

- [37] J. J. Tufariello u. E. J. Trybulski, *J. Org. Chem.* 39, 3378 (1974).
 [38] E. Gössinger, R. Imhof u. H. Wehrli, *Helv. Chim. Acta* 58, 96 (1975).
 [39] E. Buchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21, 2637 (1888).
 [40] W. Kirmse u. H. Dietrich, *Chem. Ber.* 100, 2710 (1967).
 [41] M. Schwarz, A. Besold u. E. R. Nelson, *J. Org. Chem.* 30, 2425 (1965).
 [42] E. Piers, R. W. Britton, R. J. Keziers u. R. D. Smillie, *Can. J. Chem.* 49, 2623 (1971).
 [43] B. M. Trost u. R. M. Cory, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5572 (1971).
 [44] B. M. Trost, R. M. Cory, P. H. Scudder u. H. B. Neubold, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7813 (1973).
 [45] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1475 (1968).
 [46] D. W. Adamson u. J. Kenner, *J. Chem. Soc.* 1935, 286.
 [47] C. D. Hurd u. S. C. Lui, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2656 (1935).
 [48] A. Ledwith u. D. Parry, *J. Chem. Soc. B* 1967, 41.
 [49] D. Y. Curtin u. S. M. Gerber, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4052 (1952).
 [50] J. L. Brewbaker u. H. Hari, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 711 (1969).
 [51] B. M. Trost u. P. J. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7421 (1974).
 [52] A. Michael, *J. Prakt. Chem.* [2] 48, 94 (1893).
 [53] F. C. Uhle, *J. Org. Chem.* 32, 1596 (1967).
 [54] P. A. S. Smith, J. M. Clegg u. J. H. Hall, *J. Org. Chem.* 23, 524 (1958).
 [55] A. L. Logothetis, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 749 (1965).
 [56] R. Fusco, L. Garanti u. G. Zecchi, *J. Org. Chem.* 40, 1906 (1975).
 [57] J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier u. Y. VoQuang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 2555.
 [58] L. K. Dyal u. J. E. Kemp, *J. Chem. Soc. B* 1968, 976.
 [59] J. H. Hall, F. E. Behr u. R. L. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4952 (1972).
 [60] W. Oppolzer, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2199.
 [61] W. Oppolzer, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1707.
 [62] W. Oppolzer, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3091.
 [63] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich u. H. Knapfer, *Tetrahedron* 17, 3 (1962).
 [64] R. Fusco, L. Garanti u. G. Zecchi, *Tetrahedron Lett.* 1974, 269.
 [65] R. Huisgen, H. Knapfer, R. Sustmann, G. Wallbillich u. V. Weberndorfer, *Chem. Ber.* 100, 1580 (1967).
 [66] S. Morrocchi, A. Ricca u. A. Zanarotti, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3215.
 [67] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* 74, 31 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 50 (1962); R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab u. K. Bunge, *Chem. Ber.* 105, 1258 (1972); K. Bunge, R. Huisgen u. R. Raab, *ibid.* 105, 1296 (1972).
 [68] K. Burger u. J. Fehn, *Chem. Ber.* 105, 3814 (1972).
 [69] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff u. S. E. Wetmore, *Pure Appl. Chem.* 33, 269 (1973).
 [70] P. Claus, T. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimhan, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen u. H. Schmid, *Pure Appl. Chem.* 33, 339 (1973).
 [71] A. Padwa, J. Smolanoff u. A. Tremper, *Tetrahedron Lett.* 1974, 29; A. Padwa u. J. Smolanoff, *ibid.* 1974, 33.
 [72] A. Padwa, J. Smolanoff u. A. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4682 (1975).
 [73] A. Padwa u. P. H. J. Carlsen, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3862 (1975).
 [74] A. Padwa u. P. H. J. Carlsen, unveröffentlicht.
 [75] A. Padwa u. N. Kamigata, unveröffentlicht.
 [76] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen u. H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56, 2611 (1973).
 [77] T. Mukai u. H. Sukawa, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1835.
 [78] R. Criegee in J. O. Edwards: *Peroxide Reaction Mechanisms*. Interscience, New York 1962, S. 32; *Angew. Chem.* 87, 765 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 745 (1975).
 [79] P. S. Bailey, *Chem. Rev.* 58, 925 (1958).
 [80] P. D. Bartlett u. T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3408 (1962).
 [81] R. Criegee, A. Banciu u. H. Keul, *Chem. Ber.* 108, 1642 (1975).
 [82] C. Grundmann u. P. Grünanger: *The Nitrile Oxides*. Springer, Berlin 1971.
 [83] R. Fusco, L. Garanti u. G. Zecchi, *Chim. Ind. (Milan)* 57, 16 (1975).
 [84] K. Bust, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack u. R. Sustmann, *Chem. Ber.* 106, 3258 (1973).
 [85] A. Dondoni u. G. Barbaro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1973, 1769.
 [86] L. Garanti, A. Sala u. G. Zecchi, *J. Org. Chem.* 40, 2403 (1975).

Die Fischer-Tropsch-Synthese: Molekulargewichtsverteilung der Primärprodukte und Reaktionsmechanismus

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^[*]

Eine Auswertung von Literaturangaben über die Bildung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren zeigt, daß die Molekulargewichtsverteilung der Primärprodukte durch die Schulz-Flory-Gleichung beschrieben werden kann („normale“ oder „wahrscheinlichste“ Verteilung). Daraus folgt, daß der günstigstenfalls erzielbare Anteil an Produkten eines gegebenen Polymerisationsgrades vorausberechnet werden kann. Außerdem wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

1. Einleitung

Das Ölembargo und die Verteuerung des Rohöls haben erhebliche Kostensteigerungen für öl-abhängige Rohstoffe wie Paraffine, Olefine, Alkohole usw. nach sich gezogen. Zwar ist schon vor geraumer Zeit auf die absehbare Erschöpfung der natürlichen Ölvorkommen hingewiesen worden, doch hat sich nun der Versorgungsengpaß um viele Jahre früher als erwartet eingestellt, wobei die chemische Industrie mit ihrer einseitig auf das Öl ausgerichteten Rohstoffbasis besonders stark betroffen ist.

In dem Maße, wie das Öl teurer wird, wenden sich die Chemiker wieder der im Laufe der Jahre fast vergessenen Kohle als Lieferant für Kohlenstoff zu. Vor etwa fünfzig Jahren

sahen sich deutsche Chemiker allerdings schon einmal vor dieses Problem gestellt. Deutschland besitzt ausgedehnte Kohlevorkommen neben gänzlich unzureichenden Ölvorkommen, die zu einer Umwandlung der Kohle in flüssige Kohlenwasserstoffe zwangen. Schon 1924 veröffentlichte *Franz Fischer* ein Buch zu diesem Thema^[1]. In den folgenden Jahrzehnten wurden nebeneinander zwei Verfahren bis zur industriellen Reife entwickelt: Die katalytische Kohlehydrierung bei hohem Druck (Bergius-Verfahren) und die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff – ausgehend von Kohle und Wasser – bei Normal- und Mitteldruck (Fischer-Tropsch-Verfahren). Ihren Höhepunkt erreichte diese Entwicklung während des Zweiten Weltkrieges.

Nach 1945 änderte sich die Situation. Die europäischen Preise für Öl und Kohle waren vor dem Ölembargo vergleichbar (rund 30–40 \$ pro Tonne), jedoch hat die Kohle einen ungünstigen TOE-Wert („ton of oil equivalent“): 1 1/2 Tonnen

[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé
 Monsanto Research S.A.
 Eggbühlstraße 36, CH-8050 Zürich (Schweiz)

Kohle liefern soviel Energie wie 1 Tonne Öl. Die beim Öl einfachere Automatisierung des Transportes, des Einsatzes in Raffinerien und Fabriken sowie der Raumheizung usw. hat darüber hinaus dazu beigetragen, die schmutzige und schwieriger zu handhabende Kohle zu verdrängen. Selbst bei der derzeitigen Preisrelation von rund 100 \$ je Tonne Öl gegenüber 70 bis 80 \$ je Tonne Kohle erscheint die Gewinnung von Benzin aus Kohle auf den ersten Blick nicht sonderlich attraktiv. Eine der positiven Folgeerscheinungen der Ölkrise ist jedoch, daß sie das Verantwortungsbewußtsein für die Zukunft gestärkt hat. Neben der Suche nach anderen Energiequellen wie Kernenergie, geothermische Energie, Wasser- und Windkraft wenden sich wissenschaftliche und technische Untersuchungen wieder der Kohle zu.

In der vorliegenden Arbeit werden einige Möglichkeiten und Grenzen der Synthese von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen aus CO und H₂ (Fischer-Tropsch-Synthese) beschrieben. Insbesondere wird angegeben, wie hoch der Anteil an Produkten eines gegebenen Polymerisationsgrades im günstigsten Fall sein kann. Grundlage für diese Aussage ist die Beobachtung, daß die Reaktionsprodukte eine charakteristische Kettenlängenverteilung aufweisen, wie sich bei einer kritischen Durchsicht der Literaturdaten zeigte. Außerdem haben wir Vorstellungen aus dem Gebiet der molekularen Katalyse mit definierten Übergangsmetallkomplexen sowie aus der Polymerchemie auf mechanistische Angaben mehrerer Autoren angewendet und schlagen hier einen Reaktionsmechanismus für die Fischer-Tropsch-Synthese vor.

2. Entwicklung und gegenwärtiger Stand der Fischer-Tropsch-Synthese

Am Anfang der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ steht die klassische Methansynthese von *Sabatier* und *Senderens* aus dem Jahre 1902^[2]. Erst 1922 erhielten *Fischer* und *Tropsch* ihr erstes Patent über „Synthol“, ein Gemisch von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, das sie aus CO und H₂ bei über 100 atm und 400°C mit alkalisch behandelten Eisenspänen als Katalysator gewonnen hatten^[3]. Über die weitere Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese gibt es mehrere kompetente Übersichtsarbeiten^[4], die hier nicht dupliziert werden sollen. Lediglich einige wesentliche Entwicklungsschritte werden im folgenden unter Hinweis auf den gegenwärtigen Stand behandelt.

1925 gelang es *Fischer* und *Tropsch*, die Synthese so zu lenken, daß überwiegend Kohlenwasserstoffe entstanden; das Patent bezog sich auf einen Normaldruck-Prozeß im Temperaturbereich 250–300°C unter Verwendung von Fe/ZnO oder Co/Cr₂O₃ als Katalysator^[5]. 1936/37 fanden *Fischer* und *Pichler*, daß die Verfahrensführung bei mittleren Drücken (5–30 atm) über Cobalt^[6] oder Eisenkatalysatoren^[7] erheblich bessere Ausbeuten und Katalysatorstandzeiten liefert. Mit einem Rutheniumkatalysator und bei hohen Betriebsdrücken (1000–2000 atm) und Temperaturen (140–200°C) konnten *Pichler* et al. die Synthese auf hochschmelzende geradkettige Paraffine mit Molekulargewichten bis 10⁶ lenken^[4d, 8]; die erhaltenen „Polymethylene“ sind praktisch identisch mit Ziegler-Polyethylen.

In jüngerer Zeit scheint sich das Interesse wieder zu den ursprünglichen sauerstoffhaltigen Produkten des ersten „Synthol“-Prozesses zu verschieben. Hochdruck- und Hochtempe-

raturverfahren liefern aliphatische Alkohole im Bereich C₁ bis C₁₈, die wichtige Rohstoffe für die Herstellung von Detergentien, Weichmachern usw. sind^[9]. In Verfahren nach neueren russischen Patenten^[9d] werden Eisenkatalysatoren bei 160 bis 220°C, 50–300 atm und einem H₂/CO-Verhältnis von 5:1 bis 20:1 zur Herstellung von flüssigen, sauerstoffhaltigen Verbindungen der Reihe C₁–C₂₀, überwiegend Alkoholen, verwendet. Durch anschließende Hydrierung über Cu/Cr-Katalysatoren wird die Alkoholausbeute erhöht. Bei hohen Raumgeschwindigkeiten soll der Alkoholanteil im gesamten, unterhalb 160°C siedenden Flüssigprodukt bis zu 86% betragen können^[9e].

Diese kurze Zusammenfassung vermittelt zugleich einen Eindruck von der Vielseitigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese: Je nach Katalysator, Druck und Temperatur kann der Prozeß auf flüssige Kohlenwasserstoffe, Wachse oder Alkohole als Hauptprodukte gelenkt werden. Trotzdem haben die von Öl ausgehenden Verfahren zur Herstellung dieser Substanzen aus den im ersten Abschnitt erwähnten Gründen die Fischer-Tropsch-Synthese fast vollständig verdrängt. Die einzige bedeutende Fabrikationsanlage für Benzin, Leichtöl und Paraffine nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren befindet sich in Südafrika, das über sehr preisgünstige Kohle verfügt (sie kostete 1970 nur etwa 1/6 soviel wie in der Bundesrepublik Deutschland^[4d]). Das Verfahren der South African Coal, Oil and Gas Corporation, Ltd. (Sasol) arbeitet bei mittleren Drücken (20–25 atm) mit Eisenkatalysatoren. Sowohl Festbettverfahren als auch Verfahren mit umlaufendem Katalysator haben dort einen hohen technischen Entwicklungsstand erreicht; in den Tabellen 1 und 2 werden die Produkte der beiden Verfahrensvarianten verglichen^[4d].

Tabelle 1. Durch Fischer-Tropsch-Synthese mit Festbett- und mit Umlaufkatalysator erhaltene Produkte (Gewichts-%) [4d].

Fraktion	Festbett-katalysator (220–240°C)	Umlauf-katalysator (310–340°C)
C ₃ –C ₄	5,6	7,7
C ₅ –C ₁₁ (Benzin)	33,4	72,3
Gasöl	16,6	3,4
Paraffin, Fp < 60°C	22,1	3,0
Paraffin, Fp 95–97°C	18,0	—
Alkohole, Ketone	4,3	12,6
Säuren	Spuren	1,0

Der Eisenkatalysator für das Festbettverfahren wird durch Fällung von Eisenhydroxid mit Silicagel hergestellt. Das Verfahren arbeitet bei 220–240°C und 25 atm bei einem H₂/CO-Verhältnis von 1,8:1. Pro Durchgang werden etwa 70% des Kohlenmonoxids umgesetzt.

Für das Verfahren mit Umlaufkatalysator werden Eisenoxid und Additive in einem elektrischen Ofen bei 1500°C zusam-

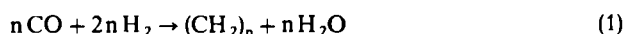
Tabelle 2. Zusammensetzung der flüssigen Fischer-Tropsch-Fractionen beim Arbeiten mit Festbett- und mit Umlaufkatalysator (Volumen-%) [4d].

Bestandteile	Festbettkatalysator		Umlaufkatalysator	
	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈
Olefine	50	40	70	60
Paraffine	45	55	13	15
sauerstoffhaltige				
Verbindungen	5	5	12	10
aromatische				
Verbindungen	—	—	5	15

mengeschmolzen; anschließend wird die Schmelze zu einem feinen Pulver vermahlen, das durch die Treibwirkung des einströmenden Gases im Reaktionsraum verwirbelt wird (Reaktionsbedingungen: 310–340°C; 24 atm; $H_2/CO=6:1$). Der Umsatz pro Durchgang (bezogen auf CO) ist größer als 90%. Bei diesem Prozeß entstehen Produkte mit erheblich niedrigerem mittlerem Molekulargewicht (Maximum in den Benzinfraktionen) und mit höherem Anteil an sauerstoffhaltigen Derivaten als beim Arbeiten mit dem Festbettkatalysator (Tabelle 1). Außerdem findet sich ein bemerkenswert hoher Anteil an Olefinen unter den Produkten (Tabelle 2). Dagegen liefert das Festbettverfahren höhere Anteile an Ölen und wachsartigen Paraffinen als das Verfahren mit Umlaufkatalysator. Mit dem Festbettkatalysator werden vergleichbare Anteile an Alkenen und Alkanen erhalten. – Die Sasol betreibt eine Kombination beider Verfahren, die eine flexible Anpassung an die Marktsituation erlaubt.

3. Die Primärprodukte

Bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen wird ein Kohlenstoffatom nach dem anderen unter gleichzeitiger Bildung von Wasser nach folgender Summengleichung angebaut:



Das Gemisch enthält im allgemeinen Paraffine, Olefine, Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester und aromatische Verbindungen in wechselnden Mengen. Schon frühzeitig wurde erkannt^[10, 11], daß sich mit Cobaltkatalysatoren lineare Olefine und Paraffine als Hauptprodukte bilden und daß der geringe Anteil an nichtlinearen Produkten vorwiegend aus monomethylverzweigten Verbindungen besteht. Da Olefine und Paraffine das gleiche Kohlenstoffgerüst aufwiesen, wurde angenommen, daß die Olefine die Primärprodukte sind und daß die Paraffine durch Hydrierung aus ihnen hervorgehen.

wächst. Dieser Befund ist in Abbildung 1 dargestellt: Bei langen Verweilzeiten (geringer Raumgeschwindigkeit) werden die primär entstehenden α -Olefine über Sekundärreaktionen in β -Olefine, geradkettige Paraffine und methylverzweigte Produkte umgewandelt. In allen Fällen ist der Methangehalt bemerkenswert hoch.

Im Gegensatz zu den erwähnten Sekundärprodukten erwies sich der Alkoholgehalt als unabhängig von der Raumgeschwindigkeit. Pichler et al.^[14] schlossen daraus, daß die Alkohole ebenfalls Primärprodukte des Prozesses sind und wiesen auf die Möglichkeit eines gemeinsamen Vorläufers für unverzweigte α -Olefine und unverzweigte Alkohole hin.

4. Sekundärreaktionen der α -Olefine

Die Entwicklung leistungsfähiger gaschromatographischer Methoden (Kapillarsäulen- und Radiogaschromatographie) hat neuerdings eine detaillierte Bestimmung der vielen Isomere in den Syntheseprodukten ermöglicht und damit Einblick in den Ablauf der Sekundärreaktionen verschafft. Pichler et al.^[15, 44] haben eine vollständige Analyse der C_7 -Kohlenwasserstoff-Fraktion mitgeteilt, die beim Festbettverfahren der Sasol anfiel. Diese Fraktion besteht zu >91 % aus geradkettigen Verbindungen; der nichtlineare Anteil ist zu >90 % monomethyl-, zu 6 % dimethyl- und zu 2,5 % ethylverzweigt. Der geradkettige Anteil enthält ungefähr 51 % Heptan, 31 % 1-Hepten, 17 % *cis*- und *trans*-2-Hepten sowie nur 1 % *cis*- und *trans*-3-Hepten.

Ein weiterer wichtiger Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Sekundärreaktionen des α -Olefins stammt von Schulz et al.^[16]: Sie fügten dem Synthesegas ^{14}C -markiertes Ethylen, Propylen, 1-Buten oder 1-Hexadecen zu und kontrollierten den Verbleib dieser α -Olefine mit Hilfe der Radiogaschromatographie. In Gegenwart von Cobaltkatalysatoren reagieren über 90 % des zugesetzten Olefins; bei Eisensystemen ist die Reaktion etwas langsamer. Der größte Teil des Olefins wird

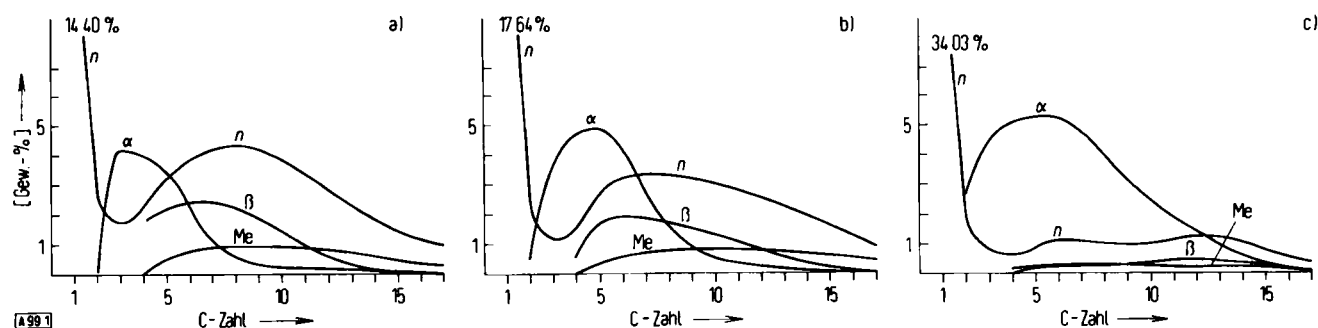


Abb. 1. Zusammensetzung des durch Fischer-Tropsch-Synthese erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches als Funktion der Raumgeschwindigkeit. a) $78 h^{-1}$, b) $337 h^{-1}$, c) $2380 h^{-1}$. $n = n$ -Paraffine, $\alpha = \alpha$ -Olefine, $\beta = \beta$ -Olefine, Me = Methylparaffine. Katalysator: Co/ThO_2 (nach [14]). Die Raumgeschwindigkeit ist definiert als Volumen Synthesegas pro Volumen Katalysator und Stunde.

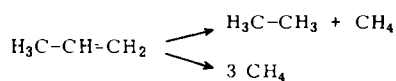
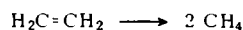
Der Olefinanteil der Kohlenwasserstoffe besteht hauptsächlich aus α - und β -Olefinen (1- bzw. 2-Alkenen). Die Tatsache, daß die Konzentration an α -Olefinen im allgemeinen viel höher ist als dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, führte Friedel und Anderson^[12] zur Annahme, daß α -Olefine die Primärprodukte der Synthese sind.

Diese Annahme wurde von Pichler et al. bestätigt^[13], die zeigen konnten, daß der α -Olefinanteil des Produktgemisches mit steigender Raumgeschwindigkeit des Synthesegases

zum Alkan hydriert; daneben werden α -Olefine aber auch in wachsende Ketten inkorporiert oder starten neue Ketten. Mit wachsendem Molekulargewicht geht die Inkorporation der α -Olefine erwartungsgemäß zurück; von Bedeutung ist sie nur bei Ethylen und Propylen. Die Aufnahme von Ethylen erfolgt ohne Verzweigung, die Aufnahme von Propylen führt zu Methylverzweigungen.

Zugleich werden die α -Olefine unter Öffnung der Doppelbindung gespalten. Da diese Aufspaltung in einer Wasserstoff-

atmosphäre stattfindet, entsteht bei dieser Sekundärreaktion zusätzliches Methan. Arbeitet man mit Synthesegas, das rund 0.5 Vol.-% [$1\text{-}^{14}\text{C}$]-1-Alken enthält, so finden sich 4–9% des ^{14}C in Form von Methan im Produktgemisch. Merkwürdigerweise lieferte auch [$2\text{-}^{14}\text{C}$]-Propen erhebliche Mengen an markiertem Methan. Es müssen daher die folgenden Abbaureaktionen angenommen werden:



Die Olefinspaltung hat bei Cobaltkatalysatoren größere Bedeutung als bei den Eisensystemen (vgl. den hohen Methangehalt in Abb. 1); für die Inkorporationsreaktion gilt das Umgekehrte.

Weder Co noch Fe führen zu einer merklichen Cracking der Paraffine. Den Synthesegasen zugesetztes ^{14}C -markiertes Butan konnte zu über 99% unverändert zurückgewonnen werden.

5. Molekulargewichtsverteilung

Abbildung 2 zeigt eine typische Verteilungskurve der an einem Cobaltkatalysator erhaltenen Kohlenwasserstoffe^[14]. Abgesehen vom hohen Methananteil weist die Verteilung eine deutliche Ähnlichkeit mit der Molekulargewichtsverteilung

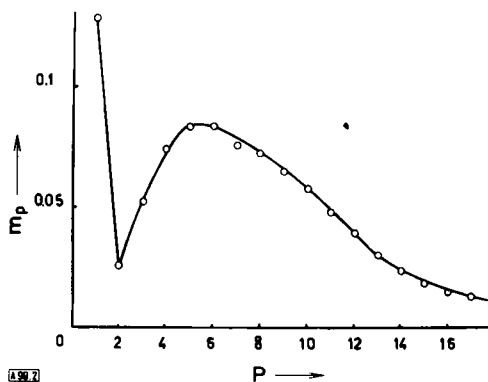


Abb. 2. Kettenlängenverteilung der beim Abb. 1a zugrundeliegenden Versuch erhaltenen Kohlenwasserstoffe (nach [14]). m_p = Gewichtsanteil der Oligomere des Polymerisationsgrades P (= Anzahl der C-Atome).

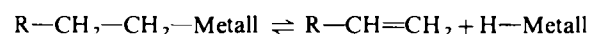
nach Schulz-Flory auf, wie sie sich häufig bei Oligomerisations- und Polymerisationsprozessen einstellt („wahrscheinlichste“ oder „normale“ Verteilung). Ein Beispiel ist die Oligomerisation des Ethylens, bei der die Molekulargewichtsverteilung hauptsächlich durch die beiden Reaktionen Kettenfortpflanzung und Kettenübertragung bestimmt wird^[17].

Die Fischer-Tropsch-Synthese kann durchaus als Polymerisations-(Oligomerisations-)prozeß aufgefaßt werden, bei dem das „Monomer“ durch $(\text{CO} + 2\text{H}_2)$ ersetzt ist [siehe Gl. (1) in Abschnitt 3]. Demzufolge läßt sich der Formalismus der Polymerisationskinetik, wie er für die Oligomerisation des Ethylens erarbeitet worden ist, auch auf diesen Prozeß anwenden.

Obwohl die Kettenfortpflanzung viele Einzelschritte umfaßt (vgl. Abschnitt 6), kann man ihre Geschwindigkeit (r_p) formal-kinetisch definieren als

$$r_p = + \frac{d[-\text{CH}_2-]}{dt} \quad (2)$$

Bei typischen Fischer-Tropsch-Synthesen bleibt die Kettenfortpflanzungsgeschwindigkeit r_p über Wochen unverändert, so daß die Konzentration an aktiven Zentren als konstant angenommen werden kann. Das bedeutet, daß keine Abbruchreaktionen stattfinden, die die Wachstumszentren inaktivieren. Berücksichtigt man ferner, daß die Zahl der erzeugten Ketten bei weitem größer ist als die Zahl der aktiven Zentren, so muß man folgern, daß die das Kettenwachstum unterbrechende und zu Oligomeren führende Reaktion eine Kettenübertragungsreaktion ist, bei der sich die Kette vom Metall ablöst, so daß am Metall eine neue Kette gestartet werden kann. Da die Primärverbindungen α -Olefine sind, muß der Überträger der kinetischen Kette ein Metallhydrid sein. Die Reaktion kann als



beschrieben werden und ist wahrscheinlich mit der bekannten β -Wasserstoffabspaltung zu vergleichen, die häufig bei löslichen Alkyl-Übergangsmetall-Komplexen beobachtet wird (vgl. z. B.^[17]). Gleichung (3) beschreibt die Geschwindigkeit (r_{tr}) der Kettenübertragungsreaktion. Das Metallhydrid setzt die kinetische Kette fort (siehe Abschnitt 6).

$$r_{tr} = \frac{d[\text{Olefin}]}{dt} \quad (3)$$

Die Schulz-Flory-Verteilung der Molekulargewichte ist gegeben durch^{[18][19]}:

$$m_p = (\ln^2 \alpha) P \alpha^P \quad (4)$$

worin m_p den Gewichtsanteil der Oligomere eines bestimmten Polymerisationsgrades P (hier die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette) bedeutet. α ist die Wahrscheinlichkeit für Kettenwachstum und wird als

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_{tr}} \quad (5)$$

definiert. In logarithmierter Form lautet Gl. (4)

$$\log \frac{m_p}{P} = \log(\ln^2 \alpha) + P \log \alpha \quad (6)$$

Wenn die graphische Darstellung von $\log(m_p/P)$ gegen P für ein gegebenes Polymer eine Gerade ergibt und die aus der Steigung ($= \log \alpha$) sowie aus dem Ordinatenabschnitt [$= \log(\ln^2 \alpha)$] ermittelten α -Werte befriedigend übereinstimmen

[*] Gleichung (4) ist die von G. V. Schulz angegebene Form; die Verteilungsfunktion nach Flory lautet in der hier verwendeten Bezeichnungsweise

$$m_p = (1 - \alpha)^2 P \alpha^{P-1}$$

Für $\alpha \geq 0.5$ sind beide Gleichungen identisch [18]. Bei der hier beabsichtigten Bestimmung von α durch graphische Auswertung von experimentellen Fraktionierungen liefern beide Gleichungen übereinstimmende Resultate.

men, so gehorcht die Molekulargewichtsverteilung dieses Polymers dem Schulz-Flory-Verteilungssatz.

Bedauerlicherweise ist die Zahl der für eine Auswertung geeigneten Verteilungsuntersuchungen begrenzt, doch reichen sie zur Klärung des Sachverhaltes aus.

Die Abbildungen 3 und 4 beziehen sich auf Fischer-Tropsch-Synthesen zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen. Da die primären α -Olefine zum Teil in innere Olefine (Isomerisierung) und Paraffine (Hydrierung) umgewandelt werden, ist der Gewichtsanteil m_p für jeden Polymerisationsgrad gleich der Summe der Olefine und Paraffine mit derselben Anzahl Kohlenstoffatome. In Abbildung 3 sind die nach Gl. (6) behandelten Daten aus Abbildung 2 aufgetragen. Im Bereich C_4 – C_{12} liegen die Meßpunkte auf einer Geraden; C_1 liegt zu hoch und C_2 und C_3 liegen ebenso wie die Werte oberhalb C_{13} zu niedrig. Der Wert für α aus der Steigung beträgt 0.81 und aus dem Ordinatenabschnitt 0.80.

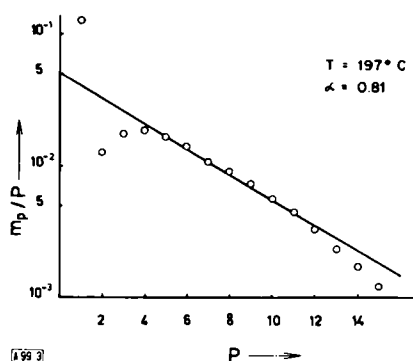


Abb. 3. Daten für Kohlenwasserstoffe (aus Abb. 2) in der Darstellung nach Gl. (6).

Abbildung 4 zeigt Daten von Anderson et al.^[4b] in der gleichen Darstellung. Der Bereich C_3 – C_{13} ist einigermaßen linear, aber auch hier sind die Werte für C_1 zu hoch, für C_2 und oberhalb C_{13} zu niedrig. Aus der Steigung ergibt sich $\alpha=0.87$, aus dem Ordinatenabschnitt $\alpha=0.86$.

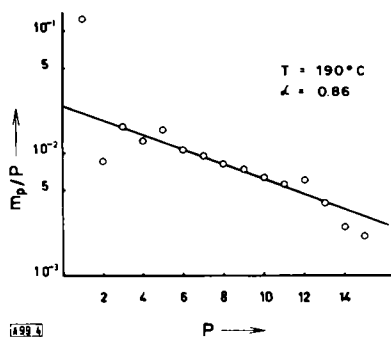


Abb. 4. Daten für Kohlenwasserstoffe (nach [4b]) in der Darstellung nach Gl. (6) (Cobaltkatalysator).

Die Gründe für die Abweichungen im Bereich C_1 – C_3 wurden bereits erwähnt: Die α -Olefine mit der höchsten Koordinationsfähigkeit an Übergangsmetalle (Ethylen > Propylen) gehen zum Teil durch Abbau zu Methan verloren, in geringerem Umfang auch durch Aufnahme in wachsende Ketten. Längerkettige Kohlenwasserstoffe neigen wegen ihrer geringeren Beweglichkeit zu längeren Verweilzeiten am Katalysator. Diese Verbindungen werden wahrscheinlich zum Teil polymerisiert, zum Teil gecrackt oder sogar carbonisiert. Eine zusätzliche Unsicherheit in diesem Bereich liegt wohl darin, daß hochsie-

dende Fraktionen in der Gaschromatographie sehr breite Peaks ergeben, wodurch ihr Gewichtsanteil gelegentlich unterschätzt wird^[17].

Wie in Abschnitt 2 erwähnt, kann die Fischer-Tropsch-Synthese durch geeignete Wahl der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen auch so gelenkt werden, daß vorzugsweise Alkohole entstehen. Wir haben, ausgehend von Daten von Kagan et al.^[9e], Gl. (6) auch auf Alkohole angewendet. Abbildung 5 enthält zwei mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführte Versuchsreihen. Für den mit Al_2O_3 und K_2O modifizierten Fe_3O_4 -Katalysator (Abb. 5a) ergibt sich $\alpha=0.37$ als Mittel der Werte aus Steigung (0.38) und Ordinatenabschnitt (0.36). Das reine Fe_3O_4 -System (Abb. 5b) liefert beide Male denselben Wert, $\alpha=0.54$.

Die angeführten Beispiele machen deutlich, daß die Produkte der Fischer-Tropsch-Synthesen hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung dem Schulz-Flory-Typ angehören. Damit wird es möglich, nach Gl. (4) den maximalen Anteil an Produkten eines beliebigen Polymerisationsgrades für ein gegebenes

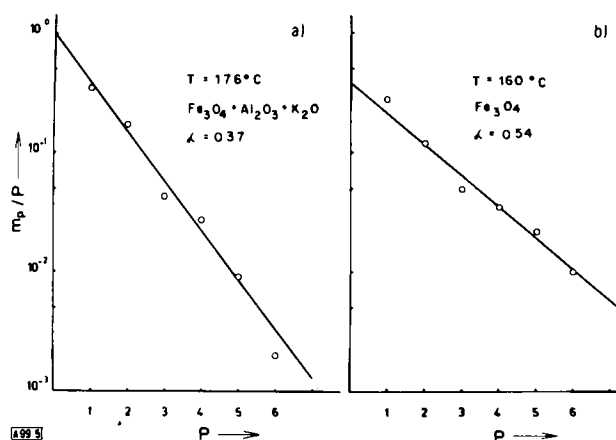


Abb. 5. Daten für Alkohole (nach [9e]) in der Darstellung nach Gl. (6).

α zu berechnen^[17]. In Abbildung 6 zeigt Kurve a die Summe der Produkte C_4 – C_{10} ($\sum C_4$ – C_{10}) als Funktion von α . Dieser Bereich wurde gewählt, weil er für Olefine und Alkohole besonders interessant ist. Selbstverständlich kann auch jeder

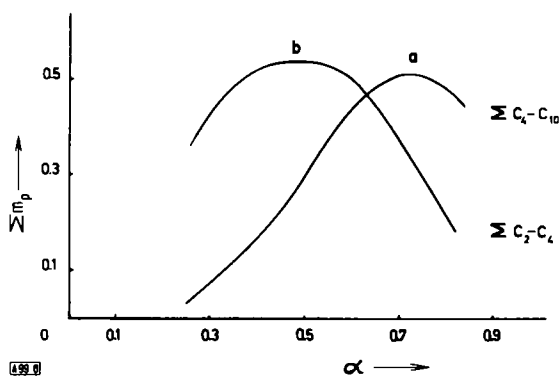


Abb. 6. Gewichtsanteile zweier Fraktionen als Funktion von α , berechnet nach Gl. (4).

andere Bereich berechnet werden. Wie die Kurve zeigt, beträgt der höchste erzielbare Anteil an C_4 – C_{10} etwa 50% der Gesamtausbeute an Olefinen (oder Alkoholen), bei einem Wert von $\alpha \approx 0.7$. Unter diesen Bedingungen liegt C_1 – C_3 bei rund 35% und $>C_{10}$ bei rund 15% des Gesamtprodukts. In Kurve b ist die Summe der Produkte C_2 – C_4 ($\sum C_2$ – C_4) erfaßt. Das Maximum entspricht einem Anteil von etwa

56 % bei $\alpha \approx 0.45$. Der Rest verteilt sich auf eine große Menge C_1 sowie geringe Mengen an $C_{>4}$.

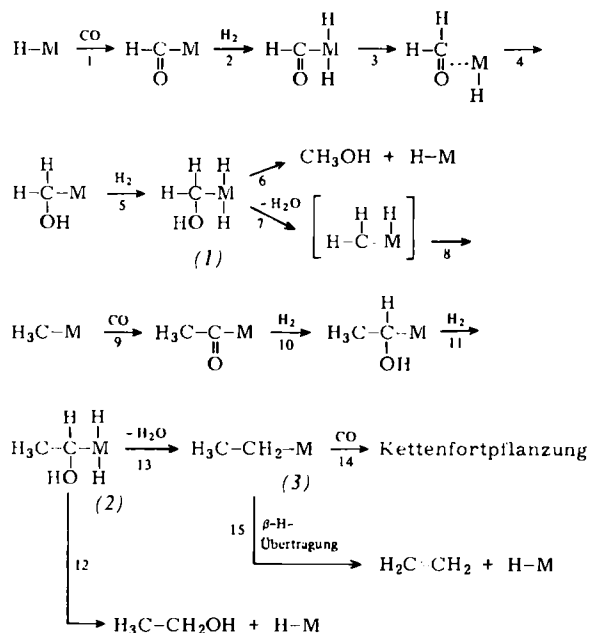
Da diese berechneten Kurven unabänderliche Konsequenzen der Molekulargewichtsverteilung nach Schulz-Flory sind, sollte man versuchen, diejenigen experimentellen Parameter (Katalysatorzusammensetzung, Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis des Synthesegases, Raumgeschwindigkeit usw.) zu finden, die den günstigsten α -Wert [Gl. (5)] für den gewünschten Molekulargewichtsbereich ergeben.

6. Reaktionsmechanismus

Die in den vorangegangenen Abschnitten mitgeteilten, verschiedenen Quellen entnommenen Informationen bilden die Grundlage für einen einheitlichen Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese, den wir im folgenden vorschlagen. Bei der Formulierung eines solchen Reaktionsschemas folgen wir der neueren, zuerst wohl von Nyholm^[19] geäußerten Anschauung, nach der die heterogene Katalyse eher im Sinne individueller aktiver Zentren und deren Koordinationschemie als unter dem Gesichtspunkt „aktiver Oberflächen“ behandelt wird. Beim vorgeschlagenen Reaktionsschema sind wir daher nach Möglichkeit von Reaktions-Einzelschritten ausgegangen, die aus der homogenen Katalyse mit löslichen Übergangsmetallkomplexen gut bekannt sind. Solche Einzelschritte sind zum Beispiel die Koordination von CO und von Olefinen, die oxidative Addition und reduktive Eliminierung, die Insertion sowie die β -H-Abspaltung (β -H-Übertragung)^[20]. Ferner muß berücksichtigt werden, daß sowohl Alkohole als auch α -Olefine Primärprodukte sind, so daß erstere nicht aus letzteren hervorgehen können.

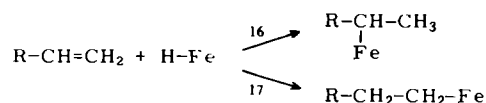
Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Schema 1 dargestellt. Vom auslösenden Metallhydrid $H-M$ wird angenommen, daß es bei der Aktivierung des Katalysators gebildet wird. Kohlenmonoxid wird an das Metallzentrum koordiniert und in die $M-H$ -Bindung eingeschoben (Schritt 1^[*]). Ein Wasserstoffmolekül wird oxidativ an das Metallzentrum addiert (Schritt 2). Durch reduktive Eliminierung des Acyl-Liganden und eines der Hydrid-Liganden entstehen Formaldehyd plus Metallhydrid (Schritt 3); der Aldehyd verläßt jedoch das Metallzentrum nicht, sondern bleibt über die $C=O$ -Gruppe koordinativ gebunden (Aldehyde gehören nicht zu den Primärprodukten der Fischer-Tropsch-Reaktion, vgl. Abschnitt 3). Die Addition des Metallhydrids an den Aldehyd ist der nächste Schritt (Schritt 4); es folgt eine weitere oxidative H_2 -Addition (Schritt 5). Für das Zwischenprodukt (1) gibt es zwei Reaktionsmöglichkeiten: Reduktive Eliminierung (Schritt 6) unter Bildung von Methanol und einem Metallhydrid, das eine neue kinetische Kette starten kann, oder Wasserabspaltung, wobei zwischenzeitlich ein Carbenoid-Ligand auftritt (Schritt 7), der sich in einen σ -gebundenen Methyl-Liganden umlagert (Schritt 8). Jetzt kann das nächste CO-Molekül koor-

diniert und eingeschoben werden (Schritt 9). Der folgende Schritt 10 entspricht im Effekt den Schritten 2 bis 4, mit dem Unterschied, daß jetzt die Kohlenstoffkette um eine Einheit länger ist. Die oxidative Addition von H_2 (Schritt 11) ergibt das Zwischenprodukt (2), dem wiederum zwei Wege offenstehen: Zum Alkohol durch reduktive Eliminierung (Schritt 12) oder zur Alkylgruppe durch Wasserabspaltung (Schritt 13, der effektiv den Schritten 7 und 8 entspricht). Die Alkyl-Metall-Verbindung (3) kann entweder CO anlagern und damit zur Kettenverlängerung beitragen (Schritt 14) oder durch β -H-Übertragung zu einem α -Olefin (auf dieser Stufe Ethylen) und dem Metallhydrid führen, das die kinetische Kette fortsetzt (Schritt 15).



Schema 1. Zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Reaktion.

Das Metallhydrid ist vermutlich auch für die Sekundärreaktionen wie Hydrierung und Inkorporation der α -Olefine verantwortlich. Die Koordination eines α -Olefins an ein Metallzentrum und die Insertion in eine $M-H$ -Bindung können auf zwei Wegen vor sich gehen:

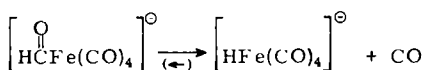


Schritt 16 führt bei weiterem Kettenwachstum zu monomethylverzweigten Verbindungen, während Schritt 17 eine lineare Verlängerung der zuvor olefinischen Kette ergibt. Dies erklärt, warum bei den Experimenten keine andere nennenswerte Verzweigungsart außer der Methylverzweigung beobachtet wird.

Der hier vorgeschlagene Reaktionsmechanismus kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht mehr als eine Arbeitshypothese sein, die die meisten experimentellen Befunde wenigstens qualitativ zu deuten gestattet, ohne bekannte Reaktionsprinzipien von Übergangsmetallzentren zu verletzen.

Eine Reihe von Fragen bleibt offen. So weiß man z. B. noch nicht, warum die Alkoholbildung durch hohen Druck und hohes H_2/CO -Verhältnis begünstigt wird, oder weshalb es bis heute noch nicht gelungen ist, eine Fischer-Tropsch-Synthese mit einem löslichen Übergangsmetallkomplex in Lösung

[*] Die Insertion von CO in eine $M-H$ -Bindung ist noch nicht beobachtet worden. Eine Untersuchung der Rückreaktion



läßt erkennen, daß das Gleichgewicht sehr weit rechts liegt [21]. Dennoch darf man wohl mit kinetisch wirksamen Mengen eines Carbonylierungsproduktes des Metallhydrids rechnen.

durchzuführen. Die Antwort auf die letzte Frage könnte bei einem allgemeinen Phänomen der heterogenen Katalyse zu suchen sein: Feste, reduzierte Übergangsmetallkatalysatoren weisen an der Oberfläche niedervalente, koordinativ ungesättigte Metallspezies auf, an denen sich die Katalyse vollzieht, während derartige Zentren in Lösung leicht durch Lösungsmittelkoordination oder Clusterbildung blockiert werden können.

Eingegangen am 23. Juni 1975 [A 99]
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Geesthacht

- [1] F. Fischer: Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle. Borntäger, Berlin 1924.
- [2] P. Sabatier u. J. B. Senderens, C. R. Acad. Sci. 134, 514, 689 (1902).
- [3] F. Fischer u. H. Tropsch, DRP 411 216 (1922).
- [4] a) H. Pichler, Adv. Catal. 4, 271 (1952); b) H. H. Storch, N. Golumbic u. R. B. Anderson: The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, Wiley, New York 1951; c) H. Köhler in K. Winnacker u. L. Küchler: Chemische Technologie, Hanser Verlag, München 1959, Bd. 3, S. 492; d) H. Pichler u. G. Krüger: Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle. Gersbach & Sohn, München 1973, und dort zit. Lit.
- [5] F. Fischer u. H. Tropsch, DRP 484 337 (1925).
- [6] F. Fischer u. H. Pichler, DRP 731 295 (1936).

- [7] F. Fischer u. H. Pichler, DRP 888 240 (1937); DRP 888 841 (1937).
- [8] H. Pichler u. H. Buffleb, Brennst.-Chem. 21, 257, 273, 285 (1940).
- [9] a) W. Wenzel, Angew. Chem. Ausg. B 20, 225 (1948); b) M. D. Schlesinger, H. E. Benson, E. Murphy u. H. H. Storch, Ind. Eng. Chem. 46, 1322 (1954); c) DBP 939 385 (1951); DBP 974 811 (1961) (Ruhrchemie); d) UdSSR-Pat. 386 899 (1973); 386 900 (1973); e) Yu. Kagan, A. N. Bashkirov, L. A. Morozov, Yu. B. Kryukov u. N. A. Orlova, Neft Khim. 6, 262 (1966).
- [10] H. Tropsch u. H. Koch, Brennst.-Chem. 10, 337 (1929).
- [11] H. Koch u. H. Hilberath, Brennst.-Chem. 22, 135, 145 (1941).
- [12] R. A. Friedel u. R. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 72, 1212 (1950).
- [13] H. Pichler, H. Schulz u. F. Hojabri, Brennst.-Chem. 45, 215 (1964).
- [14] H. Pichler, H. Schulz u. M. Elstner, Brennst.-Chem. 48, 78 (1967).
- [15] H. Pichler, H. Schulz u. D. Kühne, Brennst.-Chem. 49, 344 (1968).
- [16] H. Schulz, B. R. Rao u. M. Elstner, Erdöl Kohle 23, 651 (1970), und dort zit. Lit.
- [17] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Adv. Polymer Sci. 15, 1 (1974).
- [18] Siehe z. B.: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé: Polymerisation. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [19] R. S. Nyholm in W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schuit u. P. Zwietering: Proc. 3rd Internat. Congr. Catal., Vol. I. North Holland, Amsterdam 1965, S. 25.
- [20] Siehe z. B.: J. Chatt u. J. Halpern in F. Basolo u. R. L. Burwell: Catalysis, Progress in Research, Plenum Press, London 1973, Kap. 3.
- [21] J. P. Collman u. S. R. Winter, J. Am. Chem. Soc. 95, 4089 (1973).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

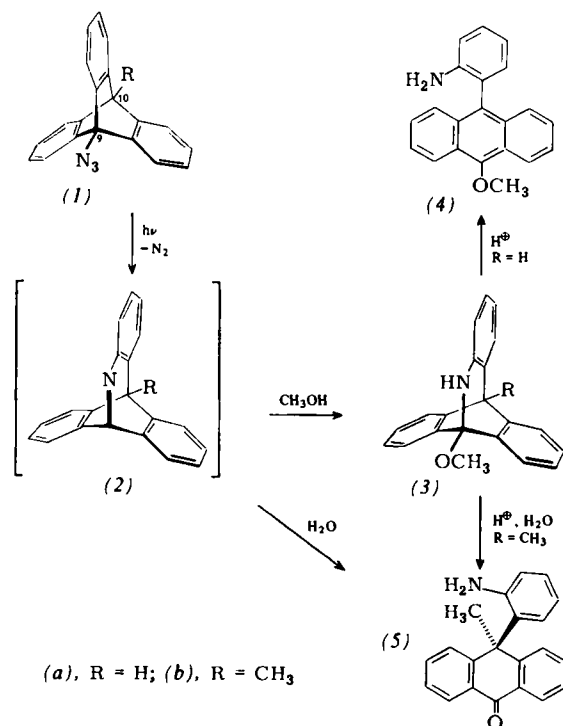
Photolyse von 9-Azidotriptycenen^[**]

Von Helmut Quast und Philipp Eckert^[*]

Die Photolyse von 1-Azidoadamantan führte zu einem gespannten „Brückenkopfmim“ (Brückenkopf ist das C-Atom der Gruppierung $>C=N-$), das an seinen Folgereaktionen erkannt wurde^[1]. Um zu prüfen, ob bei der Photolyse – wie beim 1-Azidonorbornan vermutet^[2] – die Solvation der Azidgruppe eine Rolle spielt, untersuchten wir die 9-Azidotriptycene (1), denen aus sterischen Gründen diese Solvation fehlt. Dabei stand die Frage nach dem Auftreten der besonders stark gespannten, hypothetischen „Brückenkopfmime“ (2) im Vordergrund.

Die 9-Azidotriptycene (1a) und (1b)^[3] sind durch Umsetzung der 9-Lithiotriptycene^[4] mit *p*-Toluolsulfonylazid in

Ether und anschließende Thermolyse der gebildeten Triazen-salze in siedendem Benzol^[5] einfach zugänglich (Ausbeute 78 bzw. 75 % bezogen auf die 9-Bromtriptycene).



Photolyse^[6] von (1a) und (1b) in Methanol lieferte 64 bzw. 42 % der Azahomtriptycene (3)^[3], die als Addukte des Solvens an (2) betrachtet werden können. Während (3a) bereits durch Säurespuren in Deuteriochloroform rasch in das Anthracen-Derivat (4) übergeführt wurde, war (3b) erwartungsgemäß weit weniger säureempfindlich. Erst durch längeres Erhitzen in Methanol/2 N Salzsäure (4:1) wurde der Ring quantitativ zum Anthron-Derivat (5) geöffnet, das durch Diazotierung und Reduktion mit hypophosphoriger Säure zu 10-Methyl-10-phenylanthron^[7] abgebaut wurde. (5) entsteht in 90 % Ausbeute unmittelbar aus (1b) durch Belichten in Dioxan/Wasser (2.4:1) oder in *tert*-Butylalkohol.

Nach der Photolyse^[6] von (1a) in Cyclohexan erhielt man durch präparative Schichtchromatographie 53 % eines intensiv

[*] Doz. Dr. H. Quast und Dipl.-Chem. Ph. Eckert
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, 8700 Würzburg

[**] Brückenkopfazide, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von Ph. E. entnommen. – 1. Mitteilung: [1].