

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM

~~28. JANUAR 1943~~

28. JANUAR 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 730 853

KLASSE 12r GRUPPE 1 04

St 57006 IVd/12r

1903

* Dr. Herbert Kölbel in Moers *

ist als Erfinder genannt worden.

Steinkohlen-Bergwerk „Rheinpreussen“ in Homberg, Niederrhein
Verfahren zur Reinigung von Gemischen aus Teerölen und aliphatischen Kohlenwasserstoffölen

Patentiert im Deutschen Reich vom 14. Januar 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 24. Dezember 1942

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

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

Es ist an sich bekannt, schwer zündende Teeröle durch Zusatz von zündwilligeren, vorwiegend aliphatischen Gasölen für den Verbrauch in Dieselmotoren nutzbar zu machen. Diese nicht raffinierten Mischungen scheiden jedoch in kurzer Zeit asphaltartige Stoffe aus, die eine motorische Verwendung und eine Lagerung unmöglich machen. Es ist bereits ein Verfahren bekannt, nach welchem solche Asphaltstoffe durch längeres Erhitzen unter Rückfluß aus Teeröl-Gasöl-Mischungen ausgeschieden werden. Die Wirkung dieser Wärmebehandlung soll dadurch erhöht werden, daß die Erhitzung des Ölgemisches in Gegenwart von Spalt- oder Hydrierungskata-

lysatoren oder im Beisein von Salzen des Aluminiums oder Magnesiums vorgenommen wird. Weiterhin soll die Erhitzung des Ölgemisches unter Druck von Vorteil sein. 25

Die nach dem angeführten Verfahren hergestellten Dieselmotoren genügen jedoch nicht den Ansprüchen, die an Dieselmotoren gestellt werden müssen, insbesondere besitzen derartige Dieselmotoren eine zu hohe Verkokungsneigung, die zu Düsenverstopfungen und zum Verkleben von Kolbenringen führt.

Die Erfindung vermeidet diese Nachteile und erzielt einen einwandfreien Dieselmotorenstoff durch Reinigung von Gemischen aus Teerölen und vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffölen der Siedelage 180 bis 360°, indem die Gemische mit gasförmigem Schwefeldioxyd bei gewöhnlichem Druck behandelt und von den hierbei ausgeschiedenen 35 40

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

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

Es ist zwar bekannt, zwecks Herstellung von Diesellosten Teeröle mit Kohlenwasserstoffölen der Kohlenoxydhydrierung zu vermischen. Ganz abgesehen davon, daß derartige Mischungen infolge von Ausscheidungen und Düsenverstopfung praktisch gänzlich unbrauchbar sind, bezieht sich die Erfindung

nicht auf die Zumischung dieser Kohlenwasserstofföle an sich, sondern auf ihre besondere Wirkung als selektives Lösungsmittel im Verein mit dem Schwefeldioxyd. Dieses selektive Lösungsvermögen ist begründet in dem eigenartigen Aufbau dieser Kohlenwasserstofföle, deren Wirkung auf Teeröle im Verein mit gasförmigem Schwefeldioxyd nicht bekannt war und überraschend ist.

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

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

Der mit dem Verfahren nach der Erfindung gegenüber dem Bekannten erzielte technische Fortschritt besteht in der Herstellung von Dieselloststoffen aus Gemischen von Teerölen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffölen, die frei sind von Asphalt, Harz, Pech und Harzbildnern, arm an phenolischen

Ölen, und die eine gute Lagerfähigkeit aufweisen. Die Anwendung von Schwefeldioxyd bietet den weiteren Vorteil des geringsten Aufwandes an Raffinationsmitteln, da dieses ohne Aufarbeitung immer wieder verwandt werden kann. Die so gewonnenen Diesekraftstoffe haben eine rauch- und rußlose Verbrennung sowie ein kohlenoxydarmes Auspuffgas über einen weiten motorischen Belastungsbereich. Infolge der geringen Verkokungsneigung ist die Gefahr der Düsenverstopfung und Kolbenringverkrustung weitgehend herabgemindert gegenüber gleichartigen Diesekraftstoffen, die nach den erwähnten bekannten Verfahren hergestellt sind.

Beispiel

Ein Steinkohlenteeröldestillat aus der Hochtemperaturverkokung (180 bis 320°, Dichte 0,95 bis 1,05 bei 15°) wird mit einem nach der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hergestellten Kohlenwasserstofföl

der gleichen Siedelage (Dichte 0,77 bei 15°) gemischt. Die Mischung hat eine Dichte von 0,862 bei 15°; sie wird bei Zimmertemperatur etwa 10 Minuten mit fein verteiltem gasförmigem Schwefeldioxyd behandelt. Aus dem Ölgemisch werden etwa 4 bis 10% braune, lackartige, phenolhaltige Asphaltstoffe ausgeschieden, von denen das Öl leicht abzutrennen ist. Das Ölgemisch hat eine bedeutende Farbaufhellung erfahren, der Phenolgehalt ist von 2,9 auf 1,2 Volumprozent gesunken, die Verkokungsneigung (nach Hagemann und Hammerich, Öl und Kohle, 12, 379, 380, 1936) ist von 0,320 auf 0,064% Benzunlösliches zurückgegangen. Das auf die beschriebene Weise behandelte Ölgemisch wird mit verdünnter Natronlauge und Wasser nachgewaschen und einer 1%igen Bleicherdebehandlung unterzogen.

Die mit Schwefeldioxydbehandlung erzielte Wirkung geht aus den chemischen und physikalischen Daten des Ölgemisches vor und nach der Behandlung hervor:

	Vor der Behandlung	Nach der Behandlung mit SO ₂
Dichte bei 15°	0,862	0,855
Phenolgehalt in Volumprozent	2,9	1,2
Verkokungsneigung:		
Benzunlösliches	0,320	0,064
Hartasphalt	0,108	0,030
Koks	0,212	0,034
Farbe	schwarzbraun undurchsichtig	gelb, klar durchsichtig

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Reinigung von aus Teerölen der Siedelage 180 bis 360° und vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffölen gleicher Siedelage bestehenden Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gemische mit gasförmigem Schwefel-

dioxyd bei gewöhnlichem Druck behandelt und von den hierbei ausgeschiedenen Stoffen abgetrennt werden.

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