

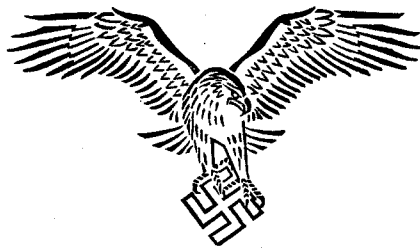
126/126

126

DEUTSCHE AKADEMIE DER LUFTFAHRTFORSCHUNG

Neue Verfahren synthetischer Herstellung
spezieller Treibstoffe für die Luftfahrt

Von
Giulio Natta



Vorbericht
zur Öffentlichen Sitzung
am 10. und 11. Mai 1939

Neue Verfahren synthetischer Herstellung spezieller Treibstoffe für die Luftfahrt

Von Giulio Natta

Obwohl das Problem der Herstellung hochwertiger Treibstoffe mit hoher Oktanzahl erst in den letzten Jahren aufgetaucht ist, hat es sich rasch der Aufmerksamkeit der Fachtechniker aufgezwungen, hauptsächlich infolge seiner Wichtigkeit für die Luftfahrt.

Die hohen Verdichtungsverhältnisse, welche diese Treibstoffe gestatten, liefern einen erhöhten Wirkungsgrad und eine gesteigerte Leistung des Motors, einen Minderverbrauch an Treibstoff und eine größere Autonomie des Flugzeuges.

Die ganze Industrie der Verarbeitung der Erdölprodukte und die der Herstellung von synthetischen Treibstoffen strebt mittels Forschungen und Vervollkommnungen eine Steigerung der Oktanzahl der Treibstoffe an. Die Herstellung hochwertiger Treibstoffe mit hoher Oktanzahl wird vorwiegend in folgenden Verfahren durchgeführt:

1. Behandlung des Benzins durch besondere Wärmeverfahren, welche dessen Anreicherung mit klopfesten Verbindungen (aromatischen Kohlenwasserstoffen oder paraffinischen mit stark verzweigter Kette) zur Folge haben.

2. Hydrierung der Erdölrückstände und des Erdöls selbst in Gegenwart von Katalysatoren, die gleichzeitig spaltend und hydrierend wirken, um Benzine zu erzeugen, die reich an naphthenischen Kohlenwasserstoffen oder an Paraffinen mit stark verzweigter Kette sind.

3. Zusatz zu den normalen Krack- und Hydrierbenzinen von kleinen Mengen besonderer Verbindungen, welche sich durch eine außerordentlich hohe Klopfestigkeit auszeichnen (z. B. Bleitetraäthyl, Eisenkarbonyl).

4. Polymerisation oder Alkylierung der Fraktionen C_2 - C_4 der Erd-, Krack- oder Raffineriegase, besonders mittels Anwendung selektiver Verfahren.

5. Herstellung synthetischer Produkte mit Oktanzahl 100 und darüber hinaus wie Isooktan und Isopropyläther.

6. Bereitung von Gemischen aus Krack- oder Hydrierbenzin mit Verbindungen, die von der Destillation des Teers oder von chemischen Synthesen herrühren und sich durch eine hohe Oktanzahl auszeichnen.

Mittels der Verfahren 1, 2 und 3 erreicht man eine genügende Steigerung der Oktanzahl, um den jetzigen erhöhten Anforderungen in bezug auf Autobenzin zu entsprechen. Die unter besonderen Betriebsbedingungen durchgeführte Hydrierung sowie die Polymerisationsverfahren gestatten am leichtesten die Herstellung eines Benzins, das durch kleine Zusätze von Verbindungen mit hoher Klopfestigkeit normales Fliegerbenzin mit Oktanzahl 85 bis 90 ergeben kann. Gegenwärtig strebt man jedoch für die Luftfahrt überhaupt, und für die Wehrmacht insbesondere, die Herstellung von Treibstoffen mit Oktanzahl 100 an, und zu diesem Zwecke sind die besprochenen drei Verfahren nicht ausreichend.

Man darf die Tatsache nicht aus den Augen verlieren, daß die hochwertigen Oktanbenzine, welche mittels thermischer Prozesse hergestellt wurden, ihre Eigenschaften dem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen verdanken, welche letztere sich zufolge der niedrigen Beständigkeit ihre Gemische bei tieferer Temperatur, dem niedrigeren Heizwert und der Neigung zu Verkrustungen in den Motoren, nicht für die Herstellung von Fliegerbenzin, eignen. Demzufolge neigt man immer mehr dazu, Fliegerbenzin auf dem Wege der Polymerisation der olefinischen, Isobutylen enthaltenden Gasfraktionen, wodurch sich aliphatische Kohlenwasserstoffe mit stark verzweigter Kette, insbesondere Diisobutylen und Isooktan, bilden. Das reine Isooktan als solches kann nicht als Treibstoff herangezogen werden, da ein gutes Benzin eine bestimmte Destillationskurve und nicht eine konstante Siedetemperatur aufweisen muß und überdies auch einen hohen Prozentsatz an leichten Fraktionen enthalten soll. Es ist daher erforderlich, dem Isooktan in einem bestimmten Verhältnis leichte Polymerbenzine mit genügend hoher Oktanzahl (74) und Isopentan hinzuzufügen und die Oktanzahl hierauf mittels Zusatz von Antiklopfmitteln auf 100 zu bringen.

In Amerika wurden bereits 1938 zu Militärzwecken als Fliegerbenzin derartige Gemische eingeführt, und voraussichtlich wird sich auch der Gebrauch der Zivilluftfahrt in dieser Richtung bewegen, so daß für das Jahr 1940 allein in den Vereinigten Staaten mit einem Bedarf von 3 Millionen Tonnen Benzin mit Oktanzahl 100 zu rechnen ist.

Die wichtigsten Rohstoffe, von welchen man bei der Herstellung von einem Benzin mit Oktanzahl 100 ausgeht, sind Isobutylen und Isobutan.

Ersterer kann zu Diisobutylen dimerisiert und weiter mittels Hydrierung in Isooktan übergeführt werden. Isobutan wird katalytisch zu Isobutylen dehydriert oder auch durch katalytische Alkylierung mit letzterem direkt in Isooktan übergeführt.

Es sind auch selektive Verfahren entwickelt worden, welche die direkte Bildung von Isooktan gestatten, und zwar ausgehend von Olefingemischen aus Krackgasen unter besonderen Reaktionsbedingungen und Katalysatoren, wodurch praktisch nur die Iso-C₄-Fraktion an der Polymerisation teilnimmt. Wenn das Verfahren kein selektives ist, beteiligen sich auch die normalen Olefine an der Polymerisationsreaktion, und es entstehen Produkte, welche um so niedriger sind, je kleiner der Anteil an Isobutylen und Isobutan in den Ausgangsolefinen war.

Die vorgeschlagenen Polymerisationsverfahren sind zahlreich und fußen auf der Anwendung verschiedener Katalysatoren. Eine besondere Entwicklung ist für die Verfahren mit Schwefelsäure als Kontaktmasse zu verzeichnen. Die Reaktion geht durch selektive Absorption der Olefine in der Kälte vor sich, auf welche deren Polymerisation in der Wärme folgt. Diese Arbeitsweise bietet den Vorteil, gegebenenfalls dem Isobutylen gegenüber selektiv geführt werden zu können, hat aber andererseits den Nachteil, sehr viel Raum und einen großen Schwefelsäuregebrauch vorauszusetzen, angesichts der Schwierigkeit der Wiederbelebung der benutzten Säure. Außerdem besitzt sie den Nachteil, die Paraffine und somit das Isobutan nicht zur Reaktion zu veranlassen.

Die Verfahren, die mit Phosphorsäuren als Kontaktstoffen arbeiten, scheinen, was die Wiederbelebung betrifft, den Vorzug zu verdienen, aber sie erfordern eine lange Berührungsdauer und die Anwendung hoher Drucke und führen zur Bildung von höhermolekularen Verbindungen. Diese Verfahren können aber durch Anwendung bestimmter Temperaturen und Drucke zu selektiven gestaltet werden.

Die Verfahren, welche wasserfreie Halogenide (Aluminium- oder Zinkchlorid, Borfluorid usw.) als Kontaktmassen benutzen, die gegebenenfalls mittels kleiner Mengen Halogenwasserstoffsäuren aktiviert werden, gehen im allgemeinen bei gewöhnlichem Druck vor sich und sind nicht nur selektiv, sondern bieten auch den Vorteil, die Alkylierung der Paraffine mit den Olefinen zu gestatten. Der Nachteil dieser Verfahren besteht in einem großen Verbrauch an Kontaktmasse und in der Bildung von schweren Produkten, deren Absorbierung durch die Kontaktmasse die Wirksamkeit der letzteren herabsetzt.

Die Kontaktmasse auf Grund von Oxyden (Tonerde, Kieselsäure, Kaolin usw.) weisen im allgemeinen eine schwache Wirksamkeit auf, wodurch sich hohe Drucke und eine lange Berührungsdauer erforderlich erweisen. Sie wirken nicht selektiv, dienen nicht für die Alkylierung der Paraffine und bilden Produkte mit hohem Molekulargewicht, welche von der Kontaktmasse absorbiert werden und ihre Wirksamkeit vermindern.

In Italien ist kürzlich durch mich und Herrn Prof. M. Baccaredda (1) eine sehr wirksame Methode für die Dimerisierung des Isobutylens entwickelt worden, das sich auf die gleichzeitige Anwendung eines festen Kontaktes (besonders aktive Tonerde) in Gegenwart kleiner Zusätze eines gasförmigen Katalysators (wasserfreie Salzsäure) stützt. Die Reaktion geht bei gewöhnlichem Druck und im Temperaturbereich 100 bis 200° C vor sich. Das Verfahren ist absolut selektiv in bezug auf die Fraktion Iso-C₄, und im Falle der Polymerisation des Isobutylens ist das anfallende Produkt in der Hauptsache Diisobutylen mit nur geringen Prozentsätzen von Triisobutylen. Mit einer Berührungsdauer von nur wenigen Sekunden und einer Konzentration des gasförmigen Katalysators, die weniger als 1% beträgt, bei einer Temperatur zwischen 180 und 200° C, enthält das anfallende flüssige Produkt bis zu 85% Diisobutylen mit einer Umsetzung von 30 bis 40% gegenüber dem in jedem Durchgange behandelten Isobutylen. Die kleinen Mengen Isobutylchlorid und Triisobutylen, welche anfallen, können mittels Destillation mit Leichtigkeit vom Diisobutylen getrennt werden und in den Kreislauf zurückkehren, um quantitativ zu Diisobutylen umgesetzt zu werden.

Mittels Rückführung der Reaktionsprodukte in den Kreislauf kann das Isobutylen praktisch quantitativ zu Diisobutylen und letzteres durch Hydrierung zu Isooktan (2-2-4-Trimethylpentan) umgesetzt werden. Der feste Katalysator kann leicht durch Ausglühen wiederbelebt werden, wenn nach einiger Zeit seine Wirksamkeit durch die Absorbierung von höheren Polymeren etwas nachgelassen haben sollte. Dieses Verfahren gestattet auch die Alkylierung des Isobutans mit dem Isobutylen und daher die direkte Bildung von Isooktan. In den beigefügten Zeichnungen sind die entsprechenden Ausbeuten bei gewöhnlichem Druck angegeben.

In bezug auf die Fraktion Iso-C₄ ist das Verfahren absolut selektiv, und falls man bei leicht erhöhten Drücken vorgeht, kann es direkt für die Polymerisation der Krackgase Anwendung finden. Es scheint sich besser für die Herstellung des Isooktans, ausgehend von Isobutylen und

Tabelle I

Menge der aus 1 m³ n. Wassergas synthetisch erzeugten Alkoholgemische
(Praktische Ausbeute)

| | ZnO-Kontakte | Stark alkalynisierte ZnO-Kontakte |
|---|-------------------|--------------------------------------|
| Methanol (O. Z. 135) | 390—400 g | 150—200 g |
| Höhere Alkohole | — | 130—90 g |
| Zusammensetzung des von Methanol befreiten Alkoholgemisches | | |
| Äthylalkohol | 3,3— 4,2% | |
| n-Propylalkohol | 11,6—13,2% | |
| Isopropylalkohol | 2,6— 3,6% | |
| n-Butylalkohol | 1,7— 2,0% | |
| <u>Isobutylalkohol</u> (O. Z. 91) ... | <u>46,6—51,4%</u> | |
| β-Methylbutanol | 4,7— 5,0% | |
| Andere Alkohole (S. P. 180) | 15 —16 % | |

Isobutan, zu eignen als die anderen Verfahren, welche flüssige Katalysatoren benutzen.

Wir wollen jetzt die Möglichkeit der Versorgung der Ausgangsprodukte für die Synthese des Isooktans ins Auge fassen. Die große Entwicklung der Zivil- und Militärluftfahrt läßt voraussehen, daß nicht einmal die vollständige Verwertung aller in den Raffinerie-, Stabilisations-, Krack- und Hydriergasen enthaltenen Iso-C₄-Fraktionen genügen wird, um den Bedarf an Isooktan und demzufolge an Isobutylene zu decken.

Es ist daher nötig, andere Quellen für die Isooktanherstellung heranzuziehen oder zu anderen Verbindungen mit hoher Oktanzahl zu greifen. Mit der Verwendung aller C₂-, C₃-, C₄-Fraktionen der Krackgase in nicht selektiven Verfahren ist es möglich, größere Ausbeute in Polymerisationskohlenstoffen zu erhalten, die aber kleinere Oktanzahl (90) als Isooktan besitzen.

Man muß sich vor Augen halten, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Alkohole, welche im allgemeinen gute Oktanzahlen besitzen, den Nachteil eines niedrigeren Heizwertes im Vergleich zu den

Tabelle II

Flüssige Treibstoffe durch Synthese aus 1 m³ Gas (CO + 2 H₂) erhältlich

| | Hochdruckverfahren (Natta) | | | Niederdruckverfahren (Fischer) |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| | Methanol-Synthese ¹⁾ | Höhere Alkohol-Synthese ²⁾ | Höhere Alkohol-Synthese und Umwandlung von Isobutylalkohol in Isooktan ³⁾ | Benzin-Synthese ¹⁾ |
| Methanol (O. Z. 135) . . . g | 400 | 190 | 150 | — |
| Höhere Alkohole g | — | 95 | 60 | — |
| <u>Isooktan</u> (aus Isobutylalkohol) (O. Z. 100) g | — | — | <u>40</u> | — |
| Leichte Kohlenwasserstoffe (O. Z. 55) g | — | — | — | 75 |
| Schwere Kohlenwasserstoffe g | — | — | — | 25 |
| Paraffin g | — | — | — | 10 |
| Gesamtheizwert, der aus 1 m ³ CO + H ₂ erhaltenen Produkte | 2 170 | 1 850 | 1 750 | 1 250 |

¹⁾ Praktische Werte aus Großanlagen.
²⁾ Praktische Werte aus halbindustriellen Anlagen.
³⁾ Ergebnisse aus Laboratoriumsversuchen.

Paraffinen aufweisen, welcher ihrer Anwendung als Fliegertreibstoff Grenzen zieht. Außerdem geben die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe und besonders Benzol auch leicht zu Verkrustungen im Motor Anlaß. Benzol ist bei niedrigen Temperaturen infolge seines hohen Schmelzpunktes schlecht anwendbar.

Eine neue Quelle von Isobutylen für die Herstellung von Isooktan kann uns durch die Syntheseverfahren geboten werden. Wir haben die Möglichkeit der Herstellung von Isooktan aus Wassergas, und zwar mittels Hochdruckverfahrens, geprüft. Wie bekannt, führt die Hochdrucksynthese aus Wassergas zur Bildung von ganz anderen Verbindungen als die Niederdrucksynthese. Die Anwendung von Wassergas für die Herstellung von Treibstoffen mittels Niederdruckverfahren hat in Deutschland durch die Fischer-Synthese eine große Verbreitung erfahren. Dieses

Tabelle III

Synthetische oder Hydrierprodukte mit hoher Oktan-Zahl

| Aliphatische Kohlenwasserstoffe | O. Z. | Sauerstoffhaltige Verbindungen | O. Z. |
|--|------------|--------------------------------|-------|
| <u>2 · 2 · 4-Trimethylpentan</u> | <u>100</u> | Methanol | 135 |
| 2 · 2-Dimethylpentan | 93 | Äthylalkohol | 99 |
| 2 · 4-Dimethylpentan | 90 | <u>Isobutylalkohol</u> | 91 |
| 2 · 3-Dimethylpentan | 84,5 | Aceton | 100 |
| 3-Methylpentan | 83,5 | Methyläthylketon | 98,5 |
| 2 · 4-Dimethylbutan | 99 | Pinakolon | 110 |
| Cyclische Kohlenwasserstoffe | | Isopropyläther | 101 |
| Äthylbenzol | 98 | Tetrahydroxyvan | 82 |
| Äthylcyclohexan | | | |
| Cyclohexan | 90 | | |
| β-Butylbenzin | 100 | | |

Verfahren liefert aber Benzine, welche ihrem niedrigen Oktanwert zufolge für die Luftfahrt weniger geeignet sind. Durch die Hochdrucksynthese mittels besonderer Metalloxydkontakte läßt sich die Bildung von Kohlenwasserstoffen vermeiden. In Gegenwart geeigneter alkalyzierter zinkoxydenthaltender Katalysatoren fallen Gemische von Methanol und höheren Alkoholen an (2). Es ist unter diesen Arbeitsbedingungen möglich, erhebliche Mengen Isobutylalkohol herzustellen. Aus 1 m³ normalem gereinigtem Wassergas ist es möglich, bis zu 120 bis 140 g höhere Alkohole zu erhalten, welche zur Hälfte aus Isobutylalkohol bestehen, und überdies auch noch 150 g Methanol.

Durch katalytische Entwässerung des Isobutylalkohols läßt sich beinahe quantitativ Isobutylen herstellen, welcher dann auf die bereits beschriebene Weise zu Isooktan umgesetzt wird. Aus 1 kg Isobutylalkohol kann man theoretisch 0,78 kg, praktisch $\frac{2}{3}$ kg, Isooktan erhalten. Aus 1 m³ kann man somit mehr als 40 g Isooktan erhalten nebst 200 g eines Gemisches, bestehend aus Methanol und höheren Alkoholen (Propyl-n-Butylalkohol, Betamethylbutanol usw.), welche als solche auch als Treibstoffe Anwendung finden können. Die kleine Menge von der als Nebenprodukt der Synthese entstehenden organischen Säuren kann leicht in Ketone umgewandelt werden, die hohe Oktanzahl besitzen.

Wenn man nun dieses Verfahren mit der Niederdrucksynthese vergleicht, ersieht man, daß man mit ersterem eine höhere Ausbeute in bezug auf das Verhältnis Heizwert des anfallenden flüssigen Brennstoffes: Heizwert des angewandten Gases, erreicht.

Während man mit der Niederdrucksynthese aus 1 m³ Gas ungefähr 75 g Leichtbenzine mit Oktanzahl 55 bis 65 erhält (3), liefert die Hochdrucksynthese 40 g Isooktan, das heißt Fliegertreibstoff mit Oktanzahl 100, überdies mehr als 200 g Produkte mit einer Oktanzahl, die 100 überschreitet, und die zur Herstellung von Autotreibstoffen herangezogen werden können. Während Methanol allein mit Benzin fast unmischbar ist, sind die Gemische von Methanol und höheren Alkoholen mit Benzin vollständig mischbar.

Es steht so ein neuer Weg für die Herstellung von hochwertigem Treibstoffen aus armen Brennstoffen, insbesondere aus der Braunkohle, offen. Tatsächlich kann die Braunkohle nach den in Deutschland bereits angewandten Vergasungsverfahren (Winkler, Didier, Koppers-Gaserzeuger usw.) oder nach den in Italien studierten Vergasungsverfahren (4) mittels Sauerstoffs bei verhältnismäßig niedriger Temperatur für die Herstellung von Wassergas benutzt werden.

Somit ist es möglich, aus den beinahe unerschöpflichen Bodenschätzen Deutschlands an festen Brennstoffen auf dem Wege der beschriebenen Synthese Fliegertreibstoffe mit der gewünschten Oktanzahl 100 herzustellen.

Bevor ich aber meinen Bericht abschließe, möchte ich noch kurz auf andere Quellen von sehr hochwertigem Treibstoffen hinweisen, welche ein gewisses Interesse bieten, trotzdem sie nur begrenzte Mengen liefern können.

Durch Hydrierung des Furfurols, das aus vielen landwirtschaftlichen Abfällen erhältlich ist, läßt sich mit sehr hoher Ausbeute Tetrahydro-sylvan herstellen. Diese Verbindung, für die ich die Oktanzahl 82 bestimmt habe, kann durch Zusatz von Antiklopfmitteln auf eine Oktanzahl von ungefähr 90 gebracht werden und dürfte für Länder mit entwickelter Landwirtschaft, welche nicht über eigene Erdölvorkommen verfügen, Interesse haben.

Ein anderes Produkt, das für die Herstellung von Fliegertreibstoff verwendet werden könnte, stammt von den Ölen, welche als Nebenprodukt bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk aus Äthylalkohol anfallen. Es sind dies leichte Kohlenwasserstoffe, welche durch Polymeri-

sation des Butylens und des Äthylens, letzterer gebildet durch Wasserabspaltung des Äthylalkohols, entstehen und eine hohe Oktanzahl (70 bis 78) besitzen. Es handelt sich selbstverständlich um begrenzte Mengen, welche einem Fünftel der Kunstgummierzeugung entsprechen und einer leichten Hydrierung bedürfen, um als Treibstoff benutzt werden zu können. Es gibt noch einen anderen Kohlenwasserstoff, der eine hohe Oktanzahl besitzt und in der Industrie des synthetischen Kautschuks hergestellt und verwendet wird. Es ist dies Äthylbenzol (Oktanzahl 98), das die Nachteile des Benzols bezüglich des Stockpunkts nicht aufweist. Äthylbenzol wird leicht aus Benzol und Äthylen dargestellt, die beide Nebenprodukte der Verarbeitung der Kokereigase sind.

Ich umgehe hier den Hinweis auf die Ätherherstellung, wie z. B. den Isopropyläther (O. Z. 101), da sie durch ihren geringeren Heizwert im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen nur ein untergeordnetes Interesse bieten.

Auch die Ketone beweisen sehr hohe Oktanzahl (z. B. Aceton 100, Methyläthylketon 98,5), aber sie besitzen noch kleineren Heizwert als die Äther mit beinahe demselben Siedepunkt. Pinakolon $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, das von Prof. Roberti aus Rom (5) als Treibstoff geprüft wurde, hat eine Oktanzahl 110. Einem Benzin von Oktanzahl 74 im Verhältnis 40 : 60 in Gegenwart von 0,08 % Bleitetraäthyl zugesetzt, steigert es die Oktanzahl bis 99,5. Es ist aber zu bezweifeln, daß dieses besondere Keton die Luftfahrt interessieren könnte, da es einen hohen Schmelzpunkt besitzt.

Ich habe auf diese verschiedenen Herstellungsmethoden hingewiesen, um zu beweisen, daß man auch ohne natürliche Erdölvorkommen auf dem Weg der chemischen Synthese oder durch Hydrierung hochwertige Treibstoffe mit sehr hohen Oktanwerten herstellen kann.

Die Chemie schmiegt sich vollkommen den Forderungen der Technik an und beweist auch in dem Gebiet der Treibstoffe, daß es auf dem Wege der Synthese oder durch Umwandlung von armen Produkten möglich ist, nicht nur die Naturprodukte, die die Natur einigen Ländern versagt hat, künstlich nachzubilden, sondern darüber hinaus auch neue Produkte zu erzeugen, die hochwertiger als die Naturprodukte selbst sind.

Literatur

- (1) G. Natta u. M. Baccaredda — It. P. 360 585 (26. 3. 1938). La rivista Italiana del Petrolio 65, 14 (Sept. 1938).
- (2) G. Natta u. R. Rigamonti. Giornale di Chimica Ind. Appl. 12, 169 (1930).
- (3) C. Bertelot u. H. Hot. Technique et economie nouvelles des carburants de Synthese 247 Dund-Paris 1937.
- (4) G. Natta. Ital. Pat. 356 468, 266 875 (11. 2. 1928) R. D. P. 614 928 (31. 10. 1929).
- (5) G. Roberti, V. Berti u. E. Semmola. Relazione tra struttura chimica e potere antidetonante Azienda Generale Italiana Petroli (A. G. I. P.) Roma 1938.