

mehr jeweils nach den örtlichen Gegebenheiten entschieden werden. Diese Studie wird sich daher darauf beschränken, die potentiell interessanten Haupt- und Nebenprodukte aufzuzeigen und die technischen Möglichkeiten für ihre Verwendung zu diskutieren.

6.2 Entstehung, Typen und Mengen von potentiell interessanten Haupt- und Nebenprodukten

Die eingangs erwähnten, durch die chemische Zusammensetzung von Kohle bedingten stickstoff- und schwefelhaltigen, sowie phenolischen Nebenprodukte und Teer treten naturgemäß immer dann auf, wenn Kohle direkt zum Einsatz kommt. Infolgedessen hat man bei der Kohlehydrierung sowohl auf der Stufe der Wasserstoffherstellung als auch auf der eigentlichen Hydrierstufe, im Falle der Benzinsynthese dagegen nur auf der Stufe der Synthesegaserzeugung mit ihnen zu rechnen. Die potentiell interessanten Kohlenwasserstoff-Produkte dagegen treten, mit Ausnahme von Methan und geringen Mengen an Aromaten, nur bei der eigentlichen Kohleverflüssigung, also bei der Hydrierung oder bei der Synthese auf.

Tabelle 6-1: Verwertbare Nebenprodukte bei der Erzeugung von $2 \cdot 10^{10}$ Nm³ a) Synthese-Rohgas^{b)}

Produkt	Menge, jato
Stickstoff	22 000 000
Methan (9,4 Vol.%)	1 340 000
Ammonsulfat	430 000
Schwefelwasserstoff (0,15 Vol.%)	45 000
Teersäuren (Phenole, Kresole, Xylenole)	40 000
Aromatische Lösungsmittel	8 000
Verwertbarer Teer	35 000

a) Entsprechend einer Produktion an Primärprodukten von ca. 2,5 Mio jato bei der Benzinsynthese.

b) Hergestellt nach dem Lurgi-Druckvergasungsverfahren.

Die wichtigsten Nebenprodukte der Synthesegasherstellung nach dem Lurgi-Druckvergasungsverfahren¹⁾ sind in Tabelle 6-1 zusammengestellt. Die angegebenen Mengen beziehen sich auf eine Produktion von $2 \cdot 10^{10}$ Nm³ Rohgas, entsprechend einer Jahresproduktion von ca. 2,5 Mio t Primärprodukten bei der Benzinsynthese. Diese Richtzahl von 2,5 Mio t Jahresproduktion wurde auch den Tabellen 6-2 bis 6-4 zugrundegelegt, um einen Vergleich zwischen den Nebenproduktmengen bei den einzelnen Verfahrensstufen und Arten der Kohleverflüssigung zu ermöglichen.

Die in Tabelle 6-1 angegebenen Mengen variieren natürlich, insbesondere was die Werte der schwefel- und stickstoffhaltigen Anteile betrifft, mit der Art der verwendeten Kohle und stellen insofern nur Richtwerte dar. Immerhin ist daraus jedoch ersichtlich, daß es sich - besonders bei dem anfallenden Stickstoff und dem Methan - um ganz beträchtliche Mengen handelt, auf deren Basis eine Nebenproduktindustrie durchaus denkbar wäre. Dies umso mehr, als sie im Verlaufe der ohnehin nötigen Trennungsoptionen entweder schon in reiner Form anfallen, oder nach bekannten Methoden^{1,2,3)} abgetrennt und gereinigt werden könnten.

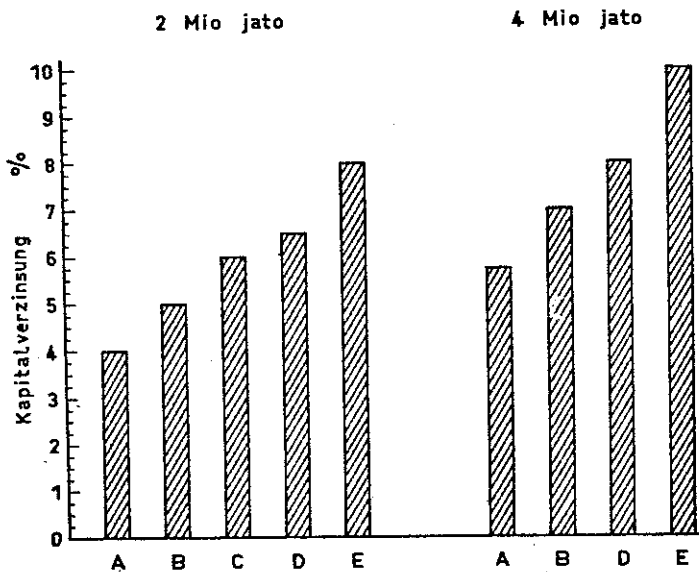
Tabelle 6-2: Verwertbare Nebenprodukte bei der Erzeugung von 2,5 Mio t Primärprodukten durch Kohlehydrierung⁴⁾ *)

Produkt	Menge, jato
Benzol	150 000
Toluol	350 000
Xylole	400 000
Naphthalin	90 000
Schwefel	40 000
Ammoniak	50 000
Teersäuren (Phenole, Kresole, Xylenole)	45 000

*) Ausbeuten erhalten von einer Illinois Nr. 6 Kohle

Die Kohlehydrierung ist, wie aus Tabelle 6-2 hervorgeht, hauptsächlich eine Quelle für aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere für die BTX-Aromaten. Daneben entstehen natürlich auch wieder Methan und Flüssiggas, sowie die durch die Heteroatome in Kohle bedingten Schwefel-, Stickstoff- und Phenolverbindungen.

In einer 1968 veröffentlichten ökonomischen Analyse der Kohlehydrierung⁵⁾ wurde gezeigt, daß mit zunehmender Verwendung der einzelnen in Tabelle 6-2 aufgeführten potentiellen Nebenprodukte in der chemischen Synthese, eine merkliche Steigerung der Kapitalverzinsung erreicht werden kann (Abb. 6-1): Danach steigt die Kapitalverzinsung bei einer 2 Mio t-Raffinerie von 4,2% auf 6,5% und in einer 4 Mio t-Raffinerie von 5,7% auf 8,6% bei zunehmender Verwendung von Nebenprodukten für chemische Zwecke. Die beste Kapitalverzinsung errechnete der Autor für eine rein petrochemische Raffinerie, wobei jedoch bemerkt sei, daß es sich in diesem Falle nur um ein Rechenexempel handelt. Den obigen Berechnungen lag ein Benzinpreis von 12 US-Cents pro Gallone zugrunde.



- A Kraftstoff-Raffinerie
- B 3/4 Kraftstoff + 1/4 Aromaten
- C B + Teersäuren
- D C + Naphthalin
- E Petrochemische Raffinerie

Abb. 6-1: Auswirkungen der Verwendung von Nebenprodukten auf die Kapitalverzinsung einer Kohlehydrieranlage

Die mannigfaltigste Quelle für petrochemisch verwertbare Haupt- und Nebenprodukte ist die **Benzinsynthese** (Tabellen 6-3 und 6-4). Hier hat man, insbesondere durch die Entwicklungsarbeiten bei der Sasol in Südafrika⁶⁾ und die eingehenden analytischen Untersuchungen in Karlsruhe^{7,8)} eine sehr genaue Kenntnis von der Natur und den Mengen der auftretenden Produkte, sowie über die technischen Möglichkeiten ihrer Abtrennung und Verwendung.

Bei der **Flugstaub-Synthese** (Tabelle 6-3) fallen als interessierende Haupt- und Nebenprodukte prinzipiell zwei Produktgruppen an, nämlich die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffgase einerseits und die niederen Vertreter der Alkohole und Ketone andererseits.

Tabelle 6-3: Verwertbare Nebenprodukte bei der Erzeugung von 2,5 Mio t Primärprodukten nach der Flugstaub-Benzinsynthese

Produkt	Menge, jato
Methan	350 000
Äthan	100 000
Äthylen	145 000
Propan	85 000
Propylen	300 000
Butan	80 000
Butene	230 000
Äthanol	100 000
Propanol	25 000
Butanol	10 000
Acetaldehyd	6 000
Aceton	20 000
Methyläthylketon	6 000

Tabelle 6-4: Verwertbare Nebenprodukte bei der Erzeugung von 2,5 Mio t Primärprodukten nach der Festbett-Benzinsynthese

Produkt	Menge, jato
C ₁₀ -C ₁₄ - α Olefine	80 000
C ₁₀ -C ₁₄ -Paraffine	240 000
C ₁₄ -C ₂₀ -Paraffine	110 000
Gatsch	220 000
Mittelparaffin, Fp. 57-60°	260 000
Hartparaffin, Fp. 95-97°	400 000

Bei der Festbetsynthese sind es - neben dem ebenfalls anfallenden Methan - vorwiegend die geradkettigen α -Olefine im C_{10} - C_{14} -Bereich und die weitgehend linearen Paraffine im C_{10} - C_{20} -Bereich, welche für die moderne Petrochemie von Interesse sind.

In Tabelle 6-5 sind zum Vergleich mit den Tabellen 6-1 bis 6-4 die Produktionszahlen einiger Grundchemikalien in der BRD für das Jahr 1969 zusammengestellt^{28,29)}.

Tabelle 6-5: Produktion an petrochemischen Primär- und Sekundärchemikalien in der BRD im Jahre 1969

Produkt	Menge in t
<u>Aliphaten:</u>	
Äthylen	1 940 000
Propylen	764 000
Butene + Butadien	556 000
n-Paraffine (Waschrohstoffe)	ca. 80 000
feste Paraffine	127 000 +)
<u>Aromaten:</u>	
Benzol	480 000
Toluol	141 000
Xylole	167 000
Naphthalin	133 000
<u>Sauerstoffhaltige Verbindungen:</u>	
Methanol	681 000 +)
Äthanol	97 000 +)
Butanole	272 000 +)
Formaldehyd	382 000
Acetaldehyd	323 000
Teersäuren (Phenole)	274 000 +)
<u>Anorganische Produkte:</u>	
Synthese-Ammoniak (ber. auf N)	1 976 000 +)
Schwefel	130 000 +)

+) Zeitraum: 4. Vierteljahr 1968 bis einschl. 3. Vierteljahr 1969³⁰⁾.

Tabelle 6-6 gibt für die wichtigsten Mineralöl-Produkte den Verbrauch in der BRD in den Jahren 1966 und 1969³⁰⁾.

Tabelle 6-6: Verbrauch der wichtigsten Mineralöl-Produkte in der BRD

Produkt	M e n g e i n j a t o	
	1966	1969
Motorenbenzin	11 530 000	14 084 000
Rohbenzin	2 476 000	3 823 000
Dieselmkraftstoff	7 874 000	8 744 000
Flugturbinenkraftstoff	781 000	1 322 000
Schmieröl	845 000	976 000
Heizöl	46 494 000	61 892 000
Bitumen	3 872 000	4 397 000

6.3 Verwendungsmöglichkeiten für die Haupt- und Nebenprodukte der Kohleverflüssigung

Für die vorstehend erwähnten, in den Tabellen 6-1 bis 6-4 aufgeführten Haupt- und Nebenprodukte der Kohleverflüssigung gibt es eine ganze Reihe von Absatzmöglichkeiten in fast allen Sparten der Chemieproduktion. Allerdings kann nur ein geringer Teil dieser Kohleverflüssigungsprodukte ohne weitere chemische Umsetzung verwendet werden: die niederen Alkohole und K e t o n e der Flugstaubsynthese sowie das A r o m a t e n g e m i s c h aus der Druckvergasung werden als Lösungsmittel eingesetzt und die höheren festen Kohlenwasserstoffe der Festbettsynthese stellen eine reichhaltige, mehr als ein Dutzend Einzelsorten umfassende, Palette von "Paraffinen" dar. Diese P a r a f f i n e finden, je nach ihrem Schmelzbereich und ihrer Reinheit⁹⁾, sehr vielseitige Anwendungen. Ursprünglich war die Kerzenindustrie der Hauptabnehmer, heute sind jedoch die Verpackungs-, Putzmittel-, Elektro-, Textil-, Papier-, pharmazeutische, kosmetische und eine Reihe anderer Industriezweige Abnehmer für die verschiedensten Paraffinsorten. Schließlich findet auch der anfallende T e e r einen direkten Absatz, hauptsächlich im Straßenbau.

Eine zweite Gruppe von Haupt- und Nebenprodukten könnte prinzipiell ebenfalls ohne weitere Umsetzungen abgesetzt werden: das Methan könnte als synthetisches Erdgas, die C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe als Flüssiggas und das Benzol der Kohlehydrierung könnte als Lösungsmittelbenzol eingesetzt werden. Gleichzeitig besteht jedoch für alle diese Verbindungen auch die Möglichkeit zur Nutzung in der chemischen Synthese. Es wird deshalb wiederum eine Frage der örtlichen Kalkulation sein, zu welcher Art des Absatzes man sich entschließt. Bei einer großen Kapazität der Kohleverflüssigungsanlage dürfte jedoch die Verwendung in der chemischen Synthese vorteilhafter sein. So läßt sich beispielsweise - wenn man von den Produktionskosten absieht - in einem schlagfesten Polystyrol, welches zum Kilopreis von DM 1,55 verkauft wird, das anteilige Äthylen zu DM 0,41/kg und das anteilige Benzol zu DM 1,14/kg verkaufen.

Die generellen Möglichkeiten für den Einsatz der Haupt- und Nebenprodukte der Kohleverflüssigung in der chemischen Synthese sind in dem Übersichtsbild der Abb. 6-2 zusammengestellt. In dieser Abb. stehen in der oberen Hälfte die vorstehend erwähnten Haupt- und Nebenprodukte als Einsatzstoffe. In der unteren Hälfte der Abb. sind die verschiedenartigen Produkttypen eingetragen, welche durch chemische Umwandlung der Kohleverflüssigungsprodukte erhältlich sind. Wie ersichtlich, reicht das Spektrum der Möglichkeiten von anorganischen Produkten bis in fast alle Bereiche der organischen Chemieproduktion.

Für manche der aufgeführten Umsetzungen werden außer den Kohleverflüssigungsprodukten noch weitere Reaktionspartner benötigt. Diese sind in der Zwischenspalte zwischen den Einsatz- und Endprodukten eingetragen. Dabei wurden - um eine rasche Übersicht zu gewährleisten - nur die in stöchiometrischen Mengen benötigten Reaktionspartner berücksichtigt und nicht die in den meisten Fällen ebenfalls benötigten Katalysatoren.

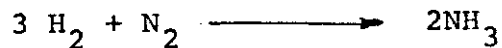
Einsatzprodukte aus der Kohleverflüssigung	Zusätzliche Reaktionspartner	Verkäufliche Endprodukte																																																						
H ₂ N ₂ S Methan Äthylen Propylen Butadien Benzol Phenol Toluol o-Xylol p-Xylol Naphthalin n-C ₁₀₋₁₄ -α-Olefine n-C ₁₀₋₁₄ -Paraffine n-C ₁₄₋₂₀ -Paraffine	C ₂ Cl ₂ HCl NH ₃ P ROH H ₂ O ₂ CH ₃ CH=O CH ₂ =O H ₃ BO ₃ Styrol Hefe	Anorganika Organische Zwischenprodukte Lösungsmittel Monomere Polymere Waschmittel-Rohstoffe Pflanzenschutzmittel Synthetische Schmieröle Schmieröl-Additive Proteine, Fette	NH ₃ Cyclohexanon Adipinsäure Caprolactam Nylon Dithiophosphat-Insektizide	HCN CH ₂ Cl ₂ CHCl ₃ CCl ₄ Peressigsäure Essigsäure Essigsäure-Anh.	Vinylchlorid Styrol PVC C _{2,3} -Kautschuk Polystyrol Polyäthylen Polymeröle Esteröle Dithiophosphat-Antioxidantien	Äthylenoxid Acetaldehyd Athylenoxid Acrolein Acrylsäure Glycerin Phenol Aceton Acrylnitril Hexamethylen-diamin Chloropren	Melens Anh. Benzoesäure Phthals Anh. Phthals Anh. Terephthalsäure	Polyester sek. Alkoh. Proteine																																																

Abb. 6-2: Mögliche Haupt- und Nebenprodukte der Kohleverflüssigung

Diese werden, soweit es für nötig erachtet wurde, bei der anschließenden Besprechung der einzelnen Reaktionen jeweils erwähnt.

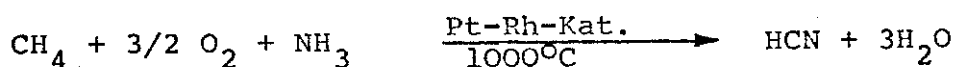
6.3.1 Anorganische Produkte

Ammoniak. Wie in der Tabelle 6-1 gezeigt wurde, liefert die bei der Druckvergasung vorgeschaltete Luftzerlegung große Mengen an Stickstoff. Der Einsatz dieses echten Nebenproduktes in der



Ammoniak synthese - etwa unter teilweiser Verwendung von Wasserstoff aus Purge-Gas - könnte im Sinne der Kohleverflüssigung als Gutschrift für den erzeugten Sauerstoff angesehen werden.

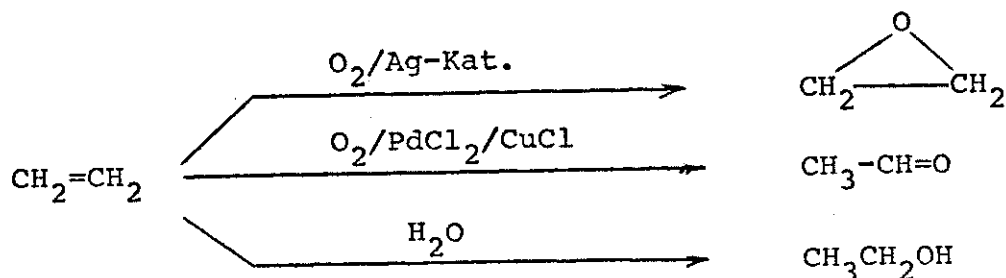
Cyanwasserstoff. Ein weiteres wichtiges Produkt der Druckvergasung, sowie praktisch aller Kohleverflüssigungsverfahren, ist Methan. Dieses kann prinzipiell vielseitig verwendet werden: als synthetisches Erdgas in der Gasversorgung; als Stadt- oder als Synthesegas, nachdem es einer Dampfreformierung unterworfen wurde; als Ausgangsmaterial für halogenierte Methanderivate und als Rohstoff für die Synthese von Cyanwasserstoff nach der untenstehenden Co-Oxidation von Methan und Ammoniak¹⁰⁾:



6.3.2 Organische Zwischenprodukte

Das Gros der anfallenden Produkte der Kohleverflüssigung sind Kohlenwasserstoffe. Eine wesentliche Gruppe der organischen Zwischenprodukte dagegen sind sauerstoffhaltige Verbindungen. Infolgedessen handelt es sich bei der Mehrzahl der hier zu betrachtenden Reaktionen um Oxidationen von olefinischen und aromatischen Haupt- und Nebenprodukten.

Eine besondere Bedeutung hat im Verlaufe der Entwicklung der modernen Petrochemie die Oxidationschemie des Äthylens erlangt, dessen wichtigste Umwandlungen in dem Schema 6-1 zusammengestellt sind:



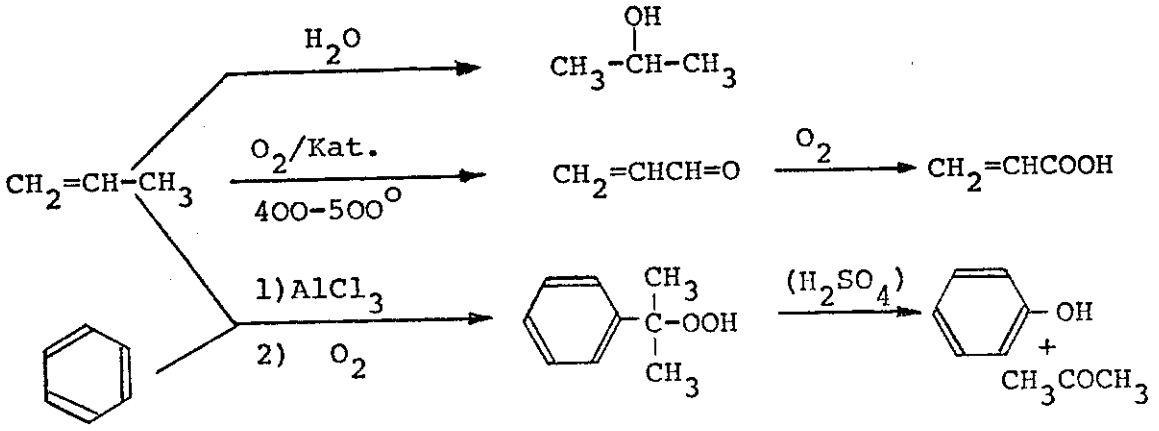
Schema 6-1. Zwischenprodukte durch Oxidation des Äthylens

Die in Schema 6-1 obenstehende Reaktion zeigt die Synthese von Äthylenoxid durch katalytische Oxidation von Äthylen an Silber. Diese Reaktion ist heutzutage von großer Bedeutung, da das Äthylenoxid eine zentrale Stellung einnimmt für die Synthese von Äthylenglykol (Frostschutzmittel, Baustein von Polyesterfasern), von nicht-ionischen Wasch- und Netzmitteln, von Polyglykolen und von Äthanolaminen¹⁰⁾.

Als zweite Möglichkeit in Schema 6-1 ist der Wacker-Prozeß zur katalytischen Oxidation von Äthylen zu Acetaldehyd angedeutet. Dem Acetaldehyd kommt als Zwischenprodukt eine zentrale Bedeutung zu für die Synthese von so wichtigen Produkten wie Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Peressigsäure, Butanol und 2-Äthylhexanol (Weichmacherkomponente). Bei dieser überragenden Bedeutung des Acetaldehyds in der organischen Großchemie böte sich hier eine besonders beachtenswerte Absatzmöglichkeit an für das bei der Flugstaubsynthese entstehende Äthylen.

Eine dritte Möglichkeit ist schließlich die schon lange bekannte Hydratisierung von Äthylen zu Äthylalkohol, eine Reaktion, welche im Zuge des Ersatzes von Gärungsreaktionen durch chemische Synthesen von Bedeutung ist.

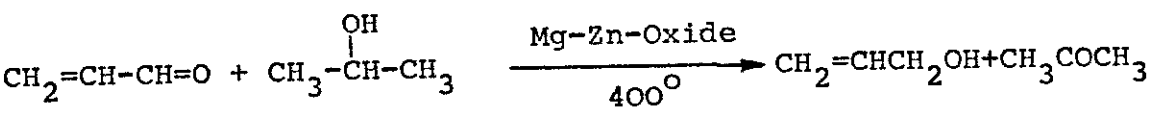
Auch das Propylen eignet sich als Ausgangsmaterial für eine Reihe von bedeutenden Zwischenprodukten (Schema 6-2):



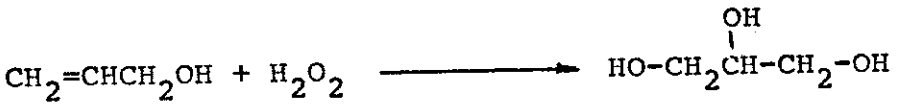
Schema 6-2. Zwischenprodukte durch Oxidation von Propylen

Hydratisierung von Propylen führt zu Isopropanol, welches vor allem zur Herstellung von Aceton, daneben aber auch als Lösungsmittel für die verschiedensten Zwecke und zur Verhinderung von Eisbildung als Zusatz in Kraftstoffen Verwendung findet. Die katalytische Oxidation von Propylen über einem Metalloxidkatalysator führt zu Acrolein. Acrolein ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Synthese von Acrylsäureestern und neuerdings auch für die chlorfreie Synthese von Glycerin. Diese beruht auf den folgenden Einzelreaktionen:

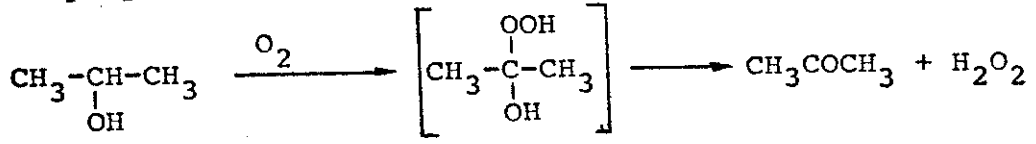
Zunächst wird Acrolein mittels Isopropanol reduziert, wobei Allylalkohol und Aceton entstehen:



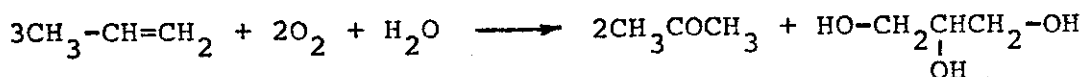
An den Allylalkohol wird anschließend in Gegenwart eines Katalysators aus Wolframsäure oder Wolframat bei 60 - 70° Wasserstoffperoxid angelagert:



Das benötigte Wasserstoffperoxid wird durch Oxidation von Isopropanol auf dem folgenden Wege erzeugt:

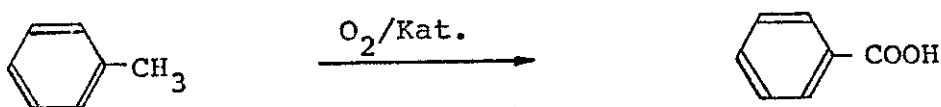


Die Gesamtreaktion der chlorfreien Glycerinsynthese besteht demnach aus der Überführung von 3 Teilen Propylen in 2 Teile Aceton und 1 Teil Glycerin:

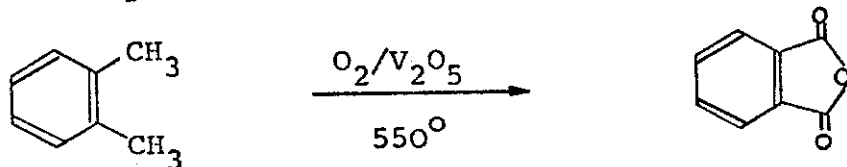


Schema 6-2 zeigt außerdem noch die gemeinsame Oxidation von Benzol und Propylen in der Form von Cumol, welche zu Phenol und Aceton führt¹⁰⁾.

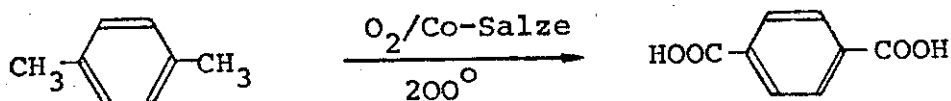
Ähnlich wie das Cumol können auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe mit paraffinischen Seitenketten so oxidiert werden, daß der aromatische Ring intakt bleibt. So wird aus Toluol Benzoesäure¹⁰⁾,



aus o-Xylol Phthalsäureanhydrid



und aus p-Xylol Terephthalsäure gewonnen:



Eine durchgreifende Oxidation unter Aufspaltung des Benzolringes ist auch möglich und führt im Falle des Benzols selbst zu Maleinsäureanhydrid,

