

C. Vorträge über Petrolchemie

Über den Stand und die Perspektiven der Petrolchemie

VON MICHAEL FREUND

Mit 1 Abbildung

Festvortrag zur 550-Jahrfeier der Universität Leipzig

Über die Entwicklung der Petrolchemie liegt eine sehr bedeutende Literatur vor, die in sozusagen allen chemischen Fachzeitschriften der Welt von Tag zu Tag noch rasch zunimmt und schon heute kaum zu überblicken ist. Es ist also sehr schwer über den Stand und die Perspektiven der Petrolchemie ein zusammenfassendes Bild zu geben. Es soll eher der Versuch gemacht werden, das von jedem Fachmann gewiß stets verfolgte Gebiet aufzufrischen und die an und für sich bekannten Daten zu rekapitulieren. Auf Vollständigkeit kann selbstredend kein Gewicht gelegt werden und dazu kommt noch die Unzuverlässigkeit der meisten statistischen Angaben.

Bekanntlich fängt die Entwicklung der Petrolchemie, daher die Erzeugung von chemischen Produkten, mit den zwanziger Jahren an, also gleichzeitig mit dem Auftauchen der thermischen Crackverfahren in der Erdölindustrie, also mit der erstmaligen Produktion von olefinhaltigen Gasen, und Destillaten aus Erdöl.

Tabelle 1
Erzeugung
von organischen
Chemikalien
auf Erdöl-
Erdgasbasis
in den USA

Jahr	t
1925	75
1935	42000
1945	1500000
1950	7600000
1955	14100000
1960	27200000

Die unvergleichlich rasche Zunahme der Erzeugung von organischen Chemikalien auf Erdöl—Erdgasbasis z. B. in den Vereinigten Staaten zeigt Tab. 1. Augenscheinlich verdoppelt sich die Produktion in allen fünf Jahren, so daß man gewissermaßen eine Perspektive vorzeichnen kann.

Diese Entwicklung läßt sich laut Tab. 2 mit Angaben in Millionen Tonnen noch ausführlicher betrachten, da hier die anorganischen petrochemischen Produkte mit inbegriffen und die er-

Tabelle 2
Entwicklung der Petrochemie in den USA

Mio t					
1930	Anorganische Produkte	Aromaten	Aliphaten	Insgesamt	Anteil an der gesamten chem. Erzeugung %
1930	0,5	—	—	0,5	1
1940	0,7	0,7	—	1,4	
1950	2,0	1,0	6,0	9,0	
1955	4,0	1,5	9,0	14,5	24
1960	8,5	4	18	30	33
1967				60–80) gesch.	40–46) gesch.

zeugten organischen Chemikalien in Aromaten und Aliphaten aufgeteilt sind. Es sei hierzu bemerkt, daß die anorganischen Produkte die durch Erdgasverarbeitung erzielte Ammoniakherzeugung bzw. Kunstdüngerfabrikation, sowie die Schwefelproduktion aus Erdgas umfassen. 1958 entfiel 80–90% der gesamten Ammoniakherzeugung auf Erdgasbasis. Es wurde weiterhin festgestellt, daß 86% der aliphatischen Produkte (also von Äthylenglykol, Äthanol, Vinylchlorid, Methanol, Isopropanol, Butanol) und etwa 50% der aromatischen Erzeugnisse (wie Styrol, Anilin, Phenol, Phthalsäureanhydrid) auf petrochemischem Wege hergestellt worden sind. Es sind aus dieser Tabelle auch die Verhältniszahlen der Petrochemie zu der gesamten chemischen Erzeugung ersichtlich.

Wenn man die anorganischen Produkte außer acht läßt, erhält man für den prozentuellen Anteil der Petrochemie in der organisch-chemischen Industrie viel höhere Zahlen, wie es wieder bezüglich der USA aus Tab. 3 hervorgeht.

Tabelle 3
Prozentuelle Rohstoffverteilung der organisch-chemischen Industrie in den USA

	1935	1940	1946	1955
Kohle	86	85	72	53
Erdöl-Erdgas	—	3	20	41
Holz und andere Produkte	14	13	8	6

Es wäre aber unrichtig, diese Entwicklung betreffend, ausschließlich die Industrie der Vereinigten Staaten heranzuziehen. Tab. 4 zeigt, daß bereits 1956 auch in den übrigen Ländern große Mengen an petrol-

chemischen Produkten hergestellt wurden. Darauf weisen auch die Daten der Tab. 5 hin, welche bezüglich der petrochemischen Produktion der westlichen Länder Europas, um eine vergleichbare Grundlage zu haben, die auf den Kohlenstoffgehalt bezogenen Mengen der erzeugten Produkte angeben.

Tabelle 4
Chemikalien aus Erdöl
und Erdgas 1956

Mio jato	
USA	15,4
Ganze Welt	18,5

Es ist außerdem bekannt, daß im Wolga-Gebiet der Sowjetunion eine gewaltige petrochemische Industrie im Entstehen begriffen ist, zumal die Produktion der ganzen chemischen Industrie während des 7-Jahresplanes um 500–530% gesteigert werden soll. In der Deutschen Demokratischen Republik, in der Tschechoslowakei, in Polen und Rumänien werden bereits ebenfalls bedeutende Mengen an petrochemischen Produkten gewonnen und weitere Anlagen geplant.

Tabelle 5
Erzeugung von petrochemischen Produkten in Westeuropa

	In 1000 jato auf Kohlenstoffgehalt berechnet				
	1955	1956	1957	1958	1960 gesch.
Großbritannien	198	218	274	327	301
Westdeutsch- land	110	134	166	187	395
Frankreich ...	37	50	80	142	400
Italien	26	38	73	130	171
Niederlande ..	26	32	37	45	56
Belgien	—	—	—	—	17
	397	472	630	831	1340

Es wäre vielleicht interessant, die Ursachen dieser in der Industrie sozusagen beispiellosen Entwicklung zu suchen. Erstens ist es bestimmt, daß durch die zunehmende Nachfrage an Kunststoffen, Kunstfasern, synthetischem Kautschuk, Dünge- und Pflanzenschutzmitteln usw. die gesamte chemische Industrie einerseits, andererseits durch die schnell fortschreitende Motorisierung in allen Ländern der Welt, die Erdölproduktion und Verarbeitung in steilem Aufschwung begriffen ist. Wie aus Tab. 6 ersichtlich, reißt die steigende Produktion des verhältnismäßig billigen Erdölrohstoffes und der ganzen chemischen Industrie, auch die petrochemische Industrie mit sich. Ich glaube, die

Tabelle 6
 Kapitalinvestierung in der Erdölindustrie der USA, 1955–1967
 in 1000 Mio Dollars
 (Nach F. ZOBEL)

	Erdölraffination	Petrochemikalien	Andere Chemikalien
1955	0,8	0,5	0,6
1957	1,0	0,9	0,9
1959	1,1	1,1	1,0
1961	1,2	1,4	1,1
1963	1,3	1,7	1,1
1965	1,3	1,9	1,2
1967	1,4	2,3	1,3

Kapitalinvestierungsdaten der Erdölindustrie dieser Tabelle, in 1000 Millionen Dollar ausgedrückt, beweisen diese Annahme sehr gut.

Es sei noch hinzugefügt, daß die von der petrochemischen Industrie in Anspruch genommene Menge an Erdöl- und Erdgasprodukten, gegenüber dem Verbrauch an Kraft-, Heiz- und Schmierstoffen größenordnungsgemäß abweicht, bzw. verschwindend klein ist. Z. B. nahm die petrochemische Industrie der USA 1956 nur 1,5% der ganzen Erdölproduktion und 3–4% der Erdgasproduktion auf.

Die damit im Zusammenhang stehende Wertsteigerung durch petrochemische Verarbeitung der Erdöl- und Erdgasprodukte gibt einen weiteren Anreiz für die Entwicklung dieser Industrie. Betreffs der Preise der typischen Petrochemikalien gegenüber den Erdölprodukten gibt Tab. 7 hierüber eine Orientierung.

Damit im Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die petrochemische Industrie nicht als Erbe der älteren Kohlechemie, bzw. Kohlenterverarbeitungstechnologie zu betrachten ist. Es ist eher neben dieser eine Industrie auf teilweise neuen chemischen Grundlagen, mit abweichenden Ausgangsstoffen und auch neu erzielten Endprodukten entstanden. Diese Entwicklungsrichtung geht auch einigermaßen aus der bereits gezeigten Tab. 2 (mit dem Anteil an der gesamten chemischen Erzeugung) hervor.

Was die Hauptrichtung der Petrochemie, bzw. der petrochemischen Prozesse anbetrifft, steht selbstredend in erster Linie die Aufarbeitung der im Erdöl und Erdgas enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe, also der Paraffine und Naphthene, für sich und zu weiteren organisch-chemischen Grundstoffen im Vordergrund. Die auf diese Weise entstandenen Grundstoffe sind die ungesättigten Kohlenwasser-

Tabelle 7
Wertsteigerung durch petrochemische Verarbeitung
(Nach O. HORN)

Einige Produkte mit Verkaufspreisen von DM/kg						
bis 0,10	0,10 bis 0,50	0,50 bis 1,—	1,— bis 2,—	2,— bis 3,—	3,— bis 4,—	über 4,—
Erdöl Erdgas	Flüssiggas Benzin Gasöl Ammoniak Methanol Toluol Xylol Formaldehyd	Äthylen Propylen Butylen Benzol Äthanol Isopropanol Aceton Vinylechlorid Trichloräthylen Blausäure	Acetylen Salpetersäure Butanol Cumol Äthylenglycol Äthylenoxyd Äthylbenzol Octylalkohol Phenol Chloroform	Äthylchlorid Allylchlorid Styrol Dibutylphthalat Acrylnitril Polystyrol Synth. Kautschuk	Epichlorhydrin Butylkautschuk Polyäthylen	Polyacryl-, Polyester-, Polyamidfaser

stoffe, also die Olefine, Diolefine und Acetylen, weiterhin die Aromaten, also Benzol, Toluol, Xylol usw., schließlich die niedrigen und höheren Alkohole.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und die Alkohole sind die typischen Grundsteine der Petrochemie, in Gegensatz zu den Aromaten und Phenolen, welche die Grundstoffe der Kohlechemie darstellen und früher, außer dem Acetylen, als sozusagen ausschließlich vorhandene organisch-chemische Ausgangsstoffe galten. Die Erzeugung der Aromaten aus Erdölkohlenwasserstoffen bedeutet also ein Verbindungsglied zwischen Petrochemie und Kohlechemie, die laut Tab. 8 auch heute noch an der Erzeugung der Aromaten Grundstoffe beiderseits beteiligt sind. Übrigens ergab das Erdöl—Erdgas (also die Petrochemie) 1957 z. B. in den Vereinigten Staaten 77%, in der Bundesrepublik dagegen nur 24% der gesamten Produktion an organisch-chemischen Grundstoffen gegenüber der Kohle.

Es sind zahlreiche Stammbäume der Petrochemie veröffentlicht worden, die allgemein bekannt sind, übersichtlichkeithalber führe ich dennoch Tab. 9 vor, welche die Hauptverarbeitungsstufen der Erdöl—Erdgas—Kohlen-

Tabelle 8
 Prozentuelle Verteilung der aromatischen Kohlenwasserstoffe
 nach Herkunft in den USA im Jahre 1958
 (Nach L. F. HATCH)

Herkunft	Benzol	Toluol	Xylol
Koksofen	53,5	19,2	8,1
Teerdestillation	11,5	2,5	0,9
Erdöl	35,0	78,3	91,0
	100,0%	100,0%	100,0%

wasserstoffe zu weiteren chemischen Grundstoffen und typischen Halbfabrikaten und Endprodukten veranschaulicht.

Wie ersichtlich, figuriert bei Methan die Herstellung von Schwefel aus dem begleitenden Schwefelwasserstoff des Erdgases, welches gelegentlich wie zum Beispiel in Lacq (Frankreich) eine große Rolle spielen kann. Weiterhin die Erzeugung des Erdgasrußes, dessen Wichtigkeit nicht zu erwähnt werden braucht, die aber hier nicht behandelt werden soll.

Die Herstellung des Synthesegases, bzw. des Wasserstoffs aus Methan, bedeutet heute einen separaten Kapitel der technischen Chemie, welche sowohl betreffs Erzeugung von chemischen Produkten, als auch von Stadtgas und nicht zuletzt von Wasserstoff für die anorganisch-chemische Großindustrie (Ammoniak-Erzeugung) sehr wichtig ist.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei erwähnt, daß zur Gewinnung des Synthese-Gases hauptsächlich 3 Methoden dienen, bei welchen das Wasserstoff-Kohlenoxyd-Volumenverhältnis, je nach dem Verwendungszweck, auf 2—2,8:1 eingestellt wird:

1. Umsetzung des Methans mit Wasserdampf über Ni-Katalysatoren bei 700—800 °C.
2. Partielle Verbrennung des Methans mit Sauerstoff über Ni-Katalysatoren bei 800—1000 °C.
3. Partielle Oxydation des Methans mit Sauerstoff durch Flammenreaktion.

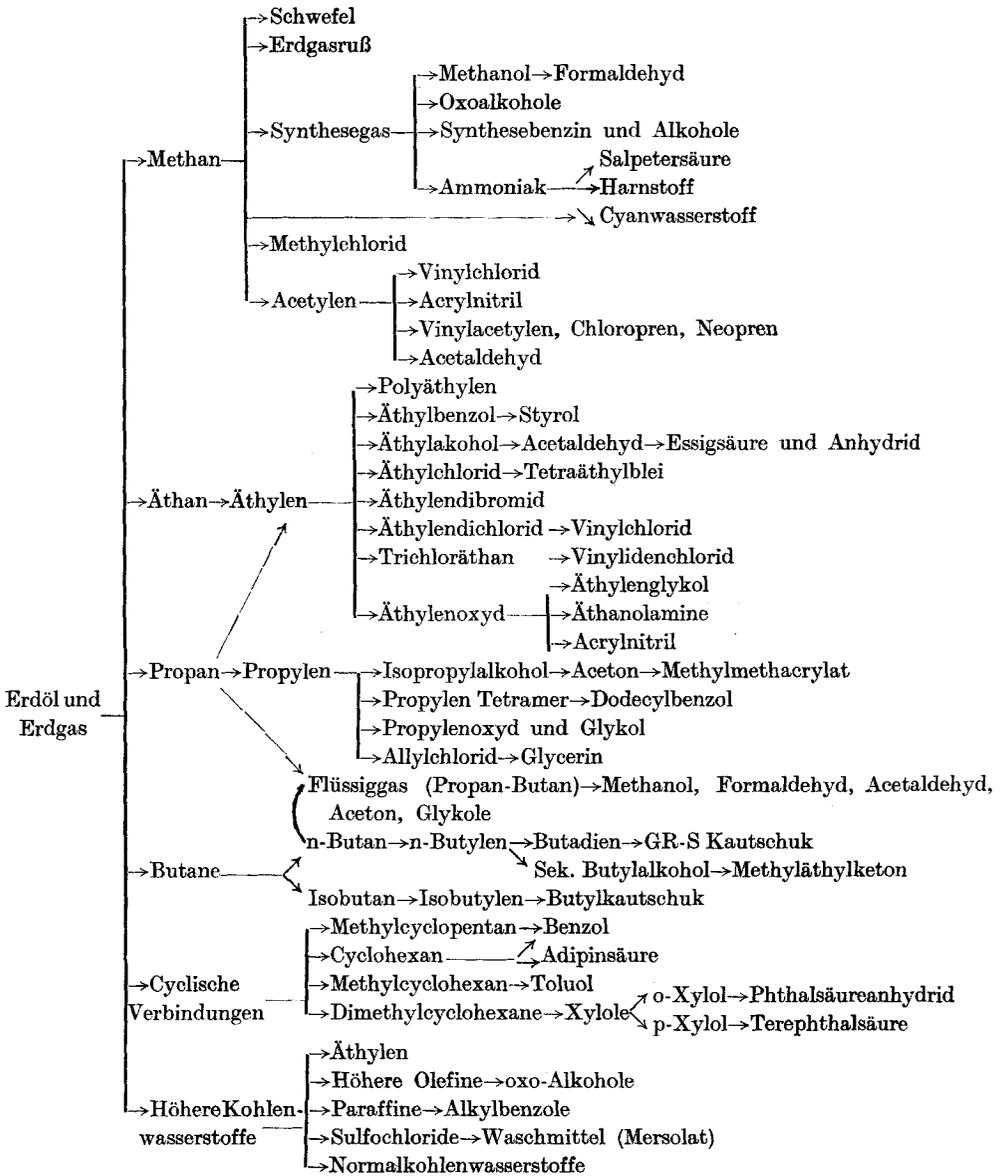
Das letztere Verfahren ist meistens mit der Erzeugung des Acetylens verbunden und soll noch eingehender besprochen werden.

Die ersten zwei Methoden werden je nach dem Verwendungszweck kombiniert und bei der Ammoniakfabrikation wird anstatt Sauerstoff Luft verwendet.

Das Synthesegas dient zur Erzeugung von Methanol, weiterhin als Ausgangsstoff der FISCHER-TROPSCH- und der KÖLBEL-Synthese, sowie des Synol-, Synthol- und Hydrocol-Verfahrens zur Ge-

Tabelle 9

Petrolchemische Prozesse



winnung von synthetischem Benzin und Sauerstoff enthaltenden Produkten (hauptsächlich Alkoholen), dann zur Oxosynthese von Alkoholen aus Olefinen (hauptsächlich höheren Olefinen). Den größten Absatz für

Synthesegas bildet aber die Ammoniakfabrikation. In den Vereinigten Staaten z. B. wird schon 80–90% der Gesamtammoniakherzeugung auf Erdgasbasis gewonnen.

An die Synthesegaserzeugung schließt sich die Umsetzung von Methan zu Acetylen eng an. Die älteste Methode, das Lichtbogenverfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wird nur in den Chemischen Werken Hüls ausgeführt, aber durch die dortigen speziellen örtlichen Verhältnisse begünstigt, im Ausmaße von 80000 t jährlich. Neuerdings wird auf diese Weise auch Flüssiggas verarbeitet. Das SACHSSE-Verfahren der BASF hat sich aber weit verbreitet. Die partielle Verbrennung einer Mischung von 40 Vol.-% Sauerstoff und 60% Methan bei 1400–1600 °C in der Flammenreaktion ist ein elegantes Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Acetylen und Synthesegas. Die Brennbarkeitsgrenze kann aber durch Erhöhung des Druckes verschoben werden, so daß man mit niedrigeren Sauerstoffmengen auskommt und größere Ausbeuten erhält. Außerdem wächst selbstredend bei diesem Verfahren, dem MONTECATINI-Verfahren der Durchsatz beträchtlich an. Dagegen hat sich bis jetzt der regenerativ arbeitende WULFF-Prozeß noch praktisch nicht bewährt.

Eine neue Methode, der SBA-KELLOGG-Prozeß (Société Belge de l'Azote), verwendet ganzmetallische Brenner und läßt auch die Verbrennung von höheren Kohlenwasserstoffen sogar von Schwerbenzin zu. Die Bildungswärme pro Mol Acetylen fällt nämlich von 91,3 kcal bei Methan bis zum Grenzwert von etwa 70 bei Butan. Es liegen also bei Schwerbenzin günstigere Verhältnisse vor als bei Methan und es ist hier auch die gleichzeitige Äthylenbildung zu berücksichtigen. Es arbeiten bereits Anlagen von jährlich 6000 t Acetylen in Frankreich.

Das EASTMANN-Verfahren dient ebenfalls zur gleichzeitigen Herstellung von Acetylen und Äthylen usw. durch Pyrolyse von Propan bzw. Benzin in einer Methanflamme.

Nach dem SACHSSE-Verfahren bestehen Anlagen in Ludwigshafen, weiterhin sind in den USA 8 Fabriken in Betrieb oder unter Errichtung mit einer Gesamtleistung von 300000 Jahrestonnen. In Italien und Frankreich werden weitere Betriebe erstellt und es sei auch die Versuchsfabrik unseres Institutes in Buciumeni (Rumänien) erwähnt, die aus dem Produktengas durch katalytische Hydratation unmittelbar Aceton nunmehr in industriellem Maßstab herstellt.

Die Petrochemie verarbeitet Acetylen hauptsächlich zu Vinylchlorid bzw. PVC, weiterhin zu Acetaldehyd, Acrylnitril, schließlich zu Vinylacetylen und Chloropren, bzw. Neopren. Mengenmäßig ist die unmittel-

bare Herstellung von Vinylchlorid und von Acrylnitril das weitaus wichtigste.

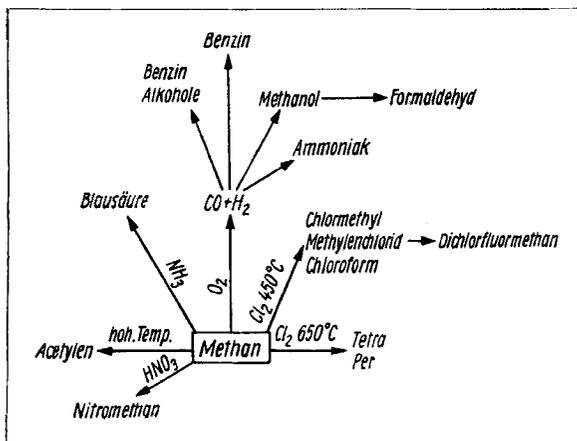
Die durch REPPE-Ludwigshafen und FAVORSKIJ in der Sowjetunion geschaffene Acetylenchemie eröffnet industrielle Möglichkeiten, die vielleicht in der Perspektive noch mehr in Anspruch genommen werden dürften. Man denke nur an die Herstellung von 50 000 Jahrestonnen Butindiol, bzw. 1000 Jahrestonnen Butylacrylat in Ludwigshafen.

Anschließend ergibt es sich, die Herstellung von Cyanwasserstoff aus Methan und Ammoniak zu erwähnen. Nämlich das ANDRUSSOW-Verfahren ist der partiellen Oxydation ähnlich: Je ein Mol Methan und Ammoniak mit $1\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff ergeben bei 1000–1200 °C über Platin–Rhodium-Katalysatoren Cyanwasserstoff und Wasser. Neuerdings arbeitet man, unter nachheriger Zugabe des Ammoniaks, in 2 Stufen. Um z. B. Acrylnitril herzustellen wird nach dem Verfahren der American Cyanamid Co. Cyanwasserstoff mit Acetylen (beide sind Produkte des Methans) bei 550 °C über ein Metalcyanid Katalysator geführt.

Was die Chlorierungsprodukte des Methans anbetrifft, können durch geeignete Wahl der Temperatur zwischen 450–600 °C und des Chlorverhältnisses verschiedene Gemische von Chlormethyl, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen gewonnen werden.

Es sei noch die Nitrierung des Methans, Äthans, Propan erwähnt. Industriell kann man aber eigentlich aus Propan alle 3 Produkte gewinnen. Die Nitroparaffine eröffnen neue industrielle Reaktionsmöglichkeiten, die vielleicht in der Zukunft eine Rolle spielen werden.

Tabelle 10
Umsetzung von Methan (nach F. ZOBEL)



den. Heute dienen diese chemischen Rohstoffe lediglich als Lösungsmittel und scheinen auch als Hochleistungstreibstoffe Bedeutung zu gewinnen.

Die Umsetzungsmöglichkeiten des Methans sind in der Stammbaumtabelle nach ZOBEL (Tab. 10) anschaulich zusammengefaßt.

Nach dem Methan kommt die Besprechung des Äthans und Propans als petrochemisches Rohmaterial an die Reihe.

Das Hauptprodukt und gleichzeitig auch der charakteristischste petrochemische Grundstoff ist das Äthylen, welches als Bestandteil der Raffineriekrackgase eigentlich das Entstehen der neuen organischen Industrie in den zwanziger Jahren angeschnitten hat.

Die schnelle Entwicklung des Bedarfes hat aber bald neuere Methoden zur Erzeugung des Äthylens gefordert, obwohl von jeher auch andere Verfahren lokale Bedeutung erlangt haben. Z. B. die Gewinnung aus Kokereigasen im Ruhrgebiet, die partielle Hydrierung von Acetylen, die Dehydrierung von Alkohol usw. Außerdem entsteht Äthylen als Nebenprodukt beim FISCHER-TROPSCH- (Mitteldruck-), beim Synthol-, Synol- und Hydrocol-Verfahren, die sich jedoch industriell nicht halten konnten. Ferner als Beiprodukt der Acetylenherstellung nach dem SBA-KELLOGG-, dem EASTMANN-, dem WULFF-Verfahren, beim CATAROLE-Prozeß usw.

Die größte Menge wird aber durch unmittelbare Verarbeitung von Äthan und Propan gewonnen. Die partielle Oxydation des Äthans in den Leuna-Werken hat sich gut bewährt, doch spielt heute die Pyrolyse des Äthans und Propans sowohl in der Sowjetunion als auch in den Vereinigten Staaten die Hauptrolle und diese Gewinnungsweise läßt sämtliche Richtungen der Weiterverarbeitung unbeschränkt zu.

In den Vereinigten Staaten wird z. B. heute 80% der gesamten Äthylenerzeugung durch Pyrolyse von Erdgasfraktionen, 10% aus Rückstandsölen und nur 10% durch Trennung aus Raffineriegasen hergestellt. Äthan ergibt bei 800–850 °C eine Endausbeute von 74–75%, Propan bei 700–800 °C etwa 45%.

In den Ländern die kein Erdgas besitzen, liegt die Äthylenerzeugung aus flüssigen Kohlenwasserstoffen im Vordergrund, zu welchem Zweck eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung steht.

Flüssiggas, Benzin und Gasöl können ebenso wie Äthan und Propan im gewöhnlichen Röhrenofen verarbeitet werden. Um aber die Erhitzung und die Kontaktzeit voneinander unabhängig einstellen zu können, verwendet das KELLOGG-Verfahren auf 930 °C überhitzten Wasserdampf als Wärmeträger. Es sind mehrere Großanlagen in England, Italien, USA und Kanada nach diesem Verfahren in Betrieb.

Die nachfolgenden Verfahren verwenden dagegen feste Wärmeträger im Wanderbett: z. B. das Thermofor Pyrolitic Cracking, das PHILLIPS- und das Ruhrgas-Verfahren feuerfeste keramische Kugeln, das Höchster Verkokungsverfahren kleine Kokskugeln, das LURGI-Verfahren gewöhnlichen Sand. In Höchst kommen noch

benützen aber schon mehrere Großanlagen in England und den USA das Shell-Verfahren der direkten Hydratation mit Wasserdampf bei 280 °C und 70 atm über Phosphorsäurekatalysatoren auf Kieselgur-Träger, das Ausbeuten von 97% zuläßt.

Der Äthylalkohol wird in der Sowjetunion unter anderen in großen Mengen zur Herstellung von synthetischem Kautschuk nach dem LEBEDEV-Verfahren, in den USA zur Erzeugung von Acetaldehyd, Essigsäureanhydrid und Ester verwendet.

Was die Herstellung von Äthylenoxyd anbetrifft, ist nicht mehr die alte über Äthylenchlorhydrin führende Methode im Vordergrund, sondern die direkte Oxydation des Äthylens in stark verdünnter Mischung mit Luft über Silberkatalysatoren bei 200–230 °C und 10–20 atm bzw. atmosphärischem Druck nach dem Verfahren der Scientific Design Co. bzw. der Carbide and Carbon Corp. mit festem, oder nach dem Verfahren der Atlantic Refining Co. mit fluidisiertem Katalysatorbett.

Auf die Weiterverarbeitung des Äthylenoxyds zu Glykol bzw. Polyglykolester, sowie zu Acrylnitril bzw. Kautschukcopolymerisate (Buna N, Perbunan, Neopren ILS), weiterhin zu Äthanolaminen usw. sei hier nicht näher eingegangen, da nur eine Übersicht gegeben werden soll.

Die Chlorabkömmlinge des Äthylens, die besondere industrielle Bedeutung haben, sind Äthylendichlorid bzw. das daraus in den USA in großen Mengen gewonnene Vinylchlorid, weiterhin Tetrachloräthan bzw. Trichloräthylen usw.

Es sei weiterhin auf die Fabrikation von Styrol hingewiesen, das in der Kunststoff-Industrie bekanntlich eine große Bedeutung erlangt hat. Als Ausgangsmaterial dient das durch Alkylieren von Benzol mit Äthylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Äthylbenzol.

Unter den angeführten Hauptprodukten der Äthylenverarbeitung hat aber das Polyäthylen die größte, sozusagen unabsehbare Perspektive. Allein in den USA wurden 1957 rund 300 000 t hergestellt, und man rechnet 1960 auf 400 000 t.

Nach dem Hochdruckverfahren der Imperial Chemical Industries bzw. der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird in mehreren Variationen ohne oder mit Benzollösungsmittel, auch unter Zugabe von Wasser, in Gegenwart von Sauerstoff oder organischen Peroxyden (di-tert.-Butylperoxyd) bei 190 °C und 1000–2000 atm Druck gearbeitet. Es resultieren Produkte von 18 000–30 000 Molgewicht.

Mit schwefel-, sauerstoff- und wasserfreiem Äthylen kann man dagegen auch bei niedrigem Druck von z. B. 10–40 atm und 100–150 °C, unter

Zugabe z. B. von Chromoxyd auf Trägern, gute Ergebnisse erreichen. Mehrere Abarten dieses sog. Schlammverfahrens benützen die Phillips Petroleum Co., die Cellanese Corp. of America, die Standard Oil Co. Indiana usw. In Zusammenarbeit mit der Phillips Co. beabsichtigt die BASF Produkte von höherem spezifischem Gewicht herzustellen.

Sehr günstige Bedingungen der Niederdruckpolymerisation können aber mit den ZIEGLER-Katalysatoren, den Aluminium-Alkylen, bzw. durch das ZIEGLER-Verfahren erreicht werden.

Man arbeitet bei 50—60 °C und etwa 10 atm und kann regelbarerweise Produkte von 30 000—1 000 000 Molgewicht oder aber wahlweise nur Dimere bzw. Trimere des Äthylens und der höheren Olefine herstellen. Die Polymerisation der Diolefine zu kautschukartigen Produkten ist auf diesem Wege ebenfalls zugänglich. Die Reihe der Reaktionsmöglichkeiten wächst in jeder Richtung, so daß man heute auf dem Gebiete der Olefine von einer „ZIEGLER-Chemie“ sprechen kann, ebenso wie man die chemische Verarbeitung des Acetylens als „REPPE-Chemie“ zu bezeichnen pflegt.

Es sei noch das NATTA-Verfahren erwähnt, durch welches sich Polymerisate mit räumlich einheitlich angeordneter Struktur und demnach sehr guten Festigkeitseigenschaften sowie auch kristallisierte Produkte herstellen lassen.

Wenn man die Endprodukte der Aufarbeitung des Äthylens und Acetylens betrachtet, fällt es sofort auf, daß viele Produkte aus beiden Grundstoffen auf verschiedene Wege erreichbar sind. Z. B. das Acrylnitril durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Äthylenoxyd oder nach dem neuen Knapsacker-Verfahren an Acetaldehyd mit nachträglicher Dehydratation. Andererseits durch Anlagern von HCN an Acetylen. Weiterhin z. B. das Vinylchlorid aus Äthylen über Dichloräthan durch Salzsäureabspaltung oder aber durch Anlagerung von Salzsäure an Acetylen usw. Die Frage der Herstellung des synthetischen Kautschuks aus Äthylalkohol, oder andererseits aus Acetylen gehört auch in diesem Fragenkomplex. Selbst das Äthylen kann auch durch Hydrierung von Acetylen erzeugt werden.

Eine Richtschnur dazu, welcher Weg zu beschreiten ist, bilden immer die lokalen Bedingungen der Wirtschaftlichkeit, aber es bestehen diesbezüglich auch feste thermodynamische Grundlagen. Abb. 1 zeigt (nach WINNACKER) ein Diagramm über die freie Bildungsenergie der bezüglichen Kohlenwasserstoffe. Daraus ist klar zu ersehen, daß die Acetylenbildung nur bei hohen Temperaturen, also mit großem Energieaufwand, erreicht werden kann. Dagegen verschiebt sich die Lage bei den niedrigen

Temperaturen von 700–1000 °C zugunsten der Bildung von Äthylen. Die Kosten der Acetylenherstellung ergeben sich also gegenüber dem Äthylen grundsätzlich höher, was bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer Fabrikationsmethode unbedingt zu beachten ist, obwohl die Ausbeuten der einzelnen Fabrikationsstufen auch ausschlaggebend sind.

Die Aufarbeitungsmethoden des Propans zu Propylen und die anschließenden petrochemischen Vorgänge, sind in vieler Hinsicht ähnlich wie beim Äthan bzw. Äthylen. Es sei nur auf einige charakteristische Reaktionen hingewiesen, die industriell am wichtigsten sind. Auch diesbezüglich gewinnt man durch eine Stammbaumtabelle nach ZOBEL (Tab. 13) eine gute Übersicht. Es sei nur auf einige charakteristische, industriell wichtige Reaktionen hingewiesen, die wesentlich abweichende Endprodukte zulassen.

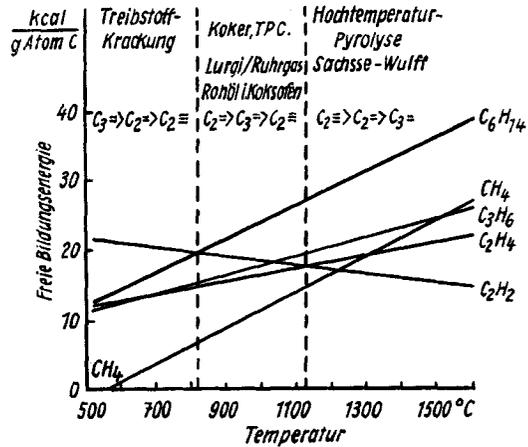
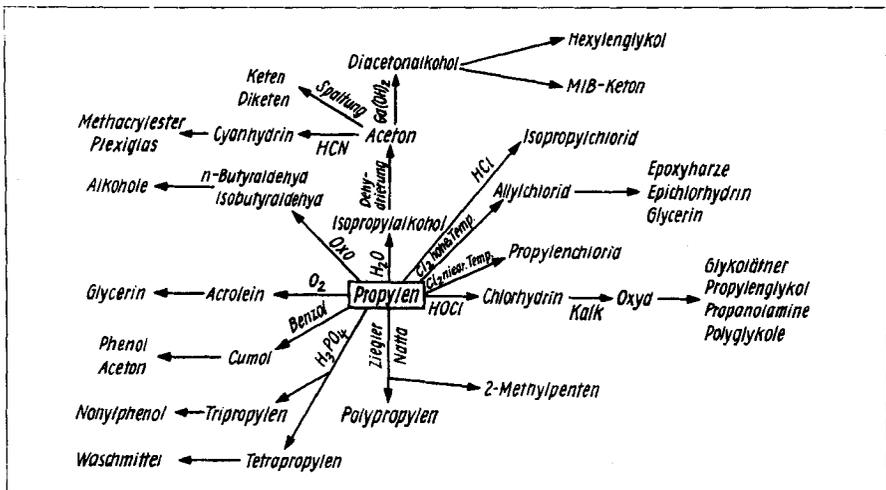


Abb. 1. Freie Bildungsenergie von Kohlenwasserstoffen (nach K. WINNACKER)

Tabelle 13
Umsetzung von Propylen (nach F. ZOBEL)



Z. B. erhält man aus Propylen durch Hochtemperaturchlorierung in unmittelbarer Substitutionsreaktion Allylchlorid in guter Ausbeute, das dann über Dichlorhydrin in Epichlorhydrin und schließlich durch Hydrolyse mit Lauge in Glycerin übergeführt wird. Es führen auch andere Wege zum Glycerin, z. B. aus dem Allylchlorid direkt durch Allylalkohol, oder aber aus Acrolein, dem Oxydationsprodukt des Propylens ausgehend usw. In den USA wird jetzt mehr als 40% des Glycerinbedarfs auf petrochemischem Wege gedeckt. Andererseits ist Allylchlorid auch das Ausgangsmaterial für Epichlorhydrin bzw. für die Epoxyharze, z. B. „Epikote-Resin“ der Shell, die unter anderen im chemischen Apparatebau wichtig geworden sind.

Die Hydratation von Propylen durch Schwefelsäure verläuft viel leichter als beim Äthylen und man erhält Isopropylalkohol, der durch Dehydrierung über ZnO-Katalysatoren bei 380 °C Aceton ergibt. Das Aceton wird durch Addition von Cyanwasserstoff in Cyanhydrin und schließlich durch Schwefelsäure und Alkohole in Methacrylestern umgesetzt, die zu Plexiglas und anderen Kunststoffen verarbeitet werden.

Durch Alkylierung von Benzol mit Propylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht Cumol, der Ausgangsstoff der zeitgemäßen Synthese von Phenol. Cumol wird in alkalischer wässriger Emulsion in Gegenwart von Natriumstearat bei 135 °C zu Cumolhydroperoxyd oxydiert, daß dann angesäuert in Phenol und Aceton zerfällt. Es werden schon 100 000 jato Phenol nach dieser Methode hergestellt. Andererseits wird das andere Produkt, das Aceton, außer dieser Methode noch, wie bereits erwähnt, durch Dehydrierung von Isopropylalkohol oder durch katalytische Hydratation von Acetylen hergestellt.

Die Polymerisation des Propylens zu Polypropylen verläuft nach denselben industriellen Methoden, als die Fabrikation des Polyäthylens, und dürfte in der Zukunft eine wachsende Rolle spielen. Auf diesem Gebiet sind die Arbeiten von ТОРЧИЕВ von großer Wichtigkeit. Doch sind auch die niedrigen Polymerisate, so das Propylentetramer, wichtig, das in großen Mengen zu Dodecylbenzol bzw. Alkylarylsulfonat-Waschmittel verarbeitet wird. Die Polymerisation erfolgt nach dem Prozeß der Universal Oil Products Company mit Phosphorsäure-Kieselgur-Katalysatoren bei 150–200 °C und 35 atm Druck, ebenso wie die Erzeugung des Isooktans und des Polymerbenzins aus Krackgasfraktionen.

Die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe weiter betrachtend, folgt die Aufarbeitung des Butans bzw. Isobutans. Die Dehydrierungsprodukte Butylen, Isobutylen und Butadien sind die wichtigsten Abkömmlinge.

Die größten Mengen der Butylene sind in den BB-Fractionen der Raffineriekrackgasen enthalten, doch wird die Dehydrierung von Butan auch über Cr_2O_3 -haltigen Katalysatoren durchgeführt. Die Isomerisierung des Butans zu Isobutan, die Alkylierungsreaktionen zwischen Butylen und Isobutan, schließlich die Polymerisierung des Butylens zu Dimeren sind Vorgänge, die vornehmlich nur bei der Herstellung von Hochoktan-Kraftstoffen eine Rolle spielen.

Einer der bedeutendsten petrochemischen Grundstoffe ist dagegen das Butadien geworden, denn es werden in den USA, England, Deutschland und Holland allein auf Erdölbasis 1,2 Millionen jato hergestellt.

Das Butadien wird aus Butan oder Butylen in Gegenwart von Katalysatoren bei niedrigem Partialdruck oder bei vermindertem Druck bei 550–600 °C gewonnen. Grundlegend sind auch diesbezüglich die Arbeiten der Schule von ZELINSKI über die Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe.

Nach dem Verfahren der Esso Research and Engineering Co. bzw. der Shell Development Co. wird Butylen bei 620–680 °C über Metallsulfat-Katalysatoren in 20facher Wasserdampfverdünnung umgesetzt. Das Katalysatorbett muß zweistündlich regeneriert werden.

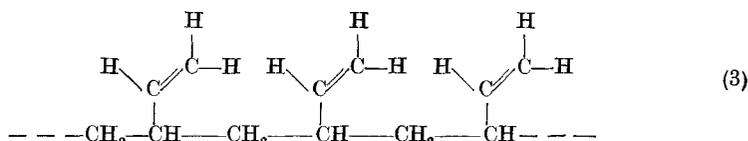
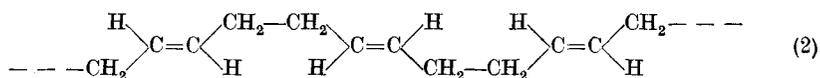
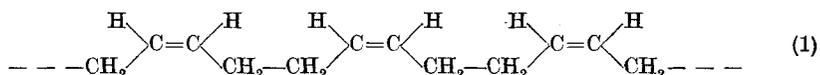
Der wachsende Verbrauch des Butadiens hat aber die unmittelbare Herstellung aus Butan gefördert. Nach dem HOUDRY-Verfahren wird das Butan ohne Verdünnung, bei 550–600 °C und 100 bis 200 mm Hg Druck, über Chromoxyd-Katalysator an Aluminiumträger mit einer Butadienausbeute von bis zu 60% umgesetzt. Die Reinigung des Butadiens erfolgt durch extractive Destillation mit Furfurol oder durch Kupferammoniumacetat-Wäsche.

Es ist wichtig, daß man ganz analog aus Iopentan zu Isopren gelangen kann.

Ich glaube es wäre unnütz hier vor Fachleuten, die auf diesem Gebiet seit Jahrzehnten hervorragend wirken, über die Verarbeitungs- und Polymerisationsmethoden des Butadiens zu den verschiedenen synthetischen Kautschuk-Fabrikaten einen Vortrag zu halten. Ich darf aber auf die ständige Entwicklung bei der Fabrikation der verschiedenen Acrylnitril- bzw. Styrol-Butadien-Copolymere (Buna N, GRN, NBR bzw. Buna S, GRS, SBR) und der reinen Polybutadiene hinweisen. Auf dem Wege der Zusammenwirkung Esso—Hüls erzeugt jetzt die „Buna—Hüls G. m. b. H.“ die Styrol-Copolymer-Kautschuk-Fabrikate „Buna 150“ für Reifen und „Buna 152“ für leichte Gummiwaren.

Es besteht die Tendenz bzw. die Möglichkeit Polybutadien mit räumlich geordneter Molekularstruktur in Gegenwart von Metall und Metallalkylkatalysatoren durch regelbare Emulgierpolymerisation herzustellen.

Die Polybutadiene können nämlich die nachstehenden Strukturformen aufweisen:



Nr. (1) zeigt die cis-Form, Nr. (2) die trans-Form, welche durch Verknüpfung an der 1,4-Stelle zustande kommen, Nr. (3) dagegen die Vinyl-Form mit Verknüpfung an der 1,2-Stelle.

Es ist der Phillips-Petroleum Co. gelungen ein Halbbetriebsprodukt mit einer cis-1,4-Polybutadiengehalt von 95% darzustellen, welches an Eigenschaften dem Naturkautschuk sehr nahe steht. Es sollen bei dem verwendeten Tieftemperatur-Emulgierungsverfahren Lithiumalkyl-, Aluminiumtriäthyl-, Titantrichlorid-Katalysatoren verwendet werden.

Die Forscher der Goodyear-, Phillips-, Shell- und Goodrich-Gulf-Gesellschaften sind noch weiter gegangen und haben sogar schon den Vertrieb des synthetischen Naturkautschuks für 1961 in Aussicht gestellt, das zu 92% aus cis-1,4-Polyisopren besteht und in jeder Beziehung mit dem Hevea-Kautschuk identisch sein soll.

Es sei noch das neuartige Butyl-Kautschuk des Esso-Research and Engineering Co. erwähnt, welches durch Tieftemperatur-Polymerisation von Isobutylen mit etwa 5% Isoprengehalt gewonnen wird und sich für Reifen, wegen der geringen Luftdurchlässigkeit, guter Abriebsfestigkeit und Oxydationsbeständigkeit schnell eingeführt hat. — Hier müssen auch die Polyisobutylen-Produkte, z. B. „Oppanol“, „Oppanal“ erwähnt werden, die im Fabrikationsprogramm der BASF als Ölzusatzstoffe und Tiefbauisolierungsstoffe schon lange bekannt sind.

Tab. 14 über die Entwicklungsperspektive des synthetischen Kautschuks soll diese Ausführungen ergänzen.

Was nun die Herstellung von Aromaten aus den Erdöldestillaten anbetrifft, dient der weitaus größte Teil der Produktion zur Erhöhung der Oktanzahl von Kraftstoffen und in den USA laufen z. B. nur etwa 7% petrochemischen Zwecken zu. In der Sowjetunion besteht

Tabelle 14

Verbrauch von synthetischem Kautschuk gegenüber dem gesamten Verbrauch
(Nach R. H. MAYOR—W. M. SALTMAN)

%									
	1946	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1960	1970
USA	73	43	63	64	59	52	59	75	80 ?
Übrige kapital. Länder	35	4	5	7	7	8	12	32	54
Demokratische Länder							76	76 ?	

sogar ein Überschuß an Aromaten der Kohleverkokung. Die petrochemische Erzeugung von Aromaten spielt eine große Rolle in den USA, hat aber derzeit noch keine Bedeutung in Europa.

Die Erzeugung der Aromaten besteht immer aus 3 Stufen: 1. Die Herstellung der feinfraktionierten Benzinschnitte, 2. Die katalytischen Dehydrierungs- und Cyclisierungsreaktionen, 3. Die Abtrennung und Reinigung der Aromaten.

Die früher ausgedehnt benützten Hydroforming- bzw. DHD-Prozesse in den USA bzw. in Deutschland verwenden Molybdenoxyd Katalysatoren auf Aluminiumoxydträgern bei 550—580 °C und 10 bis 20 atm Druck. Es sind auch Methoden mit fluidisiertem Bett aufgetaucht, welche als Hauptvorteil die kontinuierliche Regenerierbarkeit des Katalysators ermöglichen. Das Thermoform Catalytic Reforming (TCR)-Verfahren ist technologisch mit dem TCC-Krackverfahren analog und benützt Chromoxyd-Aluminiumerde-Kugelskatalysatoren im Wanderbett, was ebenfalls vorteilhaft erscheint.

Heute verwenden aber sozusagen alle Aromatisierbetriebe fest angeordnete Platinkatalysatoren, die nur wenig Regenerierung bedürfen. Alle bezüglichen industriellen Methoden fußen eigentlich auch auf den grundlegenden Untersuchungen von ZELINSKI.

Was die technischen Verfahren anbetrifft, benützt z. B. das sogenannte Platforming-Verfahren und auch das Rexforming der Universal Oil Products Co. Platin enthaltende Kieselgur-Kügelchen bei 480 °C und etwa 20 atm Druck und ergibt Aromatenausbeuten von 75—90%. Die Reformierungsmethoden der Atlantic Refining Co., der Houdry Process Co., der Standard Oil Co. Indiana (Ultraforming), der Esso Research and Engineering Co. (Powerforming) usw. beruhen auf derselben Grundlage. Es müssen außerdem die diesbezüglichen industriellen Resultate in Leuna und Böhlen hervorgehoben werden.

All diese Verfahren können wechselseitig, wenn benötigt, auf die Octanzahlerhöhung von Benzin umgestellt werden. Wenn die Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen beabsichtigt ist, folgt als dritte Stufe die Abtrennung derselben aus dem Reaktionsprodukt. Die üblichen Methoden zu diesem Zweck sind die folgenden: 1. Extraktion mit Diäthylenglykol (Udex-Verfahren der Universal Oil Products Co), 2. Extraktive Destillation mit Phenol (Shell), 3. Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd (Edeleanu Ges.), 4. Adsorption mit Silica-Gel (Arosorb-Verfahren).

Die Weiterverarbeitung der Aromaten bildet eigentlich ein Kapitel der allgemeinen organisch-chemischen Technologie, doch damit im Zusammenhang sei einiges aus dem Gesichtspunkt der Petrochemie erwähnt.

Die prozentuelle Verteilung der Endprodukte des Benzols z. B. in den USA stellte sich 1957 folgendermaßen: Styrol 41%, Phenol 20%, Nylon 8%, Dodecylbenzol 7%, Anilin 5%, D. D. T. 4%, Maleinsäureanhydrid 3%, Verschiedenes 12%. Phenol wird hauptsächlich nach dem schon erwähnten Weg über Cumol oder nach dem Raschig-Verfahren hergestellt.

Das Hauptprodukt des Toluols, da dieses aus Erdöl in reinsten Qualität und in unbegrenzter Menge darstellbar ist, bleibt auch heute das Trinitrotoluol.

Aus *o*-Xylol durch Oxydation mit Luft über Vanadiumpentoxyd wird bei 480–620 °C Phthalsäureanhydrid schon seit 1945 in großer Menge gewonnen. Die Oxydation des *m*-Xylols zu Isophthalsäure und *p*-Xylols zu Terephthalsäure ist bei weitem nicht so bedeutend.

Um die Ausführungen über den heutigen Stand und die Perspektiven der petrochemischen Verfahren zu beenden, muß noch von der Verarbeitung der Kohlenwasserstoffgemische der höheren Erdölfractionen gesprochen werden.

Die Erzeugung von Äthylen-Propylen bzw. von Acetylen durch Kracken von Erdöldestillaten und Rückständen wurde bereits erwähnt. Ebenso die Herstellung von Aromaten aus den Benzinfraktionen. Aus dem Gesichtspunkt der voraussichtlichen Entwicklung sollen aber noch die folgenden Verarbeitungsgebiete erwähnt werden: 1. Das Oxoverfahren zur Erzeugung von höheren Alkoholen aus den Olefinen des Krackbenzins. 2. Die Sulfochlorierung von vorbehandelten Leuchtöl und Gasölfractionen zur Herstellung von Mersolat-Waschmitteln. 3. Die Gewinnung von Normalparaffinkohlenwasserstoffen durch Harnstoffadduktion.

1. Das Oxoverfahren wird bereits in mehreren Großbetrieben bedeutender Leistungsfähigkeit benützt und ergibt aus Olefinen mit Kohlenoxyd-Wasserstoff (etwa 1:1) in Gegenwart von Co-Katalysator in erster Stufe ein Aldehyd, der mit einem Kohlenstoffatom mehr enthält, als der Olefinausgangsstoff. Der Aldehyd kann in zweiter Stufe zu Alkohol hydriert werden. Die erste Stufe, die Gewinnung von Aldehyden, wird unter 150—300 atm bei 120—180 °C mit Kobalt-Katalysatoren, die zweite Stufe, die Hydrierung, bei 100—250 atm Druck und 200—250 °C, in Gegenwart von Molybdänsulfid-Katalysator ausgeführt. Es wird auf diese Weise industriell Isobutyl-, Amyl-, Isooktyl-, Decyl- und Tridecylalkohol, Butyroaldehyd und Isobutyroaldehyd erzeugt.

Unser Institut, das Ungarische Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut, hat die Vorgänge der Oxoreaktion bzw. die Beständigkeitsbedingungen der Kobaltkarbonyle studiert und ein Verfahren ausgearbeitet, das durch homogene Katalyse bei 200—210 °C und 300 atm Druck, die unmittelbare Gewinnung von Alkoholen aus den Olefinen in einer einzigen Stufe zuläßt. Dieses Einstufenverfahren ist ökonomischer und hat noch außerdem viele Vorteile.

2. Die Herstellung von Waschmitteln (Mersolat) durch Sulfochlorierung von n-Paraffinkohlenwasserstoffen und nachfolgende Verseifung wurde in Deutschland während des zweiten Weltkrieges und wird auch derzeit in großem Maßstab ausgeübt. Als Rohmaterial dient das Mepasin, eine zwischen 230—300 °C siedende Fraktion des FISCHER-TROPSCH-Synthesöls, die unter Bestrahlung durch gewöhnliche Lichtrohren mit einem Gemisch von Cl und SO₂ behandelt wird. Das so erhaltene sog. Mersol soll ein Chlorschwefelgehaltsverhältnis von 1,1:1 zeigen und ist an und für sich als Ledergerbmittel, Emulgierungsmittel usw. verwendbar.

Unser Institut hat ein Verfahren zur Verarbeitung von etwa zwischen 240—300 °C siedenden Erdöldestillaten eingeführt, die man vorher mit Schwefelsäure energisch raffinieren und auf diese Weise auf einem Anilpunkt von etwa 92 °C einstellen muß. Durch die Harnstoffadduktenmethode aus Gasöl gewonnene n-Kohlenwasserstoffprodukte eignen sich noch besser. Die Bestrahlung kann kontinuierlich in einem Glasrohrreaktor, die nachträgliche Verseifung in rotierenden Filmreaktoren eigener Konstruktion erfolgen.

3. Bekanntlich gehen die Normalkohlenwasserstoffe der Erdöldestillate mit Harnstoff in Addukte ein, die durch Absitzenlassen, Filtrieren oder Zentrifugieren getrennt und nachfolgend mit heißem Wasser zersetzt zu festen oder flüssigen Normalkohlenwasserstoffen führen. Die Ausgangsöle werden in Benzin oder anderen Lösungsmitteln

gelöst und in Gegenwart eines Benetzungsmittels wie Aceton, Methyläthylketon, Isopropylalkohol usw. mit Harnstoffpulver oder wässriger Harnstofflösung behandelt. Nach den Methoden unseres Instituts können die Benetzungsmittel vermieden werden.

Die auf diese Weise hergestellten festen Paraffine haben besondere Eigenschaften und ergeben beim Kracken geradkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung. Diese sowie die Alkylaromaten mit n-Paraffinseitenketten ergeben ausgezeichnete Sulfonatwaschmittel. Die Normalgasölprodukte sind wiederum für die Sulfochlorierung besonders geeignet usw.

Es ist meine Überzeugung, daß die Möglichkeit Normalparaffine in großen Mengen herzustellen, in vielen Zweigen der Petrochemie und auch der Erdöltechnologie in der Zukunft neue Perspektiven eröffnen wird.

Wenn man nun in der jetzt etwas langwierig rekapitulierten Reihe der petrochemischen Fabrikationsmethoden eine allgemeine Entwicklungsrichtung sucht, so könnte man folgendes feststellen: Es besteht die Tendenz aus den Kohlenwasserstoffgemischen der Erdöldestillate und des Erdgases, immer reinere Bestandteile, womöglich individuelle Verbindungen als chemische Grundstoffe zu isolieren, sowie anschließend auch selbst die isomeren und stereoisomeren Verbindungen der meist verwickelt aufgebauten Endprodukte einzeln zu gewinnen.

Die zeitgemäßen analytischen Methoden und die industriellen Trennverfahren müssen also in der Perspektive immer mehr Oberhand gewinnen.

Budapest-Veszprém, Ung. Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1959.