

290000693

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*Dr. Grewel } Kopie 20/19
" Brande }*

Unser Zeichen: O.Z. 12 882

Ludwigshafen a. Rh., den 9. Juli 1941 J/B1

Verfahren zur Herstellung wertvoller Treibstoffe.

Es ist bekannt, dass man hochwertige gesättigte Kohlenwasserstoffe erhält, die insbesondere als hochklopfeste Motortreibstoffe verwendet werden können, wenn man niedrigmolekulare gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens einem tertiären Kohlenstoffatom unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen von etwa -10 bis $+30^{\circ}$ in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure auf niedrigmolekulare Olefine einwirken lässt. Hierbei findet eine Alkylierung statt, die gewöhnlich in der Anlagerung von einem Molekül Olefin an ein Molekül Isoparaffin besteht. Die bekannteste und zurzeit wichtigste Umsetzung dieser Art ist die Verkettung von einem Molekül Isobutan mit einem Molekül Isobutylen oder n-Butylen unter Bildung von einem Molekül Isooktan.

Die technische Durchführung dieser Umsetzung bietet jedoch Schwierigkeiten, weil die meisten technischen Ausgangsgase, die für die Umsetzung in grösserem Masstabe in Betracht kommen, ausser Olefinen und Isoparaffinen noch erhebliche Mengen normaler Paraffinkohlenwasserstoffe enthalten, die an der Umsetzung nicht teilnehmen und

die

die Behandlung nur erschweren, da sie durch die ganze Anlage geschleppt werden müssen und ausserdem den Grad der gewünschten Umsetzung verringern. Ihre vorherige Abtrennung durch Destillation ist sehr schwierig, da ihre Siedetemperaturen sehr nahe bei denjenigen der Olefine mit gleicher Kohlenstoffatomzahl liegen oder sogar (wie im Falle des n-Butans und des β -Butylens) damit zusammenfallen.

Es wurde nun gefunden, dass man auch olefinhaltige Ausgangsgase mit erheblichem Gehalt an normalen Paraffinkohlenwasserstoffen verwenden kann, wenn man sie mit etwa 80 bis 90 %iger, vorzugsweise 86 bis 88 %iger, Schwefelsäure in der Weise extrahiert, dass sich aus den Olefinen und der Schwefelsäure neben Monoestern Diester bilden, ausserdem die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe in flüssiger Form mit der Säure in Berührung bringt, und nach Abtrennen der kohlenwasserstoffhaltigen Schicht, die die Diester gelöst enthält, und Verdampfen der Kohlenwasserstoffe aus dieser Schicht die zurückbleibenden Diester mit Isoparaffinen umsetzt. Am besten behandelt man die Ausgangsgemische der Olefine mit den normalen Paraffinkohlenwasserstoffen in flüssiger Form mit der Säure. Man kann sowohl von Gasen ausgehen, die nur aus Olefinen und normalen Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen, als auch von solchen, die daneben noch Isoparaffine enthalten. Im letzten Fall leitet man die normale Paraffinkohlenwasserstoffe und Isoparaffine enthaltenden Dämpfe, die bei der Verdampfung der die Diester enthaltenden Schicht erhalten werden, zweckmässig in eine Fraktionierkolonne, in der die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe kondensiert werden; die Isoparaffine ziehen dampfförmig ab und

können

können anschliessend mit dem Schwefelsäurediester umgesetzt werden.

Um die Bildung der Diester zu erzielen, führt man die Behandlung der olefinhaltigen Gase mit der Schwefelsäure bei möglichst tiefen, nicht über etwa 5° liegenden Temperaturen aus. Die Diesterbildung wird ferner durch Anwendung grosser Olefinmengen im Vergleich zur Schwefelsäure begünstigt. Vorteilhaft liegen die Olefine in einer Menge vor, die zur Schwefelsäuremenge im molaren Verhältnis 2 : 1, besser noch höher, bis zu etwa 5 : 1 steht.

Bei der geschilderten Arbeitsweise lösen die verflüssigten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe die gebildeten Diester aus der Schwefelsäure heraus; sie besitzen ein genügendes Lösungsvermögen für die Diester. Auf diese Weise kann man sehr einfach durch ununterbrochenes Zuführen der verflüssigten Ausgangsgase und durch Entgegenführen der Schwefelsäure fortlaufend die gebildeten Diester abtrennen und anschliessend mit Isoparaffinen umsetzen.

Man kann auch in der Weise arbeiten, dass man das Ausgangsgemisch mit einer unterschüssigen Menge Säure behandelt, wobei dann die Diester sich in einem Gemisch der verflüssigten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe mit den nicht umgesetzten Olefinen lösen. Eine solche Arbeitsweise kann z.B. bei Verwendung eines sehr olefinreichen Ausgangsgemisches in Betracht kommen. Man kann in diesem Fall aber auch mit einer ausreichenden Säuremenge arbeiten und, wenn die vorhan-

dene

denen Paraffinkohlenwasserstoffe für die Aufnahme der Diester nicht ausreichen sollten, weitere Mengen Paraffinkohlenwasserstoffe zusetzen.

Die verflüssigten Ausgangsgase werden zweckmässig in mehreren hintereinandergeschalteten Gefässen mit im Kreislauf geführter Schwefelsäure von zunehmend höherer Konzentration in Berührung gebracht. Die aus dem ersten Extraktionsgefäss austretende Säure mit der schwächsten Konzentration kann dadurch wieder aufkonzentriert werden, dass man sie mit der aus der Alkylierung kommenden hochkonzentrierten oder mit einer Säure vermischt, die durch Wiederauffrischen eines Teils der verbrauchten Säure erhalten wurde. Vor diesem Wiederauffrischen gewinnt man zweckmässig das als Schwefelsäuremonoester gebundene Olefin, z.B. durch Polymerisation bei erhöhter Temperatur oder durch Verseifen zum entsprechenden Alkohol.

Die von den Olefinen und gegebenenfalls auch von Isoparaffinen abgetrennten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe können durch Isomerisieren in Isoparaffine übergeführt und dann zur Umsetzung mit den erwähnten Diestern verwendet werden.

Eine zweckmässige Ausführungsform des Verfahrens wird im folgenden Beispiel an Hand der beiliegenden schematischen Zeichnung erläutert:

Beispiel:

Die aus der Entspannung einer Druckhydrierungsanlage abgetrennte Butanfraktion wird in einer Destillierkolonne 1 in n-Butan und Isobutan zerlegt. Das n-Butan führt man durch die Leitung 2 in eine

Dehydrieranlage

Dehydrieranlage 3, in der es in an sich bekannter Weise teilweise zu n-Butylen dehydriert wird. Man erhält hierbei ein Spaltgas mit 53,9 % n-Butan, 17,6 % n-Butylen, 20,8 % Wasserstoff, 4,3 % C₁- bis C₃- Kohlenwasserstoffen und 3,4 % Restgasen (O₂, CO, N₂). Dieses Gas führt man nun durch die Leitung 4 in eine Anlage 5 zur Gewinnung einer reinen C₄-Fraktion.

Die erhaltene reine verflüssigte C₄-Fraktion führt man nun über die Leitung 6 durch eine Verteilungsvorrichtung, z.B. eine Düse, von unten in eine Hauptextraktionsanlage 7 ein, in der die Hauptmenge des n-Butylens durch Schwefelsäure in Dibutylsulfat umgewandelt wird. Diese Anlage besteht im wesentlichen aus einem druck- und säurefesten, mit Füllkörpern ausgesetzten Waschturm, der über die Pumpe 8 und die Leitung 9 mit etwa 80 bis 90 %iger, vorzugsweise 86 bis 88 %iger, Schwefelsäure, berieselt wird, die noch gewisse Mengen Butylester gelöst enthält. Druck und Temperatur werden hierbei so eingestellt, dass die Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase im Gegenstrom mit der Schwefelsäure in Berührung kommen. In dem Waschturm wird infolge besonders guter Oberflächenwirkung eine sehr feine Verteilung und Durchmischung der aufeinander einwirkenden Stoffe erzielt. Das Gemisch aus Schwefelsäure, flüssigen Kohlenwasserstoffen und Butylestern tritt dann über die Leitung 10 in einen druck- und säurefesten Abscheider 11 ein. Hier trennt sich eine untere, aus Schwefelsäure und Monobutylester bestehende Schicht von einer oberen, aus einer Lösung von Dibutylester in den C₄-Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich n-Butan, bestehenden Schicht ab. Diese wird durch geeignete Regelung des Drucks und der

Temperatur

Temperatur in flüssiger Phase gehalten. Die Herauslösung des Dibutylesters aus dem Gemisch der Flüssigkeiten durch das flüssige n-Butan, die bereits in dem Waschturm 7 beginnt, wird in diesem Abscheider zu Ende geführt. Aus ihm zieht man die obere Schicht durch die Leitung 12 ab und führt sie einem Verdampfer 13 zu, in dem das noch restliche n-Butylen enthaltende n-Butan von dem Neutralester abgedampft wird. Das Gas tritt unter erhöhtem oder gewöhnlichem Druck durch die Leitung 14 in eine Nachextraktionsanlage zur Entfernung des restlichen n-Butylens ein, die zweckmässig aus zwei hintereinander-geschalteten Waschtürmen besteht. Es gelangt zunächst in den Waschturm 15, dem über die Pumpe 16 und die Leitung 17 etwa 86 bis 88 %ige Schwefelsäure zugeführt wird. Auch diese Säure enthält noch gewisse, jedoch geringere Mengen an Butylester als die aus dem Waschturm 15 abgezogene Schwefelsäure. Das n-Butan wird nun durch die Leitung 18 in den Waschturm 19 geführt, aus dem es, von den letzten Resten von n-Butylen befreit, über die Leitung 20 in die Dehydrier-Anlage 3 zurückgeführt wird. Man kann das n-Butan auch ganz oder teilweise in eine Isomerisierungsanlage führen, in der es in an sich bekannter Weise zum Teil in Isobutan umgewandelt wird.

Die im Verdampfer 13 grösstenteils von n-Butan und Resten von n-Butylen befreite, in der Hauptsache aus neutralem Butylschwefelsäureester bestehende Flüssigkeit führt man durch die Leitung 21 in einen druck- und säurefesten Rührbehälter 22, in den man gleichzeitig aus der Destillierkolonne 1 über die Leitung 23 gasförmiges Isobutan im Überschuss einleitet. Man arbeitet hier in an sich bekannter Weise

bei

bei Temperaturen von etwa -10 bis $+30^{\circ}$ und bei Drucken von 1 bis 3 at. Es bildet sich dabei ein Alkylierungserzeugnis, das je nach der Zuführungsgeschwindigkeit des Neutralesters etwa 75 bis 85 % an im Oktansiedebereich, d.h. zwischen etwa 90 und 120° siedenden Kohlenwasserstoffen enthält. Das nichtumgesetzte Isobutan wird im Kreislauf über das Gebläse 24 und die Leitung 25 in die Alkylierungsstufe zurückgeführt, während das Alkylierungserzeugnis durch die Leitung 26 abgezogen wird.

Der im Abscheider 11 als untere Schicht befindlichen Säure wird infolge der Herauslösung von neutralem Butylschwefelsäureester durch das flüssige n-Butan dauernd reine, 100 %ige Schwefelsäure entzogen; dabei bleiben die Verunreinigungen ungelöst, sodass hierbei eine Raffination der Schwefelsäure erfolgt und der im Behälter 22 durchgeführten Alkylierung somit stets eine gereinigte Alkylierungssäure in Form des Neutralesters zugeführt wird. Die in der ganzen Anlage (Extraktions- und Alkylierungsstufe) durch unerwünschte, nicht ganz vermeidbare Nebenreaktionen entstehenden kohlenstoffreichen, asphaltartigen Stoffe reichern sich in der unteren Schicht des Abscheiders 11 an, die ausser diesen Stoffen hauptsächlich aus verdünnter Butylschwefelsäure besteht (der eine weniger als 86 bis 88 %ige Schwefelsäure zu Grunde liegt).

Einen Teil dieser verhältnismässig schwachen, noch Butylen in Form von saurem Schwefelsäureester enthaltenden Säure führt man über die Pumpe 30, die Leitung 31, den Mischer 35 und die Leitung 34

dem

dem Waschturm 19 zu. Da sich die Schwefelsäure im Gegenstrom zu dem n-butylenhaltigen n-Butan bewegt, das der Reihe nach die Waschtürme 7, 15 und 19 durchläuft, muss die Säurestärke in der gleichen Reihenfolge zunehmen, damit im Waschturm 19 die letzten Reste des n-Butylens ausgewaschen werden. Sie beträgt hier durchschnittlich etwa 95 %. Um die Säure auf dieser Stärke zu halten, wird die im Rührbehälter 22 unter dem Alkylat sich ansammelnde, etwa 98 %ige Säure über die Pumpe 32 und die Leitung 33 in dem Mischer 35 mit der vom Abscheider 11 kommenden, durchschnittlich etwa 50 bis 80 %igen Säure gemischt.

Einen anderen Teil der im Abscheider 11 befindlichen, verhältnismässig verdünnten Schwefelsäure zieht man aus dem Abscheider 11 laufend über die Pumpe 27 und die Leitung 28 ab. Hierdurch kann man den Gehalt der Säure an unerwünschten, kohlenstoffreichen Zersetzungsprodukten auf beliebiger Höhe halten. Um das in der abgezogenen Säure noch vorhandene Butylen nutzbar zu machen, kann man es durch Erhitzen der Säure polymerisieren und das erhaltene Polymerisat, zweckmässig mit dem bei der Dehydrierung des n-Butans abgespaltenen, aus der Anlage 5 durch die Leitung 29 abgezogenen Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen hydrieren, die sehr wertvolle Motortreibstoffe sind. Man kann das Butylen aber auch durch Verseifung des Esters in Butylalkohol überführen.

Die hierbei freiwerdende unreine Schwefelsäure kann man, falls ihr Kohlenstoffgehalt weniger als etwa 6 Gew.-% beträgt, durch Erhitzen wieder auffrischen. Dabei erhält man neben Säurekoks, Wasser, Kohlendioxyd.

Kohlenoxyd

Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd gereinigte, etwa 90 bis 95-%ige Schwefelsäure, die man über die Leitung 34 in den Mischer 35 einführt, von wo sie zusammen mit den durch die Leitungen 31 und 33 geführten Säuren über die Leitung 37 in den Waschturm 19 gelangt. Liegt der Kohlenstoffgehalt der Säure über etwa 6 Gew.-%, so wird sie beim Erhitzen vollständig zur Oxydation des Kohlenstoffs verbraucht. (Man erhält in diesem Fall neben Säurekoks nur ein Abgas mit den obenerwähnten Bestandteilen, aber keine gereinigte Säure mehr). Das bei der Wiederauffrischung der Säure sich bildende Schwefeldioxyd kann in an sich bekannter Weise in Schwefeltrioxyd und weiterhin in Schwefelsäure umgewandelt werden, die bei dem Verfahren wiederverwendet werden kann und zweckmässig über die Leitung 36 zugeführt wird.

Das Verfahren hat ausser den obengenannten die weiteren Vorteile, dass Nebenreaktionen, insbesondere Polymerisationen, weitgehend vermieden werden und ein vollkommen in sich geschlossener Schwefelsäurekreislauf hergestellt werden kann. Es gelingt hierdurch, Säureverluste auf ein sehr geringes Mass zu beschränken, sodass man nur sehr wenig frische Säure in den Säurekreislauf zugeben muss.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung wertvoller Treibstoffe durch Umsetzung niedrigmolekularer Olefine mit niedrigmolekularen Isoparaffinen, dadurch gekennzeichnet, dass man aus Gemischen niedrigmolekularer normaler Paraffinkohlenwasserstoffe mit niedrigmolekularen Olefinen diese mit etwa 80 bis 90-%iger, vorzugsweise 86 bis 88-%iger, Schwefelsäure

felsäure in der Weise extrahiert, dass neben Monoestern Diester der Schwefelsäure gebildet werden, ausserdem die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe in flüssiger Form mit der Säure in Berührung bringt und nach Abtrennen der kohlenwasserstoffhaltigen Schicht, die die Diester gelöst enthält, und Verdampfen der Kohlenwasserstoffe aus dieser Schicht die zurückbleibenden Diester mit Isoparaffinen umsetzt.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Extraktion der Olefine in mehreren in Reihe geschalteten Gefässen mit zunehmend höherkonzentrierter Schwefelsäure durchführt.

3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die verbrauchte Extraktionssäure mit der aus der Alkylierung kommenden hochkonzentrierten und bzw. oder mit durch Erhitzen aufgefrischter Säure mischt und dann erneut zur Extraktion verwendet.

4) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in der verbrauchten Extraktionssäure enthaltenes, als Monoester gebundenes Olefin durch Erhitzen der Säure in ein Polymerisat oder durch Verseifen in einen Alkohol überführt.

5) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die von den Olefinen und gegebenenfalls auch von Isoparaffinen abgetrennten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Isomerisieren in Isoparaffine überführt und anschliessend zur Umsetzung mit den bei der Extraktion gebildeten Diestern verwendet.

