

NEUE METHODE ZUR VERARBEITUNG VON MINERALÖL UND KOHLE.

(Vortrag gehalten bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Stuttgart in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie am 21. Mai 1921.)

von DR. FRIEDRICH BERGIUS.

Ich möchte heute Gelegenheit nehmen, Ihnen über Ergebnisse von wissenschaftlichen und technischen Arbeiten zu berichten die im Laufe der letzten 10 Jahre im Kreise meiner Mitarbeiter durchgeführt worden sind. Wir haben in dieser Zeit die chemischen, physikalischen und technischen Grundlagen für die praktische Durchführung neuer Verarbeitungs- und Herstellungsmethoden von flüssigen Kohlenwasserstoffen geschaffen, die unter dem Namen „Bergin-Verfahren“ zusammengefaßt worden sind. Das Ziel unserer Arbeiten und die Aufgabe der Bergin-Verfahren ist die Lösung des Problems, einen großtechnischen gangbaren Weg zu finden, um Erdöle und Kohle durch eine geeignete chemische Methode und mit praktisch brauchbaren technischen Hilfsmitteln willkürlich in die Form umzuwandeln, in der sie für den Bedarf der Technik am geeignetsten sind.

Bisher ist die Erdöl-Industrie im allgemeinen darauf angewiesen, ihre Rohstoffe durch fraktionierte Destillation aufzuteilen und die entstehenden Produkte in der Menge dem Markte zuzuführen, in der sie zufällig im Rohstoff vorhanden sind. Während so die Quantitäten der verschiedenen Teilprodukte des Rohöls abhängig sind von der wechselnden Zusammensetzung der immer neu erbohrten Quellen, stellt sich die Nachfrage nach den einzelnen Teilprodukten der Öle ein nach den Anforderungen der ölverbrauchenden Technik, d. h. sie richtet sich im wesentlichen nach dem Stande der technischen Entwicklung der Energieerzeugung.

An deutlichsten traten die durch diese Sachlage bedingten Schwierigkeiten im Laufe der letzten Jahrzehnte bei den Produkten Leuchtöl und Benzin hervor. Benzin war fast wertlos, und die Zeit liegt noch nicht lange zurück, als die Schiffssekapitäne nur mit allergrößter Schwierigkeit zu bewegen waren ein Benzinschiff über den Ozean zu führen. Die Verarbeitung des Rohöls bezeichnete damals hauptsächlich die Herstellung von Leucht-petroleum. Da setzte die Entwicklung der Vergasungsmotoren, insbesondere der ungeahnte Aufschwung des Automobilwesens ein, und nach einer kurzen Spanne von Jahren war das Benzin nicht nur im Konsum untergebracht, sondern es wurde knapp. Dabei stellte sich heraus, daß die Quellen der neuen Erdölgebiete relativ arm an leichten Bestandteilen waren, ganz anders als die alten Vorkommen in Pennsylvania und Holländisch-Indien. Der Bedarf an Leuchtöl ging im Gegensatz dazu in den europäischen Ländern stark zurück.

Die neuen Ölländer boten nette Probleme, an der Spitze Mexiko mit seinen ganz ungewöhnlich asphaltreichen Ölen, die in ungeheuren Mengen vorhanden sind. Die volle Ausnutzung durch die übliche Destillationsmethode würde so große Mengen fester Asphalte liefern, daß seine Beseitigung schon sehr schwierig sein würde, eine ökonomische Verwendung solcher Asphaltmassen kommt gar nicht in Frage. Eine deraffige Aufarbeitung der schweren Öle würde natürlich auch eine äußerst unerwünschte Vergeudung wertvoller Naturprodukte sein, denn eine große Menge flüssiger Kohlenwasserstoffe würde nicht in hochwertiger Form nutzbar gemacht werden können in einer

Zeit, wo die Technik immer mehr lernt, aus flüssigen Kohlenwasserstoffen viel rationeller Energie zu erzeugen als aus festen, insbesondere dort, wo Raumökonomie nötig ist wie beim Schiffsbetrieb. Jede Aufarbeitung der natürlichen Rohöle mit einer Arbeitsmethode, bei der ein wesentlicher Prozentsatz der Öle als Asphalt, Koks oder Gas, also als nichtflüssige Substanz entsteht, bedeutet eine Vergeudung von Bodenschätzen.

Die restlose Aufarbeitung von schweren Rohölen oder Rohölrückständen in leichtere, die für Verbrennungs- oder Explosionsmotorenbetrieb brauchbar sind und die Möglichkeit, die flüssigen Öle nach Wunsch leichter oder schwerer herstellen zu können, ist also das wichtigste Problem der Ölindustrie. Hieran reiht sich das noch größere Problem, zu dem die Fortsetzung dieser Überlegungen automatisch führt, nämlich die Umwandlung der festen Kohle selbst in die flüssige, rationeller verwertbare Form, die eigentliche Verflüssigung der Kohle, im Gegensatz zur Kohlendestillation, die nur einen kleinen Anteil der Kohlensubstanz in Öle umformt.

Die Unsicherheit, die, wie ich vorhin ausführte durch die verschiedenartige Beschaffenheit der Quellen einerseits und durch die plötzlichen Wandlungen des Konsums andererseits für die Unternehmungen entstand, die sich mit der Produktion und dem Handel von Erdölen befassen, scheint mir ein wichtiger Grund gewesen zu sein, für die ungewöhnliche industrielle und kapitalistische Konzentration auf diesem Wirtschaftsgebiet. Die großen Ölkonzerne, die mit ihren Produktionsanlagen, Vertriebsorganisationen und Tankflotten den Weltkreis umspannen, sind in der Lage, die Unsicherheit der Marktlage viel besser und gefahrloser überwinden zu können, wie ein Unternehmen, das in Produktion und Absatz auf ein enges Wirtschaftsgebiet beschränkt ist. Immer weiter sehen wir den Konzentrationsprozeß der ölproduzierenden Unternehmungen fortschreiten und keine Gesetzgebung ist in der Lage, diesen Kräftezusammenschluß zu unterbinden.

Die Ölversorgung ist heute nicht mehr wie früher nur eine privatwirtschaftliche Angelegenheit des Konsuments, sondern ein wichtiger Lebensfaktor für die großen Staaten. Sie ist in ganz hervorragendem Maße eine Angelegenheit der Weltpolitik geworden.

Während die weitblickenden Führer der Ölkonzerne durch die Kunst der geschäftlichen Konstruktion die Schwankungen der Weltölbilanz durch internationale Ausgleich bestmöglichst zu beherrschen suchten, bemühten sich die Techniker, auf chemischem Wege die natürlichen Ölprodukte den Anforderungen des Marktes anzupassen. Drei Aufgaben haben sie hauptsächlich zu lösen:

1. Die Schaffung von Benzin,
2. Die Verarbeitung schwerer, asphaltreicher Öle.
3. Die Schaffung neuer, großer Ölmengen durch die Umwandlung von Kohle in Öl.

Das erste Problem ist zum Teil gelöst durch die modernen Krackverfahren. Dagegen ist ein rationeller Arbeitsweg für das zweite, die Umwandlung asphalt-

reicher Öle und des Asphalt selbst in mittlere und leichte Öle noch nicht gelungen, und die Ölgewinnung aus Kohle ist beschränkt auf die Kohlendestillation und -Vergasung, Verfahren, die geringe Ölausbeuten liefern.

Die Krackverfahren beruhen auf einer chemischen Reaktion, nach welcher die Kohlenwasserstoffe freiwillig und bei Temperaturen um 500° C. ziemlich schnell sich umwandeln und zum Teil kleinere, zum Teil größere Kohlenwasserstoffmoleküle liefern.

1855 beobachtete Sillimann, daß bei Erhitzung von Oldämpfen über ihre Destillationstemperatur hinaus eine Aufspaltung stattfand, welche die Ausbeute an Leuchtpetroleum aus dem Rohöl steigert. Später fand man, daß die Spaltung auch in flüssiger Phase stattfand. Young¹⁾ erhöhte die Leuchtölausbeute durch Destillation schottischer Schieferöle bei 1½ atm Überdruck. 1886 fand H. Krey²⁾, daß man Mineralöle verschiedener Art durch Destillation unter einem Druck von 2—4 atm weitgehend in ein Leuchtöl von spez. Gewicht 0,820 umwandeln konnte. Zu gleicher Zeit arbeitete Benton³⁾ unter einem Druck von etwa 20 atm zu ähnlichem Zweck. Später lockte die Spaltreaktion der Kohlenwasserstoffe, angewandt zur Herstellung von Benzin, Chemiker, Techniker und Erfinder in ungewöhnlichem Maße an, und im Laufe der Jahre wurden Tausende von Patenten angemeldet, die auf mehr oder weniger geeignetem Wege diese Reaktion der Technik nutzbar zu machen suchten. Man arbeitete in flüssiger und in Dampfphase, bei hohem und niederem Druck, mit oder ohne Anwendung von Katalysatoren. Besonders erwähnenswert sind die Versuche, die Spaltung der Öle durch Zusatz von Aluminiumchlorid zu beschleunigen, das Verfahren von Graefe und Walther, das die Ölspaltung bei ziemlich hohen Drucken durchführte und schließlich die modernen amerikanischen Prozesse, insbesondere das Burtonverfahren. Die Bedeutung der letzteren liegt nicht darin, daß irgend eine chemisch neue oder eigenartige Beobachtung benutzt wird, sondern in der praktischen Durchbildung der großtechnischen Arbeitsmethoden.

In Amerika werden heute in umfangreichen Anlagen beträchtliche Mengen Motorbetriebsstoffe durch Spaltung hergestellt. Das Produkt ist etwas anderes als das natürliche Benzin, es hat ziemlich stark ungesättigten Charakter. Als Rohstoff werden mittelschwere, asphaltarme Rohöle oder Gasoldestillate angewandt.

Wissenschaftliche Grundlagen für die Krackreaktion wurden geschaffen durch die bekannten Arbeiten von Engler und von Haber und neuerdings durch ausführliche amerikanische Untersuchungen von Brooks, Bacon, Padgett und Humphrey⁴⁾. Aus den technischen und wissenschaftlichen Untersuchungen kann man sich heute ein ziemlich klares Bild über die Anwendungsmöglichkeit der Krackprozesse bilden. Die Spaltung der Kohlenwasserstoffe verläuft so, daß neben den erwünschten leichten benzinarigen Stoffen stets unerwünschte Produkte, nämlich unkondensierbare Gase und asphaltartige oder feste Rückstände gebildet werden. In der Gasphase geht Wasserstoff als solcher und in Form von leichten, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffen verloren. Dadurch verarmen die flüssigen Produkte, insbesondere die Rückstände an Wasserstoff. Die gebildeten benzinarigen Stoffe sind ungesättigt und die Rückstände neigen zur Polymerisation

und gehen schließlich in eine feste koksartige Masse über, die sich an den Kesselwänden ansetzt und nach kurzer Arbeitsperiode eine Betriebsunterbrechung notwendig macht, um die Kesselwand zu reinigen, deren Wärmedurchlässigkeit durch den Kokansatz natürlich sehr ungünstig beeinflußt worden ist. Durch Erhöhung des Arbeitsdruckes kann die Wasserstoffabspaltung und damit die Koksbildung etwas zurückgedrängt, aber nicht ausgeschaltet werden. Mit fortschreitender Spaltung nimmt der Wasserstoffverlust und demnach die Koksbildung zu. Man kann deshalb nur einen Teil des Öles in Benzin umwandeln, weil sonst die allzustarke Koksbildung den Betrieb unmöglich machen würde. Aus derselben Erscheinung ergibt sich, daß ein Öl sich um so weniger zum Kracken eignet, je wasserstoffärmer es ist. Aus diesem Grunde können schwere asphaltreiche Öle nicht gekrakkt werden.

Man hat auf Grund dieser Erkenntnisse vielfach versucht, den Verlust an Wasserstoff bei der Spaltung durch Anlagerung von elementarem oder naszierendem Wasserstoff auszugleichen. Eine Reihe von Patenten suchen diesen Effekt dadurch zu erreichen, daß sie die Krackung in Gegenwart von Eisen und Wasserdampf oder von Wasserdampf allein vornehmen. In der Annahme, daß der aus Wasserdampf und Eisen oder Wasserdampf und Kohlenstoff entstehende Wasserstoff sich an das Öl anlagern würde. Sabatier und Mailhe⁵⁾ addieren Wasserstoff, indem sie nach ihrer bekannten Methode Nickel als Katalysator zusetzen. Aber diese Methoden haben sich in der Technik nicht eingeführt. Die Wasserstoffbildungstemperaturen sind bei der Eisen-Wasserdampfmethode zu hoch für die eigentliche Spaltung und die Sabatiersche Methode leidet verständlicherweise daran, daß ein Ausgangsmaterial wie Rohpetroleum die Katalysatoren schnell verunreinigt. Wie empfindlich die Nickelkatalysatoren z. B. gegen Schwefel sind, ist aus der Technik der Fetthärtungsverfahren bekannt. Eine ausreichende Vorreinigung des Rohöls würde sehr kostspielig sein.

Im Jahre 1912 habe ich mit meinen Mitarbeitern auf Anregung von Herrn Dr. Landsberg in meinem Laboratorium in Hannover meine Untersuchungen über die Ölverarbeitung begonnen. Wir gingen von dem Gesichtspunkte aus, daß sowohl das Problem der Benzingewinnung, wie ganz allgemein das Problem der Aufspaltung schwerer und asphaltreicher Öle nur gelöst werden kann, wenn man dafür sorgt, daß bei der Spaltung ein Verlust von Wasserstoff nicht eintritt. Wenn das gelänge, müßte es möglich sein, die Öle ohne Koksabscheidung und vollständig in leichtere Produkte umzuwandeln. Es war klar, daß die Einführung von Wasserstoff mit Hilfe von Katalysatoren nicht in Frage kommen konnte. Wir beschlossen zu versuchen, ob man durch Einwirkung von Wasserstoff unter sehr hohem Druck bei Spalttemperatur den gewünschten Effekt erreichen könnte. Die Anwendung von Wasserstoff hohen Druckes konnte einmal der Gleichgewichtslage entsprechend günstig wirken, andererseits aber konnte die erhöhte Wasserstoffkonzentration eine Reaktionsbeschleunigung auch ohne Katalysatoren herbeiführen. Diese Vermutungen haben sich im Jahre 1913 als richtig erwiesen. Es gelang damals

1. die Anlagerung von Wasserstoff ohne Katalysator durchzuführen,
2. eine praktisch vollständige Aufspaltung schwerer Öle in Benzine zu erreichen und

¹⁾ Brit. Pat., 3345/1865.
²⁾ DRP. 37728, 1886.
³⁾ USP. 342564, 1886.
⁴⁾ Journ. Ind. Chem. Eng. 7, 180, 1915.

3. wesentlich gesättigtere Benzine zu erreichen, wie sie beim Kracken entstehen.

Unsere ersten Versuche wurden in der Weise angestellt, daß Gasöl bei Temperaturen in der Nähe von 400° C mit Wasserstoff von etwa 100 atm Druck behandelt wurde. Die Versuche zeigten, daß bei richtiger Beherrschung der Temperatur eine weitgehende Spaltung in leichtere und mittlere Öle eintrat. Koksbildung konnte vollständig vermieden werden, und auch die Bildung permanenter Gase war wesentlich geringer wie beim Kracken. Es konnte eingewandt werden, daß die Eisenwand der Druckgefäße katalysierend auf den Prozeß wirkte. Es gelang aber nachzuweisen, daß die Reaktion genau so gut im Glasgefäß durchgeführt werden konnte, die unter Druckausgleich in den Eisenapparaten untergebracht wurden. Vom Gasöl gingen wir dann auf das Studium schwerer Öle über, z. B. untersuchten wir Wietzer Rohöl, Goudron und ähnliche Stoffe und fanden jedesmal denselben Effekt, nämlich den Eintritt des Wasserstoffs in die sich spaltenden Kohlenwasserstoffe, die starke Aufleichterung der Öle und die absolute Vermeidung der Koksbildung. Es zeigte sich fernerhin, daß man die schweren Anteile der einmal hydrierten Öle noch ein zweites und drittes Mal dem Krackprozeß unterwerfen konnte, ohne daß schädliche Koksbildung eintrat, wodurch nachgewiesen war, daß man das schwere Öl praktisch in seiner Gesamtheit in leichtes umwandeln kann, wobei die Verluste an permanenten Gasen nur wenige Prozente ausmachen. Die Arbeitstemperatur ist für die verschiedenen Rohstoffe etwas verschieden. Sie schwankt zwischen 400 und 450°. Hydrierungs- und Krackreaktion haben scheinbar verschiedene Geschwindigkeiten, und es muß die Temperatur ausgesucht werden, bei der die Geschwindigkeit der Hydrierungsreaktion noch ausreicht, um zu verhindern, daß die Krackreaktion für sich abläuft und Koksbildung bewirkt.

Ich werde Ihnen an einigen Tabellen und Schaubildern die Ergebnisse solcher Versuche vorführen. Voranschicken möchte ich aber einige Worte über die für solche Untersuchungen benutzten Apparaturen.

Die ersten Untersuchungen wurden in feststehenden Apparaten mit einer Hochdruckmethode durchgeführt, die in meinem Laboratorium in Hannover durchgearbeitet worden war und die ich schon im Jahre 1913 beschrieben habe⁶⁾. Wir gingen dann von den feststehenden Apparaten zu beweglichen über, um die Durchmischung von Wasserstoff und Öl zu verbessern und bauten als einfache Laboratorumsapparate solche, bei denen die Durchmischung nicht durch einen Rührer, sondern durch Drehung der Hochdruckbombe selbst bewirkt wird. Der für diesen Zweck von uns konstruierte Apparat ist von K. H. Meyer im neuen Handbuch von Weyl beschrieben worden. Wir benutzten Mammesmannrohre von etwa 50 mm l. W. und etwa 40 cm Länge, die beiderseitig mit Konussen verschlossen wurden. An den Verlängerungen der Konusstücke nach außen hin wurden Lagerflächen angedreht und der ganze Apparat auf Lagerböcke gelegt und gedreht. Die Beheizung erfolgte in einem feststehenden elektrischen Ofen.

Der heute in unseren Laboratorien für Massenuntersuchungen benützte Apparat ist größer. Er hat einen Inhalt von etwa 5 l, ist aber trotzdem relativ bequem zu handhaben. Aus Figur 1 ist seine Anordnung ohne weiteres verständlich. Die Beheizung erfolgt mit Gas.

⁶⁾ Bergius, Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. (Monographie bei Knopp, Halle a. S. 1913.)

die Temperaturmessung mit Thermoelement, das in das blinde zentrale Rohr eingebracht wird.

Bei allen Hochdruckversuchen haben wir das Prinzip durchgeführt, daß die Bedienung und Kontrolle der beheizten und unter Druck stehenden Apparatur stets in einem Raum erfolgt, der geschützt war gegen etwaige Undichtigkeiten oder Platzen der Apparatur. Dieses Prinzip haben wir auch bei der großtechnischen Durchbildung unserer Verfahren angewandt, und wir können es als Erfolg buchen, daß in zehn Arbeitsjahren keinerlei Unfälle, weder im Laboratorium noch in der Technik mit den Hochdruckapparaturen vorgekommen sind.

Trotzdem die gewöhnlichen Laboratoriumsapparate, wie Sie sehen, recht einfach sind, beanspruchen diese Versuche ein beträchtliches Hilfspersonal und eine umfangreiche Laboratoriums- und Werkstattorganisation. Es scheint mir fast unmöglich zu sein, derartige Versuchsarbeiten ohne Mitwirkung sachkundiger und eigens für den Zweck eingeschulter Ingenieure durchzuführen.

Die Versuche in der sog. Fünffilterbombe (Fig. 1) werden in der Weise vorgenommen, daß das Gefäß in einen Schraubstock eingespannt und mit der abgewogenen Menge Rohmaterial beschickt wird. Dann wird der Ver-

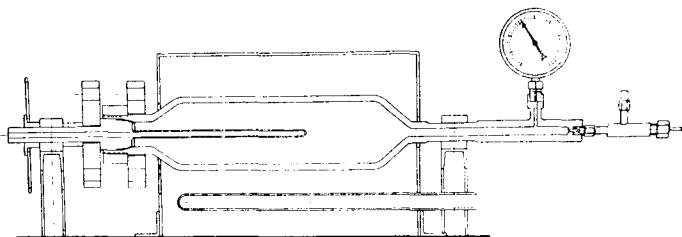


Fig. 1.

schluß aufgesetzt und das Gefäß auf den Lagerböcken installiert, mit der Wasserstoffleitung verbunden und mit der gewünschten Wasserstoffmenge beschickt, die an einem Manometer gemessen werden kann. Die Wasserstoffleitung wird nach Verschließen des Ventils abgenommen, ein Thermoelement in dem Innenrohr angebracht und der Apparat in Rotation versetzt. Die Temperatur wird bei uns stets registriert, um die die Apparate bedienenden Laboranten kontrollieren zu können. Die Gasheizung wird von außen beobachtet, ebenso der Druckanstieg am Manometer. Die Flamme wird nach gegebener Zeit gelöscht, man läßt die Apparatur abkühlen und bringt die Bombe wiederum in den Schraubstock und läßt den Gasdruck ab. Die Gase werden im Gasometer gesammelt und auf ihren Gehalt an kondensierbaren und nichtkondensierbaren Kohlenwasserstoffen untersucht. Dann wird der Verschluß geöffnet und der Inhalt aus der Bombe ausgegossen und weiter verarbeitet. Aus Erfahrungszahlen kann man die sog. Ausgußverluste schätzen. Ein Teil der Verluste beruht darauf, daß gewisse Substanzmengen an der Bombenwand hängen bleiben; ein anderer Teil besteht aus kondensierbaren Gasen, die in den relativ großen Mengen nicht verbrauchten Wasserstoffs enthalten sind. Durch Kühlung oder durch Auswaschung können diese Verluste bestimmt werden.

Die hier beschriebene diskontinuierliche Arbeitsweise diente uns und dient uns noch heute zum technischen Studium des Hydrierungsprozesses bei verschiedenen Rohmaterialien. Es ist einleuchtend, daß sie für großtechnische Zwecke nicht in Frage kommt, sondern daß hierfür ein kontinuierliches Arbeitsverfahren gewählt werden mußte. Wir haben schon im Jahre 1914 in Hannover eine kontinuierliche Apparatur im Betrieb gehabt.

die später weiter durchgebildet worden ist. Die jetzt benutzte Anordnung erkennen Sie aus Fig. 2. Der Wasserstoff zirkuliert, durch eine Pumpe bewegt, durch die Hochdruckapparatur, er dient einmal als Reaktionsgas, andererseits als Transportmittel für die gebildeten Produkte. Der Wasserstoff sowohl wie der durch eine Preßpumpe in die Apparatur beförderte Rohstoff wird in besonderer Heizvorrichtung auf die Arbeitstemperatur gebracht, um den eigentlichen Reaktionsraum gut auszunutzen. Der Reaktionsraum selbst ist ein zylindrisches Stahlgefäß von etwa 40 l Inhalt, in dem eine Röhreinrichtung angebracht ist. Auf der einen Seite der Apparatur ist der Eintritt für Rohstoff und Wasserstoff, auf der anderen Seite der Austritt für den mit Oldampf beladenen Wasserstoff. In einem aufgesetzten Rückflußkühler fließen die mitgerissenen schweren Produkte in die Apparatur zurück, während die leichteren in einer Kondensationseinrichtung niedergeschlagen und in einem Druckgefäß gesammelt und vom Wasserstoff getrennt werden. Der gekühlte Wasserstoff fließt der Zirkulationspumpe zu und wird wiederum durch

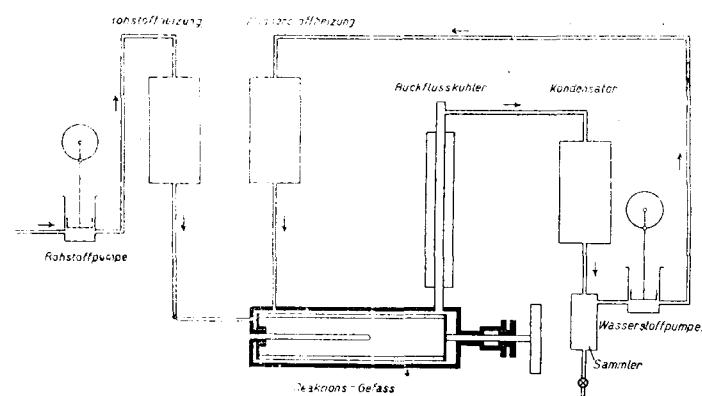


Fig. 2.

die Heizung in die Apparatur geschafft. Die Produkte werden dann aus dem Sammler, wo sie noch unter dem Arbeitsdruck stehen, abgelassen und von den darin gelösten, bei der Expansion freiwerdenden Gasen getrennt. Die Beheizung oder Wärmehaltung des Apparates geschieht durch ein Bleibad.

In den Kurven und Schaubildern sind eine Reihe von Versuchsergebnissen von hydrierten Rohmaterialien zusammengestellt, z. B. rumänische und amerikanische Gasöle, mexikanische Rohöle, Hartasphalt aus mexikanischem Rohöl, Braunkohlenteer und Steinkohle. An der Fig. 5 links unten sehen Sie den Einfluß der Zeit auf die Spaltung von Gasöl. Das Ausgangsmaterial beginnt bei 210° zu sieden, 65% gehen bis 300° über. Die drei darüberliegenden Kurven zeigen Ihnen die Zusammensetzung der hydrierten Öle (Berginöle) nach 3, 6 und 9 Stunden. Der Gehalt an leichten nimmt, wie Sie sehen, immer mehr zu, nach 9 Stunden sind 76% bis 210° siedende Produkte vorhanden. Der Rückstand über 300° nimmt von 35 auf 6% herunter. An derselben Figur sehen Sie den Einfluß der Berginisierung auf die spezifischen Gewichte der Destillate bis 300° und auf die spezifischen Gewichte des Rückstandes. In dem linken Teil erkennen Sie den Einfluß der Zeit auf das spezifische Gewicht der Berginöle; rechts die Einwirkung der Berginisierung auf die Bromzahl der Destillate des Berginöls. Man sieht, wie bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs die Sättigung fortgeschreitet. Tafel 3 zeigt Ihnen die sog. vollständige Aufarbeitung rumänischen Gasöls nach der kontinuierlichen Arbeitsmethode, unter Weiterverarbeitung des Rückstandes

nach der ersten Berginisierung durch einen zweiten Prozeß. In dem Schaubild 6 sehen Sie das Resultat dieses Versuchs bildmäßig zusammengestellt. Das rumänische Gasöl, das 42% bis 300° siedende Produkte enthält, wurde nach Berginisieren aufgeteilt in 90% eines Berginöls von der Dichte 0,814, 2% Verluste und 8% Ablauf von großer

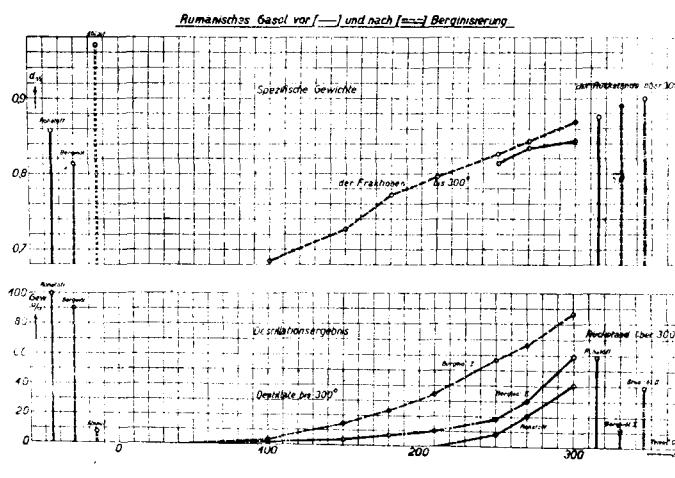


Fig. 3.

Dichte. Der sog. Ablauf, der zwar weiter gespalten werden kann, aber relativ längere Arbeitszeit erfordert, wird durch Destillation in Spindelöl und Maschinenöl

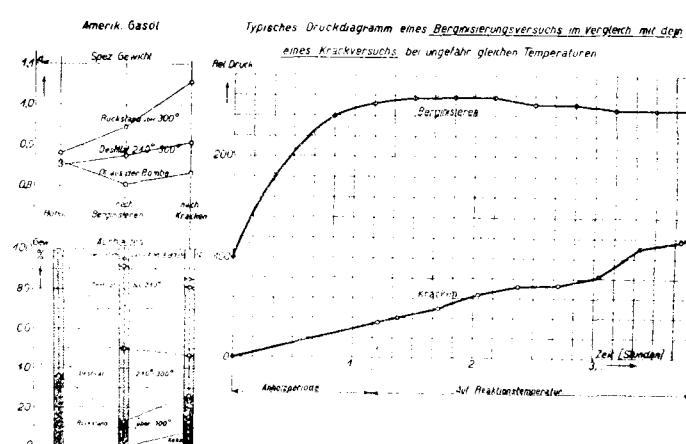


Fig. 4.

aufgeteilt. Das primäre Berginöl ergibt bei der Destillation 30% bis 210°, 47% bis 300°, 13% über 300° siedende Produkte. Nach nochmaliger Aufspaltung dieser 13% und Zusammenfassung der Gesamtresultate ergibt sich das Resultat der vierten Kolonne. Wünscht man nur Benzin zu machen, so kann natürlich das zwischen 210 und 300° siedende Material weiter aufgespalten werden. Ob zu diesem Zwecke eine Operation oder mehrere Operationen durchgeführt werden, hängt von der Kühlwirkung des vorhin beschriebenen Rückflußkühlers ab, dessen Einrichtung dem Zweck der Fabrikation angemessen werden muß. Man kann die Kühlung so einrichten, daß nur Benzin den Apparat verläßt, und die schweren Produkte zurückgehalten werden.

Einen Vergleich zwischen der Krackung und der Berginisierung gibt die Tabelle 4. Der Druckverlauf eines gewöhnlichen Krackversuches und eines Hydrierungsversuches unter gleichen Arbeitsbedingungen wird hier zusammengestellt. Einmal wurde die Fünffilter-

bombe mit amerikanischem Gasöl beschickt, verschlossen und auf Spalttemperatur erhitzt. Der Druck stieg während des Versuches kontinuierlich an. Der Vergleichsversuch wurde bei derselben Temperatur und mit demselben Öl unter Vorpressung von 100 atm Wasserstoff gemacht. Der Druck steigt zuerst während der An-

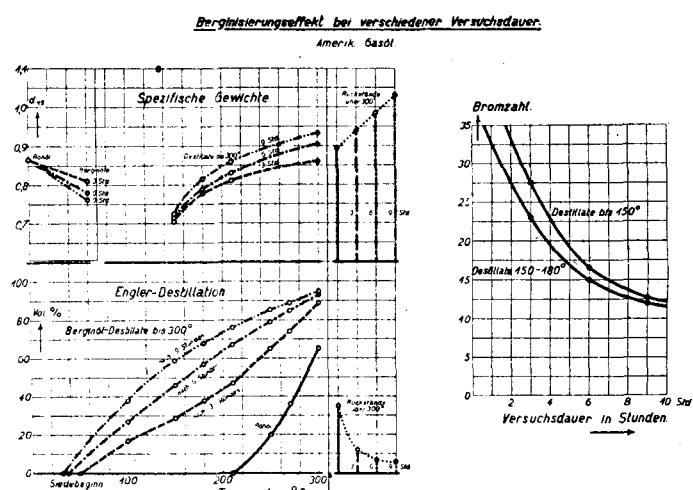


Fig. 5.

heizperiode stark an. Nachdem die Temperatur konstant geworden ist, bleibt der Druck eine kurze Strecke auch ebenfalls konstant und fällt dann kontinuierlich ab, um

Mengenverhältnisse sehen Sie aus dem unteren Teil der Tafel. Das Rohöl ergab bei der Destillation zwischen 210 und 300° 63% und über 300° 37%. Nach der Berginierung ging der Rückstand über 300° auf 13% zurück und es entstanden 9% Gasverluste, die erfahrungsgemäß korrigiert einem Verlust an unkondensierbaren Gasen von 3—4% entsprechen, und kein Koks. Beim Kracken entstand 8% Koks und 19% Gas, korrigiert 14%, während die Menge bis 210° siedender Produkte beim Kracken und Berginieren sehr ähnlich sind. Man sieht aus dieser Darstellung sehr deutlich, wie beim Kracken die extremen Produkte Gas und Koks in großen Mengen entstehen, während die Einwirkung des Wasserstoffs die Erhaltung der mittleren Produkte ermöglicht, die Entstehung von unkondensierbaren Gasen stark herabdrückt und die Entstehung von Koks vollkommen verhindert. Diese Versuche, die im wesentlichen der chemischen Klärung des Vorganges dienen, ergeben also als hauptsächliches Resultat, daß je nach Einwirkung von Wasserstoff mit einem Partialdruck von etwa 100 atm und bei Temperaturen in der Gegend von 400 und 450°

1. die sich spaltenden Öle Wasserstoff verbrauchen,
2. eine Bildung von festen Koksmassen vollkommen ausgeschlossen wird,
3. die Bildung von unkondensierbaren Gasen gegenüber dem Krackprozeß stark zurückgedrängt wird,
4. daß je nach der Zeit der Einwirkung die Bromzahl der Benzine abnimmt, d. h. daß gesättigte Produkte entstehen,
5. daß das Gasöl praktisch vollständig in leichte Öle umgewandelt werden kann,
6. daß der Wasserstoff an die schweren Öle sich anlagert, was deutlich aus Fig. 4, links oben, hervorgeht, wenn man das spezifische Gewicht des Rückstandes über 300° beim berginisierten und beim gekrackten Öl vergleicht. Der letztere hat $d_{15} = 1.06$.

Die Reaktion scheint also so zu verlaufen, daß der Wasserstoff nicht nur eine mit der Einwirkungszeit ansteigende Sättigung der leichten Öle veranlaßt, sondern daß — und das ist das wesentlichste und wichtigste des Vorganges — der Wasserstoff an die durch die Spaltung entstehenden ungesättigten Stellen der schweren Anteile sich anlagert und dadurch verhindert, daß Polymerisation und dadurch Verkokung eintritt. Die Polymerisation der schweren Anteile ist das Vorstadium und der Grund für den Eintritt der gefährlichen Verkokung.

Diese wichtige Erscheinung wird erst recht deutlich bei der Verarbeitung der schweren, asphaltreichen Öle und Rückstände ermöglicht. Diese können mit dem gewöhnlichen Krackverfahren, wie ich früher erwähnte, nicht verarbeitet werden, weil allzu große Koksbildung die Durchführung des technischen Prozesses verhindert. Unter Anwendung der Berginierungsmethode gelingt es dagegen, die asphaltreichen Öle ohne jegliche Koksbildung zu verarbeiten und dabei den Asphalt in Form von flüssigem Öl zu gewinnen. Die hochviskosen mexikanischen Rohöle, $\text{Visc.} = 25^\circ \text{E}$, die bei der Aufarbeitung durch Destillation die im Schaubild 6 veranschaulichten Produktemengen, darunter annähernd 50% Asphalt ergeben, werden durch Behandlung mit Wasserstoff in ein ganz leichtflüssiges Öl von der Viskosität 1.4 bei 20° übergeführt. Während das Rohöl bei der Wasserdampfdestillation 55% Destillat und 45% Asphalt ergab, entsteht bei der Berginierung

81% Berginöl 1.4 E°

16% Ablauf, der als Rückstand aus dem Gefäß bei kontinuierlicher Arbeitsweise abgezogen

3% Gas.

Aus 100 kg Rohstoff werden erhalten:			
<i>Amerikanisches Gasöl (d₁₅ 0.858)</i>			
Gewöhnliche Destillation	240-300°	$d_{15} = 0.875$	
Nach Berginieren	Berginat. 4.0/46	$d_{15} = 1.06$	100%
u. Destillation des Berginats.	45-210°	240-300°	300. 0.890
rocher Berginierter Rückstand	... 300°
<i>Amerikanisches Rohöl (d₁₅ 0.852), Visc. 25° E, Hartstoff 42.3%, Schwefel 15.5%</i>			
Gewöhnliche Destillation	240-300°	$d_{15} = 0.892$	Asphalt (SP 20°)
Wasserdampfdestillation	... 240-300°	$d_{15} = 0.892$	Asphalt (SP 20°)
Nach Berginieren	Berginat. 4.0/46	$d_{15} = 1.047$	Hartstoff
u. gen. Destillation 2. Berginat.	35-210°	240-300°	Viskose Öl
u. Wasserdampfdestillation	... 240-300°	$d_{15} = 0.892$	Hartstoff
<i>Amerikanischer Petrolasphalt (Rückstand von Wasserdampfdestillation SP 60° d₁₅ 1.20)</i>			
Rohasphalt	240-300°	Viskose Öl	Hartstoff
Nach Berginieren, jew. destillat. an und wasserdampfdestillat.	240-300°	Viskose Öl	Hartstoff
<i>Schwefelreiche Destillation</i>			
Nach Berginieren	Berginat. 4.0/46	$d_{15} = 1.042$	
u. gen. Destillation 2. Berginat.	75-210°	240-300°	300. SP 40°, Au. 0.843
<i>Feststoffe</i>			
Nach Berginierter Rückstand und Wasserdampfdestillation	Autoklaven, 140°	Hartstoff	1.20/1.25
Wasserdampfdestillation	Autoklaven, 140°	Hartstoff	1.20/1.25
Aufzersetzungskurve	Autoklaven, 140°	Hartstoff	1.20/1.25

Fig. 6.

wieder konstant zu werden. Der erste Anstieg des Druckes bezeichnet die Anheizperiode und die thermische Ausdehnung des vorgepreßten Wasserstoffs. Bei konstanter Temperatur nimmt der Wasserstoff infolge der Hydrierung ab, tatsächlich noch stärker, als es in der Kurve zum Ausdruck kommt, da die gleichzeitige Bildung leichter Produkte drucksteigernd wirkt. Links sehen Sie wiederum den Vergleich zwischen berginisiertem und gekracktem amerikanischen Gasöl. Im oberen Teil die spezifischen Gewichte, einmal des aus dem Reaktionsgefäß entnommenen Materials, zweitens einer bestimmten Fraktion und drittens des Rückstandes. Das Ausgangsmaterial hatte ein spezifisches Gewicht von 0.860, das berginierte Produkt 0.805, das gekrackte 0.830. Die

Nach Destillation dieses Ablaufs mit Wasserdampf wurden auf Rohöl berechnet insgesamt erhalten:

88% Öl,
3% Gas,
9% Pech.

Man kann sogar den festen Asphaltrückstand der technischen Wasserdampfdestillation von mexikanischem Rohöl aufarbeiten. Ein solcher von uns verarbeiteter Asphalt hatte einen Schmelzpunkt von 69° und ein spez. Gew. von 1.2. Nach dem Berginisieren und der Aufarbeitung gewinnt man nach der Destillation der Produkte etwa:

20%	Destillate bis 210°
20%	" 300°
36%	viskose Öle
19%	Pech.

Die Anwendung der Berginverfahren auf die Verarbeitung asphaltreicher Öle und auf Asphalte selbst ist von besonderer Wichtigkeit. Die Vorkommen dieser asphaltreichen Öle in der Welt sind ungeheuer groß und ihre Verarbeitung, wie erwähnt, mit gewöhnlicher Destillation nicht ohne große Rückstandsmengen möglich. Es handelt sich nicht allein darum, Benzine aus ihnen zu gewinnen, sondern das wesentliche ist, daß man den Asphaltanteil derselben in ein flüssiges Öl überführt, daß man als solches als Treiböl oder Heizöl benutzen kann.

Ganz ähnlich wie die schweren Öle verhalten sich bei der Berginisierung die Tieftemperaturteere. Sie lassen sich ohne Verkokung aufspalten. Die Mengenverhältnisse der aus einem Braunkohlenteer gewonnenen Produkte sind aus dem Schaubild 6 zu erkennen.

Man sieht, wie die Hydrierungsreaktion auf immer kohlenstoffreichere Rohstoffe erfolgreich angewandt werden konnte. Nach der Gasölpaltung sind wir zur Umwandlung der schweren Öle und zur Aufarbeitung des festen Asphaltes gekommen. Es war die Frage, ob auch noch wasserstoffärmere Rohstoffe, die Steinkohle selbst unter unseren Arbeitsbedingungen Wasserstoff aufnimmt und zur Aufspaltung in Öl gebracht werden kann.

Berthelot⁷⁾) hatte Kohle, aber auch Kohlenstoff, mit Iodwasserstoffsäure behandelt und zu 60% in eine Flüssigkeit verwandeln können.

Wir haben im Sommer 1913⁸⁾ festgestellt, daß die Steinkohle, eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und einem gewissen Quantum Sauerstoff, mit Wasserstoff zu reagieren vermag und soviel Wasserstoff aufnimmt, daß sie fast vollständig aufgeschlossen wird und flüssige und lösliche Produkte, Öle, ergibt.

Die Überlegungen, die uns zur Anwendung des Hochdruckhydrierungsprozesses auf die Kohle selbst führten, beruhen auf Anschauungen, die wir uns im Laufe unserer Arbeiten über die Entstehung der Kohle⁹⁾, über den Chemismus der Steinkohle gebildet hatten. Wir hatten damals festgestellt, daß durch Entkohlung von Cellulose bei exakter und beherrschter Temperatur drei Produkte entstehen: Kohlensäure, Wasser und eine schwarze Substanz, deren Kohlenstoffgehalt auch bei lang anhaltender Reaktionsdauer niemals 85% übersteigt. Wir glaubten damals eine ziemlich einheitliche Reaktion vor uns zu haben, die besonders dadurch charakteristisch war, daß die Mengen von Kohlensäure und Wasser, die durch Inkohlung aus Cellulose entstehen, in sehr einfachem stöchiometrischen Verhältnis stehen. $2C_6H_{10}O_6 = 2CO_2 + 5H_2O + C_{10}H_{10}O$. Hypothetische Erwägungen über die Konstitution der auf diese Weise aus Cellulose ent-

standenen festen Stoffe führten uns zu gewissen Annahmen über die Konstitution dieser synthetischen Kohle, die nicht nur aus reiner Cellulose, sondern in ganz ähnlicher Zusammensetzung aus Torf oder Holz gewonnen werden konnte. Die Folgerungen, die wir aus unserer Arbeitshypothese über den Chemismus der Kohle gezogen haben, haben sich praktisch im Experiment bewährt. Aus unserer Hypothese ergab sich, daß bei Temperatur von 400°C die Kohle labilen Wasserstoff enthalten muß. Die Klasse von Körpern, zu denen uns die Kohle zu gehören scheint, hat die Eigenschaft, Wasserstoff anlagern zu können. Es schien uns plausibel, daß eine solche Anlagerung von Wasserstoff zu einer Depolymerisation und weiterhin zu einer Verflüssigung führen könnte. Nachdem wir beobachtet hatten, daß Wasserstoff unter hohem Druck auf Kohlenwasserstoffe einzuwirken vermag, glaubten wir diese Methode auch auf unsere Kohle anwenden zu sollen und stellten zuerst mit synthetischer Cellulosekohle Erhitzungsversuche mit hochkomprimiertem Wasserstoff an und fanden, daß die Kohle zu einem hohen Prozentsatz löslich oder flüssig wurde. Dieselbe Erscheinung konnten wir dann bei natürlicher Kohle wiederholen, und zwar am besten mit Kohlen, deren Kohlegehalt auf trockene und aschefreie Substanz berechnet, 85% nicht überstieg. Daß die kohlenstoffreicheren Kohlen geologisch besondere Bildungsbedingungen gehabt haben und daß ihre Konstitution eine andere sein muß, haben wir früher einmal experimentell gezeigt, und ich habe darüber auf der Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft im Jahre 1913 berichtet.

Diese grundlegenden Versuche über die sogen. Kohleverflüssigung wurden im Sommer 1913 durchgeführt und die ersten auf diesem Gebiete genommenen Patente tragen das Datum 8. September 1913. Später haben Fischer und Keller Untersuchungen über die Destillation von Steinkohle in Gegenwart von komprimiertem Wasserstoff gemacht und dabei eine beträchtliche Steigerung der Teerausbeute beobachtet. Ich bin leider aus verständlichen Gründen nicht in der Lage, Ihnen ausführliche Mitteilungen über den Chemismus der Kohleverflüssigung zu machen und muß mich deshalb mit diesen außerordentlich knappen Andeutungen begnügen. Im Schaubild 6 sehen Sie ange deutet, wie Steinkohle bei richtig geführter Behandlung mit komprimiertem Wasserstoff aufgeschlossen werden kann. Sie finden, daß der allergrößte Teil der Kohle umgewandelt werden kann. Die dabei entstehenden Produkte sind den Erdölprodukten außerordentlich nahestehend. Mit dieser Feststellung ist die Grundlage für einen technischen Boden gegeben, der es ermöglicht, den festen Brennstoff Kohle praktisch vollständig in flüssige Brennstoffe umzuwandeln, ohne die Verwendung anderer Grund- oder Hilfsstoffe wie Kohle und Wasserdampf zur Wasserstofferzeugung.

Die Schaffung einer technischen Apparatur für die Durchführung dieser verschiedenen Hochdruckreaktionen ist natürlich die Aufgabe für diejenigen gewesen, die sich mit der Ausarbeitung der Berginverfahren zu befassen hatten. Die Konstruktionsarbeiten für eine großtechnische Hochdruckanlage begannen 1915. Nach umfangreichen Arbeiten und Versuchen, die durch die Verhältnisse des Krieges noch besonders erschwert waren, wurde allmählich eine großtechnisch brauchbare Apparatur geschaffen und eine Fabrikanlage in Mannheim-Rheinau errichtet, die mehrere Waggons Rohöl am Tage durchsetzen kann. Die Aufgaben, die zu lösen waren, waren ähnlich wie diejenigen, die bei der Ammoniaksynthese aufgetreten sind. In einer Beziehung waren wir günstiger daran, denn die Stahltechnik hatte inzwischen

⁷⁾ Les carbures d'hydrogène III, 1901, 279.

⁸⁾ D.R.P. 301231 vom 9. August 1913.

⁹⁾ Die Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, usw.

gelernt, große Apparate zu bauen, die gegen hohe Drucke widerstandsfähig waren. Eines der wichtigsten Probleme bei der Durchführung dieser Arbeiten war die Schaffung einer Methode zur sicheren Regelung der Temperatur. Zwecks guter Ausnutzung des Hochdruckraumes muß mit höchstmöglicher Temperatur gearbeitet werden, denn auch hier gilt die Regel, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei 10° C Temperaturerhöhung sich verdoppelt. Es wurde eine Heizungsmethode ausgearbeitet, die ohne Gefahr der Überhitzung es gestattet, großtechnisch ein Temperaturintervall von 5° C exakt innezuhalten. Die wichtige Aufgabe der kontinuierlichen Einführung fester Körper in den Hochdruckraum wurde ebenfalls befriedigend gelöst, ebenso wie die vielen schwierigen Fragen der Meßtechnik bei Hochdruckapparaten.

Im allgemeinen ergab sich bei der Durcharbeitung der Berginverfahren im großtechnischen Maßstabe, daß die physikalischen und mechanischen Aufgaben die chemischen sehr in den Hintergrund drängten. Es war die intensivste Zusammenarbeit und ein gutes gegenseitiges Verständnis zwischen Chemikern und Ingenieuren notwendig, um Apparaturen und Betriebseinrichtungen zu schaffen, die bei den ungewöhnlichen physikalischen Bedingungen, mit denen die Berginverfahren arbeiten, betriebssichere und praktische Anordnungen zu schaffen, die einen kontinuierlichen Betrieb und eine einfache Bedienung gewährleisteten.

Die Durchführung unserer Arbeiten wäre nicht möglich gewesen, wenn nicht eine starke industrielle und finanzielle Basis dafür geschaffen worden wäre. Die ersten Arbeiten wurden in meinem Laboratorium in Hannover

gemeinsam mit Herrn Dr. Landsberg und mit der Aktiengesellschaft für Petroleum-Industrie Nürnberg begonnen. Vom Jahre 1914 an wurden sie im Rahmen der Th. Goldschmidt-Akt.-Ges. Essen weitergeführt und fanden durch Herrn Dr. Karl Goldschmidt eine starke Stütze und Förderung. Im Jahre 1918 wurde das Konsortium für Kohlechemie von der Th. Goldschmidt-Akt.-Ges., Herrn Robert Friedländer und der Henkel-Donnersmarkischen Verwaltung zur weiteren Ausgestaltung der Berginverfahren gebildet. Es übertrug die Fortführung der Arbeiten der Erdöl- und Kohleverwertung Akt.-Ges. zu Berlin, deren Tochtergesellschaft, die Deutsche Bergin-Akt.-Ges. für Kohle und Erdöl-Chemie heute Besitzerin der Rheinauer Anlagen und Versuchstellen ist. In den letzten Jahren haben Herr Robert Friedländer, Herr Landrat Gerlach und mein Kollege, Generaldirektor Heinrich Brückmann die geschäftliche Entwicklung mit starkem Unternehmungsgeist gestützt.

An der chemischen Bearbeitung des Problems war in hervorragendem Maße mein langjähriger Mitarbeiter, Herr Direktor Hugo Specht, beteiligt, der noch heute in leitender Stelle des Berginunternehmens tätig ist, und später Herr Paul Kalnin und, insbesondere an dem Kohleproblem, Herr Dipl.-Ing. John Billwiller. Neuerdings hat Herr Dr. Hofsäß am chemischen Fortschritt der Arbeiten einen wesentlichen Anteil genommen. An der späteren technischen Durchbildung der Verfahren wirken in hervorragendem Maße Herr Direktor Richard Tillmann und Herr Oberingenieur Arno Debo mit, während die grundlegenden konstruktiven Arbeiten von Herrn Geh. Rat Riedler und Prof. Löffler geleitet wurden.

