

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(R.G.B. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
18. JANUAR 1945



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 747 401

KLASSE 12r GRUPPE 1 04

St 58781 IVd/12r

1897

✱ Dr. Herbert Kölbel in Moers ✱

ist als Erfinder genannt worden

Steinkohlen-Bergwerk „Rheinpreußen“ in Homberg, Niederrhein
Verfahren zur Aufarbeitung von Steinkohlenteerölen der Siedelage 180 bis 350°

Patentiert im Deutschen Reich vom 26. Juni 1937 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Februar 1944

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Aufarbeitung von Steinkohlenteerölen der Siedelage 180 bis 350° durch Zusatz von Paraffinkohlenwasserstoffen, Behandlung des Gemisches mit anorganischen Säuren und Abtrennung der ausgeschiedenen Verunreinigungen und bezweckt die Erreichung eines solchen Reinheitsgrades des Gemisches, daß dieses als Kraftstoff für schnell laufende Dieselmotoren brauchbar ist.

Vorschläge zur Verwendung von Gemischen aus Steinkohlenteerölen und Ölen der aliphatischen Reihe als Dieselmotorkraftstoff sind schon bekannt. Derartige Gemische sind praktisch unbrauchbar, da sie für den Motor schädliche Bestandteile, wie Harz, Pech und Asphalt, enthalten und ferner durch laufende Ausscheidungen asphaltartiger Stoffe nicht lagerfähig sind. Man hat vorgeschlagen, diesen Nachteilen dadurch zu begegnen, daß man derartige

Gemische längere Zeit am Sieden erhält, wonach man einen Teil der Asphaltstoffe ausscheiden kann. Der Versuch einer großtechnischen Einführung dieses Verfahrens scheiterte jedoch, da lagerfähige Gemische nicht erhalten werden konnten und der für empfindliche, schnell laufende Fahrzeugdieselmotoren erforderliche Reinheitsgrad nicht erreicht wurde. Insbesondere traten Schäden an den Zuführungsleitungen und an den Kraftstoffeinspritzpumpen sowie unvermeidbare Verstopfungen der Einspritzdüsen auf.

Durch die Erfindung werden diese Mängel vollkommen beseitigt. Dies wird dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß das Teeröl mit einem bei der Kohlenoxydhydrierung gewonnenen paraffinischen Kohlenwasserstofföl der Siedelage 180 bis 350° gemischt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur mit wäßrigen 5 bis 40%igen anorganischen Säuren

behandelt wird. Zweckmäßig wird das gereinigte Gemisch nach der üblichen Waschung mit Wasser getrocknet und nach dieser Trocknung noch mit Bleicherde behandelt. Die Anwendung von Bleicherde auf das Gemisch vor der Einwirkung verdünnter anorganischer Säuren hat keinen sichtbaren Erfolg.

Durch die Behandlung gemäß der Erfindung werden die unerwünschten Bestandteile des Steinkohlenteeröles, wie Harze, Asphalt, Pech und phenolische Anteile, entfernt, und das Steinkohlenteeröl wird für schnell laufende Dieselmotoren aller Gattungen verwendbar. Die so hergestellten Dieselmotoren zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Zündwilligkeit (Cetanzahl 80 bis 90) bei einem spezifischen Gewicht bei 20° von 0,850 bis 0,860 aus; Dieselmotoren mit diesen hervorragenden Zündeigenschaften waren bisher nicht bekannt. Ein weiterer Vorzug des beschriebenen Dieselmotoren liegt darin, daß die Auspuffgase der damit betriebenen Motoren einen außergewöhnlich niedrigen Gehalt an Kohlenoxyd aufweisen. Der Kohlenoxyd-gehalt der Auspuffgase von erfindungsgemäß gereinigtem Dieselmotoren liegt bis zu 50% tiefer als der Kohlenoxyd-gehalt der Auspuffgase von guten handelsüblichen Markendieselmotoren. Dieser technische Vorzug fällt besonders da ins Gewicht, wo keine genügende Verdünnung der Auspuffgase stattfinden kann, z. B. beim Betrieb von Diesellokomotiven in Bergwerksgruben, wo ein hoher Kohlenoxyd-gehalt der Auspuffgase eine ständige Gefahrenquelle für den Bergmann bildet. Weitere Vorzüge dieser erfindungsgemäßen Steinkohlenteerölmischdieselmotoren bestehen in der guten Lagerbeständigkeit, in der hellen Farbe, in dem kaum noch an Steinkohlenteeröl erinnernden guten Geruch, ferner in der außerordentlichen Beständigkeit gegen Verkokungen und in der vollkommenen Abwesenheit von Harz, Pech, Asphalt und phenolischen Anteilen. Schädigungen an dem Kraftstoffzuführungssystem werden mit Sicherheit vermieden und die vorher unvermeidbaren Verstopfungen der Düsen ausgeschaltet.

Gegenüber der üblichen Reinigung von Teerölen, z. B. mit konzentrierter Schwefelsäure, werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die verwendeten verdünnten Säuren ohne wesentliche Verluste leicht wiedergewonnen und können ohne besondere Aufarbeitung dem Verfahren wieder zugeführt werden, auch sind die Raffinationsverluste bei derartig milden Bedingungen wesentlich geringer als bei Verwendung konzentrierter Säuren.

Man hat bereits base- und phenolfreie Destillate aus Steinkohlenteer, insbesondere zwischen 30 und 200° siedende Benzinfraktionen, durch Lösung in Paraffinölen und Raffination

mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt. Die Reinigungswirkung dieses Verfahrens beruht auf der bekannten polymerisierenden und kondensierenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure. Hieraus konnte nicht geschlossen werden, daß ganz allgemein anorganische Säuren der Konzentration 5 bis 40% auf zwischen 180 bis 350° siedende Steinkohlenteeröle, die bekanntlich Basen und Phenole enthalten und eine wesentlich andere Zusammensetzung aufweisen, im Verein mit Kohlenwasserstoffen der Kohlenoxydhydrierung mit dem erfindungsgemäßen Erfolg einwirken. Denn die polymerisierende und kondensierende Wirkung der Schwefelsäure wird von den bei dem Verfahren der Erfindung verwendeten Säuren nicht ausgeübt: ihre Wirkung ist eine gänzlich andere.

Es ist ferner bekannt, Druckhydrierungsprodukte bzw. Rohdestillate hiervon zwecks Herstellung von Schmieröl in einem organischen Lösungsmittel mit verdünnten Säuren zu behandeln. Die Ausgangsstoffe, auf die dieses Verfahren abgestellt ist, unterscheiden sich hinsichtlich Struktur, Herkunft, Art der Verunreinigungen als auch vor allen Dingen in der Siedelage ganz wesentlich von den dem Erfindungsverfahren zugrunde liegenden Steinkohlenteerölen der Siedelage 180 bis 350°. Schon aus diesem Grunde konnten hieraus Schlüsse auf die Herstellung von Dieselmotoren aus Steinkohlenteeröl nach der Erfindung nicht gezogen werden. Man hat ferner auch schon Teeröle aller Art in Benzin gelöst und mit konzentrierten Lösungen von Chlorwasserstoff im organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls nach Vorbehandlung mit konzentrierter Salzsäure, gereinigt. Dem gesamten bekannten Stand der Technik gegenüber wird als Erfindung die Verwendung bei der Kohlenoxydhydrierung gewonnener paraffinischer Kohlenwasserstofföle als Zusatzöl bei der Säurereinigung der Teeröle angesehen. Denn die neue Erkenntnis ist überraschend, daß mit Hilfe dieser zwischen 180 bis 350° siedenden Kohlenwasserstofföle im Zusammenwirken mit anorganischen Säuren der Konzentration 5 bis 40% Reinigungswirkungen erzielt werden, wie sie mit anderen Zusatzölen nicht zu erzielen sind. Hier liegt im Zusammenwirken mit den anorganischen 5 bis 40%igen Säuren eine spezifische Wirkung dieser synthetischen Kohlenwasserstofffraktion vor, die auf ein besonders auf Steinkohlenteeröle abgestimmtes selektives Lösungsvermögen schließen läßt.

Beispiel

Es werden 35 kg eines Steinkohlenteeröls aus der Hochtemperaturverkokung mit der Dichte 1,07 und mit einem Siedepunkt zwischen 180 bis 350° mit 17 kg eines in den glei-

chen Grenzen siedenden paraffinischen Öles, wie es bei der Benzinsynthese durch Kohlenoxydhydrierung gewonnen wird, miteinander gemischt und dieses Gemisch, ohne es zu erhitzen, mit etwa 15 l einer 20%igen Schwefelsäure kurze Zeit geschüttelt. Die sich bildenden Schichten werden voneinander getrennt. Man erhält 47 kg Raffinat und 5 kg ausgeschiedene Verunreinigungen, die zur Gewinnung von Phenolen oder als Heizöl verwendet wer-

den können. Die angewendete Säure wird zur Reinigung weiterer Gemische verwandt. Das Raffinat wird in der üblichen Weise gewaschen und ist hiernach ohne weiteres als Dieseltreibstoff zu verwenden. Eine Gegenüberstellung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gemisches vor und nach der Anwendung des Verfahrens zeigt die erzielten Vorteile:

15		Ausgangsgemisch 35 kg Teeröl + 17 kg Kohlenoxydhydrierungsprodukt		Ausgangsgemisch 35 kg Teeröl + 17 kg natürliches Gasöl	75
		vor der Behandlung	nach der Behandlung	nach der gleichen Behandlung	
	Dichte bei 20°	0,950	0,933	0,982	80
20	Viscosität bei 20°	1,33° E	1,32° E	1,38	
	Spez. Parachor	24,14	23,48	—	85
	Ausscheidung bei	-6°	-8°	—	
	Hartasphaltgehalt	0,24%	0,06%	0,17%	85
25	Verkokungsneigung (nach Conradson)	0,4%	0,09%	0,19%	
	Phenolgehalt	5,6%	1,2%	—	90
	Cetenzahl	39	45	kleiner als 20	

Die Herabsetzung der Dichte von 0,950 auf 0,933 und die damit verbundene Erniedrigung des spezifischen Parachors, die durch Ausscheidung der Verunreinigungen mit dem spezifischen Gewicht von über 1,0 erreicht wurde, bedeutet für einen Dieseltreibstoff größere Zündwilligkeit und bessere Verbrennungseigenschaften. Die Erniedrigung der Viscosität bedeutet bessere Versprühungsfähigkeit. Die Verminderung des Hartasphaltgehaltes von 0,24 auf 0,06% macht dieses Gemisch zur Verwendung als Treiböl erst verwendungsfähig. Die Gefahr der Koksbildung im Verbrennungsraum und der Düsenverstopfung sowie ein sonst unvermeidliches Festfressen der Kolben wird durch die erfindungsgemäße Behandlung beseitigt. Auch die erhebliche Verminderung des Phenolgehaltes wirkt sich motorisch vorteilhaft aus.

Um die besondere und bessere Reinigungswirkung des beanspruchten Kohlenoxydhydrierungsproduktes der Siedelage 180 bis 350° gegenüber anderen paraffinischen Ölen gleicher Siedelage zu zeigen, wurde unter genau gleichen Bedingungen wie oben ein Vergleichsversuch mit einem aus Erdöl stammenden sehr guten Markenöl durchgeführt, das zwischen 180 bis 350° siedete, von hellgelber Farbe war und ein spezifisches Gewicht von 0,875 hatte. Die Ergebnisse dieses Vergleichsversuches sind in der obenstehenden Tabelle mit aufgeführt. Der bessere Erfolg des mit

dem erfindungsgemäßen Kohlenoxydhydrierungsprodukt erhaltenen Erzeugnisses geht insbesondere aus dem Vergleich des Verkokungsrückstandes und des Hartasphaltgehaltes hervor. Selbstverständlich können auch größere Zusätze an Kohlenoxydhydrierungsprodukten angewandt werden, hierdurch wird die Zündwilligkeit dieser Gemische höher, die bessere, mit Kohlenoxydhydrierungsprodukten erzielbare Wirkung tritt gegenüber anderen natürlichen, paraffinischen Kohlenwasserstoffölen dann noch stärker hervor.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Steinkohlenteerölen der Siedelage 180 bis 350° durch Zusatz von Paraffinkohlenwasserstoffen, Behandlung des Gemisches mit anorganischen Säuren und Abtrennung der ausgeschiedenen Verunreinigungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Teeröl mit einem bei der Kohlenoxydhydrierung gewonnenen paraffinischen Kohlenwasserstofföl der Siedelage 180 bis 350° gemischt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur mit wäßrigen, 5- bis 40prozentigen anorganischen Säuren behandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gereinigte Teeröl-Paraffinkohlenwasserstoff-Gemisch nach

der üblichen Waschung und darauffolgenden Trocknung noch mit Bleicherde behandelt wird.

5 Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteil-

ungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschriften Nr. 466 264,

602 815, 612 810;

französische Patentschrift .. - 740 803;

englische .. - 298 484.