

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.360/43 9

Leuna Werke, den 6.1.1943

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 NSGG.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Dr. Pohl II

Herstellung hochklopfester isoparaffinischer Treibstoffe durch Alkylierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| <u>A.) Einleitung</u> | 1 |
| Bisherige Möglichkeiten der Isooktanherstellung in Deutschland | 1 |
| Die Alkylierung, ein neuer Weg zur Herstellung isoparaffinischer Treibstoffe | 1 |
| Patent- und Literaturübersicht | 2 |
| Warum Alkylierung? | 3 |
| <u>B.) Beschreibung der Alkylierapparatur in Me 244</u> | 4 |
| <u>C.) Die Reaktionsbedingungen der Schwefelsäurealkylierung von Isobutan mit Butylenen</u> | 5 |
| 1. Temperatur | 5 |
| 2. Der Druck | 5 |
| 3. Die Isobutankonzentration | 5 |
| 4. Die Alkylatkonzentration | 9 |
| 5. Normalbutan- und Propankonzentration | 10 |
| 6. Die Säurekonzentration | 10 |
| 7. Die Emulgierung | 12 |
| 8. Das Einbringen der Olefine | 12 |
| 9. Ableitung der Alkylierwärme | 12 |
| 10. Die Verweilzeit | 15 |
| 11. Das Schwefelsäurekohlenwasserstoff-Volumenverhältnis im Reaktionsraum | 16 |
| 12. Regel zu den Reaktionsbedingungen | 16 |
| <u>D.) Alkylatausbeute</u> | 16 |
| <u>E.) Säureverbrauch und Säureaufarbeitung bei der Alkylierung</u> | 17 |
| <u>F.) Vergleich der Alkylateigenschaften mit denen des T 52-Produktes</u> | 18 |
| <u>G.) Einiges zur technischen Durchführung der Alkylierung in den AT 244-Anlagen</u> | 23 |
| 1. Besprechung eines Fließ- und Mengenschemas | 23 |
| 2. Die Mitverarbeitung von Propylen, insbesondere im technischen Betrieb | 30 |
| 3. Größtmögliche Menge Alkylat aus gegebener Butanmischung | 31 |
| <u>H.) Zusammenfassung</u> | 32 |
| Literaturverzeichnis | 33 |

A.) Einleitung

Bisherige Möglichkeiten der Isooktanherstellung in Deutschland

Die Entwicklung der Flugzeugmotoren zu immer höheren Leistungen stellt an die Kraftstoffe bezüglich ihres Klopfverhaltens gesteigerte Anforderungen. Die Klopfestigkeit eines Kraftstoffes wird in Oktanzahlen und heute vor allem durch die Überladbarkeit angegeben. Hochüberladbare Kraftstoffe sind die mehrfach verzweigten Isoparaffine, vor allem solche mit quaternärem C-Atom, Aromaten, Alkohole und gewisse Äther, wie z.B. Isopropyläther, die meist in Mischung und nach Zusatz von Bleitetraäthyl verwendet werden. In diesem Bericht werden nur die Isoparaffine behandelt. Isooktane, die besonders gefragten Isoparaffine, werden bisher in Deutschland durch Polymerisation von Isobutylen und Hydrierung des erhaltenen Diisobutylens hergestellt. Isobutylen entsteht im wesentlichen durch Dehydratisierung von Isobutylalkohol und neuerdings vor allem durch Dehydrierung des Isobutananteils der Flüssiggase, z.B. aus der Benzinsynthese nach der katalytischen Hochdruckhydrierung zur Verfügung. Auch Feld- und Krackgase, sowie Gase der neuen HF- bzw. DHD-Anlagen können zur Isooktanerzeugung herangezogen werden. Die großtechnische Isooktanherstellung mit Isobutan als Rohstoffgrundlage wird heute im sogenannten T 52-Verfahren an mehreren Stellen in Deutschland durchgeführt. In einer ersten Verfahrensstufe wird Isobutan bei ca 600° über Aluminiumchromoxydkatalysatoren zu Isobutylen dehydriert. Bei einem Umsatz von 25 % erzielt man in dieser Verfahrensstufe eine Isobutylenausbeute von etwa 85 % und mehr. Nach Abtrennen des bei der Dehydrierung anfallenden Wasserstoffs, sowie der durch Krackung entstandenen C₁ - C₃-Kohlenwasserstoffe (näheres siehe Seite 24) wird das Isobutylen bei ca 50 Atm. und 80 - 100° in einer zweiten Verfahrensstufe der Polymerisation über Phosphorsäurekatalysatoren polymerisiert. Das erhaltene Polymerisationsprodukt, im wesentlichen Diisobutylen neben geringen Mengen Tri- und Tetraisobutylen, wird in der dritten Verfahrensstufe der Hydrierung zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen hydriert. Nach Redestillation erhält man daraus das sogenannte T 52-Produkt (näheres siehe Abschnitt E).

Die Alkylierung, ein neuer Weg zur Herstellung isoparaffinischer Treibstoffe

Ein neuer Weg zu isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere zum Isooktan, bot sich nach Auffinden der Kondensationsmöglichkeit vor allem der Isoparaffine wie Isobutan, Isopentan und anderen mit aliphatischen Olefinen wie Äthylen, Propylen, Butylen usw. Bisherige Anschauungen von der Reaktionsträgheit paraffinischer Kohlenwasserstoffe müssen - wie die Durchführbarkeit dieser überraschenden Reaktion zeigt - aufgegeben werden. Dieses wird umso mehr gefordert, da diese Alkylierungen, wie thermodynamische Rechnungen und Experimente zeigen, schon bei gewöhnlichen Temperaturen durchführbar sind. Für die besonders leichte Kondensierbarkeit der Isoparaffine mit Olefinen ist wahrscheinlich der Wasserstoff am tertiären Kohlenstoffatom verantwortlich zu machen, er verhält

sich ähnlich wie der Wasserstoff an der aromatischen Doppelbindung im Benzol, dessen Alkylierung mit Olefinen schon lange bekannt war. In einer Patent- und Literaturübersicht soll die Entwicklung der Alkylierung bis zum Beginn eigener Arbeiten auf diesem Gebiete kurz veranschaulicht werden.

Patent- und Literaturübersicht

Erste Hinweise der Möglichkeit einer Kondensation von Olefinen mit Paraffinen erhielt man bei den Arbeiten über die Polymerisation von Olefinen zu Treibstoffen. R.F. Ruthruff (1) fand z.B. bei Anwendung von Aluminiumhalogendoppelsalzen als Katalysatoren bei der Polymerisation von Propan-Propylen-Gemischen eine über 100 %ige Ausbeute an flüssigen Produkten, bezogen auf eingesetztes Propylen. Dieser Befund kann nur durch Alkylierung des Propylens mit Paraffinen erklärt werden. Ähnliches soll bei der Polymerisation mit heißer Schwefelsäure nach dem sogenannten Hot-Acid-Verfahren der Shell Development beobachtet sein. Parks und Todd (2) veröffentlichten 1936 thermodynamische Rechnungen über die Alkylierung von Isobutan und Isobutylen, die die Durchführbarkeit dieser Reaktion bei niedrigen Temperaturen zeigten. Ihre Ergebnisse, schon lange vor ihrer Veröffentlichung vorgelegen, wurden erst veröffentlicht, nachdem Ipatieff und von Grosse (3 u. 4) 1935 erstmalig experimentell die Alkylierung von Äthylen und Isobutylen mit Isobutan, Isopentan und 2,2,4-Trimethylpentan mit Erfolg durchführten. Sie verwendeten Borfluorid, aktiviert durch in Wasser oder Fluorwasserstoff fein verteiltes Nickel als Katalysator bei 20 - 50 Atm. und 70 - 300° F. Ipatieff, v. Grosse, Pines und Komarewsky (5, 6, 7, 8 u. 9) fanden später die Verwendbarkeit von Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid, aktiviert durch Chlorwasserstoff als Alkylierkatalysatoren. Mit Hilfe dieser und ähnlicher Katalysatoren gelang ihnen sogar die Alkylierung von Normalparaffinen mit Ausnahme von Methan, Äthan und Propan. Wahrscheinlich findet in Gegenwart dieser als Isomerisierkatalysatoren bekannten Verbindungen primär eine Isomerisierung der Normalparaffine statt. Dunstan und Birch (10) ließen sich die Verwendung von konz. Schwefelsäure als Katalysator für die Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen, außer mit Äthylen, patentieren. Sie arbeiteten in der Flüssigphase bei 15 - 85° F. Ihre 1938 veröffentlichten Ergebnisse (11, 12, 13, 14) sind auch hinsichtlich der Alkylierung mit Olefinpolymeren, wie z.B. mit Diisobutylen als Olefinkomponente, interessant. Die erhaltenen Produkte waren mit jenen identisch, wie sie bei Alkylierung mit den monomeren Olefinen erzielt werden. Nach einem Patent der N.V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij (15) arbeitet man ebenfalls mit Schwefelsäure, aber unter solchen Bedingungen, daß die Reaktionsteilnehmer in der Gasphase vorliegen. Ende 1938 erscheinen dann plötzlich zahlreiche weitere Arbeiten und Patente.

Eine weitere Möglichkeit der Kondensation von Isoparaffinen mit Olefinen besteht durch Anwendung hoher Drucke und Temperaturen. Diese sogenannte thermische Alkylierung läßt sich vorzugsweise mit niedrigen Olefinen, insbesondere mit Äthylen, durchführen (16, 17). Als paraffinische Komponente dient meist Isobutan, ob-

wohl auch Normalparaffine wie Propan, Normalbutan und n-Pentan, ebenso leicht wie Isoparaffine reagieren sollen. (17)

Trotzdem in Deutschland bezüglich der Durchführung der Alkylierreaktion kein Patentschutz besteht und nur ausländische Patente vorhanden sind, war es auf Grund der schon vorhandenen zahlreichen ausländischen Literatur nicht möglich, unsererseits grundsätzliche Schutzrechte zu erwerben. Eine mehr spezielle Ausführungsform ist zwar zum Patent gemeldet worden, wir wissen aber nicht, ob selbst dieses geschützt werden wird. Die uns zugängliche Literatur machte trotzdem, wie aus diesem Bericht hervorgehen wird, weitgehende und umfangreiche Entwicklungsarbeiten erforderlich. Es ist daher selbstverständlich, daß sich die I.G. bei der Errichtung von AT 244-Anlagen außerhalb der I.G. Farbenindustrie, wie hier vorweggenommen werden soll, Lizenzen geben läßt.

Warum Alkylierung?

Für die großtechnische Isooktanerzeugung auf dem Wege der katalytischen Alkylierung zeigte sich das Verfahren mit konz. Schwefelsäure als Katalysator bezüglich Ausbeute und Qualität der Produkte am vorteilhaftesten. In Amerika dienen als Rohstoffgrundlage im wesentlichen die Olefin- und Iso-Paraffinanteile der in großen Mengen vorhandenen Krack- und Feldgase. In Deutschland sind wir, durch die andersartige Rohstoffgrundlage, im wesentlichen auf die Butananteile der Flüssiggase aus der Druckhydrierung von Kohle angewiesen, aus denen dann durch Dehydrierung Butylen herstellbar ist. Die Verwendbarkeit von Normalbutylen in der Alkylierung - bisher konnte zur Herstellung von Isooktan nur Isobutylen verwendet werden - ist besonders hinsichtlich des beschriebenen T 52-Verfahrens interessant. Gewinnt man z.B. Normalbutylen durch Dehydrieren des Normalbutananteils der Flüssiggase und kondensiert anschließend das erhaltene Butylen mit Isobutan, so ergeben sich gegenüber obigem T 52-Verfahren, wie leicht zu erkennen, folgende Vorteile:

- 1.) Die besonders kostspielige und ausbeuteverringende Dehydrierstufe ist jetzt nur noch für etwa die Hälfte der Ausgangsbutane erforderlich.
- 2.) Fortfall der gesamten Diisobutylenhydrierung und
- 3.) eine meist doppelt so große Rohstoffbasis.

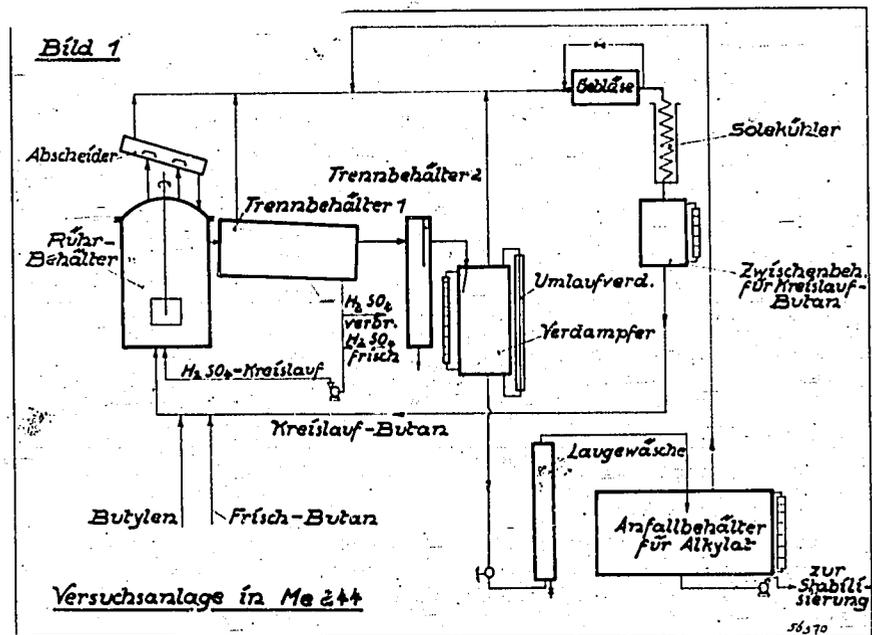
Diese Gründe waren zwingend, auch in Deutschland die Kondensation von Olefinen mit Isoparaffinen zu bearbeiten und bei dem großen Bedarf an hochklopfestem Flugtreibstoff, wenn möglich, großtechnisch zu entwickeln. Wir begannen im Oktober 1938 mit systematischen Versuchen über die Alkylierung von Schwefelsäure als Katalysator. Sie wurden in klein- und halbtechnischem Maßstabe soweit geführt, daß ihre Ergebnisse ermöglichten, Produktionsanlagen in Leuna und an verschiedenen anderen Stellen außerhalb der I.G. Farbenindustrie zu planen und zu bauen, die z.T. bereits in wenigen Monaten in Betrieb kommen werden. Die größte Anlage mit einer Produktion von ~8 to Alkylat/Stunde wird in Scholven, die kleinste mit einer solchen von ca 4 to Alkylat/Stunde wird in Pölitze errichtet. Insgesamt sollen 350 000 - 400 000 Jato Alkylat hergestellt werden.

Die thermische Alkylierung wurde infolge der begrenzten und anderen Aufgaben dienenden Äthylenbasis in Deutschland im hiesigen Werk nicht bearbeitet. In Amerika dient sie zur Herstellung von Neohexan, dem 2,2-Dimethylbutan aus Äthylen und Isobutan. Man verwendet Neohexan als leichtflüchtige Mischkomponente für Flugtreib-

stoff. Neohexan hat die Oktanzahl 94 sowie die gleiche Bleiempfindlichkeit und Mischoktanzahl wie Isooktan.

B. Beschreibung der Alkylierapparatur in Me 244

Die ersten Versuche wurden in eisernen Druckautoklaven und in sogenannten Dreihalskolben aus Glas im Laboratorium durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse veranlaßten uns, schon Mitte 1939 halbtechnische Anlagen herzurichten. Eine dieser Apparaturen, in Me 244 erstellt, ermöglichte im kontinuierlichen Betrieb die Herstellung von 10 - 15 kg Alkylat/Stunde.



Die Alkylierapparatur in Me 244 besteht im wesentlichen aus einem 300 l Rührbehälter mit eingebautem Hoeschrührer. Die im Rührbehälter aufrecht erhaltene Emulsion von Schwefelsäure mit den Reaktionsprodukten läuft kontinuierlich in den Trennbehälter 1 über. Die abgeschiedene Schwefelsäure wird nach Ablassen eines bestimmten Teiles verbrauchter Schwefelsäure und nach Zusatz einer entsprechenden Menge Frischschwefelsäure in den Rührbehälter zurückgepumpt. Die Kohlenwasserstoffe, also Butan und Alkylat, gehen über den Trennbehälter 2 zur nochmaligen Abscheidung etwaiger mitgerissener Schwefelsäure in den sog. Verdampfer. Im Verdampfer

wird ein Großteil der im Überschuß vorhandenen Butane abgetrieben, während das Alkylat mit noch ca 10 - 20 % Butan durch eine Laugewäsche in den Alkylatanfallbehälter gepumpt wird. Durch Stabilisation und Redestillation erhält man aus diesem Produkt das fertige Alkylat. Die Ableitung der Reaktionswärme geschieht durch aus dem Rührbehälter verdampfende Kohlenwasserstoffe. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden in einem oberhalb des Rührbehälters liegenden Abscheider von mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen befreit. Man vereint diesen Gasstrom mit den aus dem Verdampfer abgetriebenen Butananteilen, komprimiert mit einem Gebläse auf 2 - 3 Atm. und verflüssigt mit einem Solekühler. Die verflüssigten Butane mit geringen niedrigsiedenden Alkylatanteilen gehen über einen Zwischenbehälter und nach Vermischung mit Frischbutylen und Frischbutan in den Rührbehälter zurück. Die vor allem in dieser Apparatur gewonnenen chemischen und technischen Erfahrungen und Reaktionsbedingungen werden im folgenden aufgezeigt.

C. Die Reaktionsbedingungen der Schwefelsäurealkylierung von Isobutan mit Butylenen

1. Die Temperatur

Die Alkylierung wird zweckmäßig in einem Temperaturbereich von -10 bis $+20^{\circ}$ durchgeführt. Während Ausbeute, Produktbeschaffenheit und Reaktionsgeschwindigkeit nur schwach temperaturabhängig sind, bestimmte uns der oberhalb $+5^{\circ}$ stark anwachsende Schwefelsäureverbrauch Temperaturen um 0° für die Alkylierung zu wählen. Die Anwendung noch niedrigerer Temperaturen bringt keinen Vorteil. Auskristallisieren der Schwefelsäure ist durch die während der Reaktion gebildeten und in der Säure gelösten Sulfosäuren und Ester erst unterhalb -10° zu befürchten. Dies bestimmt die untere Grenze der Alkyliertemperaturen.

2. Der Druck

Infolge Abfuhr der gesamten Reaktionswärme von ungefähr 250 Kcal, kg Alkylat durch verdampfende Kohlenwasserstoffe des Reaktionsgemisches wird der Druck durch den Siededruck dieser Kohlenwasserstoffe bei der Alkyliertemperatur von 0° bestimmt. Der Druck ist also von der Alkyliertemperatur und von der Zusammensetzung der im Reaktionsraum vorhandenen Kohlenwasserstoffe (Alkylat, Isobutan, Normalbutan und Propan) abhängig. Bei 0° werden im praktischen Betrieb meist Drucke von 1,2 - 1,5 ata gemessen.

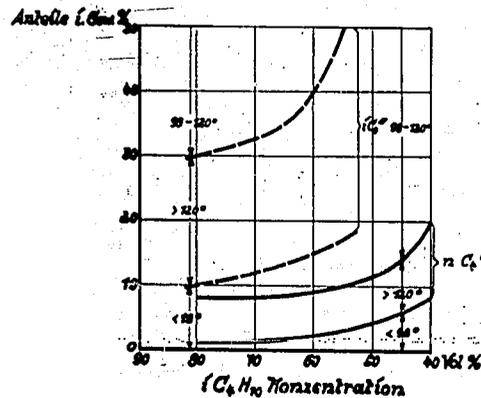
3. Die Isobutankonzentration

Die Isobutankonzentration ist in Bezug auf Säureverbrauch, Ausbeute und Qualität der erzeugten Alkylate besonders wichtig. Diese Bedingung wird bisher in Literatur und Berichten im sog. Olefin-Isoparaffin-Verhältnis des in die Alkylierung eingehenden Reaktionsgemisches angegeben. Wir ersetzen diese Angabe zweckmäßiger durch die Isobutankonzentration in Vol%, bezogen auf die im Reaktionsraum vorhandenen gesamten Kohlenwasserstoffe. Durch diese Maßnahme können die wahren Reaktionsverhältnisse erkannt und sichere Schlüsse gezogen werden.

Bei der großen unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit zwischen Olefinen und Isobutan ist es notwendig, um Polymerisation der Olefine in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure zu Gunsten der Alkylierung des Isobutans zu vermeiden, eine hohe Isobutankonzentration einzuhalten. Je größer die Polymerisationsneigung des Olefins, eine umso höhere Isobutankonzentration ist erforderlich. Die untere Grenze, bestimmt durch Schwefelsäureverbrauch, Ausbeute und Qualität der Alkylate, liegt z.B. bei Alkylierung mit Butylen II und Butylen I bei 40 - 45 Vol%, bei Isobutylen, dem weitaus reaktionsfähigeren Olefin, bei 70 Vol%. Höhere Isobutankonzentrationen begünstigen in jeder Hinsicht die Alkylierreaktion, während niedrigere Isobutankonzentrationen zu erhöhtem Säureverbrauch, schlechten Olefinausbeuten und weniger guten Produkten führen. Letzteres zeigt sich im motorischen Verhalten hinsichtlich Überladbarkeit und Oktanzahl und im Siedeverhalten, da komplexere Produkte mit geringerem Gehalt an gewünschten Isooktanen durch Sekundärreaktionen gebildet werden. Die außerordentliche Bedeutung der Isobutankonzentration soll in einigen graphischen Darstellungen gezeigt werden.

Bild 2

Die weniger erwünschten Alkylatanteile (niedriger und höher als Oktane siedend) bei der Alkylierung mit Normal- und Isobutylen in Abhängigkeit von der Isobutankonzentration.



6377

Bild 2 zeigt deutlich die mit fallender Isobutankonzentration zunehmende Bildung niedriger und höher als Isooktane siedenden Alkylatanteile, sowohl bei der Alkylierung mit Normalbutylen, als auch

bei der Alkylierung mit Isobutylen. Die bei Isobutylenalkylaten im Vergleich zu Normalbutylenalkylaten größeren Anteile an anders als Isooktane siedenden Kohlenwasserstoffen, sowie auch die stärkere Abhängigkeit der Bildung dieser weniger erwünschten Isoparaffine von der Isobutankonzentration, lassen sich durch die größere Reaktions-, insbesondere durch die größere Polymerisationsfähigkeit von Isobutylen gegenüber Normalbutylen, erklären.

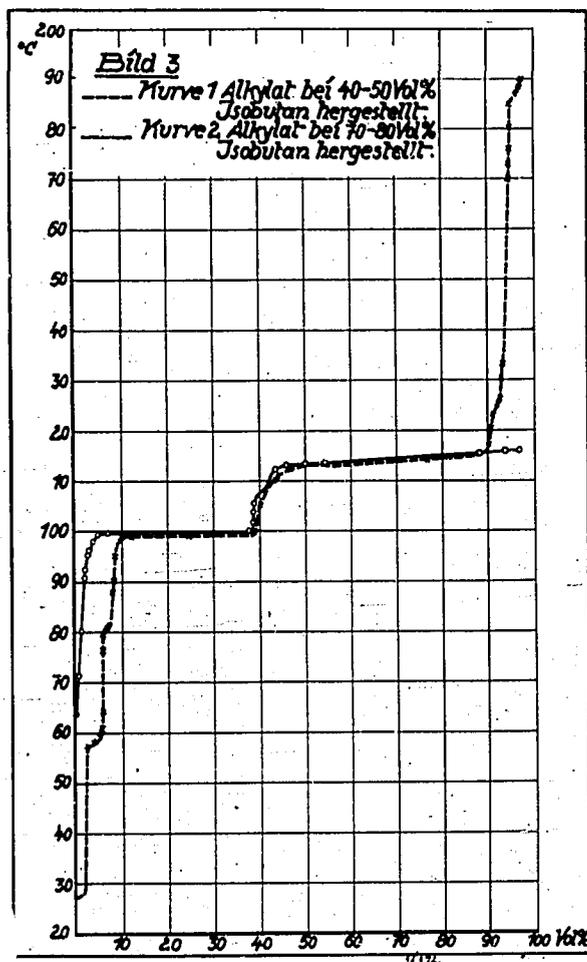
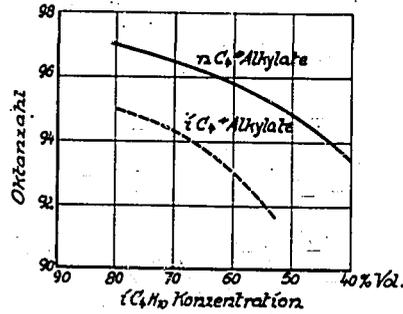


Bild 3 zeigt die Siedekurven zweier Normalbutylenalkylate, bei 70 - 80 Vol% und bei 45 - 50 Vol% Isobutankonzentration hergestellt. Auch hier ist die vermehrte Bildung niedriger und höher als Oktane siedender Kohlenwasserstoffe bei der Fahrweise mit 45 - 50 Vol% Isobutankonzentration im Vergleich zu jener bei 70 - 80 Vol% Isobutankonzentration zu sehen. (Eingehende Betrachtungen dieser Siedekurven siehe später Abschnitt G.) Die überraschende Bildung solcher Kohlenwasserstoffe aus Butylen und Isobutan kann nur durch Neben- und Sekundärreaktionen, vor allem durch Spalt-Polymerisations- und Isomerisationsreaktionen erklärt werden.

Bild 4

Abhängigkeit der Oktanzahl (Motormethode) von Normal- und Isobutylalkylaten von der Isobutankonzentration.

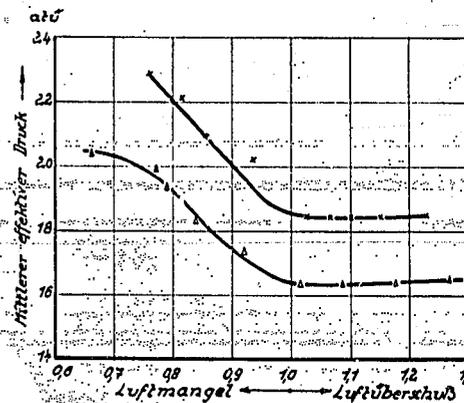


8573

Man erkennt in Bild 4 eine Abnahme der Oktanzahl mit fallender Isobutankonzentration, sowohl bei einem Alkylat mit Isobutylen, als auch bei solchem mit Normalbutylen hergestellt. Verantwortlich für diesen Befund ist die mit fallender Isobutankonzentration erhöhte Bildung niedriger und höher als Isooktane siedender Kohlenwasserstoffe mit zugleich geringerer Klopfestigkeit.

Bild 5

Klopfgrenzkurven nach dem DVL-Überladeverfahren, vereinfachte Bedingungen BMW 132 N, 1500 Umdr, Zündung 30° konst. Ladefl. temp. 130° mit Zusatzschmierung
Treibstoffprüfstand Me 75 (Dipl. Ing. Scholz.)

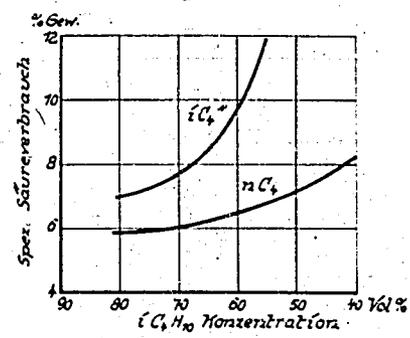


Alkylat: 0,2% Pb, 70-80% i-C₄H₁₀ Konz. Prof. Nr. 2095
Alkylat: 0,12% Pb, 40-50% i-C₄H₁₀ Konz. Prof. Nr. 2096
Versuchstag 31. 7. 61

Bild 5 zeigt die Überladbarkeit zweier Normalbutylenalkylate, bei 70 - 80 Vol% und bei 45 - 50 Vol% Isobutankonzentration hergestellt. Die durchschnittlich ungefähr 2 Atm. niedrigere Überladbarkeit des bei 45 - 50 Vol% Isobutankonzentration hergestellten Alkylates muß naturgemäß, wie die Erniedrigung der Oktanzahlen mit fallender Isobutankonzentration erklärt werden. (Siehe hierzu Bild 4).

Bild 6

Abhängigkeit des spezifischen Säureverbrauches bei der Alkylierung mit Normalbutylen und Isobutylen von der Isobutankonzentration.



56375

Die in Bild 6 ersichtliche Zunahme des spezifischen Säureverbrauches mit fallender Isobutankonzentration kann nur durch Zunahme der schon angedeuteten, Säure verbrauchenden Neben- und Sekundärreaktionen bei fallender Isobutankonzentration erklärt werden. Infolge größerer Reaktionsfähigkeit des Isobutylen gegenüber Normalbutylen findet man höheren Säureverbrauch, sowie stärkere Zunahme des Säureverbrauches bei fallender Isobutankonzentration, als bei Alkylierung mit Normalbutylen.

4. Die Alkylatkonzentration

Die Alkylatkonzentration wird angegeben in Vol% Alkylat, bezogen auf die im Reaktionsraum vorhandenen gesamten Kohlenwasserstoffe. Versuche, in denen reines Isooktan mit Schwefelsäure und Isobutan unter Alkylierbedingungen behandelt wurde, zeigten, daß Isooktan

z.T. in niedriger und höhersiedende gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeht. Aus diesem Befund zu schließen, sollte weder die Alkylatkonzentration noch die Verweilzeit des Alkylates zu hoch gewählt werden. Eingehende Versuche haben aber gezeigt, daß Alkylatkonzentrationen im Bereich von 10 - 25 Vol% bei Verweilzeiten von 1 - 4 Stdn. keine sichtbaren Unterschiede aufwiesen, wenn bei gleicher Isobutankonzentration gearbeitet wird.

5. Die Normalbutan- und Propankonzentration

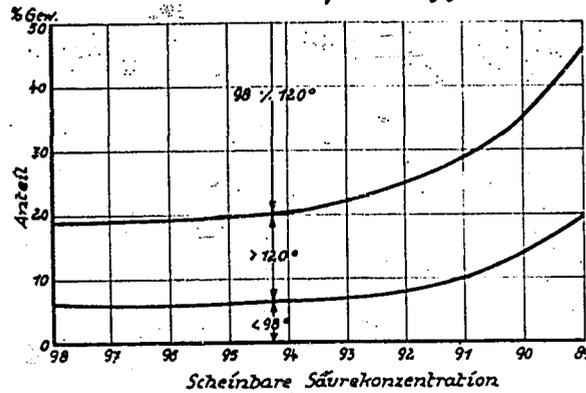
Ohne kostspielige Olefinkonzentrierung, sei es durch Metallsalzwäsche, azeotrope Destillation oder andere Maßnahmen, ist man bei der Alkylierung von Normalbutylen - durch Dehydrierung von Normalbutan oder aus sonstigen Crackprozessen gewonnen - gezwungen, die mehrfache Menge an Normalbutan mit in die Alkylierung einzuführen. Propan gelangt meist mit Isobutan in geringer Menge in die Alkylierung. Eine chemische Reaktionsbeteiligung dieser Normalparaffine konnte nicht festgestellt werden. Sie verhalten sich inert. Durch ihre Anwesenheit verdrängen sie aber Isobutan. Die Erniedrigung der Isobutankonzentration wirkt im schon bekannten Sinne verschlechternd. Es ist also von großem Vorteil, die Normalbutan- und Propankonzentration möglichst niedrig zu halten. Am günstigsten ist es natürlich, ihre Anwesenheit ganz zu vermeiden.

6. Die Säurekonzentration

Im kontinuierlichen Betrieb erwies es sich als zweckmäßig, eine scheinbare Säurekonzentration von 91 - 92 % durch Zusatz von frischer 98 %iger Säure aufrecht zu erhalten. Man spricht von scheinbarer Säurekonzentration, weil durch Mittitration von Schwefelsäureestern und Sulfo Säuren, die während der Alkylierung als Zwischen- und Nebenprodukte entstehen, die wahre Säurekonzentration nicht gefunden werden kann. Bei einer scheinbaren Säurekonzentration von 91 - 92 % enthält die Alkylierersäure 2,5 - 3,5 % Kohlenstoff. Betrachten wir die scheinbare Säurekonzentration von Säuren, die aus frischer 98 %iger Schwefelsäure durch Alkylieren entstanden sind, so läßt sich folgendes sagen: Unterhalb 91 % wird die Alkylierung in schnell zunehmendem Maße verzögert. Die infolgedessen stark anwachsende Konzentration an Butylschwefelsäureester in der Alkylierersäure begünstigt vor allem Polymerisationsreaktionen. Diese führen schon bei einer scheinbaren Konzentration von 88 - 89 % zu wesentlich niedrigeren Ausbeuten, hohem Säureverbrauch und schlechten Produkten.

Bild 7

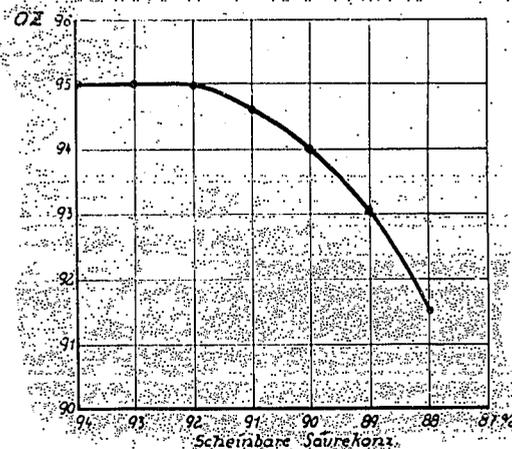
Die weniger erwünschten Alkylatanteile (niedriger und höher siedend als Oktane bei der Alkylierung mit n-Butylen bei 45% Isobutan-konzentration) in Abhängigkeit v. der scheinb. Säurekonz.



In Bild 7 erkennt man deutlich die bei fallender Säurekonzentration zunehmende Bildung weniger wertvoller Alkylatanteile, die besonders ab 91 - 92 % scheinbarer Säurekonzentration einsetzt. Für die Entstehung solcher Isoparaff inkohlenwasserstoffe sind, wie schon beschrieben, Nebenreaktionen verantwortlich, die bei Verzögerung der Alkylierung durch Absinken der Säurekonzentration begünstigt werden.

Bild 8

Abhängigkeit der OZ bei Alkylierung mit n-Butylen bei 45 Vol % Isobutan-konz. von der scheinbaren Säurekonz.



Entsprechend der Bildung weniger wertvoller Isoparaffine sieht man in Bild 8 ein mit fallender scheinbarer Säurekonzentration immer stärker werdendes Absinken der Oktanzahl.

Aufrechterhaltung von Säurekonzentrationen über 97 - 98 % im Reaktionsraum führen durch Oxydation zur verstärkten Bildung von Sulfosäure und Schwefeldioxyd. Eine Folge davon sind erhöhter Säureverbrauch und verstärkte Harzbildung.

7. Die Emulgierung

Es ist selbstverständlich notwendig, die als Katalysator wirkende Schwefelsäure aus reaktionstechnischen Gründen mit den im Reaktionsraum vorhandenen Kohlenwasserstoffen gut zu emulgieren. Diese Maßnahme wird durch die während der Reaktion sich bildenden Ester und Sulfosäuren, die als Emulgatoren wirken, sowie durch die laufend aus dem Reaktionsgemisch verdampfende große Butanmenge begünstigt. An eine zusätzliche mechanische Emulgiervorrichtung brauchen aus diesen Gründen keine sehr hohen Anforderungen bezüglich der Emulgierwirkung gestellt zu werden. Wir arbeiteten im halbtechnischen Maßstabe, sowohl mit Rührern (Platten- und sog. Hoeschrührern) als auch mit Mischkolonnen und Mischdüsen. Die beste Emulgierung erzielten wir mit Mischkolonnen und erhielten Kohlenwasserstoffschwefelsäureemulsionen, die mehrere Tage Trennzeit benötigten. Da eine Produktverbesserung durch solch intensive Emulgierung nicht festgestellt wurde, wählten wir des geringen Energieverbrauches wegen und vor allem aus weiter unten besprochenen Gründen (Ableitungen der Alkylierwärme) den Rührbehälter mit einfachem Plattenrührer als Reaktionsraum. Die für die Emulgierung wichtigen Abmessungen eines von uns verwendeten und für die Alkylierung als besonders günstig befundenen Rührbehälters waren: Durchmesser 1650 mm, Standhöhe der Flüssigkeit 1750 mm, Durchmesser der Platte 500 mm, Höhe der Platte 200 mm, $n = 150 - 200$ Umdrehung/Minute. Bei einer Temperatur von 0° wurden 2 - 3 Kw benötigt. Mit einem solchen Rührbehälter stellen wir eine Zeit lang täglich 7 - 8 to Alkylat von einwandfreier Qualität her.

8. Das Einbringen der Olefine

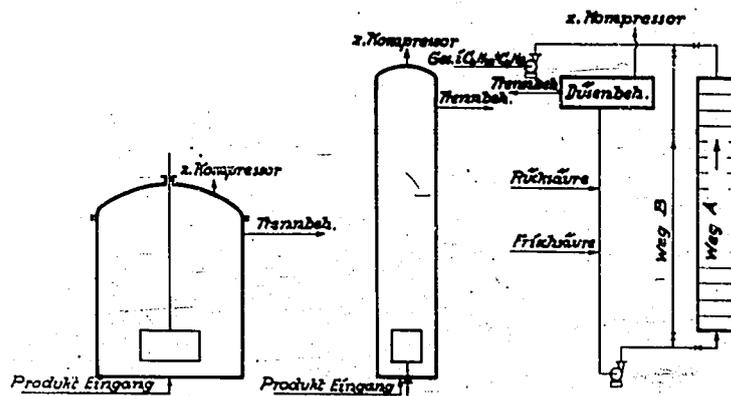
Da hohe Olefinkonzentrationen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure zu Polymerisationen führen, mischt man vorteilhafter die Olefine vor der Einspritzung mit der sowieso benötigten mehrfachen Menge Isobutan.

9. Ableitung der Alkylierwärme

Aus den Verbrennungswärmen der Reaktionspartner findet man eine Wärmetönung der Alkylierreaktion von ca 250 Kcal/kg Alkylat. In der beschriebenen Apparatur in Me 244 konnte dieser Wert experimentell sichergestellt werden. Wie schon beschrieben, wird diese Wärmemenge durch im Reaktionsraum verdampfende Kohlenwasserstoffe abgeführt, die nach Kompression und Kühlung wieder flüssig in die Alkylierung zurückkehren. Im Zuge unserer

halbtechnischen Versuche in verschiedenen Reaktionsräumen stellten wir hinsichtlich der Produktqualität, sowie des Schwefelsäureverbrauches, Einflüsse fest, die sich nur durch mehr oder weniger vorteilhafte Verteilung der Wärmeabfuhr deuten ließen:

Bild 9



56378

In Bild 9 sind zwei Rührbehälter verschiedener Abmessungsverhältnisse, sowie eine Mischkolonne mit sog. Düsenbehälter aufgezichnet. Mischkolonne und Düsenbehälter können über den Weg der Düsenbehälter allein, auch über den Weg B betrieben werden. In jedem Fall wurde die Alkylierwärme durch aus dem Reaktionsgemisch verdampfendes Butan abgeführt. Bei der Alkylierung mit Isobutylene und bei sonst jeweils optimalen Bedingungen (die Alkylierung mit Isobutylene reagiert besonders deutlich auf Veränderungen der Alkylierbedingungen) erhielten wir aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen die in der folgenden Tabelle angegebenen Ergebnisse der Alkylatbeschaffenheit in Abhängigkeit vom verwendeten Alkylieraggregat. (Tabelle siehe Rückseite)

Die großen Unterschiede in der Alkylatqualität hinsichtlich der verwendeten Alkylierapparatur können nicht durch mehr oder weniger gute Emulgierungen von Schwefelsäure mit den Kohlenwasserstoffen entstanden sein, denn man erhält trotz besserer Emulgierung im hohen und schlanken Rührbehälter, sowie in der Mischkolonne und Düsenbehälter geringwertige Produkte. Eine gleichmäßige Temperatur...

| Reaktionsbehälter | Düsenbehälter u. Mischkol. | Düsenbehälter | Rührbehälter | Rührbehälter |
|-------------------|---------------------------------------|---------------|-----------------------------|-------------------------|
| | Weg A | Weg B | Niedriger Flüssigkeitsstand | hoher Flüssigkeitsstand |
| Verweilzeit | 17% Düsenbehälter 83% Mischkolonne | 100 % | 100 % | 100 % |
| Siedeanteil: | | | | |
| 98° | 17 % | 12 % | 11 % | 19 % |
| 98 - 120° | 54 % | 65 % | 70 % | 48 % |
| 120 - 170° | 10 % | 12 % | 9 % | 12 % |
| 170° | 19 % | 11 % | 10 % | 21 % |
| OZ-Motormethode | 93 | 94,5 | 95,5 | 92 |

verteilung kann auch nicht der Grund sein, denn 1. wurde eine solche nicht festgestellt und 2. ergibt nach unseren Versuchen selbst ein Temperaturunterschied von $\pm 5^\circ$ nicht solche Qualitätsunterschiede. Trotzdem muß der Grund in einer Wärmestauung gesucht werden, die wahrscheinlich mehr oder weniger lang im Bereich der gerade reagierenden Moleküle auftritt und mit den üblichen Temperaturmeßinstrumenten nicht erfaßt wird. Der Druck der hohen Flüssigkeitssäule im hohen Rührbehälter und in der Mischkolonne verhindert während einer wesentlich längeren Reaktionszeit die Butanverdampfung, als der nur geringe Druck der niedrigen Flüssigkeitssäule im breiten Rührbehälter und im Düsenbehälter bei der Fahrweise über den Weg B. Die Zeit, in der die Reaktionswärme nicht abgeführt werden kann, ist sicher gegenüber Zeiten, die die Wärmeleitung braucht, sehr klein, so daß eine meßbare Temperaturerhöhung nicht eintritt. Sie und die "molekulare Wärmestauung", wie wir diese Erscheinung nennen wollen, reichen aber offenbar aus, in erhöhtem Maße die primär gebildeten Isooktanmoleküle in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure wieder in Bruchstücke zu spalten, die durch Weiteralkylierung zu den schon mehrfach erwähnten niedriger und höher als Oktane siedenden Sekundärprodukten führen. Daher sind die Alkylate aus dem hohen Rührbehälter, sowie aus der Mischkolonne, zu einem höheren Prozentsatz komplexer siedend, als solche aus dem breiten Rühr- und Düsenbehälter. Neben der Qualitätsminderung zeigte sich, ebenfalls durch Spaltreaktionen bedingt, ein erhöhter Schwefelsäureverbrauch. Während der Schwefelsäureverbrauch bei der Alkylierung mit Isobutylene im niedrigeren Rührbehälter 8 - 10 %, bezogen auf das hergestellte Alkylat, betrug, beobachteten wir im hohen Rührbehälter und in der Mischkolonne einen solchen von 15 - 20 %.

Nachdem der niedrige Rührbehälter für Inhalte von 300 - 500 l als am geeignetsten erkannt war, wurde mit einem 6 cbm Rührbehälter aber denselben Abmessungsverhältnissen gearbeitet: (Siehe auch Seite 12, unten). Die erzielten Ergebnisse waren die gleichen, wie in den 300 - 500 l Rührbehältern. Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Das für die Alkylierung geeignetste Reaktionsgefäß ist der niedrige und breite Rührbehälter mit einem Verhältnis von Rührbehälterbreite zu Höhe der Flüssigkeitssäule von ca 1 : 1.

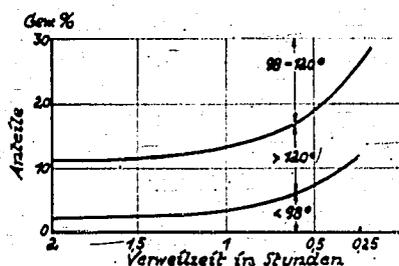
und Ableitung der Reaktionswärme durch aus dem Reaktionsgemisch verdampfendes Butan.

10. Die Verweilzeit

Unter Verweilzeit ist die Zeit zu verstehen, die die Kohlenwasserstoffe in dem von ihnen eingenommenen Reaktionsraum verweilen. Da die Verweilzeit ein Maß für die Reaktionsdauer der Alkylierung bzw. ein Maß für die Olefinbelastung sein soll, muß in unserem Falle bei Angabe der Verweilzeit gleichzeitig die Alkylatkonzentration im Reaktionsraum angegeben werden. Bei einer Alkylatkonzentration von 15 Vol% ist es zweckmäßig, bei Verweilzeiten von 30 - 60 Minuten zu arbeiten. Höhere Verweilzeiten zeigten keinen Einfluß auf die Alkylierreaktion, niedrigere Verweilzeiten sind ungünstig. Bei steigenden Alkylatkonzentrationen sind längere, bei fallenden Alkylatkonzentrationen kürzere Verweilzeiten notwendig.

Bild 10

Die weniger erwünschten Alkylatanteile (niedriger und höher als Oktan) siedend bei der Alkylierung mit n-Butylen in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Alkylierung mit n-Butylen bei 45 Vol % Isobutankonz. und 15 Vol % Alkylatkonz.)



56371

In Bild 10 erkennt man bei Verkürzung der Verweilzeit unter 1 Stunde eine Zunahme unerwünschter Alkylatanteile. Die durch Verkürzung der Verweilzeit bedingte Erhöhung der Butylenkonzentration oder besser der Butylschwefelsäurekonzentration in der Alkyliersäule begünstigt Nebenreaktionen mit allen für die Alkylierung ungünstigen schon mehrfach besprochenen Erscheinungen.

11. Das Schwefelsäurekohlenwasserstoff-Volumenverhältnis im Reaktionsraum.

Am günstigsten ist ein Schwefelsäurekohlenwasserstoff-Verhältnis von 50 : 50. Verhältnisse höher als 65 Vol% und niedriger als 35 Vol% Schwefelsäure begünstigen Nebenreaktionen, die zu weniger erwünschten komplexeren Produkten führen.

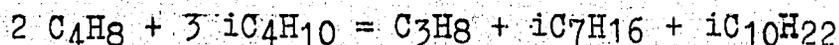
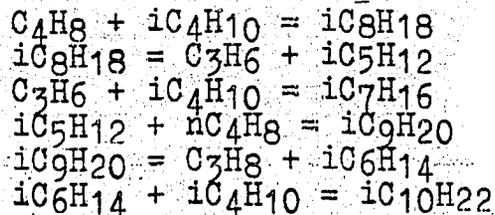
12. Regel zu den Reaktionsbedingungen

Aus den beschriebenen für die Alkylierung wichtigen Reaktionsbedingungen läßt sich folgende Regel erkennen:

Verschlechterung bzw. Verbesserung einer einzigen beliebigen Bedingung bringt eine Verschlechterung bzw. Verbesserung aller Ergebnisse, wie z.B. Alkylatqualität (Oktananzahl, Siedeverhalten, Bromzahl usw.), Säureverbrauch und Alkylatausbeute mit sich.

D. Alkylatausbeute

Bilanzversuche, im halbtechnischen Maßstabe durchgeführt, ergaben bei der Alkylierung von Isobutan mit Butylen eine Gesamtausbeute von 87 - 98 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe. Aus dem Kohlenstoffgehalt der verbrauchten Alkylsäure zu schließen, ist der chemische Ausbeuteverlust nur sehr gering, etwa in der Größenordnung von 0,3 - 0,5 %, die als Ester und Sulfo-säuren mit der verbrauchten Schwefelsäure abgezogen werden. Die restlichen 1,7 - 1,5 % dürften Betriebsverluste sein. Die Alkylatausbeute, bezogen auf das eingesetzte Butylen, wurde mit 210 - 220 % bestimmt. Dies bedeutet, daß je kg Butylen 1,1 - 1,2 kg Isobutan reagieren. Günstigstenfalls sollte man nach der Reaktionsgleichung $C_4H_8 + iC_4H_{10} = iC_8H_{18}$ erwarten, daß also je kg Butylen 1,04 kg Isobutan miteinander zu Isooktan reagieren. Die Erklärung dieser scheinbaren übertheoretischen Ausbeute ist in einer teilweisen Aufspaltung primär gebildeten Isooktans zu suchen. Ein Reaktionsschema als mögliches Beispiel des Reaktionsablaufes soll dies deutlicher machen:



Nach diesem beispielsweisen Reaktionsschema reagieren also effektiv 2 Mol Butylen mit 3 Mol Isobutan zu vollkommen gesättigten Produkten. Für diesen oder irgend einen ähnlichen Reaktionsablauf spricht die Tatsache, daß neben Isooktan auch Isopentan, Isohexan, Isoheptan, Isononan usw. gefunden werden. (Siehe Abschnitt F). Die bei einer Ausbeute von 220 %, auf Butylen bezogen, auftretende Frage nach dem Verbleib des Wasserstoffs, konnte dagegen noch nicht geklärt werden. Die Lösung dieser Frage stellt an die Analytik besondere Schwierigkeiten. Man bedenke, daß 1. bei einer Verschiebung der mittleren Kohlenstoffzahl des Alkylates von

8 auf 7,94 aller Wasserstoff zwanglos untergebracht werden kann, also auf Hundertstel genaue Kohlenstoffbestimmungen durchgeführt werden müssen; 2. daß der überschüssige Wasserstoff (1,14 g Wasserstoff/kg Alkylat bei einer mittleren Kohlenstoffzahl von 8 und bei 220 % Butylenausbeute) zum Teil vorliegen kann als H_2 , dann auch in etwa gebildeten niedrigeren Kohlenwasserstoffen, wie Propan, Äthan usw., welche dann gelöst sind in einem großen Überschuß von Butanen und von vornherein mit eingeschlepptem Propan und 3., daß Teile des Wasserstoffs zur Reduktion von Schwefelsäure verbraucht werden, deren wahre Säurekonzentration aus schon bekannten Gründen nicht bestimmt werden kann.

E. Säureverbrauch und Säureaufarbeitung bei der Alkylierung

Wird die Alkylierung durch Zusatz von 98 %iger frischer Schwefelsäure bei einer scheinbaren Säurekonzentration von 91 - 92 % kontinuierlich betrieben, so findet man bei der Alkylierung des Normalbutylens einen Säureverbrauch, bezogen auf hergestelltes Alkylat von ca. 6 - 7 % 98 %iger Schwefelsäure bei einer Isobutankonzentration von 70 - 80 % und bei 45 - 50 % Isobutankonzentrationen einen solchen von ca. 7 - 8 % 98 %iger Schwefelsäure. Bei der Alkylierung des Isobutylens und bei einer Isobutankonzentration von 70 - 80 % ergibt sich ein Säureverbrauch von 7 - 8 % 98 %iger Schwefelsäure. (Siehe hierzu Bild 5) Wird mit Zusatz von 96 %iger Frischsäure und bei gleicher stationärer scheinbarer Säurekonzentration von 91 - 92 % gearbeitet, so findet man ziemlich genau einen doppelt so großen Verbrauch an 96 %iger Schwefelsäure, also statt 7 % 98 %iger Schwefelsäure 14 % 96 %iger Säure usw. Die Aufarbeitung der verbrauchten Alkyliersäure läßt sich nach folgendem Arbeitsgang durchführen:

Man verdünnt diese Säure auf ca. 50 - 60 % H_2SO_4 mit Wasser und erhitzt einige Minuten auf 120° . Die in der Säure gelösten organischen Bestandteile scheiden sich dabei auf der Säuroberfläche als Säureteer ab. Diesen läßt man nach einer Absitzzeit von ca. einer Stunde ab. Durch Destillieren konzentriert man die verdünnte Säure bis auf 96 % H_2SO_4 , wobei neben H_2O auch SO_2 und restliche ölige, leichtflüchtige organische Substanzen mit übergehen. Eine weitergehende Konzentrierung durch Destillation führt technisch zu Materialschwierigkeiten und hohen Ausbeuteverlusten durch Zersetzung. Ein noch vorhandener bräunlicher Farbton der 96 %igen Säure kann durch Aufkochen mit geringen Mengen konzentrierter HNO_3 entfernt werden. Diese Maßnahme ist aber zum Wiedereinsatz in die Alkylierung unnötig. Zusatz von Oleum bringt endlich die 96 %ige Säure wieder auf die gewünschte Konzentration von 98 % H_2SO_4 . Mehrere im Laboratorium durchgeführte Versuche ergaben gut übereinstimmend einen Säureverlust von 14 - 16 %, bezogen auf die frisch in die Alkylierung eingesetzte 98 %ige Säure. In der folgenden Tabelle sind die bei der Aufarbeitung erzielten Stoffbilanzen aufgezeigt.

| Z. Aufarbeitg. einges. verbr. Alkylsüure | Säure n. Verdünnung u. Teerabscheideg. | | Säure n. der Konz. durch Destillation | | erhaltener Säureteer | | ölige org. Substanz | leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe u. SO ₂ | | | | | | |
|--|--|---------|---------------------------------------|---------|----------------------|---------|---------------------|---|------|-----|------|-----|-----|-----|
| | Konz. g | C-% S-% | Konz. g | C-% S-% | g | C-% S-% | | | | | | | | |
| 4000 | 91,7 | 3,1 | 50,7 | 0,5 | 17,4 | 3399 | 96,2 | 0,2 | 32,7 | 104 | 77,2 | 5,8 | 108 | 142 |

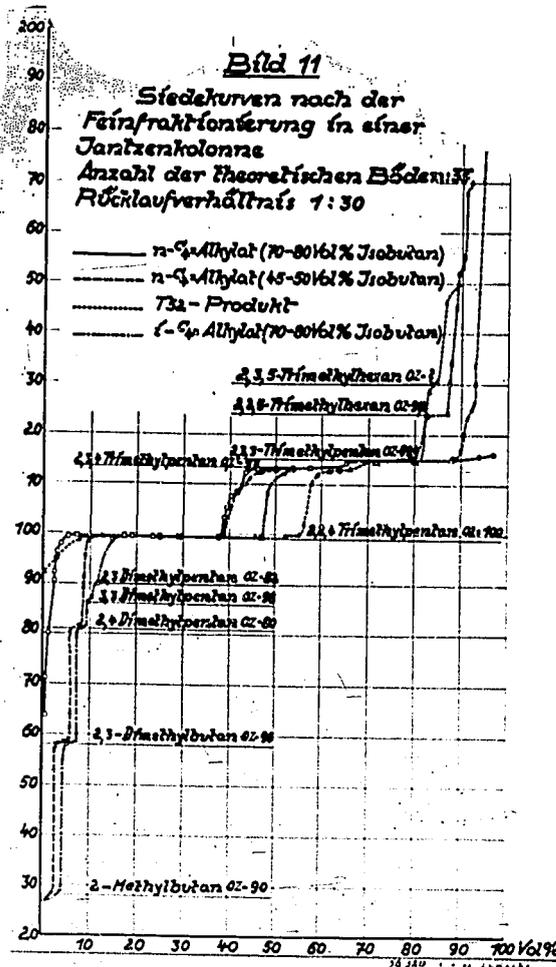
Aus nebenstehenden Werten errechnet sich eine Schwefelausbeute bei der Schwefelsäureaufarbeitung von 90 %. Andere Versuche ergaben Schwefelausbeuten bis zu max. 94 %. Rechnet man nun ungünstigstenfalls bei der technischen Aufarbeitung der Alkylsüure mit einem Verlust von 20 %, bezogen auf die in die Alkylierung eingesetzte 98 %ige Frischsäure, so ergibt sich der tatsächliche Säureverbrauch bei der Alkylierung mit Normalbutylen zu 1,2 1,6 % 98 %ige Schwefelsäure, bezogen auf hergestelltes Alkylat. Je to Alkylat werden also 11,8 bis 15,7 kg 100 %ige Schwefelsäure verbraucht, vorausgesetzt, daß 98 %ige Schwefelsäure in die Alkylierung eingesetzt wurde.

F. Vergleich der Alkylateigenschaften mit denen des T 52-Produktes

Im Folgenden werden die analytischen und die motorischen Kennzeichen einiger Alkylate aufgezeigt. Des besseren Vergleiches wegen, sind die entsprechenden Eigenschaften des T 52-Produktes, wie es durch Polymerisation von Isobutylen und Hydrierung des Diisobutylens erhalten wird, mit aufgeführt.

Das verwendete Normalbutylen bestand zu 40 % aus Butylen II und zu 60 % aus Butylen I, wie es bei der katalytischen Dehydrierung von Normalbutan anfällt. Unterschiede in den Alkylateigenschaften, bei Produkten mit Butylen I oder II hergestellt, wurden nicht gefunden und sind deshalb bei der Aufstellung nicht berücksichtigt. Die aufgezeigten Alkylate wurden bei optimalen Bedingungen, aber verschiedenen Isobutankonzentrationen hergestellt und von 1 - 2 % Rückstand durch Redestillation getrennt.

| | Alkylat aus Isobutankonz. 70 - 80 Vol.% | n-Butylen Isobutankonz. 45 - 50 Vol.% | Alkylat aus Isobutylen Isobutankonz. 70 - 80 Vol.% | T 52 |
|---|---|---|--|---------------------|
| 1. Dichte bei 20° | 0,705-0,715 | 0,7068 | 0,7060 | 0,7072 |
| 2. Bromzahl (Bromit-Bromatmethode) | 0,0 - 1 | 0,0 - 1 | 0,5 - 1,5 | 0,0 - 1 |
| 3. Glasschalentest | 1,5 - 3 | 2,0 - 4 | 2,0 - 4 | 2,0 - 4 |
| 4. Dampfdruck nach Reid bei 38,7° nach Abtrennen der Butane | 0,150 | 0,150-0,200 | 0,195-0,250 | 0,150-0,200 |
| 5. Schwefelgehalt | Spuren | Spuren | Spuren | Spuren |
| 6. Korrosionen gegenüber Kupferstreifen | - | - | - | - |
| 7. Schmelzpunkt | unter -80° | unter -80° | unter -80° | unter -80° |
| 8. Oktanzahl C.F.R.Motormethode | 96,5 - 97 | 94,5 - 95,5 | 94,5 - 95,5 | 96,5 - 97,5 |
| 9. Siedeanalyse nach Engler | °C | °C | °C | °C |
| Siedebeginn | 98 | 94 | 60 | 97 |
| 5 cm ³ | 100 | 100 | 85 | 101 |
| 15 " | 103 | 102,5 | 95 | 102 |
| 25 " | 104 | 105 | 100 | 103 |
| 35 " | 106 | 107 | 104 | 104 |
| 45 " | 107 | 108 | 107 | 105,5 |
| 55 " | 109 | 109,5 | 109 | 106,5 |
| 65 " | 110 | 111 | 113 | 109 |
| 75 " | 111 | 113 | 117 | 114,5 |
| 85 " | 115 | 117 | 131 | 135 |
| 95 " | 120 | 137 | 185 | 182,5 |
| 98 " | 135 | 170 | 195 | 197 |
| Siedeende | 155 | 190 | 210 | 205 |
| Nachlauf | 0,4 cm ³ | 0,6 cm ³ | 0,6 cm ³ | 0,6 cm ³ |
| Rückstand | 0,8 cm ³ | 0,8 cm ³ | 1,0 cm ³ | 0,8 cm ³ |
| 10. Siedekurven durch Feinfraktionierung in der Jantzen-Kolonne erhalten. | | | | |



In der folgenden Tabelle sind die durch Feinfraktionierung qualitativ und quantitativ sicher nachweisbaren Kohlenwasserstoffindividuen der verschiedenen Alkylate, sowie des T 52-Produktes, aufgezeigt.

| Kohlenwasserstoffe | Alkylat aus n-Butylen | | Alkylat aus Isobutylen | T 52- Prod. | Siede- punkte der KW | Oktan- zahl der Kohlenwasser- stoffe (Motor methode) |
|--|-------------------------------|------------------------|------------------------|----------------|-------------------------------|--|
| | 70-80 Vol% Isobutan | 45-50 Vol% Isobutan | 70-80 Vol% Isobutan | | | |
| | Anteile der nachgewiesenen KW | | | | | |
| 2-Methylbutan | - | 2,5 | 4 | - | 27,95° | 90 |
| 2,3-Dimethylbutan | - | 3,5 | 3 | - | 58 ° | 95 |
| 2,4-Dimethylpentan | - | 2,0 | 2,0 | - | 80,7 ° | 80 |
| 3,3-Dimethylpentan | - | - | 1,5 | - | 86 ° | 98 |
| 2,3-Dimethylpentan | - | - | 0,5 | - | 89,8 ° | |
| 2,2,4-Trimethylpentan | 35 | 30 | 35 | 55 | 99,3 ° | 100 |
| 2,3,4-Trimethylpentan | 25 | 22 | 12 | 9 | 113,5 ° | 97 |
| 2,3,3-Trimethylpentan | 32 | 25 | 15 | 15 | 115,5 ° | 99 |
| Nicht sieher best. Kohlenwasserstoffe | 5 | 5 | 2 | 3 | 99-113° | ? |
| 2,2,5-Trimethylhexan | - | - | 5 | - | 124 | 91,2 |
| C9 und höher | 3 | 10 | 20 | 18 | über 120 | ? |

Erwähnt sei die recht gute Übereinstimmung dieser nur durch Destillation erzielten Ergebnisse mit denen von Herrn Dr. Blümel und Herrn Dr. T. (Oppau) (19) durch Destillation und Raman-Spektralanalyse der erhaltenen Fraktion, gefundenen Alkylatbestandteile. Unterschiede in quantitativer anteilmäßiger Hinsicht dürften in erster Linie auf Unterschiede bei der Herstellung der untersuchten Alkylate zurückzuführen sein.

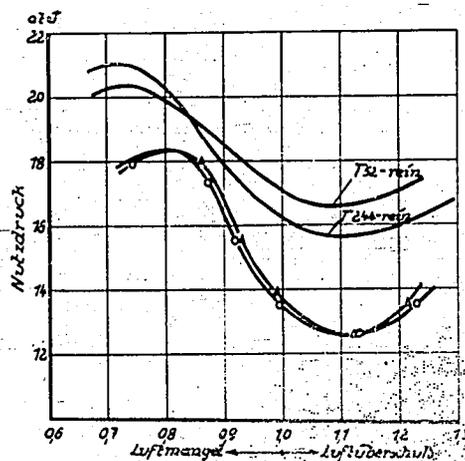
11. Überladbarkeit

Im Folgenden wird nur die Überladbarkeit des später in den AT-Anlagen herstellbaren Alkylates des sog. AT 244 berücksichtigt. AT 244 wird aus Isobutan und Normalbutylen bei 45 - 50 Vol% Isobutankonzentration hergestellt. Zum Vergleich ist die Überladbarkeit des T 52-Produktes mit angeführt. (Über die Überladbarkeit der bei verschiedenen Isobutankonzentrationen hergestellten Alkylate siehe Bild 5). Beide Produkte sind sowohl rein, als auch in Mischungen mit DHD, einem aromatenreichen Treibstoff - wie sie im Flugbetrieb praktisch nur in Anwendung kommen - untersucht worden.

Bild 12

*Notpfanzkurven nach dem DVL-Überladversfahren, vereinf. Bedingungen
BMW 132 H, 1500 Umdr., Zündung 30° konst.,
Luftlufttemp. 130° C. H₂ Zusatzschmierung.*

△△△ Mischung 20% T52 + 80% DHD Prüfstand 1127
Gesamt-Blei 0,2% Versuchstag 28. 8. 43
○○○ Mischung 20% AT244 + 80% DHD Prüfstand
1129 Gesamt-Blei 0,2% Versuchstag 28. 8. 43



58381

In Bild 12 liegt das Minimum der Überladbarkeitskurve des unvermischten T 52-Produktes um 1 Atm. höher als das Minimum der mit reinem AT 244 erhaltenen Überladbarkeitskurve. Praktische Gleichwertigkeit findet man dagegen bei den Mischungen aus 20 % T 52 und 80 % DHD mit derjenigen aus 20 % AT 244 und 80 % DHD. Dieser Befund wird erhärtet durch die in Bild 13 aufgezeigten Überladbarkeiten. Hier sind jeweils die Minima der Überladbarkeitskurven verschiedener Mischungen aus AT 244 bzw. T 52 mit DHD einander gegenübergestellt.

Aus den Anlagen der Kohle- oder Teerhydrierung erhalten die AT 244-Anlagen, die schon in n- und i-Butan zerlegten Butananteile. Das n-Butan (ungefähre Zusammensetzung siehe Bild 14, ein noch nicht feststehender aber sehr geringer Isopentangehalt, ca 1 %, soll hier nicht berücksichtigt werden) vereinigt sich mit einem aus der n-Butan-i-Butan Trennkolonne kommenden n-Butan-Kreislauf. Dieses wird der katalytischen Dehydrierung der 1. Stufe der AT 244-Anlage zugeführt. Das die Dehydrierung verlassende Gasgemisch wird auf 10 ata komprimiert und bei 10° z.T. verflüssigt. Die nicht verflüssigten Anteile werden durch eine Ölwäsche in nicht absorbierten Wasserstoff, C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe und absorbierte C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe getrennt. Letztere werden dem Dehydrierofenausgangsgas wieder zugesetzt. Der flüssige Anteil wird in einer Destillation stabilisiert, d.h. die C₄-Anteile werden von noch gelösten C₀-C₃-Bestandteilen getrennt. Dieser C₄-Anteil enthält 22,1 % Butylene und 77,9 % Butane, entsprechend einem Umsatz von 25 % bei einer Ausbeute von 85 % in der Dehydrierung. Das erhaltene Butylen besteht natürlich zum größten Teil aus Normalbutylen und dieses zu 40 % aus Butylen-2- und zu 60 % aus Butylen-1. Man vereinigt dieses Butylen-Butan-Gemisch 1. mit dem hauptsächlich Isobutan enthaltenden sog. Isobutankreislauf aus dem Sumpf der Isobutan-Propan-Trennkolonne, 2. mit dem frisch zugeführten Isobutan (Zusammensetzung siehe Bild 14) und 3. mit dem aus der Alkylieranlage stammenden sog. Kühlbutankreislauf. Die vereinigten Butane und Butylene gehen kontinuierlich durch einen Wärmeaustauscher (im Schema der Übersicht hier nicht eingezeichnet) in parallel geschaltete, in ihrer Ausgestaltung schon beschriebene Ruhrbehälter, die Reaktionsgefäße der Alkylierung. (2. Verfahrensstufe der AT 244-Anlage). Hier wird bei folgenden Reaktionsbedingungen, die nochmals aufgeführt werden sollen, gearbeitet: Temperatur 0°, Druck 1,2 - 1,5 ata, Schwefelsäure : Kohlenwasserstoffe = 1 : 1 (Volumenverhältnis), scheinbare Säurekonzentration 91 - 92 %, Konzentration der Kohlenwasserstoffe: C₃ = 2 Vol%, NC₄ = 33 - 38 Vol%, iC₄ = 50 - 45 Vol%, Alkylat = 15 Vol%, Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe 40 - 60 Min. Die Reaktionswärme wird durch aus dem Reaktionsgemisch verdampfende Kohlenwasserstoffe abgeführt, die nach Kompression und Kühlung als Kühlbutankreislauf flüssig in die Alkylierung zurückkehren. Die die Ruhrbehälter verlassende Schwefelsäure-Kohlenwasserstoff-Emulsion wird im Abscheider mit je 2 Stunden verfügbarer Abscheidezeit getrennt. Die Schwefelsäure kehrt nach Ablassen der verbrauchten Schwefelsäure und Zufuhr frischer 98 %iger Säure in die Ruhrbehälter zurück. (Über den Säureverbrauch siehe Bild 18). Die Kohlenwasserstoffe werden durch den oben schon angeführten Wärmeaustauscher über eine nochmalige Schwefelsäurefeinabscheidung (im Fließschema nicht aufgezeichnet) in eine Natronlaugewäsche geführt. Diese arbeitet diskontinuierlich bis auf eine Lauge von ca 1 % freier Natronlauge. Frisch in die Laugewäsche eingesetzt wird eine 15 %ige Natronlauge (über den Laugeverbrauch in den AT 244-Anlagen siehe Bild 19). In der Alkylat-Butan-Trennkolonne werden dann die Kohlenwasserstoffe bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 0,4 und bei 8 Atm. in Roh-Alkylat und in Butane getrennt. Das Roh-Alkylat wird in der Alkylatredestillation in 98 % fertiges AT244 und in 2 % Alkylatrückstand zerlegt. Das Kopfprodukt der Alkylat-Butan-Trennkolonne wird in der n-Butan-i-Butan-Trennkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 5 und bei

12 Atm. in ein ca 97 %iges n-Butan (n-Butan-Kreislauf) und in ca 90 %iges Isobutan zerlegt. In der Isobutan-Propan-Kolonnen wird letzteres endlich von miteingeschlepptem Propan befreit (Rücklaufverhältnis 1 : 28, Druck 18 Atm.). Der Sumpf ist der Isobutankreislauf. Zur Vermeidung von Korrosionen, vor allem in der Alkylat-Butan-Trennkolonne, durch Schwefeldioxyd, welches durch thermische Zersetzung von im Alkylat gelösten Schwefelsäureestern frei wird, ist es zweckmäßig, geringe Mengen Natronlauge mit in die Alkylat-Butan-Trennkolonne einzuführen. Meist genügt die Menge Natronlauge, die im Butanalkylat-Gemisch hinter der Laugewäsche gelöst ist.

Hinsichtlich der Höhe der Isobutankonzentration in der Alkylierung sowie der Größe der beschriebenen Destillationsanlagen, vor allem der in Anlage und Betrieb besonders kostspieligen n-Butan-i-Butan-Trennkolonne wäre es von großem Vorteil, das in der Dehydrierung nicht umgesetzte n-Butan vor der Vereinigung des n-Butan-Butylen-Gemisches mit dem Isobutankreislauf, also vor der Alkylierung, vom Butylen zu trennen oder zumindest das Butylen weitgehend anzureichern. Da diese Aufgabe infolge der geringen Siedepunktdifferenz von ca 1° - 2° durch einfache Destillation nicht gelöst werden kann, so kommt nur eine azeotrope Destillation oder eine Metallsalzwäsche in Betracht. Die letztere Art der Butylen-Butan-Trennung erschien uns bezüglich der Verwendung konzentrierter AgNO_3 -Lösung als Butylenabsorbens besonders vorteilhaft, wie eingehende Versuchsarbeiten auf diesem Gebiete zeigten. Da zur Zeit der Planung der AT 244-Anlagen keine technischen Erfahrungen zum Betrieb einer solchen Wäsche vorlagen, die besonders hinsichtlich der möglicherweise eintretenden Silberverluste sowie des zu verwendeten Aggregatmaterials unbedingt gefordert werden müssen, wurde von der Errichtung ^{einer} sog. Silberwäsche im Rahmen des AT 244-Verfahrens vorerst abgesehen.

Bei 99 % Ausbeute in der Alkylierstufe (im Fließschema ist mit 1 % Isobutanverlust gerechnet) beträgt die Ausbeute an Roh-Alkylat, bezogen auf die insgesamt eingesetzte Butanmenge, ca 92 % und die Ausbeute an Fertig-AT 244 ca 90 %.

Im Folgenden sollen einige Auswirkungen von Bedingungsänderungen an Hand graphischer Darstellungen aufgezeigt werden. Den Rechnungen zugrunde liegen die Frischbutanzusammensetzungen des Fließ- und Mengenschemas.

Bild 15

Abh. der Destillatmenge der Alkylat-Butan-Trennkol. von der Alkylatkonz. in der Alkylierung.

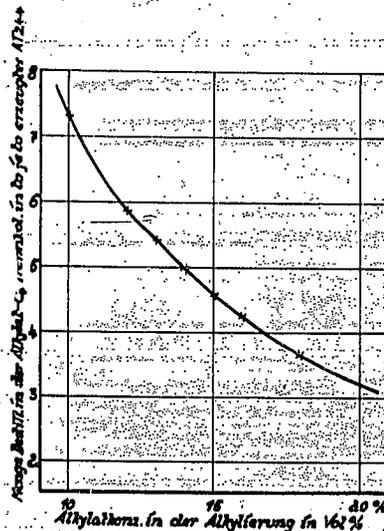
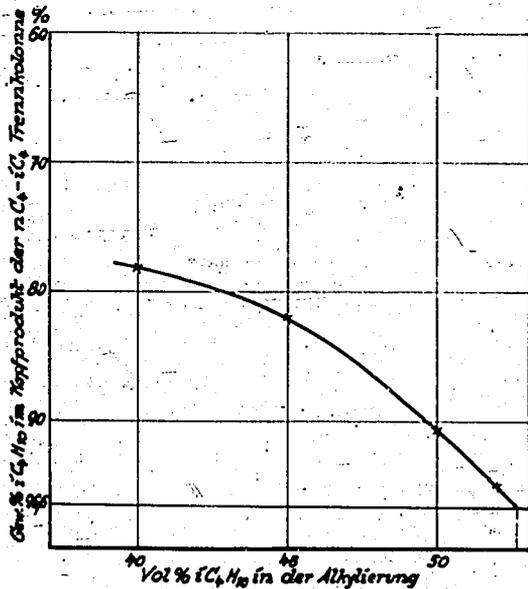


Bild 15 zeigt die bei Erniedrigung der Alkylatkonzentration im Reaktionsraum stark anwachsende Destillatmenge in der Alkylat-Butan-Trennkolonne. So steigt z.B. die Destillatmenge von ca 4,5 to auf ca 7,3 to Butan/to hergestelltes AT 244 bei Erniedrigung der Alkylatkonzentration von 15 Vol% auf 10 Vol%. Man beachte auch die mit fallender Alkylatkonzentration immer größer werdende Zunahme der Destillatmenge.

Bild 16

Zusammensetzung des Destillates der nC_4-iC_4 Trennkol. in Abh. von der iC_4 -Konz.

Alkylatkonz. in der Alkylierung: 75162%
 Umsatz in der Dehyd.: 25162%
 Ausbeute in der Dehyd.: 85162%

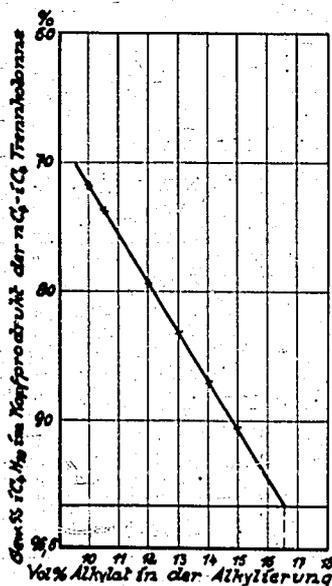


56355

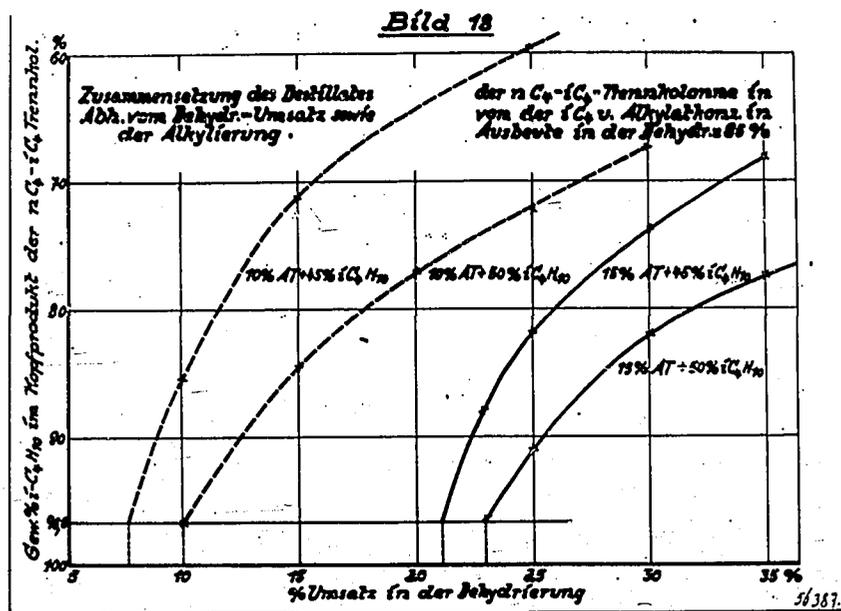
Bild 17

Zusammensetzung des Destillates der nC_4-iC_4 Trennkol. in Abh. von der Alkylatkonz.

Isobutankonz. in der Alkylierung: 80162%
 Umsatz in der Dehyd.: 25162%
 Ausbeute in der Dehyd.: 85162%



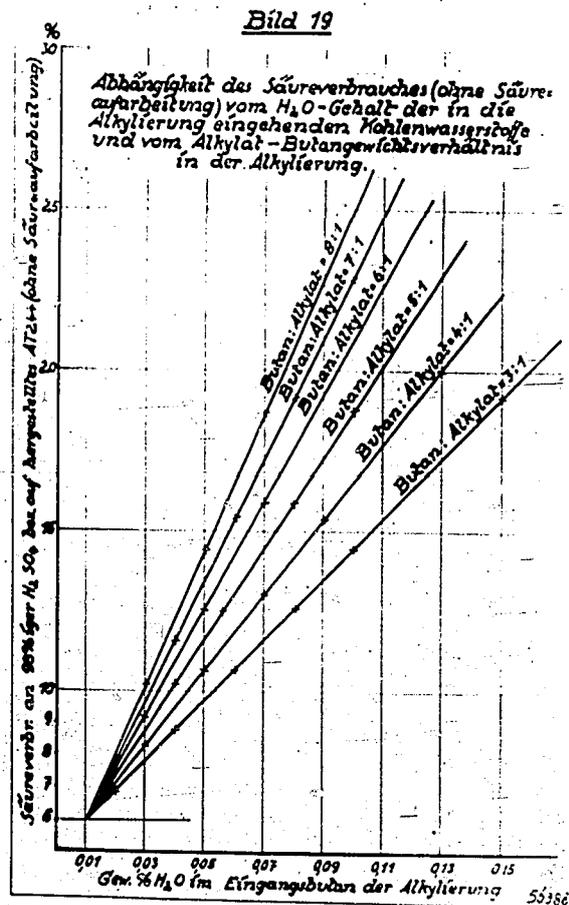
56356



In den Bildern 16 - 18 ist die jeweils starke Zunahme der Isobutanreinheit des Kopfproduktes der n -Butan- i -Butan-Trennkolonne zu sehen, und zwar 1. im Bild 16 bei zunehmender Isobutankonzentration im Reaktionsraum, 2. im Bild 17 bei zunehmender Alkylatkonzentration im Reaktionsraum und 3. in Bild 18 bei fallendem Umsatz in der Dehydrierstufe. In Bild 18 sind die Verhältnisse der Abhängigkeit der Isobutanreinheit vom Dehydrierumsatz für verschiedene Alkylat- und Isobutankonzentrationen mit berücksichtigt. Je geringer die Alkylat- oder Isobutankonzentration, umso geringer kann bei gleicher Isobutanreinheit der Dehydrierumsatz sein. Während Bild 17 zeigt, daß die Abhängigkeit der Isobutanreinheit von der Alkylatkonzentration im Reaktionsraum in jedem Konzentrationsbereich konstant ist, also linear verläuft, ist die Abhängigkeit der Isobutanreinheit von der Isobutankonzentration und vom Dehydrierumsatz (Bild 16 und 18) nicht konstant. Die entsprechenden Kurven sind Parabeln, d.h. es gibt Bereiche, in denen sich Änderungen, sowohl der Isobutankonzentration als auch des Dehydrierumsatzes, besonders stark auf die zwangsläufig bedingte Isobutanreinheit des Kopfproduktes der n -Butan- i -Butan-Trennkolonne auswirken. Dieser Umstand ist für das Betreiben der AT 244-Anlagen besonders wichtig. Man denke z.B. an die bei gegebener Bodenzahl notwendige starke Änderung des Rücklaufverhältnisses bei Verschiebungen der Destillatzusammensetzung.

Die Schnittpunkte der Kurven in den Bildern 16 - 18 mit der Ordinate von 96,6 % Isobutanreinheit stellen auf der Abzisse - bei den

jeweiligen Kurvenbedingungen - in Bild 16 und 17 die theoretisch erreichbaren Konzentrationen und in Bild 18 die theoretisch einzuhaltenden Dehydrierumsätze dar.



Mit steigendem Wassergehalt, der in die Alkylierung eingehenden Kohlenwasserstoffe und größer werdendem Butan-Alkylat-Gewichtsverhältnis in der Alkylierung nimmt der Säureverbrauch (ohne Säureaufarbeitung), wie Bild 19 zeigt, stark zu. Folgende Voraussetzungen müssen bei der Berechnung der aufgezeigten Werte angenommen werden:

1. Eine 98 %ige Frischsäure
2. Eine 94 %ige Säure mit der Zusammensetzung 94 % H₂SO₄ und 6 % H₂O ist für die Alkylierung unbrauchbar. Die frische 98 %ige Säure vermag also nur 0,1 Gew.% H₂O aufzunehmen. Diese Werte sind aus Versuchen mit niedriger und höher als 98 %iger Frischsäure als sehr wahrscheinlich anzunehmen. (Vergleiche hierzu die beschriebenen Versuche mit 96 %iger Säure).
3. Die Kohlenwasserstoffe verlassen die Alkylierung mit 0,1 % H₂O. Dieser Wert ist infolge des SO₂-Gehaltes der Butane nicht exakt bestimmbar, ist aber sehr wahrscheinlich aus Vergleichen des H₂O-Partialdruckes von 94 %iger H₂SO₄ bei 0° mit an-

deren Trocknungsmitteln und deren Butan Trocknungseffekten.

4. Legt man 1. - 3. fest, so ergibt sich unter Berücksichtigung der bei unseren Versuchen eingeführten Butanmenge, sowie des Wassergehaltes, ein Säureverbrauch von 6 %, wenn weder Wasseraufnahme noch -abgabe stattfindet. Dieser Wert ist durch Verwendung von auf 0,01 % vorgetrocknetem Butan-Butylen-Gemisch sichergestellt.

Wie aus Bild 19 zu ersehen, darf der Wassergehalt z.B. bei der Fahrweise von Bild 14 (Alkylat-Butan-Verhältnis 1 : 4,57) nicht über 0,035 Gew.% liegen, wenn man einen Säureverbrauch von 10 % einhalten will. Ein Großteil des durch die Laugewäsche, sowie des durch einen im Nebenschluß hinter der **Dehydrierung** liegenden Gasometer eingebrachten Wassers entweicht in der Stabilisierung, sowie in der Isobutan-Propan-Kolonnen beim Abdestillieren von Propan. (Versuche, in denen Propan von Butanen durch Destillieren getrennt wurde, zeigten nämlich, daß mit dem Propan ein Teil des im Propan-Butan-Gemisch gelösten Wassers mit übergeht. Wahrscheinlich bildet sich ein Propan-Wasserazeotrop. Auf diese Weise konnten feuchte Butane mit ca 0,4 Gew.% Wasser bis auf einen Wassergehalt von 0,015 - 0,02 Gew.% getrocknet werden.) Ein anderer Teil des nur durch die Laugewäsche bedingten Wassers bleibt im Rohalkylat. Bisherige Versuche, unter Berücksichtigung obiger Verfahrensstufen, ergaben einen Wassergehalt des in die Alkylierung eingehenden Butan-Butylen-Gemisches von 0,02 - 0,03 %.

Bild 20

Laugerverbrauch bei der Alkylierung.

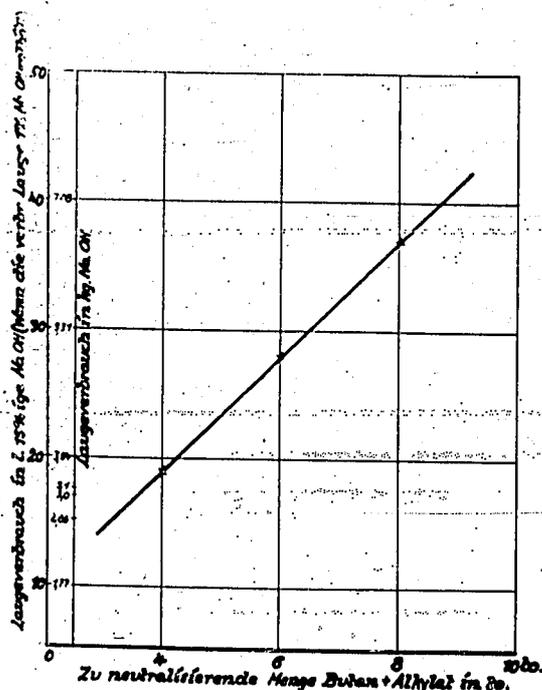


Bild 20 zeigt die Abhängigkeit des Laugeverbrauches von der zu neutralisierenden Menge Butan + Alkylat. Zur Neutralisation von 1 to Butan + Alkylat benötigt man 780 g NaOH. Berücksichtigt man, daß die Laugewäsche im diskontinuierlichen Betrieb mit frischer 15 %iger NaOH angesetzt, und bis auf eine Lauge von 1 % freier NaOH betrieben wird, so erhält man die in Bild 19 aufgezeigten Werte.

2. Die Mitverarbeitung von Propylen, insbesondere im technischen Betrieb

Frühere Versuche der Alkylierung von Isobutan mit Propylen ergaben stark komplex siedende Produkte mit den relativ niedrigen Oktanzahlen von 88 - 90. Der hohe Schwefelsäureverbrauch bei der Alkylierung mit Propylen, sowie die geringe Aussicht, bezüglich einer großtechnischen Produktion infolge der begrenzt zur Verfügung stehenden Propylenmenge veranlaßten uns, die Alkylierung mit Propylen zu Gunsten der Butylenalkylierung nicht weiter zu bearbeiten. Eingehende Versuche der Alkylierung von Isopentan mit Propylen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure sind von Herrn Dr. Pohl I (Leuna) (21) durchgeführt und beschrieben worden. Seine Ergebnisse, mit den unsrigen weitgehend übereinstimmend, führten zum gleichen Schluß; daß die Schwefelsäurealkylierung von Isobutan oder Isopentan mit Propylen gegenüber derjenigen mit Butylen wesentlich unvorteilhafter durchzuführen ist.

Bestimmte Fälle der Praxis veranlaßten uns, erneut die Alkylierung von Isobutan mit propylenhaltigem Butylen zu untersuchen. Es wurden halbtechnische Versuche der Alkylierung von Isobutan mit Butylen-Propylen-Gemischen verschiedener Propylengehalte durchgeführt. Sie zeigten, daß Propylengehalte von 5 - 10 %, bezogen auf die Gesamtolefinmenge, zulässig sind, ohne die Alkylateigenschaften merklich zu verschlechtern. Die Unterschiede in Oktanzahl und Überladbarkeit solcher Alkylate im Vergleiche zu reinen Butylen-Alkylaten, liegen innerhalb der Bestimmungsfehlergrenzen. Ähnlich verhalten sich die Veränderungen vom Dampfdruck und Siedeanalysen, sowie anderer analytischer Kennzeichen. Der Schwefelsäureverbrauch dagegen steigt deutlich um 10 % an, also von 10 % auf ca 11 %, bezogen auf die hergestellte Alkylatmenge.

Die Möglichkeit der Mitverarbeitung von Propylen gab Anlaß, auch die bei der Dehydrierung entstehenden 1 - 2 Gew. % Propylen, bezogen auf die Gesamtbutylenmenge in der Alkylierung, mit zu verarbeiten. Diese Maßnahme ist neben der Mehrgewinnung von Alkylat besonders vorteilhaft durch den damit erzielten Fortfall der Destillation in der Stabilisierung, deren Aufgabe dann im wesentlichen durch die Isobutan-Propan-Kolonne der Alkylierung übernommen wird.

Ohne auf den quantitativen Verlauf näher einzugehen, soll die neue Fahrweise mit den notwendigen apparativen Änderungen besprochen werden. Die im Flüssiganteil bei der Kompression und Kühlung des Ofenausgangsgases der Dehydrierung gelösten C₀ - C₃-Anteile werden ohne in der Stabilisierung getrennt zu werden, mit in die

Alkylierung gefahren. Propylen und Äthylen werden von der Schwefelsäure absorbiert. Während Propylen sich mit Isobutan umsetzt, bleibt Äthylen in der Schwefelsäure gelöst und wird mit dieser abgeführt. Da diese Kohlenwasserstoffe in den Ruhrbehältern siedend, wird der Kühlbutankreislauf, wie die Rechnung ergibt, allen mit eingeführten Wasserstoff und große Teile C₁ bis C₃-Kohlenwasserstoffe enthalten. Man unternimmt nun nach der Kompression des Kühlbutans eine fraktionierte Kühlung einmal bei 40° und dann mit dem noch gasförmigen Anteil eine solche bei ca 5° vor. Die jetzt nicht kondensierten Anteile enthalten neben allem mit in die Alkylierung eingeführten Wasserstoff noch Teile von C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen. Zwecks Trennung und Wiedergewinnung der C₄-Bestandteile werden die nicht kondensierten Anteile über eine kleine Laugewäsche zur SO₂-Entfernung ins Ofenausgangsgas der Dehydrierung zurückgeführt. Sie gehen also wieder durch Kompression, Kühlung und Ölwäsche der Dehydrierstufe. Noch vorhandene C₁- bis C₃-Kohlenwasserstoffe in den die Alkylierung verlassenden flüssigen Kohlenwasserstoffen entweichen 1.) in den bei 40° arbeitenden Kondensatoren der Alkylat-Butan-Trennkolonne und der n-Butan-Isobutan-Trennkolonne als nicht kondensierbare Anteile und 2.) zum weitaus größten Teil in der Propan-Isobutan-Trennkolonne, die jetzt zweckmäßig - um mit gewöhnlich temperiertem Kühlwasser in den Kondensatoren arbeiten zu können - bei 25 at betrieben wird. Die nicht kondensierbaren Anteile der 3 Kolonnen gehen in die Ölwäsche der Dehydrierstufe zurück. Der kondensierbare Anteil des Destillates der Isobutan-Propan-Trennkolonne ist frei von Butanen und stellt das Ventil für die in die Alkylierung frisch eingeschleppten und nicht reagierten C₁- bis C₃-Kohlenwasserstoffe dar.

Der Material- und Energieverbrauch entstanden durch fraktionierte Kondensation des Kühlbutankreislaufes und zusätzliche, aber kleine Laugewäsche, sowie durch die Mehrbelastung der Isobutan-Propan-Trennkolonnen und der Ölwäsche sind sehr viel geringer gegenüber den Ersparnissen durch Fortfall der Stabilisierkolonne und dem Gewinn an zusätzlichem Alkylat aus Propylen. Allerdings wird man ein mehr an Alkyliersäureverbrauch in Kauf nehmen müssen, der 1.) bedingt ist durch den Wegfall des Trocknungseffektes in den Stabilisierkolonnen und 2.) vor allem durch Absorption des in die Alkylierung eingeführten Äthylens. Unter Zugrundelegung dieser Äthylen- und Wassermengen errechnet sich eine Erhöhung des Schwefelsäureverbrauches von 10 bis 15 %, bezogen auf den Gesamtschwefelsäureverbrauch. Die bei der alten Fahrweise eingesetzten 10 % Säureverbrauch dürften trotzdem eingehalten werden.

3. Größtmögliche Menge Alkylat aus gegebener Butanmischung

Will man aus einer gegebenen Butanmenge die größtmögliche Menge an Alkylat gewinnen, wie es von den AT 244-Anlagen gefordert wird, so benötigt man ein Isobutan-n-Butanverhältnis von ca 1,15 : 1 (siehe Bild 14). In den meisten Fällen wird aber je nach den Fahrbedingungen der Hydrierungen in wechselnden Mengen mehr n-Butan als Isobutan geliefert werden. Man ist dann gezwungen, n-Butan in Isobutan zu isomerisieren. Eine Isomerisierung (die dritte Verfahrensstufe der AT 244-Anlage)^{x)} wird in den Weg des n-Butan-

x) Die technische Isomerisierung (über AlCl₃) wurde ebenfalls im Rahmen der AT-Arbeiten bei uns ausgearbeitet. Hierüber wird gesondert berichtet werden.

kreislaufes geschaltet und hat die Aufgabe, bei überschüssigen und wechselnden n-Butanmengen das richtige Isobutan-n-Butanverhältnis einzustellen. Dem praktisch seltener vorkommenden Fall eines Isobutanüberschusses begegnet man mit Dehydrierung einer entsprechenden Menge Isobutan. Die dann notwendige Mitverarbeitung von Isobutylen in der Alkylierung ist bis zu einem Isobutylengehalt von 25 %, bezogen auf die Gesamtolefine, ohne weiteres zulässig, zumal sich dann bei gleichen Destillationsleistungen wesentlich höhere Isobutankonzentrationen in der Alkylierung einstellen.

H. Zusammenfassung

Ein neuer Weg der Erzeugung von isopraffinischen Kohlenwasserstoffen bot sich nach Auffindung der sog. Alkylierung. Die Entwicklungsgeschichte der Alkylierung wird an Hand einer Patent- und Literaturübersicht betrachtet. Es wird gezeigt, daß die Alkylierung auch für deutsche Verhältnisse große Vorteile bietet, die uns im Oktober 1938 veranlaßten, eigene Arbeiten auf dem Gebiete der besonders zweckmäßig erscheinenden Alkylierung mit Schwefelsäure durchzuführen.

Die vor allem in halbtechnischen Anlagen gefundenen Reaktionsbedingungen werden besprochen und ihr Einfluß auf Alkylatbeschaffenheit und Säureverbrauch durch graphische Darstellung gezeigt. Der niedrige und breite Rührbehälter wird als geeignetster Reaktionsraum gefunden. Ein Großversuch für die Herstellung von 7 - 8 to Alkylat täglich zeigt, daß eine Übertragung ins Großtechnische ohne weiteres möglich ist.

Bilanzversuche ergaben eine Gesamtausbeute von 98 %, bezogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe. Die Ausbeute auf Butylen bezogen, wurde mit 210 bis 220 % bestimmt.

Anschließend wird über den Schwefelsäureverbrauch sowie über die Aufarbeitung der verbrauchten Alkyliersäure berichtet. Für die Herstellung von einer Tonne Alkylat werden unter Miteinrechnung der Säureaufarbeitung 11,8 - 15,7 kg 100 %ige H_2SO_4 verbraucht bei Einsatz von 98 %iger Frischsäure.

Weiterhin werden die analytischen und motorischen Kennzeichen einiger Alkylate ausführlich behandelt. Die besonders wichtige Frage der Überladerbarkeit wird durch das wörtlich angeführte endgültige Urteil der DVL Berlin-Adlershof beantwortet.

Die technische Durchführung der Alkylierung in den AT 244-Anlagen wird an einem Fließ- und Mengenschema erläutert. Einige für das Betreiben der AT 244-Anlage besonders wichtige Auswirkungen von Bedingungsänderungen werden durch graphische Darstellung aufgezeigt.

Nach kurzer Beschreibung der Alkylierung von Propylen-Butylen-Gemischen werden die Vorteile sowie die notwendigen apparativen Änderungen der AT 244-Anlagen aufgezählt, die durch direkte Mitverarbeitung des bei der Dehydrierung gebildeten Propylens entstehen.

Zur Herstellung der größtmöglichen Menge Alkylat aus einer gegebenen n-Butan- und Isobutanmenge mit überschüssigem n-Butan-

Anteil benötigt man eine Isomerisierung.

Die Ergebnisse unserer Arbeiten auf dem Gebiete der Schwefelsäure-alkylierung ermöglichten Produktionsanlagen in Leuna und an verschiedenen anderen Stellen zu planen und zu bauen, die zum Teil bereits in wenigen Monaten in Betrieb kommen.

Mit der Entwicklung der Alkylier-Apparatur in technischer Hinsicht war Herr D.I. Weidmann beauftragt.

Literaturverzeichnis

- 1.) Ruthruff, U.S.-Patent 2 082 518, Standard Oil Company (Indiana)
- 2.) Parks u. Todd, Ind.Engng.Chem., 28, 419 (1936)
- 3.) Ipatieff und v.Grosse, J.A.C.S., 57, 1616 (1935)
- 4.) Universal Oil Prod. Franz.Pat. 823 594
- 5.) Ipatieff u. v.Grosse, Pines und Komarewsky, J.A.C.S. 58, 913 (1936)
- 6.) Ipatieff und Pines, U.S.Patent 2 112 846 Universal Oil Prod.
- 7.) Universal Oil Prod. Franz.Pat. 823 592
- 8.) Universal Oil Prod., Franz.Pat. 823 593
- 9.) Ipatieff, Catalytic Reactions at High Temperature and Pressure, MacMillan (1936)
- 10.) Anglo-Iranian Oil Co. Ltd., Dunstan u. Birch, British P.479 345
- 11.) Birch, Dunstan, Fidler, Pim und Tait, J.Inst.Pet.Tech., 24, 303 (1938)
- 12.) Birch, Dunstan, Fidler, Pim und Tait, Oil u. Gas Journal 37, No.6, 49 (1938)
- 13.) Birch, Dunstan, Fidler, Pim und Tait, Ind.Eng.Chem. Juli S.884 (1939)
- 14.) Birch, Dunstan, Fidler, Pim und Tait, Ind.Eng.Chem. Sept.(1939)
- 15.) Bataafsche Petroleum Maatschappij, Engl.Pat. 479 827
- 16.) Philipps Petroleum Co., A.P. 2 209 450, 19.10.36/30.7.40
- 17.) Oberfell u. Frey, Refiner Natur.Gasoline Manufacturer 18, 486 - 493, 503, 1939
- 18.) Philipps Petroleum Co., A.P. 2 233 363, 27.6.36/25.2.41
- 19.) Dr.Blümel und Dr.Timm (Oppau), Laborbericht Nr.1697
- 20.) Dr.Seeber (Berlin-Adlershof), Bericht BS 10/376 Überladbarkeit eines AT 244-Produktes im Vergleich mit ET-110 bzw. T 52 rein und in Mischungen mit DHD-Benzin
- 21.) Dr.Pohl I (Leuna) Laborbericht Nr.710

Verteiler siehe Rückseite

Alger

Pohl

Verteiler:

Herren Dir. Dr. Schneider
Dir. Dr. Bütetisch
Dir. Dr. v. Staden
Dir. Dr. Schunck
Dir. Dr. Giesen
Dr. Ringer, Berlin
Ol. Keinke
Dr. Sackmann
Dr. Hanisch
Dr. Fischer
Dr. Strätz
DI. Weidmann
Hauptlabor. 4 x
A.W.P. 2 x