

G e h e i m !

Herrn Prof. Dr. Martin
" Dir. Hagenmann

Patentabteilung

Abgesandt, den 5. Juni 1942

Zurück am: 194

An Herrn

Kennzahl: R 616

8393

Dr. Roelen

Kurzbezeichnung: Hochzündfähige Treib-
stoffe bestehend aus Alkylnitraten
oder Kohlenwasserstoffgemischen, die
größere Mengen Alkylnitrat enthalten

Die als Durchschrift beiliegende Patentanmeldung betr.:

Hochzündfähige Treibstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung
wurde am 28.5.1942 auf Ihre Veranlassung eingereicht.

Aufgrund einer in der Laborleiter-Besprechung vom 4. Juni
1941 getroffenen Vereinbarung werden Sie unter Rückgabe die-
ses Formulars gebeten, über den Werdegang dieser Erfindung
hierunter kurze Angaben zu machen. Hierbei wäre mitzuteilen:

- 1.) Von welcher Seite die der Erfindung zugrunde liegende
Aufgabe gestellt wurde.
- 2.) Von welcher Seite der Lösungsvorschlag stammt.
- 3.) Wer an der experimentellen Versuchsarbeit so weit-
gehend beteiligt ist, dass er berechnete Erfinder-
ansprüche erheben kann.

Anlage

1. und 2.: Roelen.

Experimentelle Bearbeitung:

Hansen, jedoch ohne Erfinderbeteiligung.

Holden,
den 6. VI. 42

Roelen
Hansen

Hochzündfähige Treibstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

Für gewisse Sonderzwecke, z.B. als Anlassolie, Rückstoßantriebe und ähnliche Zwecke benötigt man Treibstoffe von höchster Zündwilligkeit. Es wurde gefunden, dass derartige Anforderungen von Gemischen aus Kohlenwasserstoffen mit mehr als 20 % Alkylnitrat oder von höheren Alkylnitrat für sich allein erfüllt werden können. Derartige Treibstoffe können Cetanzahlen von 200 - 400 oder mehr aufweisen.

Es ist bereits bekannt, die Zündwilligkeit schlecht zündender Dieseltreibstoffe durch Zusatz kleiner Mengen von Alkylnitrat, z.B. von 0,5 - 5 % so zu erhöhen, dass sie den Anforderungen normaler Dieseltreibstoffe genügen. Dabei werden die Cetanzahlen beispielsweise von ca. 40 auf 70 - 80 erhöht. Dieseltreibstoffe dieser Art werden hier nicht beansprucht, zumal bereits Cetanzahlen von 90 - 100 motorisch unverwertbar sind, noch höhere Zündwilligkeiten also erst recht nicht.

Von Anfahrölen wird neben der hohen Zündwilligkeit gleichzeitig auch eine leichte Verdampfbarkeit verlangt. Erfindungsgemäss gelingt die Herstellung von Treibstoffen, die gleichzeitig sehr leicht zünden und verdampfen dadurch, dass man Gemische solcher Kohlenwasserstoffe anwendet, welche im Benzinbereich siedend. Dies war überraschend und nicht vorhersehbar, da Benzin-Kohlenwasserstoffe bekanntlich sehr oder weniger klopfest, d.h. zündfest sind.

Die neuen alkylnitrat-haltigen Treibstoffe können auf verschiedene Weise erzeugt werden.

Man kann einzelne Alkylnitrate durch Nitrierung entsprechender Alkohole zunächst in reiner Form gewinnen und anwenden, oder sie den infrage kommenden Kohlenwasserstoffgemischen zusetzen. Zweckmässiger ist es, Gemische von Alkylnitrat verschiedener Molekülgrössen und verschiedener Struktur anzuwenden, wie man sie durch Nitrieren von Alkoholen erhält, welche in an sich bekannter Weise auf dem Wege der Kohlenoxydhydrisierung oder

Durchschrift

durch Anlagerung von Wassergas an olefinische Kohlenwasserstoffe gewonnen werden können.

Besonders vorteilhaft ist es, primär erhaltene, synthetische Gemische von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen unmittelbar zu nitrieren. In diesem Falle gelangt man unmittelbar zu Treibstoffgemischen mit hoher Cetanzahl, sodass sich die umständliche Reinderstellung der infrage kommenden Alkyl-nitrate erübrigt. Geeignete Gemische von Kohlenwasserstoffen und höheren Alkoholen ergeben sich beispielsweise bei der Kohlenoxydhydrierung oder bei der katalytischen Anlagerung von Wassergas an olefinische Kohlenwasserstoffgemische, wenn man etwa vorhandene Aldehyde und Ketone durch eine nachgeschaltete Hydrierung in die entsprechenden Alkohole überführt.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen sind weitere Einzelheiten ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Von einem synthetisch gewonnenen Decylalkohol, dessen OH-Zahl sich auf 354 belief, wurden 663 g unter Trockeneiskühlung, die durch unmittelbar in das Reaktionsgemisch eingebrachte feste Kohlensäure erfolgte, bei -2°C unter lebhaftem Rühren in 2 700 g Nitriersäure eingerührt, die ihrerseits aus 40 % Salpetersäure und 60 % konzentrierter Schwefelsäure bestand. Nachdem man noch 30 Minuten bei einer Temperatur von 10°C stehen gelassen hatte, wurde das Nitriergemisch in eine größere Menge Wasser eingegossen und anschließend mit Natriumbicarbonat neutral gewaschen. Man erhielt 877 g rohes Nitrierprodukt. Durch Vakuumdestillation liessen sich hieraus 730 g Decylnitrat gewinnen, das eine OH-Zahl von 0, eine Neutralisationszahl von 0,5 und einen unterhalb von -25°C liegenden Stockpunkt besaß. Es wies eine errechnete Cetanzahl von 370 auf und war unmittelbar als Dieseltreibstoff verwendbar.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein alkoholisches Schweröl, das aus einer zwischen $150 - 340^{\circ}$ siedenden olefinhaltigen Fraktion der Kohlenoxydhydrierung durch katalytische Anlagerung von Wassergas und nachfolgende Behandlung mit Wasserstoff hergestellt war, wies

eine OH-Zahl von 138 auf. Von diesem Schweröl rührte man 900 g in 3 600 g Nitriersäure ein (40 % Salpetersäure und 60 % Schwefelsäure). Durch Zugabe von verkleinertem Trockeneis wurde die Reaktionstemperatur auf -5°C gehalten. Nach Beendigung der Schwerölzugabe liess man die Mischung noch 30 Minuten bei $+10^{\circ}\text{C}$ stehen. Hierauf wurde das Nitriergemisch in der üblichen Weise mit Wasser und Bicarbonatlösung aufgearbeitet, wobei sich 975 g eines Nitrierproduktes ergaben, dessen OH-Zahl sich auf 9 und dessen Neutralisationszahl sich auf 4,5 belief, während der Stockpunkt zu -16°C festgestellt wurde. Das erhaltene Produkt wies eine errechnete Cetanzahl von 460 auf.

Vorführendebeispiel 3:

Aus einem zwischen $50 - 100^{\circ}\text{C}$ siedenden olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch der Kohlenoxydhydrierung, das 65 % in Schwefelphosphorsäure lösliche Bestandteile enthielt, wurde durch katalytische Anlagerung von Wassergas und nachfolgende Wasserstoffbehandlung ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und höheren Alkoholen gewonnen, welches eine OH-Zahl von 274 aufwies. Von diesem Gemisch wurden 15 kg bei 0°C unter Rührung mit Trockeneis in 60 kg Nitriersäure eingerührt (40 % Salpetersäure und 60 % Schwefelsäure). Die erhaltene Mischung liess man nach etwa 60 Minuten lang bei 10°C stehen. Darauf wurde die überschüssige Nitriersäure abgetrennt und das erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser und Bleicherde behandelt. Es ergaben sich 15,7 kg eines schwach gelb gefärbten Nitrierproduktes, welches eine OH-Zahl von 5, eine Neutralisationszahl von 1,5 und eine Viskosität von $0,98^{\circ}$ (20°C) aufwies. Dieses Produkt wies eine errechnete Cetanzahl von 360 auf und liess sich ohne Explosionsgefahr abbrennen.

Patentansprüche

- 1.) Hochzündwillige Treibstoffe mit oberhalb von 100 liegenden Cetanzahlen, bestehend aus höheren Alkylnitratem, allein oder in Gemischen mit bis zu 8% Kohlenwasserstoffen.
- 2.) Hochzündwillige Treibstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe ganz oder teilweise unterhalb von 20° , gegebenen-

Durchschrift

falls auch unterhalb von 100° siedend.

3.) Verfahren zur Herstellung nachzündfähiger Treibstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man alkoholhaltige Kohlenwasserstoffgemische durch Behandlung mit Nitrierkaren in alkylnitrat-haltige Kohlenwasserstoffgemische überführt.

4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man sauerstoffhaltige Präkurprodukte der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, gegebenenfalls nach vorhergehender Wasserstoffanlagerung nitriert.

5.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man alkoholhaltige Kohlenwasserstoffgemische, die durch Anlagerung von Wassergas an olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische und nachfolgende Hydrierung gewonnen wurden, nitriert.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Kurzbez.: Hochzündfähige Treibstoffe bestehend aus Alkylnitrat- oder Kohlenwasserstoffgemischen, die grössere Mengen Alkylnitrat
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 28. Mai 1942 enthalten

G e h e i m

Pat.-abt. Han.Hoa. Am

8 616

3938

Hochzündfähige Treibstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

Für gewisse Sonderzwecke, z.B. als Anlassziele, Rückstoßantriebe und ähnliche Zwecke benötigt man Treibstoffe von höchster Zündwilligkeit. Es wurde gefunden, dass derartige Anforderungen von Gemischen aus Kohlenwasserstoffen mit mehr als 20 % Alkylnitrat- oder von höheren Alkylnitrat- für sich allein erfüllt werden können. Derartige Treibstoffe können Cetanzahlen von 270 - 400 oder mehr aufweisen.

Es ist bereits bekannt, die Zündwilligkeit schlecht zündender Dieseltreibstoffe durch Zusatz kleiner Mengen von Alkylnitrat, z.B. von 0,5 - 5 % so zu erhöhen, dass sie den Anforderungen normaler Dieseltreibstoffe genügen. Dabei werden die Cetanzahlen beispielsweise von ca. 40 auf 70 - 80 erhöht. Dieseltreibstoffe dieser Art werden hier nicht beansprucht, zumal bereits Cetanzahlen von 90 - 100 motorisch unverwertbar sind, noch höhere Zündwilligkeiten also erst recht nicht.

Von Anfahrölen wird neben der hohen Zündwilligkeit gleichzeitig auch eine leichte Verdampfbarkeit verlangt. Erfindungsgemäss gelingt die Herstellung von Treibstoffen, die gleichzeitig sehr leicht zünden und verdampfen dadurch, dass man Gemische solcher Kohlenwasserstoffe anwendet, welche im Benzolbereich siedend. Dies war überraschend und nicht vorhersehbar, da Benzol-Kohlenwasserstoffe bekanntlich mehr oder weniger klopfest, d.h. zündfest sind.

Die neuen Alkylnitrat-haltigen Treibstoffe können auf verschiedene Weise erzeugt werden.

Man kann einzelne Alkylnitrate durch Nitrierung entsprechender Alkohole zunächst in reiner Form gewinnen und anwenden, oder sie den infrage kommenden Kohlenwasserstoffgemischen zusetzen. Zweckmässiger ist es, Gemische von Alkylnitrat- verschiedener Molekülgrössen und verschiedener Struktur anzuwenden, wie man sie durch Nitrieren von Alkoholen erhält, welche in an sich bekannter Weise auf dem Wege der Kohlenoxydhydratierung oder

Durchschrift

durch Anlagerung von Wassergas an olefinische Kohlenwasserstoffe gewonnen werden können.

Besonders vorteilhaft ist es, primär erhaltene, synthetische Gemische von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen unmittelbar zu nitrieren. In diesem Falle gelangt man unmittelbar zu Treibstoffgemischen mit hoher Cetanzahl, sodass sich die unnötliche Reinarstellung der infrage kommenden Alkyl-nitrate erübrigt. Geeignete Gemische von Kohlenwasserstoffen und höheren Alkoholen ergeben sich beispielsweise bei der Kohlenoxydhydratierung oder bei der katalytischen Anlagerung von Wassergas an olefinische Kohlenwasserstoffgemische, wenn man etwa vorhandene Aldehyde und Ketone durch eine nachgeschaltete Hydrierung in die entsprechenden Alkohole überführt.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen sind mehrere Einzelheiten ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Von einem synthetisch gewonnenen Decylalkohol, dessen OH-Zahl sich auf 354 belief, wurden 683 g unter Trockeneiskühlung, die durch unmittelbar in das Reaktionsgemisch eingebrachte feste Kohlensäure erfolgte, bei -20° unter lebhaftem Rühren in 2700 g Nitriersäure eingerührt, die ihrerseits aus 40 % Salpetersäure und 60 % konzentrierter Schwefelsäure bestand. Nachdem man noch 30 Minuten bei einer Temperatur von 10° stehen gelassen hatte, wurde das Nitriergemisch in eine größere Menge Wasser eingegossen und anschließend mit Natriumbicarbonat neutral gewaschen. Man erhielt 677 g rohes Nitrierprodukt. Durch Vakuumdestillation liess sich hieraus 730 g Decylnitrat gewinnen, das eine OH-Zahl von 6, eine Neutralisationszahl von 0,5 und einen unterhalb von -25° liegenden Stockpunkt besass. Da dies eine errechnete Cetanzahl von 370 auf und war unmittelbar als Dieseltreibstoff verwendbar.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein alkoholisches Schwerköl, das aus einer zwischen 150° - 340° siedenden olefinhaltigen Fraktion der Kohlenoxydhydratierung durch katalytische Anlagerung von Wassergas und nachfolgende Behandlung mit Wasserstoff hergestellt war, wies

eine OH-Zahl von 138 auf. Von diesem Schweröl rührte man 900 g (40 %) 600 g Nitriersäure ein (40 % Salpetersäure und 60 % Schwefelsäure). Darauf Zugabe von zerkleinertem Trockeneis wurde die Reaktionstemperatur auf -5°C gehalten. Nach Beendigung der Schwerölzugabe liess man die Mischung noch 30 Minuten bei $+10^{\circ}\text{C}$ stehen. Hierauf wurde das Nitriergemisch in der üblichen Weise mit Wasser und Bicarbonatlösung aufgearbeitet, wobei sich 975 g eines Nitrierproduktes ergaben, dessen OH-Zahl sich auf 6 und dessen Neutralisationszahl sich auf 1,5 belief, während der Stockpunkt zu -16°C festgestellt wurde. Das erhaltene Produkt wies eine errechnete Cetanzahl von 460 auf.

Ausführungsgemisch 3:

Aus einem zwischen $50 - 100^{\circ}\text{C}$ siedenden olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch der Kohlenoxydhydrierung, das 65 % in Schwefelphosphorsäure lösliche Bestandteile enthält, wurde durch katalytische Anlagerung von Wassergas und nachfolgende Wasserstoffbehandlung ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und höheren Alkoholen gewonnen, welches eine OH-Zahl von 274 aufwies. Von diesem Gemisch wurden 15 kg bei 0°C unter Rührung mit Trockeneis in 60 kg Nitriersäure eingerührt (40 % Salpetersäure und 60 % Schwefelsäure). Die erhaltene Mischung liess man noch etwa 60 Minuten lang bei 10°C stehen. Darauf wurde die überschüssige Nitriersäure abgetrennt und das erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser und Bleicherde behandelt. Es erzielte sich 15,7 kg eines schwach gelb gefärbten Nitrierproduktes, welches eine OH-Zahl von 5, eine Neutralisationszahl von 1,5 und eine Viskosität von $0,98^{\text{cP}}$ (20°C) aufwies. Dieses Produkt wies eine errechnete Cetanzahl von 360 auf und liess sich ohne Explosionsgefahr abbrennen.

Patentansprüche

- 1.) Hochzündwillige Treibstoffe mit oberhalb von 100 liegenden Cetanzahlen, bestehend aus höheren Alkylnitraten, allein oder in Gemisch mit bis zu 80 % Kohlenwasserstoffen.
- 2.) Hochzündwillige Treibstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe ganz oder teilweise unterhalb von 20°C , gegebenen-

falls auch unterhalb von 100° siedet.

3.) Verfahren zur Herstellung hochsündfähiger Treibstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man alkoholhaltige Kohlenwasserstoffgemische durch Behandlung mit Nitriersäuren in alkylnitrat-haltige Kohlenwasserstoffgemische überführt.

4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man sauerstoffhaltige Primärprodukte der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, gegebenenfalls nach vorhergehender Wasserstoffanlagerung nitriert.

5.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man alkoholhaltige Kohlenwasserstoffgemische, die durch Anlagerung von Wasser an olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische und nachfolgende Hydrierung gewonnen wurden, nitriert.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT