

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 12 864.

Ludwigshafen a.Rh., den 1. Juli 1941 J/B1

Dr. Gerald J. J. J. J.
Arunde J. J. J. J.

Verfahren zur Herstellung wertvoller Treibstoffe.

Es ist bekannt, dass man aus Gemischen von Isoparaffinen mit Olefinen durch Behandlung mit Schwefelsäure oder in Gegenwart anderer Katalysatoren, z.B. Chlorsulfonsäure oder Flussäure enthaltende Stoffe, wertvolle Treibstoffe herstellen kann, die sich insbesondere durch eine hohe Klopfestigkeit auszeichnen. Bei dieser Behandlung werden die Isoparaffine durch die Olefine unter Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe alkyliert. So wird z.B. Isobutan mit n-Butylen oder mit Isobutylen zu Isooktan umgesetzt.

Zur Herstellung der erwähnten klopfesten Treibstoffe, insbesondere des Isooktans, kann man unter anderem von den sogenannten C₄-Fraktionen der durch Druckhydrierung von Braunkohle, Steinkohle oder anderen kohlenstoffhaltigen Stoffen erhaltenen Erzeugnisse ausgehen, wobei man eine solche Fraktion zweckmässig durch Destillation in einen Isobutan- und einen n-Butananteil zerlegt und den letzten einer katalytischen Dehydrierung bei erhöhter Temperatur, z.B. in Gegenwart eines Chromoxyd enthaltenden Katalysators, unterwirft. Die von Wasserstoff, Methan, Äthylen und Propylen befreiten, aus n-Butylen neben grösseren Mengen (z.B. 80 %) nicht umgesetzten n-Butans bestehenden Dehydrierungsprodukte bilden bereits ein für die Alkylierung

mit

mit dem vorher abgetrennten Isobutananteil verwendbares Ausgangsgas. Man muss dabei aber das in den Dehydrierungsprodukten enthaltene n-Butan mit durch die Alkylierung führen und anschliessend von dem nicht umgesetzten Isobutan wieder abtrennen. Hierzu sind im Vergleich zu den übrigen Vorrichtungen sehr grosse Anlagen erforderlich, deren Betrieb das Verfahren erschwert und verteuert. Ausserdem wird durch die Gegenwart des n-Butans die Beschaffenheit des gewünschten Erzeugnisses schlechter und der Säureverbrauch grösser. Man trennt deshalb zweckmässig das n-Butan vor der Alkylierung von dem n-Butylen ab, was aber wegen der Schwierigkeit der Zerlegung durch Destillation (die beiden Kohlenwasserstoffe haben sehr nahe beieinander liegende Siedepunkte) vorteilhaft durch Behandlung mit Schwermetallsalzlösungen, wie Kupferchlorür oder Silbernitrat, geschieht, in denen die Olefine unter Bildung von Anlagerungsverbindungen gelöst werden.

Aus solchen Schwermetallsalzlösungen hat man bisher gelöste Olefine durch Erwärmen oder Herstellung eines Unterdrucks oder beide Massnahmen wieder befreit, um sie dann der beabsichtigten Verwendung zuzuführen. In jedem Fall ist aber zur Entfernung aus den Schwermetallsalzlösungen ein besonderer Aufwand an betrieblichen Anlagen und eine zusätzliche Energiezufuhr erforderlich.

Es wurde nun gefunden, dass man die Gewinnung von klopffesten Treibstoffen durch die erwähnte Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen, die aus ihren Gemischen mit n-Paraffinen unter Verwendung von Olefine bindenden Schwermetallsalzlösungen abgetrennt wurden, in sehr einfacher Weise durchführen kann, wenn man aus den Schwermetallsalzlösungen die darin gelösten Olefine bei den für deren Lösung angewandten

wandten Bedingungen, insbesondere bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck, mit für die Alkylierung verwendeten Isoparaffinen, insbesondere den bei der Alkylierung nichtumgesetzten und dieser wieder zuzuführenden Anteilen der Isoparaffine, austreibt. Die Isoparaffine können zu diesem Zweck in gas- oder dampfförmigem oder auch in flüssigem Zustand angewandt werden. Hierdurch findet eine für technische Zwecke vollkommen ausreichende Spaltung des in den Schwermetallsalzlösungen gebildeten Olefin-Metallsalz-Komplexes statt. Besonders weitgehend ist diese Spaltung, wenn man die zu behandelnde Lösung in einem mit Füllkörpern angefüllten Turm dem von unten eingeführten Isoparaffin entgegenströmen lässt. Die von den Olefinen weitgehend befreite Metallsalzlösung wird dann im Kreislauf erneut zum Auswaschen von Olefinen aus ihren mit n-Paraffinen enthaltenden Gemischen verwendet.

Anstelle der aus der Alkylierung kommenden, nichtumgesetzten Anteile der Isoparaffine kann man natürlich auch die von den Frischgasen abgetrennten Isoparaffine zur Abtrennung der Olefine aus den Schwermetallsalzlösungen verwenden.

Dieses Verfahren ist nicht auf die Behandlung von Gasen beschränkt, die in der beschriebenen Weise durch Aufarbeitung der C₄-Fraktion von Druckhydrierungsprodukten erhalten wurden. Man kann es z.B. auch zur Aufarbeitung von Spaltgasen verwenden, die in der Regel schon von vornherein neben normalen Paraffinen und Isoparaffinen beträchtliche Anteile von Olefinen enthalten, sodass man sie unmittelbar der Behandlung mit olefinbindenden Schwermetallsalzlösungen unterwer-

fen und die angereicherten Lösungen anschliessend durch Einleiten von Isoparaffinen wieder weitgehend oder vollständig von den gelösten Olefinen befreien kann. Die von den Schwermetallsalzlösungen bei der Behandlung der Ausgangsgase nicht mit aufgenommenen Gemische von normalen Paraffinen und Isoparaffinen können dann durch fraktionierende Destillation, Dehydrierung der normalen Paraffine usw. in derselben Weise aufgearbeitet werden wie die C₄-Fraktionen von Druckhydrierungsprodukten. Die durch Dehydrierung der normalen Paraffine und anschliessende Entfernung von Wasserstoff, Methan usw. erhaltenen Gemische von Olefinen und nicht umgesetzten normalen Paraffinen kann man dann zusammen mit den olefinhaltigen Ausgangsgasen der Behandlung mit den olefinbindenden Schwermetallsalzlösungen unterwerfen.

Das beschriebene Verfahren der Abtrennung von Olefinen aus ihren Gemischen mit normalen Paraffinen bedeutet eine erhebliche Verbesserung gegenüber den bisher angewandten Massnahmen, da hierbei weder ein stärkeres Erwärmen noch eine Entspannung der Metallsalzlösungen noch die sonst zur Wiederauffrischung der Waschflüssigkeit notwendige zusätzliche Anlage erforderlich ist; gleichzeitig wird beim Austreiben der Olefine mit den Isoparaffinen ein Gemisch erhalten, das unmittelbar für die anschliessende Alkylierung verwendet werden kann. Man kann die gelösten Olefine mit dem Isoparaffin natürlich auch unter gleichzeitigem gelindem Erwärmen auf Temperaturen, die noch zu keiner Zersetzung der Waschlösung führen, austreiben.

Die Alkylierung selbst kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Man arbeitet am besten mit Ausgangsgemischen, die einen wesentlichen Überschuss an Isoparaffinen gegenüber den Olefinen enthalten;

halten;

halten; im allgemeinen verwendet man Gemische von 5 bis 10 Molen, vorzugsweise 7 bis 10 Molen Isoparaffinen je Mol Olefin, da bei Anwendung von äquimolekularen Mengen oder von überschüssigem Olefin nur unzureichende Ausbeuten an den gewünschten flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Die Umsetzung in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure wird am besten bei Temperaturen zwischen etwa -10 und $+20^{\circ}$ durchgeführt. Ebenso entsprechen beim Arbeiten mit anderen Katalysatoren die Bedingungen den üblicherweise angewandten.

Das Verfahren kann vorteilhaft in einer Anlage ausgeführt werden, wie sie in der beiliegenden Zeichnung schematisch dargestellt ist.

Eine bei der katalytischen Druckhydrierung von Braunkohle aus den Entspannungsgasen abgetrennte, aus n-Butan und Isobutan bestehende C_4 -Fraktion wird durch Leitung 1 in den Fraktionierturm 2 geführt, in dem sie in n-Butan und Isobutan zerlegt wird. Das n-Butan führt man durch die Leitung 3 in das Umsetzungsgefäß 4, in dem es bei gewöhnlichem Druck und erhöhter Temperatur in an sich bekannter Weise in Gegenwart eines Chromoxyd-Katalysators dehydriert wird. Das entstandene Spaltgas, das neben n-Butylen noch Wasserstoff, geringe Mengen von C_1 - bis C_3 -Kohlenwasserstoffen und Restgasen (Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff) sowie grössere Mengen unveränderten n-Butans enthält, wird durch die Leitung 5 in die Anlage 6 geführt, in der die C_4 -Kohlenwasserstoffe von den Begleitgasen getrennt werden. Die Begleitgase ziehen durch die Leitung 7 ab. Das Gemisch von n-Butylen und n-Butan gelangt durch die Leitung 8 in den mit Füllkörpern beschickten

Waschturm

Waschturm 9. Diesen berieselt man mit einer wässrigen Schwermetallsalzlösung, beispielsweise mit einer 50 %igen Silbernitratlösung, die man ihm aus dem gleichfalls turmförmigen und mit Füllkörpern beschickten Gefäß 10 durch Leitung 11, Pumpe 12 und Leitung 13 zuführt. In dem Waschturm 9 wird das n-Butylen an das Silbernitrat gebunden. Das n-Butan bleibt in Freiheit und wird durch die Leitung 14 zur Dehydrierung in das Gefäß 4 zurückgeführt.

Die mit n-Butylen beladene Silbernitratlösung führt man durch die Leitung 15 von oben in das Gefäß 10, in das durch die Leitung 25 a verflüssigtes Isobutan eingeleitet wird. Dieses Isobutan wird entweder vom oberen Ende des Fraktionierturmes 2 nach Verflüssigung (nicht gezeigt) durch die Leitung 25 und/oder vom oberen Ende des Stabilisiergefäßes 22 nach Verflüssigung (nicht gezeigt) durch die Leitungen 24 und 26 zugeführt. Will man das n-Butylen aus der Silbernitratlösung mit gasförmigem Isobutan austreiben, so unterbleibt die Verflüssigung des aus den Gefäßen 2 oder 22 austretenden Isobutans. Ebenso kann man zu diesem Zweck das aus der Alkylierungsanlage 17 durch Rohr 16 austretende gasförmige Isobutan, das sonst durch Kompressor 19 und Rohr 20 in die Alkylierungsanlage 17 zurückgelangt, durch eine (nicht gezeigte) Abzweingleitung in das Gefäß 10 von unten einleiten. Das Isobutan spaltet die Olefin-Metallsalz-Verbindung und geht im Gemisch mit dem in Freiheit gesetzten n-Butylen beim Arbeiten in der flüssigen Phase durch die Leitung 18 in die Alkylierungsanlage 17, in der in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure das Isobutan durch das n-Butylen in an sich bekannter Weise alkyliert wird. Beim Austreiben

ben

ben des n-Butylens mit gasförmigem Isobutan kann das erhaltene Gasgemisch durch eine (nicht gezeigte) Leitung in den Kompressor 19 geleitet und nach Verflüssigung in diesem durch Leitung 20 in die Alkylierungsanlage 17 geschickt werden.

Das in der Alkylierungsanlage 17 erhaltene flüssige Erzeugnis wird durch die Leitung 21 dem Stabilisiergefäß 22 zugeleitet, aus der das fertige Alkylat durch die Leitung 23 abgezogen wird, während überschüssiges Isobutan vom oberen Ende dieses Gefäßes durch die Leitung 24 nach Verflüssigung (nicht gezeigt) in die Leitung 20 zurückgeführt oder gegebenenfalls durch Abzweigleitung 26 zum Gefäß 10 weitergeleitet wird. In die Leitung 20 kann man auch frisches verflüssigtes Isobutan bringen, das man aus der Fraktionierkolonne 2 durch die Leitung 25 nach Verflüssigung (nicht gezeigt) zuführt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen, insbesondere von Isobutan mit n-Butylen, unter Verwendung von Olefinen, die durch Abtrennen aus ihren Gemischen mit normalen Paraffinen mittels olefinbindender Schwermetallsalzlösungen erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die in den Schwermetallsalzlösungen gelösten Olefine durch Einleiten von für die Alkylierung verwendeten Isoparaffinen austreibt und das dabei erhaltene Gemisch der Olefine mit den Isoparaffinen der Alkylierung zuführt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

