

Über die Weiterverarbeitung von Kogasin und Kogasinbestandteilen zu hochklopfesten Fliegetreibstoffen

Von Franz Fischer

Die natürlichen Erdöle, die auch heute noch zahlenmäßig das Hauptausgangsmaterial für die Herstellung der Kraftstoffe und Schmieröle bilden, zeigen je nach dem Vorkommen Unterschiede hinsichtlich der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe in bezug auf Typus und Molekülgröße. So überwiegen z. B. bei manchen natürlichen Erdölvorkommen die Kohlenwasserstoffe vom paraffinischen Typus, während andere Rohöle mehr Verbindungen des naphthenischen und auch aromatischen Typus enthalten. Man spricht daher auch von paraffinbasierten, naphthenbasierten Erdölen usw. Was die Molekülgröße angeht, so gibt es Rohöle, die vorwiegend Kohlenwasserstoffe mit großen Molekülen, also Heiz- und Schmieröle und auch feste Paraffine, enthalten und seltener solche, in denen die Kohlenwasserstoffe von geringer Molekülgröße, d. h. Benzin und Dieselöl, vorherrschen.

Nie jedoch kommt es wohl vor, daß ein natürliches Erdöl Benzin, Dieselöl und Schmieröl gerade in dem gegenseitigen Mengenverhältnis enthält, wie es die Verbraucher wünschen.

Aber auch die Wünsche der Verbraucher ändern sich. Es sei daran erinnert, daß in den Anfängen der Erdölindustrie ursprünglich das Leuchtpetroleum der gesuchteste und damit wertvollste Bestandteil des natürlichen Erdöls war, das Benzin dagegen ein Abfallprodukt, für das man kaum Verwendung hatte, da es für die Petroleumlampe zu gefährlich war. Seit Beginn der Motorisierung des Verkehrs hat sich das Bild völlig verschoben; heute sind die anderen Bestandteile des natürlichen Erdöls, nämlich Benzin und Schmieröl, weit wichtiger geworden als das Leuchtpetroleum. Vor allem für Benzin von bestimmtem Typus, nämlich klopfestes Benzin, besteht ein besonders großes Interesse.

Die Tatsache, daß der größte Teil jeder Erdöllaute nicht aus Benzin, sondern aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen besteht, und die

Beobachtung, daß man durch eine besondere thermische Behandlung, durch das sog. Cracken, d. h. durch Zertrümmern der zu großen Erdölmoleküle, Benzin gewinnen kann, führte zur Entwicklung der Crackprozesse. Nur mit Hilfe derartiger Verfahren konnte der vor allem in den Jahren nach dem Weltkrieg sprunghaft ansteigende Bedarf an Benzin gedeckt werden. Diese Entwicklung erfolgte vor allem zunächst in den Vereinigten Staaten mit ihrer riesigen Kraftwagenerzeugung. Wurden mehr PS für die Kraftwagen gefordert, so mußte eben mehr Benzin beschafft werden. Es konnten aber auch mehr Kraftwagen unterhalten werden, wenn durch Verbesserung der Motorkonstruktion zur Erzeugung der gleichen Menge PS weniger Benzin gebraucht wurde. Der Weg hierzu führte zur Verwendung höher komprimierender Motoren, und als Folge hiervon ergab sich die Forderung nach klopffestem Benzin. Die Leistungssteigerung der Motoren für eine bestimmte verbrauchte Treibstoffmenge durch Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ist vor allem für den Flugmotorenbetrieb von großer Bedeutung.

Das Problem der Erzeugung hochklopfester Treibstoffe besteht nicht nur für die Verarbeitung der natürlichen Erdöle, es besteht in gleicher Weise für die künstlichen Treibstoffe aus Kohle, wie sie durch die Hochdruckhydrierung und durch die Kogasinsynthese in Deutschland gefunden wurden und heute in großem Maßstab erzeugt werden. Die Lösung dieses Problems war durch das thermische Cracken nicht möglich. Hierzu bedurfte es vielmehr neuer Methoden, und damit wurde die katalytische Umformung der Erdölbestandteile entscheidend angelöst.

Neue Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Kraftstoffmoleküle und ihrer Klopfestigkeit, gemessen durch die Octanzahl bzw. Mischoctanzahl, wurden gewonnen. In gewissem Umfang wurde auch aufgeklärt, wie weit in Abhängigkeit von den Konstitutionsbedingungen die Klopfestigkeit von Treibstoffen durch Zugabe von Bleitetraäthyl noch gesteigert werden kann, oder mit anderen Worten, welche Treibstoffe die gewünschte möglichst große Bleiempfindlichkeit zeigen.

Die Tafel 1 gibt einen Überblick über einige Zusammenhänge zwischen Konstitution und Octanzahl der verschiedenen Kohlenwasserstoffe. Es sind in der Tafel folgende Kohlenwasserstofftypen aufgeführt: Aromaten, die Paraffine, α -Paraffine, aliphatische Monocyclene und Naphthene.

Die früher hauptsächlich zur Beurteilung eines Kraftstoffes wesentlichen Daten, wie Siedeverhalten, Dichte, Heizwert, genügen heute

Tafel I

Überblick über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Octanzahl der verschiedenen Kohlenwasserstoffe

(Die Octanzahlen wurden im Amsterdamer Laboratorium der Batavische Petroleum Maatschappij nach der C.F.R.-Motor-Methode ermittelt¹⁾)

C-Zahl	Aromaten		iso-Paraffine		n-Paraffine		aliphatische Monoolefine		Naphthene	
	KWSt	OZ	KWSt	OZ	KWSt	OZ	KWSt	OZ	KWSt	OZ
C ₅	—	—	2-Methylbutan	89	n-Pentan	61	Penten-2	80	Cyclopentan	83
	—	—	2,2-Dimethylpropan	83	—	—	—	—	—	—
C ₆	Benzol	108	2-Methylpentan	73	n-Hexan	25	Hexen-2	78	Cyclohexan	77
	—	—	2,3-Dimethylbutan	95	—	—	2-Methylpenten-2	78	Methylcyclopentan	82
C ₇	Toluol	104	2-Methylhexan	45	n-Heptan	0	—	—	Methylcyclohexan	71
	—	—	2,3-Dimethylpentan	89	—	—	—	—	—	—
	—	—	2,2,3-Trimethylbutan	101	—	—	—	—	—	—
C ₈	—	—	3-Methylheptan	35	n-Octan	17	Octen-2	55	—	—
	—	—	2,3-Dimethylhexan	76	—	—	2,4,4-Trimethylpenten	86	—	—
	—	—	2,2,4-Trimethylpentan	100	—	—	(1 n.-2)	86	—	—
	—	—	2,2,3,3-Tetramethylbutan	103	—	—	—	—	—	—
C ₁₀	—	—	Isodecan ²⁾	96-97	—	—	—	—	—	—
—	—	—	(Tetramethylhexan)	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Brennstoff Chem. Zf. (1911) 195

²⁾ Cramer and Campbell, Ind. Engng. Chem. 19, 234 (1927).

nicht mehr. Zum Beispiel haben n-Heptan und das als iso-Octan bekannte 2, 2, 4-Trimethylpentan praktisch den gleichen Siedepunkt (98,4 bzw. 99,3° C) und stimmen auch bezüglich der Dichte und Verbrennungswärme nahezu überein. Dagegen verhalten sie sich hinsichtlich ihrer Klopfestigkeit durchaus gegensätzlich und stehen mit den Octanzahlen 0 und 100 am Anfang bzw. Ende der bekannten Octanzahlskala.

Die Zusammenstellung in Tafel 1 zeigt deutlich, daß die Aromaten und stark verzweigten iso-Paraffine mit Octanzahlen um 100 und darüber ganz besonders für den Betrieb von Ottomotoren mit hohem Verdichtungsverhältnis geeignet sind. Hervorzuheben ist bei diesen Kohlenwasserstofftypen weiter, daß auch die höhersiedenden Homologen noch unverändert große Klopfestigkeit besitzen. Als Beispiel diene ein Gemisch der stark verzweigten iso-Decane, für das sich nach der C. F. R.-Motormethode eine Octanzahl von 96 bis 97 ergibt. Im Gegensatz dazu macht sich bei den n-Paraffinen die Verlängerung der C-Atomkette um eine CH_2 -Gruppe jeweils in einem starken Abfall der Octanzahl bemerkbar.

Die in Tafel 1 mitgeteilten Werte wurden vor einiger Zeit im Amsterdamer Laboratorium der Bataafschen Petroleum Maatschappij an sehr reinen Kohlenwasserstoffproben ermittelt; sie stellen die C. F. R.-Motor-Octanzahlen der unverdünnten Kohlenwasserstoffe dar. Dieser Hinweis erscheint wesentlich, da den Ausführungen in der Literatur vielfach die sogenannten Mischoctanzahlen zugrunde gelegt werden, die zudem noch häufig durch Umrechnung, z. B. aus Anlinäquivalenten, erhalten und in von dem genormten C. F. R.- bzw. I. G.-Motor abweichenden Prüfmotoren bestimmt wurden. Die Auführung derartiger Zahlen hat aber nur dann einen Sinn, wenn gleichseitig angegeben wird, welcher Grundkraftstoff angewandt wurde und in welcher Menge der fragliche Kohlenwasserstoff in der Mischung vorlag.

Ein Beispiel für das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Kohlenwasserstofftypen in Gemischen bringt die Abbildung 1, in der die Octanzahlkurven für Mischungen aus n-Heptan und Cyclohexan mit iso-Octan bzw. dem daraus durch Hydrierung erhaltenen iso-Octan dargestellt sind. Man erkennt, daß die Octanzahl der n-Heptan/iso-Octan-Gemische wesentlich höher liegen als der Mischungsregel entspricht, d. h. also, die Mischoctanzahl des iso-Octans liegt erheblich über seiner reinen Octanzahl. Zum Beispiel ergibt sich für die Mischung 50 zu 50 die Mischoctanzahl zu etwa 140 gegenüber nur etwa 85 für das reine

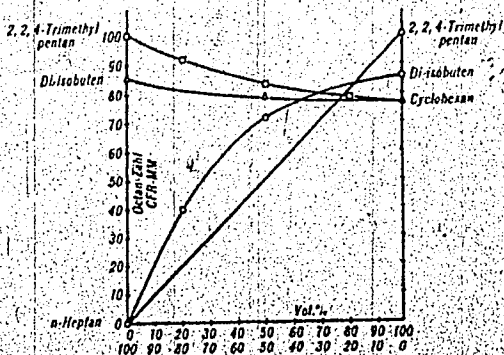


Abb. 1

Abhängigkeit der Misch-octanzahl von Mischungspartner und Konzentration
(Beispiele: Diisobuten und iso-Octan in Mischung mit n-Heptan bzw. Cyclohexan)

Diisobuten. Dagegen ist im Gemisch desselben Iso-Octens mit Cyclohexan der Verlauf der Octanzahlkurve nahezu-linear, die Misch-octanzahl des iso-Octens liegt in diesem Falle sogar etwas unter der reinen Octanzahl.

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ist kennzeichnend, daß sie auch im Gemisch mit den wenig klopffesten n-Paraffinen, z. B. n-Heptan, bis zu Gehalten von rund 90% in der Mischung eine geringere Erhöhung der Klopffestigkeit bewirken, als ihrer reinen Octanzahl entspricht.

Der Einfluß der Konstitution der Kohlenwasserstoffe ist, wie bereits angedeutet, auch bei der klopffestigkeitserhöhenden Wirkung eines Bleiäthylzusatzes sehr deutlich und für die motorische Verwendung von erheblicher Bedeutung. Während die Aromaten und aromatenreichen Gemische eine verhältnismäßig geringe Steigerung der Octanzahl durch Bleizusatz erfahren, sprechen die iso-Paraffine, wie das iso-Octan und das Neoheptan, besonders gut auf das Bleiäthyl an. Ganz besonders gering ist die Bleisempfindlichkeit der olefinischen Polymerbenzine.

Als Kraftstoffe für Hochleistungsflugmotoren haben die iso-Paraffine vom Typus des iso-Octans heute eine besondere große Bedeutung erlangt. In den USA hat man bereits seit dem Jahre 1946 mit ihrer Herstellung im großtechnischen Maßstab begonnen und vor allem die Verengung

der militärischen Luftfahrt mit diesen Kraftstoffen angestrebt. Hervorzuheben ist die große Anpassungsfähigkeit der klopfesten iso-Paraffine an die verschiedenen Motorbedingungen und ihr hoher Energiegehalt. Sehr wertvoll ist auch ihre Lagerbeständigkeit infolge ihres gesättigten Charakters. Ein Zusatz von Inhibitoren, wie er z. B. beim Crackbenzin notwendig ist, erübrigt sich deshalb. Auch ihre schon erwähnte große Bleiempfindlichkeit dürfte mit ihrem Charakter als gesättigte iso-Paraffine zusammenhängen.

Unter Berücksichtigung des Gesagten läßt sich zusammenfassend noch einmal feststellen, daß der bevorzugte Bedarf an bestimmten Kohlenwasserstofftypen, z. B. Aromaten und stark verzweigten iso-Paraffinen, die Erdölindustrie dazu veranlaßt, in steigendem Umfange die Rohöle und ihre Fraktionen nachträglich umzuformen und zu diesem Zweck vor allem katalytische Verfahren anzuwenden.

Der jetzt folgende Teil meines Vortrags soll nun ein Bild darüber geben, daß auch aus Kogasin und Kogasinbestandteilen hochklopfeste Fliegertreibstoffe durch Weiterverarbeitung der Primärprodukte der Synthese nach verschiedenen Verfahren gewonnen werden können.

Das Kogasin wird bekanntlich aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen in der Weise aufgebaut, daß das Synthesegas, z. B. $1 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$, bei Temperaturen um 200° C über Katalysatoren geleitet wird, die im wesentlichen aus Metallen der Eisengruppe, zur Zeit Kobalt, bestehen. Man unterscheidet bei der großtechnischen Durchführung heute zwischen der Normaldruck- und der Mitteldrucksynthese entsprechend der Tatsache, daß die Anlagen zum Teil bei Atmosphärendruck arbeiten, zum Teil aber auch Drücke von etwa 10 atü anwenden. Die Unterschiede im Arbeitsdruck haben ebenso wie auch Veränderungen in der Synthesegaszusammensetzung, Gasströmungsgeschwindigkeit usw. mehr oder weniger große Verschiebungen des Siedeverhaltens der Primärprodukte sowie des Gehalts an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zur Folge, grundsätzliche Verschiedenheiten der Syntheseprodukte werden jedoch dadurch nicht bewirkt. Vielmehr handelt es sich beim Kogasin immer um ein Gemisch aus Paraffinkohlenwasserstoffen und aliphatischen Monolefinen, die beide im wesentlichen eine normale bzw. nur einfach verzweigte Struktur der C-Atomkette besitzen. Diesem einheitlichen Cha-

rakter der Kogasinprodukte entspricht, soweit es sich um die im Siedebereich des Benzins übergehenden Anteile handelt, erwartungsgemäß keine hohe Octanzahl, während sich daraus für das synthetische Dieselöl eine ungewöhnlich hohe, von keinem anderen Produkt erreichte Zündwilligkeit ergibt.

Für die nachträgliche Umformung zu Treibstoffen von hoher Klopfestigkeit ist der einheitliche Charakter der Kogasinprodukte von Vorteil. Wenn schon überhaupt umgeformt werden muß, und diese Notwendigkeit besteht, wie ich vorher dargelegt habe, heute in weitestem Umfang auch bei der Verarbeitung der natürlichen Erdöle, so wird sich leichtverständlicherweise ein reines und völlig einheitliches aliphatisches Material wie das Kogasin besonders gut eignen. Die bisher mit den Kogasinbestandteilen in unserem Institut erzielten Ergebnisse erbrachten eine volle Bestätigung dieser Voraussage. Der Vorzug der Einheitlichkeit macht sich, wie bereits vorweggenommen sei, ganz besonders im Falle der isomerisierenden Spaltung und im Falle der katalytischen Aromatisierung geltend.

Betrachten wir zunächst einmal ganz allgemein die verschiedenen Möglichkeiten der Weiterverarbeitung des Kogasins bzw. seiner Bestandteile zu hochklopfesten Fliegertreibstoffen. Bei der Lösung einer derartigen Aufgabe war zu beachten, daß ein gutes Fliegerbenzin außer einer möglichst hohen Octanzahl noch verschiedene andere wesentliche Eigenschaften besitzen muß. Hier sind vor allem hoher Heizwert, gute Lagerbeständigkeit, große Bleiempfindlichkeit und vorschriftsmäßiges Siedeverhalten zu nennen.

Die Fliegertreibstoffe sind bezüglich ihrer Siedegrenzen z. Zt. ziemlich genau festgelegt. Im allgemeinen wünscht man eine Siedekurve, bei der 5% bis etwa 65° C und 90% bis etwa 140° C übergegangen sind. Als Dampfdruck (nach Reid) sind durchschnittlich 0,5 at zugelassen. Ein höherer Siedebereich von etwa 150 bis 205° C kommt bei den sogenannten Sicherheitskraftstoffen in Betracht, die neuerdings stärkere Beachtung finden und die ihren Namen daher haben, daß die Gefahr eines ausbrechenden Brandes geringer ist. Derartige Kraftstoffe entstehen als Nebenprodukte sowohl bei der Herstellung von Polymerbenzin als auch bei der von Alkylierungsbenzin. Ebenso wie sich ihre Entstehung in gewissem Umfang unterdrücken läßt, läßt sie sich auch, und zwar noch leichter, begünstigen.

Die Verfahren zur Umwandlung der Kogasinbestandteile lassen sich im Hinblick auf das erforderliche Siedeverhalten der erstrebten Kraftstoffe in drei Gruppen einteilen:

1. Umbau der im Siedebereich der Flugbenzine übergelenden Kogasinkohlenwasserstoffe unter Erhaltung ihrer Molekülgröße. Als Verfahren kommen hierfür in Betracht die katalytische Isomerisierung und die katalytische Aromatisierung.
2. Abbau der hochsiedenden Kogasinkohlenwasserstoffe mit Hilfe der isomerisierenden Spaltung bzw. der aromatisierenden Spaltung.
3. Aufbau aus den gasförmigen Produkten der Kogasinsynthese und den durch thermische bzw. katalytische Behandlung von hölrsiedenden Kogasinbestandteilen erhältlichen Gasen. Zu diesem Aufbau gehört die Herstellung von Polymerbenzin aus den Gasolefinen, und zwar vor allem in Verbindung mit der nachträglichen Hydrierung dieses Polymerbenzins. Ferner gehört hierher die Gewinnung des isoparaffinischen Alkylierungsbenzins aus iso-Paraffinen und Olefinen. Ein Sonderfall dieses Aufbaus wäre der, bei welchem sämtliche Kogasinbestandteile, soweit sie nicht C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe sind, zunächst zum Teil thermisch zu Olefinen, zum Teil aber katalytisch zu iso-Paraffinen von C_3 , C_4 und C_5 -Größe abgebaut werden. Diese Spaltstücke werden dann nachher unter sich wieder zu Alkylierungsbenzin vereinigt, so daß praktisch die ganze Kogasinproduktion in der Richtung von klopffestem Alkylierungsbenzin weiterverarbeitet werden könnte.

Bisher erzielte Ergebnisse

Was liegt nun an Ergebnissen über die Durchführung der genannten Weiterverarbeitungsverfahren bisher vor?

1. Umbau

Bei den für einen Molekülumbau durch Isomerisierung bzw. Aromatisierung in Betracht kommenden Anteilen des Kogasins handelt es sich um die C_7 -Zahlbereiche von C_7 bis etwa C_{12} , und zwar liegt im Kogasin, wie bereits gesagt, ein Gemisch der Paraffine und aliphatischen Monoolefine vor, die heute vorwiegend eine gerade oder nur einfach verzweigte Kette besitzen. Es mag noch ergänzend erwähnt sein, daß mit wachsender Kettenlänge der Anteil der einfach verzweigten Isomeren regelmäßig

ansteigt, während umgekehrt der Gehalt an Monoolefinen abnimmt. Ein derartiges Kogasinbenzin besitzt bei einem Olefingehalt von 45% eine Klopffestigkeit entsprechend der Octanzahl von etwa 53, gemessen nach der Motormethode. Für die Olefine ergibt sich eine Mischoctanzahl von etwa 88, während der paraffinische Anteil eine Octanzahl von rund 25 besitzt.

Für die Umwandlung in Fliegerbenzin wurde zunächst die Isomerisierung dieses paraffinischen Anteils in Betracht gezogen. Die Monoolefine dürften als Bestandteil eines Fliegerbenzins weniger geeignet sein und könnten vor der katalytischen Isomerisierung der Paraffine, wie in unserem Institut durchgeführte Arbeiten gezeigt haben, durch Polymerisation zu hochwertigen Schmierölen verarbeitet werden.

Unsere Versuche haben ergeben, daß der katalytischen Isomerisierung der Paraffine ohne gleichzeitige Spaltungsreaktionen wahrscheinlich nur im Falle des n-Butans und n-Pentans praktische Bedeutung zukommt. Nur bei diesen beiden n-Paraffinen haben wir bisher eine schnelle und weitgehende Isomerisierung ohne Spaltung und ohne dadurch bedingten hohen Katalysatorverbrauch erzielt. Die Isomerisierung erfolgt bei diesen beiden n-Kohlenwasserstoffen unter Einhaltung bestimmter Bedingungen glatt zu iso-Butan bzw. iso-Pentan (Methylbutan). Das iso-Butan, dessen Siedepunkt bei -12° liegt, ist zwar als Fliegerkraftstoffkomponente wegen seines zu hohen Dampfdrucks ungeeignet, jedoch ist es ein wertvoller Baustein für das Alkylierungsbenzin. Als solcher kommt auch das iso-Pentan (Siedepunkt $+28^{\circ}$) in Betracht, außerdem ist es aber mit der Octanzahl 90 als leichte Komponente für Fliegerbenzin unmittelbar brauchbar. In den USA ist man bereits seit längerem dazu übergegangen, das iso-Pentan aus den Naturgasbenzinen herauszuschneiden und den Fliegerbenzinen zuzusetzen. Mit iso-Pentan wird die für einen guten Start erforderliche Flüchtigkeit des Treibstoffes wieder hergestellt, die beim Zuzischen des iso-Octans (Siedepunkt $99,3^{\circ}$) verlorengeht.

Wie schon gesagt, ist bei den höheren n-Paraffinen bisher eine reine, also ohne Aufspaltung verlaufende Isomerisierung nicht gelungen. Aber selbst wenn sie möglich und eines Tages verwirklicht würde, hätte man damit zu rechnen, daß in den Isomerisierungsprodukten wahrscheinlich die einfach verzweigten Isomeren vorherrschten. Erwünscht aber wären die vielfach verzweigten Isomeren, da die einfach verzweigten noch keine genügende Klopffestigkeit besitzen. So hat z. B. das 2-Methylhexan die

O. Z. 45 und das 3-Methylheptan die O. Z. 35. Demgegenüber haben stark verzweigte iso-Hexane, iso-Heptane und iso-Octane folgende Octanzahlen: 2,2-Dimethylbutan (Neohexan) O. Z. 94, 2,2,3-Trimethylbutan O. Z. 101, 2,2,4-Trimethylpentan O. Z. 100.

Die katalytische Isomerisierung der Olefine besitzt ebenfalls ein gewisses Interesse, da nicht nur die Verzweigung der Kette, sondern auch die Lage der Doppelbindung einen deutlichen Einfluß auf die Octanzahl, vor allem in Mischungen, hat. Es ist nun verhältnismäßig leicht möglich, durch Katalyse eine Verschiebung der Lage der Doppelbindung nach der Mitte der C-Atomkette hin herbeizuführen, wodurch eine nicht unbeträchtliche Steigerung der Octanzahl erwartet werden kann. So findet sich z. B. in der Literatur die Angabe, daß die Misch-octanzahl des Hepten-1 nur 65 beträgt, während unter gleichen Bedingungen für Hepten-3 der Wert 95 gefunden wird. Für Fliegerbenzine kommt aber, wie bereits gesagt, die Verwendung von Kraftstoffen, die reich an Olefinen sind, wegen ihrer geringeren Stabilität wahrscheinlich weniger in Frage.

Deswegen ist die neuerdings gefundene Möglichkeit, die n-Olefine auf katalytischem Wege in verzweigte umzuwandeln, von größerer Wichtigkeit. Denn durch Hydrierung dieser verzweigten Olefine werden die stabilen und gleichzeitig klopffesten Isoparaffine erhalten.

Für die katalytische Aromatisierung, beispielsweise also für die Umwandlung von n-Hexan bzw. Hexen in Benzol oder n-Heptan bzw. Hepten in Toluol, bietet das Kogain besonders günstige Möglichkeiten, da es ja überwiegend aus unverzweigten aliphatischen C_6 , C_7 , C_8 und C_9 -Kohlenwasserstoffen besteht.

Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, läßt sich durch Anwendung möglichst niedriger Reaktionstemperaturen, die mit Hilfe von besonders aktiven Katalysatoren erzielt werden, eine fast ausschließliche Umwandlung in die entsprechenden Aromaten erreichen. Dieses günstige Ergebnis hat allerdings zur Voraussetzung, daß entweder nur die einzelnen Kohlenwasserstoffe oder wenigstens sehr enge Fraktionen der Rohstoffe verwendet werden können. In der Reihe der n-Paraffine war die Umwandlung von Hexan und Heptan am besten gelungen, besonders deutlich hervortrat die Umwandlung von Heptan. Die weitere Verarbeitung möglichst einheitlicher Paraffinfraktionen zu Aromaten.

2. Abbau

Der Abbau der hochsiedenden Kogasinkohlenwasserstoffe durch eine rein thermische Zertrümmerung führt zu dem sogenannten Crackbenzin, das reich an einfach und mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist bzw. bei sehr hohen Spalttemperaturen auch einen größeren Gehalt an Aromaten besitzt. Ein derartiges Spaltbenzin hat zwar eine wesentlich höhere Octanzahl als ein Benzin aus n-Paraffinkohlenwasserstoffen gleicher Siedegrenzen, es ist aber nicht ohne weiteres lagerbeständig. Seiner Verharzungseigung muß durch den Zusatz von Inhibitoren entgegen gewirkt werden. Außerdem erreicht die Octanzahl von Crackbenzin bei weitem nicht diejenige der Benzine vom iso-Octantypus, und auch die weitere Steigerung der Klopfestigkeit bei Zusatz von Bleitetraäthyl ist infolge der geringen Bleiempfindlichkeit nur unbefriedigend.

Im Gegensatz zur rein thermischen Spaltung liefert der katalytische Abbau der hochsiedenden Kogasinkohlenwasserstoffe mit Hilfe von Aluminiumchlorid sehr günstige Ergebnisse. Die Reaktion verläuft bei Verwendung des rein aliphatischen Kogasinmaterials im Vergleich mit Ausgangsstoffen anderer Herkunft besonders glatt und mit sehr guten Ausbeuten. Das nach diesem Verfahren erhaltene Spaltbenzin ist vollkommen gesättigt und dementsprechend lagerbeständig. Es besteht so gut wie ausschließlich aus iso-Paraffinen, so daß wir für ein derart hergestelltes Produkt die Bezeichnung iso-Benzin gewählt haben.

Das kleinste bei dieser Spaltung auftretende Bruchstück ist das unter Normalbedingungen gasförmige iso-Butan, das im übrigen durch geeignete Anwendung des Verfahrens, nämlich bei starkem Rückfluß, zum Hauptprodukt gemacht werden kann. So kann man z. B. aus 100 Gewichtsteilen Kogasin II insgesamt 80 Gewichtsteile iso-Butan plus iso-Benzin erhalten. Die Reaktionsprodukte verteilen sich dabei wie folgt: 38% iso-Butan, 27% iso-Pentan, 13,5% iso-Hexane, 10% iso-Heptane, 5% iso-Octane sowie 6,5% iso-Nonane und höhere iso-Paraffine.

Das iso-Benzin mit einem Siedebereich von 28 bis 160° C besitzt die Octanzahl 70,5, die sich bei Zusatz von 0,5 mm Bleitetraäthyl pro Liter auf 92,0, d. h. um 21,5 Octanzahlheiten, erhöht. Es zeichnet sich so durch eine außerordentlich hohe Bleiempfindlichkeit aus und ist als Mischungskomponente für Fliegerbenzin sehr gut geeignet. Um die Vergleichsmöglichkeit zu geben, sei hier eine Angabe von der Literatur

erwähnt, wonach mit derselben Bleimenge ein Erdölsplattbenzin seine Octanzahl nur von 68,5 auf 75,0, d. h. also nur um 6,5 Einheiten, verbessert.

Die spaltende katalytische Aromatisierung der höhersiedenden Kogasinbestandteile wurde von uns ebenfalls bereits untersucht. Man erhält ein aromatenreiches süßiges Produkt, daneben aber auch in erheblichem Umfange gasförmige Spaltstücke. Der Katalysator zeigt schnelles Nachlassen seiner Wirksamkeit, muß also in kurzen Zeitabständen regeneriert werden. Diese Belabung ist anscheinend sehr oft ohne Schädigung der Aktivität möglich.

Unter den Abbaureaktionen, denen das Kogasin mit dem Ziel der Herstellung klopfester Kraftstoffe unterworfen werden kann, ist schließlich auch die thermische Spaltung am Glühdraht zu nennen, die ebenfalls in unserem Institut eingehend untersucht worden ist. Nach diesem Verfahren können die höhersiedenden Kogasinbestandteile vorwiegend zu C₄- und C₅-Olefinen abgebaut werden, also zu Produkten, die zwar als Treibstoffkomponenten nicht direkt verwendbar sind, die aber, wie ich schon erwähnt habe, als Bausteine für den Aufbau von iso-Octanbensinen auf dem Wege der Alkylierung von Bedeutung sind. Wenn weiter bei dem katalytischen Abbau der höhersiedenden Kogasinbestandteile mit Hilfe von Aluminiumchlorid durch geeignete Führung des Verfahrens iso-Butan und iso-Pentan zu den Hauptprodukten gemacht werden, so bietet sich die Möglichkeit, durch Kombination mit den Glühdrahtolefinen Alkylierungsbenzin in großem Ausmaße herzustellen.

3. Aufbau

Dem Aufbau klopfester Fliegerkraftstoffe aus kleineren Bausteinen kommt im Rahmen der Umwandlung der Kogasinbestandteile eine besonders große Bedeutung zu. Es handelt sich dabei, wie anfangs schon kurz angedeutet, um die Veresterung der Polymerisation und der Alkylierung unter Verwendung der gasförmigen Primärprodukte der Spaltung sowie der durch Polymerisation und katalytische Behandlung erhaltenen Kogasinbestandteile.

Die katalytische Polymerisation von Kogasin zu Polymerbenzin wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Die Zahl von Polymerbenzinen, die durch Polymerisation von Kogasin nach dem Verfahren von Fischer und Ullmann¹⁾ erhalten werden können, ist durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Die Polymerbenzine sind durch die chemischen

reichen Gase der Kogasinsynthese bietet nichts grundsätzlich Neues. Die katalytische Polymerisation der im Synthesegasol enthaltenen Olefine, die vorwiegend aus Propen und Buten-2 neben weniger Buten-1 und iso-Buten bestehen, liefert ein ungesättigtes Polymerbenzin, dessen Octanzahl nach der Researchmethode etwa 98, nach der Motormethode dagegen nur etwa 81 beträgt. Als Fliegerbenzin kommt wohl nur das daraus durch Hydrierung gewonnene isoparaffinische Produkt in Frage, dessen Octanzahl übereinstimmend nach Research- und Motormethode etwa 82 beträgt und dessen Bleiempfindlichkeit erwartungsgemäß sehr gut ist. Die höhersiedenden Anteile des hydrierten Polymerbensins sind ein guter Sicherheitskraftstoff.

Eine Verbesserung der Octanzahlwerte des hydrierten Polymerbensins ließe sich erreichen, wenn man die unverzweigten Butene des Kogasinsgasols bzw. des Glühdrahtgasols vor der Polymerisation möglichst weitgehend zu iso-Buten isomerisieren würde. Eine derartige Umwandlung ist katalytisch durchführbar; als Katalysator kann dabei z. B. ein saures Phosphat benutzt werden.

Während mit Hilfe der katalytischen Polymerisation im Höchstfalle nur so viel an klopffestem Benzin hergestellt werden kann, wie an gasförmigen Olefinen zur Verfügung steht, gelingt es mit Hilfe der Alkylierung, die Ausbeute an Benzin etwa zu verdoppeln. Die Alkylierungsreaktion bewirkt bekanntlich die unmittelbare Vereinigung eines Olefin- und eines Paraffinmoleküls unter Bildung eines höhermolekularen iso-Paraffins. Man hat gefunden, daß eine derartige Vereinigung auch rein thermisch und zwar bei etwa 500° und bei Drucken von 200 bis 300 at erzielt werden kann. In diesem Falle ist jedoch als Olefinkomponente vorzugsweise nur das Äthylen geeignet, das im gegebenen Falle als wesentlicher Bestandteil des Glühdrahtgasols auch aus Kogasin in großen Mengen zur Verfügung stehen würde.

Stärkere Beachtung als die rein thermische Alkylierung verdient zweifellos die Verfahren der katalytischen Alkylierung, vor allem, da hier bei wesentlich milderen Bedingungen und infolgedessen auch mit einfacheren Apparaturen gearbeitet werden kann. Zur katalytischen Alkylierung werden einerseits iso-Buten bzw. iso-Pentan benutzt, wie früher gesagt wurde, durch Isomerisierung des Kogasinsgasols in Paraffine des Kogasins ermöglicht sich bei niedrigeren Temperaturen schon besprochenen isomerisierenden Spaltung des Kogasinsgasols Gasanteile mit Aluminiumchlorid erhalten werden. Als weitere Alky-

lierungskomponente werden die Gasololefine, also insbesondere das Propen und die Butene, gebraucht. Besonders geeignet ist ein olefinreiches Gasol mit einem Gehalt von 70 bis 80% an Olefinen, wie es unter besonderen Versuchsbedingungen die Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an Eisenkatalysatoren bei Mitteldruck liefert. Schließlich steht auch noch das mehrfach erwähnte Glühdrahtgasol, das durch thermischen Abbau der höhersiedenden Kogasinanteile entsteht und überwiegend aus Olefinen zusammengesetzt ist, für die Alkylierung zur Verfügung.

Eine besondere Abtrennung der Olefine von den sie begleitenden Paraffinen vor der Alkylierung ist nicht erforderlich. Die Durchführung der Alkylierung erfolgt in den bisher errichteten Anlagen der Erdölindustrie mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator. Es würde zu weit führen, nähere Einzelheiten des Verfahrens hier zu besprechen, aber erwähnen will ich, daß wir neuerdings einen besonders geeigneten anderen Katalysator für diese Reaktion, nämlich den Fluorwasserstoff, gefunden haben. Er bietet der Schwefelsäure gegenüber verschiedene Vorteile. So kann z. B. mit ihm auch bei höherer Temperatur gearbeitet werden, ohne daß Oxydationsvorgänge eintreten, und bei Nachlassen der katalytischen Wirksamkeit kann er durch bloßen Abdestillieren regeneriert werden. Besonders bemerkenswert ist auch die große Schnelligkeit, mit der sich bei Verwendung des Fluorwasserstoffs als Katalysator die Alkylierungsreaktion abspielt, ohne daß eine besondere Durchmischung durch Rührvorrichtungen oder Emulgierpumpen erforderlich wäre, wie dies bei der konzentrierten Schwefelsäure nötig ist.

Die Eigenschaften des Alkylierungsbenzins, so z. B. Siedeverlauf und Octanzahl, sind in gewissen Grenzen von den Versuchsbedingungen abhängig. Leicht zu erreichen ist eine Octanzahl von 90, bestimmt nach der Motormethode, die durch Zusatz von 0,8 ccm Bleiäthyl je Liter auf etwa 105 erhöht wird. Die höhersiedenden Anteile des Alkylierungsbenzins sind als klopfste Sicherheitskraftstoffe geeignet. Ihr im allgemeinen nicht erwünschtes Auftreten bei der Alkylierung läßt sich insbesondere bei Verwendung von Fluorwasserstoff als Katalysator weitgehend unterdrücken.

Interessant kann es auch sein, was die Bildung von 100-Feuten auf der Octanzahl nach den Versuchsbedingungen bei der Alkylierung eines hochklopfstarken Gasols (z. B. 100-Feuten) durch die Verwendung von Propen und Butenen mit 100-Feuten nicht an diesen

C₅- und C₆-iso-Paraffinen führen sollte. Diese Tatsache ist dadurch zu erklären, daß sich neben der eigentlichen Alkylierung noch Isomerisierungs- und Spaltungsreaktionen abspielen, deren Umfang stark von den Bedingungen, vor allem von der Arbeitstemperatur, abhängt.

Schlußbetrachtung

Der Überblick, den ich über die Weiterverarbeitung von Kogasin und Kogasinbestandteilen zu hochklopfesten Fliegetreibstoffen gegeben habe, mußte sich darauf beschränken, nur die wesentlichen Grundlagen der verschiedenen Verfahren anzudeuten. Er berücksichtigte ferner vor allem die Ergebnisse, die durch unsere eigenen Versuche auf diesem Gebiet bisher erzielt wurden. Ohne Zweifel liegen auch an anderer Stelle zu diesem Thema wichtige Erfahrungen vor, über die jedoch noch nichts näheres bekanntgegeben worden ist. Ergänzend hätte ich in meinem Vortrag noch die eine oder andere Möglichkeit erwähnen können, so z. B. die Gewinnung des Di-iso-Propyläthers, der bekanntlich auch eine hohe Octanzahl besitzt und für dessen Gewinnung das im primären Synthesegasol bzw. Glühdrahtgasol enthaltene Propylen herangezogen werden könnte.

Es erscheint nach dem Gesagten sicher zu sein, daß auch in Zukunft bei der Versorgung der Hochleistungsflugmotoren mit Kraftstoffen den isoparaffinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen die wichtigste Rolle zufallen wird. Mit Hilfe der geschilderten Verfahren, insbesondere der katalytischen Alkylierung und Aromatisierung in Verbindung mit einer vorhergehenden Aufspaltung der höhersiedenden Anteile ist es möglich, derartige Kraftstoffe aus Kogasin in größtem Ausmaße herzustellen.

Die vorstehend angeführten Versuche sind, soweit sie aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr stammen, auf meine Anregung unter Leitung des Abteilungsvorstehers Herbert Koch und unter Mitarbeit der Assistenten Hans Steinbrink und Wilhelm Gillert ausgeführt worden. Ihnen möchte ich zum Schluß auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Aussprache

Koch, Mülheim-Ruhr (als Gast): In Ergänzung zu den von Herrn Fischer gemachten kurzen Angaben ist es vielleicht von Interesse, wenn ich über die Gewinnung des isoparaffinischen Alkylierungsbenzins mit Hilfe von Fluorwasserstoff als Katalysator noch etwas Näheres berichte.

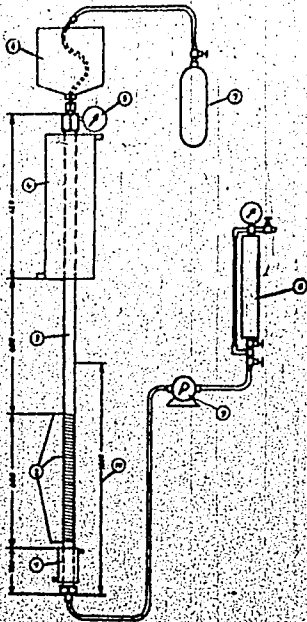
Wie ein Studium des Schrifttums zeigt, stammen die ersten Angaben über die katalytische Alkylierungsreaktion zwischen Olefinen und Paraffinen aus dem Jahre 1935, wo zuerst Borfluorid plus Nickel als Katalysator vorgeschlagen wurde. Später hat man gefunden, daß neben verschiedenen anderen Verbindungen auch die konzentrierte Schwefelsäure diese Reaktion zu katalysieren vermag. Damit war erst die Voraussetzung für die großtechnische Durchführung des Verfahrens gegeben, und ab 1939 wurde mit dem Anbau der ersten Großanlagen in den USA begonnen.

Die konzentrierte Schwefelsäure findet bekanntlich als Rohstoff in der anorganischen und organischen Industrie vielseitigste Verwendung, und bei ihr spielt selbst ein etwas größerer Verbrauch angesichts ihres niedrigen Preises keine so entscheidende Rolle. Dies trifft auch für das Schwefelsäure-Alkylierungsverfahren zu, bei dem unter optimalen Bedingungen immerhin noch etwa 100 g Säure je Liter Alkylat verbraucht werden, während in weniger günstigen Fällen der Verbrauch auf ein Mehrfaches ansteigt.

Als wir im Jahre 1939 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim (Ruhr) auf Veranlassung von Herrn Fischer die Untersuchungen über die Durchführbarkeit der Alkylierung mit anderen Katalysatoren als Schwefelsäure begannen, hatten wir vor allem folgende Verbesserungen als Ziel vor Augen. Der Katalysator sollte möglichst lange wirksam bleiben bzw. leicht regeneriert werden können. Weiter war anzustreben, daß außer den Botenen auch das Propen als olefinische Komponente verwandt werden konnte, was bei der konzentrierten Schwefelsäure nur durchführbar ist, wenn ein sehr hoher Säureverbrauch in Kauf genommen wird.

Unter den zahlreichen von uns erprobten Verbindungen war es der Fluorwasserstoff, mit dem diese Verbesserungen und noch verschiedene andere erzielt werden konnten. Beim Fluorwasserstoff können im Gegensatz zur Schwefelsäure Oxydationsreaktionen nicht eintreten, was zur Folge hat, daß man mit ihm ohne weiteres bei höheren Temperaturen arbeiten kann, wenn es für die Umsetzung vorteilhaft ist. Bei der Schwefelsäure muß sorgfältig dafür gesorgt werden, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß ja nicht über 20 bis 30° ansteigt, da sonst unter Schwefeldioxydbildung ein mehr oder weniger großer Bruchteil des Kohlenwasserstoffmaterials in einen unbrauchbaren Scharsteer verwandelt wird. Dieser Umstand ist insofern von besonderer Bedeutung, als die Verainigung der Paraffine mit den Olefinen von einer erheblichen Fluorierung begleitet ist, die anzeigt, was das Kohlenwasserstoffgemisch selbst bei einer Mischungsverhältnis von 1 Olefin zu 5 Paraffin noch um etwa 100° zu erwärmen.

Wir haben weiter festgestellt, daß der Fluorwasserstoff durch einfaches Abdestillieren aus der Schwärze regeneriert werden kann, wenn nach längerem Gebrauch seine Wirksamkeit verblasen hat. Man erhält den Katalysator in einer solchen Beschaffenheit, daß er ohne weitere Behandlung wieder zur Alkylierung verwandt werden kann.



Teil	Benennung und Bemerkung
1	Wasserabkühlung
2	Elektrische Heizung
3	Stahlrohr 3/8,5 mit Cu-Rohr 30,2 ausgekleidet
4	Kühlmantel
6	Manometer
7	Tiefstauge
8	Vorrats- und Meßgefäß
9	Hochdruckpumpe
10	Höhe der Cu-Prismkörper (Stütz)

Abb. 1
Fluorwasserstoff-Alkylierungsapparat

ergab sich in unseren Laboratoriumsversuchen etwa 1% bezogen auf das fertige Alkylierungsbenzin. Dieser Wert dürfte sich jedoch beim Arbeiten in größerem Maßstab und bei Verwendung geeigneter Einrichtungen noch wesentlich herabsetzen lassen.

Über die Eigenschaften des klopffesten Alkylierungsbenzins möchte ich noch erwähnen, daß es z. B. bei Verarbeitung eines iso-Butan-Buten-Gemisches zwar im allgemeinen hauptsächlich aus iso-Octanen besteht. Durch Veränderungen der Versuchsbedingungen, hauptsächlich der Alkylierungstemperatur, die beim Fluorwasserstoff im Gegensatz zur konzentrierten Schwefelsäure ohne weiteres möglich sind, hat man es jedoch in der Hand, die Zusammensetzung und damit das Siederverhalten der Alkylierungsbenzine weitgehend zu beeinflussen, und zwar in dem Sinne, daß es einen erheblichen Gehalt an iso-Pentan sowie mehrfach verzweigten iso-Hexanen, darunter 2,5-Dimethylbutan, und iso-Heptanen aufweist. Es liegt auf der Hand, daß auf diese Weise die motorische Eignung des Flugbenzins in bezug auf Startverhalten und Verbrennbarkeit sehr günstig beeinflußt werden kann.

Ich glaube mit meinen Ausführungen gezeigt zu haben, daß das von uns entwickelte Alkylierungsverfahren mit Fluorwasserstoff als Katalysator der älteren und bisher allein gebräuchlichen Arbeitsweise mit konzentrierter Schwefelsäure nicht nur ebenbürtig ist, sondern in mancher Hinsicht wesentliche Vorteile bietet und daher für die zukünftige Entwicklung Beachtung finden sollte. Abschließend möchte ich mich noch kurz mit der Frage beschäftigen, ob nicht die Verwendung der Flußsäure wegen ihrer stark ätzenden Eigenschaften größere Schwierigkeiten mit sich bringt. Dazu ist zu sagen, daß selbstverständlich gewisse Vorsichtsmaßnahmen sorgfältig beachtet werden müssen, daß aber das gleiche auch für die Handhabung zahlreicher anderer, in der chemischen Industrie in großem Maßstab angewandter Chemikalien gilt. Auf Grund unserer eigenen Erfahrungen können wir sagen, daß der Handhabung des Fluorwasserstoffs auch in größerem Maßstab keine Schwierigkeiten entgegenstehen. Sollten, trotz aller Vorsicht einmal Verätzungen auftreten, so können durch sofortige Anwendung geeigneter Mittel gefährliche Auswirkungen sicher vermieden werden. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß auch in einer im vorigen Jahr erschienenen amerikanischen Veröffentlichung¹⁾ der Verwendung des Fluorwasserstoffs in der organisch-chemischen Industrie eine bedeutende Zukunft vorausgesagt wird.

¹⁾ J. H. Simons, Ind. Engng. Chem. 32 (1940) 178.