

Herrn Dr. Dr. Schüller-Cönnadi

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

20. Mai 1940.

Dr. Jk/Dr.

2168 - 30/4.03

V o r t r a g

auf der 1. Tagung der Arbeitsgemeinschaft
" Chemie der aliphatischen und cyclcaliphatischen
Kohlenwasserstoffe " im Reichsamt für Wirtschafts=
ausbau in Berlin W9, Saarlandstraße 128

am 24. Mai 1940

über das Thema

" Synthese und Umwandlung einfacher Kohlenwasserstoffe "
von Dr. Jannek.

Synthese und Umwandlung einfacher Kohlenwasserstoffe.

Wenn ich zu dem Thema " Synthese und Umwandlung einfacher Kohlenwasserstoffe " sprechen soll, so möchte ich einleitend bemerken, daß selbstverständlich nicht alle denkbaren Umwandlungen und Synthesen einfacher Kohlenwasserstoffe nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten hier behandelt werden sollen, vielmehr werde ich meine Ausführungen auf diejenigen wichtigsten Umwandlungen und Synthesen einfacher Kohlenwasserstoffe bis zu den Octanen beschränken, die die Gewinnung möglichst klopfester Benzine, insbesondere Fliegerbenzine, zum Ziele haben.

Im ersten Bilde sind die wesentlichen hierfür in Frage kommenden Reaktionen angeführt und durch schematische Formelbeispiele erläutert. An Umwandlungen einfacher Kohlenwasserstoffe kommen in Frage:

- 1) Das Spalten von vorzugsweise geradkettigen Kohlenwasserstoffen in mindestens ein ungesättigtes und ein gesättigtes Spaltstück, z.B. n-Heptan zu Propan und Buten.
- 2) Die Dehydrierung geradkettiger und verzweigter Paraffine zu Olefinen, z.B. von Butan zu Buten.
- 3) Die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z.B. von Penten zu Pentan.
- 4) Die Isomerisierung von geradkettigen Kohlenwasserstoffen zu solchen mit verzweigter Kette, z.B. von Butan zu Isobutan, aber auch von wenig verzweigten zu stärker verzweigten Kohlenwasserstoffen; ferner von höheren Cycloparaffinen zu niederen mit Seitenketten, z.B. von Cyclohexan zu Methylcyclopentan.
- 5) Die Cyclisierung oder Ringschlußbildung bei paraffinischen oder auch olefinischen, vornehmlich geradkettigen Kohlenwasserstoffen, z.B. von n-Hexan zu Cyclohexan.
- 6) Die Aromatisierung, die streng genommen nur die vollständige Dehydrierung von Cyclohexan und dessen Homologen zu Benzol und Benzolderivaten umfaßt (soweit man von Mehr Ringsystemen absieht). In der Praxis wird aber häufig kein Unterschied

zwischen Cyclisierung und Aromatisierung gemacht, da man unmittelbar Aliphaten in Aromaten überführen kann.

Synthesen einfacher Kohlenwasserstoffe können ausgeführt werden

durch Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu solchen höheren Molekulargewichts, z.B. von zwei Molekülen Isobuten zu Isoocten. Bei ungleichen Komponenten, z.B. Isobuten und Propen, spricht man von Mischpolymerisation.

2) durch Alkylierung von Olefinen mit Paraffinen, z.B. von n-Buten mit Isobutan zu Isoocten.

Eine eingehende Darstellung der mannigfachen Verfahren, nach denen die genannten Reaktionen ausgeführt werden können, ist hier natürlich nicht möglich. In Bild 2 soll für die einzelnen Reaktionen nur ein allgemeines Schema der Versuchsbedingungen gezeigt werden, worin die Ausgangsstoffe, die gebräuchlichsten typischen Katalysatoren und die in Frage kommenden Temperatur - und Druckbereiche angeführt sind. Auf eine Angabe der nicht minder wichtigen optimalen Berührungszeiten der Reaktionsteilnehmer am Kontakt, die in Abhängigkeit von den übrigen Reaktionsbedingungen starken Schwankungen unterliegen, wurde hier verzichtet.

Die älteste und bekannteste Art der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen ist das Spalten oder Kracken, das natürlich auch ohne Katalysatoren durch bloßes Erhitzen erfolgen kann. Katalysatoren werden hier vorzugeweise angewandt zur Beschleunigung der Reaktion, aber auch zur Reaktionslenkung, vornehmlich im Sinne der Vermeidung einer zu starken Aufspaltung in zu kleine Spaltstücke, wozu auch die Anwendung erhöhter Drücke beitragen kann; aber auch zur Erniedrigung der Spalttemperatur. Als Katalysatoren werden z.B. Metallchloride und -oxyde angewandt, aber auch Aktivkohle, Silikate und viele andere Stoffe zeigen gute Spaltwirkung. Eine besondere Stellung nimmt das $AlCl_3$, vorteilhaft in Verbindung mit Chlorwasserstoff, ein, das in statu nascendi, also bei Anwendung von aktiviertem Aluminium und Chlorwasserstoff, eine besonders inten=

sive Spaltwirkung schon bei sehr tiefen Temperaturen (z.B. 150°) zeigt. Eine besondere Eigenheit des AlCl_3 -Katalysators besteht darin, daß er vornehmlich gesättigte Spaltstücke liefert, da die ungesättigten Spaltprodukte mit dem AlCl_3 unter Bildung einer dunklen Flüssigkeit reagieren, die auch ihrerseits für sich noch gute Spaltwirkung zeigt. Bei metallischem $\text{Al} + \text{HCl}$ kommt noch die hydrierende Wirkung der dabei entstehenden naszierenden H_2 hinzu. Desweiteren macht sich bei AlCl_3 auch die isomerisierende Wirkung geltend.

Die Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe erfolgt drucklos bei Temperaturen über 500° in Gegenwart von vorzugsweise oxydischen Katalysatoren, wie Al_2O_3 oder Cr_2O_3 , aber auch vielen anderen Oxyden, wobei Al_2O_3 meist als Träger dient.

Die Olefinhydrierung durch H_2 gelingt mit auf Trägern niedergeschlagenem und reduziertem Nickel schon bei relativ niederen Temperaturen. Die Anwendung von Metalloxyden oder -sulfiden, insbesondere des Molybdäns und Wolframs, erfordert höhere Temperaturen und Drucke.

Zur Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe dient vornehmlich AlCl_3 , verstärkt durch eine kleine Menge HCl , die auch mit Spuren von Wasser erzeugt werden kann. AlBr_3 reagiert noch heftiger, zeigt jedoch unerwünschte Nebenreaktionen. Um Spaltreaktionen hierbei möglichst zu vermeiden, muß eine Temperatur unterhalb 100° eingehalten werden. Zur Aufrechterhaltung der flüssigen Phase werden bei niederen Kohlenwasserstoffen geringe Drucke angewandt. Auch andere Chloride, wie z.B. des Fe , Zn , W , Mo , Cr , Zr usw. werden als Isomerisierungskatalysatoren angewandt, ferner Metalloxyde, wie Al_2O_3 , Thoroxyd, Cr_2O_3 u.a.

Diese Katalysatoren erfordern meist beträchtlich höhere Temperaturen und Drucke und die Anwesenheit von H_2 .

Bei der Hydroaromatisierung mit Alkylhalogeniden wird in der Praxis meist kein Unterschied gemacht, da die cyclisierend wirkenden Katalysatoren, wie Cr_2O_3 , V_2O_5 , gewöhnlich mit dem Träger Al_2O_3 angewandt, auch Dehydrierung bewirken. Die eigentliche Aromati-

sierung, nämlich die Überführung von Cycloparaffinen in Aromaten, stellt ja nur eine vollständige Dehydrierung dar. Die anzuwendenden Temperaturen liegen vornehmlich zwischen 400 und 600°. Ein rein aromatisierend wirkender Katalysator zur quant. Überführung von Cycloparaffinen in Aromaten ist die sog. Platinkohle nach Zelinsky, die bei 310° arbeitet.

Nach Erörterung der Umwandlungsmöglichkeiten wenden wir uns nun der Synthese einfacher Kohlenwasserstoffe zu.

Die Polymerisation von niedrig molekularen Olefinen zu höher molekularen Olefinen kann unter Zuhilfenahme von Katalysatoren, wie H_3PO_4 , H_2SO_4 , $AlCl_3$ und BF_3 , bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von 20 - 200° ohne oder bei geringem Druck, oder auch rein thermisch erfolgen, wobei höhere Temperaturen über 500° und höhere Drucke angewandt werden, und wobei man statt von Olefinen auch von Paraffinen ausgehen kann, die bei den angewandten hohen Temperaturen zwischentufiglich gespalten und bezw. oder dehydriert werden.

In den letzten Jahren haben die Verfahren der Polymerisation niedrigmolekularer, namentlich gasförmiger Olefine, insbesondere aus Spaltgasen, zu den sog. "Polymerbenzinen", vornehmlich in Amerika, dem Lande der riesigen Krackanlagen, hohe Bedeutung erlangt, nicht nur weil hierdurch ein ansehnlicher Teil der früher nur die Benzinherzeugung verlorenen Krackgase zu flüssigen Kraftstoffen umgewandelt werden konnte, sondern auch weil die dabei gewonnenen Produkte dem allgemeinen Streben nach immer höherer Klopffestigkeit der Benzine entgegenkamen.

Die Polymerisation ist ein Mittel auf dem Gebiete der Synthese von Kraftstoffen aus niedrigmolekularen, namentlich gasförmigen

Kohlenwasserstoffen, stellt die erst in jüngster Zeit in Amerika technisch in Angriff genommene Reaktion der Alkylierung von Paraffinen, insbesondere Isoparaffinen, mit Olefinen dar, da sie nicht nur beträchtlich höhere Ausbeuten an Benzin aus Spaltgasen, die ja auch paraffinische Kohlenwasserstoffe enthalten, sondern auch unmittelbar gesättigte Produkte ergibt. Da uns in Deutschland mehr ^{paraffinische} Kohlenwasserstoff-Lose zur Verfügung stehen, bietet die Alkylierungssynthese für uns erhöhten Anreiz, weil hierbei gegenüber der Polymerisation von n-Alkanen die Paraffine dabei zu sparen werden braucht.

Bei der katalytischen Alkylierung werden Isoparaffine mit Olefinen in Gegenwart von konz. H_2SO_4 , BF_3 oder $AlCl_3$ bei niederen Temperaturen von 20° bis 130° oder 10° zur Reaktion gebracht, wobei man im allgemeinen nur die zur Erhaltung der flüssigen Phase notwendigen Drucke anzuwenden braucht. Bei dem hauptsächlichsten Alkylierungskatalysator, der H_2SO_4 , sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit kleiner werdender Atomzahl des Olefins, also vom Buten bis zum Äthylen, stark ab, während dies bei der thermischen Alkylierung, bei der Temperaturen um 500° und hohe Drucke zur Anwendung kommen, umgekehrt ist. Die thermische Alkylierung gelingt auch mit n-Paraffinen.

Die wichtigsten Reaktionen der Alkylierung und ihre Ausbildungsformen werden noch in den folgenden Vortrag in ausführliche Würdigung erfahren.

Die katalytische Alkylierung hat ergeben sich bei der verschiedenen hier zwischen den einzelnen Umwandlungs- und Synthesereaktionen Zusammenhänge, die hier noch einmal kurz gestreift werden sollen.

Bei der Spaltung von n-Olefinen gewinnen die zur Polymerisation und Alkylierung verwendung findend. Bei der Spaltung mit $AlCl_3$, das je nach Konzentration der ^{alkylisch} Isomerisierungskatalysator ist, werden also isomere Paraffine, insbesondere Isobutan, gewonnen, die für die katalytische Alkylierung wichtig und - nach Dehydrierung für die Polymerisation vorteilhaft sind. Für die Aufspaltung

eines weniger wertvollen Kohlenwasserstoffs, möglichst unter gleichzeitiger Isomerisierung der Spaltstücke, und die Wiederausammenfügung der Spaltstücke zu einem wertvolleren verzweigten Kohlenwasserstoff in einem Arbeitsgang hat man den Ausdruck " Desalkylierung " geprägt.

Die Bedeutung der Isomerisierung für Alkylierung und Polymerisation liegt auf der Hand.

Die Dehydrierung dient ebenfalls als Vorstufe und Hilfsmittel bei Polymerisation und Alkylierung zur Gewinnung der hierzu notwendigen Olefine.

Die Hydrierung hat in diesem Zusammenhang vorzugsweise Bedeutung für die Absättigung der olefinischen Polymerisate.

Cyclisierung und Aromatisierung stehen in Zusammenhang mit der Dehydrierung, was schon aus der Gleichheit bzw. Ähnlichkeit der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen ersichtlich ist.

Auch Polymerisation und Alkylierung sind natürlich nicht zwei grundverschiedene Begriffe, was schon die teilweise Gleichartigkeit der Katalysatoren vermuten läßt. Die Alkylierungsreaktion erfordert daher einen großen Überschuss der Paraffinkomponente gegenüber dem Olefin, um Polymerisationsreaktionen möglichst auszuschalten.

Am Ende möchte ich noch durch 2 Kurvenbilder die Bedeutung der geschilferten Umwandlungen und Synthesen einfacher Kohlenwasserstoffe für die Gewinnung möglichst klopfrester Motortreibstoffe aufzeigen.

Die Alkylierung ist in Motorbrennstoffen wird heutzutage ausgedrückt durch die sog. Oktanzahl, die ihrerseits ein Ausdruck für

die Kompressionsfestigkeit ist.

Aus Bild 3 ist ersichtlich, daß die Octanzahl der geradkettigen Paraffin-Kohlenwasserstoffe mit abnehmender C-Atomzahl im Molekül stark zunimmt. Während n-Octan eine Octanzahl von -32 zeigt, hat das bereits gasförmige Butan bereits eine O.Z. von 91, Propan 125. Treibgase werden sich also stets als hochklopffest erweisen. In diesem Sinne kann die Aufspaltung von wenig klopffesten n-Paraffinen zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen einen Vorteil bedeuten, da höhere Klopffestigkeit, also die Möglichkeit der Anwendung erhöhter Kompression im Motor, einen entsprechend höheren Wirkungsgrad verbürgt.

Als ein wichtiges Mittel zur Erhöhung der Klopffestigkeit von Kohlenwasserstoffen ist die Isomerisierung bekannt; doch darf man den Wert der Isomerisierung auch nicht überschätzen, etwa in dem Sinne, daß eine Isomerisierung schlechthin einen stark klopffenden n-Paraffin-Kohlenwasserstoff zu einem hochklopffesten machen kann. Die Zahlen bei den z.T. durch senkrechte Striche miteinander verbundenen Punkten in der Schar der Isomeren bedeutet den Grad der Verzweigung bzw. die Anzahl der in verzweigten Kette stehenden Methylgruppen. Bei gleichzählig verzweigten Isomeren ist die Klopffestigkeit um so höher, je näher die in Verzweigung stehenden Methylgruppen nach der Mitte der Molekülkette rücken. Mit der Isomerisierung z.B. von n-Octan zu einem Methyloheptan ist also noch kein klopffester Treibstoff gewonnen, erst die 3fach verzweigten Isooctane zeigen Octanzahlen von 100 und darüber. Der Verlauf der Isomeren-Kurven deutet an, daß bei n-Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit steigender C-Atomzahl eine nur teilweise Isomerisierung immer mehr an Wert verlieren muß. Andererseits ist es beachtenswert, daß bei maximal verzweigten Paraffin-Kohlenwasserstoffen die O.Z. mit steigender C-Atomzahl sogar anzusteigen scheint. Zu bemerken wäre noch, daß - was im Kurvenbild nicht zum Ausdruck kommen konnte - eine längere Seitenkette eine geringere O.Z.-erhöhung bewirkt als mehrere entsprechend kurze Seitenketten, daß also z.B. ein Aethylpentan weniger klopffest ist als ein Dimethylpentan.

Beziehungen zwischen Isomerisierungsgrad und - art ist auch bei den Polymerisations - und Alkylierungsreaktionen, die ja besonders auf die Gewinnung hochkloppfester Treibstoffe hinzielen, hinsichtlich Auswahl der Reaktionskomponenten und Reaktionslenkung Rücksicht zu nehmen.

Auch durch Dehydrierung vermag man - wie Bild 4 zeigt - die Octanzahl beträchtlich zu steigern, was übrigens nicht nur für geradkettige, sondern auch für verzweigte Kohlenwasserstoffe gilt. Im allgemeinen gilt allerdings die Anwesenheit größerer Mengen von Olefinen in Treibstoffen als unerwünscht. Die O.Z. ist bei Olefinen desto höher, je mehr die Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls rückt. Die Zahlen bei den Punkten in der Schar der Olefine zeigen die Stellung der Doppelbindung im Molekül an. Es ist zu beachten, daß die ungefähre Verbindungslinie der Olefine die der n-Paraffine schneidet, d.h. dass Propylen und erst recht Äthylen eine niedrigere O.Z. haben dürften als die entsprechenden Paraffine. In Übereinstimmung hiermit liegen auch die Selbstzündungspunkte, die bei reinen Kohlenwasserstoffen einen guten Anhaltspunkt für die Höhe der Octanzahl geben, bei Äthylen und Propylen tiefer als bei den entsprechenden Paraffinen Äthan und Propan, während bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen von C_4 ab das Umgekehrte der Fall ist.

Die Octanzahl der cyclischen Kohlenwasserstoffe scheint im oder etwas oberhalb des Bereichs der entsprechenden Olefine zu liegen und ebenfalls mit sinkender Atomzahl im Molekül zuzunehmen, woraus der Wert der Cyclisierung ohne weiteres ersichtlich ist. Auch der Vorteil der Isomerisierung eines höhermolekularen Cycloparaffins zu einem mit Seitenkette, z.B. von Cyclohexan zu Methylcyclopentan, leuchtet ein, und die Bedeutung der Aromatisierungsverfahren zur Erzeugung hochkloppfester Treibstoffe steht somit außer Zweifel.

Das Aromatisierungsverfahren ist allgemein bekannt. Die O.Z. von Benzol liegt mindestens 20 Punkte über der des Cyclohexans, was ja auch der allgemeinen Tendenz der O.Z.-Steigerung durch Dehydrierung entspricht. Die Octanzahlen von Cyclohexan und Cyclohexadien liegen zwischen denen des Cyclohexans

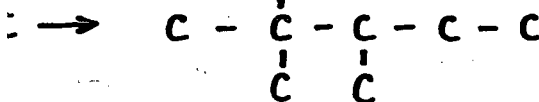
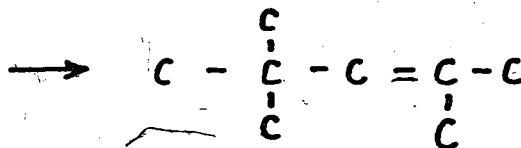
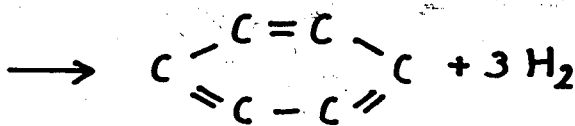
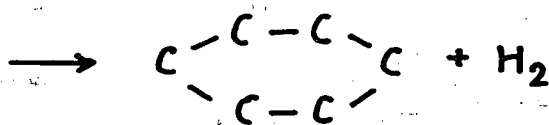
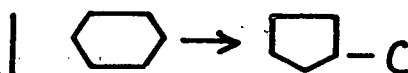
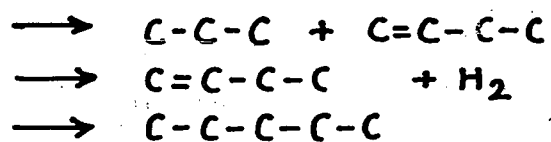
und Benzols.

Bemerkenswert ist auch die durch einen bestimmten Bleitetra-
äthyl-Zusatz bei den einzelnen Kohlenwasserstoff-Gruppen
erzielbare Octanzahlsteigerung, die sog. "Bleiempfindlichkeit",
die in der Reihenfolge Paraffine - Cycloparaffine - Olefine -
Aromaten stark abnimmt. So wird z.B. durch die Hydrierung der
olefinischen Polymerisationsbenzine die Octanzahl zwar ge-
senkt, aber gleichzeitig ihre Bleiempfindlichkeit gesteigert.
Die hohe Bleiempfindlichkeit der durch Polymerisation und Al-
kylierung oder auch direkte Isomerisierung erzielbaren paraffi-
nischen Produkte kann sonach die durch Cyclisierung bzw.
Aromatisierung unmittelbar erzielbaren höheren Octanwerte zum
guten Teil wettmachen.

Wenn ich Ihnen, meine Herren, mit meinen Ausführungen auch
nichts grundsätzlich Neues zu sagen hatte, so hoffe ich doch,
Ihnen durch die übersichtliche Darstellung der Umwandlungen
und Synthesen einfacher Kohlenwasserstoffe, ihrer Beziehungen
zueinander und der Bedeutung dieser Reaktionen für die Erzeu-
gung hochklopfester Treibstoffe einen Einblick in die Gedan-
kengänge gegeben zu haben, die ein moderner Treibstoff-Chemiker
im Auge behalten muß, für den im Zeitalter der Motorisierung
der Menschheit die Vervollkommnung der Treibmittel eine ebenso
unabdingbare Forderung darstellt wie für den Ingenieur die
weitere Vervollkommnung der Brennkraftmaschine.

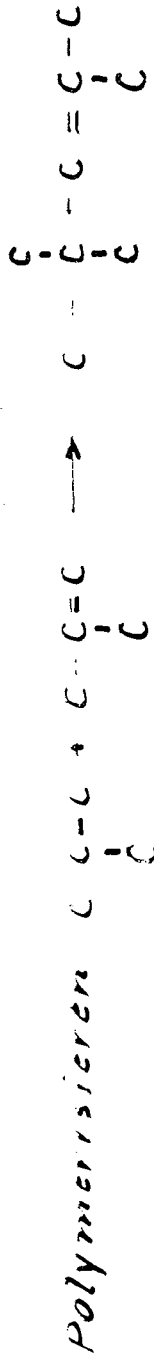
Lamm

er Kohlenwasserstoffe



Nr. 1

Synthese und Umwandlung einfacher Kohlenwasserstoffe

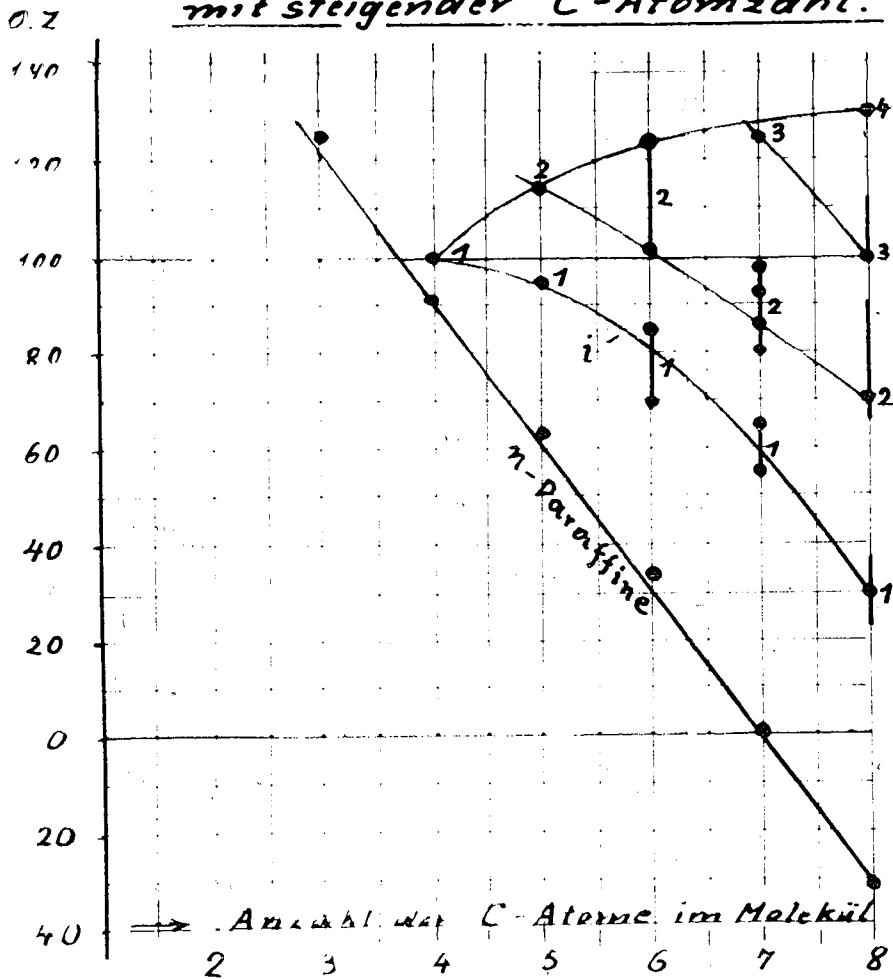


Versuchsbedingungen bei

Synthese und Umwandlung einfacher Kohlenwasserstoffe

Ausgangsstoffe	Spalten	Dehydrieren	Hydrieren	Iso-merisieren	Cyclisieren Aromatisieren	Polymerisieren		Alkylieren	
						katal.	therm.	katal.	therm.
	Par-affine	Par-affine	Ole-fine	n-Par-affine	n-Paraffine (Cycloparaffine)	Ole-fine	Ole-fine Paraffine	i-Par-affine + Ole-fine	n-oder i-Par-affine + Ole-fine
Katalysatoren	Metall-chloride, -oxyde, $AlCl_3$	Al_2O_3 Cr_2O_3	Ni Metall-oxyde, -sulfide	$AlCl_3$ Metall-oxyde	Cr_2O_3 Mo_2O_3 Ni- Al_2O_3 Pt-Kohle	H_3PO_4 H_2SO_4 $AlCl_3$ BF_3	—	H_2SO_4 BF_3 $AlCl_3$	—
Temperatur	4-600° (> 150°)	5-900°	20-200°	70-170°	300-700°	20-500°	5-600°	-20° bis +30°	510°
Druck (atm)	0-15	0	0-200	0-15	0	0-100	50-200°	0-15	200-350

Oktanzen von n-u.i-Paraffinen
mit steigender C-Atomzahl.



Oktanzenzahlen von n-Paraffinen und n-Olefinen mit steigender C-Atomzahl

