, z. B. Diphenyl-, Dibutyl- oder Dibutylthiometaphosphimat.
- E.P. 521 201 ■ Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y., V.St.A. Schmieröl mit
A.P. 2 146 543 Zusatz einer geringen Menge eines Reaktionsprodukts von Phosphortrichlorid und einem Amin mit mindestens einem direkt an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom, z. B. einem Alkylamin wie Mono- oder Dimethyl-, -äthyl-, -propyl- oder -butylamin u. dgl., zur Oxydationsverzögerung, Verbesserung der Hochdruckeigenschaften und Verminderung der Korrosionswirkung.
- A.P. 2 205 172 ■ The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Schmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge eines Salzes eines N-substituierten p-Aminophenols (z. B. p-Butyl- oder p-Benzylaminophenols) und einer organischen Carbonsäure mit mindestens 6 C-Atomen, z. B. Stearin-, Laurin/Naphthensäure, oder deren Chlorderivaten (Dichlorstearinsäure usw.).
- P. 2 226 160 ■ E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Als Zusatz zu viscosen Mineralölen zur Verhinderung von Dunkelfärbung werden geringe Mengen (0,02 bis 2%) eines Dicyclohexylamins verwendet, das an einem dem N benachbarten C-Atom eine Nitril-, Oxymethyl- oder mit aliphatischer Monocarbonsäure veresterte Oxymethylgruppe enthält.
- E.P. 527 366 ■ E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz mindestens einer Verbindung $R(X)_y$, wobei R = Pyridin- oder Chinolinring, $y = 1-3$, X = tert. Alkylamin-, N-Alkylpyrrol-, N-Alkylpiperidin- oder -pyridinrest mit an ein C-Atom von R gebundenem tertiärem N-Atom, z. B. α, α' -Dipyridyl, 4- β -Piperidyläthylchinolin, 4- β -Piperidyläthyl-6-methoxychinolin usw.
- A. P. 2 196 447 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Als Schmierölverbesserungsmittel oder Antildopfmittel für Benzine geeignete Imidino oder Acylamidino, hergestellt durch Reaktion äquimolekularer Mengen eines aliphatischen, Amidins und einer als Iminierungsmittel oder Acylierungs/geeigneten organischen Verbindung.
- Holl.P. 48 506 ■ N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Als Zusatzstoffe u. a. für Schmieröle oder Schmierfette geeignete quaternäre Ammoniumsulfonate, hergestellt durch Reaktion von organischen Verbindungen mit der Gruppe
- $$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$$
- = und ohne anorganische Säuregruppe mit einem Amin oder Ammoniak und einer Sulfonsäure oder einem Sulfonsäuresalz einesamins oder des Ammoniaks.
- A.P. 2 212 020 ■ The Texas Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von 0,1 bis 1,0% eines Phosphatids (z. B. Lecithin) und 0,5 bis 5,0% einer einen hochmolekularen Alkohol enthaltenden Verbindung (z. B. Lanolin) zur Verbesserung der Schmierfähigkeit und Herabsetzung der Korrosionswirkung gegenüber Lagern.
- A.P. 2 212 021 ■ The Texas Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von 0,1 bis 1,0% eines Phosphatids (z. B. Lecithin) und 1 bis 5% eines fetten Öls (z. B. Spermöl) zur Verbesserung der Schmierfähigkeit und Herabsetzung der Korrosionswirkung gegenüber Lagern.
- A.P. 2 222 487 ■ The Texas Company, New York, N.Y. Schmieröl, insbesondere für Haushaltzwecke, bestehend aus leichtem Erdölschmieröl mit Saybolt-Viscosität 60 bis 150 bei 100° F (38° C), etwa 2 bis 10% fettem Öl (z. B. Schmalzöl) und etwa 0,5 bis 3,0% eines Phosphatids (z. B. Lecithin), gegebenenfalls noch einer geringen Menge eines organischen Riechstoffs wie Citronella.
- A.P. 2 216 711 ■ Musher Foundation Inc., New York, N.Y. Schmieröle werden zur Verminderung der Schlamm- und Korrosionswirkung mit einer kleinen Menge einer Kombination von Lecithin mit Polyoxy-, Polyamino- oder Oxylaminobenzolen oder mehrkernigen Monoxy- oder Monominokohlenwasserstoffen auf 350 bis 600° F erhitzt.
- A.P. 2 210 140 ■ Ivor Milton Colbeth, Belleville, N.J. Schmieröl mit Zusatz von mindestens
E.P. 520 970 0,5% eines Esters einer Fettsäure mit langer Kette mit einem höchstens zweiwertigen aliphatischen Alkohol mit kurzer Kette, z. B. Äthylolcat oder Methylstearat, zur Erhöhung der Schmierfähigkeit, Temperaturbeständigkeit usw.

13

1-

I de

I mittel L

L (180-220°)

- A.P. 2 213 944 ■ J. Randolph Newman, Washington, D.C. Schmierölzusatz zur Verbesserung der Viscosität und der allgemeinen Schmieröleigenschaften, hergestellt durch Erhitzen eines fetten Öls mit 2 bis 10% eines Metallsalzes einer anorganischen Säure oder einer organischen polaren Verbindung mit anorganischem Säurerest, über 200° C bis zu wesentlicher Verdickung; Beispiel: Leinöl, erhitzt mit Zinkcarbonat + Bariumperoxyd oder Natriumbisulfid oder mit Triphenylchlormethan.
- A.P. 2 202 828 ■ Gull Research & Development Company, Pittsburgh, Pa. Schmieröl mit Zusatz von bis 2% Nickelnaphthenat zur Verhinderung des Steckenbleibens von Kolbenringen und einwertigem Phenol mit mindestens einer Alkylgruppe mit 4 oder mehr C in Orthostellung (z. B. 2, 6-Ditertiärbutyl-4-methylphenol, 2, 4, 6-Tritertiärbutylphenol) als Oxydationsverzögerer.
- A.P. 2 202 364 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Motorschmieröl, bestehend aus praktisch paraffinfreiem viscosom Mineralöl und einer geringen Menge, z. B. 0,5 bis 5% einer löslichen, nicht gellierenden Aluminiumseife von Säuren mit höchstens 24 C aus der Paraffinoxidation zur Verbesserung von Stockpunkt, Schmierfähigkeit und Schlammabildung.
- A.P. 2 198 307 ■ Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge eines Salzes eines mehrwertigen Metalls (z. B. Co, Al) einer Äthersäure $\text{Mo}(\text{R}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COO})_x$ (R = Kohlenwasserstoffgruppe mit über 3 C, $n = 1, 2$ oder 3 , $x =$ Wertigkeit des Metalls) zum Verhindern des Steckenbleibens von Kolbenringen.
- A.P. 2 223 473 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz von 0,5 bis 40% eines Metall-(Na, Ca, Al, Pb)-salzes von Licensäure, einer ungesättigten Ketosäure aus Oiticicaöl, oder ihres Hydrierprodukts zur Lösung von Schlammbildnern, Verbesserung der Schmierfähigkeit und der Hochdruckeigenschaften.
- A.P. 2 223 127 ■ The Lubri-Zol Corporation, Wickliffe, Ohio. Schmieröl mit Zusatz einer geringen Menge eines stabilen öllöslichen Salzes einer aromatischen Säure, wie sie durch Kondensation einer aromatischen Verbindung (Kohlenwasserstoff, Keton, Äther, Halogenid usw.) mit einer Fettsäure von langer Kette erhalten wird, z. B. Calcium- oder Aluminium-chlorphenylstearat, Calcium-chlorphenylmercaptostearat usw.
- A.P. 2 223 128 ■ The Lubri-Zol Corporation, Wickliffe, Ohio. Schmieröl mit Zusatz einer geringen Menge eines stabilen öllöslichen Salzes einer aromatischen Säure, wie es durch Kondensation von Chlorbenzol mit Oleinsäure erhalten wird, z. B. Kobalt- oder Nickelchlorphenylstearat.
- A.P. 2 223 129 ■ The Lubri-Zol Corporation, Wickliffe, Ohio. Schmieröl mit Zusatz einer geringen Menge eines stabilen öllöslichen Salzes einer aromatischen Säure, das das Radikal $-\text{C}-\text{X}-\text{M}$ ($\text{X} = \text{O}$ oder S , $\text{M} =$ Metall oder basisches Radikal) enthält, z. B. einer durch Kondensation einer aromatischen Säure bzw. Verbindung mit einer ungesättigten oder halogenierten aliphatischen oder cycloaliphatischen Verbindung bzw. Säure erhaltenen.
- A.P. 2 223 130 ■ The Lubri-Zol Corporation, Wickliffe, Ohio. Schmieröl mit Zusatz einer geringen Menge eines stabilen öllöslichen Salzes einer aromatischen Säure mit anorganischen Substituenten, die das Radikal $-\text{C}-\text{C}-\text{M}$ ($\text{X} = \text{O}$ oder S , $\text{M} =$ Metall oder basisches Radikal) enthält; als anorganischer Substituent sind z. B. genannt: Halogene, Schwefel, Phosphor, Arsen, Stickstoff oder Metalle.
- A.P. 2 197 467 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Schmierölzusatz, bestehend aus einem Äther aus dreiwertigem Alkohol (insbesondere Glycerin), von dem nur zwei Oxygruppen durch die Alkoxygruppen von aliphatischen sekundären Alkoholen, davon eine mit mindestens 6 C-Atomen, substituiert ist.
- A.P. 2 206 573 ■ The Lubri-Zol Development Corporation, Cleveland, Ohio. Schmieröl mit Zusatz eines halogenierten Alkohols, z. B. von chloriertem Benzylalkohol oder Cyclohexanol, zur Verbesserung der Hochdruckeigenschaften, der Filmzerreißeigenschaft, der Stabilität und Verminderung der Korrosionswirkung.
- A.P. 2 186 917 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Ein u. a. als Zusatz zu Hochdruckschmierölen, feuerbeständigen Schmierölen usw. geeignetes Produkt wird erhalten durch Behandlung von Kautschuk, synthetischem Kautschuk u. dgl. mit durch ein indifferentes Gas (N_2 , CO_2) verdünntem Fluor.
- F.P. 859 304 ■ Louis Georges Antoine Massardier, Frankreich, Rhône. Motorenöl, bestehend aus (möglichst wärmebeständigem und das Gleiten förderndem) Schmieröl mit Zusatz einer oder mehrerer die Treibstoffvergasung fördernder Produkte, z. B. hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (Tetralin), deren Halogen- und Nitroderivate, Terpen- oder Sesquiterpenkohlenwasserstoffe.

in 93110 //
Z. 119

15 LX #

10

9312

Stockpunkterniedriger.

Für die Darstellung des unter dem Namen „Parafflow“ bekannten Kondensationsprodukts aus chloriertem Paraffin und Aromaten wird das Arbeiten in Lösung empfohlen (A.P. 2209462, S. 0); statt aromatischer Kohlenwasserstoffe werden auch Phenol u. a. aromatische Oxyverbindungen verwendet (A.P. 2191498/499, S. 0ff.). Voltolisationsprodukte aus hochmolekularen Paraffinen oder Sauerstoffverbindungen eignen sich ebenfalls als Stockpunkterniedriger (A.P. 2197768/769, S. 0ff.; A.P. 2201767/768, S. 0ff.). Solche werden ferner durch Oxydation von Paraffin mit Wasserstoffsperoxyd mit und ohne Sauerstoff erhalten (A.P. 2186909/910, S. 0ff.). Neben einem Stockpunkterniedriger kann hochschmelzendes Paraffin zugesetzt werden (A.P. 2209165, S. 0). Durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure werden die Kondensationsprodukte langkettiger Verbindungen verbessert (F.P. 856807, S. 0). Statt halogeniertem Paraffin lassen sich zur Kondensation mit Aromaten verwenden: halogeniertes Tallöl (F.P. 859164, S. 0), Naphthensäurehalogenid (F.P. 859193, S. 0) oder halogenierte Polymerisationsprodukte von Isoolefinen (Holl.P. 49394, S. 0). Auch aus Spaltteerdestillaten (A.P. 2225430, S. 0) oder Kautschuk (A.P. 2211442, S. 0) werden mittels Aluminiumchlorid Stockpunkterniedriger gewonnen. Es wird vorgeschlagen nur den in niedrigsiedenden Aliphaten unlöslichen Anteil von Kondensationsprodukten zu verwenden (A.P. 2204967, S. 0). Weiter werden folgende Stockpunkterniedriger empfohlen: fettsäuresubstituiertes Cumaron oder Inden (A.P. 2197712, S. 0; A.P. 2197713, S. 0); Ester langkettiger Alkohole mit cyclischen Säuren oder Polycarbonsäuren (A.P. 2199187, S. 0; F.P. 859078, S. 0); Extrakte aus gespaltenem Pech (A.P. 2200534, S. 0); p-Cymol (A.P. 2203044, S. 0) und Produkte aus Oxyalkylverbindungen und o-Phosphitobenzylchlorid (A.P. 2205337, S. 0).

- | A.P. | Seite | |
|----------------|-------|---|
| A.P. 2 209 462 | 0 | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Ein als Stockpunkterniedriger oder Paraffinverbesserungsmittel geeignetes Produkt wird erhalten durch Chlorieren eines Paraffins in indifferentem Lösungsmittel und Kondensieren in Lösung mit einer isocyclischen Verbindung, z. B. Naphthalin, in Gegenwart eines Katalysators vom Typ des Aluminiumchlorids. |
| A.P. 2 191 498 | 0 | Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Paraffinhaltiges Mineralöl mit Zusatz einer kleinen Menge eines aus Chlorparaffin, Phenol und Aluminiumchlorid bei etwa 350° F gewonnenen Produkts als Stockpunkterniedriger. |
| A.P. 2 191 499 | 0 | Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Herstellungsverfahren des nach A.P. 2191498 als Stockpunkterniedriger verwendeten Produkts aus Chlorparaffin mit 12 bis 14% Chlor, einer aromatischen Oxyverbindung und Aluminiumchlorid, das nach der Reaktion mit alkoholhaltigem Wasser aufgearbeitet wird. |
| A.P. 2 197 768 | 0 | L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Stockpunkterniedriger, bestehend aus einem durch Einwirkung einer stillen elektrischen Entladung auf Paraffin mit Molekulargewicht über 350 bis zu genügender Viscosität erhaltenen Kondensationsprodukts. |
| A.P. 2 197 769 | 0 | L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Schmieröl mit Zusatz eines nach A.P. 2197768 hergestellten Stockpunkterniedrigers. |
| A.P. 2 201 767 | 0 | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Hochmolekulare, in Schmierölen lösliche Polymere (Stockpunkterniedriger) werden durch Behandlung von im wesentlichen gesättigten sauerstoffhaltigen Stoffen mit langer Kohlenwasserstoffkette und höchstens einer Carboxylgruppe, gegebenenfalls im Gemisch mit cyclischen Verbindungen, z. B. von halogenfreien Fettsäuren mit mindestens 10 C im Gemisch mit Phenol oder Naphthalin, mit elektrischer Hochspannungsentladung erhalten. |
| A.P. 2 201 768 | 0 | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Ein Gemisch von Paraffin oder anderen gesättigten aliphatischen Verbindungen mit mindestens 10 C mit 10 bis 20% einer aromatischen Verbindung (z. B. Naphthalin) wird der Einwirkung einer elektrischen Glimmentladung unterworfen, wobei ein als Stockpunkterniedriger geeignetes Produkt erhalten wird. |
| A.P. 2 186 900 | 0 | Valen Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Ein als Stockpunkterniedriger und als Zusatz bei Entparaffinierung verwendbares Produkt wird erhalten durch Behandlung von Paraffin, Petrolatum u. dgl. mit Wasserstoffsperoxyd in einem Strom von sauerstoffhaltigem Gas bei 350 bis 500° F (180 bis 260° C) bis zu weicher klebriger Konsistenz. |

10y

180
L (177°C)

Seite

- A.P. 2 186 910
- A.P. 2 209 165
- F.P. 836 807
- F.P. 839 164
- F.P. 839 163
- Holl.P. 49 394
- A.P. 2 225 430
D.R.P. 635 098
- A.P. 2 211 442
- A.P. 2 204 967
- A.P. 2 197 712
- A.P. 2 197 713
- A.P. 2 169 187



Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Schmieröl mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 10% eines mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierten Produkts aus Paraffin, Isoparaffin usw. mit Säurezahl etwa 95 und Verseifungszahl etwa 238 als Stockpunkterniedriger.

Standard Refining Company, New York, N.Y. Der Stockpunkt paraffinhaltiger Schmieröle wird durch Zugabe eines Stockpunkterniedrigers (z. B. 0,05 bis 1,0% /herabgesetzt bei gleichzeitigem Zusatz von (z. B. 0,05 bis 1,0%) fremdem Paraffin, dessen Schmelzpunkt wesentlich höher liegt als der des im Öl vorhandenen Paraffins.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Stockpunkterniedriger aus Kondensationsprodukten von aliphatischen Verbindungen mit langer Kette, gegebenenfalls mit aromatischen Verbindungen, werden zur Erhöhung ihrer Wirkung unter mäßigen Bedingungen (z. B. unterhalb 52° C) mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Stockpunkterniedriger für paraffinische Schmieröle oder als Zusatz bei der Entparaffinierung oder sonstigen Paraffinverarbeitung wird ein Kondensationsprodukt aus halogeniertem Tallöl und z. B. der 3 bis 4fachen Menge einer cyclischen organischen Verbindung (z. B. aromatischem Kohlenwasserstoff, Xylenol, Carbazol) verwendet.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Stockpunkterniedriger oder Zusatz bei der Entparaffinierung oder sonstigen Verarbeitung von Paraffin wird ein aus Naphthensäurehalogenid, insbesondere -chlorid, bei 205 bis 371° C mit oder ohne Zusatz eines Katalysators wie Aluminiumchlorid, gegebenenfalls in einem Strom von inertem Gas, gewonnenes Kondensationsprodukt verwendet.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Schmierölen oder Schmierölzusätzen, insbesondere Stockpunkterniedrigern, kondensierbare hochmolekulare halogenierte organische Verbindungen werden erhalten, indem man nahezu gesättigte Kohlenwasserstoffpolymerisationsprodukte mit Molekulargewicht über etwa 1000, die durch Polymerisieren von Isocolefinen in Abwesenheit von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten sind, mit Halogen behandelt.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz eines Stockpunkterniedrigers, der durch Erhitzen von über 700° F (370° C) siedendem Spaltteerdestillat mit etwa 5% Aluminiumchlorid auf 400 bis 425° F (200 bis 220° C) während 3 Stunden, rasch auf 625 bis 700° F (330 bis 370° C) für 20 Minuten, Abkühlung auf etwa 300° F (150° C), Destillation der Ölschicht im Vakuum auf eine Temperatur unter etwa 625° F (330° C) und Gewinnung des rotgefärbten festen Rückstands oder Neutralisieren und Extrahieren der Ölschicht erhalten ist.

Tide Water Associated Oil Company, New York, N.Y. Stockpunkterniedriger für Schmieröle, hergestellt durch Umwandlung von kautschukhaltigem Material mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Gegenwart von metallischem Eisen. (Vgl. A.P. 2142219/220.)

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Als Stockpunkterniedriger für paraffinhaltiges viscoses Mineralöl wird der in einem niedrigsiedenden aliphatischen Lösungsmittel unlösliche Anteil eines pyrogenen Kondensationsproduktes aus Mineralöl, z. B. aus einem auf 400° erhitzten SO₂-Extrakt einer Schmierölfraction, verwendet.

Armstrong and Company, Chicago, Ill. Schmieröl mit Zusatz von mit einer hochmolekularen Fettsäuregruppe (mindestens 12 C) substituiertem Cumaron, z. B. dem Reaktionsprodukt von Stearylchlorid und Cumaron, als Stockpunkterniedriger.

Armour and Company, Chicago, Ill. Schmieröl mit Zusatz von mit einer hochmolekularen (mindestens 12 C) Fettsäuregruppe substituiertem Inden, z. B. dem Reaktionsprodukt von Stearylchlorid und Inden, als Stockpunkterniedriger.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz eines Esters einer cyclischen (auch heterocyclischen) Carbonsäure mit einem Alkohol mit mindestens 10 C-Atomen, z. B. Dioktadecylphthalat, Trioktadecylmellitinsäureester, als Stockpunkterniedriger und Krystallwachstumsregler beim Entparaffinieren.

L)

#

LC

Louy 109

9372

- | | | | | |
|------|-----------|------------|---|---------|
| F.P. | 659 078 | Seite
■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., U.S.A. Paraffinischen Schmieröl mit Zusatz einer geringen Menge eines Polyesters aus einem mehrwertigen Alkohol von langer Kohlenstoffkette und einer Polycarbon- säure, z. B. 1,9-Dioctadecan-phthalsäureester, als Stockpunkterniedriger. | 1 x y R |
| A.P. | 2 200 534 | ■ | Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Schmieröl mit Zusatz eines mit hochsiedendem Kohlenwasserstofföl gewonnenen kohlefreien Ex- trakts aus gespaltenem Pech als Stockpunkterniedriger. | |
| A.P. | 2 203 044 | ■ | Thomas J. Brown, Cohoes, N.Y. Schmierfett oder -öl mit Zusatz von 2 bis 10% p-Cymol, gegebenenfalls neben Paraffin, als Stockpunkterniedriger. | |
| A.P. | 2 205 337 | ■ | Secoy-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Als Stockpunkterniedriger verwendbares Reaktionsprodukt einer Verbindung mit 1, 2 oder 3 aromati- schen Ringen, die mindestens mit einer OH-Gruppe und mit einem hoch- molekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, sonst gegebenenfalls mit weiteren OH-Gruppen, Aryl-, Alkyl-, Arylalkyl-, Aroxy- und Alkoxyresten substituiert sind, mit einem (gegebenenfalls substituierten) o-Phosphito- benzoylchlorid. | 1 a H |

Oxydationsverzögerer und dergleichen.

Als Mittel gegen Oxydation und Verharzung werden den Schmierölen Verbindungen der verschiedensten organischen Körperklassen zugesetzt: Kohlenwasserstoffe wie Reten (A.P. 2191089, S. 0), Äther aromatischer Natur (A.P. 2216752, S. 0; A.P. 2191090, S. 0), Metallsalze von Ketosäuren, Arylfettsäuren oder Säuren aus der Erdöl oxydation (A.P. 2197836, S. 0; A.P. 2197153, S. 02; E.P. 516276, S. 0), Polymerisate aus fetten Ölen (D.Anm. N 41936, S. 0), dispergierte Eisenverbindungen (A.P. 2209646, S. 0), organische Oxyverbindungen mit Schwefel in aliphatischer Kette (D.R.P. 700608, S. 0), öllösliche aliphatische Oxy sulfide (A.P. 2218997, S. 0), mit Schwefelchlorid behandelte Extraktionsrückstände (A.P. 2193331, S. 0), Thioaldehyde (A.P. 2196963, S. 0), organische Disulfide (A.P. 2211798, S. 0), Dimercaptolydiäthyläther (A.P. 2220941, S. 0), Polymere von Oxydiarylsulfiden (A.P. 2198828, S. 0), N, N'-Dithio-bis-alkylamine (A.P. 2209976, S. 0), organisch substituierte Cyanamide (A.P. 2215591, S. 0), Alkyl- oder Arylharnstoff (A.P. 2195167, S. 0), Kondensationsprodukte aus Formylaldehyd und N-substituiertem Arylamin (A.P. 2223411, S. 0), Metallderivate von alkylsubstituiertem Glyoxim (A.P. 75255, S. 0), säurebehandelte Teerfraktionen (F.P. 859807, S.) und schließlich allgemein in einem Hilfslösungsmittel gelöste, an sich nicht lösliche Oxydationsverhinderer (D.Anm. 75255, S. 0) und Oxydationsverhinderer zusammen mit höhermolekularen Alkoholen (D.Anm. St 55654, S. 0).

Speziell zur Verhinderung von Schlamm bildung werden zugesetzt: Mineralöl extrakt (A.P. 2195659, S. 0), Acetophenon oder Benzophenon (A.P. 2221380, S. 0), mit tertiären organischen Stickstoffverbindungen substituiertes Pyridin oder Chinolin (A.P. 2198961, S. 0), Alkylthioäther + Diisobutylphenol (A.P. 2195510, S. 0).

A.P.	Seite	
A.P. 2 191 089	0	Standard Oil Development Company, New York, N.Y. Schmieröl von einer Viscosität von 50 Sekunden Saybolt bei 100° F (38° C) mit Zusatz von 0,05 bis 0,1% Reten zur Oxydationsverzögerung.
A.P. 2 216 752	0	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz eines Oxydationsverhinderers (besonders für höhere Temperaturen), bestehend aus einer öllöslichen Verbindung mit aromatischem Kern, der mit einer Oxy-, Amino-, Schwefel-, Disulfid- oder Polysulfidgruppe substituiert ist und außerdem ein negatives Element der 6. Gruppe (wie O, S) in Ätherform an den Kern gebunden enthält; Beispiel: Trimethylaminophenolsulfid, Hydrochinonmonomethyläther.
A.P. 2 191 090	0	Standard Oil Development Company, New York, N.Y. Schmieröl von einer Viscosität von 50 Sekunden Saybolt bei 100° F (38° C) mit Zusatz von Phenyläther zur Oxydationsverzögerung.
A.P. 2 197 836	0	Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schmieröl mit oxydationsverhinderndem Zusatz einer geringen Menge (bis 2%) eines öllöslichen Metallsalzes, einer Ketosäure, z. B. des Co-Salzes von Amylnaphthoylbenzoesäure.
A.P. 2 197 153	0	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Schmieröl mit Zusatz einer öllöslichen Seife einer ungesättigten Fettsäure mit mindestens 10 C-Atomen mit einer Arylverbindung, z. B. Phenylstearat, Triäthanolamin- oder Morpholinphenylstearat, als Oxydationsverzögerer, Verharzungsverhinderer usw.
E.P. 516 276	0	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz von etwa 0,8 bis 3% einer öllöslichen Metallsäure einer durch Oxydation einer Erdölfraktion (z. B. Paraffin aus der Entparaffinierung von Schmieröl mit verflüssigten Kohlenwasserstoffen) erhaltenen Säure zur Verbesserung der Verharzungs- und Verschleißseigenschaften ohne wesentliche Änderung der Viscosität.
D.Anm. N 41 936	0	N. V. de Bataafische Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Schmieröl bzw. Isolieröl, bestehend aus höhermolekularen durch Polymerisation oder Kondensation niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe erhaltenen Kohlenwasserstoffen und durch elektrische oder chemische Polymerisation fetter Öle erhaltenen Erzeugnissen.
A.P. 2 209 646	0	Alfred Charles Glyn Egerton, London, England. Schmieröl mit Zusatz einer dispergierten Eisenverbindung, z. B. Eisenoxyd oder 0,05 bis 5% Eisenicinat, zur Verhinderung der Harzbildung.

1 A

L 2226427, S.

128

P 313

- D.R.P. 700 608 ■ Seite
 Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Schmieröle oder Isolieröle mit Zusatz einer öllöselichen aliphatischen, aromatischen oder naphthenischen Verbindung mit einer oder mehreren Oxygruppen und Schwefel in einer aliphatischen Kette, z. B. aus Paraffin, zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit.
- D.Anm. St 55 127 ■
 Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Schwefelhaltige Schmierölverbesserungsmittel, erhalten durch Überführung hochsiedender aliphatischer Verbindungen in ungesättigte Verbindungen, Anlagerung von Chlor und Schwefel mittels Schwefelmono- oder -dichlorid unter milden Bedingungen und Ersatz von Chlor durch Hydroxylgruppen.
- A.P. 2 218 997 ■
 Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmierölzusatz zur Oxydationsverzögerung, bestehend aus öllöselichen aliphatischen Oxyalsulfiden, die durch Behandlung von Paraffinspaltprodukt mit einem Schwefelhalogenid bei einer Temperatur bis zu 300° F (150° C) und Destillieren mit alkoholischem Alkali gewonnen sind.
- A.P. 2 193 831 ■
 Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Viscose Mineralöle mit Zusatz einer geringen Menge eines von korrodierendem Schwefel befreiten Reaktionsprodukts von Schwefelchlorid mit dem bei Extraktion von Erdöl mit selektivem Lösungsmittel (z. B. Chlorox, Phenol, Furfural) erhaltenen teerigen Produkt zur Oxydationsverhinderung. 1, L,
- A.P. 2 196 963 ■
 Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz einer kleineren Menge eines Thioaldehyds, z. B. 0,05 bis 0,1% Trithioform- oder -acetaldehyd, als Oxydationsverzögerer.
- A.P. 2 211 798 ■
 Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von Alkyldisulfid, arylsubstituiertem Alkyldisulfid, Thiuram- oder Thiazoldisulfid, z. B. Tetramethylthiuramdisulfid, Benzothiazoldisulfid, als Oxydationsverzögerer.
- A.P. 2 220 941 ■
 Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Viscoses Mineralöl mit Zusatz einer geringen Menge eines Dimercaptyldiäthyläthers, $RS - C_2H_5 - O - C_2H_5 - SR$, als Oxydationsverzögerer.
- A.P. 2 198 828 ■
 Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz eines Polymeren eines Diarylsulfids mit mindestens einer OH-Gruppe an jedem aromatischen Ring als Oxydationsverzögerer.
- A.P. 2 209 976 ■
 Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schmieröl mit oxydationsverhinderndem Zusatz eines N, N'-Dithio-bis-alkylamins.
- A.P. 2 215 591 ■
 Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröle mit Zusatz eines öllöselichen organisch substituierten Cyanamids, $X = N - CN$, z. B. von Diphenoxypropylcyanamid, zur Verbesserung der Oxydationsbeständigkeit.
- A.P. 2 195 167 ■
 Alfred Charles Glyn Egerton, London, England. Zur Verhinderung der Harzbildung in Schmierölen, die im Motor mit Stickstoffoxyden in Berührung kommen, wird ein mindestens zwei Alkyl- oder Arylgruppen enthaltendes Harnstoffderivat zugesetzt, z. B. Dimethyl-, Diäthyl- oder Diphenylharnstoff.
- A.P. 2 223 411 ■
 Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Paraffinhaltiges viscoses Mineralöl mit Zusatz einer zur Oxydationsverzögerung ausreichenden Menge eines Kondensationsprodukts aus Formaldehyd und einem N-substituierten Arylamin, wie N-Methyl-, N-Äthyl-, N-Amylphenylamin, Diphenylamin, Phenyl- α - oder - β -naphthylamin usw.
- A.P. 2 226 427 ■
 Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge eines öllöselichen Metallderivats eines alkylsubstituierten Glyoxims, z. B. von Nickel-methyl-n-butylglyoxim, als Oxydationsverzögerer.
- F.P. 859 807 ■
 Etablissements Lamblotte Frères, Frankreich, Nièvre. Verharzungsverhindernder Zusatz zu Motortreibstoffen, Schmierölen, Transformatoren u. dgl. bestehend aus kleinen Mengen von mit Säure, insbesondere mit gasförmigem Chlorwasserstoff, vorbehandelten Teerfraktionen, z. B. vom Siedebereich 230 bis 275° C.
- D.Anm. St 55 654 ■
 Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Schmieröle mit geringem Gehalt an alkoholischen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette und mindestens 10 C-Atomen und an Oxydationsverhinderern. D.Anm. P 75 255
- A.P. 2 195 659 ■
 Standard Oil Company, Chicago, Ill. Schmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge des mit selektivem Lösungsmittel (z. B. Chlorox, Nitrobenzol) erhaltenen Extrakts aus ungespaltenem Mineralöl zur Verhinderung der Schlamm-bildung.
- A.P. 2 221 360 ■
 Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Turbinen-, Transformatoröl u. dgl. mit Zusatz von etwa 10% oder mehr Acetophenon oder Benzophenon zur Verhinderung der Schlamm-bildung.

- A.P. 2 198 961 Seite
E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Schmieröl mit Zusatz einer Verbindung von Pyridin oder Chinolin mit tertiärem Alkylamin, N-Alkylpyrrol, -piperidin oder -pyridin, wobei der tertiäre N des Substituenten mit dem Kern über 1 bis 3 C-Atome verbunden ist, zur Verhütung von Schlammabildung.
- A.P. 2 105 510 Seite
Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Schmieröl mit Zusatz von bis 1% Alkylthioäther und 0,02 bis 0,25% Diisobutylphenol zur Verhinderung der Schlammabildung.

Zur Verhütung der Verpichung von Kolbenringen verwendet man Zusätze von hydrierten Phenanthrenhomologen mit hydriertem Harzöl u. dgl. (A.P. 2221953, S. 0), Diäthylenoxyd (Can.P. 386360, S. 0), Aluminiumverbindungen alkylierter Phenole (A.P. 2211972, S. 0), Metallsalze halogener Fett- oder Naphthensäuren (A.P. 2225365, S. 0), Alkaloidsalze höherer Carbonsäuren (A.P. 2224368, S. 0), Salze von aliphatisch-aromatischen Säuren (A.P. 2186346, S. 0), die als Oxydationsverzögerer bereits genannten Seifen aus Säuren der Erdöl oxydation (E.P. 515276, S. 0), Halogen, Schwefel oder Phosphor enthaltende Seifen von Säuren aus Erdölkohlenwasserstoffen (A.P. 2225367, S. 0), Seifen aus oxydiertem „sweater oil“ (A.P. 2227149, S. 0), und schließlich substituierte aromatische Sulfenamids (F.P. 857719, S. 0).

- A.P. 2 221 953 Seite
Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz einer geringen Menge von hydriertem Phenanthrenhomologen (Siedepunkt über 175°), hydriertem neutralem Harzöl, decarboxylierter und hydrierter Harzsäure, z. B. Abietinsäure, zur Herabsetzung der Verpichung.
- Can.P. 386 360 Seite
The Pennzoil Company, Los Angeles, Cal., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz von mindestens 0,05% Diäthylenoxyd zur Verbesserung des Schlammlösevermögens.
- A.P. 2 211 072 Seite
Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Schmieröl mit Zusatz von über 0,1% eines Aluminiumphenolats oder -diphenolats von substituiertem Phenol mit mindestens 10 C-Atomen (Alkylgruppen mit 12 oder 16 C-Atomen) als Verpichungsverhinderer.
- A.P. 2 225 365 Seite
Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Motorenöl, insbesondere für Dieselmotoren, mit Zusatz von öllöslichem Metallsalz einer chlorierten Fettsäure, z. B. 0,5 bis 2% Calciumdichlorstearat oder Metallsalze einer halogenierten Naphthensäure, zur Verhinderung der Verpichung ohne wesentliche Erhöhung der Viscosität.

Aust.P. 111 339
F.P. 845 627
N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland. Schmieröl mit Zusatz von Seifen aus flüssigem Harz (Tallöl) und mehrwertigen Metallen wie Zink, Magnesium, Calcium oder Aluminium, vorzugsweise mit stöchiometrischem Überschuss an Metall, zur Verpichungsverhinderung.

- A.P. 2 224 368 Seite
The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Schmieröl mit Zusatz eines Alkaloidsalzes einer Carbonsäure mit mindestens 6 C-Atomen, z. B. Brucinaphthenat, -stearat oder -dichlorstearat, als Verpichungsverhinderer.
- A.P. 2 186 346 Seite
Shell Development Company, San Francisco, Cal. Schmieröl mit verpichungsverhinderndem Zusatz von z. B. 0,5 bis 2,5% eines Salzes eines mehrwertigen oder amphoteren Metalls mit einer höheren Fettsäure mit höchstens einer Doppelbindung in der Kohlenstoffkette, an die mit einem oder mehreren aliphatischen C-Atomen als Zwischenglied ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, z. B. Magnesium- oder Aluminiumsalz von α -Benzalstearinsäure.
- A.P. 2 225 367 Seite
Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Halogen, Schwefel oder Phosphor enthaltende Schmieröl mit Zusatz einer öllöslichen Seife eines aus Erdölkohlenwasserstoffen durch Oxydation gewonnenen Säure in einer Menge (0,5 bis 2%), die gerade etwa genügt, um Verpichungen zu verhindern.
- A.P. 2 227 149 Seite
Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Motorenöl, insbesondere für Dieselmotoren, mit Zusatz von z. B. 0,1 bis 3% einer Seife eines mehrwertigen Metalls (z. B. Al, Ca, Ni, Sn, Mg) und einer durch Oxydation von „sweater oil“ (aus schuppigem Paraffin ausgeschwitztem Öl) erhaltenen Säure, gegebenenfalls unter Zugabe eines Lösungsvermittlers (höhere Fettsäure, höherer Alkohol) als Verpichungsverhinderer.

F.P. 857 719
A.P. 2 244 075
Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge (z. B. 0,25%) eines aromatischen Sulfenamids, das durch zwei Alkyl- oder Arylreste substituiert ist ($Ar - S - N \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$, Ar = Arylgruppe, R, R' = einfache oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere aromatischer Rest), z. B. Diarylbenzolsulfenamid, wie Di-n-butyl-o-nitrophenylsulfenamid, als Verpichungsverhinderer.

93130
len
len
len
len
len

Aust.P. 104753
A.P. 2198307
von 18.12.18

L < >
Aust.P. 104753

R', R''
/ ph

Schmierölzusätze zur Verbesserung der Temperaturbeständigkeit und der Feuerbeständigkeit.

9314

196

Zur Verwendung bei höheren Temperaturen werden Schmieröle mit Zusatz von Hydrochinin, -chinidin oder -cinchonin (A.P. 2208218, S. 0) oder von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, Glycerin und Cargitol (D.R.P. 700 289, S. 0) vorgeschlagen. Zur Verbesserung der Feuerbeständigkeit wird eine um 200° siedende fluorierte aliphatische Verbindung zugegeben (A.P. 2186916, S. 0).

	Seite	
A.P. 2 208 218	■	The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Schmieröle mit einem Zusatz von Hydrochinin, Hydrochinidin oder Hydrocinchonin zur Erhöhung der Schmierfähigkeit bei höherer Temperatur.
D.R.P. 700 289	■	Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin. Gegen hohe Temperatur widerstandsfähige Schmiermittel werden erhalten durch Erhitzen einer Mischung von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, Glyceriden und Carbitol (Diallylenglykoläther) auf etwa 280° und Zusatz von mineralischen Schmierölen zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch.
Aust.P. 111 224 A.P. 2 228 658/659	■	Standard Oil Company of California, V.St.A. Schmieröl mit Zusatz eines Schwermetallsalzes einer Sauerstoffsäure des Phosphors mit organischem Substituenten, insbesondere eines Erdalkali-, Chrom-, Magnesium- oder Aluminiumsalzes.
Aust.P. 111 225 A.P. 2 228 671 It.P. 373 145	■	Standard Oil Company of California, V.St.A. Schmieröl mit Zusatz eines Metallphenolats und eines Salzes einer organisch substituierten Sauerstoffsäure des Phosphors.
Aust.P. 111 294	■	Standard Oil Company of California, V.St.A. Schmieröl mit Zusatz eines außer durch eine Alkylgruppe mit über 4 C-Atomen gegebenenfalls durch weitere Kohlenwasserstoffreste, Oxy- oder Hydroxygruppen substituierten Metallphenolats von Alkalimetallen, Cadmium, Magnesium oder Calcium.
A.P. 2 186 916	■	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz von 5 bis 60% einer fluorierten aliphatischen Verbindung vom Siedepunkt etwa 400° F (200° C) zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit.

Höh

LC

H A.P. 2 228 659

Schmierölzusätze zur Verbesserung des Viscositätsindex.

9315

Als Mittel zur Verbesserung des V.I. werden in erster Linie Polymerisate verwendet: Propylenpolymerisate (D.Anm. R 98953, S. 0), allgemein Olefinpolymerisate mit bestimmter Viscosität (It.P. 381 194, S. 0), Mischpolymerisate aus Öl mit konjugierten Doppelbindungen und Olefin (F.P. 854 435, S. 0), Kondensationsprodukte aus Aliphaten (Olefinen) und Aromaten mit einem Dicarbonsäurehalogenid (E.P. 521 776, S. 0), Polymerisate aus depolymerisiertem Kautschuk (A.P. 2199352, S. 0), halogenierte hochmolekulare gradkettige Kohlenwasserstoffverbindungen (A.P. 2225318, S. 0), vollsatiertes Spermöl (A.P. 2202801, S. 0), sowie auch chlorierte fette (A.P. 2205740, S. 0).

RU

	Seite	
D.Anm. R 98 953	■	Bahrchemie AG., Oberhausen-Kelten. Zusatz von Polymerisationsprodukten von Propylen, die durch Polymerisation des praktisch reinen oder verdünnten Olefins unter Verwendung von Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Borfluorid usw. bei Temperaturen unter 0° erhalten sind.
It.P. 381 194	■	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Schmieröle, hergestellt durch Mischung niedrigviscoser Motoröle mit Polymerisationschmierölen aus Olefinen von mindestens 3, höchstens 8 C-Atomen mit einer Viscosität von mindestens 6 bis 7° E bei 99°.
F.P. 854 435	■	Standard Oil Development Company, Linden N.J., V.St.A. Schmierölzusatz mit viscositätserhöhender Wirkung, hergestellt durch Mischpolymerisation von Elcoestearin, Oiticicaöl, Tungöl, chinesischem Holzöl oder einem anderen Öl mit konjugierten Doppelbindungen mit einem Olefin (z. B. Isobutylene) in Gegenwart eines Katalysators (z. B. Lösung von Aluminiumchlorid in Methylchlorid) unterhalb 0° C.
E.P. 521 776 F.P. 845 193	■	Standard Oil Development Company, Wilmington, Del., V.St.A. Schmierölzusatz zur Verbesserung von Viscositätsindex, erhalten durch Kondensation halogenierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe oder Olefine mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und weitere Kondensation der Produkte mit einem Dicarbonsäurehalogenid, z. B. Sebacyl- oder Phthalylchlorid.

LC

LC

7 Linden, N.J. und

Imi des

- | | Seite | |
|-----------------|-------|---|
| A.P. 2 199 352 | ■ | The Texas Company, New York, N.Y. Ein den V.I. verbessernder Schmieröl-zusatz wird dargestellt durch Depolymerisieren einer Dispersion von Kautschuk in einem aromatischen Lösungsmittel, Polymerisieren des Produkts in Gegenwart eines Halogenids oder einer Halogensäure von Zinn oder Bor unter Abtrennen des Polymerisats. |
| A.P. 2 225 318 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz eines Halogenderivats einer praktisch gesättigten geradkettigen Kohlenwasserstoffverbindung mit Molekulargewicht über etwa 800 und mindestens 1% Halogen, z. B. chloriertem Polyisobutylen, zur Verbesserung der Viscosität und des Viscositätsindex. |
| A.P. 2 202 661 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit hohem V.I., bestehend aus Sperml, das teilweise einer stillen elektrischen Entladung unterworfen wurde. |
| A.P.] 2 205 740 | ■ | The Lubri-Zol Development Corporation, Cleveland, Ohio. Schmieröl mit Zusatz von chlorierten pflanzlichen oder tierischen fetten Ölen, z. B. chloriertem Baumwollsaamen oder Ricinusöl, zur Verbesserung des Viscositätsindex. |

Schmierölzusätze zur Verbesserung der FilmzerreiBfestigkeit (Schmierfähigkeit, Schlüpfrigkeit).

Als Zusätze, die die FilmzerreiBfestigkeit (Haftfestigkeit des Schmierfilms) und dadurch die „Schmierfähigkeit“ verbessern sollen, werden vorzugsweise halogenierte Produkte verwendet: halogenhaltige Kondensationsprodukte von Fettsäuren und/oder Paraffin (Holl.P. 48168, S. 0), halogenierte Ketone (Holl.P. 47571, S. 0; A.P. 2223766, S. 0), allgemein Halogen und Sauerstoff enthaltende organische Verbindungen (D.Anm. C 48114, S. 0), chlorierte Ester + Pinen (A.P. 2217173, S. 0), halogenierte aromatische Oxyverbindungen (A.P. 2213532, S. 0), chloriertes Naphthalin bzw. Paraffin + Calciumphenylstearat (A.P. 2222964, S. 0; A.P. 2222938, S. 0), Stearon oder chloriertes Stearon (A.P. 2211687, S. 0), chlorierte Ester aus mehrwertigem Alkohol und organischer Säure (A.P. 2201484, S. 0), Kondensationsprodukte von naphthenischem Schmieröl und Acylhalogenid (A.P. 2204609, S. 0); von halogenfreien Produkten werden vorgeschlagen: Säuerstoffderivate wie Oxyacetale (E.P. 516182, S. 0), Stearinsäurearylester (A.P. 2211163, S. 0), Ester von cyclischen Säuren (A.P. 2224541, S. 0), insbesondere Phthal säureester (A.P. 2215590, S. 0), Phosphorverbindungen wie Ester oder Thioester einer Säure des Phosphors + Fettsäure (A.P. 2203102, S. 0), Trihexylphenylphosphite (A.P. 2193252, S. 0), Schwefelverbindungen wie heterocyclische Verbindungen mit mindestens 2 Schwefelatomen (A.P. 2213804, S. 0), Bisalkylxanthogene (E.P. 522191, S. 0), basisches Bleisulfat (A.P. 2195669, S. 0) und Stickstoffverbindungen wie Carbamate (E.P. 516374, S. 0) und speziell Urothano (A.P. 2187742, S. 0).

- | | Seite | |
|-----------------|-------|---|
| Holl.P. 43 168 | ■ | Continental Oil Company, Ponca City, Okla., V.St.A. Schmieröl mit die FilmzerreiBfestigkeit verbesserndem Zusatz einer geringen Menge eines halogenhaltigen Kondensationsprodukts von höherer Fettsäure oder Paraffin mit sich selbst, miteinander oder mit einer aromatischen Verbindung oder eines aromatischen Kohlenwasserstoffes mit einem fetten Öl; das Kondensationsprodukt soll mindestens etwa 3 bis 5% Halogen in der Kohlenwasserstoffkette enthalten, das vor oder nach der Kondensation eingeführt sein kann. (Abzweigung von Holl.P. 43267.) |
| Holl.P. 47 571 | ■ | Continental Oil Company, Ponca City, Okla., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz einer geringen Menge eines halogenierten Ketons, wie Monochloracetophenon oder Benzophenon, Di- oder Trichlorketonen, zur Verbesserung der FilmzerreiBfestigkeit. (Abzweigung von Holl.P. 43267.) |
| A.P. 2 223 766 | ■ | The Lubri-Zol Development Corporation, Cleveland, Ohio. Schmieröl mit Zusatz von 0,1 bis 10% eines halogenierten aromatischen Ketons, z. B. Chlorbenzophenon, zur Verbesserung der FilmzerreiBfestigkeit. |
| D.Anm. C 48 114 | ■ | Continental Oil Company, Ponca City, Oklahoma, V.St.A. Schmiermittel mit Zusatz geringer Mengen einer Halogen und Sauerstoff enthaltenden organischen Verbindung, z. B. von halogeniertem Diphenylenoxyd und/oder halogenierten Fettsäuren usw. |

- A.P. 2 217 178 ■ Continental Oil Company, Ponca City, Okla. Schmieröl mit Zusatz von 0,5 bis 10% chloriertem aliphatischem Ester und 0,001 bis 1% Finen zur Verbesserung der Filmzerreißfestigkeit.
- A.P. 2 213 532 ■ The Lubri-Zel Development Corporation, Cleveland, Ohio. Schmieröl mit Zusatz einer halogenierten aromatischen Oxyverbindung (z. B. von chloriertem Phenol oder Naphthol) zur Verbesserung der Filmzerreißfestigkeit.
- A.P. 2 222 964 ■ Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von chloriertem Naphthalin zur Verbesserung der Schmierfähigkeit und Filmzerreißfestigkeit und Calciumphenylstearat zur Bindung von Chlor bzw. Chlorwasserstoff.
- A.P. 2 222 930 ■ Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von chloriertem Paraffin zur Verbesserung der Schmierfähigkeit und Filmzerreißfestigkeit und Calciumphenylstearat zur Bindung von Chlor bzw. Chlorwasserstoff.
- A.P. 2 211 687 ■ American Cyanamid Company, New York, N.Y. Schmieröle mit geringem Zusatz von Stearon oder chloriertem Stearon zur Verbesserung der Schmierfähigkeit.
- .) 2 201 480 ■ Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Schmieröl mit die Schmierfähigkeit verbesserndem Zusatz eines chlorierten Esters eines mehrwertigen Alkohols mit 3 bis 6 C-Atomen im Molekül und einer organischen Säure der Formel $R-(CH_2)_n-COOH$ (R = Alkyl-, Aryl-, Alkyl- oder andere Ringgruppe, die kein locker gebundenes Chlor enthält, das Cd-Ag- oder Cu-Pb-Lager angreifen könnte; Beispiel: chloriertes Kerosinöl und andere chlorierte Glycerinester
- A.P. 2 204 609 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Naphthenisches Schmieröl wird zur Erhöhung der Filmzerreißfestigkeit mit einer kleinen Menge eines Acylhalogenids, z. B. Stearylchlorid, in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators kondensiert; das Produkt kann auch als Zusatz zu paraffinischen Schmierölen, z. B. zu einer aus dem gleichen Rohöl stammenden paraffinischen Fraktion, verwendet werden.
- E.P. 516 182 ■ E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Schmieröl mit Zusatz von Oxyacetalen, die durch Kondensation mehrwertiger Alkohole mit aliphatischen Aldehyden oder Ketonen mit mindestens 6 C-Atomen erhalten sind, zur Erleichterung der Bildung dünner Schmierfilme.
- A.P. 2 211 103 ■ Sinclair Refining Company, New York, N.Y. Schmiermittel mit Zusatz eines Alkylesters von Phenyl-, Toluyl- oder Xylylstearinsäure zur Erhöhung der Filmzerreißfestigkeit.
- A.P. 2 224 541 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.Y. Schmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge (z. B. 0,1 bis 5,5%) eines über 150° C siedenden synthetischen Esters einer cyclischen Säure (z. B. Naphthensäure) und eines höchstens dreiwertigen Alkohols (z. B. Isopropylalkohol) zur Verbesserung der Filmzerreißfestigkeit.
- A.P. 2 216 590 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröle mit Zusatz eines Phthalsäureesters zur Erhöhung der Belastungsfähigkeit, Schmierfähigkeit, Oxydationsbeständigkeit und Viscosität.
- A.P. 2 203 102 ■ Gulf Research & Development Company, Pittsburgh, Pa. Schmieröl mit die Schmierfähigkeit verbesserndem Zusatz von 0,05 bis 1% einer hochmolekularen Fettsäure, z. B. Stearinsäure, und 0,05 bis 0,5% eines Esters oder Thioesters einer Säure des Phosphors, z. B. Triphenyl- oder Trikresylphosphat oder -phosphit.
- A.P. 2 192 252 ■ Monsanto Chemical Company, St. Louis, Mo. Als Schmierölzusatz zur Erhöhung der Filmzerreißfestigkeit geeignetes, bei normaler Temperatur flüssiges isomeres Gemisch von Trihexylphenylphosphiten, z. B. Reaktionsprodukt aus hexylsubstituiertem Phenol und Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid.
- A.P. 2 213 804 ■ Continental Oil Company, Ponca City, Okla. Schmieröl mit Zusatz einer organischen Verbindung mit mindestens 2 Schwefelatomen in einem heterocyclischen Ring, z. B. Thianthren, cyclischem Mercaptal, Trithioaceton, 2,2-Dimethyl-1,3-dithian usw., zur Erhöhung der Filmzerreißfestigkeit und Schmierfähigkeit.
- E.P. 522 191 ■ United States Rubber Company, New York, N.Y., V.St.A. Schmieröl oder -fett mit Zusatz eines Bisalkylaralkogens mit mindestens 3 C-Atomen in der Alkylgruppe und einem Zersetzungsprodukt von mindestens 150 zur Verbesserung der Filmzerreißfestigkeit bei hohen Drucken.

R#

1 lo
L)

#

L C

punkt

- | | | | | |
|------|-----------|-------|---|--|
| A.P. | 2 195 699 | Seite | ■ | The Pennzoll Company, California. Schmieröl mit 10 bis 20% basischem Bleisulfat („blue lead“) zur Erhöhung der Haftfestigkeit an den zu schmierenden Flächen. |
| E.P. | 516 374 | ■ | ■ | E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Schmieröl oder -fett mit Zusatz (z. B. von 1 bis 10%) einer Verbindung der Formel $R \cdot NH \cdot \overset{O}{\parallel} C \cdot OR'$ (R = H oder Alkyl, alicyclische oder Arylgruppe, R' = Alkyl-, alicyclische oder Arylgruppe, R + R' mit mindestens 4 C-Atomen) zur Erleichterung der Bildung dünner Schmierfilme. |
| A.P. | 2 187 742 | ■ | ■ | The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Schmieröl mit Zusatz von bis 1% eines Urethans (Äthyl-, Butylurethan, Butyläthylimido-dicarboxylat) zur Verbesserung der Schlüpfrigkeit. |

Schmierölzusätze zur Verminderung der Korrosionswirkung.

Zur Verminderung der Korrosionswirkung, insbesondere gegenüber den als Lagermetall verwendeten Legierungen, dienen Zusätze, die wiederum den verschiedensten organischen Körperklassen entnommen werden: Oxalsäure oder deren Äthylester (A.P. 2214401, S. 199), Polycarbonsäureester (A.P. 2204598, S. 199), Ester mit β -Doppelbindung (A.P. 2204597, S. 199), Oxyester (A.P. 2204601, S. 199), Metallverbindungen von β -Diketonen (A.P. 2223932, S. 199), Dialkylsulfide (A.P. 2192874, S. 199), Diarylaminosulfide (A.P. 2220723, S. 199), sulfurierte hochmolekulare Olefine (A.P. 2218132, S. 199), Alkylrhodanide bzw. -isothiocyanate (A.P. 2218918, S. 199), geschwefelte Diarylamine (A.P. 2190648, S. 199), Derivate von Pseudothioharnstoff oder Thioharnstoff (A.P. 2220970, S. 199), Arythioharnstoff (A.P. 2224158, S. 199), organische Sulfo-phosphite (A.P. 2191996, S. 199), Tricyclohexylphosphite (A.P. 2226543, S. 199), Produkte aus Cyclohexanol und Phosphortrichlorid (A.P. 2226552, S. 199), Lecithin + Triarylphosphit (A.P. 2223941, S. 199), Phosphatid + Demulgiermittel (A.P. 2221102, S. 199), Alkylarsenit (A.P. 2213856, S. 199), Triarylarsenit (A.P. 2214444, S. 199), Diaminodiphenylamin (A.P. 2220487, S. 199), Diaminopolysarylmethan (A.P. 2218917, S. 199), Tolyldiamin (A.P. 2187353, S. 199), aliphatische Amine + reduzierbare Nitroverbindungen (A.P. 2189788, S. 199), substituierter Harnstoff oder Thioharnstoff (A.P. 2209464, S. 199), Zinntetrabutyl (A.P. 2187802, S. 199), Zinntetraphenyl (A.P. 2211558, S. 199), schließlich werden noch allgemein lackbildende Stoffe zugesetzt (A.P. 2214443, S. 199), sowie von anorganischen Stoffen: konzentrierte starke Mineralsäuren (A.P. 2202128, S. 199) und Schwefel (A.P. 2222431, S. 199).

- | | | | | |
|------|-----------|-------|---|--|
| A.P. | 2 214 401 | Seite | ■ | Michael R. Cannon and Hugham A. Varteressian, State College, Pa. Schmieröl mit einem stabilisierenden, insbesondere die Korrosionswirkung herabsetzenden Zusatz von Oxalsäure oder Äthylloxalat. |
| A.P. | 2 204 598 | ■ | ■ | Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Schmieröl mit Zusatz einer auf Lagermetalle (wie Cu-Pb, Cd-Ag) korrodierend wirkenden Menge eines Metallsalzes einer organischen Säure (z. B. Al-, Mg-Naphthenat) und eines Esters einer mehrbasischen Carbonsäure, die zwei Carboxylgruppen um nicht mehr als 3 C-Atome voneinander entfernt enthält, z. B. eines Oxal-, Bernsteinsäure- oder Malonsäureesters, zur Korrosionsverminderung. |
| A.P. | 2 204 597 | ■ | ■ | Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Schmieröl mit Zusatz einer auf Lagermetalle (wie Cu-Pb, Cd-Ag) korrodierend wirkenden Menge eines Metallsalzes einer organischen Säure und — z. B. 0,1 bis 10% — eines die Korrosionswirkung herabsetzenden Esters, der in β -Stellung zur Carboxylgruppe eine Doppelbindung enthält, z. B. Diisocamylmaleat. |
| A.P. | 2 204 601 | ■ | ■ | Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Schmieröl mit Zusatz einer auf Lagermetalle (wie Cu-Pb, Cd-Ag) korrodierend wirkenden Menge eines Metallsalzes einer organischen Säure (z. B. eines Naphthenats) und eines organischen Oxyesters, der mindestens eine OH-Gruppe um nicht weiter als 2 C-Atome von einer COOH-Gruppe entfernt enthält, zur Korrosionsverminderung. |
| A.P. | 2 223 932 | ■ | ■ | The Texas Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von 0,1 bis 5% einer Metall-(Cu-, Zn-, Al-, Ca-, Cd-)verbindung eines β -Diketons $R_1 - (O)C = CH - CO - R_2$ (R ₁ = Rest einer ungesättigten höheren Fettsäure oder Naphthenäure, R ₂ = Alkylgruppe) zur Verminderung der Korrosionswirkung. |
| A.P. | 2 192 874 | ■ | ■ | Gulf Oil Corporation, Pittsburg, Pa. Zur Herabsetzung der Korrosionswirkung werden Schmierölen für Lager aus Kupfer- oder Cadmiumlegierungen 0,05 bis 0,5% Dialkylpolysulfid $R - S - (S)_n - S - R$, z. B. Diamyltri- oder -tetrasulfid, zugesetzt. |

9317

200

- A.P. 2 220 723 ■ Tide Water Associated Oil Company, Bayonne, N.J. Schmieröl mit Zusatz von Thio-di- α - oder - β -naphthylamin, Thio- α - β -naphthylamin, Thiophenyl- α - oder - β -naphthylamin, Diaminodiphenylmonosulfid, 3, 3'- oder 4, 4'-Diaminodiphenylsulfid, Aminophenylaminonaphthylsulfid, Triphenylaminsulfid, Monocaminodiphenylsulfid, Monocaminodiphenylsulfid, Diaminodiphenylpolysulfid u. dgl. zur Verminderung der Korrosion von Lagerlegierungen aus Cd-Ag, Cd-Ni oder Cu-Pb.
- A.P. 2 218 132 ■ Continental Oil Company, Ponca City, Okla. Schmieröl mit Zusatz von 0,05 bis 20% eines aus Paraffin durch Halogenierung und Halogenabspaltung gewonnenen, dann sulfurierten Olefins R-CH=CH-R (Summe der C-Atome in R=10-80) zur Verminderung der Korrosionswirkung.
- A.P. 2 218 918 ■ Standard Oil Company, Chicago, Ill. Schmieröl mit Zusatz von (0,01 bis 1%) Alkylrhodanid oder Ester der Isothiocyanäure mit 8 bis 14 C-Atomen in der Alkylgruppe zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cd-Ag-, Cd-Ni- und Cu-Pb-Legierungen.
- A.P. 2 190 648 ■ Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Schmieröl für Lagerflächen aus Cadmium- und Kupferlegierungen mit Zusatz einer kleinen, zur Korrosionsverzögerung ausreichenden Menge eines Reaktionsprodukts von Diarylamin und Schwefel, z. B. Phenthasin.
- A.P. 2 220 970 ■ Standard Oil Company, Chicago, Ill. Schmieröl mit Zusatz von etwa 0,05 bis 10% eines Pseudothioharnstoffderivats $R_1-S-C \begin{matrix} \swarrow N-R_2 \\ \searrow N-R_3 \\ \quad R_4 \end{matrix}$ (R = H oder Kohlenwasserstoffradikale) oder von Kondensationsprodukten von Thioharnstoff und Senföl, zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cd-Ag-, Cd-Ni- oder Cu-Pb-Lagermetallen.
- A.P. 2 224 158 ■ The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Schmieröl mit Zusatz einer geringen Menge an arylsubstituiertem Thioharnstoff, gegebenenfalls nach synthetischem Alkyl- oder Arylester oder dessen Halogenderivat, zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cu-Ag-Cd- oder Cu-Ni-Pb-Lagern.
- A.P. 2 191 996 ■ Standard Oil Company, Chicago, Ill. Schmieröl für Lager aus Hartmetallegerungen mit korrosionsverminderndem Zusatz von Schwefel und gegebenenfalls Sauerstoff enthaltenden organischen Phosphiten, z. B. Triamyl- oder Triphenyltrisulfophosphit.
- A.P. 2 226 543 ■ The Texas Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von 0,01 bis 2,0% eines/ gegebenenfalls alkyl-, aryl- oder aralkylsubstituierten (Tricyclohexyl- esters von phosphoriger Säure, z. B. Tricyclohexyl- oder Trimethylcyclohexylphosphit zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cd, Ag, Cu, Pb oder Ni enthaltenden Lagermetallen. (Herstellung der Zusätze vgl. A.P. 2228552.)
- A.P. Belg.P. 433 276 F.P. 863 699 ■ The Texas Company, New York, N.Y. Als Schmierölzusätze zur Verminderung der Korrosionswirkung geeignete alicyclische Phosphite (Phosphorigaturester von Cyclohexanol und dessen Alkyl-, Aryl- und Aralkylderivaten) werden erhalten durch Umsetzung von 3 Molen des alicyclischen Alkohols mit 1 Mol Phosphortrichlorid in Gegenwart von mindestens 3 Molen eines chlorwasserstoffbindenden Mittels (Pyridin, Amine, Alkali- Erdaalkalcarbonat u. dgl.).
- A.P. 2 223 941 ■ Musher Foundation Inc., New York, N.Y. Schmieröl mit verminderter Korrosionswirkung, erhalten durch Erhitzen eines Oles mit z. B. 0,1 bis 0,5% eines Gemische von Lecithin und Triarylphosphit (z. B. 10:5) auf über 350°F (180°C), z. B. auf 400 bis 600°F (200 bis 315°C).
- A.P. 2 221 163 ■ The Texas Company, New York, N.Y. Schmieröl, bestehend aus einem Mineralöl mit einer Sayboltviscosität von etwa 90 bei 130°F (55°C) bis 150 bei 210°F (100°C), 0,01 bis 2,0% eines Phosphatids (Lecithins) zur Verminderung der Lagerkorrosion und Lackbildung und unter 1% eines Demulgiermittels, z. B. quaternärer Ammoniumseife, Alkali- oder Trimethylphenylammoniumnaphthenat.
- A.P. 2 213 856 ■ Tide Water Associated Oil Company, Bayonne, N.J. Schmieröl mit Zusatz eines alicyclischen Alkylarsenits (Triamyl-, Tributyl-, Triisobutyl-, Trinobutylarsenit) zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Lagern aus Cd-Ag-, Cd-Ni-, Cu-Pb-Legierungen u. dgl.
- A.P. 2 214 444 ■ Kogham A. Vartanian, State College, Pa. Schmieröl mit Zusatz eines Triarylarsenits (z. B. Triphenyl- oder Trikresylarsenit) zur Verminderung der Korrosionswirkung und Verbesserung der Stabilität.

L28

10 f

10

L) / (

109 Leder

2

12

9377

201

- | A.P. | Seite | |
|-----------|-------|---|
| 2 220 487 | ■ | Tide Water Associated Oil Company, Bayonne, N.J. Schmieröl mit Zusatz eines Diaminodiphenylamins zur Verminderung der Korrosion gegenüber Lagermetallen (Cd-Ag., Cd-Ni., Cu-Pb-Legierungen). |
| 2 218 917 | ■ | Tide Water Associated Oil Company, Bayonne, N.J. Schmieröl mit Zusatz eines Diaminopolyarylmethans (z. B. p, p'-Diamino-triphenylmethan) zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cd-Ag., Cd-Ni., Cu-Pb- und anderen Lagermetallegerungen. |
| 2 187 353 | ■ | Tide Water Associated Oil Company, Bayonne, N.J. Schmieröl mit Zusatz von bis 0,2% eines Tolyldiamins, insbesondere m-Tolyldiamin, zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cd-Ag., Cd-Ni- und Cu-Pb-Legierungen. |
| 2 169 788 | ■ | Michael W. Freeman, Detroit, Mich. Schmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge eines freien aliphatischen Amins mit Siedepunkt von höchstens 45,3° F (9,4° C) zur Korrosionsverminderung und einer kleinen Menge einer reduzierbaren Nitroverbindung (wie Nitrophenol, Nitrophenol usw.) zur Erhaltung der Wirksamkeit des Amins, gegebenenfalls auch noch einer höhermolekularen Fettsäure. |
| 2 209 464 | ■ | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Schmieröl, besonders für Hartmetalllager aus Cd-Ag., Cd-Ni., Cu-Pb-Legierungen u. dgl., mit korrosionsverminderndem Zusatz von ganz oder teilweise alkyl-, alkylen- oder arylsubstituiertem Harnstoff oder Thioharnstoff, z. B. o-Tolylharnstoff, Dibutylthioharnstoff usw. |
| 2 187 802 | ■ | Tide Water Associated Oil Company, Bayonne, N.J. Schmieröl mit Zusatz von z. B. 0,2% Zinntetrabutyl zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cd-Ag., Cd-Ni- und Cu-Pb-Legierungen. |
| 2 211 558 | ■ | Tide Water Associated Oil Company, Bayonne, N.J. Schmieröl mit Zusatz von geringen Mengen (0,02 bis 0,15%) Zinntetraphenyl zur Verminderung der Korrosion von Cd-Ag., Cd-Ni- und Cu-Pb-Legierungen. |
| 2 214 443 | ■ | Kegham A. Vartecassian, State College, Pa. Schmieröl mit Zusatz eines gelösten lackbildenden Stoffes wie Alizarin, Anthragallol oder Methylrot zur Verminderung der Korrosion von Lagern und Verbesserung der Stabilität. |
| 2 202 128 | ■ | Charles C. Towse, Heacon, N. Y., and Wilfred N. Meyer, Fryse, Ky. Schmieröl mit Zusatz von etwa 0,01 bis 0,25% einer konzentrierten starken Mineralsäure, z. B. mindestens 94proz. Schwefelsäure, Phosphorsäure u. dgl., zur Verhütung der Korrosion von Lagern. |
| 2 222 431 | ■ | Tide Water Associated Oil Company, New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von z. B. 0,1 bis 0,5% Schwefel zur Verminderung der Korrosionswirkung gegenüber Cd-Ag., Cd-Ni- oder Cu-Pb-Lagermetallegerungen. |

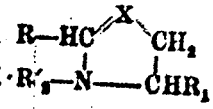
128
129 La.
111

9321

Lösliche Öle, Emulsionen, Dispersionen.

Um wasserlösliche bzw. mit Wasser dispergierbare Schmiermittel zu erhalten, setzt man der Mischung Dispergiermittel zu. Als solche werden vorgeschlagen: Naphthensäureester (A.P. 2192976, S. 0), Äther aus tertiären Oxyalkylaminen + höhermolekulare Alkohole (D.Anm. Z 23834, S. 0), 1, 2-disubstituiertes Glyoxalidin (A.P. 2214152, S. 0), Sulfonat-Sulfat-Derivate (A.P. 2205924, S. 0), Alkalisalze von Alkylphenolsulfonaten + öllösliche Alkalisulfonate (F.P. 851777, S. 0), gelatinöse Metallhydroxyde oder -oxyde mit einem oberflächenaktiven Zusatz (E.P. 519769, S. 0).

- | | | | | |
|--------|-----------|-------|---|--|
| A.P. | 2 192 976 | Seite | ■ | The Richards Chemical Works, Inc., Jersey City, N.J. Wasserlösliches Schmiermittel aus Naphthensäureester und einem Polymerisationsprodukt aus Mineralöl, Kautschuk in Terpentinspiritus und Naphthensäure. |
| D.Anm. | Z 23 834 | | ■ | Zachimmer & Schwarz, Chemische Fabrik Dölan, Greiz-Dölan. Wasserige Emulsionen von Kohlenwasserstoffen u. dgl. mit Verwendung von Äthern aus tertiären Oxyalkylaminen, die mehr als zwei Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, und höhermolekularen aliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffkette von mindestens 6 Kohlenstoffatomen oder ihren Salzen als Emulgiermittel. |
| Jug.P. | 16 117 | | ■ | E. Tuschner, Chemisch-Pharmazeutische Fabrik, Potsdam. Mineralöl mit Zusatz von Alkohol (Butylalkohol), in dem zur Verminderung der Verdampfung Cetylalkohol gelöst ist, als Waffencol. |
| A.P. | 2 214 152 | | ■ | Carbide and Carbon Chemicals Corporation/ In Wasser dispergierbares Gemisch von Öl mit einer geringen Menge (z. B. 1 bis 10%) eines 1, 2-disubstituierten Glyoxalidins der Formel:
(R = Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen
R ₁ = Wasserstoff oder niedrigmolekularer Alkylrest, R ₂ = Alkyl- oder Alkylalkylrest, X = OH, NH ₂ oder Aminoalkyleniminorest). |
| A.P. | 2 205 924 | | ■ | Charles E. Foster and Ernest V. Moneroff, New York, N.Y. Wasserlösliches Mineralölgemisch für Emulsionen, Schneidöle usw., bestehend aus einer Lösung von etwa 50 Vol.-% SO ₂ -raffiniertem Mineralöl und etwa 50 Vol.-% Sulfonat-Sulfat-Derivaten (mittleres Mol.-Gew. 400 bis 425, C:H = 1:1,3-1,5, Schwefelgehalt etwa 7%, S:O = etwa 1:3,6) aus Mineralöl. |
| F.P. | 851 777 | | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Als Schmiermittel verwendbare Emulsion, bestehend aus einem Gemisch von Wasser, Öl, Alkalisalzen von Alkylphenolsulfonaten und öllöslichen Alkalisulfonaten zweckmäßig aus Sulfonsäuren, die durch Behandlung eines Mineralöles mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen sind. |
| E.P. | 523 520 | | ■ | |
| E.P. | 519 769 | | ■ | Alexander King, London. Emulsionen mit Zusatz gelatinöser Metallhydroxyde oder -oxyde als Emulgiermittel und eines die Oberflächenspannung herabsetzenden Mittels bzw. eines Stoffes, der ein solches Mittel erzeugt, in gegenüber dem Hydroxyd oder Oxyd sehr geringer Menge. |
| F.P. | 864 254 | | ■ | |



1, New York, N.Y.

L - H

1/2

Schmierfette, Starrschmieren, komponentierte Öle.

Das Hauptkennzeichen der konsistenten Schmiermittel (Schmierfette, Starrschmieren) ist in der Regel ein Gehalt an Seifen neben einer Mineralölkomponente. Neben Seifen höherer Fettsäuren setzt man auch Seifen aus oxydierten Erdölprodukten wie Paraffin zu (A.P. 2188863, S. 200; A.P. 2188864, S. 200). Auch verseiftes Palmöl wird vorgeschlagen (A.P. 2198567, S. 200), Seifen von Abietinsäure neben verseiftem Degras u. dgl. (A.P. 2222591, S. 200), ferner Natriumsalze aromatischer Carbonsäuren neben Natronseifen (Can.P. 386507, S. 200); freies Ätzalkali oder Kalk (A.P. 2223272, S. 200). Von Seifen mehrwertiger Metalle kommen in erster Linie Kalk- und Aluminiumseifen in Betracht (A.P. 2218618, S. 200; A.P. 2197433, S. 200; A.P. 2197263, S. 200; A.P. 2209500, S. 200; A.P. 2198851, S. 200). Der Wassergehalt kann durch vollständige Entwässerung und Wiedergabe bestimmter Wassermengen geregelt werden (A.P. 2189661, S. 200). Als weitere Komponenten werden zugegeben: Destillationsrückstände aus der Fettsäuredestillation (A.P. 2191675, S. 200), Wollfett u. dgl. (A.P. 2199695, S. 200), mehrwertige Alkohole + Verdickungsmittel (A.P. 2189873, S. 200), Zinkpulver + Nitrobenzol (A.P. 2205990, S. 200), in Wasser und Kohlenwasserstoffen unlösliche Flüssigkeiten mit Schmiereigenschaften (A.P. 2201217, S. 200), geschwefelte Kohlenwasserstoffpolymere (A.P. 2225684, S. 200) und allgemein sauerstoffhaltige organische Verbindungen (D.Anm. St 53077, S. 200).

A.P.	Seite	Beschreibung
A.P. 2 188 863	200	Sun Oil Company, Philadelphia, Pa. Wasserfreies Schmierfett, bestehend aus Schmieröl und einem Gemisch von Seifen höherer pflanzlicher oder tierischer Fettsäuren und Seifen von wasserunlöslichen, oberhalb 440° F (225° C) bei 4 mm Hg siedenden verseifbaren Produkten der Teiloxydation von Erdölkohlenwasserstoffen wie Paraffin, Petrolatum u. dgl., z. B. Natrium-, Calcium-, Barium-, Magnesium-, Aluminium-, Blei- oder Zinkseifen.
A.P. 2 188 864	200	Sun Oil Company, Philadelphia, Pa. Wasserfreies Schmierfett, bestehend aus Schmieröl und einem Gemisch von 15 bis 45% Seifen höherer pflanzlicher oder tierischer Fettsäuren und 10 bis 40% Seifen von wasserunlöslichen verseifbaren Produkten der Teiloxydation von Erdölkohlenwasserstoffen wie Paraffin, Petrolatum u. dgl., wobei der gesamte Seifengehalt 25 bis 55% beträgt und hiervon mindestens 60% Natronseifen sind.
A.P. 2 198 567	200	The Texas Company, New York, N.Y. Festes, wasserfreies Schmiermittel für Kurbelzapfenlager, bestehend aus etwa gleichen Teilen von schwerem Schmieröl und praktisch glycerinfreiem Ätzalkali verseiftem Palmöl.
A.P. 2 222 591	200	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Starrschmiere für bei hohen Temperaturen arbeitende Maschinen (Papier-, Zementmühlen u. dgl.), bestehend aus oxydationsfestem, überwiegend paraffinischem Mineralöl, Natron- und Kalkseife eines Abietinsäure enthaltenden Stoffes, Verseifungsprodukten von Degras und mindestens einem anderen Fettstoff, wobei die Natronseifen gegenüber den Kalkseifen überwiegen, gegebenenfalls noch etwa 0,5% Wasser.
Can.P. 386 507	200	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Gemisch von viscosen Mineralöl, Natronseife und einer geringen Menge eines Metallsalzes einer organischen Carbonsäure mit aromatischem Ring, z. B. Natriumsalicylat.
A.P. 2 186 514	200	Battenfeld Grease and Oil Corporation, Kansas City, Mo. Durchsichtiges Schmierfett mit 2 bis 10% Natronseife, 0,01 bis 0,25% Wasser, 0,01 bis 0,1% freiem Alkali, 0 bis 0,5% Glycerin, 97,98 bis 99,15% Kohlenwasserstofföl, einem Schmelzpunkt von 250 bis 350° F (120 bis 180° C) nach Ubbelohde und einer Penetration von 240 bis 400.
A.P. 2 222 589	200	Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Schmierfett für bei hohen Temperaturen und Drucken arbeitende Lager, insbesondere von (Papier-, Zement- usw.) Mühlen, hergestellt durch Erhitzen eines Gemischs von verseifbarem Material (Fett, Fettsäure, Talg, Schmalzöl, Kolophonium, Terpentinöl, Degras, Baumwollsaatöl), Wasser, Ätzalkali oder Kalk und paraffin- oder naphthonbasischem Schmieröl in geschlossenem Gefäß unter dem Siedepunkt des Wassers bis zur Verseifung und Abtreiben des Wassers durch Entspannung.
A.P. 2 223 272	200	Socoxy-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Starrschmieren mit Schmelzpunkt über 100° und geringer Löslichkeit in heißem Wasser, hergestellt durch Mischen von 40 bis 66 Teilen viscosen asphaltischen Mineralöls und 25 bis 45 Teilen Fettstoffen bei etwa 250° F (120° C) und Zusatz von Kalk und Ätznatron (7,5:1 bis 4:2) in einer zur völligen Verseifung genügenden Menge, und Fertigstellung bei etwa 400° F (200° C).

A.P.	2 218 618	Seite
A.P.	2 197 433	■
A.P.	2 197 263	■
A.P.	2 209 500	■
A.P.	2 198 851	■
A.P.	2 189 631	■
A.P.	2 191 675	■
F.P.	50 432	■
A.P.	2 199 695	■
A.P.	2 189 873	■
A.P.	2 205 990	■
A.P.	2 211 373	■
A.F.	2 201 217	■
A.P.	2 225 684	■
D. Ann.	St 53 077	■

Standard Oil Development Company, Linden, N.Y. Schmieröl mit (z. B. O.1 bis 5%) Zusatz einer Seife von mehrwertigem Metall (z. B. Ca, Co, Ni) und bei der Oxydation von Erdkohlwasserstoffen erhaltenen, nicht destillierbaren organischen Säuren; besonders geeignet für Dieselmotoren.

Guil Research & Development Company, Pittsburgh, Pa. Sauerstoffbeständiges, nicht anlaufendes Schmierfett, bestehend aus einem homogenen Gemisch von 15 bis 25% Calciumstearat oder -palmitat und 85 bis 75% eines von polynaphthenischen Bestandteilen praktisch freien paraffinischen Erdöls mit einer Viscosität über 500 Sekunden Saybolt bei 100° F (38° C) und einem Viscositätsindex, um 100, gegebenenfalls noch etwas Wasser und Glycerin.

Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Bis über 200° F (93° C) beständiges Schmierfett, bestehend aus Schmieröl und Kalkseifen von Fettsäuren mit Zusatz einer kleinen Menge Calciumsalz einer einbasischen Fettsäure mit höchstens 6 C-Atomen, z. B. bis 5% Calciumacetat, gegebenenfalls noch höchstens 7% entwässertem Montanwachs.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmierfett mit 2 bis 14% Seifengehalt, erhalten durch getrenntes Dispergieren einer Aluminium- und einer Kalkseife im Schmieröl bei erhöhter Temperatur, Abkühlen, Zusatz von < 1% Wasser zur Kalkseifendispersion und Mischung der Aluminium- und Kalkseifen derart, daß die Menge der einen Seife nicht größer als das Doppelte der Menge der anderen Seife ist.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Compoundiertes Schmieröl mit Zusatz einer Aluminiumseife (z. B. Al-Stearat) und einer kleinen Menge eines hochsiedenden Esters einer einbasischen Säure mit mehrwertigem Alkohol, z. B. Glykolpropionat.

Continental Oil Company, Ponca City, Okla. Schmierfett, hergestellt aus Seife und Mineralöl durch Vermischung oberhalb des Siedepunktes von Wasser bis zu völliger Entwässerung der Seife, Zusatz einer bestimmten Menge Wasser zu der heißen Seifenmasse innerhalb der Mischzone, Kondensation und Rückführung des Kondensats, bis eine Temperatur erreicht ist, bei der Wasser nicht mehr verdampft.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Wasserfreie Starrschmiere für Kurbelzapfenlager aus etwa gleichen Teilen Natronseife und schwerem Kohlenwasserstofföl (z. B. raffiniertem Zylinderöl) mit geringem Zusatz eines nicht destillierbaren Rückstandes aus der Fettsäuredestillation.

Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Schmierfett für Taue, bestehend aus mindestens 80% schwerem Mineralöl, Petrolatum oder Paraffin, etwa 8 bis 10% glycolidfreien Fettsäuren, etwa 10 bis 25% Calcium-, Barium- oder Aluminiumseife und etwa 3 bis 6% eines festen Fettes von der Art von Wollfett; Wassergehalt unter 1%.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Starrschmiere, hergestellt aus naphthenischen oder aromatischen Schmierölen durch Erhitzen mit Aluminiumseife (Stearat, Naphthenat) und Zusatz eines hochmolekularen (Molekulargewicht über 800), löslichen, im wesentlichen gesättigten (Jodzahl nach Hanus höchstens 10), linearpolymeren Verdickungsmittels (z. B. Polyisobutylen) und 0,05 bis 2,0% eines mehrwertigen Alkohols, z. B. Glycerin.

The Texas Company, New York, N.Y. Schmiermittel, bestehend aus einem Öl (Mineralöl, trocknendem Öl), einer Metallseife (insbesondere Kalkseife), gepulvertem Zink und als Stabilisierungsmittel Nitrobenzol.

Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Gewindeschmieröl für Tiefbohrungen, bestehend aus einem Schmierfett und Zinkstaub mit Zusatz von Oleinsäure, Stearinsäure oder Talg als Stabilisierungsmittel zur Neutralisation des freien Alkalis des Schmierfettes mit einem Überschuß von mindestens 0,1 bis 1% bezogen auf das Endprodukt.

Herman E. Hallard, Berkeley, Cal. Konsistentes Schmiermittel, bestehend aus in Wasser unlöslichen Metallsalzen von verdickten pflanzlichen oder tierischen Ölen und einer in Wasser und Kohlenwasserstoffen unlöslichen Flüssigkeit mit Schmiereigenschaften, z. B. Glyptalharzen, verdickten Ölen oder Monocestern von Säuren der verdickten Öle mit mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin oder Äthylenglykol.

The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Starrschmiere mit einem Gehalt an geschwefelten Polymeren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und einer Seife, z. B. von Calcium, Aluminium, Blei oder Natrium, z. B. 38% fette Öle, 5,2% Ätznatron, 10,0% geschwefelte ungesättigte Kohlenwasserstoffpolymere und 46,8% Mineralöl.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Mischungen von Mineralölen und polymerisierten festen Ölen mit Zusatz von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere solchen von hohem Siedepunkt.

(Frachtposten)
F.P. 839 386

1 t f

9325/26

Graphit und andere kolloidale Mineralzusätze.

Um bei der Lagerschmierung mit Graphit einen gleichmäßig verteilten Graphitfilm zu erzielen, kann man den Graphit kolloidal in einer verdampfenden Flüssigkeit suspendiert anwenden (A.P. 2225815, S. 0). Auch als Stabilisiermittel werden Kohlenwasserstoffgemische mit bestimmten Eigenschaften zugesetzt (F.P. 857829, S. 0). Vor der Verdünnung wird die Herstellung einer plastischen Mischung von Graphit mit hydriertem Butadienpolymerisat und Mineralölsulfonat vorgeschlagen (F.P. 859681, S. 0). Graphithaltige Öl-Wasser-Emulsionen eignen sich zur Schmierung bei Heißdampfmaschinen (D.Anm. T 46649, S. 0). Zur Verhinderung von Oxydation der Metallflächen wird halbkolloidaler Molybdänglanz verwendet (Can.P. 387328, S. 0).

		Seite	
A.P.	2 225 815	■	Acheson Colloids Corporation, Fort Huron, Mich. Schmiermittel für hoch-erhitzte Lager, bestehend aus einer Suspension von 0,02 bis 2% kolloidalem Graphit in einer nichtviscosen organischen Flüssigkeit, die bei der höchsten Lagertemperatur vollständig verdampft, wobei ein Graphitfilm zurückbleibt.
F.P.	857 829	■	Compagnie Française de Raffinage, Frankreich, Selsac. Graphithaltige Schmiermittel mit stabilisierendem Zusatz eines Gemischs naphthenischer und/oder asphaltischer Kohlenwasserstoffe mit spezifischem Gewicht 0,820 bis 0,860, Fließpunkt unter -80°C , Viscosität bei -20° 5-7, bei 0° 3-4,5, bei $+35^{\circ}$ 1-2,5 Centistokes und neutraler Reaktion.
F.P.	859 681	■	Acheson Colloids Corporation, V.St.A. Graphitgemisch, hergestellt durch mehrstündiges Kneten einer plastischen Mischung von Graphit mit polymerisiertem und hydriertem Butadien (Molekulargewicht z. B. 7000) und einem öllölichen Mineralölsulfonat, Zugabe eines neutralen Mineralöls und Verdünnung der Mischung mit einer organischen wasserlöslichen, praktisch nichtpolaren Flüssigkeit, z. B. Benzin oder Kerosin, gegebenenfalls unter Zusatz eines Stabilisiermittels wie Lecithin.
D.Anm.	T 46 649	■	Tartriszid G.m.b.H., Hagen, Westf. Graphithaltige Öl-Wasser-Emulsion zum Schmier von Kolben und Schiebern von Heißdampfmaschinen, insbesondere Lokomotiven.
Can.P.	387 328	■	Michael Joseph Galvin / and Viola Heta Mac-Millan, Toronto, Ontario. Als Schmiermittel für Metallflächen zur Verhinderung von Oxydation durch Chlor wird natürlicher Molybdänglanz in halbkolloidalem Zustand, gegebenenfalls im Gemisch mit Heizöl, verwendet.

128 Lu

933/988

Hochdruckschmiermittel (Getriebeöle und dergleichen).

Als Zusätze zu Schmiermitteln, die im Gebrauch hohen Drucken ausgesetzt sind, wie sie vor allem in Getrieben, z. B. Differentialgetrieben von Kraftfahrzeugen, auftreten, werden in der Hauptsache halogen-, schwefel- und phosphorhaltige organische Verbindungen angewandt. Von Halogenverbindungen setzt man halogenierte Phenanthrene oder deren Homologe (D.R.P. 686409, S. 0) oder Naphthalintetrachlorid (E.P. 527695, S. 0) zu. Zahlreicher sind die Vorschläge für Halogen-Schwefel-Kombinationen: halogenierte Verbindung + geschwefeltes Mineralöl (A.P. 2204620, S. 0), teilweiser Ersatz von Chlor durch Thiocarbonsäuregruppe (E.P. 519288, S. 0), halogenierte Thioäther (A.P. 2213988, S. 0), allgemein organische Schwefel- und Halogen-, gegebenenfalls noch Sauerstoffverbindung (A.P. 2208161-163, S. 0ff.), Sulfonylhalogenide (A.P. 2214379, S. 0), halogenierte Aliphaten + Alkalirhodanid (A.P. 2202641, S. 0), Alkylsulfohalogenid (A.P. 2219164, S. 0), Reaktionsprodukte aus Perchlormethylmercaptan (A.P. 2197781, S. 0). Schwefel als wirksames Mittel liegt vor bei: aliphatischen Schwefelverbindungen (A.P. 2192700, S. 0), Polysulfiden aus Erdölmercaptanen (A.P. 2205858, S. 0), im Öl geschwefelten Verbindungen (F.P. 853175, S. 0), geschwefelt/ Dihydronaphthalindimer/ (E.P. 520761, S. 0), geschwefeltem Phenolextrakt (A.P. 2222643, S. 0), geschwefeltem Jojobaöl (A.P. 2212899, S. 0), Sulfurierter Abietinsäure bzw. geschwefeltem Abietinsäureester (A.P. 2217764, S. 0; A.P. 2217764, S. 0; A.P. 2220843, S. 0), Xanthogendisulfid oder dessen Alkylderivaten (A.P. 2208245, S. 0), Methylolcatthioozonid (E.P. 530381, S. 0); die Kombination Schwefel-Stickstoff enthalten: Rhodan- und Isothiocyansäureester (A.P. 2209440, S. 0), Schwefel + Diphenyl (oder Naphthalin) + aromatisches Amin (A.P. 2215432, S. 0), mit Aminzusatz geschwefeltes Öl (A.P. 2206151, S. 0; A.P. 2206152, S. 0), NS-C-Verbindung wie Thiazolderivate (A.P. 2201258, S. 0), Alkylthioamide (E.P. 528096, S. 0), Nitrothiophen (A.P. 2192930, S. 0); andere Kombinationen mit Schwefel: geschwefeltes Spermöl + Lanolin (A.P. 2193771, S. 0), Schwefel + Bleiverbindungen wie Bleinaphthenat (A.P. 2202394, S. 0; A.P. 2201607, S. 0). Schwefel und Phosphor werden ebenfalls kombiniert angewandt: Phosphorsulfid in Dispersion (F.P. 854521, S. 0), Triarylmphosphit (A.P. 2188943, S. 0), Schwefel und Phosphor enthaltende fette Öle (A.P. 2211231, S. 0; A.P. 2211306, S. 0), Anhydride von Alkylthiocarbonsäure und Säure des Phosphors (A.P. 2226420, S. 0), Produkte aus Phosphorhalogenid und Schwefel (F.P. 854520, S. 0). Schon die letztgenannten Zusätze enthalten bei unvollständiger Reaktion Phosphor und Halogen; diese Kombination weisen ferner auf: Produkte aus Olefin, Phenol und Phosphoroxychlorid (A.P. 2226335, S. 0), Ester aus vorzugsweise aromatischen Alkoholen und Phosphorhalogenid (F.P. 851996, S. 0), Alkylbenzoldichlorphosphin (A.P. 2190715, S. 0), mit Säurehalogenid des Phosphors erhitztes Ricinusöl (E.P. 528847, S. 0). Phosphorsäureester primärer Alkohole werden ebenfalls als Zusatz vorgeschlagen (D.R.P. 689638, S. 0). Ferner werden öllösliche Metallkomplexverbindungen verwendet (A.P. 2199944, S. 0). Schließlich sind Oxydiarylverbindungen zu erwähnen (A.P. 2194478, S. 0).

—
—
ferr
ferr

ten Ten
H 29 H 29

igen

~ ~ ~ Kunnv

	Seite	
D.R.P. 686 400	■	The Glidden Company, Cleveland, Ohio, V.St.A. Schmiermittel mit geringen Mengen halogenierter Phenanthrene oder deren Homologen, besonders chlorierten Retens, Halogengehalt 0,2 bis 5%.
E.P. 527 695 Aut.P. 111 070	■	Elliott Alfred Evans and C. C. Wakefield & Company Ltd., London. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von z. B. 0,01 bis 1% Naphthalintetrachlorid.
A.P. 2 204 620	■	The Lubri-Zel Development Corporation, Cleveland, Ohio. Hochdruckschmieröl mit einem Zusatz einer kleinen Menge einer halogenierten organischen Verbindung (insbesondere einer sauerstoff- und halogenhaltigen Ringverbindung) und geschwefelten Mineralöls.
E.P. 519 288	■	Henry George Berger, Robert Cecil Moran and Francis Michael Seger, Woodbury, Wensnah and Pitman, N.J., V.St.A. Hochdruckschmierölzusatz, hergestellt durch teilweisen Ersatz von Chlor in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch eine Thiocarbonsäuregruppe, z. B. eine Xanthogenat- oder Trithiocarbonsäuregruppe.
A.P. 2 213 983	■	The Lubri-Zel Development Corporation, Cleveland, Ohio. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von 0,1 bis 20% eines, vorzugsweise über 140 bis 170° siedenden, halogenierten Thioäthers.

1 u

o

Lu Tu

L C

- Seite
- A.P. 2 208 161 ■ The Lubri-Zel Development Corporation, Cleveland, Ohio. Hochdruckschmiermittel mit Zusatz einer inaktiven organischen Schwefelverbindung und einer kleinen Menge einer sauerstofffreien organischen Halogenverbindung, z. B. halogenierten Kohlenwasserstoffen, Aminen, Nitrilen, Sulfiden usw.
- A.P. 2 208 162 ■ The Lubri-Zel Development Corporation, Cleveland, Ohio. Hochdruckschmiermittel mit Zusatz einer inaktiven organischen Schwefelverbindung und einer kleinen Menge einer Halogen und Sauerstoff enthaltenden organischen Verbindung, z. B. halogenierten Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Äthern usw.
- A.P. 2 208 163 ■ The Lubri-Zel Development Corporation, Cleveland, Ohio. Hochdruckschmiermittel mit Zusatz einer inaktiven organischen Schwefelverbindung und einer kleinen Menge einer organischen Halogen- und einer organischen Sauerstoffverbindung.
- A.P. 2 214 379 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von z. B. 0,1 bis 2% eines Gemische organischer Sulfonylhalogenide aus einer aromatischen, in SO_2 löslichen, oberhalb Benzin siedenden Mineralölfraction, wie es z. B. durch Behandlung dieser Fraction mit Chlorsulfonsäure hergestellt wird.
- A.P. 2 202 641 ■ Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von, z. B. 0,5 bis 10%, eines durch Reaktion eines halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Alkalirhodanid gewonnenen, Schwefel und Chlor enthaltenden öllölichen Produkts.
- A.P. 2 219 164 ■ Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hochdruckschmieröl mit geringem Zusatz einer Verbindung $R(SO_2X)_m$; R = aliphatische Gruppe, m = 1 oder 2, X = Halogen; Beispiel: Methyl-, Äthylsulfochlorid, Methylendisulfochlorid.
- A.P. 2 197 781 ■ Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Hochdruckschmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge eines Reaktionsprodukts aus Perchlormethylmercaptan und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, fetten Ölen u. dgl., z. B. Penten-2, Schmalzöl, Baumwollsamöl, Leinöl, Olivenöl.
- A.P. 2 192 700 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl mit Zusatz einer durch Reaktion eines halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit einem Sulfid hergestellten organischen Schwefelverbindung, z. B. eines Produkts aus chloriertem Hartparaffin mit Natriumpolysulfid in Isopropylalkohol.
- A.P. 2 205 858 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Hochdruckschmiermittel mit einem geringen Zusatz von Polysulfiden, z. B. mit 3 bis 5 S-Atomen, aus in der Erdölraffination gewonnenen Mercaptanen.
- F.P. 853 175 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Hochdruckschmieröl, hergestellt durch Zusatz einer, gegebenenfalls vorgeschwefelten organischen Verbindung (Terpen, ungesättigtes Fett, ungesättigtes Isoolefinpolymeres), die sich leichter als das Schmieröl schwefeln läßt, und Erhitzen des Gemische mit Schwefel (2 bis 10%), z. B. während 10 bis 60 Minuten, auf 150 bis 260° C, gegebenenfalls nochmaliges Erhitzen mit einer geringeren Menge (z. B. 0,5 bis 2,5%) Schwefel.
- E.P. 520 761 ■ E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Ein als Zusatz zu Hochdruckschmierölen (besonders Schneidölen) geeignetes geschwefeltes Produkt wird erhalten durch Erhitzen eines Dihydronaphthalindimeren mit Schwefel.
- A.P. 2 222 643 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Zusatz für Hochdruckschmieröle u. dgl., hergestellt durch Erhitzen von Phenol-extrakt aus einer Schmierölfraction mit 1 bis 10% Schwefel auf 300 bis 375° F (150 bis 190° C) und rasche Abkühlung auf unter 260° F (120° C), gegebenenfalls Zusatz von Schmieröl mit geringem Gehalt an ungesättigten Verbindungen und nochmalige Schwefelung in gleicher Weise.
- A.P. 2 212 699 ■ Union Oil Company of California, Los Angeles, Cal. Hochdruckschmieröl mit einem Zusatz von 0,5 bis 20% geschwefeltem Jojobaöl mit 10 bis 20% Schwefel, gegebenenfalls in größerer Menge zur Verminderung der Korrosionswirkung und Verbesserung der Filmzerreißfestigkeit, gegebenenfalls außerdem mit Zusatz einer Seife, z. B. von 1 bis 10% Bleinaphthenat.
- A.P. 2 217 764 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von hydrierter, sulfurierter, gegebenenfalls auch chlorierter Abietinsäure oder deren Estern, z. B. mit 10 bis 15% S_2Cl_2 behandelte Abietinsäuremethylester.

Seite

- A.P. 2 220 843 ■ The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Hochdruckschmieröl, bestehend aus 88 bis 94 Gewichtsteilen raffiniertem Schmieröl, 5 bis 12 Gewichtsteilen öllösllichem Schwermetallnaphthenat und 6 bis 7 Gewichtsteilen eines geschwefelten aliphatischen Esters von Abietinsäure, letztere beide Bestandteile in genügender Menge, um die Belastungsfähigkeit zu erhöhen und den Verschleiß an reibenden Flächen zu vermindern.
- A.P. 2 206 245 ■ Standard Oil Company, Chicago, Ill. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von Xanthogendisulfid (R — O — CS — S), oder dessen Alkylderivaten (Äthyl-, Methylxanthogendisulfid).
- E.P. 530 381 ■ Imperial Chemical Industries Ltd., London. Als Zusatz zu Schmierölen, insbesondere Schneideölen und Hochdruckschmierölen geeignetes schwefelhaltiges Polymeres von Methyloleat-thioazonid, hergestellt durch Erhitzen von Methyloleat mit Schwefel (je 1 Mol 96 g Schwefel) auf höchstens 160° C ohne wesentliche Schwefelwasserstoffentwicklung unter Anlagerung von Schwefel an Methyloleat.
- A.P. 2 209 440 ■ Standard Oil Company, Chicago, Ill. Hochdruckschmieröl mit Zusatz eines Rhodansäureesters R — SCN (R = Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 C-Atomen) oder eines Isothiocyansäureesters R — N = C = S.
- A.P. 2 215 432 ■ The Harshaw Chemical Company, Elyria, Ohio. Zusatz für Hochdruckschmieröle, bestehend aus 1. Schwefel, 2. Diphenyl oder Naphthalin (1 + 2 über 50%) und 3. Anilin, Methylanilin, α - oder β -Naphthylamin (3 < 1); der Zusatz wird mit dem Öl zweckmäßig auf 130 bis 170° C erhitzt, bis der freie Schwefel im Endprodukt 1% oder weniger beträgt.
- A.P. 2 206 151 ■ Mid-Continent Petroleum Corporation, Tulsa, Okla. Als Zusatz zu Hochdruckschmierölen geeignete geschwefelte fette oder Mineralöle werden erhalten durch Erhitzen eines Gemischs von fetttem Öl und Schwefel in Gegenwart einer aromatischen Aminoverbindung (Anilin, Di- oder Triphenylguanidin, Methyl-p-toluidin, Di-o-tolylguanidin, Äthylidenanilin, Heptaldehydanilin, Formanilid, Butylaldehydanilin, Nitrosodimethylanilin) unter Vermeidung einer Verdickung.
- A.P. 2 206 152 ■ Mid-Continent Petroleum Corporation, Tulsa, Okla. Als Zusatz zu Hochdruckschmierölen geeignete geschwefelte fette oder Mineralöle werden erhalten durch Erhitzen eines Gemischs von flüssigem Öl und Schwefel in Gegenwart einer Aminoschwefelverbindung (Diphenyl-, Di-o-tolylthioharnstoff, Di-äthylammoniumdithiocarbamat) unter Vermeidung einer Verdickung.
- A.P. 2 201 258 ■ The B. F. Goodrich Company, New York, N.Y. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von 1 bis 5% einer öllösllichen Verbindung, die mindestens 1 C-Atom direkt an N und S gebunden enthält, z. B. Mercapto- oder Chlorbenzothiazol oder Tetramethylthiuramdisulfid.
- E.F. 528 066 ■ Armour and Company, Chicago, Ill., V.St.A. Hochdruckschmieröl mit Zusatz eines oder mehrerer Alkylthioamide, z. B. Heptadecylthioamid, gegebenenfalls neben einem Aalkylketon.
- A.P. 2 192 930 ■ The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa. Hochdruckschmieröl mit einem Zusatz von Nitrothiophen oder dessen Halogen-, Alkyl- oder Arylderivaten.
- A.P. 2 193 771 ■ Texaco Development Corporation, New York, N.Y. Hochdruckschmieröl mit Zusatz eines bei 320 bis 330° F (160 bis 165° C) geschwefelten Gemischs von Spermöl und Lanolin mit 10 bis 35% Schwefelgehalt.
- A.P. 2 202 394 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Hochdruckschmieröl mit einem Gehalt von 0,2 bis 1,5% korrodierendem Schwefel und einer löslichen Bleiverbindung (z. B. Oleat, Naphthenat, Sulfonat, Seife einer Fettsäure aus Paraffinoxydation) in einer zur Bindung des nicht korrodierenden Schwefels gerade ausreichenden Menge.
- A.P. 2 201 607 ■ The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio. Hochdruckschmieröl wird dadurch erhalten, daß man mercaptanhaltiges Kohlenwasserstofföl mit 2 bis 20proz. Natronlauge und Schwefel behandelt, die Schwefelverbindungen mit Kohlenwasserstoff extrahiert, den Extrakt vom Lösungsmittel befreit und 1 bis 4% des schwefelhaltigen Rückstands zusammen mit öllösllichem Bleinaphthenat (4 bis 8% PbO) einem Schmieröl zusetzt.
- F.P. 854 521
A.P. 2 235 161 ■ Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Hochdruckschmieröl, hergestellt aus einer Dispersion eines Phosphorsulfids (z. B. O,1 bis 3% Phosphortrisulfid) in einem mineralischen Schmieröl mit Zusatz eines Dispergiermittels (Carnaubawachs, Montanwachs, Schwermetallseife), das zweckmäßig in der Wärme in dem Schmieröl gelöst wird, worauf nach Abkühlen (ohne Durchmischung) die Zugabe des Phosphorsulfids erfolgt.

1,29

Lith. J. J. J. J. J.

/m

- A.P. 2 188 943
- A.P. 2 211 231
- A.P. 2 211 306
Can.P. 388 187
- A.P. 2 226 420
- F.P. 854 620
- A.P. 2 226 335
- F.P. 851 096
A.P. 2 223 793
- A.P. 2 190 715
- E.P. 528 847
- D.R.P. 689 638
- A.P. 2 199 044
- A.P. 2 194 478

Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Hochdruckschmieröl mit Zusatz eines Triarylsulfophosphits mit ein- oder mehrkernigen, gegebenenfalls substituierten Arylgruppen, z. B. Triphenyl-, Tritolyl-, Trinaphthyl-trisulfophosphit.

The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Hochdruckschmieröle mit Zusatz von fetten Ölen, z. B. Speckölen, die zuerst mit Schwefel und Schwefelchloriden, dann mit P₂S₅ bis zur Bildung chemischer Verbindungen behandelt sind.

The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Hochdruckschmieröle mit Zusatz geschwefelter fetter Öle, die mit einer Phosphor liefernden Verbindung (P₂S₅, P-Halogenid oder -Oxyd) bis zu vollendeter Reaktion auf eine Temperatur bis 230° F, gegebenenfalls in einer zweiten Stufe bis 350° F, erhitzt worden sind.

Secony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Hochdruckschmieröl mit Zusatz eines Gemischs der Anhydride einer Alkylthiocarbonsäure und einer Säure des Phosphors, insbesondere eines solchen mit der allgemeinen Formel X_mPCl_nS · C(=Y) — YR₃₋₂, wobei X und Y = S oder P, m = 0 oder 1, n = 0, 1, 2, R = aliphatisches Kohlenwasserstoffradikal, z. B. eines Produkts aus der Reaktion von Phosphorhalogenid mit Alkyläthylxanthat.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Hochdruckschmierölzusatz, erhalten durch Erhitzen ungesättigter organischer Verbindungen, z. B. ungesättigter Säuren, Ester oder Alkohole oder Mineralölextrakte, mit einem Phosphorhalogenid, insbesondere Phosphortrichlorid, auf etwa 121 bis 191° in Gegenwart von freiem Schwefel, gegebenenfalls Umwandlung der erhaltenen sauren Verbindung in eine Seife eines mehrwertigen Metalls.

Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, Pa. Zusatz zu Hochdruckschmierölen mit 1 bis 5% Phosphor, hergestellt durch Umsetzung eines Olefins und eines Phenols in Gegenwart von Schwefelsäure und Behandlung mindestens eines Teils des Produkts mit Phosphoroxychlorid, gegebenenfalls Behandlung eines anderen Teils mit Phosphorpentasulfid oder Phosphortrichlorid.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Hochdruckschmieröl mit Zusatz eines Esters aus tertiärem Alkohol, insbesondere solchen mit 3 aromatischen Ringen, und Phosphorhalogenid (insbesondere Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid), bei dem noch 2 Halogenatome an Phosphor gebunden sind.

Sua Oil Company, Philadelphia, Pa. Hochdruckschmieröl mit Zusatz einer kleinen Menge von Alkylbenzoldichlorphosphin, z. B. Propyl- oder Butylbenzoldichlorphosphin.

Richard Israel Levi, Manchester. Als Zusatz zu Hochdruckschmierölen geeignetes mineralöslöliches Ricinusöl, erhalten durch Erhitzen von Ricinusöl mit einem Säurehalogenid von Phosphor (z. B. Phosphoroxychlorid) auf eine Temperatur unter 100° C. zweckmäßig in Gegenwart von Benzin oder anderem niedrigsiedendem Lösungsmittel.

E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., V.St.A. Hochdruckschmieröl mit geringen Mengen von Phosphorsäureestern mit primären Alkoholen.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von etwa 1 bis 10% einer silicatischen Metallkomplexverbindung Me₂A₂(BR₂)₂ (Me = Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, Fe oder Al; A = Säure- oder organisches Radikal; B = N, P, As, Sb, O, S, Se oder Te; R = Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aroxygruppe; x = 1-4), z. B. Cuprialkoholat-tripropylphosphin, Cupromethylketonpyridin.

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hochdruckschmieröl mit Zusatz von 1 bis 10% einer mindestens zwei benachbarte Ringe enthaltenden isocycl. Verbindung mit mindestens 2 von den Ringen durch höchstens 1 C-Atom getrennten Oxygruppen ohne Alkylgruppen mit mehr als 2 C-Atomen, z. B. Rosaurin, Methylendisilicyl- oder -digallussäure.

L
L (1100°C) L (180°C)

1 [7] 1 / 0

LC

von L Secher
Lischen

938

39

Als **Getriebeöle** werden Schmieröle mit Zusatz eines geschwefelten Polymerisationsprodukts von halbtrocknendem Öl (A.P. 2195549, S. 0), eines Arylesters einer Säure des Phosphors (D.Anm. A 74438, S. 0) und ferner Öle mit Kalk-, Natron- und Aluminiumseife und Asphalt (A.P. 2211921, S. 0) genannt.

- | A.P. | 2 195 549 | Seite | |
|------|-----------------|-------|--|
| | | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schmieröl, insbesondere für Getriebe und Transmissionen, mit Zusatz von z. B. 10 bis 40% geschwefeltem Polymerisationsprodukt eines halbtrocknenden Öls wie z. B. Rapsöl, das durch teilweise Polymerisation bis fast zur Unlöslichkeit in Gegenwart von Schwefel unter vermindertem Druck erhalten ist; der Schwefelgehalt des fertigen Öls soll etwa 0,5 bis 3% oder mehr betragen. |
| | D.Anm. A 74 438 | ■ | The Atlantic Refining Company, Philadelphia, Pa., V.St.A. Schmieröl für Verbrennungskraftmaschinen (Getriebeöl) bestehend aus einem Kohlenwasserstofföl mit Zusatz eines Arylesters, gegebenenfalls eines Halogen enthaltenden Alkyl- oder Arylesters, einer Säure des Phosphors, insbesondere Triärsylphosphat in Mengen bis zu 10%. 1, |
| | A.P. 2 211 921 | ■ | Standard Oil Company, Chicago, Ill. Getriebeöl mit höchstens 6% Kalkseife, Natronseife in einer Menge von höchstens 10% der Kalkseife, 15 bis 30% Asphalt mit nichtneutralisierten asphaltogenen Säuren und Aluminiumseife in einer Menge von 20 bis 25% des gesamten Seifengehalts. |

fett

Öle für Metallbearbeitung (Härte-, Walz-, Schneide- und Ziehöle).

Schneide- oder Bohröle werden mit einem Zusatz von Schwefel versehen, der mit dem Mineralöl pastenförmig vermahlen (D.R.P. 695766, S. 0) oder in einem Naphthalinderivat gelöst zugegeben wird (A.P. 2188255, S. 0). Man setzt auch organische Polysulfide zu (A.P. 2186271, S. 0) oder geschwefelte Ester (A.P. 2204538, S. 0), Cumaron- oder Indenharze zusammen mit Schwefel (A.P. 2193476, S. 0), mit Schwefel erhitztes Tallöl (A.P. 2198562, S. 0), Methylolathioozonid (E.P. 530381, S. 0), mit Schwefel und Phosphor behandelte fette Öle (A.P. 2211250, S. 0), Metallschwefelverbindungen (F.P. 856997, S. 0) oder chlorierte Sulfonylnaphthenseifen (D.R.P. 688646, S. 0). Ferner werden Zusätze von Seifen neben Emulgiermittel verwendet (A.P. 2214634, S. 0). Wasser-Öl-Emulsionen oder Seifenlösungen werden mit Alkaliphosphat oder pyrophosphat (D.Anm. B 175969, S. 0), mit Ammoniumsalzen (D.Anm. I 57581, S. 0) oder mit einem freien organischen Säure enthaltenden Esterwachs (E.P. 519477, S. 0) versetzt. Als Walzöl u. dgl. wird Schmieröl mit Zusatz von nitrirtem fettem Öl (A.P. 2198101, S. 0) oder von Palmöl + Schwefel (A.P. 2203507, S. 0) vorgeschlagen. Als Drahtschmiermittel verwendet man ein Gemisch von Mineralöl, Fasermaterial und Polymerisat (A.P. 2211254, S. 0). Mit Ammoniak dgl. behandelte Holzöle werden als Beizhilfsmittel empfohlen (A.P. 2223299, S. 0).

D.R.P.	Seite	
695 766	■	Hugo Farwick, Berlin-Wannsee. Schwefel wird mit der zur Pastenbildung erforderlichen Menge eines Mineralöls in einer Kugelmühle auf eine Teilchengröße vorwiegend unter 50μ (z. B. 5 bis 20μ) vermahlen.
A.P. 2 188 255	■	Continental Oil Company, Ponca City, Okla. Schneidöl mit Zusatz einer Lösung von Schwefel in nicht flüchtigem, öllösllichem Naphthalinderivat (z. B. chloriertem oder hydriertem Naphthalin) mit einem Gehalt von 0,1 bis 2% Schwefel im Öl.
A.P. 2 186 271	■	The Texas Company, New York, N.Y. Schneidöl von üblicher Viscosität mit Zusatz von 2 bis 10% Gewichts-% eines organischen Polysulfids $R_1-S_n-R_2$ ($n > 2$), z. B. Tolyltetrasulfid. L28
A.P. 2 204 538	■	Continental Oil Company, Ponca City, Okla. Schneidöl mit Zusatz geschwefelter Ester, die durch Verestern von Fettsäuren aus der Kiefernholzverarbeitung mit ein- oder zweiwertigem Alkohol und Schwefel in der Produkte erhalten sind.
A.P. 2 193 476	■	Pennsylvania Industrial Chemical Corporation, Pennsylvania. Schneidöl/bestehend aus einem Schmieröl mit Zusatz von weichem Cumaron/Indenharz (Schmelzpunkt höchstens 80°) und Schwefel. Hoder (C)
A.P. 2 198 562	■	West Virginia Pulp and Paper Company, New York, N.Y. Geschwefeltes Schneidöl hergestellt durch Erhitzen von Tallöl unter Rühren mit bis zu 30% Schwefel auf etwa 300 bis $400^\circ F$ (150 bis $200^\circ C$), wobei die Dauer des Erhitzens zur Vermeidung von Schlamm bildung auf 2 bis 4 Stunden beschränkt wird.
E.P. 530 381	■	Imperial Chemical Industries Ltd., London. Als Zusatz zu Schmierölen, insbesondere Schneidölen und Hochdruckschmierölen geeignetes schwefelhaltiges Polymeres von Methylolathioozonid, hergestellt durch Erhitzen von Methylolathio mit Schwefel (je 1 Mol 96 g Schwefel) auf höchstens $160^\circ C$ ohne wesentliche Schwefelwasserstoffentwicklung unter Anlagerung von Schwefel an Methylolathio.
A.P. 2 211 250	■	The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Schneidöle mit Zusatz geringer Mengen von fetten Ölen, z. B. Speckölen, die zuerst mit Schwefel und Schwefelchloriden, dann mit P_2S_5 behandelt sind, sowie von Emulgier- und gegebenenfalls Homogenisiermitteln.
F.P. 856 997	■	Raffinerie F. Christel, Frankreich, Deux-Sevres. Schneidöl mit Zusatz einer Metallschwefelverbindung, die befähigt ist, sich an das Werkzeugmetall zu binden oder die aktiven Moleküle des Öles anzuziehen, oder chemischer Elemente, die unter der Einwirkung des Druckes eine solche Verbindung liefern.
D.R.P. 688 646	■	Deutsche Houghton Fabrik K.G., Magdeburg-Buckau. Kahlöl für Zerspannung und spanlose Bearbeitung von Metallen mit einem Gehalt an chlorierten Sulfonylnaphthenseifen. L29
A.P. 2 214 634	■	National Oil Products Company, Harrison, N.J. Schneidöl mit Zusatz einer wasserlöslichen Seife einer Naphthensäure oder ungesättigten höheren Fettsäure, z. B. Oleinsäure, Linolensäure usw., und eines Emulgiermittels, z. B. Mahoganyseife oder sulfonierten fetten Öls (Spermlöl).

934

- | | Seite | |
|-----------------|-------|---|
| D.Anm. B 175969 | ■ | Norddeutsche Wachs- und Öl-Gesellschaft Dirk & Co., Berlin. Bohr-, Schmier- oder Kühlmittel, bestehend aus einer Mischung von Wasser-Öl-Emulsionen oder wässrigen Seifenlösungen mit geringen Mengen abgesättigter Alkalisalze der Ortho- oder Pyrophosphorsäure, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer geringer Mengen anderer Metallsalze. |
| D.Anm. I 67 661 | ■ | Junkers Flugzeug- und Motorenwerke AG., Dessau. Bohr- und Schneidflüssigkeit für Leichtmetalle oder Leichtmetalllegierungen, bestehend aus einer vorwiegend Wasser enthaltenden Öl-emulsion in Mischung mit Ammoniumsalzen wie Ammoniumcarbonat. |
| E.P. 519 477 | ■ | Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Nicht schäumende wässrige Emulsion für Metallbearbeitung, bestehend aus Mineralöl, Emulgiermittel (z. B. Sulfonat oder Naphthenat), Wasser und 0,001 bis 0,5% (bezogen auf Mineralöl) eines Esterwachses einer organischen Säure mit 6 bis 50% freier organischer Säure, wobei Säureradikal und freie Säure mindestens 22 C-Atome aufweisen, z. B. Montanwachs. |
| A.P. 2 196 101 | ■ | Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schmieröl mit Zusatz von nitrirtem fettem Öl, z. B. 0,25 bis 25% nitrirtem Talg mit Jodzahl 50 bis 15, insbesondere für Walzwerke, Dampfzylinder, Luftkompressoren usw. |
| A.P. 2 203 507 | ■ | Socony-Vacuum Oil Company, Inc., New York, N.Y. Schmieröl für Walzen von Stahl, bestehend aus über 50% schwerem Mineralöl, höchstens etwa 20% Palmöl und höchstens 20% nichtkorrodierenden Schwefel enthaltenden organischen Hochdruckschmierölsätzen wie geschwefeltem Sperml, chlorirtem Mineralöl u. dgl., gegebenenfalls noch geringen Mengen (z. B. 0,35%) Sulfonsäureseifen. |
| A.P. 2 211 254 | ■ | The Pure Oil Company, Chicago, Ill. Drahtschmiermittel, bestehend aus viscossem Mineralöl, Fasermaterial und 3 bis 20% Polymerisat (aus der katalytischen Polymerisation von leichten Spaltprodukten), das sich an der Luft zu zähen, trockenen Überzügen weiter polymerisiert. |
| A.P. 2 223 299 | ■ | Crossett Chemical Company, Crossett, Ark. Ein zur Unterbindung der Einwirkung von Säure auf Metalle, z. B. als Behilfsmittel, geeignetes Produkt wird aus Holzölen aus der Destillation von Hartholz erhalten durch Umsetzung mit Ammoniak oder nicht am Stickstoff substituierten Derivaten des Ammoniaks (Ammoniumcarbonat u. dgl.) unterhalb der Zersetzungstemperatur des Öles. |

12mm für das

A.P. 2 199 695
Schmiermittel

935

Bremsflüssigkeiten.

Zur Verwendung als Bremsflüssigkeit wird leichtes Schmieröl mit verdicktem fettem Öl und gegebenenfalls Stockpunktniedriger versetzt (F.P. 853720, S. 720). Häufiger werden synthetische Produkte als Bremsflüssigkeit verwendet: Phosphorsäureester zusammen mit anderen hochsiedenden organischen Stoffen (D.R.P. 692303, S. 303), Äther mehrwertiger Alkohole (A.P. 2217651, S. 651), 2-Methylpentan-2, 4-diol in Verdünnung (A.P. 2226487, S. 487) oder Carbat eines Monoalkyläthers von Polyalkylenglykol (A.P. 2197479, S. 479).

alk

159

	Seite	
F.P. 853 720	720	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Viscoses flüssiges Produkt für Stoßdämpfer an Kraftfahrzeugen, schwingungsaufnehmender Vorrichtungen u. dgl., bestehend aus einem leichten Schmieröl mit Zusatz von z. B. 30 bis 45% eines verdickten nichttrocknenden fetten Öles (z. B. von geblasenem Colzaöl mit Jodzahl unter 75) zur Erhöhung der Viscosität und zweckmäßig von z. B. 1 bis 5% eines hochmolekularen synthetischen Stockpunktniedrigers, der verzweigte Alkylgruppen mit 8 bis 30 C-Atomen in gerader Kette enthält.
A.P. 2 236 662	662	
E.P. 528 792	792	
D.R.P. 692 303	303	L. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als hydraulische Triebflüssigkeiten werden Phosphorsäureester im Gemisch mit anderen hochsiedenden organischen Stoffen wie Diphenyloxyd, Diphenyl, Diphenylmethan, α -Chlor-naphthalin, verwendet.
A.P. 2 217 651	651	E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Ein als Hauptbestandteil von Bremsflüssigkeiten geeigneter Äther eines mehrwertigen Alkohols (z. B. Glycerin-mono- oder -dialkyläther) wird erhalten durch Hydrierung des entsprechenden Aldehydäthers.
A.P. 2 226 487	487	U. S. Industrial Alcohol Company, New York, N.Y. Bremsflüssigkeit, bestehend aus 2-Methylpentan-2, 4-diol mit Zusatz eines Verdünnungsmittels, das zur Hauptsache aus einem einwertigen Alkohol mit 4 bis 6 C-Atomen, z. B. Butylalkohol, besteht.
A.P. 2 197 479	479	E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. Als Schmiermittel oder Bremsflüssigkeit geeignetes Carbat eines Monoalkyläthers eines Polyalkylenglykols, z. B. n-Butoxyäthoxyäthylcarbat.

Isolier- und Transformatorenöle.

936

Als Isolieröle eignen sich hochmolekulare Polymerisate aus niedrigmolekularen Isoolefinpolymeren (E.P. 521296, S. 296) und Polymerisate aus fetten Ölen (D.Anm. N 41936, S. 936). Transformatorenöle werden mit einem Zusatz von Diphenylamin und sekundärem oder tertiärem Alkylphenol (A.P. 2225533, S. 533) oder von Holzharz (A.P. 2191338, S. 338) versehen. Auch gechlorte Kohlenwasserstofföle (D.Anm. L 96185, S. 185) oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe mit Zusatz eines Nitrilbindungsmittels (Can.P. 386304, S. 304) werden als Isolieröle verwendet.

	Seite	
E.P. 521 296	296	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Isolieröl für elektrische Leiter mit Verwendung eines tiefstockenden synthetischen Öles, das durch weitere Polymerisation von niedrigen Polymeren mit 8 bis 20 C-Atomen aus normal gasförmigen Isoolefinen erhaltene Produkte mit Molekulargewicht über etwa 300 enthält.
D.Anm. N 41 936	936	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Schmieröl bzw. Isolieröl, bestehend aus höhermolekularen durch Polymerisation oder Kondensation niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe erhaltenen Kohlenwasserstoffen und durch elektrische oder chemische Polymerisation fetter Öle erhaltenen Erzeugnissen.
A.P. 2 225 533	533	Gulf Research & Development Company, Pittsburgh, Pa. Transformatorenöl mit Zusatz kleiner Mengen von Diphenylamin und einem sekundären oder tertiären Alkylphenol, z. B. 2, 6-Di-tert. butyl-4-methyl-, -butyl-, -cyclohexyl- oder -benzylphenol, zur Verzögerung der Schlammabildung.
A.P. 2 191 338	338	General Electric Company, New York N.Y. Mineralöl, insbesondere Transformatoren- oder Isolieröl, mit Zusatz von 0,1 bis 3% Holzharz.
F.P. 857 431	431	
H.P. 378 191	191	
D.Anm. L 96 185	185	Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. Mit Bleichezole in der Wärme, vorzugsweise bei 70% zwecks Herabminderung des Verlustwinkels gereinigte gechlorte Kohlenwasserstofföle.
Can.P. 386 304	304	Canadian General Electric Company Ltd., Toronto, Ontario. Gemisch von bei gewöhnlicher Temperatur flüssigem halogeniertem aromatischem Kohlenwasserstoff z. B. chloriertem Diphenyl, mit einer kleineren Menge eines damit mischbaren Nitrilbindungsmittels, das imstande ist, durch Verbindung mit Zersetzungsprodukten des Kohlenwasserstoffs in diesem lösliche Produkte zu bilden, z. B. bis zu 10% chloriertes Benzoylnid.

1 f. Lcl

L C

Schmiermittel ohne Kohlenwasserstofföle.

Hochchlorierte cyclische organische Verbindungen mit Zusatz von Seifen werden als Schmiermittel vorgeschlagen (D.Anm. A 76773, S. 210). Als Kühlmittel für Kältemaschinen werden Fluor- oder Chlorfluorkohlenwasserstoffe mit Ricinusöl oder mehrwertigem Alkohol verwendet (A.P. 2187388, S. 210). Palmityl- oder Stearylalkohol stellen Schmiermittel für Geschosse dar (A.P. 2193631, S. 210), ebenfalls für Spezialzwecke wird mit Glycerin verestertes Olein angewandt (It.P. 379479, S. 210). Als Bremsflüssigkeit wurde schon oben (Spat.-Nr. 936) 2-Methylpentan-2, 4-diol (A.P. 2226487, S. 210) erwähnt, ebenso Phosphorsäureester, die mit hochsiedenden organischen Stoffen (D.R.P. 692303, S. 210), aber als Hexaester der Tetraphosphorsäure (F.P. 858287, S. 210) auch für sich verwendet werden. Ferner werden als Schmiermittel empfohlen: mit Wasserdampf im Vakuum destilliertes geschwefeltes Olivenöl (F.P. 855385, S. 210), Lösungen von Kohlehydratäthern bzw. -estern (D.R.P. 694730, S. 210) und Emulsionen von Wasser mit Kaliseife, und Talg oder Candelillawachs (A.P. 2199146, S. 210).

Lund
H S. □

10

	Seite	
D.Anm. A 76 773	210	Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. Schmiermittel, bestehend aus einer Mischung flüssiger oder pastenartiger hochchlorierten cyclischen organischen Verbindungen mit Seifen.
A.P. 2 187 388	210	General Motors Corporation, Dayton, Ohio. Kühlmittel für Kältemaschinen, bestehend aus einem Fluor- oder Chlorfluorkohlenwasserstoff, z. B. Difluordichlormethan, und Ricinusöl oder einem hochsiedenden mehrwertigen Alkohol als Schmierölbestandteil.
A.P. 2 193 631	210	Remington Arms Company, Inc., Delaware. Schmiermittel für Geschosse, bestehend aus Gemischen von Palmityl- und Stearylalkoholen.
It.P. 379 479	210	Bernardo Ascherl, Imperia. Schmiermittel für Feuerwaffen, Uhren und für die Lederzurichtung, bestehend aus mit Glycerin verestertem Olein aus Talg, Jodzahl 60 bis 82, Erstarrungspunkt bis - 20° C herab.
F.P. 858 287 D.R.P. 720 577 Schwz.P. 214 164	210	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Als Schmieröle geeignete Hexaester der Tetraphosphorsäure mit der Formel: $OP(O)(OR)_2$
F.P. 855 385	210	Montecatini Italien. Schmieröl aus geschwefeltem Olivenöl, hergestellt durch Wasserdampfdestillation im Vakuum in Gegenwart von oxydationsverzögernden Mitteln (z. B. Aminen) und gegebenenfalls Diammoniumphosphat und Mineralöl; der Destillation kann eine Reinigung mit Schwefelsäure, Dinatrium- oder Diammoniumphosphatlösung vorgechaltet und eine Reinigung mit Bleicherde vor- und gegebenenfalls nachgeschaltet werden; dem Öl kann auch Bleitetraäthyl beigemischt werden.
D.R.P. 694 730	210	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Tieftemperaturbeständiges Schmiermittel, bestehend aus einer Lösung von Äthern der Kohlehydrate (bes. Cellulose) oder deren Estern mit Fettsäuren mit mehr als 6 C-Atomen in unter - 75° erstarrenden, an sich nicht schmierfähigen organischen Flüssigkeiten.
A.P. 2 199 146	210	The Ingersoll Company, Columbus, Ohio. Hochdruckschmiermittel, bestehend aus einer Emulsion aus über 90% Wasser, einer kleinen Menge Kaliseife und einer größeren Menge Talg oder Candelillawachs; η_{sp} nicht über 12.

L. S. A. ?
Doc. Gen. per l'Indu
Mia Minigiana e
Chirica)

LC

94

Heizöle.

Man kann als Heizöle Steinkohlenteeröl zusammen mit Teer oder Pechextrakt (D.R.P.O. 158277, S. 210) oder Lösungen von Kohlehydratierungs- bzw. -extraktionsprodukten in weiterhydrierten Ölen (D.R.P. 700774, S. 210) verwenden. Als Zusätze zu Schwer- oder Rückstandsölen werden Stockpunktniedriger + Benzidin (A.P. 2216230, S. 210), allgemein Amin (Can.P. 380368, S. 210) und Vanadinsäureester homoocyclischer Alkohole (A.P. 2220041, S. 210) empfohlen, ferner Gemische von mehrkernigen Kohlenwasserstoffen mit Alkali oder Kalk (A.P. 2211987, S. 210).

D.R.P.O. 158 277
D.R.P. 705 540

Seite

917

Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse G.m.b.H., Essen. Imprägnier-, Heiz- oder Dieselöle, bestehend aus Steinkohlenteerölen mit Zusatz von aus Steinkohlenteer bzw. Steinkohlenteerpech gewonnenen, von unlöslichen Bestandteilen und spröden Teerharzen freiem, welche Pecherhaltendem Extrakt.

len

94

D.R.P. 709 774

Seite

97

Friedrich Uhde, Dortmund, und Dr. Theodor Wilhelm Pfirrmann, Castrop-Rauxel. Durch Hydrierung von Kohle u. dgl. oberhalb etwa 380° mit einer zur Bildung nennenswerter Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe ungenügenden Wasserstoffmenge oder Reaktionszeit erhalten, an paraffinischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffen arme und von Leftstoffen befreite feste bituminöse Kohlenwasserstoffe (Primärbitumen) werden, gelöst in den daraus durch Schwelung oder schonende Hydrierung gewonnenen Ölen, als Diesel- oder Heizöle verwendet.

2 216 230

Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Heizöl, bestehend aus einem Schweröl mit Zusatz eines Stockpunkterniedrigers und einer kleinen Menge Benzidin (Toluidin, Xylidin u. dgl.) zur Stabilisierung des Stockpunktes.

Can.P. 386 368

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Rückstandsöl mit asphaltischen und paraffinischen Bestandteilen und einem Amin, u. B. einem aromatischen Amin mit unkondensiertem aromatischem Ring.

A.P. 2 220 041

American Cyanamid Company, New York, N.Y. Als Zusatz zur Verbesserung der Brenneigenschaften von Heizölen eignet sich ein Vanadinsäureester eines homocyclischen Alkohols, z. B. Cyclohexyl- oder Benzylvanadat.

A.P. 2 211 987

Edward F. Quirk, Brooklyn, N.Y. Heizölzusatz zur Verhinderung von Abscheidungen, bestehend aus 80 bis 90% eines mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffs (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren) und 20 bis 30% zugemischtem gepulvertem Alkalihydroxyd oder Kalk.

In LC
1/3

95

95

Paraffin, Paraffin- und Vaselineöle und Zusätze.

Als Paraffinzusätze verwendet man Weißöle mit bestimmten Eigenschaften (A.P. 2199108, S. 0), unvollständig veresterte mehrwertige Alkohole (Can.P. 390676, S. 0), Alkyloxyphenylsulfide (A.P. 2209463, S. 0) und Betaine, sowie deren Salze und Ester (A.P. 2217711, S. 0). Paraffinöle bzw. Weißöle werden durch Zusatz von Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Alkylschwefelsäure geschmacklos erhalten (A.P. 2212644, S. 0).

Paraffinzusätze.

A.P. 2 199 108

■ 901

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Öl und Paraffine mit oxydationsverhinderndem Zusatz von 0,05 bis 20% eines technischen Weißöls mit Farbe 30 + Saybolt und Schwefelgehalt über 0,02%.

Can.P. 390 676

■

Industrial Patents Corporation, Chicago, Ill., V.St.A. Paraffin mit Zusatz eines Esters aus einer höheren Fettsäure und einem mehrwertigen Alkohol mit teilweise noch unveresterten Hydroxygruppen.

A.P. 2 209 463

■

Standard Oil Development Company/ Paraffin mit Zusatz einer geringen Menge eines Alkyloxyphenylsulfids, bei dem der Schwefel direkt an ein C-Atom des Phenylrings gebunden ist (z. B. 0,002 bis 2% Di-tert.-amylkloxydiphenyl-disulfid) als Farbestabilisator.

A.P. 2 217 711

■ 951

Shappiro Sol, Washington, D.C. Als Oxydationsverzögerer unter anderem auch bei Kohlenwasserstoffölen und Paraffinen werden Betaine, ihre Salze und Ester, z. B. Acylglycerophosphorsäureester eines Betains, verwendet.

950

1, Delaware

Pat. 12

Paraffinöl, Vaselineöl.

A.P. 2 212 644

■

Standard Oil Company, Chicago, Ill. Paraffinöl, besonders Weißöl, mit Zusatz von 0,5 bis 100 Teilen Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Alkylschwefelsäure auf 1 Million Teile Öl zur Verhütung von Geschmacksänderungen.

957

Asphalt, Bitumen, Pech.

Hellgefärbte asphaltähnliche plastische Massen erhält man durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln verschiedener Wirksamkeit aus naphthen- oder gemischtbasischem Erdöl, sie sind in Benzin löslich, in Aceton unlöslich (A.P. 2201466, S. 0). Ein Tonrohrmuffenkitt besteht aus Pech, Teeröl und Gesteinsmehl (D.R.P. 686351, S. 0). Asphalt wird mit hochmolekularem Polyisobutylen versetzt (Can.P. 387448, S. 0).

	Seite	
A.P. 2 201 466 F.P. 849 027	0	Shell Development Company, San Francisco, Cal. Hellgefärbter, in dünner Schicht durchsichtiger plastischer Asphalt aus naphthen- oder gemischtbasischem Erdöl, praktisch frei von Asphaltäthenen, praktisch fest bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzin von 86° API (Dichte 0,65) praktisch vollkommen löslich, in gleicher Volumenmenge Aceton bei 77° F (25° C) unlöslich, mit Penetrationszahl von mindestens — 2,1, z. B. in flüssigem SO ₂ bei 32° F (0° C) unlöslicher Anteil aus gemischtbasischem undestilliertem schwerem Zylinderöl.
D.R.P. 686 351	0	Th. Goldschmidt AG., Essen, Bahr. Zur Herstellung von Tonrohrmuffenkitt wird Pech in flüssigem Zustand mit einem Teeröl mit etwa 30% über 210° siedenden Rohötsäuren vermischt, erhärtet und, gegebenenfalls nach Zusatz geringer Mengen Gesteinsmehl, gemahlen und das pulverförmige Mahlgut mit Gesteinsmehl im erforderlichen Verhältnis vermischt.
Can.P. 387 448	0	Shell Development Company, San Francisco, Cal., V.St.A. Bitumengemisch, bestehend aus Asphalt und einem polymeren Kohlenwasserstoff vom Typ des Polyisobutylens mit einem Molekulargewicht über etwa 800.

Straßen- und Dachbelegmassen.

Für den Straßenbau lassen sich Gemische von pechreichem Steinkohlenteer und oxydiertem oder im Hochvakuum abgetriebenem Erdölbitumen verwenden (D.Anm. B 181955, S. 0; D.Anm. B 187953, S. 0), ferner Gemische von Hartholzpech und daraus gewonnenen Ölen (A.P. 2210212, S. 0). Straßenteere erhalten Zusätze von Kiefernharz und Aluminiumchlorid (A.P. 2188478, S. 0), Olefinpolymeren (A.P. 2197461, S. 0), Anthracenöl (D.R.P. 698268, S. 0), Steinkohleextrakt (D.R.P. 693269, S. 0), Extrakten aus Pechen oder Teeren (D.R.P.Ö. 158082, S. 0), Extraktionsrückständen aus Steinkohlenteer oder Pech (D.R.P. 691350, S. 0) oder gepulverten Pech (F.P. 855219, S. 0). Zur Befestigung von Farbstoffschichten verwendet man Bitumendispersionen (Holl.P. 47815, S. 0), allgemein zur Verbesserung der Haftfestigkeit Metallphenolate (E.P. 519463, S. 0). Feststoffe werden an Bitumen mittels substituierter Ammoniakderivate gebunden (A.P. 2191295, S. 0). Schuppenbildender ölgetränkter Schiefer ist unmittelbar als Straßenbelag geeignet (N.P. 62575, S. 0). Als anorganische Füllstoffe werden verwendet: gebleichtes Calciumcarbonat aus Zellstoffabriken (D.R.P. 688492, S. 0), gebrannter Flint (Dän.P. 57328, S. 0) und gebrauchte Bleicherden zusammen mit kalkhaltigen Stoffen (A.P. 2213576, S. 0).

	Seite	
D.Anm. B 181 955	0	Baugesellschaft Malchow G.m.b.H., Berlin. Teer-Bitumen-Emulsionen für Straßenbauzwecke, bestehend aus nach Anmeldung B 181063 VI/80b (S. 0) hergestellten homogenen Gemischen aus Steinkohlenteer und Erdölbitumen.
D.Anm. B 187 953	0	Baugesellschaft Malchow G.m.b.H., Berlin. Teer-Bitumenemulsion für Straßenbauzwecke, bestehend aus nach Anmeldung B 181422 VI/80b (S. 0) hergestellten homogenen Gemischen aus Steinkohlenteer und Erdölbitumen.
A.P. 2 210 212	0	The Province of Quebec, Department of Colonization, Quebec, Quebec, Canada. Bindemittel, z. B. für den Straßenbau, hergestellt durch Mischung von 1 Gewichtsteil Hartasphalt mit 1 bis 10 Gewichtsteilen Hartholzpechölen, die durch Destillation von Hartholzpech erhalten sind, und bei 20 mm Hg zwischen 170 und 300° C sieden.
A.P. 2 188 478	0	Hercules Powder Company, Wilmington, Del. Teer, insbesondere Steinkohlenteer, mit Zusatz von in Benzin unlöslichem Kiefernharz und Aluminiumchlorid zur Verbesserung der Fließbarkeit bei höherer Temperatur und Verminderung der Brüchigkeit bei tieferer Temperatur, insbesondere für Straßen- und Dachbeläge.

A.P. 2 197 461

D.R.P. 698 268

D.R.P. 693 269

D.R.P.O. 158 082

D.R.P. 691 350

F.P. 863 219

Holl.P. 47 815

E.P. 519 463

A.P. 2 191 205

N.P. 62 575

D.R.P. 688 492

E.P. 529 103

F.P. 854 909

N.P. 62 459

Dän.P. 57 328

N.P. 62 803

A.P. 2 213 576

Seite

Shell Development Company, San Francisco, Cal. Asphalt für Straßen- und Dachbelag, bis 500° F (260° C) ohne wesentliche Zersetzung erhitzen, mit Zusatz von bis 30% eines Polymerisationsprodukts eines Olefins mit tertiärem C-Atom (z. B. 20% Polyisobutyl) mit Molekulargewicht über 300.

Gutehoffnungshütte Oberhausen AG., Oberhausen, Rheinl. Zur Herstellung von verbesserten Straßenteeren wird dem entwässerten Rohteer vor der Zerlegung in der Destillationsblase kaltes oder warmes (z. B. bis nahe an seinen Siedepunkt erhitztes) Anthracenöl (z. B. 5 bis 30%) zugesetzt, gegebenenfalls unmittelbar vor oder während der Destillation, die zweckmäßig bei der Weichpechgrenze beendet wird.

Verkaufsvereinigung für Teerzeugnisse G.m.b.H., Essen. Teer für Straßenbauzwecke usw. mit Zusatz eines aus Steinkohle durch Extraktion gewonnenen Stoffes.

Dr. Hermann Sulz und Ing. Karl Haller, Wien. Hochviscose Steinkohlenteer mit stärkster Klebe- und Haftfestigkeit (insbesondere für Straßenbauzwecke) werden aus Steinkohlenteeren erhalten durch Zusatz von aus Weich- oder Hartpechen, Rohteeren oder destillierten Teeren durch Extraktion bzw. Fällung mit Steinkohlenteerölen oder anderen Lösungs- oder Fällungsmitteln unter Ausschluß chemischer Behandlung oder Veränderung gewonnenen hochmolekularen Anteilen (α- bzw. γ- und β-Teilen) und deren weitgehende (kolloide) Verteilung in den Teeren.

Verkaufsvereinigung für Teerzeugnisse G.m.b.H., Essen. Straßenteere werden mit einem Rückstand gemischt, der durch Behandeln von Steinkohlenteeren oder Pechen mit Aceton oder anderen selektiven Lösungsmitteln erhalten wird, gegebenenfalls nach Zumischung von Anthracenöl.

Burt, Boulton & Haywood Ltd., England. Straßenbelagmasse u. dgl. mit Zusatz von gepulvertem Steinkohlenteer-, Bitumen- oder Asphaltpech mit Schmelzpunkt von etwa 140 bis 150° C.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Zur Herstellung oberflächlich gefärbter Straßendecken u. dgl. werden diese mit einer dünnen Schicht Farbstoff, gegebenenfalls im Gemisch mit einer Anmachflüssigkeit, überzogen und die Farbstoffschicht mittels einer Dispersion bituminöser Stoffe befestigt.

Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Bitumengemische mit Zusatz einer Phenolverbindung eines Metalle, z. B. Fe, Al, Mn, Zn, Co, Pb, Ni, Sn, Ca, Sr, Ba- oder Mg-Phenolat, zur Verbesserung der Haftfestigkeit.

I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Aus bituminösen Stoffen und festen Stoffen bestehende Straßenbaumaterialien werden durch Vereinigung der Bestandteile in Gegenwart eines Haftmittels erhalten, das aus kation-aktiven organischen Ammoniakderivaten mit mindestens einem direkt am Stickstoff mit einer N-C-Bindung gebundenen lipophilen Rest oder analogem Phosphor-, Arsen-, Antimon- oder Schwefelverbindungen besteht.

Sverre Lie, Vinstra. Als Straßenbelag wird eine Schicht von solchem ölgetränktem feingewirtem Schiefer verwendet, der beim Zerkleinern „Schuppen“ bildet.

Sixten Magnus Hjelle, Delary, Schweden. Bituminöse Belagmassen, insbesondere für Straßen und Dächer, mit Zusatz von bei der Kautiszierung von Soda mit Kalkmilch niedergeschlagenem Calciumcarbonatschlamm der Sulfat- oder Natronzellstoffabriken.

Niels Thorvald Andersen, Naestved. Heller Straßenbelag, bestehend aus einem gebrannten Flint enthaltenden Gemisch mit Asphalt oder Teer als Bindemittel.

American Bitumens Company, San Francisco, Cal. Straßenbelagmasse, bestehend aus praktisch asphaltfreiem verbrauchtem Entfärbungston (Bleicherde), getränkt mit bei der Erdölraffination gewonnenen Erdölharzen, im Gemisch mit kalkhaltigem Gut (z. B. Austernschalen), ohne Zusatz von Asphaltbestandteilen.

L 28

188

L

Kabelmassen.

Aus Erdöl mit Butan gefälltes Bitumen wird als Akkumulatorenvergußmasse vorgeschlagen (A.P. 2198777, S. 0). Auch die obengenannten Gemische mit gefälltem Calciumcarbonat (D.R.P. 688492, S. 0) eignen sich als Kabelmassen und dergleichen.

- | | | | |
|--------|-----------|-------|---|
| A.P. | 2 198 777 | Seite | Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Für Akkumulatoren geeignetes hartes bituminöses Material, aus Erdöl durch Fällung mit Butan erhalten, mit Penetration zwischen 14 und 18 bei 150° F (66° C) mit 100 g-Gewicht in 5 Sekunden, Suszeptibilitätsfaktor 27 bis 35, Erweichungspunkt über 260° F (127° C), Duktilität 35 bis 40 cm bei 185° F (85° C) mit 5 cm/Min. |
| D.R.P. | 688 492 | 961 | Sixtes Magasin Hjelte, Delary, Schweden. Bituminöse Belagmassen, insbesondere für Straßen und Dächer, mit Zusatz von bei der Kautschukierung von Soda mit Kalkmilch niedergeschlagenem Calciumcarbonatschlamm der Sulfat- oder Natronzellstoffabriken. |
| F.P. | 854 959 | | |

H1 EP. 29108
H4 N.P. 62459

Bitumenemulsionen, Asphalt- und Bitumenüberzüge, -anstriche usw.

963

Steinkohlenteer mit hohem Gehalt an Pech bzw. Anthracenöl wird mit oxydiertem oder im Hochvakuum destilliertem Erdölbitumen gemischt (D.Anm. B 181083, S. 0; D.Anm. B 181422, S. 0). Als Zusatz zu Bitumenemulsionen verwendet man: Destillationsrückstände von Steinkohlenteer (A.P. 2195529, S. 0), Harz, Lösungsmittel, Metallpigment und Weichmacher (A.P. 2223289, S. 0), Dialkylsulfat, Arylsulfonsäureester u. dgl. (A.P. 2225570, S. 0), Fettsäurepech und alkalische Proteinlösung (A.P. 2190604, S. 0), Harzseife (A.P. 2199206, S. 0), Dipenten und Cymol- oder Indenharz (A.P. 2188204, S. 0), Tallöl und Natronlauge (It.P. 379684, S. 0), Füllstoffe (Holl.P. 49688, S. 0), anorganische quellbare Stoffe (Dän.P. 57252, S. 0), Ätznatron, Bentonit und Wasser (Can.P. 393559, S. 0), Gilsonit (Can.P. 393485, S. 0), Portlandzement, Sulfatablage und saure Salze (A.P. 2216311, S. 0), Walöl und/oder Sextolstearat (Schwed.P. 99715, S. 0), als Stabilisiermittel Casein (Schwed.P. 99371, S. 0). Wasser-in-Teer-Dispersionen werden mittels eines Dispergiermittels, z. B. alkalischer Protein- und Stärkelösung, in Teer-in-Wasser-Dispersionen übergeführt (D.Anm. T 47176, S. 0; Schwed.P. 97890, S. 0). Man verwendet Asphaltlösung, um Böden undurchlässig zu machen (F.P. 857374, S. 0). Als Unterlage für Bitumenüberzüge wird eine fest haftende Schicht von Koks, z. B. aus Asphalt, auf die zu schützende Metallfläche aufgebracht (A.P. 2196172, S. 0).

C 12

L von

10C

10C

- | | | | |
|----------|-----------|-------|--|
| D.Anm. B | 181 083 | Seite | Baugesellschaft Malchow G.m.b.H., Berlin. Homogenes bindemittelartiges Steinkohlenteer-Erdölbitumen-Gemisch, hergestellt aus 30 bis 80% zähem pechreichem Steinkohlenteer (Tropfpunkt über 25° C) und oxydiertem oder im Hochvakuum abgetriebenem Erdölbitumen, gegebenenfalls unter Zusatz normal abdestilliertem Erdölbitumen. |
| D.Anm. B | 181 422 | | Baugesellschaft Malchow G.m.b.H., Berlin. Homogenes Steinkohlenteer-Erdölbitumen-Gemisch, hergestellt aus 30 bis 80% Steinkohlenteer (Tropfpunkt unter 25°) mit weniger als 40% Anthracenöl und hochoxydierendem, durch Oxydation oder Hochvakuumdestillation gewonnenem Erdölbitumen (Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow über 54°) ohne Zusatz von Stabilisatoren, Emulgier-, Kondensations- oder Lösungsmitteln. |
| A.P. | 2 195 529 | | The Neville Company, Pittsburg, Pa. Bitumenemulsion, bestehend aus Wasser bzw. wässriger Seifenlösung (disperse Phase), Bitumen oder Kreosotöl und einem Rückstand aus der Destillation von Leichtölen aus Steinkohlenteer als Emulgiermittel. |
| A.P. | 2 223 289 | | Stelwagen Manufacturing Company, Philadelphia, Pa. Bitumengemisch für Anstriche u. dgl. mit Säuresahl nicht über 1,0 und Verseifungszahl nicht über 8,0, bestehend aus bituminösem Material (z. B. luftgeblasenem Asphalt oder Erdölpech), Harz von bituminösem Ursprung (z. B. Cumaron- oder Indenharz), einem gemeinsamen Lösungsmittel für beide, einem metallhaltigen Pigment (z. B. Bleiblättchen) und einem Weichmacher. |
| A.P. | 2 225 570 | | Shell Development Company, San Francisco, Cal. Asphaltbitumen mit Zusatz einer kleinen Menge einer Schwefelverbindung RO - S_O - X (R = primäre Alkylgruppe mit höchstens 8 C-Atomen, X = OH oder primäre Alkoxy- oder Arylgruppe mit höchstens 8 C-Atomen); z. B. Dimethylsulfat, Methyläthylsulfat, Methylster von Benzolsulfonsäure, zur Verbesserung der Haftfestigkeit. |
| F.P. | 860 763 | | |

LA #

	Seite	
A.P. 2 190 604	11	Standard Oil Development Company, Linden, N.J. Schwer emulgierbare Rückstände werden mit einem Fettsäurepech, z. B. Stearinpech, versetzt und in einer ein Proteinkolloid enthaltenden alkalischen wässrigen Lösung dispergiert, wobei das Protein, z. B. Casein, die gebildete Emulsion stabilisiert.
A.P. 2 199 208	12	Hercules Powder Company, Wilmington, Del. Wässrige Bitumenemulsion mit Zusatz eines Reaktionsprodukts von wässrigem Alkalihydroxyd und einem Harz mit 3 bis 6% Methoxygehalt, etwa 98% in Schwerbenzin unlöslicher Substanz, Schmelzpunkt etwa 115° und Säurezahl etwa 100 als Emulgiermittel.
A.P. 2 188 204	13	The Philip Carey Manufacturing Company, Bitumengemisch mit 35 bis 75% Bitumen (Asphalt mit Erweichungspunkt 150 bis 300° F = 66 bis 150° C), einem Erdölmittel, 1 bis 15% Dipenten und 1 bis 10% eines Cymol- oder Indenharzes.
It.P. 379 684	14	Francesco Coenza, Neapel. Asphalt emulsion, hergestellt durch Erhitzen der Asphalte auf etwa 110° C, Zusatz von 0,7% Tallöl als Emulgator und 2 bis 3 Minuten Rühren mit der halben Gewichtsmenge 0,4proz. Natronlauge in einem Mischer.
Holl.P. 49 688	15	Holländische Beton Maatschappij N. V., Den Haag. Eine Lösung von Bitumen in einem leicht verdampfenden Kohlenwasserstoff wird, mit mindestens der gleichen Gewichtsmenge eines Füllstoffs versetzt, zur Herstellung einer Asphaltenschicht auf einem Asphaltuntergrund verstrichen.
Aust.P. 110 062	16	Asphalt Cold Mix (Australia) Pty. Ltd., Victoria. Als Anstrich verwendbare gefärbte Bitumenemulsion mit Bitumengehalt von 10 bis 12%, 7 bis 10% gefärbtem Pigment und etwa 3% Bentonit.
F.P. 853 325	17	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Gefärbte Bitumendispersion mit weniger als 25% (zweckmäßig weniger als 15%) Bitumen, wasserunlöslichem Pigment und einem zur Suspendierung des Pigments dienenden stark quellbaren oder kolloidalen Stoff wie Bentonit, wobei der Pigmentgehalt vorteilhaft dem Bitumengehalt etwa gleich oder geringer ist.
Dan.P. 57 253	18	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Als Überzug für Ausdehnungsfugen zwischen Betonplatten mit Fugeneiseneinsatz wird eine Bitumendispersion verwendet, die außer Bitumen, Wasser und üblichen Dispergiernmitteln (wie Casein und Alkali) einen quellbaren anorganischen Stoff, insbesondere ein quellendes Aluminiumsilicat, enthält.
Can.P. 393 559 A.P. 2 167 338	19	Standard Oil Development Company, Linden, N.J., V.St.A. Asphalt emulsion aus über 50% eines Gemisches von etwa 20% mit Propan gefälltem Asphalt, der nicht über 400° F (200° C) erhitztes Rohöl enthält, und etwa 30% Hochtemperaturasphalt mit etwa 0,13% Ätznatron, 0,7% Bentonit und als Rest Wasser.
Can.P. 393 485 A.P. 2 115 775	20	Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec. Bitumengemisch, bestehend aus einem durch Erhitzen von Gilsonit bis zur Zunahme des Kohlenstoffgehaltes um 20 bis 65% erhaltenen Asphaltit, einem Verdünnungsmittel und mindestens einem flüchtigen Stoff (fettes Öl, Harz).
A.P. 2 216 311	21	Standard Oil Company of California, San Francisco, Cal. Wässrige Asphalt emulsion ohne Emulgiermittel außer Seifen der im Asphalt enthaltenen Asphaltäuren, stabilisiert mit 10% Portlandzement und mit Zusatz einer geringen Menge (z. B. 0,3 bis 0,4%) Sulfatablauge und eines sauer reagierenden Salzes (Aluminiumsulfat, A alun, Eisen-3-, Eisen-2-sulfat, Antimonchlorid, Zinkchlorid, Silbernitrat), zweckmäßig mit pH der wässrigen Phase = 7,0 bis 5,5.
Aust.P. 111 378	22	L. J. Howlett, W. H. Howlett und B. H. Warnesford, N.S.W. Bitumenemulsionen u. dgl. mit Magnesiumcarbonat als Emulgiermittel.
Schwed.P. 69 715	23	C. D. Svensson, Bankeryd. Zur Herstellung einer Emulsion von Steinkohlenteer (I) und Mineralöl (II) wird I mit Waldöl und/oder Sextolstearat versetzt und dann mit II von geeigneter Viscosität, gegebenenfalls noch mit einem versäufbaren Stoff, Methylcelluloselösung oder Kupfersulfat.
Schwed.P. 99 371	24	N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Eine mit Casein oder dgl. stabilisierte Bitumendispersion wird mit Formaldehyd behandelt, längere Zeit auf hoher Temperatur gehalten und schließlich mit einer geringen Menge Alkalicarbonat, z. B. 5% wasserfreiem Natriumcarbonat, auf die fertige Bitumendispersion berechnet, versetzt.

LC

1, Ohio

1u

963

50

D.Anm. T 47 176

Seite

Thermal Industrial and Chemical (T.I.C.) Research Company Ltd., London, England. Wasserige Straßenteer-, Pech- oder Bitumendispersion hergestellt durch Zusatz einer geringen Menge Wasser und eines Dispergierungsmittels zur gesamten Menge zwecks Erzielung einer Wasser-in-Teer-Dispersion und Umrühren mit einer konzentrierteren Lösung eines Dispergiermittels zur Überführung in Teer-in-Wasser-Dispersion.

Schwed.P. 97 890
Dan.P. 57 735

Thermal Industrial and Chemical (T.I.C.) Research Company Ltd., London, England. Bei der Herstellung von Bitumenemulsionen wird zunächst eine „Wasser-in-Öl“-Emulsion mit alkalischer Stärkelösung, gegebenenfalls mit Zusatz von Alkaliaginat und/oder Formaldehyd als Emulgiermittel hergestellt und diese Emulsion in eine „Öl-in-Wasser“-Emulsion umgewandelt unter Verwendung eines alkalischen Proteins mit Zusatz von freiem Alkali als Emulgiermittel zusammen mit einer alkalischen Stärkelösung von der Art der ersten Stufe verwendet.

F.P. 857 374
Holl.P. 49 096

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Um durchlässige oder lockere Böden und andere poröse Massen undurchlässig zu machen, läßt man in diese ein Asphaltbitumen mit Penetration über etwa 50 bei 25°C und Penetrationsindex über etwa + 7, gelöst in Lösungsmitteln, zweckmäßig von aliphatischem Charakter, eindringen.

A.P. 2 196 172

Florence Pipe Foundry & Machine Company, Florence, N.J. Zur Erzeugung eines Schutzüberzugs auf Metallrohren u. dgl. werden diese mit einer Schicht von kohlenstoffhaltigem Material (z. B. Asphalt) überzogen, die in fest haftenden Koks übergeführt wird, darüber wird eine durch den Koks gebundene Schicht von normalerweise festem teerigem bituminösem Material angebracht.

~~Prüfung~~
flüssig
wird

L in der

1/2

1 m

Fließkohle.

Einen kurzen Überblick über neuere Verfahren zur Gewinnung von Fließkohle geben P. LA-MANX und W. SCHERER in „Stahl und Eisen“, 61, 65, 1941, C. 1941. I. 3029. Ein Gemisch von 30 bis 60% bituminöser Kohle in 70 bis 40% Heizöl wird auf einen bestimmten Feinheitsgrad gemahlen (E.P. 524991, S. 0). Durch Verkneten von Kohle mit Wasser und Öl wird eine Entaschung bewirkt; man arbeitet dabei mit einem Walzenstuhl (D.R.P. 692683, S. 0), unter Zusatz von Säuren oder Basen (D.R.P. 690829, S. 0), mit grubenfeuchter Kohle (D.R.P. 690830, S. 0) oder mit Fraktionen aus einem Öl nacheinander (D.R.P. 690831, S. 0). Organische Basen und Humusstoffe werden zur Stabilisierung der Fließkohle zugegeben (D.R.P. 688856, S. 0). Eine Stabilisierung wird ferner durch Einblasen von Gas unter Vakuum angestrebt (E.P. 528093, S. 0). Bei der Herstellung der Fließkohle kann die Saugwirkung der in einem Hohlkegel strömenden Flüssigkeit zur Durchmischung mit dem Feststoff benutzt werden (E.P. 521614, S. 0).

	Seite	
E.P. 524 991 A.P. 2 231 513 Can.P. 397 465	■	Albert Leeds Stillman, Plainfield, N.J., V.St.A. Fließkohle, bestehend aus einem Gemisch von 40 bis 70% Heizöl und 60 bis 30% bituminöser Kohle, die mit dem Öl auf eine solche Feinheit gemahlen ist, daß sie zu 100% durch 325-Maschensieb hindurchgeht, wobei mindestens 30% der Kohle eine Teilchengröße von weniger als 7 μ aufweisen und die größeren Kohleteilchen in Suspension halten.
D.R.P. 692 683	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Die Entaschung von Kohle durch Verkneten mit Wasser und Öl nach D.R.P. 676045 wird so durchgeführt, daß man die zu einer wässrigen Paste vermahlene Kohle mit Öl auf einem Walzenstuhle umknetet.
D.R.P. 690 829	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Herstellung von asche-armen oder -freien Kohle-Öl-Dispersionen nach D.R.P. 676 045 durch gegenseitiges Verkneten von naßvermahlener Kohle, Öl und Wasser, wobei die aschebildenden Bestandteile der Kohle mit dem Wasser ausgeschieden und entfernt werden, werden der zu einer wässrigen Paste angeteigten Kohle, je nach Art der Kohle und des Öls, geringe Mengen von Säuren bzw. Basen zugefügt.
D.R.P. 690 830	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Der Entaschung durch Verkneten von Kohle, Öl und Wasser nach D.R.P. 676045 wird, gegebenenfalls unter Zugabe von Säuren oder Basen, eine Kohle-Wasser-Paste unterworfen, die mit einer grubenfeuchten, auf mindestens 35% Wassergehalt vorgetrockneten Kohle hergestellt ist.
D.R.P. 690 831	■	I. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt, Main. Bei der Entaschung durch Verkneten von Kohle, Öl und Wasser nach D.R.P. 676045 wird die zum Umkneten erforderliche Ölmenge in einzelne Fraktionen zerlegt, die nacheinander zum Umkneten verwendet werden; man kann auch nur den niedrigsiedenden Anteil (etwa 60%) mit Umkneten und den höhersiedenden nach der Entaschung zusetzen.
D.R.P. 688 856	■	Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H., Duisburg-Melderich. Als Stabilisierungsmittel für Brennstoffgemische aus Steinkohle und Öl wird das Reaktionsprodukt von organischen Basen mit Humusstoffen, z. B. von Pyridinbasen mit Braunkohlenstaub, verwendet.
E.P. 528 093	■	Dr. Philipp Heinrich Emil Rupp, Leipzig. In eine Suspension von Kohlenstaub u. dgl. in einem flüssigen Brennstoff wird unter Vakuum Gas in feinverteilter Form eingeblasen, dann wieder auf normalen Druck gebracht.
E.P. 521 614	■	George Edward Kevin Blythe und Reginald Percy Frazer, Kingston Hill, Surrey. Zur Durchmischung von feinpulverigem Gut mit Flüssigkeit, insbesondere zur Herstellung von Fließkohle, läßt man die Flüssigkeit, zweckmäßig unter Druck, in einem Hohlkegel rasch nach der Spitze hin fließen und gibt den Feststoff in die im Kegellinneren erzeugte Saugzone.

1A ?

1u

1pp

Verwendung von Kohlenwasserstoffölen zu verschiedenen Zwecken.

Ein Extrakt aus Schweröldestillat von Erdöl läßt sich als Harzölersatz in Weichmachern, Lacken usw. verwenden (A.P. 2220531, S. 980). Hydriertes Teer- oder Harzpech wird als Holzimprägniermittel vorgeschlagen (A.P. 2191466, S. 980). Zur Herstellung eines Textilöls wird Mineralöl mit höheren Alkoholen oder Ketonen und einer oberflächenaktiven Verbindung versetzt (E.P. 522151, S. 980). Für medizinische Zwecke wird mit Kohlensäure gesättigtes Weißöl benutzt (A.P. 2193819, S. 980), als Abfuhrmittel ein Mineralölgemisch mit öllösliehen Bestandteilen von Olivenbrei (A.P. 2192866, S. 980), zur Desinfektion eine Mineralfettemulsion mit Aminen usw. und über 10% Wasser (D.Anm. E 52684, S. 980).

Allgemein.

- | | | | |
|------|-----------|------------|--|
| A.P. | 2 220 531 | Seite
■ | Tide Water Associated Oil Company, San Francisco, Cal. Harzölersatz, bestehend aus einem mit Lösungsmitteln gewonnenen aromatischen und ungesättigten Extrakt aus ungespaltenem Erdöldestillat mit Siedebereich über Kerosin, löslich in flüssigem Schwefeldioxyd, praktisch frei von Bestandteilen, die durch Destillation mit Natronlauge polymerisierbar sind, und mit einem Gehalt an Bestandteilen, die mit 90 bis 98proz. Schwefelsäure bei Zugabe von über 10 lb/barrel (etwa 28,5 g/l) reagieren; spezifisches Gewicht etwa 0,965. |
|------|-----------|------------|--|

Schädlingsbekämpfung.

- | | | | |
|------|-----------|---|--|
| A.P. | 2 191 466 | ■ | Southern Wood Preserving Company, Atlanta, Ga. Holzimprägniermittel, dargestellt durch Hydrierung von Teer- oder Harzpech, Destillieren auf den zulässigen Gehalt an Anteilen bis 355° (und mehrfache Wiederholung des Prozesses mit Einschaltung einer Abtrennung der flüchtigen von nichtflüchtigen Produkten. |
|------|-----------|---|--|

Textilöle.

- | | | | |
|------|---------|---|--|
| E.P. | 522 1:1 | ■ | N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Holland. Mischung von Mineralöl und höheren aliphatischen Alkoholen oder Ketonen mit über 8 C-Atomen mit einer geringen Menge (einige Zehntel Proz. bis 1%) einer die Oberflächenspannung herabsetzenden sulfierten oder sulfonierten Verbindung, wie z. B. Schwefelsäureesternsalzen mit höheren Alkylresten oder Alkalisulfonaten von Mineralölsulfonsäuren. |
|------|---------|---|--|

Öle für medizinische Zwecke.

- | | | | |
|--------|-----------|---|--|
| A.P. | 2 193 819 | ■ | L. Sonneborn Sons Inc., Delaware. Hochviscoses luftfreies medizinisch verwendbares Weißöl, gewonnen durch Sättigen mit Kohlensäure bei einer Temperatur zwischen dem Stockpunkt und 32° F (0° C), so daß das Öl z. B. bei 70° F (21° C) mindestens 0,1% absorbierte Kohlensäure enthält. |
| A.P. | 2 192 866 | ■ | Muhler Foundation Incorporated, New York, N.Y. Mineralölgemisch zu Abfuhrzwecken u. dgl. mit Zusatz öllöslieher Anteile aus entwässertem, gesalzenerm Olivenbrei. |
| D.Anm. | E 52 684 | ■ | Dr. phil. Günther Endres, Hamburg. Desinfizierende Mineralfettemulsion mit Aminen bzw. deren Salzen oder organischen Ammoniumverbindungen und über etwa 10 Gewichtsprozent Wasser. |

Untersuchungs- und Bestimmungsmethoden.

Statt, wie üblich, das Fallen eines Fallkörpers zur Viscosimetrie zu benutzen, kann man umgekehrt einen Verdrängerkörper fest anordnen und die Fallkurve des umgebenden Gefäßes aufnehmen (A.P. 2209755; S. 0). Auch die bekannte Strömungsmessung mit Schwimmer in schwach konischem Rohr wird für die Viscosimetrie angewandt (F.P. 851326, S. 0). Für die Prüfung der Durchsichtigkeit von Schmierölen wird ein Tauchstab vorgeschlagen (A.P. 2224123, S. 0). Bei der Heizwertbestimmung kann die Brennstoffmenge durch kommunizierende Rohre bemessen werden (D.R.P. 691535, S. 0). Als Maß für die Klopfstärke wird ein durch mehrfache Differenzierung gebildeter höherer Differentialquotient des Druck-Zeit-Diagramms benutzt (D.Anm. D 76803; S. 0). Aus der Dichte von Ölen läßt sich der C- und H-Gehalt und das Verhältnis C:H ermitteln (D.R.P. 692756, S. 0). Zur Schwefelbestimmung werden flüssige Brennstoffe mit Wasserstoff vergast und das Produkt im geschlossenen Raum verbrannt (D.R.P. 691748, S. 0).

- | | | | |
|--------|-----------|------------|--|
| A.P. | 2 209 755 | Seite
■ | Evelyn Stewart Lansdowne Beale, Chelsea, London, England. Viscosimeter, z. B. für Schmieröle, Heizöle u. dgl., mit fest angeordnetem Verdrängerkörper (I) von im wesentlichen kugelförmiger Form mit etwas konisch verlaufender Unterfläche, einem I umgebenden Aufnahmegefäß (II) für die zu untersuchende Flüssigkeit und Vorrichtungen zur Aufnahme der Fallkurve dieses Gefäßes oder mindestens zur Anzeige des Überganges von I aus dem engeren Unter- in den weiteren Oberteil von II, das ganze innerhalb eines als Thermostat wirkenden Wasserbades.
Bei dieser Patentschrift fehlt Seite 4 und etwa noch folgende Seiten, ferner fehlen zwei Blatt Figuren.
Das Referat wurde nach dem im amerikanischen Patentblatt abgedruckten Anspruch I unter Mitverwendung des Beschreibungstextes angefertigt. |
| F.P. | 851 326 | ■ | Constructions Mécaniques de Stains, Frankreich, Seine. Die Viscosität einer Flüssigkeit wird bestimmt, indem man sie mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch ein schwach konisches Rohr fließen läßt, in dem ein Schwimmer (zentral durchbohrtes Metallplättchen axial an stark gespanntem Draht) sich der Viscosität der Flüssigkeit entsprechend einstellt. |
| A.P. | 2 194 627 | ■ | The Automatic Appliance Co., St. Louis, Mo. Viscositätskontrollgerät zur laufenden Kontrolle des Schmieröls bei Kraftfahrzeugen mit Capillarrohr und Manometer. |
| A.P. | 2 224 123 | ■ | Fram Corporation, Rhode Island. Tauchstab für die Durchsichtigkeitsprüfung von Schmierölen mit am Ende befindlichem Aufnahmegefäß für eine Schmierölschicht bestimmter Höhe, durch die eine lichtreflektierende Schrift noch sichtbar sein muß. |
| D.R.P. | 691 535 | ■ | Apparaten Josef Helas Reineke, Bochum. Bei der Heizwertbestimmung wird die Brennstoffmenge mittels Verdrängung durch ein zu der Kühlwassermenge in einem festen Verhältnis stehendes Wasservolumen abgemessen, wobei Kühlwasser und Gasmenge durch Schenkel eines kommunizierenden Rohres bemessen und der die Gasmenge messende Schenkel durch Unterteilung in mehrere Einzelschenkel in der Raummenge veränderlich gehalten wird. |
| D.Anm. | D 76 803 | ■ | Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt e.V., Berlin-Adlershof. Beim Messen der Klopfstärke in Verbrennungsmotoren wird das Druck-Zeit-Diagramm mehrmals nach der Zeit differenziert und der gebildete höhere, z. B. zweite Differentialquotient als Maß für die Klopfstärke benutzt. |
| D.R.P. | 692 756 | ■ | Dr. Richard Heinze und Dr. Maximilian Harder, Berlin. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt und das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis von Ölen und ihren Fraktionen wird durch Messung der Dichte der Öle bestimmt, gegebenenfalls unter Verwendung eines Aräometers mit einer oder mehreren besonderen Skalen für diese Größen. |
| D.R.P. | 691 748 | ■ | Vereinigte Hüttenwerke Burbach-Eich-Düdelingen AG., AM. Burbach, Burbacher Hütte, Saarbrücken. Bei der Schwefelbestimmung in flüssigen Brennstoffen durch Verbrennung und Bestimmung im Verbrennungsprodukt wird der Brennstoff mit Wasserstoff vergast und das Gemisch in einem geschlossenen Raum verbrannt; 6 Vorrichtungsansprüche (insbesondere Zuführung des Wasserstoffs bis zum trichterförmigen Boden einer Vergasflasche). |

18
1, 1 G
Z 28
H

10
=

1)

**END
OF
REEL**
Roll

CC-253