

Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 57—76

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11

18. Januar 1930, Nr. 3

STANDARD I. G. COMPANY

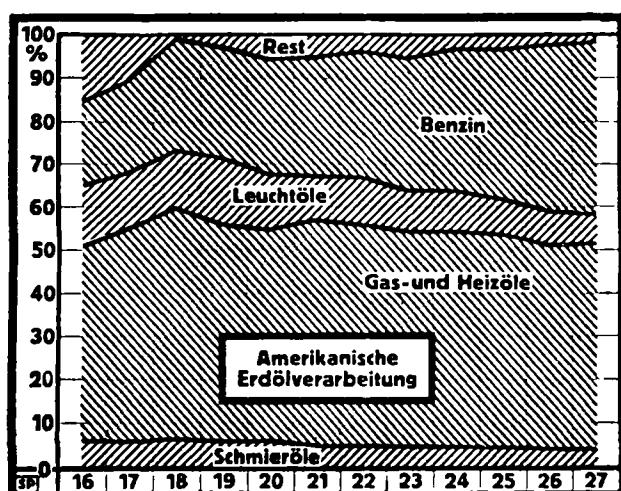
VON DR. M. NAPHTALI, BERLIN-WILMERSDORF

Als eins der wichtigsten Ereignisse des vergangenen Jahres auf dem Gebiete der angewandten Chemie ist der Abschluß des Vertrages der I. G. Farbenindustrie mit der Standard Oil Company zu bezeichnen. Es dürfte daher von allgemeinem Interesse sein, die technischen Ursachen darzulegen, die Deutschlands I. G. (die Engländer deuten diese zwei Buchstaben: Industrial Giant) und die mächtigste Petroleumgesellschaft Amerikas veranlaßten, ein Bündnis miteinander zu schließen.

Wenn in den letzten Jahrzehnten des vorigen und noch im ersten Teile dieses Jahrhunderts die Farbstoffe das wichtigste Arbeitsgebiet organisch-technischer Forschungen bildeten, so ist seit etwa zwei Dezennien an deren Seite in wachsendem Maße das Gebiet der Kraftstoffe oder Treibstoffe getreten (als Kraftstoff kommt in erster Reihe das Benzin, in zweiter das Benzol, Alkohol usw. in Betracht).

Durch die steigende Motorisierung zu Lande, zu Wasser und in der Luft hat sich der Bedarf an Kraftstoffen in der ganzen Welt in einem ungeheuren Tempo gesteigert. — Deutschland, das in der Motorisierung im Verhältnis zu anderen Staaten noch ziemlich weit zurück ist (1928 kamen in Deutschland 134, in der Union 5, in England 38, in Frankreich 43 Einwohner auf ein Kraftfahrzeug), hat 1913 249 000 t, 1928 828 000 t Benzin eingeführt. Diesen ständig wachsenden Bedarf zu decken, war und ist die Aufgabe der Technik seit Anfang des Jahrhunderts. —

Amerika, das in Erzeugung und Verbrauch bei weitem an erster Stelle steht, hat naturgemäß auch die größten Anstrengungen machen müssen, um seine Erzeugung an Kraftstoffen dem Bedarf anzupassen.



Aus vorstehendem Diagramm der amerikanischen Erdölverarbeitung¹⁾ von 1916 bis 1927 ist zu ersehen, wie sich die Ausbeute an Benzin auf Kosten der anderen Erdölprodukte in dieser Periode ständig vergrößert hat, und es verlohnt sich, zu zeigen, auf wel-

chem Wege die Technik versucht hat, diese Aufgabe zu lösen.

Noch im Jahre 1913 wurden die Motoren mit sehr leicht siedendem Benzin vom spezifischen Gewicht 0,710 bis 0,715 gespeist, das bis etwa 150° überdestilliert war. Die heute in den Handel kommenden Benzine haben spezifische Gewichte zwischen 0,739 und 0,763 und destillieren teilweise bis zu 225°. — Man hat also gelernt, die Motoren mit solchen Benzinen von höheren Siedegrenzen zu betreiben, d. h., man hat zunächst, um mehr Benzin zu erhalten, die Benzinfraktion auf Kosten der Leuchtölfraktion vergrößert.

Aber die so erzielte Mehrausbeute genügte den Anforderungen bei weitem nicht, und man wandte sich mit größter Energie einem anderen Verfahren zu, das gestattete, aus den schwereren Anteilen des Erdöls leichtere zu gewinnen, dem Crackverfahren²⁾.

Rein chemisch bezweckt das Crackverfahren, die schweren Kohlenwasserstoffe mit langer Kohlenstoffkette in solche mit kürzerer zu spalten. Aus einem Kohlenwasserstoff $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$ entsteht so unter der Annahme, daß die Spaltung in der Mitte des Moleküls stattfindet, ein Gemisch von $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$. Es ist also neben einem gesättigten Kohlenwasserstoff ein ungesättigter entstanden.

Im Laufe der letzten 20 Jahre sind weit über 1000 Verfahren patentiert worden, die alle das gleiche Ziel haben, unter Anwendung von Druck und Hitze, von Katalysatoren, von elektrischen und mechanischen Wirkungen aller Art die Spaltung zu bewirken. Der Grund für diese rege Erfindertätigkeit ist der, daß sich die Spaltung praktisch im allgemeinen nicht so durchführen läßt, daß die Trennung gerade in der Mitte des Moleküls eintritt, vielmehr finden zahlreiche Nebenreaktionen statt, durch welche entweder die ursprünglich vorhandenen Kohlenwasserstoffe oder die gebildeten größeren Spaltstücke weitergespalten werden. Findet die Spaltung beispielsweise am Ende des Moleküls statt, so wird ein Methylrest bzw. ein Methylen- oder Methinrest in Freiheit gesetzt, der unter den obwalgenden Bedingungen weiter in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt. — Der Vorgang läßt sich also summarisch als eine Art Wanderung des Wasserstoffs am Kohlenstoffskelett auffassen, bei dem ein Teil der Produkte an Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe angereichert wird; ein Teil bleibt ungesättigt und bildet daher Produkte der Olefin- oder Acetylenreihe, und da ja kein Wasserstoff hinzutritt, so muß sich ein Teil der Kohlenstoffatome ausscheiden und tritt praktisch in Form von Koks in die Erscheinung. Diese Koksbildung

²⁾ Der Vollständigkeit halber muß noch eine weitere Benzinquelle erwähnt werden, das Erdgas-Gasolin, das durch Absorptions- und Kühlungsverfahren aus dem Erdgas erzeugt wird und in wachsenden Mengen (1925 7,6%, 1927 9,7% der Gesamtproduktion an Benzin) zur Deckung des Benzinbedarfs beiträgt.

¹⁾ nach Petroleum Vademeum 1929, III, 35.

zu vermeiden, die, abgesehen von dem Materialverlust, auch technisch den Prozeß durch Verstopfung der Apparate und Vorkehrungen gegen diese aufs empfindlichste erschwert, ist das Ziel, das die zahlreichen Erfinder auf diesem Gebiete erstreben.

Trotz dieser Schwierigkeiten, die technisch vielfach weitgehend überwunden sind, hat der Crackprozeß bereits seit einer Anzahl von Jahren einen gewaltigen Anteil an der Vermehrung der Benzinausbeute aus dem Rohöl. Dieser Anteil betrug 1925 bereits 25%, 1927 31% und dürfte zurzeit mehr als 38% der gesamten Benzin- oder Gasolinproduktion der Vereinigten Staaten betragen.

Der Gedanke, den fehlenden Wasserstoff künstlich zuzuführen und so die Koksbildung zu verhindern, liegt sehr nahe, und abgesehen von anderen Verfahren, hat schon im Jahre 1913 Bergius ein Patent genommen zum Spalten hochsiedender Kohlenwasserstoffe in Benzin unter gleichzeitiger Überführung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in gesättigte. Dies geschah durch Zuführung von Wasserstoff unter Druck ohne Anwendung von Katalysatoren.

Bis sich die Hydrierung der Kohlenwasserstoffe unter Druck in technisch befriedigender Weise ausführen ließ, verging aber noch ein Jahrzehnt. Bergius begann damals gleichzeitig seine Arbeiten zur Verflüssigung, d. h. zur Hydrierung der Kohle. Ausgehend von der Tatsache, daß Katalysatoren durch Vergiftung schnell ihre Wirksamkeit verlieren, hat er sich ganz der apparativen Durchführung der Hydrierung zugewandt und diese in mühevoller, zäher Arbeit so weit gefördert, daß das Problem wenigstens in halb technischem Maßstabe 1925 gelöst war und in den Arbeitskreis der I. G. Farbenindustrie aufgenommen wurde*).

Im Arbeitsprogramm der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wurde auch bereits seit 1913 das Ziel der Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus der Kohle verfolgt. Der Krieg hatte die Forschungen unterbrochen bzw. in andere Richtung geleitet, dagegen hat er ein anderes Gebiet durch die Ammoniaksynthese ungeheuer befruchtet, das Gebiet der Katalysatoren. Dank den so gewonnenen Erfahrungen konnte die Badische im Jahre 1925 als erste Frucht die katalytische Synthese des Methanols aus Wassergas ernten. —

Gleichzeitige Arbeiten von Franz Fischer und Tropsch kamen zu ähnlichen Resultaten. Das von ihnen aus Wassergas katalytisch gewonnene Synthol ist eine Mischung von Methanol und Kohlenwasserstoffen. Und weiterhin haben diese Arbeiten dazu geführt, die katalytische Reaktion derart zu lenken, daß man nach Wunsch Alkohole oder Kohlenwasserstoffe erzeugen konnte.

Die I. G. hat inzwischen die Erfahrungen über katalytische Kohlenwasserstoffreaktionen unter Berücksichtigung der Bergius'schen Arbeiten auf das Gebiet der Kohlenverflüssigung übertragen oder richtiger auf die Herstellung von Kunstbenzin. Bei der Durchführung des Prozesses im großen stellte es sich immer mehr heraus, daß die kontinuierliche Hydrierung der Kohle eine äußerst schwierige Angelegenheit ist. Bekanntlich hat man zunächst nach dem Vorschlag von Bergius eine Paste von fein gepulverter Braunkohle und einem Mineralöl oder Teeröl in den Verflüssigungsapparat gedrückt, und es zeigte sich dabei, daß die öligen Bestandteile der Paste der Hydrierung viel leichter zugänglich sind als das Kohlenpulver. Aus den in den letzten Jahren zur Erteilung gekommenen Patenten der I. G. geht deutlich hervor, daß man mit

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 707 u. folgende [1928].

größter Energie den Gedanken verfolgt, Braunkohleöl und andere Mineralöle zu hydrieren, und man wird danach kaum fehlgehen, wenn man annimmt, daß die direkte Verflüssigung der Braunkohlen durch einen Schwelprozeß unter Hydrierung ergänzt wird, bei dem zunächst Teeröle in größerem Maßstabe gewonnen werden, und daß in erster Linie diese phenolhaltigen Produkte zur spaltenden Hydrierung bzw. Entphenolung gelangen³⁾. Überblickt man die sehr zahlreichen Patente der genannten Art, so ergibt sich eine erstaunliche Fülle von Forschungsarbeit. Als Katalysatoren werden vielfach ganze Gruppen des periodischen Systems vorgeschlagen, die einzeln oder in Mischungen nach mannigfaltiger Vorbehandlung zur Verwendung kommen. Der Auskleidung der Apparatur mit Legierungen, die die Koksabscheidung verhindern oder selbst katalytisch wirken, wird größte Beachtung geschenkt, auch elektrische Ströme verschiedener Art kommen zur Anwendung. Weiter werden Extrakte aus Kohlen mit organischen Lösungsmitteln, wie Xylolen, Kresolen, hydrierten Naphthalinen u. a. m., unter sehr hohem Druck (bis zu 1000 at) gewonnen und mit hoher Ausbeute weitergespalten und hydriert⁴⁾.

Aus der kurz geschilderten Arbeitsrichtung der I. G.-Verfahren ist zu ersehen, daß hier — ausgehend von der Kohleverflüssigung — auch auf dem Gebiete der hydrierenden Druckspaltung der Mineralöle die umfassendsten Erfahrungen in den Betriebsstätten der I. G. gewonnen worden sind.

Auf der anderen Seite war die amerikanische Petroleumindustrie infolge der stürmischen Entwicklung des Bedarfs nach Gasolin in einer gewissen Verlegenheit. Aus 100 Teilen Rohöl werden mit Hilfe des Crackverfahrens 60, bisweilen auch 70% Benzin gewonnen. Der Rest besteht aus Heizöl und Koks. Dieses Heizöl oder Schweröl ist ziemlich schwer verkäuflich, es bildete daher einen Ballast für den Betrieb, indem es andauernd neuen Reservoirraum beanspruchte, und dementsprechend auch einen Ballast für den Kapitaldienst.

Durch die katalytische Hydrierung gelingt es, bei Verarbeitung von 100 Faß Gasöl, Heizöl oder Raffinerierückständen (vom spezifischen Gewicht 0,85—0,95) 100 Faß Reinbenzin (vom spezifischen Gewicht 0,74 bis 0,75) zu erzielen, die im Gegensatz zu den kostspieligeren Reinigungsverfahren für Crackbenzine keiner oder fast keiner Nachbearbeitung bedürfen. Es wird also praktisch das gesamte Rohöl, soweit es nicht auf Asphalt oder andere Produkte verarbeitet werden soll, in Benzin umgewandelt.

Das bedeutet bei gleichbleibendem Konsum, daß die Rohölgewinnung entsprechend eingeschränkt werden kann, bei steigendem Konsum, daß die Vorräte entsprechend gestreckt werden können.

Die technische Durchbildung der I. G.-Verfahren hat sicher recht erhebliche Summen verschlungen, die durch den derzeitigen Ertrag an Kunstbenzin, der sich auf etwa 125 000 t im Jahr belaufen dürfte, wohl noch nicht genügend rentieren.

Auf beiden Seiten lag also für das getätigte Übereinkommen das größte Interesse vor. Auf Seiten der Amerikaner war es die Notwendigkeit, die Benzin-

³⁾ Auf die Verbindung von Verkokung und Hydrierung weisen auch zwei franz. Patente der Internationalen Bergius-Company Nr. 630 328 u. 630 329, Chem. Ztbl. 1928, I, 1248 u. 1345, hin.

⁴⁾ Ich habe über diese Verfahren vor kurzem ausführlicher im „Gas- u. Wasserfach“ 1929, 1178—1184, berichtet.

ausbeute durch hydrierende Crackung zu vermehren und die Menge des als Abfallprodukt zu betrachtenden Schweröls einzuschränken, indem man auch dieses möglichst vollständig in Benzin umwandelte, auf Seiten der I. G. die Möglichkeit, durch die Hydrierung der Mineralöle die für die Kohlehydrierung aufgewandten Kapitalien angemessen zu verzinsen. Natürlich beschränkt sich die Anwendung der Hydrierverfahren nicht auf die Raffinerien der Standard Oil Company, sie sollen vielmehr, wie der Vertrag vorsieht, lizenziweise der gesamten Erdölindustrie zugute kommen.

Die neue große Interessengemeinschaft der Standard I. G. Company hat, wie in einem Rundschreiben mitgeteilt wird, die folgenden Ziele:

1. die Umwandlung von Kohle und anderen kohlehaltigen Stoffen in Öle,
2. die Umwandlung von schwerem, natürlichem oder synthetischem Öl in Leichtöl,
3. die Umwandlung von Rohölzwischenprodukten oder Fertigprodukten in ähnliche mit veränderten, chemisch charakteristischen Eigenschaften.

Punkt 1 und 2 sind in den vorangehenden Ausführungen behandelt worden. Punkt 3 besagt, daß auf den beim Cracken und Hydrieren gewonnenen Produkten und Zwischenprodukten eine synthetische Industrie aufgebaut werden soll, für die bereits manche Grundlagen gegeben sind. So ist z. B. eine partielle Dehydrierung der entstandenen paraffinischen Kohlenwasserstoffe möglich, die gestattet, die Antiklopfeigenschaften der Treibstoffe zu verbessern, da bekanntlich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe weniger zum Klopfen im Motor neigen als die gesättigten. Die Crackgase, soweit sie aus Olefinen bestehen, werden bereits großtechnisch weitgehend in Alkohole (Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol und Glykol)

überführt. Weitere Möglichkeiten bietet die Chlorierung und die Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe⁵). Es ergeben sich daher auch hier zahlreiche neue Gesichtspunkte für den Fortschritt der organischen Technik.

Drei Anlagen mit einer täglichen Produktion von je 5000 barrels (etwa 6000 dz) kommen in diesem und im Laufe der nächsten Monate in Bayway, N. J., Baytown, Texas, und Baton Rouge, Louisiana, in Betrieb. Dieser Umstand zeigt deutlicher als Worte, daß die gemeinsamen Arbeiten, die von den Technikern beider Gesellschaften seit 1927 in der Versuchsanlage der Standard Oil Company of Louisiana zu Baton Rouge unternommen wurden, ein gutes Ergebnis für den Großbetrieb versprechen. Eine gewaltige Kapitalmacht steht hinter dem neuen Unternehmen. Zu den 1,1 Milliarden RM. der I. G. Farbenindustrie treten etwa ebensoviel Milliarden Dollar der vier größten Standard Oil Companien⁶) (New Jersey, California, Indiana and New York).

Volkswirtschaftlich dürfte die Feststellung interessieren, daß die Kohleverflüssigung davon ausging, Deutschland durch Verwendung der eigenen Kohle unabhängig von den Treibmitteln des Auslands zu machen. Das ist zurzeit, wo bei einem Bedarf von 1 200 000 t noch mehr als 800 000 t an fremden Mineralölen importiert werden, noch bei weitem nicht der Fall. Dagegen wird jetzt durch die Arbeit deutscher Techniker das Ziel erreicht, die Erdölvorräte der Welt konservieren zu helfen und durch Export deutschen Gewerbefleißes in Gestalt der I. G.-Verfahren der deutschen Wirtschaft sicher einen erheblichen Teil der Summen einzubringen, die sie vorläufig noch für die importierten Mineralöle an das Ausland abgeben muß.

[A. 1.]

⁵) Vgl. meinen Fortschrittsbericht, Zeitschr. angew. Chem. 42, 518 [1929].

⁶) Petroleum-Vademecum 1929, III, 13.

Über Verunreinigungen und einige Eigenschaften des technischen Knallquecksilbers.

Von LOTHAR WÖHLER und A. BERTHMANN,
Chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. am 28. September 1929)

1. Verunreinigungen und Farbe des technischen Knallquecksilbers.

Der komplizierte Prozeß der Knallquecksilberbildung aus Alkohol und Salpetersäure (1,4) führt in dem bekannten stürmischen Verlauf nach Versuchen des einen von uns¹) über Aldehyd und Nitrosoaldehyd, und nach Wioland²) weiter über Nitrosoessigsäure und Methylnitrolsäure zum technischen Knallquecksilber, das aber stets 1—2% an Verunreinigungen aufweist³). Es hat stets eine braune bis graue Färbung, grau, wenn die Reaktion träge verläuft, infolge Bildung metallischen Quecksilbers, wie unter dem Mikroskop deutlich erkennbar wird, wenn man es in Brombenzol oder Canadabalsam einbettet, weil die Kristalle dann durchsichtiger werden im Substrat mit hohem Brechungsexponenten. Auch beim Auflösen des grauen Knallquecksilbers in Thiosulfat bleiben außer den feinen schwarzen Flocken, die auch aus braunem Knallquecksilber hierbei entstehen, metallische Quecksilberkügelchen unlöslich zurück. Bei heftigem Verlauf des Prozesses aber ist das Pro-

dukt braun. Beim Lagern, auch im Dunkeln, ändert es die Farbe, besonders an der Oberfläche, nach Grau, und beim Lösen in Ammoniak entsteht als Rückstand wie beim technischen Produkt graues Metall, das sich aber nicht beim frisch umkristallisierten zeigt. Vermutlich entsteht auch im Licht durch Reduktion⁴) wie aus Mercuroazid Metall^{4a}), das sich aus dem technischen braunen Produkt erst beim Lösen in NH₃ aus primärem Oxydulsalz sekundär bildet. Nur bei Zusatz von geringen Mengen Kupfer und Salzsäure im Knallquecksilber-Prozeß sieht das Produkt weiß aus. Glänzend weiß erhält man auch das Produkt aus Paraldehyd⁵) und, wie wir fanden, auch bei Zusatz von Nitrit⁶) oder beim vorherigen Erwärmen des Alkohols und der Quecksilberlösung auf etwa 60° oder bei Anwendung stärkerer Salpetersäure, ohne daß aber diese sämtlichen weißen oder doch hellen Produkte des Knallquecksilberprozesses reiner wären als das normale braune, nämlich 98—99%.

Abwegig ist es zweifellos, die braune Farbe auf andere Lichtbrechung und Reflexion gegenüber derjenigen an den weißen, weil kleineren Kri-

¹) Wöhler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 1345 [1905].

²) Die Knallsäure, in Ahrens-Herz' Sammlung, Bd. 14, Heft 11/12; s. dazu Wöhler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 755 [1910].

³) Die erprobte Vorschrift von L. Wöhler siehe in der Dissertation des einen von uns (B.), Darmstadt 1929, S. 10.

⁴) Siehe dazu Förg, Art- u. Geniewesen 47, 518 [1916].

^{4a}) Wöhler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2050 [1913].

⁵) L. Wöhler u. Theodorovits, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 1344 [1905].

⁶) Dissertation Berthmann, Darmstadt 1929, S. 13.