

Ruhrechemie A.-G.
Ham/Am

Oberhausen-Holteln, den 6. Juli 1939

Verfahren zur Herstellung hochwertiger im wesentlichen isoparaffinischer Motortreibstoffe.

Als Treibstoff für moderne Explosionsmotoren mit hohem Kompressionsverhältnis sind vornehmlich isoparaffinische Kohlenwasserstoffe erwünscht, weil sie einerseits eine hohe Klopfestigkeit besitzen und andererseits durch das Fehlen olefinischer Bindungen zu Betriebsstörungen keinen Anlass geben. Besonders gut geeignet zur Herstellung von hochleistungsfähigen Isomerbenzin sind Isobutylene und gegebenenfalls auch Isobutan. Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich einerseits durch selektive Polymerisation und andererseits durch Alkylierung in die gewünschte Isoverbindungen (z.B. Isooktan) überführen.

Als Rohmaterial für derartige Treibstoff-Gewinnungsverfahren kommen vornehmlich die bei der Kohlenoxydhydrierung oder im Rahmen von Kohlenwasserstoff-Spaltprozessen entstehenden C₄-Fraktionen in Frage. Diese Kohlenwasserstoffgemische bestehen im wesentlichen aus n-Butylene, i-Butylene und Butan. Im allgemeinen reicht der Gehalt an i-Butylene für eine vollständige Aufarbeitung zu hochwertigen Isomerbenzinen nicht aus. Infolgedessen lassen sich aus diesen Fraktionen bisher nur geringe Mengen von hochwertigem Benzin gewinnen.

Es wurde gefunden, dass man mit Hilfe eines besonderen Katalysators und unter Verwendung einer zweistufigen Arbeitsweise derartige ungesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe vollständig in hochwertige Isomerbenzine überführen kann.

Der neu aufgefundene Umwandlungskontakt wird durch Eindampfung einer Lösung gewonnen, die aus 32 Gewichtsteilen Borsäure (H_3BO_3), 49 Teilen Orthophosphorsäure (H_3PO_4) und 120 Teilen Wasser besteht. Die nach dem Abdampfen verbleibende Masse erhitzt man für kurze Zeit auf $300 - 400^\circ C$, worauf sie zweckmässig in einer Korngrösse von 2-3 mm in Benutzung genommen wird. Der neue Katalysator lässt sich auch in Verbindung mit geeigneten Trägerstoffen verwenden, welche beispielsweise vorher in der abzdampfenden Lösung eingetragen wurden.

Die besten Benzin-Qualitäten werden erzielt, wenn man die zu verarbeitende C_4 -Fraktion (Butylen) in einem zweistufigen Arbeitsgang über den Katalysator führt.

In der ersten Verfahrensstufe finden Temperaturen von etwa $280^\circ - 300^\circ C$ Verwendung. Es wird bei verhältnismässig niedrigem Druck, beispielsweise bei Atmosphärendruck gearbeitet. Die Anwendung von Vakuum erweist sich als vorteilhaft. Die Aufenthaltsdauer ist von der gewählten Reaktionstemperatur abhängig. Sie beläuft sich bei den oben genannten Temperaturen auf etwa 40 - 50 Sekunden.

In der zweiten Stufe des Verfahrens wird das Gas bei 5 - 100 kg/qcm über den gleichen Katalysator geleitet, der in der ersten Verfahrensstufe Verwendung fand. Die Reaktionstemperaturen werden niedriger gewählt und liegen bei ca. $200^\circ C$.

Nach mehrmaligem Durchgang durch beide Verfahrensstufen ist aus dem eingesetzten Butylen mit hoher Ausbeute (fast 100%)

ein Benzin entstanden, das nach erfolgter Hydrierung Oktanzahlen von 90 - 95 aufweist. Es besitzt ausserdem eine hohe Bleiempfindlichkeit. Nach Massgabe seiner Siedekurve geht es im wesentlichen zwischen 100 - 130° C über.

Die oben mit einem Phosphorsäure-Borsäure-Kontakt durchgeführte zweite Verfahrensstufe kann auch mit Hilfe anderer Katalysatoren ausgeführt werden. Infrage kommen z.B. die heute bekannten Phosphorsäurekontakte. Die hiermit erzielten Ausbeuten erreichen jedoch nicht die Werte, die sich mit dem oben beschriebenen H_3BO_3/H_3PO_4 -Katalysator ergeben. Mit seiner Hilfe ist es besonders leicht, eine hohe Klopfestigkeit des Benzins zu erreichen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die in der zweiten Verfahrensstufe nicht umgesetzt sind, kehren in den Verfahrenskreislauf zurück. Ausser mit reinen C_4 -Fraktionen kann das Verfahren auch in Mischung mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen ausgeführt werden, wobei entsprechend andere Ergebnisse erzielt werden.

Die hier beschriebene neue Arbeitsweise kann auch mit anderen an sich zur Umwandlung von Kohlenwasserstoff bekannten Verfahren verbunden werden. Man kann z.B. eine Dehydrierungsstufe vor- oder nachschalten, in welcher die im Gasgemisch vorhandenen Paraffine in Olefine umgewandelt werden. Des weiteren ist es möglich, dem Verfahren eine Hydrierstufe nachzuschalten, welche die durch Polymerisation gewonnenen olefinischen Kohlenwasserstoffe (z.B. Isookten) in entsprechende Paraffine umwandelt (z.B. Isooktan). Hierbei kann zweckmässig so gearbeitet werden, dass zur Hydrierung der Polymerisationsprodukte (Isookten) derjenige Wasser-

- 4 -

stoff verwendet wird, der bei der Dehydrierung der Ausgangskohlenwasserstoffe (z.B. Butan) entsteht.

Die praktische Ausführung des Verfahrens soll anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Ein bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch anfallen des "Gasol" mit 17 % Propan, 13% Propylen, 2% 1-Butylen, 27% n-Butylen, 41 % Butan (Volumenprozent) wurde in dampfförmigem Zustand mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 800 Ltr. pro Stunde bei 300° C und Atmosphärendruck über den oben erwähnten aus Borsäure und Phosphorsäure bestehenden Katalysator geleitet. Nach dem Verlassen des Katalysators bestand das entweichende Gas aus 18% Propan, 13% Propylen, 15% Isobutylen, 17 % n-Butylen und 47% Butan (Volumenprozent).

Es wurde auf etwa 12 kg/qcm komprimiert und mit einer Geschwindigkeit von stündlich 500 Ltr. bei 200° C durch einen Reaktionsbehälter geleitet, der ebenfalls mit dem eingangs erwähnten Borsäure/Phosphorsäure-Katalysator angefüllt war. Bei dieser Behandlung wurden pro n-obm Einsatzgas 150 g Isookten (Diisobutylen) als Polymerbenzin abgezogen. Das entweichende Restgas enthielt 21% Propan, 15% Propylen, 8% n-Butylen, 1% Isobutylen und 54 % Butan(Volumenprozent). Dieses Gas wurde in der ersten Stufe des Verfahrens zurückgeleitet und begann den Kreislauf von neuem. Nach dem endgültigen Verlassen der zweiten Reaktionsstufe bestand das Gas schliesslich aus 23 % Propan, 17% Propylen, 2% Butylen und 68% Butan(Volumenprozent).

Dieses Gas wurde der Dehydrierung zugeführt, die beispielsweise bei 580° C und 0,5 kg/qcm über einen aus 10% Chromoxyd und 90% Aluminiumoxyd bestehenden Katalysator vorgenommen wurde.

Der bei der Dehydrierung gewonnene Wasserstoff kann zur Hydrierung des gewonnenen Isooktens verwendet werden. Hierbei finden die üblichen Katalysatoren wie z.B. fein verteiltes Nickel bei einer Temperatur von etwa 150° C und bei einem Arbeitsdruck von beispielsweise 10 kg/qcm Verwendung. Das anfallende Endprodukt besteht im wesentlichen aus Isooktan und weist eine Oktanzahl von etwa 95 auf (CFR-Motormethode).

Im Gegensatz zu den heute bekannten Arbeitsweisen lässt sich eine technisch vorteilhafte Herstellung von isoparaffinischen Benzinen aus butanhaltigen Gasen erst mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Kombination durchführen. Ein wesentlicher Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, dass das in den Ausgangsgasen enthaltene oder durch Dehydrierung erzeugte Butylen in Form von Diisobutylen (Isookten) abgetrennt wird, bevor die verbleibenden butanhaltigen Restgase einer weiteren Dehydrierung unterworfen werden. Es ist nicht möglich aus dem Kreislauf der Gase die Butylene direkt zu entfernen. Die Siedepunkte sämtlicher C₄-Kohlenwasserstoffe (Butan= 1° C, Isobutylen= 6° C, sym.-Butylen= + 1° C, unsym. n-Butylen= - 5° C) liegen so dicht aneinander, dass die Butylene für sich nicht abgetrennt werden können. Das Isookten hat jedoch einen derart hohen Siedepunkt (105° C), dass seine Abtrennung keine Schwierigkeiten bereitet. Dadurch, dass man in dem Isomerisier-Polymerisier-Kreislauf des beschriebenen

Verfahrens das Isooctan fortlaufend zur Ausscheidung bringt, ergibt sich die Möglichkeit, dass man die butanhaltigen Restgase mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit dehydrieren kann.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

1.) Verfahren zur Erzeugung hochwertiger isoparaffinischer oder olefinischer Treibstoffe aus aliphatischen, wenig verzweigten Olefinen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass Gase, welche ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, in zwei Stufen über einen aus Bor säure und Phosphorsäure bestehenden Katalysar geleitet werden, wobei man derart arbeitet, dass in der ersten Verfahrensstufe im wesentlichen nur eine Isomerisierung ohne gleichzeitige Polymerisation eintritt, während in der nachgeschalteten zweiten Verfahrensstufe fast ausschliesslich nur eine Polymerisation vor sich geht.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die erste Verfahrensstufe bei annähernd atmosphärischen Druck oder im Vakuum durchgeführt wird, wobei eine zwischen $200 - 400^{\circ} \text{C}$ liegende Reaktionstemperatur Anwendung findet, während in der zweiten Verfahrensstufe mit überatmosphärischen Druck von beispielsweise $5 - 100 \text{ kg/qcm}$ bei einer Reaktionstemperatur von annähernd 200°C gearbeitet wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das zu verarbeitende Gasgemisch im Kreislauf mehrmals hintereinander durch beide Verfahrensstufen geleitet wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass ein Katalysator verwendet wird, der abgesehen von etwaigen Trägersubstanzen aus 12 Teilen Borsäure (H_3BO_3) und 49 Teilen Orthophosphorsäure (H_3PO_4) besteht, welche in einer ausreichenden Menge Wasser gelöst und nach der Abdampfung des Wassers kurze Zeit auf $300 - 400^\circ C$ erhitzt werden.

5.) Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1-4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die zweite Verfahrensstufe mit an sich bekannten/Phosphorsäure-Katalysatoren durchgeführt wird.

6.) Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 - 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man in der zweiten Verfahrensstufe mit Schwefelsäure polymerisiert.

7.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 - 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man aus dem mehrmals durch beide Verfahrensstufen gegangenen Gas das Diisobutylene (Isooktan) durch Kondensation abtrennt und das verbleibende paraffinische Restgas einer Dehydrierung zuführt.

8.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man den bei der Dehydrierung gewonnenen Wasserstoff zur Hydrierung des in den beiden Verfahrensstufen abgetrennten Diisobutylene (Isookten) verwendet.