

- [13] Johnston, H. S.: Catalytic Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxides, wie unter [3] angegeben
- [14] Böer, W.: Technische Meteorologie, Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1964
- [15] Judikis, H. S.; Siegel, S.: Atmospheric Environment **7** (1973) 619
- [16] Schuck, E. A.; Stephens, E. R.: Oxides of nitrogen in Pitts, J. N.; Metcalf, R. L. (Herausgeber), Advances in Environmental Science and Technology, Vol. 1, New York, John Wiley and Sons 1974
- [17] Kondo, J.: Theor. and Appl. Mechanics **21** (1973) 3
- [18] Leighton, P. A.: Photochemical Reactions in Contaminated Atmospheres: a Survey in Tuesday, C. S. (Herausgeber) Chemical Reactions in the Lower and Upper Atmosphere, New York u.a., John Wiley and Sons Interscience Publishers, 1961
- [19] Vukovich, F. M.: J. geophys. Res. **78** (1973) 4458
- [20] Written, R. C.; Turco, R. P.: J. geophys. Res. **79** (1974) 1302
- [21] Tisone, G. C.: J. geophys. Res. **78** (1973) 746
- [22] McConnell, J. C.: J. geophys. Res. **78** (1973) 7812
- [23] Olszyna, K. J.; Heicklen, J.: The Reaction of Ozone with Ammonia, in Gould, R. F. (Herausgeber), Advances in Chemical Series — Photochemical Smog and Ozone Reactions, Washington Amer. chem. Soc. 1972
- [24] Pitts, J. N.; Kummeler, W. H.; Steer, R. P.; Finlayson, B. J.: The Chemiluminiscent Reactions of Ozone with Olefins and Organic Sulfides, wie unter [23] angegeben
- [25] Junge, C.: Quart. J. Roy. meteorol. Soc. **98** (1972) 711
- [26] Sugden, T. M.; Bulewicz, E. M.; Demerdache, A.: Some Observations on Oxide and Hydrides of N and S in Flame Gases Containing Atomic Hydrogen, Atomic Oxygen and Hydroxyl Radicals, wie unter [18] angegeben
- [27] Heicklen, J.; Wood, W. P.; Olszyna, K. J.; Cehelnik, E.: The Reactions of Unstable Intermediates in the Oxidation of CS₂ in Tuesday, C. S. (Herausgeber), Chemical Reactions in Urban Atmosphere, New York u.a., Elsevier Publishing, Comp., Inc. 1971
- [28] Harrison, H.; Larson, T.: J. geophys. Res. **79** (1974) 3095
- [29] Calvert, J. G.; Slater, D. H.; Gall, J. W.: The methyl-radical-SO₂ reaction, wie unter [27] angegeben
- [30] Timmons, R. B.; Le Fevre, H. F.; Hollinden, G. A.: Reactions of SO₂ of Possible Atmospheric Significance, wie unter [27] angegeben
- [31] Brosset, C.: Ambio **2** (1973) 2
- [32] Altshuller, A. P.; Kopczynski, S. L.; Wilson, D.; Lonemann, W.; Sutterfield, F. D.: JAPC **19** (1969) 787
- [33] Yeung, C. K. K.; Phillips, C. R.: Atmospheric Environment **8** (1974) 493
- [34] Dodge, M. C.; Bufalini, J. J.: The Role of Carbon Monoxide on Polluted Atmospheres, wie unter [23] angegeben
- [35] Komkova, T. G.: Geomagn. Aeron **13** (1973) 100
- [36] Chameides, W.; Walker, J. C. G.: geophys. Res. **7** (1973) 8751
- [37] Bufalini, J. J.; Brubaker, K. L.: The Photooxydation of Formaldehyd at Low Partial Pressure, wie unter [27] angegeben
- [38] Kummeler, R. H.; Bauer, T.: J. geophys. Res. **78** (1973) 5306
- [39] Stephens, E. R.: Hydrocarbon Reactivities and Nitric Oxide Conversion in Real Atmosphere, wie unter [27] angegeben
- [40] Groblicki, P. J.; Nebel, G. J.: The Photochemical Formation of Aerosols in Urban Atmosphere, wie unter [27] angegeben
- [41] Haagen-Smith, A. J.; Wayne, L. G.: Atmospheric Reactions and Scavenging Processes in Stern, A. C. (Herausgeber), Air Pollution and its Effects, Vol. 1 New York Academic Press, 1968
- [42] Lillian, D.: Formation and destruction of ozone in a simulated natural systems, wie unter [23] angegeben
- [43] Gay, B. W.; Bufalini, J. J.: Hydrogen Peroxide in the Urban Atmosphere, wie unter [23] angegeben
- [44] Ripperton, L. A.; Jeffries, H. E.; White, O.: Formation of Aerosols by Reaction of Ozone with Selected Hydrocarbons, wie unter [23] angegeben
- [45] Robinson, E.: Global Aspects of Photochemical Air Pollution, wie unter [23] angegeben
- [46] Reine Luft für morgen — Utopie oder Wirklichkeit, herausgegeben vom Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, BRD, 1972
- [47] Die Verunreinigungen der Luft, herausgegeben von der WHO, Weinheim, Verlag Chemie, 1964
- [48] Niki, H.; Daby, E. E.; Weinstock, B.: Mechanics of Smog Reactions, wie unter [23] angegeben
- [49] Jaffe, S.; Loudon, R.: The Role of Ozone on the Photooxydation of Propylene in the Presence of NO₂ and O₂, wie unter [23] angegeben
- [50] Tuesday, C. S.: The Atmospheric Photooxydation of Transbutene-2 and Nitric Oxides, wie unter [18] angegeben
- [51] Hesstvedt, E.: Water, Air and Soil Pollution **2** (1973) 49
- [52] Kummeler, R. H.; Bortner, M. H.: J. geophys. Res. **75** (1970) 3115

eingegangen am 2. April 1975

ZCA 4862

Zur Alkylierung niederer Paraffine mit Olefinen durch Zeolithe

Von Rolf Schöllner und Horst Hölzel

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

Einleitung

Die Umsetzung von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Olefinen wurde unabhängig von Ipatieff [1] und Frey [2] untersucht. Die Reaktion kann auf rein thermischem Wege durch Anwendung hoher Temperaturen (500°C) und Drücke (300 at) oder in Gegenwart von Katalysatoren unter verhältnismäßig milden Bedingungen erreicht werden. Während bei der thermischen Alkylierung Normal- und Isoparaffine gleich gut reagieren, werden bei der katalytischen Alkylierung bevorzugt Isoparaffine umgesetzt [2]–[8].

Kommerziell eingesetzte Alkylierungskatalysatoren sind konzentrierte Schwefelsäure, Flußsäure und Aluminiumchlorid.

Das zur Zeit immer noch wichtigste Verfahren zur Herstellung von Isooctanen besteht in der Alkylierung von Isobutan mit Butenen in Gegenwart konzentrierter H₂SO₄ als Katalysator.

Aus billigen Rohstoffen werden hochklopfeste Treibstoffe gewonnen, die völlig gesättigt sind, eine große Bleiempfindlichkeit besitzen und eine klare Verbrennungscharakteristik zeigen [9].

Bei Anwendung von Flußsäure [10]–[15] können die Isoparaffine nicht nur durch Butene und Pentene, sondern auch durch Propen alkyliert werden. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur und ist bei geringer Temperaturerhöhung nicht wie bei H_2SO_4 von Nebenreaktionen begleitet. Wasserfreie Flußsäure ist eine stabile Verbindung, beständig gegenüber Reduktion und Oxydation. Die große Flüchtigkeit und die starke Giftwirkung von HF erschweren die technische Anwendung als Katalysator.

Mit Aluminiumchlorid können sowohl Iso- als auch n-Paraffine durch Olefine alkyliert werden [1], [16]. Bei der Umsetzung mit AlCl_3 als Katalysator treten viele Nebenreaktionen auf, es entsteht ein kompliziert zusammengesetztes Kohlenwasserstoffgemisch. AlCl_3 ist hygroskopisch und erfordert besondere Bedingungen für Lagerung und Handhabung. Als Alkylierungskatalysator für Paraffine durch Butene konnte es sich nicht durchsetzen. Gute Alkylierungsbedingungen wurden auch mit Bortrifluorid als Katalysator erhalten [16]. Die Reaktion kann in der Gasphase bei etwa 200°C und darüber durchgeführt werden. Auch unter Druck bei 5–20 at und 10–30°C in Gegenwart von fein verteiltem Nickel und geringen Wasserspuren stellt BF_3 einen guten Katalysator dar. Oft wird Bortrifluorid, um seine katalytische Wirksamkeit zu erhöhen, mit Mineralsäuren wie H_2SO_4 , HF, Fluorsulfonsäure, Phosphorsäure eingesetzt. Die besten Ergebnisse erzielt man mit den Komplexen $\text{BF}_3 \cdot \text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ [17]. Heterogenkatalytische Untersuchungen mit BF_3 auf Trägern waren erfolgreich. Besonders für die Alkylierung von Isobutan mit Äthylen wurden Al_2O_3 - und SiO_2 -Gele, die Fluorborate des Zinks und Kupfers enthielten, zusammen mit BF_3 benutzt [18], [19], ebenfalls basische Metallsalze [20] und Träger der Zusammensetzung $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ mit BF_3 [21].

Jaques C. Morrel [22] beschrieb die Alkylierung von Isobutan mit Butenen bei –50 bis 20°C in der Flüssigphase in Anwesenheit von Salzsäure und Zink als Katalysator, gleichfalls aktiv ist ZnCl_2 auf Silicagel oder Alumogel aufgetränkt und nachträglich mit HCl behandelt [23]. Feste Katalysatoren zur Alkylierung von Isobutan durch Butene sind vorrangig bei höheren Temperaturen, also in der Gasphase wirksam. So wurde durch ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt eine Mischung von Isobutan zu n-Buten $>7:1$ bei 200–300°C und 60 at eingesetzt, wobei der Olefinumsatz 90–95% betrug und das Alkylat 85% Paraffine enthielt [24].

Für Isobutan-Olefin-Alkylierungen in der Gasphase wurde calciniertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zusätzlich mit Tetrachloräthylen und Chlor behandelt, sowie ein mit Schwefelsäure aktiviertes Zirkoniumgel vorgeschlagen [25], [26].

Zur alkylierenden Verarbeitung einer techn. anfallenden butadienfreien C_4 -Fraktion wurden Katalysatoren mit bifunktionellem Charakter getestet. Als Träger wurden vorgeschlagen: HF-getränkte oder mit Halogenen behandelte Tonerde, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder auch handelsübliche Tonerde, die mit Säure getränkt war. Danach erfolgte eine Imprägnierung mit Chlorplatinssäure.

Auch der Einsatz von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gel, getränkt mit Ammoniummolybdat und anschließend calciniert, wird beschrieben [27].

Diese heterogenen Gasphasealkylierungen haben keine technische Anwendung gefunden. Auch die Alkylierungen in Gasphase mit gasförmigen Katalysatoren, wie organische Nitro- und Chlorverbindungen haben keine Bedeutung erlangt. Die bisher technisch eingesetzten flüssigen Alkylierungskatalysatoren (hauptsächlich H_2SO_4) fördern Isomerisierungen, Spaltungen, Hydro- und Dehydropolymerisation. Daher enthalten die Alkylate nicht nur Isoparaffine der

Struktur und der Molmasse, wie sie auf Grund der verwendeten Isoparaffine und Olefine zu erwarten wären, sondern auch Kohlenwasserstoffe mit kleinerer und größerer Kettenlänge.

Der Alkylierungsprozeß ist einer der kostenaufwendigsten der petrochemischen Raffinerie. Die Nachbehandlung der Alkylate zur Entfernung saurer Reaktionsprodukte, von Säurespuren bzw. Alkylhalogeniden ist zusätzlich erforderlich. Gleichfalls die Aufarbeitung der H_2SO_4 . Diesen Nachteilen steht die bisher unübertroffene Reaktivität gegenüber. Ein heterogenes Katalyseverfahren hätte Vorteile, da bei flüssigen Katalysatoren die Säure und das KW-Stoffeinsatzprodukt, die miteinander nicht mischbar sind, in homogener Suspension gehalten werden müssen. Die bisher in der Literatur beschriebenen Versuche zur heterogenen Katalyse brachten keine guten Ergebnisse. Die Alkylate weisen hohe Bromzahlen auf, die Oligomerisierung kann nicht zurückgedrängt werden [28].

1. Zeolithe als Katalysatoren

Seit 1966 erschienen die ersten Patente und Veröffentlichungen über die Alkylierung von Isoparaffinen ($\text{C}_4\text{--C}_6$) mit niederen Olefinen ($\text{C}_3\text{--C}_6$), bei denen Zeolithe als Katalysatoren Verwendung fanden [28], [29]–[34]. Zur Anwendung kamen Zeolithe vom Typ X, Y, L und Mordenite, wobei die Y-Zeolithe die besten Ergebnisse brachten. Die Zeolithe werden mit Ammonium-, zwei-, drei- und vierwertigen Kationen hoch eingetauscht (80–90%). Oft bevorzugte Mischformen waren Ammonium/Seltenerdmetalltypen. Die erhaltenen hoch ausgetauschten sauren Zeolithe werden bei 300–500°C calciniert und fast wasserfrei bei Temperaturen um 30 bis 120°C und Drücken von 3–50 at in der Flüssigphase eingesetzt. Trotz unterschiedlichster Bedingungen hinsichtlich der Isoparaffin-Olefin-Verhältnisse, der Vorbehandlung der Katalysatoren, der Prozeßparameter und der entstehenden Reaktionsprodukte ging nach 2–4 Stunden der Umsatz der Einsatzolefine rapide zurück und der Olefinanteil im Alkylat war beträchtlich.

Unsere Optimierungsversuche an hoch ausgetauschten Zeolithkatalysatoren [35] zeigten, daß die Zeolithe als Alkylierungskatalysatoren bezüglich Aktivität und Selektivität mit konventionellen Katalysatoren vergleichbar sind. Dabei waren die nur zu 70% durch Protonen oder mehrwertige Kationen ausgetauschten NaY-Zeolithe für die Alkylierung unbedeutend. Hinsichtlich der Reaktivität zeigte nur das Isobutan als Olefinkomponente befriedigende Ergebnisse (Bild 1). Gaschromatographische Analysen und Jodzahlbestimmungen ergaben, daß die Oligomerisierung der Isobutene vorrangig abläuft. Bei höher ausgetauschten (80–90%)

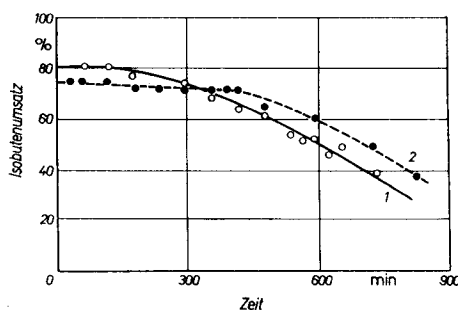


Bild 1 Das Aktivitätszeitverhalten des Katalysators NaCaY (70) bei der Oligomerisierung von Isobuten im Gemisch n-Butan: Isobuten = 10:1 bei 50 at und LHSV = 3; 1 110°C, 2 50°C

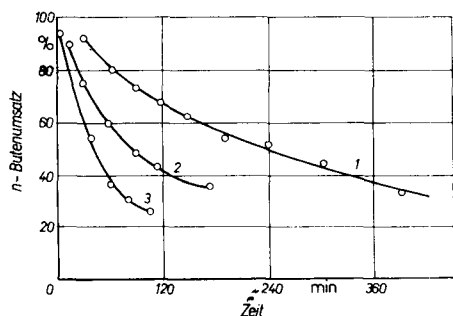


Bild 2 Das Aktivitätszeitverhalten des Katalysators NaHY(90) bei der Alkylierung im Gemisch Isobutan-n-Butene bei 50 at, 80°C und LHSV = 3; 1 Isobutan:n-Butene = 10:1, 2 Isobutan:n-Butene = 12:1, 3 Isobutan:n-Butene = 14:1

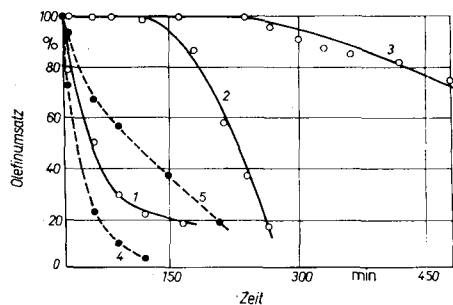


Bild 3 Das Aktivitätszeitverhalten von Alkylierungskatalysatoren bei 50 at und LHSV = 3; —○— NaCaHY (36-42)-Zeolith, —●— NaCeHY (41-41)-Zeolith, 1 Isobutan:n-Butene = 10:1, 60°C, 2 Isobutan:Isobuten = 10:1, 60°C, 3 Isobutan:Isobuten = 8:1, 60°C, 4 Isobutan:n-Butene = 10:1, 60°C, 5 Isobutan:n-Butene = 10:1, 120°C

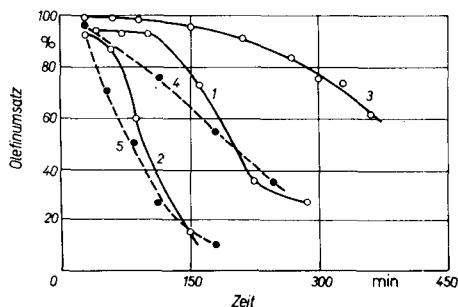


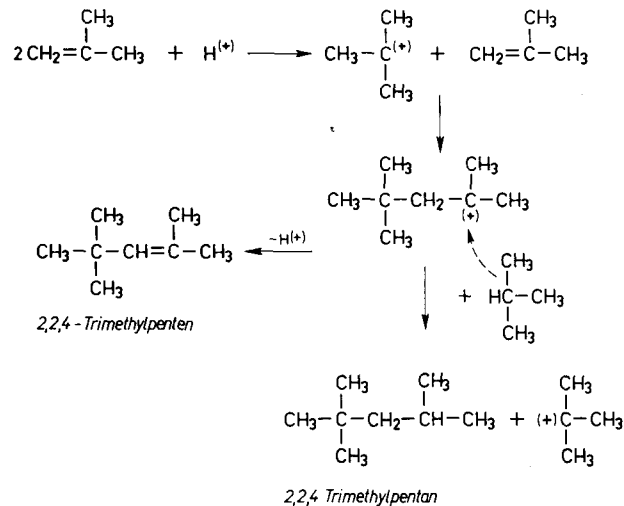
Bild 4 Das Aktivitätszeitverhalten von Alkylierungskatalysatoren bei 50 at und LHSV = 3; —○— NaCaHY (73-16)-Zeolith regeneriert, —●— NaCeHY (75-16)-Zeolith, 1 Isobutan:n-Butene = 10:1, 120°C, 2 n-Butan:n-Butene = 10:1, 120°C, 3 Isobutan:Isobuten = 10:1, 120°C, 4 Isobutan:n-Butene = 10:1, 120°C, 5 Isobutan:n-Butene = 10:1, 80°C

Zeolithen ist der Umsatz auch der n-Butene hoch (Bilder 2-4). Generell mußten auch wir feststellen, daß alle verwendeten Zeolithkatalysatoren ein schlechtes Aktivitätszeitverhalten zeigen. Die 80-90% ausgetauschten Zeolithe bleiben mit Buten und Isobuten als Olefinkomponente etwa 2-3 Stunden aktiv. Oligomerisierungskatalysatoren 70% ausgetauschter Y-Zeolithe behalten ihre Aktivität mit Isobuten als Komponente 10-12 Stunden.

In Abhängigkeit von der Art der eingetauschten Kationen war der Aktivitätsabfall mit der Zeit unter den gewählten Bedingungen bei Oligomerisierung und Alkylierung verschieden.

2. Ursachen des schlechten Aktivitätszeitverhaltens der Zeolithkatalysatoren

Neben der Alkylierung tritt immer die Oligomerisierung der Butene als Konkurrenzreaktion auf:



Der Hydridübertragungsschritt ist für die Entstehung gesättigter Kohlenwasserstoffe Voraussetzung. Hydridlieferanten können Isobutan, n-Butan, Butene und höhere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe des Alkylates sein.

Hofmann und Schrießheim [36] stellten bei Versuchen mit Schwefelsäure als Katalysator fest, daß eine Inkubationsperiode der Alkylatbildung auftritt, wenn frische Säure eingesetzt wird. Bei Schwefelsäure, die sich bereits längere Zeit im Alkylierungsprozeß befand, liegt bei erneuter Verwendung volle Reaktivität vor. Auch aus der Abhängigkeit des Trimethylpentan/Dimethylhexanverhältnisses von der Versuchsdauer geht eindeutig hervor, daß Isobutan zu Beginn der Reaktion nicht voll zur Verfügung steht. Daraus wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die reine Schwefelsäure nur ein Teil des wirklichen Alkylierungskatalysators darstellt. Es ist bekannt, daß beim Kontakt niederer Olefine mit starken Säuren hoch ungesättigte, cyclische, konjugierte Stoffe entstehen [37]. Diese Verbindungen haben Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schwefelsäure. Es gibt zwei Auffassungen über die Wirkungsweise der hoch ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe in der Säure:

1. Die Hydridüberführung erfolgt über diese cyclischen Kohlenwasserstoffe in der Schwefelsäure.
2. Die genannten cyclischen Verbindungen wirken als Isobutanlöser in der Säure, wodurch dessen Konzentration in Lösung erhöht wird. Dadurch wird Isobutan der Reaktion zugänglich.

Solche konjugiert ungesättigten Zyklen sind schon gezielt hergestellt und analysiert worden [38]. Massenspektrometrische, spektroskopische und Elementaranalysen der in H_2SO_4 gebildeten cyclischen Verbindungen ergaben mono- bis pentacyclische Verbindungen mit teilweise konjugierten Doppelbindungen.

An hoch ausgetauschten und demzufolge stark sauren Zeolithen könnten solche Verbindungen ebenfalls entstehen.

Durch Verdrängungsreaktion mit H_2O -Dampf und anschließender Extraktion mit Äther oder Aceton erhielten wir nach Entfernen des Lösungsmittels eine gelbrote, ölige Flüssigkeit, aus der je nach Eindampfungsgrad feste Stoffe ausfielen.

Von diesem Öl wurden Niedervoltionenspektren am Massenspektrometer aufgenommen, welche Molpeaks enthielten, die auf 2-4 Doppelbindungen im Molekül hinwiesen. In den Molekülen waren 15-20 C-Atome. Nach vollständiger Hydrierung des Öls und nochmaliger massenspektrometrischer Untersuchung konnten eindeutig die Massenzahlen 194, 208, 248, 250, 276, 290, 316 und 330 identifiziert werden. Es handelt sich also um cyclische Verbindungen, denn nur jene ergeben olefinische Molpeaks.

Ein in gleicher Weise aufhydriertes Alkylat zeigt keine Olefinpeaks, es enthält keine cyclischen KW-Stoffe. Die Zyklen stammen von der Molekularsieboberfläche. Der in angegebener Weise behandelte Katalysator erreicht nach erneuter Aktivierung fast 100% seiner ursprünglichen Aktivität zurück. Aktiviert man den gleichen verbrauchten Zeolith ohne Wasserbehandlung und Extraktion, so erhöht sich seine Aktivität nicht. Ein Temperatureffekt ist also ausgeschlossen (Bild 4). Wir betrachten als wirksamen Katalysator neben den sauren Zentren des Zeoliths vor allem einen Komplex zwischen Zeolith und den ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen. Das Auftreten einer Inkubationsperiode der Alkylatbildung bei großen Mischungsverhältnissen Isobutan/Buten (geringes Olefinangebot, der Katalysator muß sich erst bilden,) steht mit dieser Hypothese in Einklang (Bild 5). Die ursächliche Reaktion der Entstehung der mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist die Hydropolymerisation der Olefine [39]. Mit steigender Acidität des Katalysators gewinnt diese Reaktion immer mehr an Bedeutung. Erhöhung der Acidität entspricht bei Zeolithen steigendem Austauschgrad [40]. Ein weiterer Beweis für die Hydropolymerisation der Olefine an den verwendeten Molekularsieben ist das Auftreten von Paraffinen, wenn reines Buten oder Isobuten eingesetzt wurde. Im Oligomerisat konnten gaschromatographisch eindeutig C_8 -Paraffine nachgewiesen werden. Bei Reaktionsbedingungen von 100°C, 50 at und LHSV = 3 wurde an einem CeHY-Zeolith mit Austauschgraden von 75,2% Ce^{3+} und 15,8% H^+ bei reinem Isobuteneinsatz im Oligomerisat etwa 5% C_8 -Paraffin durch Kapillargaschromatographie nachgewiesen. Dies betraf die Verbindungen 2,2,4-, 2,2,3-, 2,3,4- und 2,2,3-Trimethylpentan (TMP), 2,3-, 2,4-, 2,5- und 3,4-Dimethylhexan (DMH) mit hohem Anteil an 2,2,4-Trimethylpentan (etwa 65%). Unter gleichen

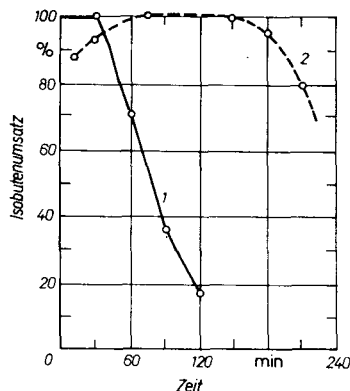


Bild 5 Das Aktivitätszeitverhalten des Katalysators NaHY (90) in Abhängigkeit vom Isobutan/Isobuten-Verhältnis bei 50 at, 80°C und LHSV = 3;
1 Isobutan:Isobuten = 13:1, 2 Isobutan:Isobuten = 20:1

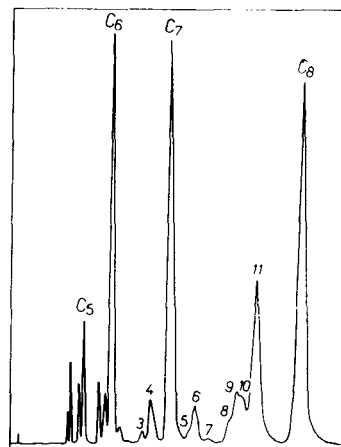


Bild 6 Gaschromatogramm der Butengemischumsatzprodukte am Katalysator, NaCeHY (75-16);
4. 2,2,4-TMP, 5. und 6. 2,3- und 2,4-DMH, 7. 2,2,3-TMP, 9. 2,3,4-TMP, 10. 2,3,3-TMP und 2,3 DMH 11. 3,4-DMH

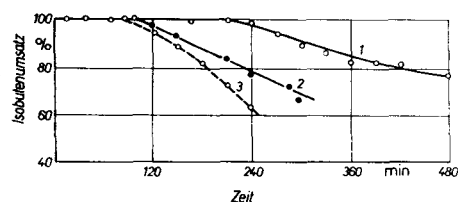


Bild 7 Das Aktivitätszeitverhalten des Katalysators NaHY (90) bei 50 at, 80°C, LHSV = 3 und unterschiedlichem Isobutan/Isobuten-Verhältnis;
1 Isobutan:Isobuten = 8:1, 2 Isobutan:Isobuten = 10:1, 3 Isobutan:Isobuten = 12:1

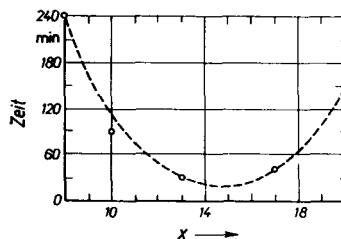


Bild 8 Abhängigkeit der Zeit des 100%igen Isobutenumsatzes vom Isobutan/Isobutenverhältnis am Katalysator NaHY (90) bei 50 at, 80°C und LHSV = 3; Isobutan:Isobuten = $x:1$

Bedingungen waren bei reinem n-Buteneinsatz in der fast gleich großen C_8 -Paraffinfraktion alle Trimethylpentane und 2,3-, 2,4- und 3,4-Dimethylhexane anwesend, mit 3,4-DMH als Hauptkomponente (Bild 6) [41].

Interessant ist weiterhin die enorme Abhängigkeit des Aktivitätszeitverhaltens vom Mischungsverhältnis Paraffin zu Olefin bei sonst gleichen Bedingungen (Bild 7). Trägt man die Zeitabhängigkeit des 100%igen Umsatzes des Katalysators NaHY(90)Y unter bestimmten Bedingungen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Isobutan:Isobuten auf, erhält man die in Bild 8 gezeigte Gesetzmäßigkeit. Sie ist charakteristisch für jeweils einen bestimmten Katalysator.

3. Die zentrale Stellung der C_8^+ -Carbeniumionen

Dieses vom Mischungsverhältnis bei jedem Katalysator in besonderer Weise abhängige Aktivitätszeitverhalten kann

durch die zentrale Stellung der C_8 -Carbeniumionen im Komplex der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten erklärt werden (Bild 9).

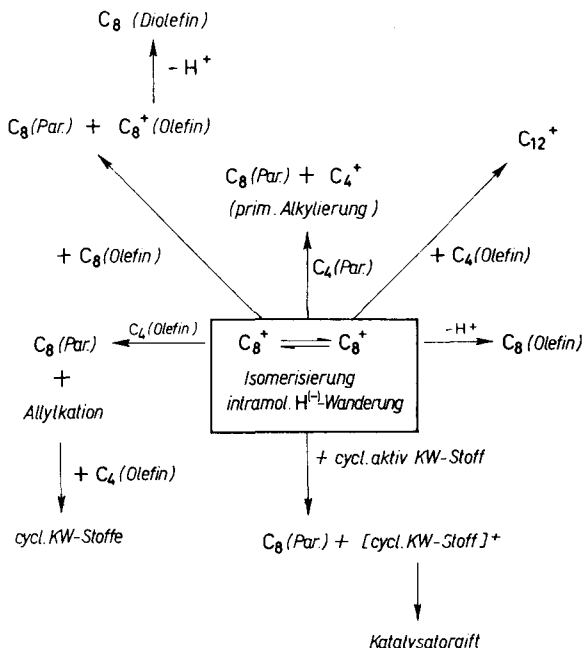
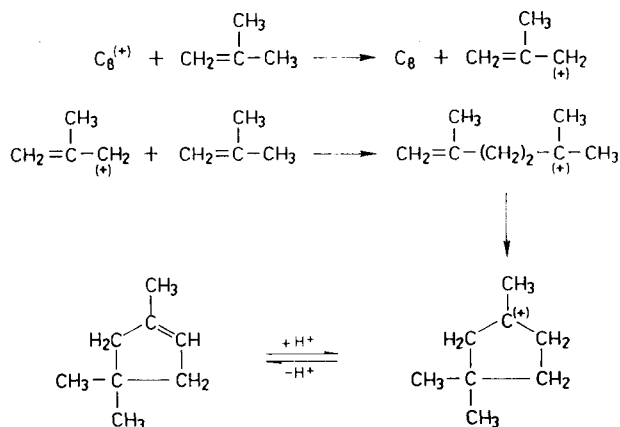


Bild 9

Folgende wichtige Reaktionen sind bestimmend:

1. Die Abspaltung eines Protons vom C_8^+ -Kation unter Olefinbildung. Als Protonenakzeptoren wirken die n-Butene, das Isobuten, höhere Olefine und der Katalysator selbst.
2. Das C_8^+ -Kation reagiert mit einem C_4 -Olefin. Es bildet sich ein C_{12}^+ -Kation. Alle Reaktionen des C_8^+ -Kations können selbstverständlich auch dem C_{12}^+ -Kation zugeordnet werden.
3. Es erfolgt eine Hydridüberführung vom Isobutan an das C_8^+ -Kation unter Bildung des C_8 -Kohlenwasserstoffes. Dies bezeichnen wir als echte primäre Alkylierung. Das dabei gebildete tertiäre Butylkation setzt die Reaktionskette fort.
4. Stammt das Hydridanion von einem höheren Paraffin oder Olefin, entstehen ebenfalls C_8 -Kohlenwasserstoffe. Im Gegensatz zur primären Alkylierung bilden sich diese C_8 -Kohlenwasserstoffe durch Oligomerisierung der C_4 -Olefine mit anschließender Hydridüberführung aus den gebildeten Umsetzungsprodukten. Wir möchten dies als sekundäre Alkylierung bezeichnen.



Stammt das Hydridanion von einem C_8 - oder C_{12} -Olefin, bildet sich unter Protonenabspaltung bevorzugt ein Diolefin.

5. Stammt das Hydridanion von einem Einsatzolefin (z. B. Isobuten), tritt ein Alkylkation auf.

Dieses stellt offensichtlich den ersten Baustein zur Bildung der mehrfach ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe dar.

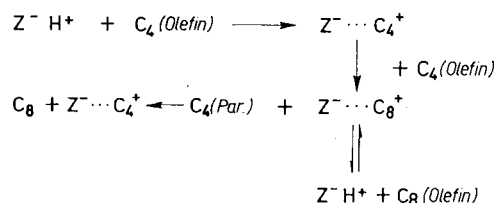
Nach Kramer [42]–[44] sind schon Cyclopentane und Cyclohexane in Gegenwart von H_2SO_4 gute Hydridlieferanten. Nunmehr kann ein Komplex aus dem sauren Zeolithzentrum und dem ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoff sich bilden (= sekundärer Katalysator). Dieser bewirkt über eine Zwischenstoffkatalyse die Hydridüberführung (Bild 10).

6. Es ist auch eine Reaktion des C_8^+ -Kations mit den cyclischen Kohlenwasserstoffen unter Hydridabspaltung möglich. Dies führt unter nachfolgender Protonenabspaltung zur Dehydrierung. Die Addition von Olefinen an die Doppelbindung vergrößert den cyclischen Kohlenwasserstoff. Bei mehrmaliger Wiederholung der Dehydrierung und Molekülvergrößerung ergeben sich gleichzeitig Möglichkeiten zur intramolekularen Cyclisierung.

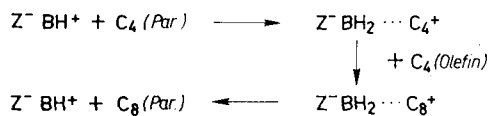
Die aus den katalytisch wirksamen ungesättigten cyclischen Verbindungen durch mehrere Reaktionsschritte obiger Art entstandenen höhermolekularen mehrcyclischen und mehrfach ungesättigten Verbindungen zeigen keine katalytische Aktivität mehr. Sie blockieren die aktiven sauren Zentren des Zeoliths, so daß die Komplexbildung Zeolith/cyclischer Kohlenwasserstoffe niedriger Molmasse verhindert wird und damit die katalytische Wirkung der sauren Zeolithzentren und der wirksamen Zeolith-Kohlenwasserstoff-Komplexe ausbleibt.

7. Die C_8^+ -Kationen können selbstverständlich ehe sie weiterreagieren durch Methylgruppenwanderung evtl. mit vorgelegter intramolekularer Hydridwanderung isomerisieren. Da die gezeigte Kurve in Bild 7 durch ein Minimum geht, müssen entgegengesetzt wirkende Faktoren für ihren Ver-

1. Katalytische Alkylierung



2. Nach Bildung cyclischer für die Hydridüberführung aktiver Kohlenwasserstoffe:



3. Vergiftungsreaktion

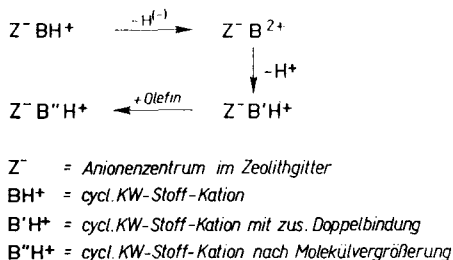


Bild 10

lauf verantwortlich sein. Wir sehen in der Bildungsgeschwindigkeit der die aktiven Zentren des Zeolithen blockierenden Kohlenwasserstoffe den hemmenden Faktor für das Aktivitätszeitverhalten. Je größer das Olefinangebot ist, um so rascher wird der sekundäre Katalysator gebildet. Es ist keine Inkubationsperiode des Isobutenumsatzes feststellbar (Bild 6). Gleichzeitig tritt in verstärktem Maße Oligomerisierung auf. Der C_{12} -Olefinanteil im Alkylat nimmt deutlich zu. Die mögliche Hydridabspaltung erfolgt bevorzugt an den Einsatzeolefinen und in geringerem Maße an den entstehenden Olefinen, den Paraffinen oder den cyclischen Kohlenwasserstoffen. Je größer das Isobutan/Isobutenverhältnis wird, um so geringer ist das Olefinangebot an der Zeolithoberfläche gegenüber den ungesättigten cyclischen Verbindungen. Der gebildete Katalysator wird durch Reaktion 6 rascher zum Kontaktgift.

Bei noch größerer Verdünnung wird der Katalysatorkomplex immer langsamer gebildet, es tritt eine Verzögerung des Isobutenumsatzes auf. Demzufolge wird auch die Bildung hochpolymerer Stoffe gehemmt, das Aktivitätszeitverhalten wird besser. Außerdem wird mit steigendem Isobutanangebot dessen Bedeutung als Reaktionspartner erhöht, Reaktion 6 wird zusätzlich zurückgedrängt.

Die Frage nach dem Verhältnis von primärer zu sekundärer Alkylierung konnte durch den Einsatz von Ausgangsprodukten verschiedener C-Zahlen (Isobutan/Propen; Isobutan/Penten und Isopentan/Isobuten) beantwortet werden. Ein großer Teil der Isoparaffine im Alkylat bildet sich durch Oligomerisierung mit anschließender Hydridüberführung [35].

4. Schlußfolgerungen

Der rasche Aktivitätsabfall der zeolithischen Katalysatoren liegt in der bevorzugten Olefinadsorption begründet. Die Olefine reagieren mit den sauren Zentren der Zeolithe und mit sich selbst, die sekundäre Alkylierung umfaßt einen bedeutenden Anteil. Je geringer der Anteil der primären zur sekundären Alkylierung bei gleichem Paraffingehalt, desto rascher die sekundäre Katalysatorbildung mit den nachteiligen Folgen der Vergiftung.

Das ungünstige Aktivitätszeitverhalten der sauren Zeolithe kann nur dann überwunden werden, wenn es gelingt, die sich bildenden Katalysatorgifte während der Alkylierung chemisch unwirksam zu machen oder ihre Bildung bzw. die Bildung der sekundären Katalysatoren zu verhindern bzw. zu verzögern oder die gebildeten cyclischen Kohlenwasserstoffe ständig von der Oberfläche zu verdrängen.

Dies könnte u.a. durch selektive Hydrierung der mehrfach und konjugiert ungesättigten Doppelbindungen der cyclischen Kohlenwasserstoffe möglich sein, da dadurch die Molekülvergrößerung verzögert wird [45].

Ein weiterer Weg wäre die Verhinderung der Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe durch zusätzliche Modifizierung der zeolithischen Oberfläche [46]. Die bevorzugte Olefin- gegenüber der Paraffinadsorption am Katalysator bleibt dagegen bestehen. Während bei der katalytischen Alkylierung von Isobutan mit Butenen in Gegenwart von Schwefelsäure die sich bildenden cyclischen, ungesättigten Verbindungen als Übergangskatalysatoren wirken und bei Molekülvergrößerung sich als unlösliche Polymeranteile als Säureschlamm absetzen, erfolgt bei der heterogenkatalytischen Alkylierung keine Selbstreinigung der Katalysatoroberfläche.

Selbst nach Regenerierung sinkt die Aktivität von Zyklus zu Zyklus stark ab, da die mehrcyclischen ungesättigten KW-Stoffe ab pentacyclischen Verbindungen mit Molekulargewichten größer als $M = 350$ die großen Hohlräume der

Zeolithe nicht mehr verlassen können und durch die thermische Aktivierung nach der Regenerierung mit polaren Stoffen polymerisieren und verkoken.

5. Zusammenfassung

Bei der Untersuchung der Alkylierungsreaktion von niederen Alkanen mit niederen Olefinen an hochausgetauschten Y-Zeolithen in Flüssigphase zeigten die Katalysatoren sehr gute Aktivität und Selektivität, aber ein schlechtes Aktivitätszeitverhalten. Die Ursache für das mangelhafte Aktivitätszeitverhalten ist die Hydropolymerisation der Olefine. Dabei entstehen ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe. Diese bilden im Komplex mit den aktiven sauren Zentren des Zeolithen den eigentlichen Alkylierungskatalysator und sind für die Hydridüberführung verantwortlich.

Die durch Dehydrierung, Molekülvergrößerung und intramolekulare Cyclisierung entstehenden höher molekularen mehrcyclischen ungesättigten Verbindungen zeigen keine katalytische Aktivität mehr. Sie blockieren die sauren Zentren des Zeolithen, so daß die Komplexbildung Zeolith-cyclische Kohlenwasserstoffe niederen Molekulargewichts nicht mehr zustande kommt. Der Katalysator verliert schnell an Aktivität und muß regeneriert werden.

Literatur

- [1] *Ipatieff, V. N.*: J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 913
- [2] *Frey, F. E.; Hepp, H. J.*: Ind. Engng. Chem. **28** (1936) 1439
- [3] *Birch, S. F.; Dunstan, A. E.; Fidler, F. A.; Pim, F. B.; Tait, T.*: Oil Gas J. **37** (1938) 52
- [4] *Frey, F. E.; Hepp, H. J.*: Ind. Engng. Chem. **45** (1953) 410
- [5] *Shreve, R. N.*: Ind. Engng. Chem. **40** (1948) 1565
- [6] *Oberfell, G. G.; Frey, F. E.*: Refiner natur. Gasoline Manufaktur **18** (1939) 486, 503
- [7] *Okelly, A. A.; Sachanen, A. N.*: Ind. Engng. Chem. **38** (1946) 463
- [8] *Knap, J. E.; Comings, E. W.; Drickamer, H. G.*: Ind. Engng. Chem. **46** (1954) 708
- [9] *Cupit, C. R.; Gwyn, J. E.; Jernigan, E. C.*: Petro./Chem. Engineer **34** (1962) 49
- [10] *Topciov, A. V.; Pauskin, J. M.*: Petroleum-Wirtsch. [UdSSR] **25 H** (1947) 6, 54
- [11] *Linn, C. B.; Grosse, A. V.*: Ind. Engng. Chem. **37** (1945) 924
- [12] *Thornton, D. P.*: Petroleum Processing **6** (1951) 488
- [13] *Frey, F. E.*: Chem. metallurg. Engng. **50** (1943) 126
- [14] *Scott, J. A.; Cooper, R. M.*: Oil Gas J. **44** (1946) 204
- [15] *Webb, G. M.; Gallaway, W. S.*: Petroleum Refiner **34** (1954) 201; Oil Gas J. **53** (1955) 166
- [16] *Ipatieff, V. N.; Grosse, A. V.*: J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1616
- [17] *Topciov, A. V.; Zavgorodnij, S. V.; Pauskin, J. M.*: Borfluorid und seine Verbindungen als Katalysatoren in der organischen Chemie, Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1962
- [18] U. S. Pat. 2945 907 (1958); *Knight, H. M.; Kirkland, E. V.*
- [19] U. S. Pat. 2398 610 (1946); *Bailey, Wm. A.; Bittner, Cl. W.*
- [20] U. S. Pat. 2842 150-2842 163 (1958); *Knight, H. M.; Kelly, J. T.*
- [21] Deutsch. Pat. 1167 804 (1964); *Wilsing, H. W.*
- [22] U. S. Pat. 2202 115 (1940); *Morrell, J. C.*
- [23] Deutsch. Pat. 1493 338
- [24] *Dorogachinski, A. Z.*: Arb. Petroleum-Inst. Grossny [UdSSR] **1960**, 65
- [25] U. S. Pat. 3523 142 (1970); *Mih, Li C.*

- [26] U. S. Pat. 3032599 (1962); *Vernon, C. F.; Boilely, H. C.; Boilely, G. C.*
 [27] DB Pat. 1106304 (1958); *Raley, J. H.; Gruk, W.; Wald, U. M.*
 [28] U.S. Pat. 1581129 (1966); *Kirsch, F. W.; Barmby, D. St.; Potts, J. D.*
 [29] U.S. Pat. 3251902 (1966); *Garwood, W. E.*
 [30] U.S. Pat. 3549557 (1970); *Bolton, P.; Pickert, P. E.*
 [31] U.S. Pat. 3397137 (1968); *Pickert, P. E.*
 [32] *Garwood, W. E.; Venuto, P. E.*: J. Catal. **11** (1968) 175
 [33] *Kirsch, F. W.; Potts, J. B.; Barmby, D. M.*: Chem. Proc. Div. Refining **48** (1968) 1000
 [34] *Kirsch, F. W.*: Chem. Engng. News **28** (1970) 51
 [35] *Schöllner, R.; Hölzel, H.*: J. prakt. Chem., **317** (1975) 69
 [36] *Hofmann, J. E.; Schrießheim, A.*: J. Amer. chem. Soc. **84** (1962) 953
 [37] *Hofmann, J. E.*: J. org. Chemistry **29** (1964) 1497
 [38] *Miron, S.; Lee, R. J.*: J. chem. Engng. Data **8** (1963) 150
 [39] *Ipatieff, V. N.; Pines, H.*: J. org. Chemistry **1** (1936) 464
 [40] *Beaumont, R.; Barthomeuf, D.; Trambonce, Y.*: Acidic and Exchange Properties of X- and Y-Zeolites, Correlation with Catalytic Activity for Some of Them. Katalyse-Kongreß, USA, 1970
 [41] *Hölzel, H.*: Leipzig, Karl-Marx-Universität, Dissertation 1972
 [42] *Kramer, G. M.*: J. org. Chemistry **30** (1965) 2671
 [43] *Kramer, G. M.*: J. org. Chemistry **32** (1967) 920
 [44] *Kramer, G. M.*: J. org. Chemistry **32** (1967) 1916
 [45] *Schöllner, R.; Hölzel, H.; Partisch, M.*: Wiss. Z. Karl-Marx-Universität Leipzig, math.-naturwiss. R. **23** (1974) 630
 [46] *Schöllner, R.; Hölzel, H.; Aberle, K.*: Wiss. Z. Karl-Marx-Universität Leipzig, math.-naturwiss. R. **23** (1974) 643
 eingegangen am 28. Mai 1975 ZCA 4930

Kurze Originalmitteilungen

Addition von Bromfluorid an substituierte Chalkone

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Substituenteneinflüsse auf spektroskopische Daten von Chalkondihalogeniden [1] interessierten uns die bislang nicht beschriebenen 2-Brom-3-fluor-1,3-diarylpropanone-(1) (I), da infolge des erstmals in 3-Stellung eingeführten Fluors an Stelle von bisher Chlor oder Brom [1], [9] gravierende Änderungen gerade bei der Weiterleitung von Substituenteneffekten über die Dihalogenäthylengruppe hinweg zu erwarten waren.

Die Darstellung der I durch HF-Addition an α -Bromchalkone erschien kaum gangbar, da nach *Abell* [2] bereits Chlorwasserstoff nicht mehr an dieses Substrat angelagert werden kann. Die nur aus den Elementen mögliche Bildung von Brommonofluorid und sein Vorliegen im Gleichgewicht mit Br_2 und BrF_3 [3] läßt es als additionsfähiges Agens kaum interessant erscheinen. So blieb nur die gekoppelte Addition von Brom und Fluor als erfolgversprechende Methode übrig, zumal diese an Olefinen und Acetylenen schon mehrfach erprobt wurde [4]–[7]. Es erwies sich jedoch, daß die Umsetzung von Chalkon sowohl mit N-Bromsuccinimid (NBS) und 40%iger Flußsäure in Eisessig als auch mit NBS und Fluorwasserstoff in Acetonitril nicht zum 2-Brom-3-fluor-1,3-diphenylpropanon-(1) (Ia) führte. Das konnte erstmals in einer Ausbeute von 13% bei Verwendung von N-Brom-

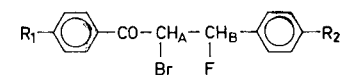
acetamid und HF in Äther bei -70°C und bei Gegenwart von AlF_3 erhalten werden.

In akzeptablen Ausbeuten konnten wir die I (Tab. 1) aus den Chalkonen erst mittels NBS und Polyfluorwasserstoff-Pyridin-Reagens (PHFPy) nach *Olah* [8] erhalten.

Ihre ^1H -NMR-Spektren weisen den erwarteten, durch Kopplung der beiden vicinalen Protonen H_A und H_B mit dem 3ständigen Fluoratom in 8 Linien aufgespaltenen AB-Teil auf. Die vicinale Kopplungskonstante $J_{\text{A,B}}$ ist mit 9,4 bis 10,0 Hz deutlich kleiner als die aller bisher untersuchten erythro-Chalkondihalogenide [1], [9]. Nach *Slomp* [10] vorgenommene Spektralanalysen führten zu den in Tab. 1 angegebenen chemischen Verschiebungen der Protonen H_A und H_B . Die Kopplungskonstanten $|J_{\text{A,F}}| = 6,0\text{--}7,2$ Hz und $|J_{\text{B,F}}| = 42,1\text{--}45,5$ Hz liegen im Erwartungsbereich. Ein Vergleich der NMR-Spektren der I mit dem von 2-Brom-3-fluor-2-deutero-1-perdeuterophenyl-3-(4-methylphenyl)propanon-(1) (II) weist aus, daß in den Spektren der I das Signal des H_B -Protons auf Grund der stark entschirmenden Wirkung des Fluors eine Verschiebung nach niederem Feld gegenüber dem H_A -Signal erfahren hat.

Trotz der im Vergleich zu den erythro-2-Brom-3-chlor-1,3-diarylpropanonen-(1) [1] relativ niedrigen Schmelzpunkte der I, ihrer kleineren Kopplungskonstanten $J_{\text{A,B}}$ und auch

Tabelle 1 erythro-2-Brom-3-fluor-1,3-diarylpropanone-(1) (I)



Nr.	R ₁	R ₂	Schmp. in °C	Ausbeute in %	τ_{H_A} in ppm	τ_{H_B} in ppm	$J_{\text{A,B}}$ in Hz	$\nu_{\text{C=O}}$ in cm^{-1}	σ
Ia ^{a)}	H	H	86–88	40	4,69 q	3,92 q	9,6	1686	0
Ib	F	H	102,5–104	40	4,72 q	3,89 q	9,6	1686	0,06
Ic ^{b)}	Cl	H	127–128,5	35	4,75 q	3,91 q	9,4	1683	
Id ^{c)}	Br	H	124–125	31	4,75 q	3,91 q	9,7	1691	0,45
Ie ^{d)}	CH_3	H	98–100	40	4,70 q	3,90 q	10,0	1684	–0,05
If ^{e)}	CH_3O	H	120–122,5	50	4,67 q	3,88 q	9,8	1681	–0,27
Ig	H	Cl	116–118	32	4,74 q	3,94 q	9,4	1682	
Ih	H	Br	125–126,5	45	4,72 q	3,92 q	9,6	1682	
Ii ^{f)}	H	CH_3	130,5–131	55	4,68 q	3,96 q	9,4	1683	
II ^{g)}	D_5	CH_3	129–131	31	—	4,01 d	—	—	

^{a)} μ 2,97 D; ^{b)} μ 2,50 D; ^{c)} μ 2,77 D; ^{d)} $\tau(\text{CH}_3)$ 7,55 ppm; ^{e)} $\tau(\text{CH}_3\text{O})$ 6,14 ppm; ^{f)} $\tau(\text{CH}_3)$ 7,60 und 7,63 ppm; ^{g)} $\tau(\text{CH}_3)$ 7,65 und 7,68 ppm