

Vortragfür Haus der Technik Westmarkam 8.4.1942 in Metz u.am 15.5.1942 in Saarbrücken.DIE HERSTELLUNG SYNTHETISCHER TREIBSTOFFE.

Wenn man von synthetischen Treibstoffen spricht, so versteht man heute vielfach nicht nur jene Stoffe darunter, die durch Synthesen im eigentlichen Sinne des Wortes, d.h. durch chemischen Aufbau aus kleineren Bausteinen hergestellt sind, sondern man umfasst mit diesem Begriff mehr oder weniger alle Kraftstoffe, die nicht durch Destillation oder Kracken aus natürlichem Erdöl, sondern auf andere Weise gewonnen werden, also z.B. auch jene, die durch ^{hydrierende} Spaltung aus höhermolekularen Stoffen, wie Kohle oder hochsiedenden Ölen, hergestellt werden.

In diesem weiteren Sinne und unter Einbeziehung des Krackverfahrens soll dieser Vortrag einen kurzen Überblick über jene Verfahren geben, die heute für die Herstellung von Motortreibstoffen aus den verschiedenen Rohstoffen angewandt werden.

Entsprechend den mannigfaltigen Rohstoffen sind bei der künstlichen Herstellung von Motorkraftstoffen in den einzelnen Ländern mancherlei Wege eingeschlagen worden. In den meisten Fällen gab der Wunsch, grössere Mengen und bessere Benzine und Öle herzustellen, den Anstoss zur Beschäftigung mit diesen Fragen.

Die Steinkohle und Braunkohle stellen die Rohstoffbasis dar, auf der die zahlreichen deutschen Treibstoffwerke gegrün-

det sind. Sie arbeiten im wesentlichen nach zwei ^{Katalytischen} /unabhängig voneinander entwickelten deutschen Verfahren, wobei nach dem Stande des Jahres 1937 etwa 1/10 der Produktion auf die Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff und etwa 9/10 auf die katalytische Druckhydrierung entfielen.

In welchem Masse die deutsche Erzeugung und der Verbrauch von Leichtkraftstoffen seit dem Jahre 1933 bis zur Vorkriegszeit gestiegen ist, zeigt die erste ~~Abbildung~~.

Abb.1

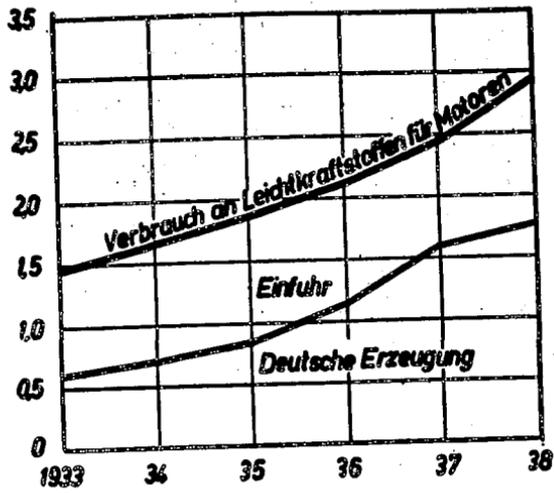
Schon damals deckte die deutsche Erzeugung fast den gesamten Mehrverbrauch, während die Einfuhrmengen sich ^{nur} /unwesentlich änderten. Wenn auch die Zunahme der Erdölförderung, wie Abb.2 zeigt, einen bemerkenswerten Anteil an dieser Mehrerzeugung hat, so hatte doch die Erzeugung synthetischer Treibstoffe die Hauptlast zu tragen.

~~Abb.2~~

Aber auch in anderen Ländern, die wie Amerika über grosse Erdölvorkommen verfügen, entwickelt sich in steigendem Maße eine Grossindustrie zur Herstellung synthetischer Treibstoffe. Ihre Rohstoff-Grundlage bilden fast ausschliesslich die natürlichen Erdöl- und Erdgasvorkommen und die Nebenprodukte ihrer Verarbeitung. Die benutzten Verarbeitungsmethoden umfassen einerseits die Spalt- oder Krackverfahren, ~~die~~ die höher-siedende Erdölfractionen durch Spaltung in Benzin umwandeln und andererseits jene Syntheseverfahren, die aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch Polymerisation und Alkylierung Benzinkohlenwasserstoffe aufbauen.

Selbstverständlich finden auch in Deutschland alle Erkenntnisse und Erfahrungen der ausländischen Erdölindustrie ihre praktische Anwendung, ^{wie auch} /Umgekehrt ~~hat auch~~ die Erdölindustrie so manchen Fortschritt ~~mit~~ Erkenntnisse ~~zu verdanken~~, ^{hat} die *deutsches Geistesgut sind.*

MIL. t



Abbl 1



Reisend t

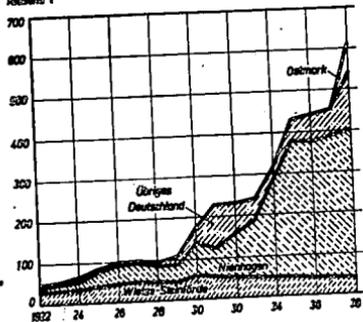


Bild 6.
Die deutsche Erdölförderung

~~Abbl 2~~

Das Gebiet ³ der Herstellung synthetischer Treibstoffe ist heute noch in lebhafter Entwicklung. Es hat sich daher in Deutschland als besonderer Vorteil erwiesen, dass alle Kräfte ~~die den Treibstoff herstellen~~ seit Jahren in unermüdlicher Zusammenarbeit der planenden Stellen mit

den Forschungsstellen, den Treibstoffherzeugern und den Motorenfirmen an weiteren Verbesserungen gearbeitet wird.

Noch 1939 ^{eines} Dass sich die Prophezeiung ^{eines} bekannten ausländischen Wissenschaftlers noch aus dem Jahre 1939 nicht erfüllte, wonach Deutschland einen Krieg nicht durchhalten könne, weil Amerika ^{in kürzer Zeit verlieren muss} ~~weil es nicht in der Lage sei~~, nach Qualität und Menge die für die Kriegsführung erforderlichen Flugmotorentreibstoffe herzustellen. ^{Dieser Prophe hat sich nicht erfüllt} So ist das in erster Linie der weitsichtigen Organisation der Treibstoffversorgung zu danken, die in Deutschland schon lange vor Ausbruch des Krieges unter voller Ausnutzung der bis zu diesem Zeitpunkt von einzelnen Stellen bereits vollbrachten grossen Leistungen einsetzte.

Motor und Treibstoff sind zwei unzertrennliche Begriffe. Keiner der beiden ist ohne den anderen denkbar und keiner der beiden hätte bei dem stürmischen Fortschritt der letzten Jahrzehnte Schritt halten können, wenn der andere nicht gefolgt wäre. Wenn man sich also mit der Herstellung synthetischer Treibstoffe beschäftigt, ist stets eine der ersten Fragen: Was verlangt der Motor? Hierzu ist zunächst ganz allgemein zu sagen, dass die Anforderungen an die Treibstoffqualitäten im wesentlichen durch zwei Motorentypen, den Otto-Motor und den Diesel-Motor, gegeben sind. Der Otto-Motor ^{gelangt} ~~saugt~~ bekanntlich im Ansaughub ein Luft-Treibstoffgemisch ^{in den Zylinder} an, das im VerdichtungsHub auf einige Atmosphären komprimiert und dann durch einen Funken zur Zündung gebracht wird. Der Dieselmotor saugt nur Luft an, die im zweiten Hub wesentlich höher, bis auf das 14-22fache verdichtet wird und dann wird der Brennstoff im Arbeitshub ⁱⁿ ~~in~~ heisse kompri-

mierte Luft eingespritzt, an der er sich von selbst entzündet.

Ein Motor-Treibstoff für einen Otto-Motor muss ~~das~~
~~leicht~~ leicht verdampfen und Siedeendpunkte zwischen 150 und höch-
stens 200°C haben und soll hohe Temperaturen vertragen, ohne
sich selbst zu entzünden.

Der Diesel-Kraftstoff wird flüssig eingespritzt; er
muss deshalb aus Ölen bestehen, die zwischen etwa 180 und
360°C sieden und eine hohe Zündwilligkeit haben. Die Anforder-
ungen an das motorische Verhalten von Benzin und Dieselöl sind
also ziemlich gegensätzlich.

Schlechte Kraftstoffe verursachen im Motor das uner-
freuliche Klopfen, das durch besonders grosse Kraftentfaltung
im Zylinder ^{womöglich} (zu einem unrichtigen Zeitpunkt der Kurbelwellen-
umdrehung bedingt wird, und nicht nur zu einem starken Leistungs-
abfall, sondern auch zu starken Überhitzungen im Motor, ja zu
seiner Zerstörung führen kann.

Die Erforschung des Klopfvorganges ist heute eine Wis-
senschaft für sich. Es möge hier der Hinweis genügen, dass die
Ursache des Klopfens beim Benzin- und Dieselmotor grundverschie-
den ist. Klopfen beim Otto-Motor kann ~~unter anderem~~ durch
Frühzündung, d.h. durch Selbstzündung des komprimierten Luft-

Brennstoffgemisches eintreten, bevor die ^{durch} Fremdzündung ^{erfolgt} vor sich
geht. Das Klopfen des Dieselmotors tritt auf, wenn der einge-
spritzte Kraftstoff sich nicht sofort an den heissen Gasen ent-
zündet, so dass in einem späteren Zeitpunkt eine explosions-
artige Verbrennung des Treibstoff-Luftgemisches erfolgt. Ab-
gesehen von dem Unterschied im Siedeverhalten ist also jeder
gute Otto-Kraftstoff ein schlechter Diesel-Kraftstoff und um-
gekehrt.

2

3

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die man praktisch ausgenutzt hat, um im Laufe der letzten 20 Jahre die Motorleistungen immer weiter zu steigern, ist die Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ein Faktor, der zwar grosse Leistungssteigerungen ermöglicht, gleichzeitig aber auch hohe Anforderungen an die Verbesserung der Klopfestigkeit der Treibstoffe stellt, weil höhere Verdichtung höhere Temperatur bedingt, die das Klopfen des Kraftstoffs im Motor begünstigt.

o/w
bzw. der effektive thermische Wirkungsgrad,
In wie starkem Maße die Leistung von Motoren vom Verdichtungsverhältnis abhängt, zeigt Abb.3, aus der gleichzeitig zu ersehen ist, dass der spezifische Kraftstoffverbrauch sich mit steigender Leistung bzw. steigender Kompression vermindert. Die Leistungssteigerung der Flugmotoren seit Beginn der Fliegerei veranschaulicht Abb.4.

Abb.3

Dass man von Flugmotoren höhere Leistungen verlangen muss als von Automotoren und dass infolgedessen Fliegerbenzine klopfester sein müssen als Autobenzine, ist ohne weiteres klar. Aber abgesehen davon müssen Fliegerbenzine einen niedrigeren Siedeendpunkt, etwa 150° haben, um der unerwünschten Schmierölverdünnung im Flugmotor entgegenzuwirken. Da beim Flug in grossen Höhen infolge des dort herrschenden niedrigen Luftdruckes leichtflüchtige Anteile des Benzins verdampfen und zu störender Dampfblasenbildung in den Benzinleitungen Anlass geben würden, muss aber ausserdem der Dampfdruck des Flugbenzins ein niedrigerer und infolgedessen der Siedebeginn ein höherer sein als ~~der des~~ *beim* Autobenzins, wie die Abb.5 veranschaulicht. Praktisch wirkt sich diese Anforderung so aus, dass im Autobenzin bis zu etwa 4% Butan gelöst sein können, während Flugbenzine

Abb.4

Abb.5

durch Abdestillieren des Butans so stabilisiert sein müssen, dass ihr Dampfdruck etwa $1/2$ at bei 38°C nicht überschreitet.

Weitere Anforderungen, die an die Kraftstoffe zu stellen sind, sind hohe Reinheit, da Verunreinigungen, z.B. Schwefel, Korrosion der Motorteile verursachen, andere Verunreinigungen, wie doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoffe, durch Verharzung die Lagerbeständigkeit beeinträchtigen *u. s. w.*

Die Treibstoffe müssen auch wegen der tiefen Temperaturen in grosser Höhe tiefe Stockpunkte haben. *u. s. w.*

Als Motor-Treibstoffe kommen neben sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkohole, die nur eine untergeordnete Rolle spielen, fast ausschliesslich Kohlenwasserstoffe in Betracht. Zur Erhöhung der Klopfestigkeit verwendet man Zusätze und zwar bei Benzinen heute fast ausschliesslich Bleiteträthyl.

Die Kohlenwasserstoffe werden nach ihrer chemischen Struktur in Paraffine, ~~die~~ Olefine, Aromaten und Naphtene eingeteilt. Die Treibstoffe bestehen aus Gemischen dieser vier Kohlenwasserstoffgruppen.

Die Abb. 6 gibt einige Beispiele für die Zusammensetzung der Auto- und Flugbenzine nach Kohlenwasserstoffgruppen.

Es ist nun klar, dass die Hersteller synthetischer Treibstoffe bestrebt sein werden, ihre Verfahren so zu wählen, und einzustellen, dass Kraftstoffgemische produziert werden, die möglichst hohe Prozentsätze jener Kohlenwasserstoffe enthalten, die dem Ideal der Klopfestigkeit nahe kommen.

Bevor auf ihre Herstellung eingegangen wird, soll deshalb zunächst das motorische Verhalten der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen besprochen werden. Die Paraffinkohlenwasser-

Tafel
Abb. 6

6

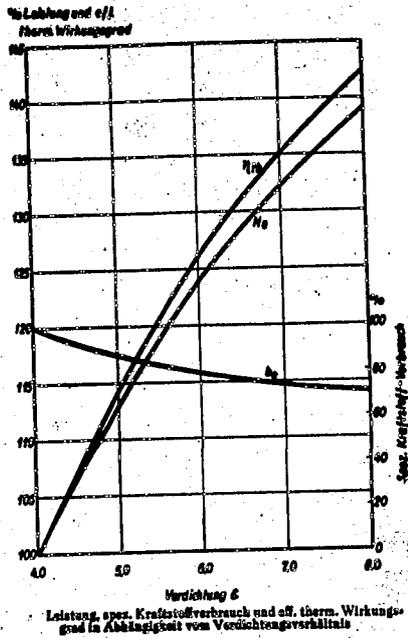


Abb 3

4

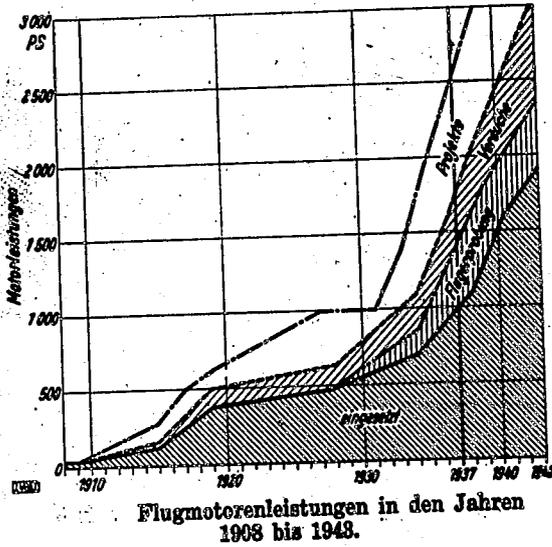


Abb 4
5

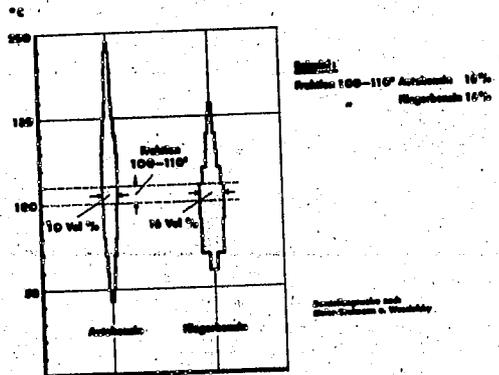


Abb 5

Beispiele für die Zusammensetzung von Auto- und Flugbenzinen nach Kohlenwasserstoffgruppen.

Kraftstoff	Paraffine	Olefine	Naphthene	Aromaten
	%	%	%	%
Auto benzine:				
Ein Handelsbenzin aus deutschem Erdöl	65	9	50	5
Ein Erstbenzin aus deutschem Erdöl...	75	0	25	2
Ein Handelsbenzin russischer Herkunft.	48	1	45	6
Ein Krackbenzin amerikanischer Herkunft	58	16	26	0
Flug benzine:				
Borneo-Flugbenzin	57	~ 1	53	~ 29
Venezuela-Benzin	27	~ 0,5	73	~ 0,5

Abb. 6

stoffe oder Methanhomologen haben je nach ihrer Struktur ein ganz extremes Klopfverhalten. Kohlenwasserstoffe mit geraden Ketten haben eine hohe Zündwilligkeit, sind deshalb schon vom Pentan aufwärts schlechte stark klopfende Benzine, im Mittelölbereich aber hervorragend gute Dieselöle. Je stärker verzweigt die Paraffinketten sind, desto höher ist demgegenüber ihre Klopfestigkeit im Otto-Motor.

Das Isooktan oder 2,2,4-Trimethylpentan ist einer der klopfestesten Kohlenwasserstoffe und man ist übereingekommen, ihm in der Oktanzahlskala den Wert 100 zu geben, während das sehr klopfreudige Normalheptan in dieser Skala den Wert 0 hat. Ein Gemisch von 74 Teilen Isooktan und 26 Teilen Normalheptan hat demnach die Oktanzahl 74 und jedes Benzin, das bei der motorischen Prüfung sich als ebenso klopfest erweist wie diese Mischung, besitzt demnach die Oktanzahl 74. Dieser sogenannte 74er-Kraftstoff ist der Kraftstofftyp, der in Deutschland jetzt allgemein als Autobenzin eingeführt ist und alle Automotoren sind so konstruiert und eingestellt, daß sie diesen Kraftstoff anstandslos und ohne Klopfen verarbeiten. Als normaler Flugmotorenkraftstoff dient ein Kraftstoff der Oktanzahl 87 und als Kraftstoff für Hochleistungs-Flugmotoren schliesslich ein solcher mit der Oktanzahl 100.

Bei den Isoparaffinen ist die Oktanzahl der stark verzweigten Glieder im Benzinsiedebereich fast unabhängig vom Siedepunkt, während bei den Normalparaffinen die Oktanzahl mit steigender Kohlenstoffzahl in der Kette ausserordentlich stark abfällt, wie aus der Abb.7 zu ersehen ist. Aus dieser Abbildung ist auch die Abhängigkeit der Oktanzahl vom

Oktanzen und Siedepunkte von verschiedenen Kohlenwasserstoffen

(Schematische Darstellung)

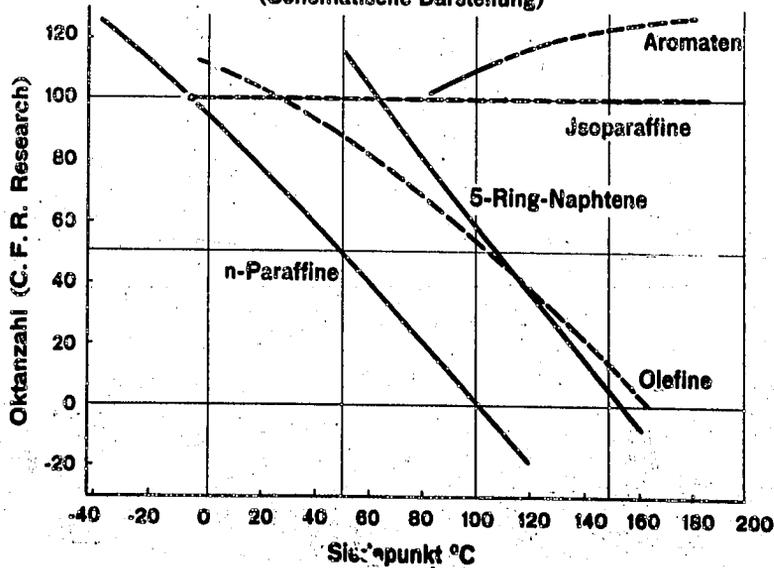


Abb 7

Siedepunkt für die Aromaten und Naphtene zu erkennen. Während die Naphtene, wie man sieht, zwar klopfester sind als die Normalparaffine gleichen Siedepunktes, tritt doch ebenso wie bei den Paraffinen mit steigendem Siedepunkt ein starker Abfall der Klopfestigkeit ein. ~~Das~~ Benzol und seine Homologen haben demgegenüber Oktanzahlen, die auch bei den höheren Gliedern zum Teil noch höher liegen als die des Isooktans. Von dieser Eigenschaft des Motorenbenzols macht man in Deutschland schon sehr lange Gebrauch. Jedem Autofahrer war bekannt, dass im Handel neben dem normalen Autobenzin ein besonders klopfester Treibstoff zu haben war, der für besonders leistungsfähige und hochverdichtete Motoren getankt wurde. Eine besondere Stellung unter den Kohlenwasserstoffen nehmen die Ungesättigten ein. Sie sind wesentlich klopfester als die Normal-Paraffinkohlenwasserstoffe, zeigen aber ebenfalls einen starken Abfall der Oktanzahl mit steigendem Siedepunkt. In Mischung mit Paraffinen und Naphtenen niedriger Oktanzahl verhalten sich aber Olefine so, als hätten sie für sich allein eine Oktanzahl, die weit über 100 liegt. In besonders starkem Maße trifft dies für Olefine mit stark verzweigten Kohlenstoffketten zu.

Von diesem hohen Mischwert wird in der amerikanischen Erdölindustrie schon lange Gebrauch gemacht, indem man Krackbenzine und Polymerbenzine als Autobenzinkomponenten verwendet. Als Komponenten für Flugmotortreibstoffe haben ungesättigte Kohlenwasserstoffe bisher nur untergeordnete Bedeutung, wenn auch die neuen katalytischen Krackverfahren gute Fliegerbenzine liefern können.

Die Klopfestigkeit all dieser Kohlenwasserstoffe kann durch Bleitetraäthyl, dem schon erwähnten klopfhemmenden Zusatz, wesentlich gesteigert werden. In welchem Maße die Oktanzahl eines Benzins schon durch geringe "Blei"-Zusätze verbessert wird, ist aus der Abb.8 ersichtlich. Ganz allgemein ist zu bemerken, dass die sogenannte Bleiempfindlichkeit oder Bleiwirkzahl, die angibt, um wieviel Einheiten die Oktanzahl bei bestimmtem Bleitetraäthylzusatz steigt, umso höher ist, je niedriger die Oktanzahl des betreffenden Benzins ist. So haben beispielsweise geradkettige Paraffinkohlenwasserstoffe eine besonders hohe, aromatische Kohlenwasserstoffe dagegen eine kleine Bleiempfindlichkeit.

Abb.8

Nachdem nun dargelegt worden ist, welche Ansprüche von Seiten der Motoren an Kraftstoffe gestellt werden und welche chemischen Verbindungen als Treibstoffkomponenten besonders vorteilhaft zur Anwendung kommen können, sollen im Folgenden die technischen Verfahren zur Herstellung synthetischer Treibstoffe behandelt werden, die wir ihrer Herkunft nach in zwei Gruppen eingeteilt haben:

1. Die Verfahren, die ihre stärkste technische Entwicklung in Erdölländern, insbesondere Amerika, haben und
2. die typisch deutschen Verfahren der Synthese und Hydrierung.

Als in Amerika im Zuge der fortschreitenden Motorisierung das Erdöldestillationsbenzin, das sogenannte straight run-Benzin, von dem nur etwa 20 bis höchstens 35% im Erdöl enthalten sind, zur Treibstoffversorgung der Kraftfahrzeuge nicht mehr ausreichte, nahmen die thermischen Crackverfahren immer grösseren Umfang an. Man setzte damit eine Zufalls-

Steigerung der Oktanzahl (C.F.R.-Motor-Methode) durch Zusatz von Bleitetraäthyl

O.Z. (M.M.)

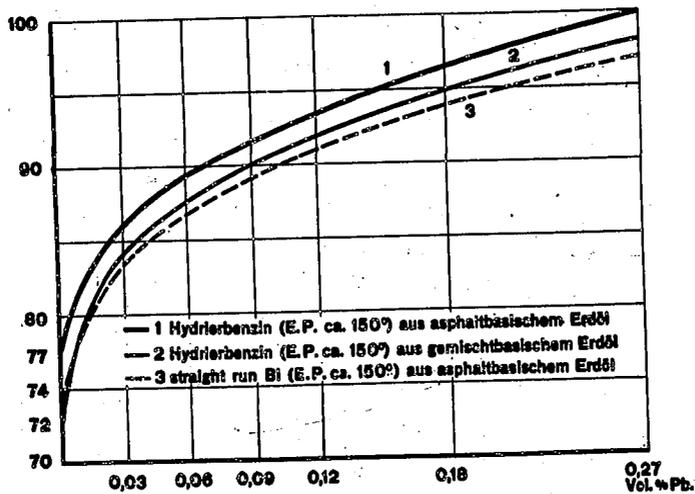


Abb 8

ICL 643517

erfindung aus den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts in die Tat um, die ihre Entstehung angeblich der fahrlässigen Bedienung einer Destillationsanlage zur Herstellung von Spindelöl verdankt. Statt die Destillation zum gegebenen Zeitpunkt zu unterbrechen, soll damals ein Arbeiter, nachdem er ein ordentliches Feuer unter der Destillationsblase angemacht hatte, eingeschlafen sein, sodass das kostbare Öl stundenlang unter Rückfluss erhitzt wurde, wobei ein zur damaligen Zeit noch völlig wertloses leichtes Destillat, nämlich Benzin, entstanden ist.

Solche thermische Krackbenzine werden in den Erdölländern nun schon seit vielen Jahren in grösserem Umfang aus höhersiedenden Erdölfraktionen -Mittelölen und auch Schwerölen- durch einfaches Erhitzen auf Temperaturen von 500°C und mehr hergestellt. Diese Krackbenzine brachten aber nicht nur eine erhebliche Vermehrung der verfügbaren Benzinmengen, sondern auch die Qualität der Autobenzine erfuhr damit eine wesentliche Verbesserung, da die Krackbenzine einen hohen Gehalt an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweisen. Ein Nachteil der thermischen Krackbenzine ist ihre schlechte Lagerbeständigkeit, die besonders auf den Gehalt an doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Durch verschiedene Raffinationsverfahren, von denen die Bleicherde- und die Schwefelsäureraffination in Amerika besondere Bedeutung hat, sowie durch Zusatz sogenannter Inhibitoren, die die Harzbildung aus Diolefinen verzögern, sucht man diesem Übelstand zu begegnen.

Die seit einigen Jahren ebenfalls in Amerika eingeführten katalytischen Krackverfahren liefern sowohl hinsicht-

lich Klopffestigkeit als auch Lagerbeständigkeit und Reinheit wesentlich bessere Benzine. Sie enthalten zwar auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sind aber weitgehend frei von unerwünschten Diolefinen. Bei diesen Verfahren werden Bleicherden, wie sie in der Erdölindustrie schon lange zur Raffination von Erdölprodukten benutzt werden, als Katalysatoren verwendet. Erdöl-Mittelöle werden meist bei gewöhnlichem Druck und bei Temperaturen zwischen 400 und 470°C über solche Kontakte geleitet, wobei 20-40% gutes Benzin entstehen und ein Mittelöl zurückbleibt, das in der Regel für eine nochmalige Verwendung im katalytischen Krackprozess unbrauchbar ist, aber noch einen guten Dieseltreibstoff darstellt. Auf dem Gebiet des katalytischen Krackens wird nicht nur in Amerika, sondern auch in Deutschland gearbeitet und hier sind besonders in der Entwicklung der Katalysatoren schöne Erfolge erzielt worden.

Neben Benzin und Mittelöl wird beim Kracken auch noch Koks und Gas gebildet. Die Krackgase enthalten viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe, von denen das Propylen und Butylen Ausgangsstoffe für die weitere chemische Verarbeitung bilden. Der Koks der thermischen Krackverfahren ist als Petrolkoks ein wertvolles Nebenprodukt. Beim katalytischen Kracken scheidet sich der Kohlenstoff am Katalysator ab und zerstört in kurzer Zeit die Spaltaktivität des Kontaktes, die sich aber durch periodisches Abbrennen mit Luft in Zeitabständen von 10 Minuten bis zu einer Stunde wieder herstellen lässt. Neuerdings ist man bemüht, diese unterbrochene Fahrweise beim katalytischen Kracken dadurch zu umgehen, dass man den Katalysator durch den Reaktionsraum fortlaufend hindurchschleust.

Wenn die Krackbenzine nicht im eigentlichen Sinne des Wortes synthetische Treibstoffe sind, da sie durch Spaltung grösserer Moleküle in kleinere entstanden sind, so handelt es sich bei den nun zu besprechenden beiden Verfahren um echte Synthesen. Die riesigen Mengen ungesättigter Krackgase werden in Amerika heute schon zum grossen Teil zu Polymerbenzinen verarbeitet, die ^{weitgehend} ~~zum grössten Teil~~ aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen und wegen ihrer ausserordentlichen Klopfestigkeit als Mischkomponenten/ zu straight run-Benzin besonders begehrt sind.

Bei den thermischen Polymerisationsverfahren, die bei Temperaturen von einigen hundert Grad C und meist auch bei höheren Drücken bis zu etwa 50 at arbeiten, werden neben ungesättigten auch gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe verarbeitet. Die Polymerisationsprodukte bestehen bei diesem Prozess aus flüssigen, meist ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Durch Anwendung von Katalysatoren, insbesondere Phosphorsäure auf Trägern, wie Bimstein, oder Schwefelsäure, erfolgt die Polymerisation schon bei wesentlich tieferer Temperatur und die Zusammenlagerung zweier oder mehrerer Äthylen-, Propylen- oder Butylen-Moleküle erfolgt ohne Nebenreaktion mit hohen Ausbeuten zu ungesättigten Kohlenwasserstoffketten mit mehr als 6 C-Atomen, die mehr oder weniger stark verzweigt sind und hohe Klopfwerte haben.

Das Polymerprodukt, das auf die beschriebene Weise aus Isobutylen hergestellt ist, besteht zum grossen Teil aus Diisobutylen, das durch katalytische Hydrierung in 2,2,4-Trimethylpentan oder Isooktan mit der Oktanzahl 100 übergeführt

werden kann. Diese Reaktion bildete bis vor wenigen Jahren die Grundlage der amerikanischen Herstellung von Kraftstoffen mit der Oktanzahl 100. Das Ausgangsmaterial Isobutylene ist in Krackgasen enthalten.

Butylene wird aber auch aus Butan, das in grossen Mengen im Erdgas enthalten ist, durch katalytische ^{De}Hydrierung gewonnen. Dieser Prozess verläuft drucklos bei Temperaturen um 500°C.

Ein verhältnismässig neues Verfahren, die Alkylierung, ist jetzt im Begriff, die Oberhand über das eben beschriebene zweistufige Verfahren zur Isooktan-Herstellung zu gewinnen. Bei der Alkylierung wird mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator bei Temperaturen um 0°C ein Molekül eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs wie Normal- oder Isobutylene und ein gesättigtes Isobutanmolekül zu der Additionsverbindung, einem Isooktan, vereinigt. Die Hydrierstufe fällt bei diesem Verfahren weg und die Ausbeute, auf Olefin bezogen, ist doppelt so hoch wie bei den Polymerisationsverfahren. Da jedoch mancherlei Nebenreaktionen auftreten, enthält diese "Alkyl-Oktan" eine Reihe weniger klopfester Kohlenwasserstoffe beigemischt und erreicht deshalb ohne Bleizusatz nicht die Oktanzahl 100. Eine weitere Reaktion, die für diese Synthese Bedeutung hat, ist die Herstellung von Isobutan aus Normalbutan durch Isomerisierung, ein Prozess, der dort angewendet wird, wo die zur Verfügung stehenden Isobutanmengen unzureichend sind. Man verwendet meist Aluminiumchlorid als Katalysator für diese Reaktion.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass in gewissen Grenzen auch eine Umwandlung der einzelnen Kohlenwasser-

stoffe der verschiedenen Gruppen ineinander möglich ist. Wie durch Dehydrierung aus Paraffinkohlenwasserstoffen Olefine gebildet werden, so können 6-Ring-Naphthene auf katalytischem Wege leicht in Aromaten umgewandelt werden und wie aus Olefinen mit Wasserstoff unter Druck Paraffine entstehen, so kann man durch katalytische Druckhydrierung Aromaten leicht in Naphthene umwandeln. Auch die Ringbildung aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, die sogenannte Cyclisierung, wobei Paraffine in Naphthene und Aromaten umgewandelt werden, ist von gewisser Bedeutung.

Die ~~Alle~~ bisher beschriebenen Verfahren, die ^{meist} in der Erdölindustrie ihren Ursprung haben, sind selbstverständlich auch auf erdölähnliche Erzeugnisse, die durch Synthese oder Hydrierung aus Kohle u. dgl. hergestellt sind, anwendbar. Das trifft insbesondere auch auf die Gase zu, die zwangsläufig bei der Synthese und bei der Hydrierung als Nebenprodukt entstehen.

Diese beiden grundsätzlich verschiedenen Wege werden in Deutschland überwiegend für die Herstellung von Benzin aus Kohlen beschränkt. Daneben spielt noch das Benzol, das bei der Verkokung der Steinkohle entsteht, als Treibstoff eine gewisse Rolle.

Abb. 9

Das folgende Lichtbild 9 zeigt schematisch die Herstellung synthetischer Treibstoffe aus Kohle nach den beiden deutschen Verfahren. Die Herstellung von Benzin nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren ist in Abbildung 10 veranschaulicht. Bei der Synthese wird die Kohle zu einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch vergast und aus diesem Synthesegas werden katalytisch Paraffin-^{und olefin-}kohlenwasserstoffe aufgebaut. Dieses Verfahren

Abb. 10

Wege von der Kohle zum deutschen Benzin

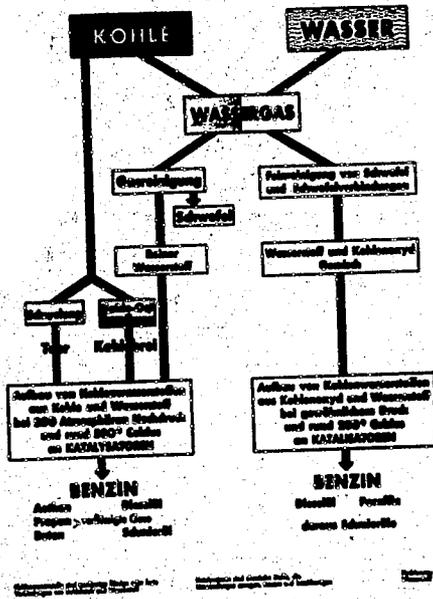


Abb 9

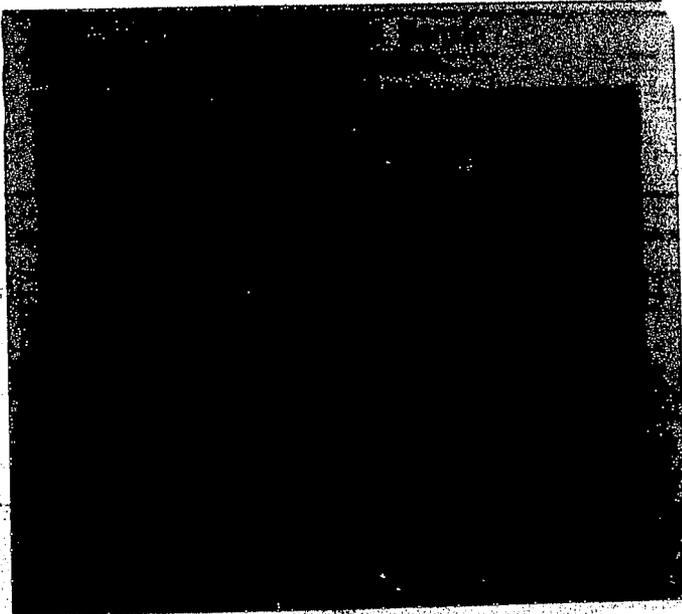


Abb 10

von Franz Fischer und Tropsch aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, das von der Ruhrchemie in die Technik eingeführt worden ist, arbeitet bei Drucken zwischen 0 und 20 at und wird mit Katalysatoren der Eisengruppe, in erster Linie Kobalt, ausgeführt. Die Temperatur ^{erw/}dieser Synthese liegen mit 180-230°C verhältnismässig niedrig. Voraussetzung für die Haltbarkeit der Katalysatoren bei dieser Synthese ist ein ausserordentlich sorgfältig gereinigtes Gas, aus dem die Schwefelverbindungen bis auf 2 mg im Kubikmeter entfernt werden müssen. Der Sauerstoff des Kohlenoxyds aus dem Synthesegas wird dabei in Wasser verwandelt und die sehr beträchtliche Reaktionswärme muss schnell abgeführt werden, um Überhitzungen des Katalysators zu vermeiden. Man verwendet deshalb für die Durchführung der Synthese Röhrenbündel-Apparate, aus denen die Reaktionswärme mit Hilfe von Druckwasser abgeleitet wird. Die Syntheseprodukte bestehen überwiegend aus Paraffinkohlenwasserstoffen mit gerader Kette. Das Synthesebenzin hat infolgedessen keinen guten Klopfwert. Das Mittelöl ist aber ein hervorragender Dieselkraftstoff, der sich besonders gut zur Verbesserung schlechter Dieselöle eignet.

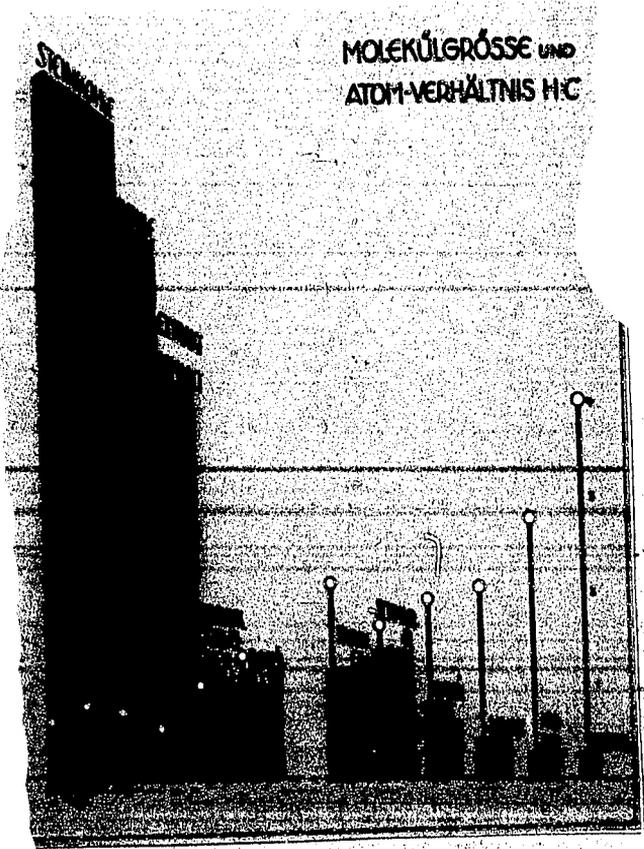
Die katalytische Hochdruckhydrierung beruht demgegenüber auf der Spaltung der in der Kohle vorliegenden Riesemoleküle unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasserstoff.

Das folgende Bild (Abb.11) gibt eine Vorstellung von dem Grössenverhältnis der Moleküle bei den verschiedenen Rohstoffen und Fertigprodukten der Hydrierung und zeigt gleichzeitig, in welchem Atomverhältnis Kohlenstoff und Wasserstoff darin vorhanden sind.

Abb.11

SIEMENS

MOLEKÜLGRÖSSE UND
ATOM-VERHÄLTNIS H:C



Abl 11

Abb.12

Aus der nächsten Darstellung (Abb.12) ist die Elementarzusammensetzung von Steinkohle- und Braunkohleprodukten zu entnehmen. Sie veranschaulicht auch die Veränderungen in der Elementarzusammensetzung, welche die Produkte bei der katalytischen Hochdruckhydrierung erleiden.

Die Kohlehydrierung verläuft, wie in dem Patent von Bergius aus dem Jahre 1913 beschrieben ist, unter hohem Wasserstoffdruck und bei Temperaturen um $450 - 500^{\circ}\text{C}$. Zu technisch brauchbaren Ergebnissen ist man bei diesem Verfahren jedoch erst durch Anwendung schwefelunempfindlicher Katalysatoren gekommen, die in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, später I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein, entwickelt worden sind. *Pier* Krauch und Pier haben hier mit ihren Mitarbeitern die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen geschaffen. Wenn es auch gelingt, die Kohle durch Druckhydrierung in einer Stufe fast vollständig zu flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen abzubauen, so hat diese einstufige Verarbeitung doch so erhebliche technische Nachteile, dass man heute ausschliesslich die Trennung des Verfahrens in zwei Stufen, die Sumpffphase und die Gasphase, vorgenommen hat.

Abb.13

Das Lichtbild 13 zeigt schematisch die zweistufige Durchführung der katalytischen Druckhydrierung in Sumpffphase und Gasphase und gibt gleichzeitig ein Bild von der Grösse der erzielbaren Ausbeuten.

In der Sumpffphase wird die mit einem Schweröl angeriebene Kohle unter Zusatz einer kleinen Menge eines feinverteilten und billigen Katalysators, der am Ende des Prozesses im Hydrierrückstand verloren geht, in Mittelöl umgewandelt, das einen gewissen Prozentsatz Sumpfbenzin enthält. In der Gas-

Braunkohleprodukte

	O, N, S	100 °C	H
Braunkohle	33,5		6,5
Schwerst-Öl	1,4		9,0
Sumpfphase-Destillat-Schweröl	1,4		10,2
Sumpfphase-Mittelöl	1,4		12,0
Gasphase-Mittelöl	0		13,5
Benzin	0		17,4

Steinkohleprodukte (alte Steinkohle)

	O, N, S	100 °C	H
Steinkohle	9,0		1,1
Extrakt	1,1		4,3
Schwerst-Öl	1,1		7,9
Sumpfphase-Destillat-Schweröl	1,7		8,9
Sumpfphase-Mittelöl	2,4		11,0
Gasphase-Mittelöl	0		13,0
Benzin	0		16,9

Abbildung 12

Katalytische Druckhydrierung.

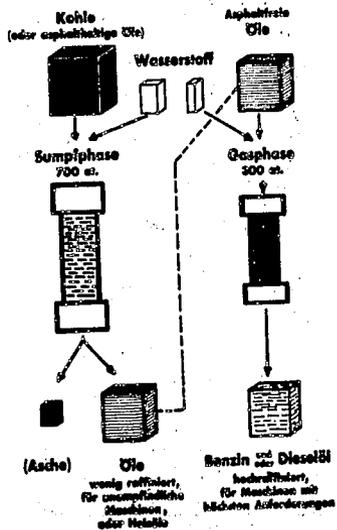


Abb 13

phase werden diese Sumpffphaseprodukte dann dampfförmig mit Wasserstoff unter hohem Druck über festangeordnete Katalysatoren, die Elemente der 6. Gruppe des periodischen Systems in Sulfidform enthalten, geleitet und dabei in hochraffinierte Produkte umgewandelt.

Abb. 14

Die folgende Abbildung 14 gibt einen Überblick über den Weg, den man zurückzulegen hat, um von der Kohle auf dem Wege der katalytischen Druckhydrierung zum Benzin zu gelangen.

Abb. 15

Abb. 15 zeigt weitere technische Einzelheiten bei der Durchführung der Kohlenverflüssigung nach dem I.G.-Verfahren.

Grosstechnisch werden heute Drucke bis zu 700 at benutzt. Infolge der Anwendung hochaktiver Katalysatoren liegen die Temperaturen in der Gasphase wesentlich niedriger als in der Sumpffphase. Sie umfassen etwa das Temperaturgebiet von 350 - 500°C. Besondere Vorteile der katalytischen Hochdruckhydrierung bestehen darin, dass sie sowohl hinsichtlich der Rohstoffe als auch hinsichtlich der Fertigprodukte in sehr weiten Grenzen den jeweiligen Anforderungen angepasst werden können, dass die Ausbeuten, auf den Rohstoff bezogen, sehr hoch und die Produkte ausserordentlich rein sind.

Ausser Steinkohle und Braunkohle können auch Erdöl-Schweröle und Erdöl-Krackrückstände, Steinkohlen- und Braunkohlenteere, Schieferöle und Pech verarbeitet werden. Es ist auch leicht möglich, eine Anlage von einem Rohstoff auf einen anderen umzustellen, wenn die Umstände es erfordern. Bei Umstellung von z.B. Steinkohle auf Erdölrückstände würde dabei infolge der leichteren Verarbeitbarkeit dieses Rohstoffes die Produktion einer solchen Anlage ausserdem fast auf das Doppelte ansteigen.

HERSTELLUNG VON KOHLE-BENZIN

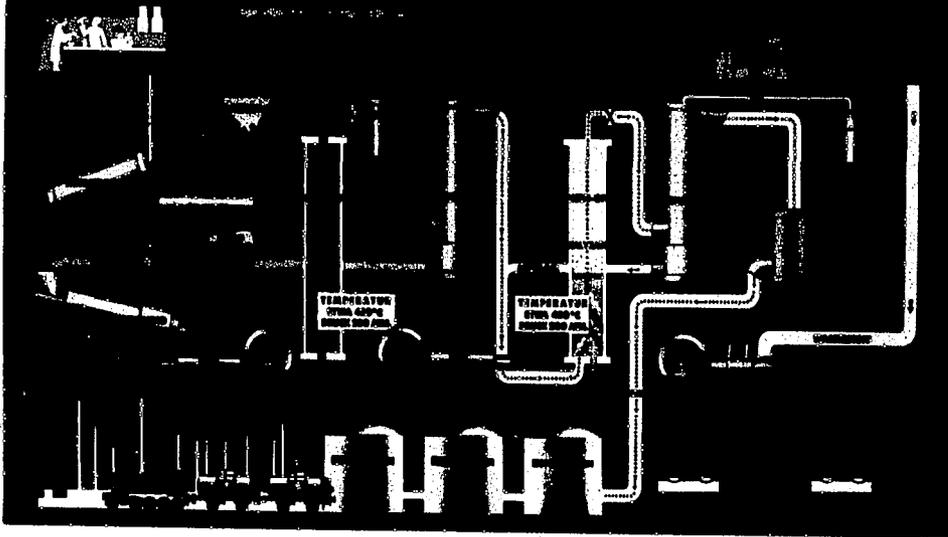


Abb 14

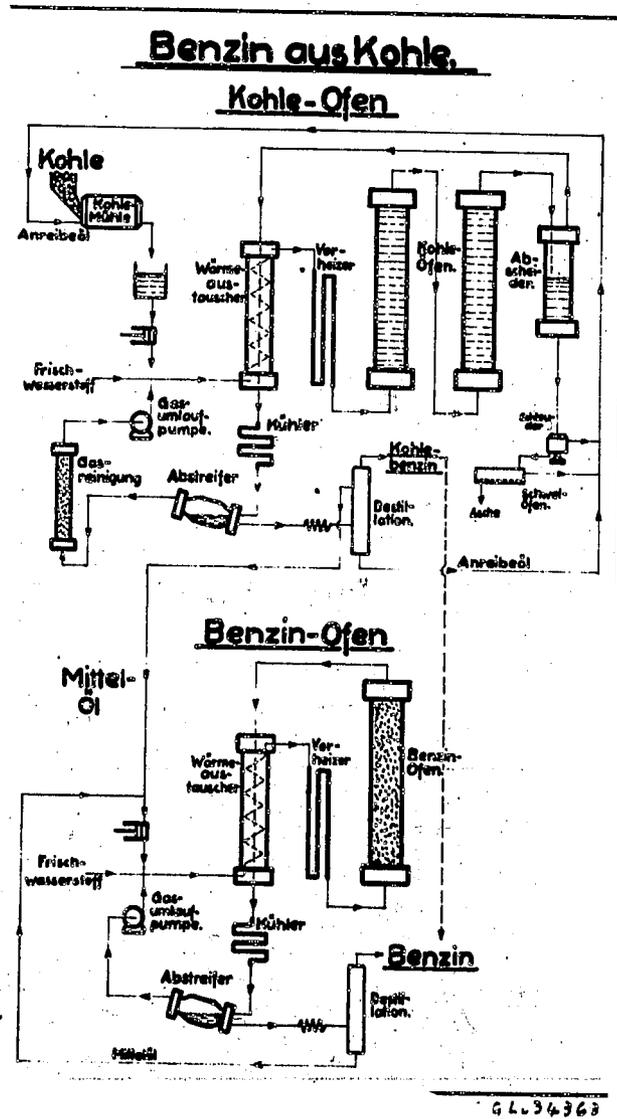


Abb. 15

Die Qualität der Fertigprodukte weist naturgemäss eine gewisse Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial auf.

Abb. 16

Die Oktanzahl einiger aus verschiedenartigen Rohstoffen (Abb.16) durch katalytische Hochdruckhydrierung hergestellter Benzine, zeigen deutlich die Abhängigkeit der Benzinqualität vom Rohstoff in dem Sinne, dass die Qualität von den wasserstoffreichen zu den wasserstoffarmen Rohprodukten steigt.

Beim Hydrierverfahren hat man aber hinsichtlich der Erzielung bestimmter Eigenschaften der Erzeugnisse einen recht grossen Spielraum durch Anwendung verschieden hoher Drucke und Temperaturen. Durch die Verwendung spezifisch wirkender Katalysatoren hat man es ausserdem heute in der Hand, aus ein- und demselben Rohstoff Benzine sehr verschiedener Qualität herzustellen, wie Abb.17 zeigt.

Abb. 17

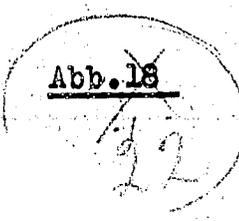
An Fertigprodukten kann Autobenzin, Fliegerbenzin, Dieselloil, Schmieröl und auch Heizöl hergestellt werden und es ist wieder in gewissen Grenzen ohne Schwierigkeit möglich, die Erzeugung einer Hydrieranlage schnell von einer Fabrikation auf die andere umzustellen.

Die folgenden Lichtbilder aus Hydrieranlagen mögen dazu dienen, eine Vorstellung davon zu geben, in welchen Ausmassen sich die technische Durchführung eines solchen Verfahrens in der Praxis vollzieht.

Abb. 18

Abb.18 zeigt einen der grössten Gaserzeuger der Welt, einen Winkler-Generator, in dem Braunkohle zu Wassergas ^{wird} verarbeitet und aus dem anschliessend durch Konvertierung reiner Wasserstoff gewonnen wird.

17
18 }
19 }
20 }
21 }
22 }



Autobenzine aus verschiedenen Rohstoffen

	Autobenzin	
	spez. Gewicht	Oktanzahl, Motor-Methode
Ausgangsstoffe:		
Paraffin	0,680	45
Erdöl gemischtbasisch	0,722	64
Erdöl asphaltbasisch	0,728	67
Schieferöl paraffinisch	0,712	65
Schieferöl asphaltisch	0,732	66
Braunkohlenschwelteer	0,734	65
Braunkohleverflüssigung	0,735	66
Erdölkrackrückstand	0,745	74
Steinkohleverflüssigung und Extrakt	0,745	74
Steinkohlenhochtemperatur- teer	0,748	75

Abb 16

Autobenzin aus Steinkohlemittelöl

hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,735	0,745	0,770	0,830
Aromatengehalt	5	10	20	55
Oktanzahl				
Research-Methode	67	75	78	95
Motor-Methode	66,5	74	75	83

Abb 17

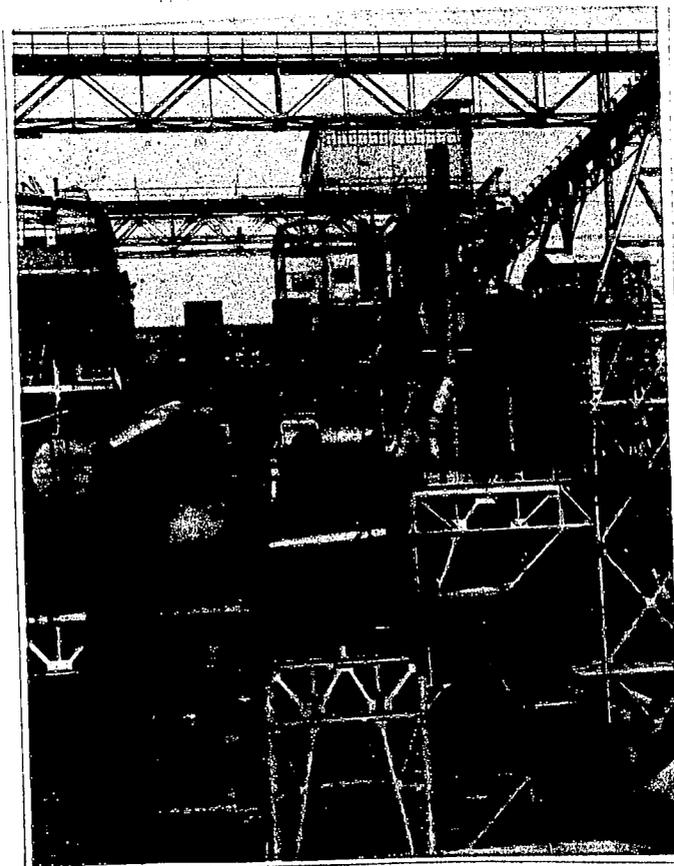


Abb 18

Abb. 19

23

Das nächste Bild (Abb.19) zeigt einen Hochdruckofen, von dem der Deckel abgenommen ist. Solche Öfen werden heute mit lichten Durchmessern bis 1500 mm und Längen bis zu 18 m hergestellt. Das Bild gibt eine ~~kleine~~ Vorstellung von den gewaltigen Leistungen der Stahlindustrie, die in Zusammenarbeit mit den Ingenieuren und Chemikern des Hydrierfaches die geeigneten Stahlsorten geschaffen hat, und heute in der Lage ist, diese riesigen Druckgefäße aus einem Stück zu schmieden.

Abb. 20

24

Mit gigantischen Portalkranen werden die Hochdrucköfen in die Kammern, die rechts im Bild 20 zu sehen sind, eingefahren.

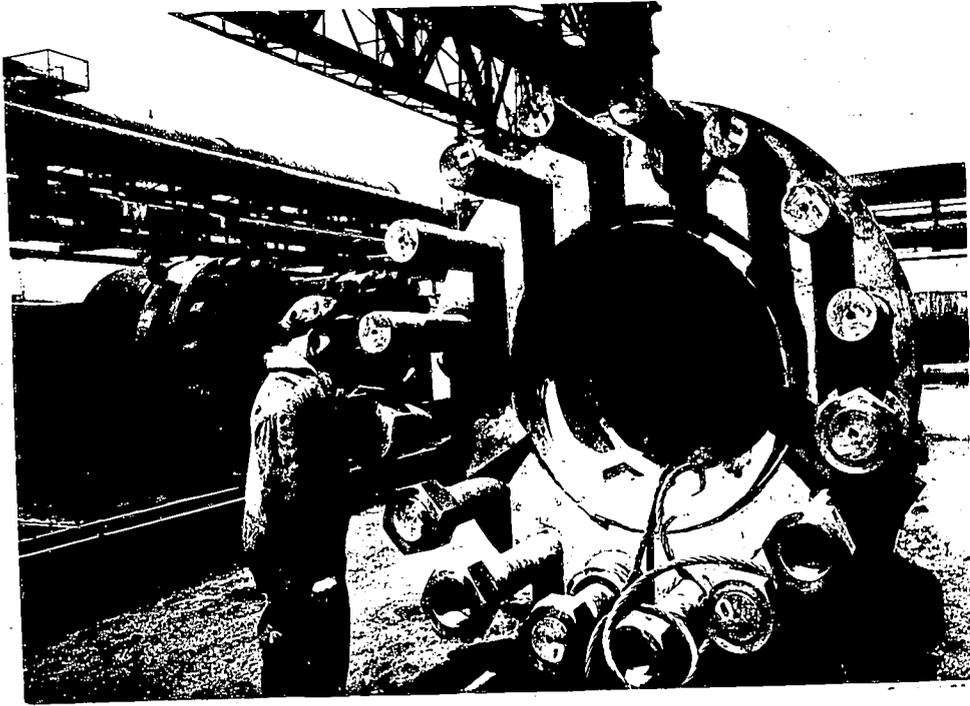


Abb 19

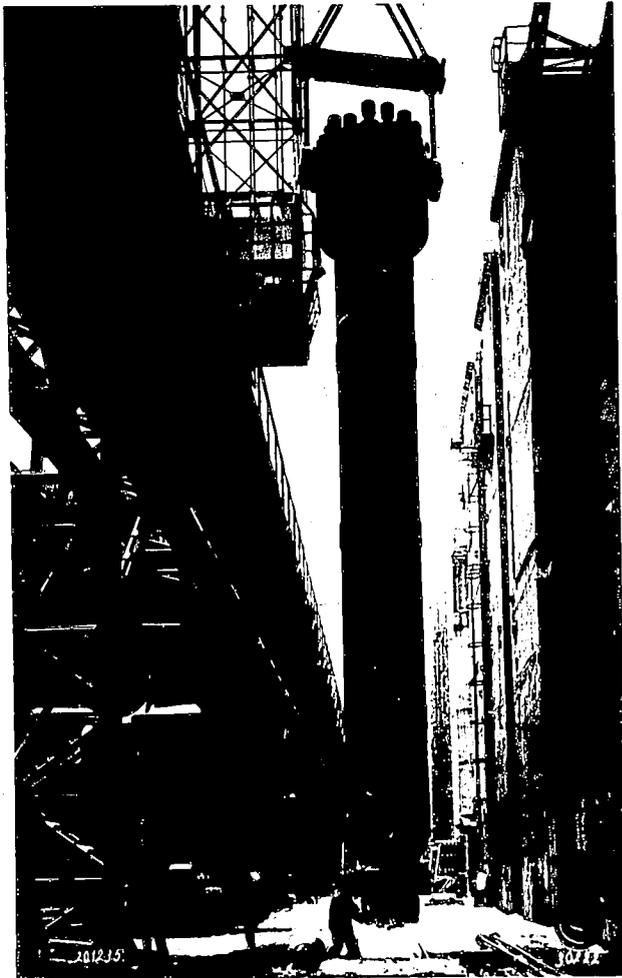


Abb 20

Abb. 21

Das folgende Bild (Abb. 21) gibt einen Blick über eine Reihe von Ofenkammern in ~~Leuna~~, dem ersten Hydrierwerk, das bereits 1927 die grosstechnische Produktion von deutschem Benzin aus Braunkohle aufgenommen hat, nachdem vorher in ~~Ludwigs-~~hafen am ~~Rhein~~ durch Dr. Pier und seine Mitarbeiter alle wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen für diese Produktion geschaffen worden waren, wie er sie heute noch für jedes neue Werk schafft.

Abb. 22

Die gemahlene und mit Anreibeöl zu einem Brei angepasste und mit Sumpfkontakt vermischte Kohle wird mit Breipressen, wie sie Abb. 22 zeigt, von Atmosphärendruck auf den Arbeitsdruck von 200, 300 oder 700 at gepresst, um dann mit Wasserstoff über den Regenerator und Vorheizler in den Sumpfofen zu gelangen.

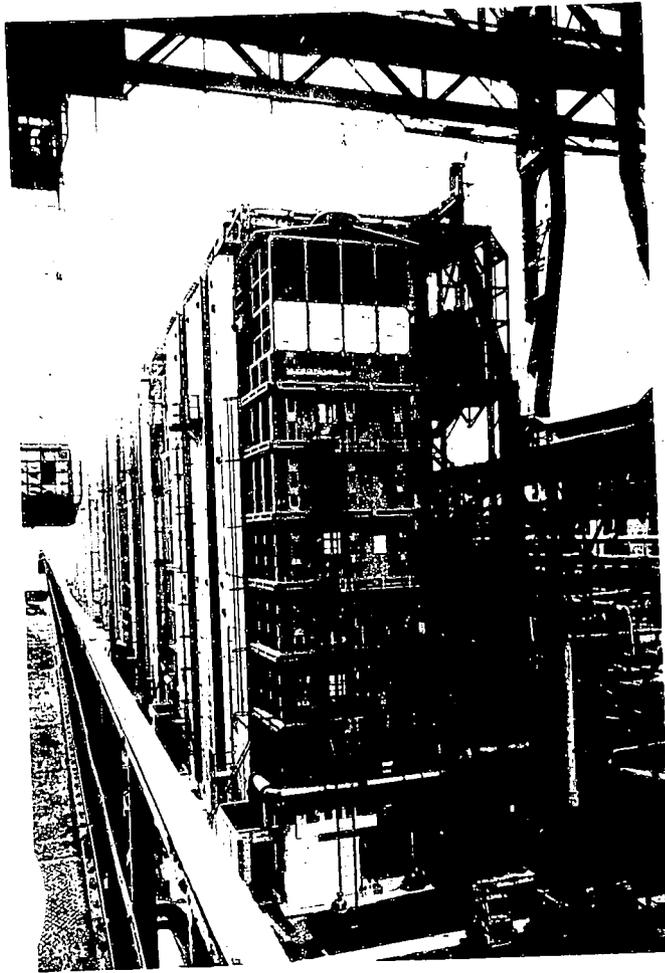


Abb 21

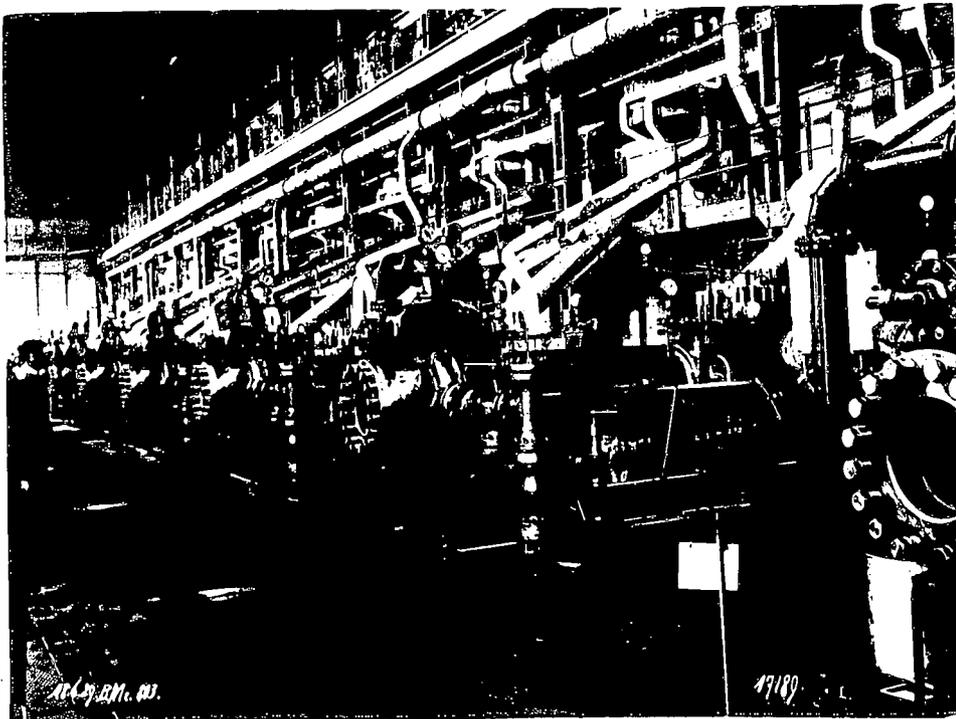


Abb 22

Abb. 23

27

Aus den Hochdrucköfen gelangt das Produkt über luftgekühlte Rohre, wie sie Abb. 23 zeigt, in sogenannte Abstreifer, aus denen das Gas im Kreislauf über die Umlaufpumpen zu den Öfen zurückkehrt, während die Hydrierprodukte flüssig abgezogen werden.

Abb. 24

28

In grossen Destillationsanlagen, die sich praktisch nicht von denen der ausländischen Erdölindustrie unterscheiden, werden die Hydrierprodukte in Treibgas, Benzin, Mittelöl und Schweröl zerlegt. (siehe Abb. 24)

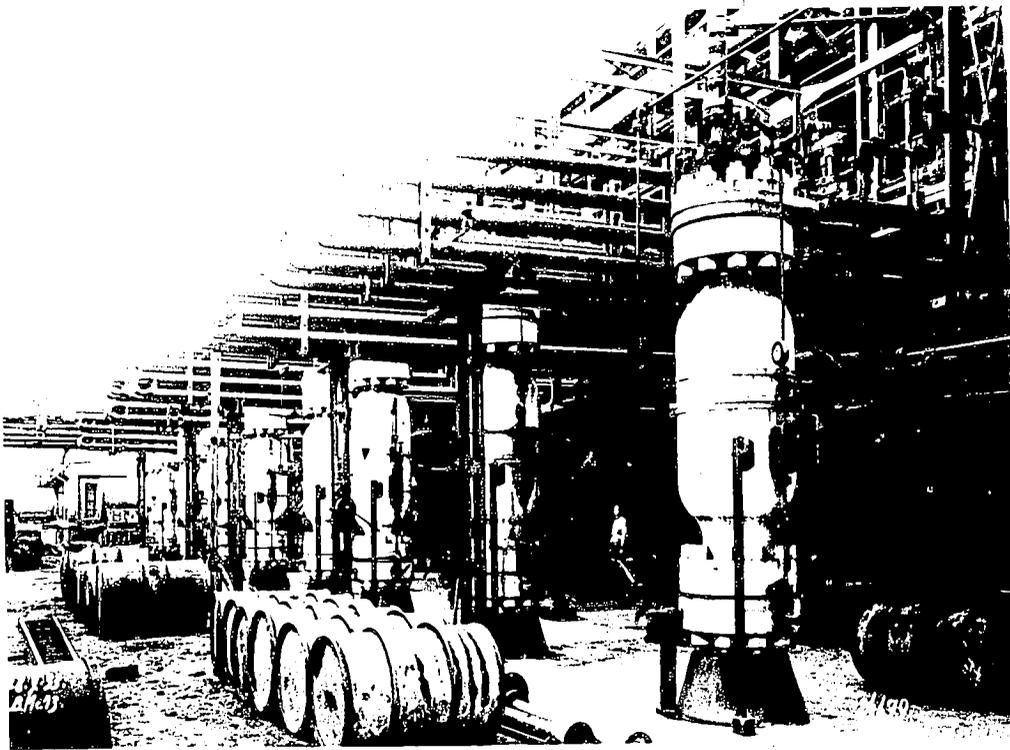


Abb. 23

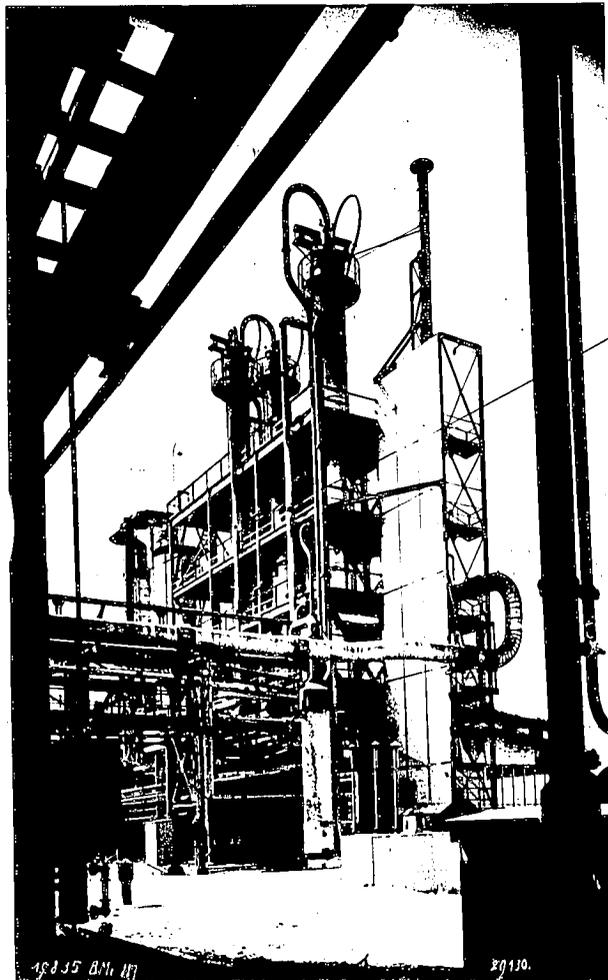


Abb. 24

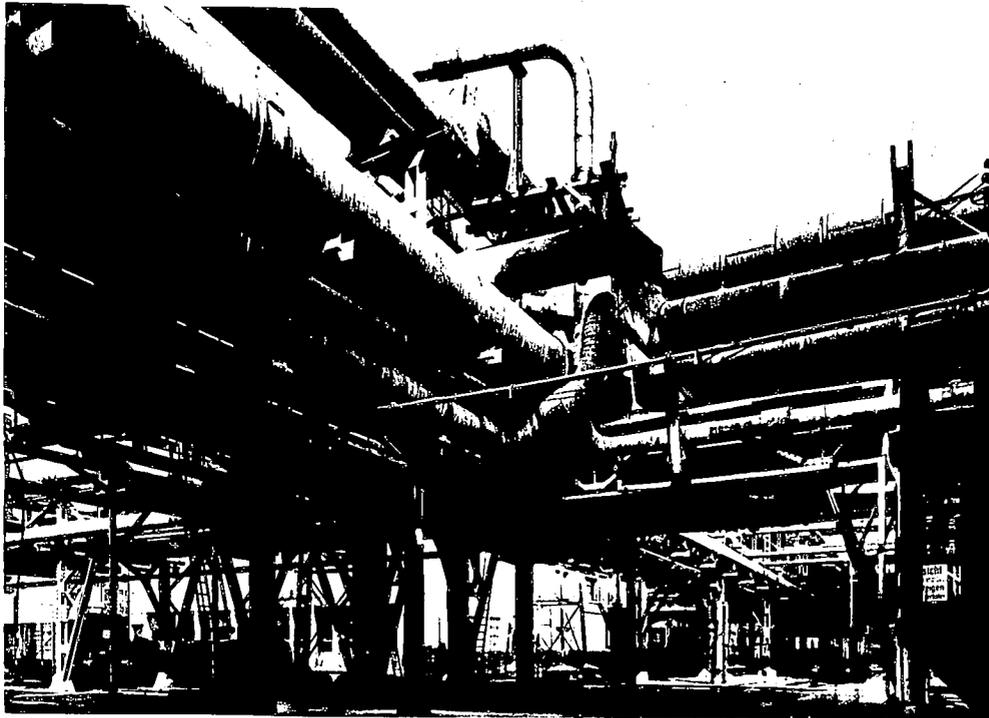
Ein weitverzweigtes und durch seine Dimensionen imponierendes System von Leitungsrohren dient dazu, auf Rohrbrücken die für die Hydrierung benötigten Gase und Flüssigkeiten an ihren Bestimmungsort zu transportieren, ein Bild (Abb.25), das charakteristisch für die Werke zur Herstellung synthetischer Treibstoffe ist.

Abb.25

Über die Bedeutung der Herstellung synthetischer Treibstoffe in Deutschland im gegenwärtigen Kriege ist schon soviel gesagt und geschrieben worden, dass man darüber nicht viele Worte zu verlieren braucht. Die deutsche Treibstoffindustrie hat eine der Voraussetzungen geschaffen, die unserer Wehrmacht und insbesondere der Luftwaffe ihre grossen Erfolge ermöglichte. Wenn diese Treibstoffe auch, in barem Gelde ausgedrückt, wesentlich kostspieliger sind als das in anderen Ländern in riesigen Mengen dem Boden entströmende Erdöl, so kann man nur dazu sagen, dass Kosten ~~aber~~ eine untergeordnete Rolle spielen, wenn es gilt, einen Entscheidungskampf auszufechten, wie ihn der jetzige Krieg darstellt. Aber auch ~~er~~ ^{für eine} nicht allzu fern Zukunft kann man den Verfahren zur Herstellung synthetischer Treibstoffe eine wachsende Bedeutung prophezeien, wenn man das statistische Material über die Vorkommen und Förderung der Welt an fossilen Brennstoffen studiert.

Abb.26

Die Abb.26 zeigt, wie riesenhaft im Verhältnis zu den Welterdölvorkommen die Vorkommen an Braunkohle und Steinkohle sind. Wenn Vorausschätzungen auf diesem Gebiet auch, wie viele Literaturangaben der letzten Jahre gelehrt haben, häufig recht trügerisch sind, so kann man doch eines mit Sicherheit sagen, dass nämlich unter Beibehaltung des jetzigen



IGL 42677

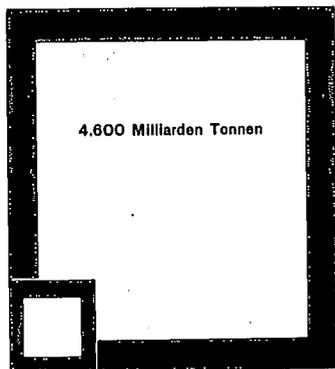
Abb 25

Weltvorkommen an

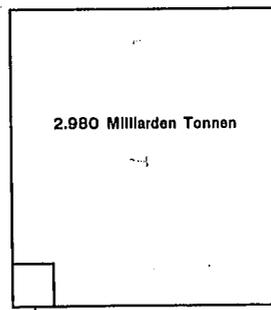
(in Milliarden Tonnen)

□ = 10 Milliarden

Steinkohle



Braunkohle



Erdöl

7 Milliarden t

□

0,0? Milliarden t

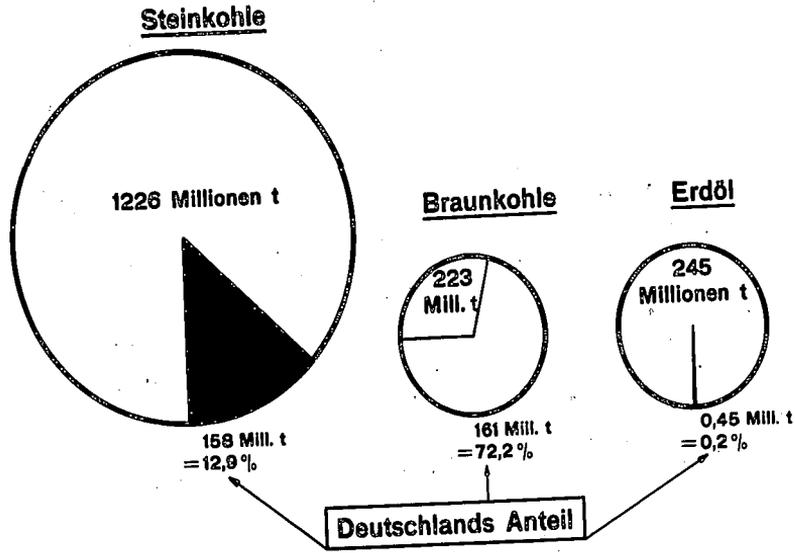
Deutschlands Anteil

Abb 26

Fördertempos die Zeit bis zur Erschöpfung der Erdölfelder leicht in Jahrzehnten abzuzählen sein wird, während bis zur Erschöpfung der Steinkohlenlager Jahrhunderte vergehen werden. Betrachtet man demgegenüber das Bild der Weltförderung an diesen kostbaren Rohstoffen (Abb. 27), so erkennt man erstens, dass die Erdölförderung im Verhältnis zu den Vorräten in einer ausserordentlich raschen Tempo erfolgt und zweitens, dass der Anteil Deutschlands an ^{der} Steinkohle ^{anföderung der Welt} im Verhältnis zu seinem Flächenraum ein grosser, bei Erdöl dagegen ein verschwindend kleiner ist. [Der grosse Anteil der Braunkohlenförderung Deutschlands an der Weltförderung zeigt sinnfällig die führende Stellung auf diesem Gebiet.] Ergibt sich einerseits aus diesen Bildern, dass nach Lage der Rohstoffvorräte es wahrscheinlich schon die nächste oder übernächste Generation erleben wird, dass man auch in anderen Ländern zur Herstellung synthetischer Treibstoffe nach deutschem Vorbild greifen muss, ^{und} so kann man ^{angesichts} andererseits ^{des} verschwindend kleinen Anteils Deutschlands an den Erdölvorkommen und der Förderung der Welt jenen Männern nicht genug danken, die ihrer Zeit weit voraus eilend und allen Widerständen zum Trotz die Herstellung synthetischer Treibstoffe ~~bereits~~ wissenschaftlich ergründet und bereits zu einer Zeit in die Tat umgesetzt haben, als solche Gedankengänge noch völlig unpopulär waren.

Ganz besonders müssen wir dabei an Herrn Dr. Pöhl danken, dem dank seiner sehr viel von diesem erregenden Erfolg zu danken ist. Herrn gebührt ~~so das~~ ~~aus~~ ~~dem~~ ~~Rahmen~~ ~~des~~ ~~betriebl. Berichts~~ ~~über~~ ~~den~~ ~~Werk~~

Weltförderung 1936



Abbl 27