

Neue Verfahren auf dem Gebiet der Petroleumverarbeitung als moderne Grundlage der organischen Großindustrie Amerikas¹

Von Prof. Dr. J o s. R i s i, Universität Laval, Québec, Canada

In den folgenden Ausführungen sollen einige Entwicklungen der Petroleumindustrie als Grundlage der organischen Großindustrie Amerikas behandelt werden. Wenn dieses Thema gewählt wurde, geschah dies in der Begründung, anhand dieses praktischen Beispiels zu zeigen, was der amerikanische Forschungsgeist, natürlich von unendlichen Summen Dollars unterstützt, in wenigen Monaten oder Jahren hervorzubringen imstande ist. Die deutsche Kohlenveredlungsindustrie, ein im Grunde analoger Fall, hat sich während Jahrzehnten durch langsame und mühevollen Untersuchungen allmählich auf den gegenwärtigen Stand hinaufgearbeitet. Die amerikanische Erdölindustrie hat diese Ergebnisse mitberücksichtigt; sie war besonders infolge der unerhörten Ansprüche des Luftkrieges an Hoch-Oktan-Motorbrennstoff gezwungen, sich sozusagen über Nacht zu einer ungeheuren Industrie zu entwickeln. Diese ist jetzt zur Basis nicht nur der chemischen Großtechnik, sondern der ganzen amerikanischen Nationalökonomie geworden. Erdöl ohne Amerika, aber kein Amerika ohne Erdöl!

Bevor wir mit Vorteil einige neuere Verfahren besprechen können, müssen wir uns zuerst fragen, was eigentlich amerikanisches Petroleum ist. Seine chemische Zusammensetzung ist bei weitem nicht so einfach, wie man es lange dachte, und sie ist auch ganz verschieden von der des russischen oder anderer Roherdöle und mehr oder weniger verschieden von einer Quelle zur andern im gleichen Lande. Zu meinen Studienzeiten hatte man das amerikanische Rohöl einfach als ein Gemisch homologer Kohlenwasserstoffe der Methanreihe definiert, während das russische Öl eher als ein Gemisch von Naphthenen, d. h. alizyklischen Kohlenwasserstoffen, betrachtet wurde. Solange man eben nur die fraktionierte Destillation zur Abtrennung einheitlicher Körper anwendete, war es infolge der nahen Siedepunkte vieler Verbindungen gär nicht möglich, eine gründliche Auskunft über die wirkliche Zusammensetzung zu erhalten. Seit Jahren ist nun das technische Personal des *U. S. Bureau of Standards* an der Arbeit, neue Trennungsmethoden auszuarbeiten und anzuwenden. So hat man mit Hilfe von verbesserten Kolonnen, welche die quantitative Abtrennung von Flüssigkeiten mit nur einem Grad Unterschied im Siedepunkt ermöglichen, und in Anwendung physikalischer Methoden, wie Molekulardestillation, azeotropischen Mischungen, neuer Extraktionsmittel, selektiver Adsorption und Verbesserung der Kältetechnik, bis jetzt schon das Vorhandensein von über 80 Kohlenwasserstoffen im Leichtöl nachgewiesen. Gegenwärtig kann man von der chemischen Zusammensetzung des wichtigen Pennsylvania-Leichtöls folgendes stark zusammengefaßte Bild geben:

1. *Gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW) der C_nH_{2n+2} -Reihe*: im ganzen 27, wovon 10 mit normaler Kette (CH_4 bis $C_{10}H_{22}$) und 17 mit verzweigter Kette vom *i*-Butan zu den verschiedenen Methylnonan-Isomeren).

2. *Gesättigte KW der alizyklischen Reihe (Naphthene)*: im ganzen 14, worunter Cyclopentan, Cyclohexan und deren Alkyl-Homologe (sehr wenig im amerikanischen, aber bedeutend mehr im russischen Erdöl).

3. *Aromatische KW*: im ganzen 14, z. B. Benzol, Toluol, Cumol, Pseudocumol.

In der höher siedenden Leuchtölfraction (Kerosene) hat man auf gleiche Art folgende KW in reinem Zustande isoliert:

1 Paraffin, $C_{12}H_{26}$ (*n*-Dodekan)

3 Alkylderivate des Benzols

1 Naphthalin

2 Methylnaphthaline (α und β)

4 reduzierte Naphthaline (Tetralin und 3 Methyl-Homologe).

In den noch höher siedenden Schmierölfractionen hat man z. B. Paraffine bis zu C_{50} und mehr C gefunden.

4. *Ungesättigte KW*: eine Anzahl, aber gewöhnlich nur in Spuren, also unwichtig.

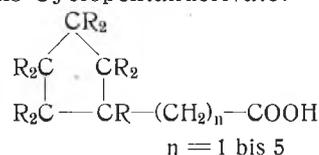
5. *Sauerstoffhaltige Verbindungen* (nur 0,1—3%): Gewöhnlich handelt es sich um Säuren, z. B.

a) $C_nH_{2n}O_2$: Isoamylsäure, Palmitinsäure.

b) Ungesättigte Säuren:

$C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$, $C_nH_{2n-6}O_2$,

gewöhnlich Naphthensäuren genannt. Das sind meistens Cyclopentanderivate:



¹ Vortrag, gehalten vor der Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Basel am 28. August 1947 in Basel.

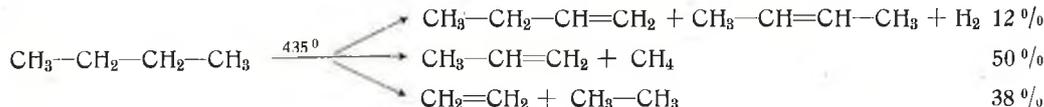
6. *Schwefelverbindungen* (0—1 %): Es handelt sich meistens um einfachere aliphatische Thioalkohole, Thioäther, Thiophene und Penthiophene.

7. *Stickstoffverbindungen* (Spuren): Einige davon sind basischer Natur (z. B. Chinolin).

Vom geschichtlichen Standpunkt aus hat sich die Petroleumindustrie bis vor dem letzten Krieg im Prinzip nur an die sich schnell entwickelnde Automobilindustrie angepaßt, d. h. es wurde durch neue Bohrungen immer mehr Rohöl produziert, welches durch fraktionierte Destillation in Leichtöl, worunter Motorbrennstoff, in Leuchtöl, in flüssige und feste Schmiermittel getrennt wurde. Da aber die Ausbeute an Motorbrennstoff in der direkten Destillation im Verhältnis zu den höher siedenden Fraktionen zu schwach ist, hat man schon während und nach dem ersten Weltkrieg versucht, die Ausbeute an Motorbrennstoff zu verbessern, was durch die Entwicklung der «Crack-Prozesse» erreicht werden konnte. Das «Cracking» (Krackverfahren) hat nicht nur den Erfolg, die langkettigen KW in niedriger siedende kurz-kettige KW aufzubrechen, sondern auch den Gehalt an schädlichen Schwefelverbindungen herabzudrücken und an neuen wertvollen ungesättigten und aromatischen KW anzureichern. Ohne auf Einzelheiten der Crack-Prozesse einzugehen — diesbezügliche Angaben können in der Literatur leicht gefunden werden — sei nur erwähnt, daß dieselben verschiedener Art sind:

1. *Pyrolytische Verfahren:*

- a) Kracken in Dampf-Phase (hohe Temperaturen, bis 700°, unter gewöhnlichem Druck).



- b) Kracken in flüssiger Phase (gleich hohe Temperaturen, aber unter Druck, 1200 p. s. i.).
c) Kracken in gemischter Phase (tiefere Temperaturen, bis 500°, aber sehr hoher Druck).

Die meisten Firmen wenden heute fast ausnahmslos die letzte Methode in besonders ausgebauten patentierten Variationen an, z. B. die Verfahren von DUBBS, CROSS, den TUBE- und -TANK-Prozeß u. a.).

2. *Katalytische Verfahren:*

- a) Verfahren MCAFEE, mit AlCl_3 als Katalysator, von 1913—1934.
b) Verfahren HOUDRY, mit gemischtem Katalysator (SiO_2 , 4 T., Al_2O_3 , 1 T., MnO_2 , 1 %). Dieses 1934 eingeführte Verfahren hat einen Nachteil: es ist unkontinuierlich, da der sich rasch vergiftende Katalysator oft regeneriert werden muß.
c) «Fluid Catalytic Process»; dieses während des letzten Krieges (1941) entwickelte Verfahren

arbeitet ganz kontinuierlich mit gleichzeitiger automatischer Regenerierung des Katalysators. Die Zusammensetzung des letzteren ist aber immer noch ein Fabrikgeheimnis.

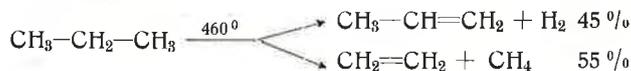
Großartige Untersuchungen über die chemische Natur der Crack-Reaktionen haben nicht nur erlaubt, den komplizierten Reaktionsgang zu erklären, sondern auch Nebenprodukte zu erhalten, die sich im Rohöl überhaupt nicht vorfinden. Ich möchte nun anhand einiger einfachst gewählter Beispiele zeigen, wie der Crack-Mechanismus verläuft.



aber nur bei Temperaturen über 1000°; CH_4 wird also nicht angegriffen im Crack-Vorgang. Andererseits erlaubt diese Reaktion die Herstellung von Ruß und Graphit aus Crack-Methan.

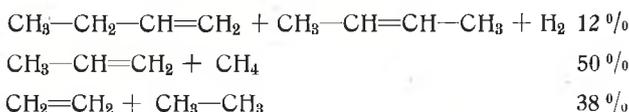


Diese Reaktion dient jetzt zur industriellen Großfabrikation von Äthylen. Alle höheren, mehr als 2 C enthaltenden KW werden beim Kracken teilweise in kleinere Moleküle aufgebrochen, teilweise durch Wasserstoffabspaltung in ungesättigte KW übergeführt, z. B.

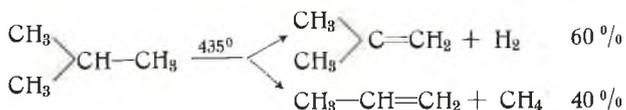


Propylen wird jetzt großtechnisch auf diese Weise gewonnen.

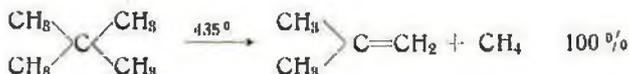
Je länger die Kette des Ausgangsmoleküls ist, um so mehr nimmt die Brechungsreaktion auf Kosten der Wasserstoffabspaltung zu, z. B.



Die verzweigten KW erleiden ebenfalls beide Reaktionen, bei den stark verzweigten ist aber der Kettenbruch die Hauptreaktion, z. B.

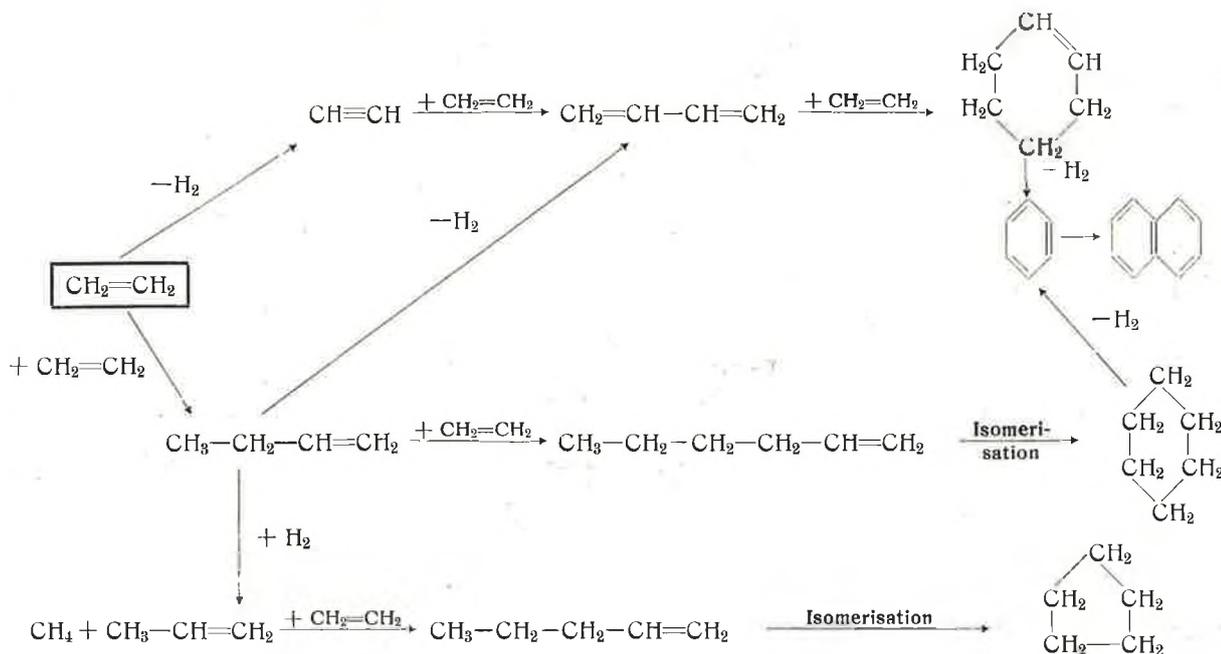


hingegen mit



also keine Wasserstoffabspaltung.

Die in diesen primären Reaktionen gebildeten Olefine sind in der Hitze im allgemeinen widerstandsfähiger als die gesättigten KW, ganz besonders solche, in denen das doppelte Elektronenpaar in der Molekülmitte ist. Diese Widerstandsfähigkeit nimmt aber rasch ab, wenn man die Kette verlängert oder verzweigt. Die Olefine erfahren bei der Pyrolyse recht komplizierte Reaktionen, denn außerhalb der



Verkrackung (C—C-Brechung) und Wasserstoffabspaltung (wie oben) erleiden sie gleichzeitig auch Polymerisations- und Isomerisations-Reaktionen. Was unter diesen Bedingungen z. B. dem einfachsten Olefin (dem Äthylen) geschieht, können wir aus dem oben dargestellten ebenfalls stark vereinfachten Schema ersehen.

Dieses Schema läßt uns sogar verstehen, wie sich die verhältnismäßig komplizierten KW der alizyklischen und aromatischen Reihe durch interne Pyrolyse der gesättigten KW der Methanreihe im primitiven Erdöl unter dem Einfluß der Zeit, des Erd-drückes und der Temperatur wahrscheinlicherweise bilden konnten. Es zeigt uns weiter, wie in diesen Crack-Verfahren ungeheure Quantitäten ungesättigter KW-Gase anfallen, die natürlich für die Produktion flüssiger Motorbrennstoffe in diesem Zustande wertlos sind, aber auf anderen Wegen billig umgearbeitet werden können.

Mit diesen neuen Ergebnissen mußten natürlich theoretische Untersuchungen über den Antiklopffwert solcher sekundär gebildeter KW parallel geschaltet werden. Man wußte schon lange, daß die Gegenwart einzelner KW den Motorbrennstoff zum Klopfen bringt, während andere einen mehr oder weniger hohen Antiklopffwert haben. Aber zu einem richtigen Verständnis der Klopferscheinung war man lange nicht gekommen. Erst die neueren Untersuchungen an bei der Verkrackung erhaltenen Verbindungen haben gezeigt, daß die Gegenwart der Olefine, der alizyklischen und aromatischen Derivate äußerst wünschenswert ist. So geben z. B. die folgenden Verbindungen bei Standard-Klopffversuchen im Einzylindermotor im Vergleich mit dem sehr klopfenden n-Heptan und dem nicht klopfenden iso-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) die folgenden Resultate:

{ n-Pentan	62	Äthylen	>100
{ i-Pentan	90	Propylen	>100
{ n-Hexan	26	Buten-2	83
{ 2-Methylpentan	71	Penten-2	80
{ 2,3-Dimethylbutan	93	Hexen-2	78
n-Heptan	0	Cyclopentan	85
{ n-Oktan	-20	Methylcyclopentan	77
{ 3-Methylheptan	24	Cyclohexan	77
{ 2,3-Dimethylhexan	79	Methylcyclohexan	71
{ 2,2,4-Trimethylpentan	100	Benzol	>100
		Toluol	>100
		Äthylbenzol	98
n-Nonan	-34	n-Propylbenzol	99

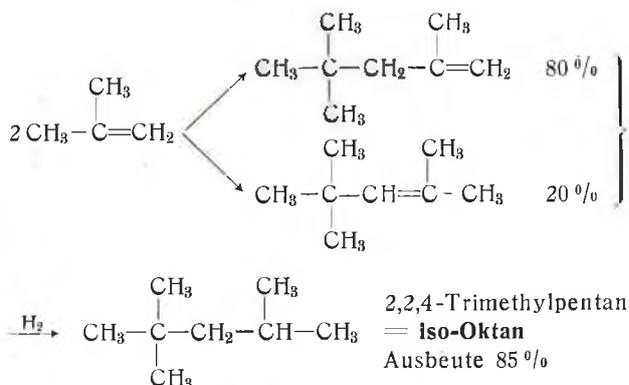
Solche systematische Untersuchungen haben nun die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Klopferscheinung erläutert. Man weiß jetzt genau, daß der Oktanwert in der Alkanreihe in indirektem Verhältnis zum Molekulargewicht der normalen KW steht und daß er bei den Isomeren mit dem Verzweigungsgrad der Kette steigt. Die Alkane klopfen weniger als die Alkane gleicher Kohlenstoffzahl, besonders solche mit der Doppelbindung in der Molekülmitte. Die Cycloalkane klopfen ebenso weniger als die entsprechenden Glieder der Methanreihe, aber die Gegenwart von Seitenketten erniedrigt den Oktanwert. Die aromatischen KW ergeben alle sehr starken Antiklopffeffekt.

Der Oktanwert eines gegebenen Motorbrennstoffs kann in bekannter Weise durch Zugabe von Antiklopffmitteln, z. B. Bleitetraäthyl, gesteigert werden. Dieser Zusatz ist aber nicht nur kostspielig, sondern die zu erhoffende Verbesserung ist durch eine mehr oder weniger große Bleiempfindlichkeit der verschiedenen KW begrenzt. Man kann wohl mit Bleitetraäthyl den Oktanwert einer gewöhnlichen Erdölfraktion um etwa 20 Einheiten höher bringen,

z. B. von 60 auf 80, und dies wird für die gegenwärtigen Automotoren als genügend angesehen. Es ist aber kaum möglich, auf diese Weise einen Flugmotorbrennstoff vom Oktanwert 100 oder mehr zu erhalten.

Nun hatte man bei dem genauen Studium der Crack-Vorgänge beobachtet, daß einzelne gesättigte oder ungesättigte aliphatische sowie alizyklische oder aromatische KW mit hohem Oktanwert sich unter speziellen Bedingungen besonders leicht bilden. Die technische Ausarbeitung und eine genaue Kontrolle dieser Prozesse erlaubt in der Tat seit etwa 1942, einen beinahe einheitlichen Motorbrennstoff zu erhalten, der relativ nur wenige Verbindungen im Gemisch enthält. Wie man sich bei seinem Schneider eine Kleidung auf Maß machen lassen kann, ist jetzt die moderne Petroleumindustrie imstande, sozusagen nach Maß einen synthetischen Brennstoff aus billigen Nebenprodukten des primären Crack-Prozesses herzustellen. Dieser bringt infolge seiner zum voraus berechneten Zusammensetzung und seines zum voraus bekannten Oktanwertes in einem Flugmotor gegebener Konstruktionsart eine bestimmte Kraftwirkung hervor. Man kennt heute schon sechs verschiedene Methoden, welche alle die Synthese einer besonderen Art Hoch-Oktan-Flugmotorbrennstoffe aus meist gasförmigen Crack-Produkten erlauben. Anhand einfacher Beispiele soll das Prinzip dieser Prozesse erläutert werden:

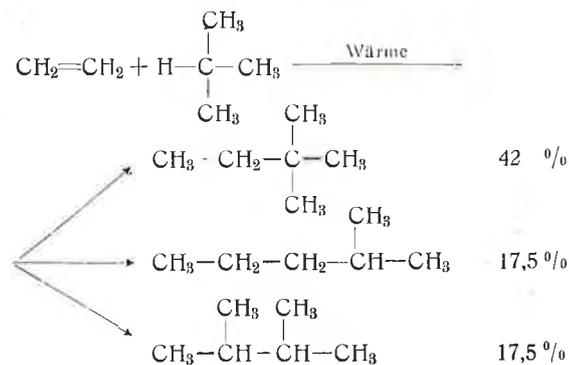
1. *Polymerisation.* Wenn man eine C_4 enthaltende Crackgasfraktion entweder unter Druck und Hitze oder bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von H_2SO_4 oder fester H_3PO_4 behandelt, bekommt man eine iso-Oktan-reiche Fraktion mit einem Oktanwert von 100. Die Ausgangsgase enthalten natürlich die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit C_4 , aber trotzdem ist es möglich, bei Anwendung von 70prozentiger H_2SO_4 bei $20-35^\circ$ eine selektive Polymerisation zu erreichen, welche fast nur das i-Buten zur Reaktion bringt:



Eine ähnliche Reaktion, aber bei $75-100^\circ$ ausgeführt, erstreckt sich auf *alle* C_4 -Glieder des Ausgangsgases. Die Reaktion ist also weniger selektiv;

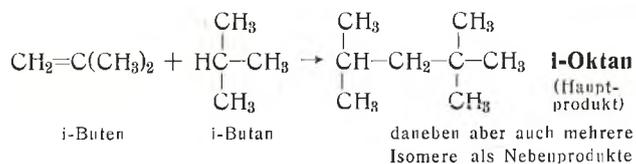
man erhält nebst obigen Additionsprodukten noch verschiedene Co-Polymere mit C_8 , deren Gemisch eine beinahe quantitative Ausbeute vorstellt, aber einen etwas schwächeren Oktanwert hat.

2. *Alkylation.* Schon 1935 hatte IPATIEFF beobachtet, daß Isoparaffine unter der katalytischen Wirkung von BF_3 mit Olefinen reagieren, um Produkte zu liefern, deren Molekulargewicht der Summe der Molekulargewichte der Ausgangsprodukte gleichkommt. Die Reaktion wurde deswegen Alkylation genannt. Man hat aber später gefunden, daß die gleiche Reaktion in Gegenwart von $AlCl_3$ auch mit Normal-Paraffinen stattfindet und sogar ohne Katalysatoren in der Hitze ausgeführt werden kann. Hier ein Beispiel:



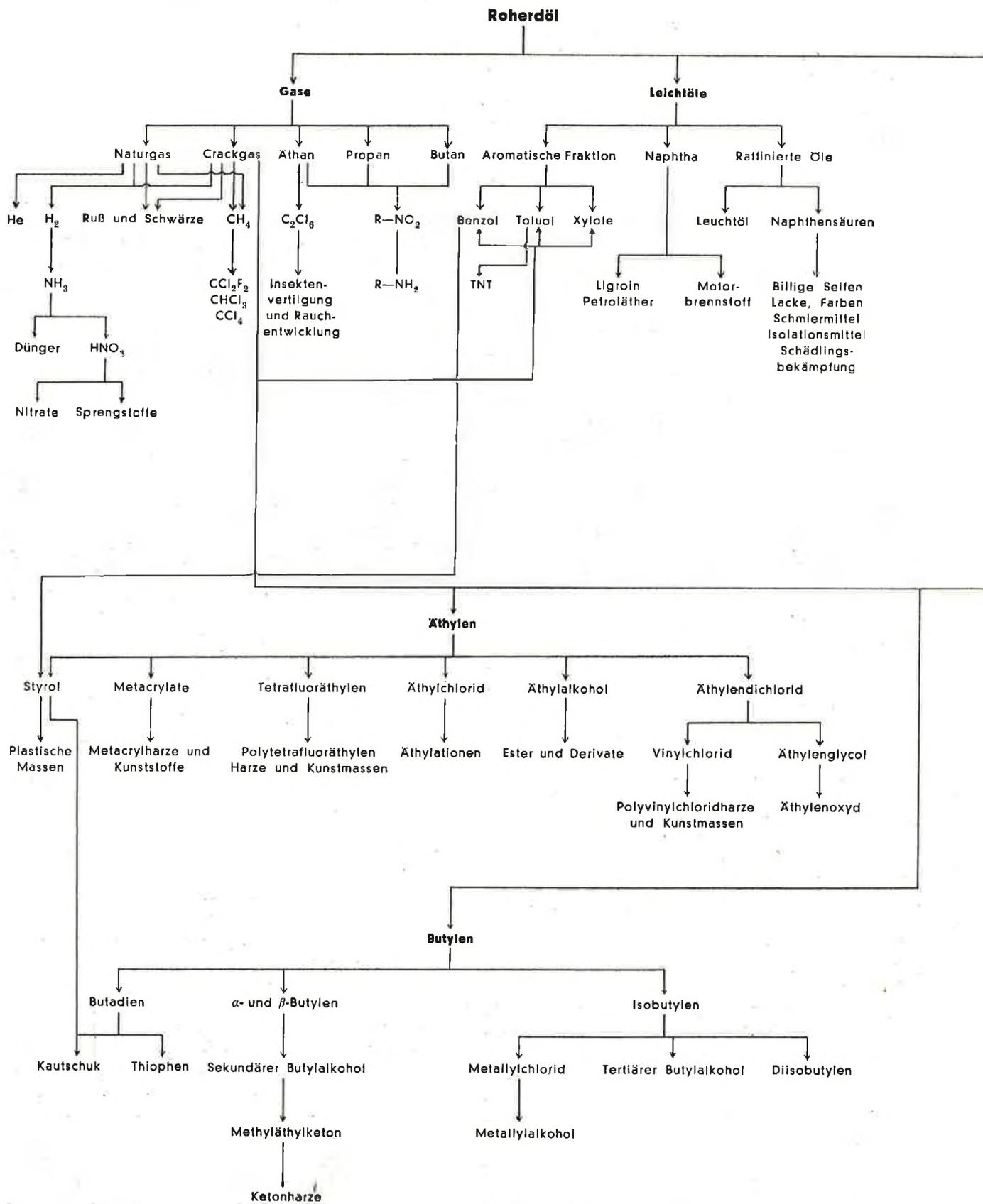
Die Ausbeuten zeigen, daß sich die Addition am leichtesten auf dem tertiären Kohlenstoffatom abspielt. Die erhaltene KW-Mischung hat ohne Bleitetraäthyl-Zusatz einen Oktanwert von 90.

Eine ganz analoge Reaktion wird schon seit 1939 technisch für die Herstellung von Flugmotorbrennstoff ausgebeutet, indem man die C_4 -Fraktion der Crackgase mit H_2SO_4 oder trockener HF bei -10 bis $+30^\circ$ behandelt:



Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und der Oktanwert der Mischung liegt zwischen 92 und 93.

3. *Isomerisation.* Wie am vorgehenden Beispiel gezeigt wurde, ist das Iso-octan jetzt ein wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Hoch-Oktan-Brennstoff geworden. Die letztgenannte Reaktion verlangt gleiche Volumen i-Buten und i-Butan. Unglücklicherweise findet man in den Crackgasen und auch im Naturgas viel mehr n-Butan und i-Buten als i-Butan, was man leicht anhand der folgenden Gleichgewichtsgleichung verstehen kann:



Roherdöl

Mittelöle

Gasöl
Absorptionsöle

Schweröle

Technische Öle
Schmieröle
Wachse

Höhere Fettsäuren

Höhere Olefine

Höhere Alkylsulfate

Erzflotationsmittel
Benetzungsmittel
Emulgierungsmittel

Rückstand

Paralatum
Heizöle
Paraffin
Asphalte
Koks

Pharmazeutische Produkte
Kerzen- und Zündholz-industrie
Straßen-teerung
Elektroden

Amylene

Amylenchloride

Amylalkohole

Amylester

Propylen

Isopropyläther

Allylchlorid

Isopropylalkohol

Dichlorhydrin

Trichlorpropan

Allylamin

Allylalkohol

Epichlorhydrin

Diallyl-äther

Diallyl-phthalat

Allyl-harze

Glycerin

Hexylen-glycol

Mesityl-oxyd

Methylisobutyl-keton

Methylisobutyl-carbinol

Acetylen

Vinylacetat

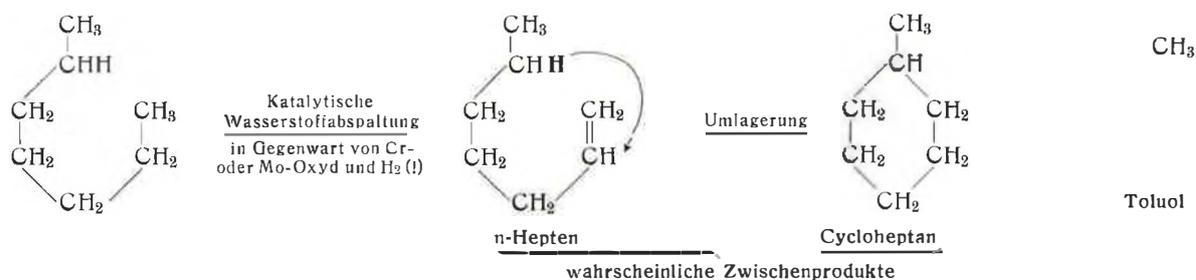
Acetaldehyd

Di-, Tri-, Tetra-chloracetylen

Polyvinylacetat-harze und Kunst-massen

Essigsäure

Ester, Salze
andere Derivate



Praktisch kann aber bis jetzt kaum reines n-Heptan in Frage kommen. Man geht also von einer Erdölfraction aus, welche die verschiedenen C_6 -, C_7 - und C_8 -KW enthält, und man erhält dabei direkt ein an Benzol, Toluol und Xylol reiches Brennstoffgemisch, dessen Oktanwert um mindestens 40 Einheiten höher ist als derjenige ähnlich zusammengesetzter, aber nicht aromatisierter Fraktionen. Durch eine nachfolgende Destillation wird dann dieses Gemisch in drei Fraktionen getrennt: eine leichte, benzolreiche Fraktion, welche zur Anreicherung des Automobilbrennstoffs gebraucht wird, eine mittlere, toluolreiche Fraktion zur Herstellung von TNT und eine höhere, xylolreiche Fraktion, welche als Brennstoff mit einem Oktanwert von über 100 der amerikanischen Luftwaffe geliefert wurde.

Diese kurzen Angaben reichen aus, um die ungeheuren technischen Folgen solcher Ergebnisse erraten zu lassen. Die während beinahe hundert Jahren von den Deutschen langsam und mühevoll ausgebauten Steinkohlenteerindustrie wird nun von den Amerikanern in wenigen Jahren in viel einfacherer Weise und in größerem Maßstabe auf das Petrol übertragen. Man kann überzeugt sein, daß in kürzester Zukunft die ganze organisch-chemische Technologie Amerikas auf Petrol beruhen wird und daß die wichtigsten Brennstoffe, Lösungsmittel, plastischen Massen, Farbstoffe, pharmazeutischen Produkte und technischen Rohmaterialien aliphatischer und aromatischer Natur aus Petrol hergestellt werden. Steinkohle muß auf teurem Wege und mühevoll gefördert werden, und die Produktion hängt mit

Streiken und anderen Arbeiterfragen eng zusammen. Petrol ist so billig, so sauber, es wird gepumpt aus Bohrlöchern von über dreitausend Meter Tiefe, gepumpt durch alle Raffinerungsapparate und Cracktürme, gepumpt bis in das Reservoir der Automobile oder Flugzeuge. Kein Streik, nur untergeordnete Arbeiterfragen gibt es in dieser verhältnismäßig wenig Arbeit verlangenden Riesenindustrie. Alles ist kontinuierlich, alles geht automatisch, nur hie und da ein Mann in sauberen Kleidern, der von Zeit zu Zeit die Kontrollinstrumente überwacht oder einen Regulator bedient, und nach einigen Stunden in seinem eigenen Auto gemütlich nach Hause fährt!

Die Auswirkung dieser neuen Orientierung der Erdölindustrie macht sich schon jetzt auf vielen Gebieten der organischen Großtechnik fühlbar, und mehrere große Firmen sind heute schon vollkommen auf Ausgangsprodukte aus Petroleum eingestellt. Zum Schluß möchte ich anhand einer unvollständigen Tabelle (s. S. 244 und 245) einige Anhaltspunkte geben über die synthetischen Beziehungen der neuzeitlichen organischen Großindustrie zu den meistens aus Crack-Nebenprodukten bestehenden Ausgangsmaterialien.

Alle in dieser Tabelle angezeigten Wege und andere, die kaum Platz finden konnten, sind heute meistens schon großtechnisch verwirklicht. Jeder Organiker kann leicht einsehen, daß überhaupt die ganze organische Technik, mit Ausnahme vielleicht der Kohlenhydrate, auf Petrol eingestellt werden kann. Dies ist eines der wichtigsten Endziele der amerikanischen Petroleumindustrie.