

## Der Beitrag Deutschlands zum heutigen Stand der chemischen Technik<sup>1</sup>

Von KARL SCHOENEMANN<sup>2</sup>

Sich auf ein Handwerk zu beschränken ist das beste. Für den geringsten Kopf wird es immer ein Handwerk, für den besseren eine Kunst, und der beste, wenn er eins tut, tut er alles, oder, um weniger paradox zu sein, in dem Einen, was er recht tut, sieht er das Gleichnis von allem, was recht getan wird.

GOETHE, *Wilhelm Meisters Wanderjahre*, I. Buch, 4. Kapitel, Absatz 4  
(Cottasche Ausgabe, Band 18 [1848], S. 38)

Um den Beitrag Deutschlands zum heutigen Stand der chemischen Technik in der Welt in einem kurzen Aufsatz zu schildern, muß man von vornherein den Kompromiß in Kauf nehmen, die Entwicklungslinien stark zu vereinfachen und die zur Veranschaulichung notwendigen Beispiele auf ganz wenige zu beschränken.

Obgleich die Entwicklung im allgemeinen so verlaufen ist, daß jedes Verfahren irgendwie aus einem früheren hervorging, erscheint sie infolge der den Erfindungen innewohnenden Zufälligkeit oft sehr wechselhaft und sogar widerspruchsvoll. Wie könnte man – um nur eines von vielen Beispielen zu nennen – die folgende historische Entwicklung der Wirbelschichtverfahren auf einfache Weise in einem System darstellen, nämlich daß FRITZ WINKLER (BASF) bei der Aktivierung von Adsorptionskohle für die Entschwefelung von Ammoniak-synthesegas das Grundprinzip entdeckte, es dann auf die Vergasung von Braunkohle anwandte, die damals für die Kohlehydrierung gerade notwendig geworden war, dann mit diesem Verfahren unter Verwendung des durch LINDE-FRÄNKEL verbilligten Sauerstoffs die Wassergasherstellung kontinuierlich gestaltete und bis zu den größten Kapazitäten ausbaute; zehn Jahre später wurde das Prinzip der Wirbelschicht von der amerikanischen Petroleumindustrie für die Krackung übernommen und abermals zehn Jahre später in Deutschland auf die Pyritröstung und, nach deren Erfolg, auf vielfältige weitere Verfahren übertragen. Jeder dieser Schritte löste seinerseits bedeutsame Sonderentwicklungen aus, wie die kontinuierliche Vergasung von Kokereikoks im Schlackenabstichgenerator und die vielen anderen sauerstoffthermischen Verfahren. Der Eindruck des Zufälligen wird noch verstärkt, wenn man bedenkt, daß die entscheidenden ersten Schritte dieser Entwicklung unter dem Antrieb der Motorisierung und der Ölpolitik erfolgten, teils gestört, teils begünstigt durch menschliche Irrtümer.

<sup>1</sup> Für das vom American Institute of Chemical Engineers zum fünfzigsten Jubiläum herausgegebene Werk *Chemical Engineering in Our Times*, Band *Chemical Engineering Around the World*.

<sup>2</sup> Professor, Direktor des Instituts für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Bei der Beurteilung der deutschen Leistungen darf man zudem nicht außer acht lassen, daß der früher recht erhebliche Unterschied im technischen Können der verschiedenen Länder durch den internationalen Erfahrungsaustausch heute weitgehend ausgeglichen und dadurch der Sinn für die Originalität der deutschen Verfahren weitgehend verlorengegangen ist.

Unter diesen Umständen ist es gar nicht so einfach, die deutsche chemische Industrie aus ihren Gegebenheiten und ihrer Tradition, also sozusagen aus ihrem innersten Wesen heraus, darzustellen. Trotzdem ist eine – wenn auch vereinfachte – Darstellung dieses Wesens anhand weniger, aber etwas eingehender geschilderter Beispiele die einzige Möglichkeit, dem ausländischen Leser ein Verständnis für die Eigenart der deutschen Entwicklung zu vermitteln. Nur so wird es zum Beispiel verständlich, weshalb bei der Aufnahme neuer Arbeitsgebiete oder bei der Anwendung einer bestimmten Methodik die Entscheidung gerade so und nicht anders gefällt wurde. Eine solche Selbstdarstellung ist gelegentlich auch im eigenen Interesse notwendig, um die tragenden Kräfte in ihrer Bedeutung für die Zukunftsentwicklung, insbesondere auch für die Ausbildung des Nachwuchses, richtig abschätzen und einsetzen zu können. Es ist dies eine in den letzten Jahren in Europa sehr ernsthaft diskutierte Frage, die, wie später ausgeführt wird, für Deutschland ein besonderes Gewicht hat.

### I. Die Triebkräfte der deutschen Entwicklung

#### *Wissenschaft überwindet Mangel*

Die hervorragende Stellung, die Deutschland während langer Jahrzehnte auf dem Gebiete der chemischen Technik innegehabt hat, beruht auf der einzigartigen Wechselwirkung zwischen einerseits der Rohstoffknappheit, die im vorigen Jahrhundert in dem dichtbevölkerten und an Bodenschätzen wie Kolonien armen Lande durch die Industrialisierung entstand, und andererseits der chemischen Wissenschaft, die in Aussicht stellte, die fehlenden Stoffe auf der eigenen Rohstoffbasis zu ersetzen. Die heute in der Welt allgemein entstehende Verknapp-

pung an Chemierohstoffen trat in Deutschland über ein halbes Jahrhundert früher ein und wurde dementsprechend früher überwunden.

Es ist das bis heute nachwirkende Verdienst von JUSTUS VON LIEBIG, in der Chemie anstelle des bis dahin empirischen Vorgehens eine streng formale theoretische Betrachtungsweise eingeführt und bewußt zur Grundlage der Chemikerausbildung gemacht zu haben.

Das darauf gegründete wissenschaftlich-spekulative Denken führte unter LIEBIGS Schülern auf dem industriell zuerst erschlossenen Gebiet der Farbstoffe zu sehr kühnen Zielsetzungen, wie z. B. der Synthese des Indigos, des Königs der Farbstoffe, die nicht nur als große Geschäfte, sondern wohl auch als große entwicklungsgeschichtliche Aufgaben lockten. A. W. VON HOFMANN drückte dies sehr klar aus:

«Diese Lehre... verpflichtet uns, die reine Wahrheit zu suchen, unbekümmert um den geschäftlichen Vorteil für uns selbst, und überzeugt, daß aus unseren Anstrengungen im Laufe der Zeit ein praktischer Nutzen zum Wohle der ganzen Menschheit erwachsen wird.»

Diese idealistische Begeisterung des Wissenschaftlers für große Ziele ist bei den Führern der deutschen chemischen Industrie, die ja alle Chemiker waren, im Gegensatz zu dem betonten Gewinnstreben anderer Industrien, zweifellos von maßgebendem Einfluß geblieben und hat, nicht unwichtig für die Weiterentwicklung, auch in dem weiten Kreise der Zuliefererindustrien stets Bereitschaft zur Mitarbeit an neuartigen Aufgaben gefunden. Mit dieser Einstellung hängt auch zusammen, daß man in Deutschland im allgemeinen eine für die betreffenden Anforderungen grundsätzlich richtige, wenn auch schwieriger realisierbare Lösung stets der leichteren, z. B. mit vorhandenen Standardapparaten erreichbaren, vorgezogen hat. Zweifellos beruht ein großer Teil des Erfolges auch auf dem Fleiß aller Klassen des deutschen Volkes und der starken persönlichen Bindung der Mitarbeiter an das Werk und an die Aufgabe. Es wäre unwahrhaftig, in diesem Zusammenhang nicht auch einerseits die Förderung durch Rüstungsaufgaben und andererseits die Hemmung durch Zerstörung und Demontage zu erwähnen.

#### *Frühe Hinwendung zur chemischen Technologie (Chemical Engineering)*

Der Ausbau der Farbstoffchemie in den achtziger und neunziger Jahren machte die Entwicklung völlig neuartiger Prozesse notwendig. Für die Indigosynthese waren es die Chlor-Alkali-Elektrolyse, die Verflüssigung des Chlors, die katalytische Herstellung von Äthylen aus Alkohol und die von Phtalsäure aus Naphtalin, für die Alizarinsynthese die katalytische Oxydation des Schwefeldioxyds – alles Prozesse, die für die moderne chemische Technik als charakteristisch anzusehen sind.

Die mit diesen Verfahren gemachten Erfahrungen waren wesentliche Vorbedingungen für die industrielle Durchführung der Ammoniaksynthese, die in der Welt

allgemein als ein entscheidender Entwicklungsschritt und als der eigentliche Ausgangspunkt der modernen chemischen Industrie angesehen wird. Deren Vielfältigkeit und Komplexität trat dabei gleich sehr stark in Erscheinung: ausgelöst durch die drohende Nahrungsmittelverknappung, basierend auf wissenschaftlicher Konzeption und eingehender Forschung, Katalyse und kontinuierlichen Durchfluß erfordern, durchgeführt unter ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen, gebunden an große Kapazitäten, angewiesen auf ausgedehnte Märkte, wo sie auf die Konkurrenz des billigen Naturproduktes traf, war die Ammoniaksynthese typisch und wurde sie vorbildlich für alle nachfolgenden Massenproduktionen.

Man kann diese große Leistung noch ganz als logische Fortsetzung der klassischen Entwicklung betrachten. Da die Liebigsche Schule der Chemie und ebenso das Ingenieurwesen bewußt auf der Grundlage der Naturwissenschaften aufgebaut waren und mehr die theoretischen Zusammenhänge als die Anwendung der Empirie betonten, wurden Chemiker und Ingenieure zu der erforderlichen engen Zusammenarbeit befähigt. Chemical Engineering ist dabei nur in seinen unmittelbar an die physikalische Chemie anschließenden einfachen Ableitungen angewandt worden und noch kaum in der während der letzten zwanzig Jahre in den USA hochentwickelten Form, bei der die Grundvorgänge, wie Thermodynamik, Reaktionskinetik, Strömung, Wärme- und Stofftransport, in ihrem komplexen Zusammenspiel betrachtet und in exakte Formeln gefaßt werden.

#### *Dynamik der Katalyse*

Trotzdem wurde die deutsche Industrie durch die einmal gewonnene Grunderfahrung, sowohl speziell fachlicher als auch organisatorischer Art, in die Lage versetzt, die neuen großen Probleme, die nach dem Ersten Weltkriege aus dem Strukturwandel der Weltwirtschaft und der sich zuspitzenden Rohstofflage entstanden, glänzend zu lösen: die Synthesen von Methanol, Treibstoff, Kautschuk, Kunststoffen und vieler sonstiger Produkte. Es gab keine im Laboratorium entdeckte Reaktion, die sich mit Hilfe der gesammelten Erfahrung nicht hätte in den Fabrikationsmaßstab übertragen lassen. So hat sich das Arbeitsprinzip der Katalyse, Reaktionen nicht mehr mit hochreaktionsfähigen Hilfsstoffen durchzuführen, sondern sie mit physikalisch-chemischen Mitteln zu erzwingen, als der richtige Weg in die Zukunft erwiesen.

#### *Persönliche Initiative in Verbindung mit starker Finanzkraft*

Diese Entwicklung wurde zweifellos durch zwei weitere günstige Umstände gefördert. Einmal war die chemische Industrie in Deutschland aus ihrer idealistischen Mentalität heraus mehr als in anderen Ländern bereit, dem bahnbrechenden Erfinder bei der Durchführung seiner Ideen freie Hand zu lassen, oft unter Einsatz der

Existenz des Unternehmens. Sodann waren die großen Firmen schon im vorigen Jahrhundert und noch mehr nach ihrem Zusammenschluß zur IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft im Jahre 1925 in der Lage, enorme Summen für die Erschließung neuer Arbeitsgebiete aufzubringen. Es war geradezu ein Dogma, daß die Entwicklungsarbeit an einem in der großen Entwicklungslinie der Wirtschaft richtig gestellten Problem, sofern man sie nur chemisch und technisch geschickt durchführte, auch in schwierigen Fällen stets einen angemessenen Lohn finden würde. So hat die Farbensynthese mit ihren Gewinnen die Ammoniaksynthese, diese den Ausbau der Hochdrucktechnik und diese (wenn auch mehr indirekt) die Entwicklung der Kautschuk- und Kunststoffsynthesen finanziert. Daß diese Einstellung sich so allgemein als richtig erwies, beruhte natürlich wiederum auf der deutschen Grundsituation des Rohstoffmangels, insofern als die Verfahrensideen mit deutscher Zähigkeit so lange verfolgt wurden, bis die Zeit für ihre Realisierung reif, d.h. entweder die Nachfrage genügend gestiegen oder die Herstellung genügend rationalisiert war.

## II. Die Ammoniaksynthese als bewährtes Vorbild bis heute

### *Planvoller Aufbau großer Werkskomplexe*

Die einleitend im Zuge der deutschen Gesamtentwicklung geschilderte Ammoniaksynthese ist bis heute in vielfacher Beziehung aktuell geblieben. Über die allgemein bekannte wissenschaftliche und technische Leistung hinaus liegt ihre Bedeutung vor allem darin, daß hier erstmalig der Schritt zur billigen Massenproduktion getan wurde, auf die sich das Schwergewicht der chemischen Industrie immer mehr verlagert. Dabei kam zu der chemischen Kunst, wie sie schon bei den Farbstoffen geübt worden war, als neue Aufgabe die einheitliche Planung und Organisation großer Werkskomplexe. Kaum, daß die erste in ihrem Charakter so völlig neuartige Anlage in Ludwigshafen (Abb. 1) während der Jahre 1913 bis 1915 durch laufende Verbesserungen in ihrer Kapazität von jährlich 10000 auf 30000 t N erhöht worden war, wurde schon 1917 in Leuna eine viermal so große Anlage erstellt, und zwar von Grund auf in nur elf Monaten.

Schon vor vierzig Jahren war dieses in vielen Stufen von der Gaserzeugung über die Gasreinigung, die Konvertierung, die Kompression, die Synthese mit dem Kreislauf und der Abscheidung kontinuierlich und ohne nennenswerte Zwischenspeicherung arbeitende Verfahren teilweise automatisiert. Praktisch alle Meß- und Regelapparate, wie Hochdruckringwaage, Gasdichteschreiber, Schnellschlußschieber, Rohrbruchventile usw., die heute in der ganzen Welt im Gebrauch sind, wurden bereits in diesen ersten Jahren erfunden. Einige Jahre später kamen noch Sauerstoffdetektor und Ultrarot-

schreiber hinzu. Ebenso wurde das ganze System der Betriebskontrolle sowie der exakten Betriebsabrechnung und Statistik aufgebaut, die für die Wirtschaftlichkeit entscheidenden Faktoren herausgeschält, kurz mit der heute allgemein üblichen Konsequenz an der Rationalisierung gearbeitet. Auf dem gleichen Werksgelände wird heute eine zehnmal so große Menge an Ammoniak produziert.

Auch bezüglich des richtigen Flusses der Stoffe und der Energien war schon die erste Anlage vorbildlich. Die großzügige Planung der Kanalisation und der ebenfalls unterirdischen Energiezuführung, derentwegen Gebäude und schwere Maschinen hoch gelegt und die Straßen aufgeschüttet wurden, ist später bei der Neuanlage zahlreicher großer Werke beibehalten worden.



Abb. 1. Das erste Ammoniakwerk der BASF in Ludwigshafen am Rhein

### *Rationalisierung in Apparatebau und Reaktionsführung*

Die bekannte Standardapparatur der Ammoniaksynthese (Abb. 2, links) mit dem Röhrenbündelreaktor, dem Wärmeaustauscher und der Gasrückführung, wie sie durch die Erfordernisse der Reaktion, nämlich den hohen Druck, die hohe Temperatur, die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes, die hohe Reaktionswärme und den unvollständigen Umsatz bedingt ist, wurde bis heute immer wieder modifiziert.

In der Anfangszeit war es ein entscheidender Fortschritt, die heißen Verbindungsleitungen zwischen Regenerator und Reaktor, die wegen der Versprödung des Stahles unsicher waren, zu vermeiden, indem der Regenerator ins Innere des zylindrischen Reaktionsgefäßes verlegt wurde. Heute wird diskutiert, ob die inzwischen in der Festigkeit verbesserten Hochdruckstähle erlauben, den Regenerator wieder nach außen zu verlegen, um beide Teile spezifischer und damit rationeller zu gestalten; allerdings sprechen wesentliche Vorteile für den Innenregenerator.

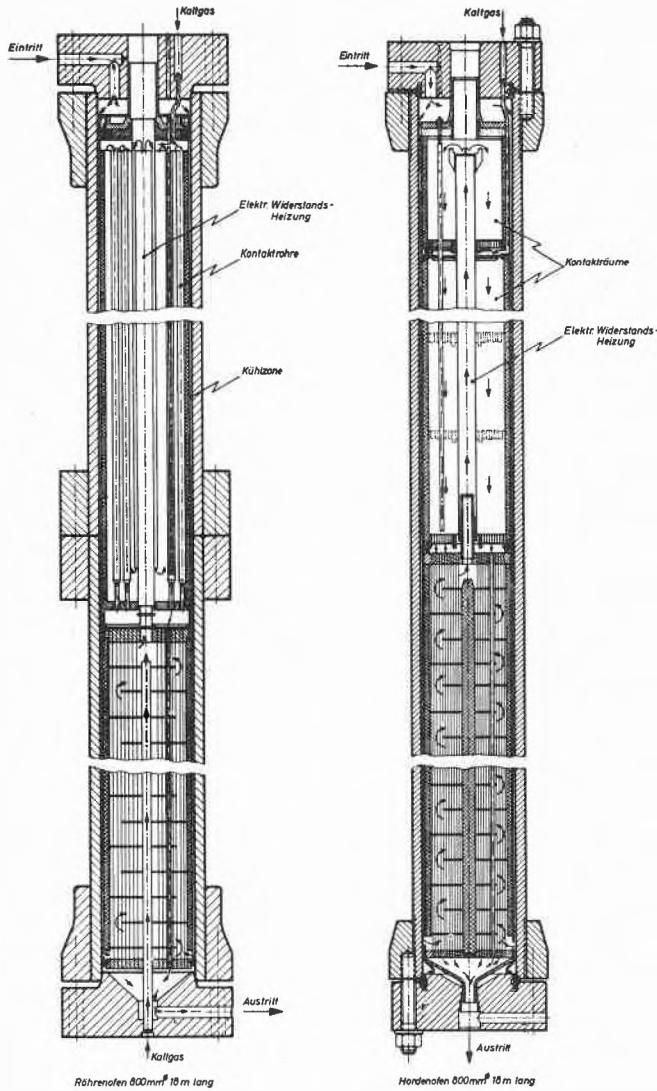


Abb. 2. Die Konstruktion von Röhrenbündel- und Hordenofen

In der gleichen Richtung lag es, den Röhrenbündelreaktor mit seiner komplizierten Konstruktion und dem umständlichen Einfüllen des Katalysators durch einen einfachen Hordenofen zu ersetzen (Abb. 2, rechts). Die chemisch-technologische Aufgabe lief, wie später bei vielen anderen exothermen Gasreaktionen, darauf hinaus, eine optimale Abstimmung zu finden zwischen einerseits der bei hoher Temperatur größeren Reaktionsgeschwindigkeit, die eine gute Ausnützung des teuren Reaktionsraumes ermöglichte, und andererseits der bei niedrigerer Temperatur höheren Gleichgewichtskonzentration des Produktes, durch welche die Umpumpung und die Abscheidung erleichtert, d. h. auch die übrigen Apparate verbilligt wurden. Die konsequenteste Lösung, die allerdings erst fünfundsanzig Jahre nach der ersten Konzeption gefunden wurde (BASF, 1938), war, die Reaktionswärme soweit als möglich überhaupt nicht mehr durch die Wand des Reaktors gegen das eintretende Synthesegas auszutauschen (Abb. 3), sondern sie durch direktes Einblasen von kaltem Synthesegas in verschiedenen Höhen der Katalysatorschicht praktisch ohne jeden Apparateaufwand zu beseitigen (Abb. 3, unten).

Im linken Diagramm der Abb. 4 ist dargestellt, wie das eintretende Frischgas in der ersten Stufe über den weiten Temperaturbereich von 425 bis 540 °C mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ( $r/k = 1,5 \dots 2,5$ ) umgesetzt und kurz nach

Überschreitung des Maximums wieder abgekühlt wird, um einmal, mit Rücksicht auf die Lebensdauer des Katalysators, eine bestimmte Temperatur nicht zu überschreiten und weiter, um nicht in den jenseits des Maximums liegenden Bereich zu geraten, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Annäherung an das Gleichgewicht wieder stärker abfällt. Wie sehr man durch diese verfeinerte Technik dem theoretischen Optimum der Reaktionsführung nahekommt, über die ganze Länge der Kontaktschicht mit ihren verschiedenen Temperaturen die jeweils höchstmögliche Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen, zeigt im linken Diagramm der Abb. 4 die Lage der stark ausgezogenen Linien der effektiven Werte im Vergleich zu der gestrichelten Kurve der Optimalwerte. Bei Abführung der Reaktionswärme durch Heißwasserumlaufkühlung, die ebenfalls in Deutschland zuerst erprobt wurde (BASF, 1938), ergibt sich ein ähnliches Bild mit der gleichen Gesamtausbeute, doch ist die Apparatur komplizierter.

Wie nun die verschiedenen Einzelfaktoren in Konstruktion und Betriebsführung schließlich zum wirtschaftlichen Optimum abgeglichen werden, ist in den Stammwerken seit langem auch rechnerisch erfasst, und zwar nach ähnlichen Methoden, wie sie das moderne Chemical Engineering heute allgemein zugänglich gemacht hat.

Die früheren Kohlehydrierwerke sind nach dem Kriege zum Teil auf Ammoniak umgestellt worden. Da bei

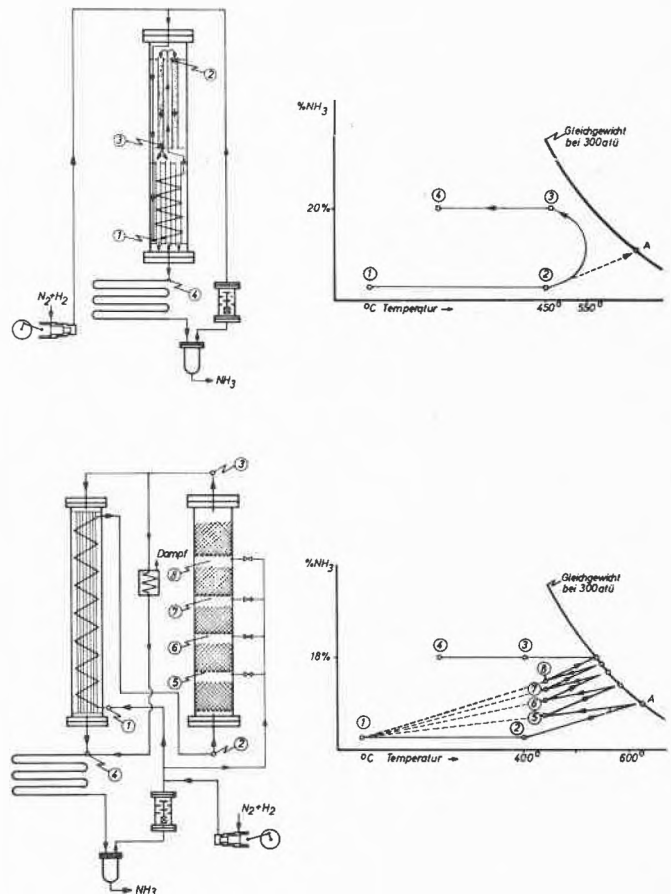


Abb. 3. Temperatur- und Konzentrationsverlauf im Ammoniak-Röhrenbündel- und Hordenofen

Kaltgaseinblasung nur noch ein Teil des Frischgases im Regenerator aufgeheizt zu werden braucht, wird oft ein Teil des austretenden heißen Reaktionsgemisches zur Dampferzeugung abgezweigt (Abb. 3, unten).

Worauf es dem Autor bei dieser skizzenhaften Darstellung ankommt, ist, an diesem für die ganze moderne Chemie typischen Beispiel der Ammoniaksynthese die Richtigkeit der Einstellung zu beweisen, mit Rationalisierungsmaßnahmen niemals aufzuhören; deren Erfolg ist so sicher, daß man ihn bei industriellen Projekten geradezu als positiven Gesichtspunkt dem in der Zukunftsentwicklung liegenden Risiko der Veraltung chemischer Verfahren gegenüberstellen könnte.

### III. Die Kohlehydrierung, ein Beispiel für extreme Reaktionsbedingungen

Die Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik vollzog sich in zwei Richtungen: Mit der Methanol- und Isobutylalkoholsynthese wurde das Gebiet der selektiven Katalyse reiner organischer Verbindungen eröffnet. Bei der spaltenden Kohlehydrierung dagegen lag das Schwergewicht der Aufgabe darin, die extremen Anforderungen an die Apparatur zu erfüllen.

Obwohl sich die Kohlehydrierung zunächst nicht als wirtschaftlich erwies, weil Ende der zwanziger Jahre die Konkurrenz des Erdölbenzins infolge der Fortschritte in der Erdölaufindung und in der Krackung zu stark wurde, bleibt sie doch sehr bedeutsam. Einmal war sie mit einer Gesamtkapazität der zehn Werke von jährlich 3,5 Millionen Tonnen Treibstoff und der Kapazität des größten Einzelwerkes von 1,0 Millionen Tonnen eine der größten Synthesen überhaupt. In Mitteldeutschland ist die Hydrierung von Braunkohle nach wie vor in Betrieb. In Westdeutschland werden heute wieder rund 1 Million Tonnen Krackrückstände durch Hydrierung verarbeitet. In Zukunft wird sie in der Welt für die Verarbeitung von

Schieferöl und Schwelteer noch einmal sehr notwendig werden.

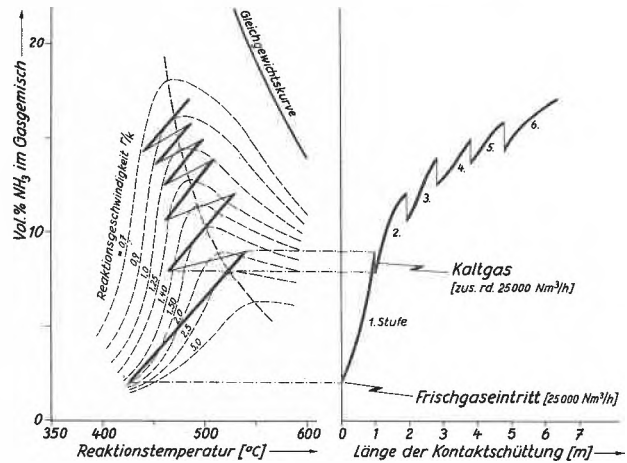


Abb. 4. Die Annäherung der Raum-Zeit-Ausbeute der Ammoniaksynthese an das theoretische Optimum (Eisen-Schmelzkontakt, Kontaktschicht 690 mm Durchmesser, 300 atü, 120 t N/Tag)

Zum anderen würde bei der Kohlehydrierung für eine Vielzahl kompliziertester Probleme, wie Beherrschung des gegenläufigen Reaktionsgeschehens, extreme Anforderungen an Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit des Stahles, umfangreiche Aufarbeitung und schwierige Wirtschaftlichkeit, eine so wohl abgewogene Lösung gefunden, daß diese als Beispiel höchster technischer Perfektion angesehen werden muß. Die Erfahrung, daß man selbst bei einem billigen Massenprodukt mit Herstellungskosten von damals RM 0,20/kg (Preisbasis 1935) vor extremen Bedingungen nicht zurückzuschrecken braucht, wird immer eine Ermutigung für den Techniker sein.

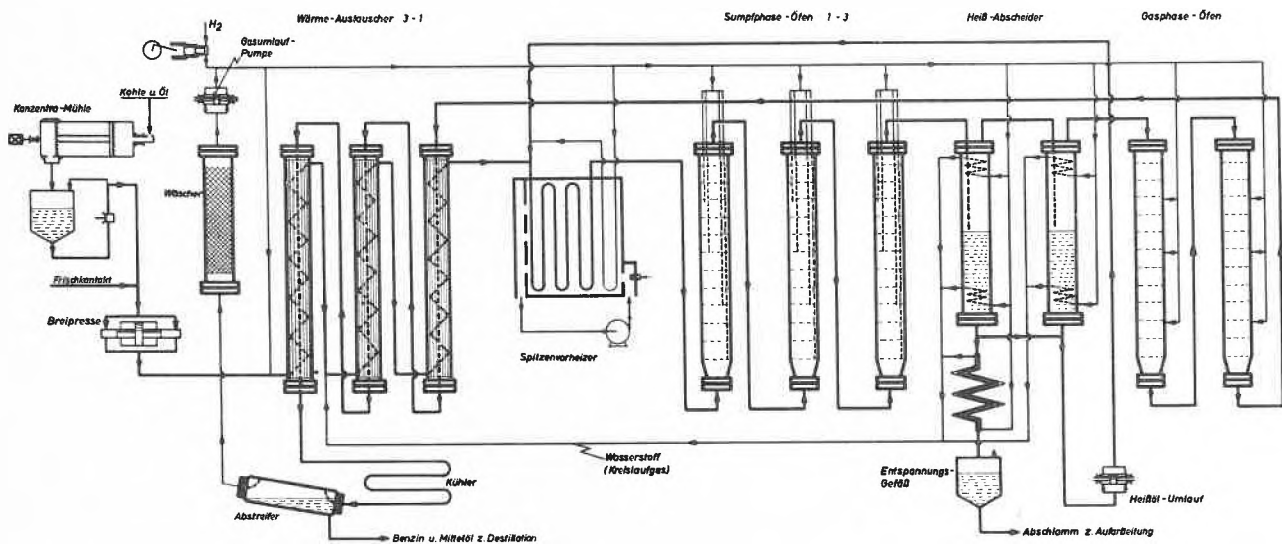


Abb. 5. Apparateschema der Kohlehydrierung

Für beide Stufen des Verfahrens (Abb. 5 und 6), die Spaltung zu vorwiegend Mittelöl (Sdp. 200 bis 325 °C) in der Sumpfphase mit suspendiertem Katalysator meist bei 300 atü für Braunkohle und 700 atü für Steinkohle wie die nachfolgende Spaltung dieses Mittelöls zu Benzin in der Gasphase mit

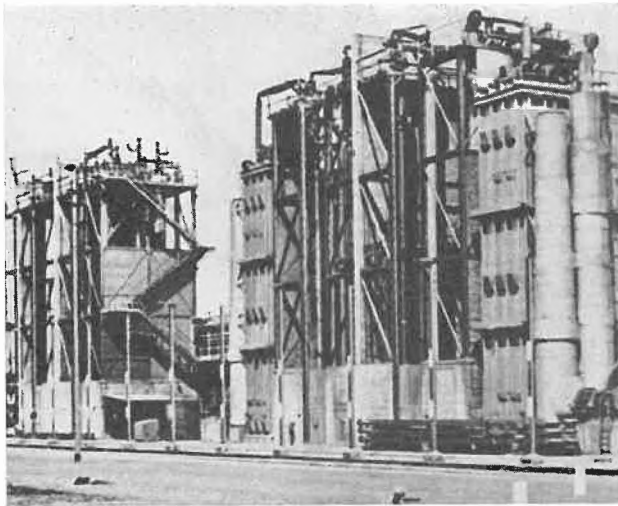


Abb. 6. Sumpfphase-Doppelkammer der Kohlehydrierung

fest angeordnetem Katalysator meist bei 300 atü, sind die gleichen Reaktionsfaktoren wirksam. Bei niedriger Reaktionstemperatur (400 bis 430 °C) liegt das Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewicht zugunsten der Wasserstoffanlagerung, aber die Geschwindigkeit der C-C-Spaltung ist zu niedrig. Durch Temperatursteigerung (470 bis 490 °C) wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, aber gleichzeitig auch die Dehydrierung zu ungesättigten Verbindungen begünstigt, so daß diese

ihrerseits leicht zu hochmolekularen Asphalten und unter weiterer Dehydrierung sogar bis zu Koks polymerisieren, und dies um so mehr, je höher ihr Molekulargewicht ist. Lediglich die stark exotherme Methanbildung wird hierbei nicht gehemmt, so daß sich bei einer etwa durch Störung verursachten Überschreitung der optimalen Reaktionstemperatur die Wärmeentwicklung bis zu gefährlich hohen Temperaturen von etwa 800 °C steigern kann.

In der Sumpfphase mußte daher die Temperatur innerhalb von 10 °C genau eingehalten und zur Erzielung einer optimalen Ölausbeute sehr sorgfältig gegen den anderen Hauptreaktionsfaktor, die Verweilzeit, abgestimmt werden. Durch vier hintereinandergeschaltete Reaktoren von je 18 m Höhe und 1,2 m Durchmesser mit zusammen 52 m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen wurden stündlich 33 t Braunkohle (asche- und wasserfrei) in Form von 72 t Kohlebrei zusammen mit der riesigen Menge von rund 80 000 Nm<sup>3</sup>/h Wasserstoff (entsprechend rund 1000 m<sup>3</sup>/h unter Betriebsbedingungen) von unten her durchgepumpt.

Da nun einerseits die Rückvermischung in jedem der Reaktionszylinder trotz deren Schlankheit sehr stark war, nämlich ähnlich der in einem ideal durchmischten Rührkessel, verteilte sich die enorme Reaktionswärme von etwa 15 Millionen kcal/h auf den ganzen Reaktionsinhalt und konnte so durch Einblasen von kaltem Wasserstoff, insgesamt nochmals etwa 80 000 Nm<sup>3</sup>/h, sicher abgeführt werden. Die Wärmebelastung des ersten Reaktors, in welchem allein 6 Millionen kcal/h entstanden, die zu etwa zwei Dritteln durch rund 25 000 Nm<sup>3</sup>/h Kaltgas und zu einem Drittel durch die Selbstaufheizung des Breis um etwa 30 °C sowie durch Wasser- und Ölverdampfung aufgenommen wurden, lag mit nahe an 500 000 kcal/m<sup>3</sup> h schon in der Größenordnung der Brennkammer eines normalen Industrie-Gasbrenners. Andererseits war die Unterbindung der Rückvermischung durch Unterteilung des gesamten Reaktionsraumes in vier hintereinandergeschaltete Reaktoren ausreichend, um eine einigermaßen gleichmäßige Verweilzeit des Kohlebreis und damit eine gleichmäßige Aufspaltung zu vorwiegend Mittelöl bei geringer Gasbildung zu gewährleisten (17 t/h Benzin + Mittelöl).

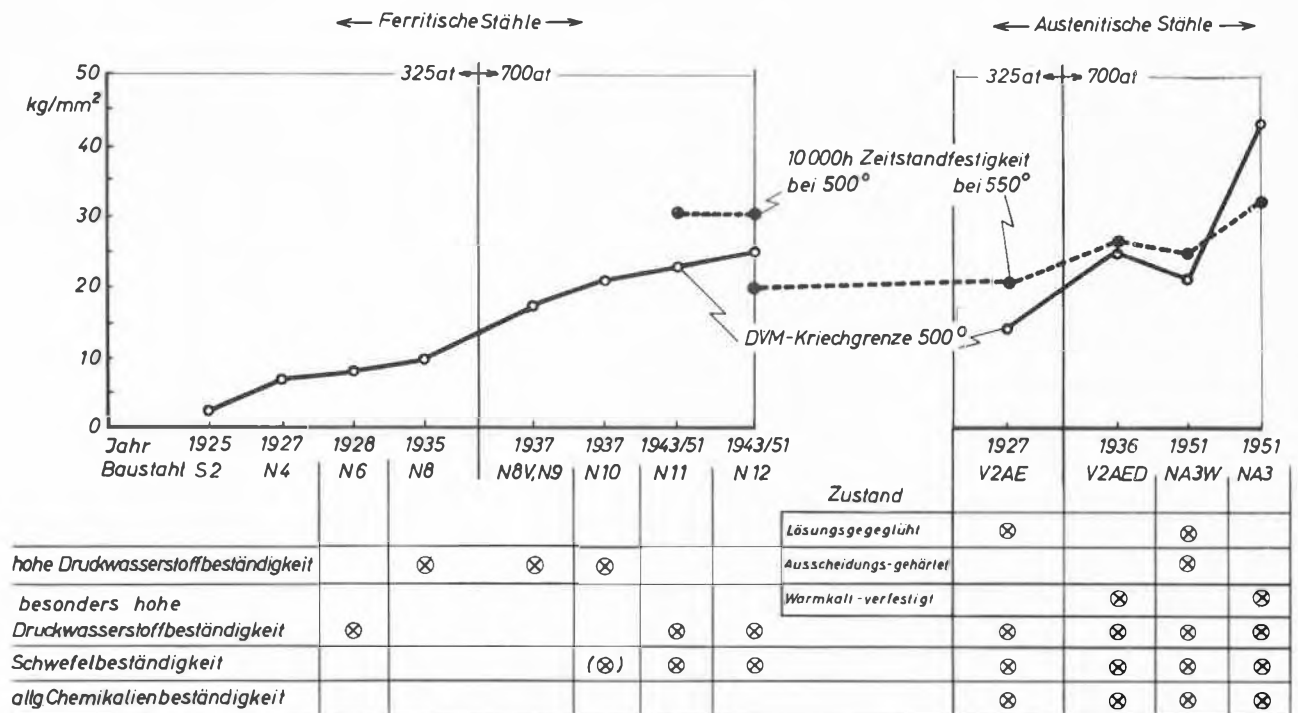


Abb. 7. Die zeitliche Entwicklung der Hochdruckbaustähle

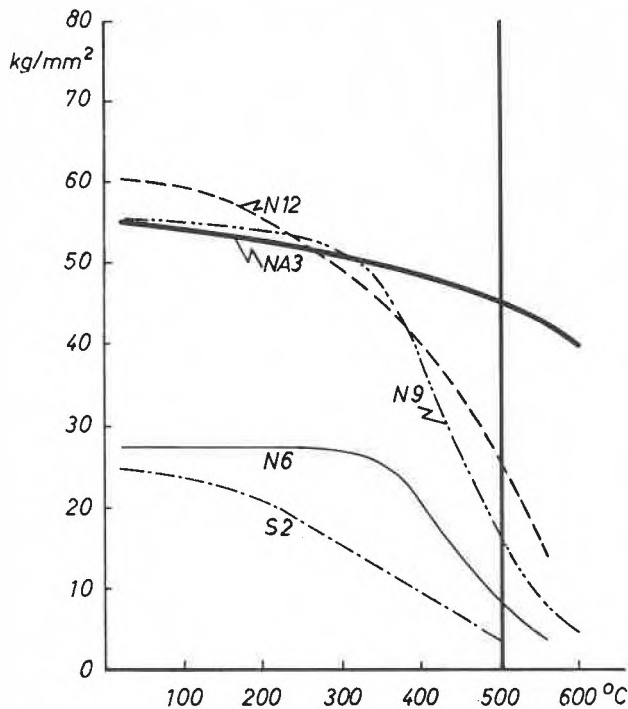


Abb. 8. Steigerung der Warmfestigkeit der wichtigsten Hochdruckbaustähle

Die Durchführung dieser Reaktion setzte eine bis dahin unerreichte Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit des Stahles voraus, insbesondere bei der Steinkohlehydrierung in der Sumpfhase, für die der Druck von 325 auf 700 atü gesteigert wurde. Die Abb. 7 und 8 zeigen die großen Qualitätsverbesserungen, die man insbesondere in der Warmfestigkeit der Stähle bei 500°C erreicht hat. Schon der erste Schritt vom S2- zum N6-Stahl (Abb. 8) im Jahre 1928 wurde damals als geradezu umwälzend für die Konstruktion von Hochdruckapparaten angesehen. Noch nach dem Zweiten Weltkriege wurde für die Hydrierung der stark schwefelhaltigen Ölrückstände aus dem bekannten V2A-Stahl (18% Cr, 8% Ni) der Stahl NA3 (Abb. 8) entwickelt, der außer der hohen Schwefelfestigkeit eine sehr große Warmfestigkeit und Dauerstandfestigkeit aufwies. Diese Eigenschaften waren für die am stärksten beanspruchten Vorheizer erforderlich, in denen der Kohlebrei zusammen mit Wasserstoff auf 470°C vorgeheizt wurde. Als Heizmedium diente Flammgas, das, um mit Rücksicht auf die Festigkeit des Stahles mit einer möglichst geringen Temperaturdifferenz gegenüber dem Brei (etwa 130°C) auszukommen, mittels eines Gebläses mit der hohen Geschwindigkeit von 8 bis 20 m/s im Kreislauf umgewälzt wurde. Dadurch, daß man die Aufheizung um die letzten 30°C durch die Reaktionswärme im ersten Reaktor bewirkte, konnte der Vorheizer von den höchsten Temperaturen entlastet werden.

Von den vielen sonstigen Verbesserungen der Apparatur sei nur erwähnt, daß die auf Grund jahrzehntelanger Erfahrung gewohnte Herstellung der großen starkwandigen Reaktions-

zylinder in Schmiedepressen durch einfaches Aufwickeln eines elektrisch erhitzten profilierten Stahlbandes von  $80 \times 8 \text{ mm}^2$  Querschnitt auf ein dünnwandiges Kernrohr unter gleichzeitiger Vergütung durch Abschrecken ersetzt wurde (Abb. 9). Dadurch wurden nicht nur die schweren Schmiedeanlagen überflüssig, sondern auch alle jene großen Schwierigkeiten mit dem Werkstoff, angefangen von der Erschmelzung des Stahles bis zur letzten Wärmebehandlung, umgangen. Es sind Apparate mit lichten Weiten bis zu 1500 mm ausgeführt; ihre Länge ist nur noch durch die Länge der Drehbank begrenzt. Dank der entstehenden Schrumpfspannung sind geringere Wandstärken als beim Schmieden zulässig. Der Verschnitt beträgt nur noch 5% gegenüber 50 bis 60% beim Schmieden.

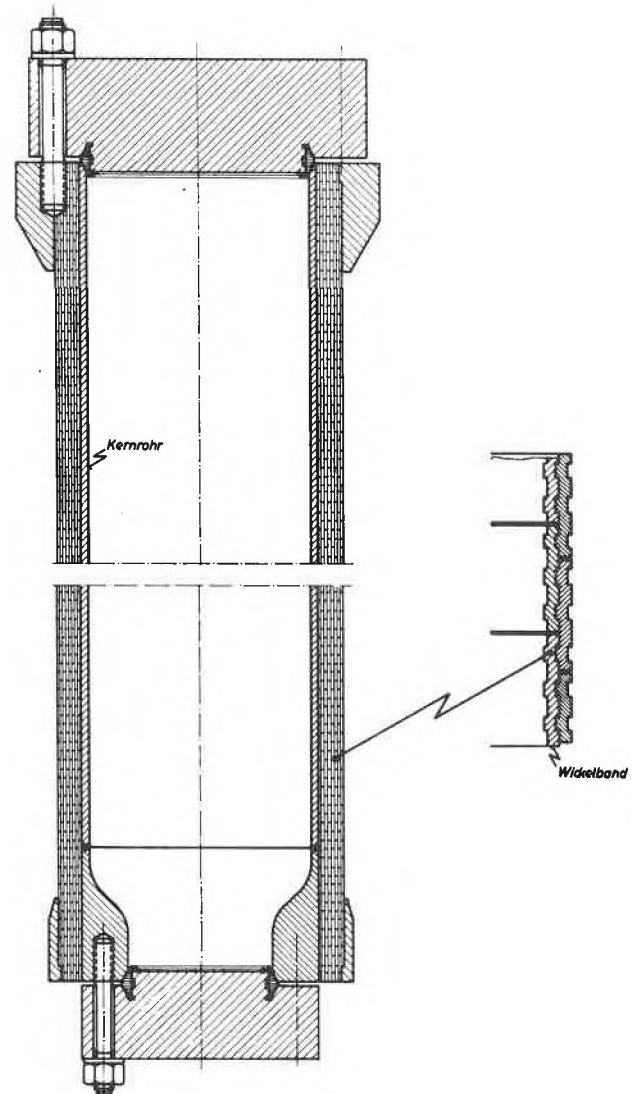


Abb. 9. Gewickelter Hochdruckzylinder

In der Herstellung der schwefelfesten Katalysatoren für die Gasphasehydrierung wurde durch Aufbringung relativ kleiner Mengen der aktiven Substanz (wie Wolframsulfid) auf hochaktive Aluminiumsilikat- bzw. -oxydträger eine wesentliche Verbilligung erzielt, ohne daß die lange Lebensdauer von über einem Jahr herabgesetzt wurde. Auch das Prinzip, bei Spaltprozessen eine mehrfache Menge des Katalysators, verglichen mit dem Durchsatz, anzuwenden, das beim katalytischen Cracken so große Bedeutung gewonnen hat, wurde im Zusammenhang mit der Gasphasehydrierung erstmalig erkannt.

Eine große Bedeutung hat die katalytische Druckhydrierung in den letzten Jahren für die hydrierende Raffination des Rohbenzols gewonnen, welche die Raffination mit Schwefelsäure fast völlig verdrängt hat; auch bei der Entschwefelung von Gasöl führt sie sich ein. Daß dieses schon Anfang der zwanziger Jahre von BERGIUS in praktisch der gleichen Weise durchgeführte Verfahren so spät angewandt wurde, ist ein bezeichnendes Beispiel, wie schwer sich oft wirklich neuartige Ideen selbst in der sonst so sachlich denkenden Industrie durchsetzen.

Die neueste Entwicklung der Kohle- und Ölhydrierung setzt bei den sehr hohen spezifischen Anlagekosten ein und sucht die geringe Raum-Zeit-Ausbeute von etwa 0,3 kg Mittelöl bzw. 0,4 bis 0,7 kg Benzin je Liter Hochdruckraum und Stunde zu verbessern, indem gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung und die Wärmeabführung durch Kaltgas usw. gesteigert werden, d. h. insgesamt unter noch kühneren Bedingungen gearbeitet wird als bisher, ein Prinzip, das sich auch bei anderen Reaktionen einführt.

Mit zunehmender Erschwerung der Erdölförderung wird die katalytische Druckhydrierung durch Fortschritte dieser Art zweifellos wieder größere Bedeutung gewinnen.

#### IV. Die weite Ausdehnung der selektiven Katalyse

Für die Weiterentwicklung der Katalyse in Richtung einer strengen Selektivität für die Synthese reiner Stoffe ist wohl die Herstellung des synthetischen Kautschuks das prägnanteste Beispiel. Sie wurde schon im Ersten Weltkrieg als große Aufgabe konzipiert und ist eine charakteristische deutsche Leistung, insbesondere auch insofern, als hier die Erfahrungen aus allen großen deutschen Chemiewerken zusammenflossen.

Bezeichnend ist schon die Wahl der Rohstoffbasis. Ursprünglich, in den zwanziger Jahren, war man, wie es heute wieder als grundsätzlich richtig erkannt ist, von Kohlenwasserstoffen ausgegangen und hatte Cyclohexan aus dem reichlich verfügbaren Benzol hergestellt und zu Butadien gespalten; aber das Benzol mußte später für die Rüstung als Treibstoff reserviert bleiben. Der dann eingeschlagene Weg vom Acetylen über Acetaldehyd, der schon in Zusammenhang mit der Essigsäurechemie weitgehend vorbereitet war (Farbwerke Hoechst, Knapsack), war energetisch sehr teuer. Daher wurde Ende der dreißiger Jahre, bei dem Reppe-Verfahren über 1,4-Butindiol die Hälfte des Acetylens durch den energetisch billigeren Formaldehyd ersetzt (BASF). Heute greift man auf die in Amerika entwickelte Dehydrierung von Erdölbutan zu Butadien zurück (Chemische Werke Hüls).

Von den vielen beim Kautschuk interessierenden Entwicklungen, die sich von der Acetylenherzeugung bis zur Emulsionspolymerisation erstrecken, ist für die Zukunft der synthetischen Chemie besonders die obengenannte

Vervollkommnung der heterogenen Katalyse von Bedeutung. Wenn bei den fünf katalytischen Stufen des Reppe-Verfahrens eine Ausbeute von durchschnittlich 92% in jeder Stufe erreicht wird, so beträgt die Gesamtausbeute doch nur 66% der Theorie. Welcher Art die Kompromisse waren, die man der Ausbeute wegen bei fast jeder Stufe eingehen mußte, soll hier nur am Beispiel der Butindiolreaktion nach der Gleichung



in den Hauptzügen geschildert werden.

In einem Festbettreaktor von 18 m Höhe und 1,5 m Durchmesser wurde die herabrieselnde Formaldehydlösung im Gleichstrom mit dem Acetylen umgewandelt, das, im Kreislauf geführt, durch Selbstaufheizung und durch Verdampfung von Wasser zugleich zur Abführung der Reaktionswärme diente (Abb. 10).

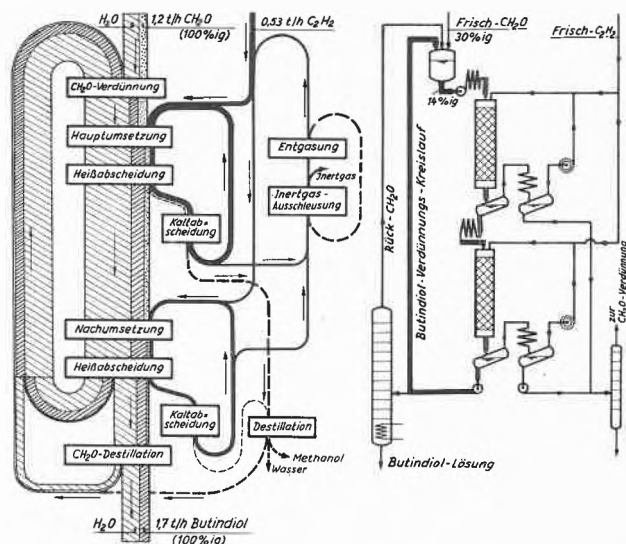
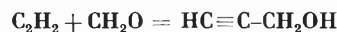


Abb. 10. Materialfluß und Apparateschema der Butindiolsynthese

Abgesehen von der Explosionsempfindlichkeit des Katalysators Kupferacetylid, die durch Aufbringung auf Kieselgel gemildert wurde, sowie dem exothermen Acetylenzerfall, der bei nur 6 atü Betriebsdruck wegen der Explosionsgefährlichkeit eine 100-atü-Apparatur erforderte, lagen wesentliche Schwierigkeiten in der Reaktionskinetik: Um die Reaktionswärme, deren Abführung durch das Kreisgas begrenzt ist, nicht zu sehr ansteigen zu lassen, mußte der Umsatz durch Verdünnen der üblichen 30 prozentigen Formaldehydlösung mit etwa der gleichen Menge rückgeführtem Endprodukt im ersten Ofen auf 60% der Theorie, das ist auf 6% Restformaldehyd, herabgesetzt werden. Die Umsetzung wurde daher in einem zweiten Ofen fortgeführt, aber wiederum nicht restlos, weil stets ein Überschuß von Formaldehyd erforderlich war, um die Bildung von Propargylalkohol nach der Gleichung



zu unterbinden. Der gesamte Formaldehydumsatz in zwei hintereinandergeschalteten Öfen betrug wenig über 80%; der Rest wurde abdestilliert und zurückgeführt (Abb. 10).



Die sichere Beherrschung großer Acetylenmengen unter Druck verdient als eine besondere Leistung hervorgehoben zu werden.

Erstaunlich ist an diesem Rieselfverfahren indessen, daß man eine sehr geringe Raum-Zeit-Ausbeute in Kauf nahm, die mit rund 0,05 kg/l,h nur etwa  $\frac{1}{20}$  der bei der Ammoniak- und Methanolsynthese gewohnten betrug. Beim Butindiol sprach für das Rieselfverfahren wohl sehr stark die Explosionsgefährlichkeit des Kupferacetylids, bei der nachfolgenden Hydrierung zu Butandiol (bei 100°C und 300 atü) dagegen mehr der Umstand, daß die ganze Apparatur aus genormten Teilen in einfacher Weise zusammengestellt werden konnte.

Grundsätzlich und im Vergleich zu anderen Ausführungsmöglichkeiten betrachtet, liegt der Vorteil des Rieselfverfahrens erstens in der leichten Abführung der Reaktionswärme durch den Gaskreislauf (bei der die Begrenzung durch den Strömungswiderstand des hohen Katalysatorbettes meist noch tragbar ist), zweitens in dem sauberen Abfließen der Lösung vom Katalysator und drittens in der hohen Kontaktkonzentration. Diese wäre, zumal bei der langen Lebensdauer des Katalysators, schon vom Prinzip her für einen schnellen Umsatz außerordentlich günstig. Daß letzterer trotzdem nicht vollständig wird, liegt, ebenfalls vom Prinzip her, daran, daß die Verweilzeit der einzelnen Anteile der herabrieselnden Flüssigkeit außerordentlich unterschiedlich ist, weil der trotz aller Vorsichtsmaßnahmen in Bächen

vorausseilende Anteil des Durchsatzes zu groß ist bzw. zu kurz verweilt, als daß er bis zu einem im Gesamtdurchsatz nicht mehr störenden Grad umgesetzt werden könnte.

Dieses Problem des Umsatzes bei kontinuierlichen Verfahren ist von genereller Bedeutung, besonders wenn das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial nicht vom Produkt abgetrennt und rückgeführt werden kann, wie z. B. bei der Hydrierung der Glucose zu Sorbit. In Abb. 11 ist dieses Problem mittels der sogenannten Zuordnungsmethode der Reaktorberechnung dargestellt.

Der durch die entsprechende Verweilzeitkurve angegebene Prozentanteil des Durchsatzes (oberes Diagramm, unterer Teil, ausgezogene Kurve), der nicht länger verweilt als die Zeit  $t$  (Abszisse), wird dem Umsetzungsgrad zugeordnet, der seinerseits in diskontinuierlichen Versuchen bestimmt wird (oberes Diagramm, oberer Teil, ausgezogene Kurve); die graphische Integration beider Werte (unteres Diagramm) ergibt den im Reaktor erreichten Umsetzungsgrad als Fläche über der Zuordnungskurve (obere Kurve) zu 84% der Theorie. Ein vollständiger Umsatz, nämlich 95% der Theorie, ist (wie in Abb. 11 durch die entsprechend gestrichelten Kurven dargestellt) durch eine gleichmäßigere Verweilzeit zu erreichen, indem man die Flüssigkeit von unten her durch die Kontaktschicht aufströmen und von dem Reaktionsgas durchperlen läßt. Wenn aber dabei die Auflösungsgeschwindigkeit des Gases zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor und dadurch der Umsatz zu stark vermindert wird, bleibt als Ausweg nur, mit suspendiertem Kontakt in einer Apparatur vom Prinzip der Rührkesselkaskade zu arbeiten (Abb. 11, oberes Diagramm, punktierte Linie), in der sowohl das Vorausschleichen der Flüssigkeit genügend hintangehalten als auch das Reaktionsgas durch mechanische Dispergierung schnell genug aufgelöst wird. Die Kontaktabscheidung durch Magnetabscheider oder Hydrozyklon hat letzteres Verfahren so erleichtert, daß man es in geeigneten Fällen vorgezogen hat. Wo aber die zentralen Hilfseinrichtungen, wie Umlaufpumpen, elektrische Spitzenvorheizer zur Kontaktreduktion usw., für das Rieselfverfahren bereits installiert waren und weitere Aggregate leicht angebaut werden konnten, hat man dies getan.

Ihre höchste Vervollkommnung hat die selektive Katalyse in der bekannten Reppe-Chemie gefunden. Die oben geschilderte Butindiolsynthese wird, nachdem die Bunafabrikation auf diesem Wege eingestellt ist, zur Herstellung anderer Produkte, wie Hexamethyldiamin für Nylon 66, benutzt. Auch die aufsehenerregende Synthese des Cyclooctatetraens, die Umsetzung der Olefine mit Kohlenoxyd und Wasser zu Alkoholen, wie Butanol, oder Carbonsäuren, wie Propionsäure, Acrylsäure und andere mehr, wurden in analoger Weise durchgeführt, das Schwergewicht lag hierbei in der Auffindung der spezifischen Katalysatoren, wie z. B. des Triphenylphosphin-Nickelcarbonyls. Mit dieser Art von Reaktionen ist abermals ein grundsätzlich neues und aussichtsreiches Gebiet erschlossen worden.

Es ist im Rahmen dieser Arbeit unmöglich, alle die grundlegenden Erfahrungen in der Herstellung von Katalysatoren zu behandeln mit ihren vielfältigen Einzelproblemen der Aktivatoren und Inhibitoren, der Träger-substanzen und der Entwicklung zu hoher Dauerleistung.

Schluß folgt

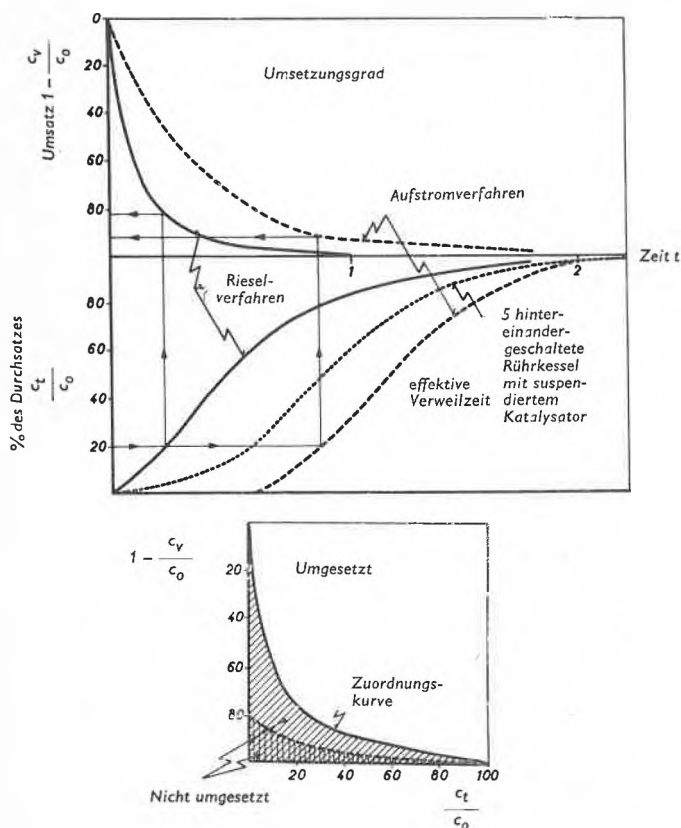


Abb. 11. Der verschiedene Umsetzungsgrad in typischen Gemischtphasereaktoren