

Geschichte und Bedeutung der Nebenprodukte des Leblanc-Soda-Verfahrens

Prof. Dr. Walter Wetzel, Hasenpfad 1, 65812 Bad Soden/Ts.

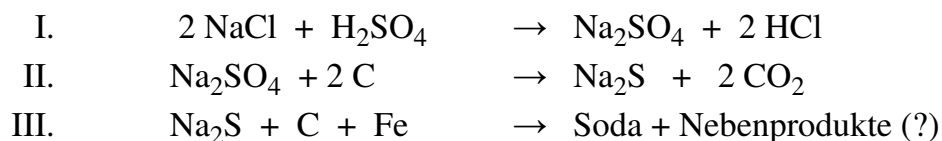
Zur Vorgeschichte des Leblanc-Verfahrens

Nachdem bereits Bergbau und Hüttenwesen die Technische Revolution eingeläutet hatten, entwickelte sich im ausgehenden 18. Jahrhundert die Textilindustrie zu einer zweiten Antriebskraft. Entscheidend hierfür war der gewaltig angestiegene Bedarf an den drei Grundchemikalien Soda, Schwefelsäure und Chlor: Eine Schlüsselrolle hierbei spielte die Soda.

Die Tuchmacher benötigten bisher zum Reinigen und Bleichen ihrer Leinen- und Baumwollstoffe - neben Buttermilch und der Anwendung der Rasenbleiche - riesige Mengen pottaschehaltiger Holzasche. Diese natürlichen Rohstoffe konnten bald den Bedarf der übermäßig angestiegenen Baumwollproduktion nicht mehr decken. Aber auch die Seifensieder benötigten Soda zur Herstellung der inzwischen begehrten Kernseife und auch bei den Glasmachern war Soda zum Engpass geworden.

Ihre Gewinnung aus natürlichen geologischen Ablagerungen sowie aus der Asche von See- und Landpflanzen reichte gegen Ende des 18. Jahrhunderts längst nicht mehr aus, um den wachsenden Bedarf der Produktion von Glas, Seife und hauptsächlich Textilien zu decken.

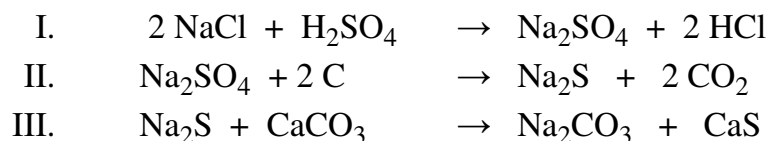
Um diesen "Hunger nach künstlichem Soda"¹ zu stillen, begannen bereits im ersten Drittel des 18. Jahrhunderts Syntheseveruche, die sich von 1736 bis zur Jahrhundertwende hinzogen. Unter diesen kam Joseph François Malherbe (1733-1827) der Problemlösung am nächsten: Zwar gelang es ihm 1777, Glaubersalz mittels Kohlenstoff zu Na_2S zu reduzieren, aber dieses durch Glühen mit Kohle und Eisen in Soda umzuwandeln misslang, war technisch schwierig und untragbar unwirtschaftlich. Auch der Vorschlag von De la Métherie, Glaubersalz durch Glühen mit Kohle in Soda und Schwefeldioxid überzuführen gelang nicht, da sich vorwiegend Natriumsulfid bildete:²



Der Mangel an Soda war inzwischen so groß geworden, dass der "Aufruf der Académie Française einem Notschrei glich"³: In einer öffentlichen Ausschreibung versprach sie demjenigen ein Preisgeld von 12 000 Livres⁴, dem es gelinge, ein technisch und wirtschaftlich brauchbares Verfahren zu entwickeln, um Soda aus Meersalz herzustellen.

Nicolas Leblanc (1742-1806), Chirurg und seit 1780 Leibarzt des Herzogs von Orléans, erfuhr von dieser Ausschreibung und versicherte sich zunächst der Unterstützung des Herzogs. Dieser vermittelte ihm einen Platz im Laboratorium seines Freundes Prof. Jean Darcet (1725-1801), wo er 1785 zusammen mit dem jungen Jérôme Dizé (1764-1852) mit den ersten Versuchen begann.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Malherbe gelang es ihnen nach 4 Jahren, das Glaubersalz mit Kohle unter Zusatz von Kalkstein bzw. später von Kreide zu reduzieren:



Aber erst nachdem der Kalkstein auf Vorschlag von Dizé durch Kreide ersetzt worden war, wurde dieses Verfahren technisch durchführbar. Seine Verfahrensbeschreibung hört sich sehr einfach an:

Man nehme:

100 Pfund Glaubersalz (hergestellt aus Meersalz und Vitriolöl), 100 Pfund Kreide von Meudon und 50 Pfund Kohle.

Die Mischung wird auf eisernen Walzen gepulvert und in einem Flammofen aus feuerfesten Steinen ausgebreitet. Beim Erhitzen auf helle Rotglut schäumt die Masse auf und verwandelt sich in das rohe Salz. Die Schmelze kann in Formen aufgefangen werden. Nach dem Erkalten wird die Masse zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt. Der lösliche Teil ist reines Soda. Es wird in 50 Kilo schweren Blöcken in den Handel gebracht.⁵

Dieses einfach klingende Rezept war der wesentliche Inhalt des Patents, das sich Leblanc 1791 hinter dem Rücken des Miterfinders Dizé und ohne dessen Namensnennung auf seinen Namen patentieren ließ. Nach langwierigen Patentstreitigkeiten und erst auf das schriftliche Versprechen hin, ihn an der Fabrikleitung

und am Reingewinn zu beteiligen, erklärte sich Dizé zur Mitarbeit bereit. Als dann noch der Herzog versprach, sich mit 200 000 Francs an dem Unternehmen zu beteiligen, begann Leblanc mit dem Bau der "Fabrique de Soude de N. Leblanc", genannt "La Françiade", in St. Denis, nördlich von Paris. Das Verfahren bereitete keine technischen Schwierigkeiten und die Tagesproduktion betrug zunächst 250-300 kg Soda.

Wenn dem Unternehmen dennoch kein endgültiger Erfolg beschieden war, so lag dies allein an den politischen Verhältnissen in Frankreich, und Leblancs Schicksal war völlig an das des Herzogs von Orléans gekettet. Dieser starb 1793 unter der Guillotine, sein Vermögen wurde konfisziert, das Sodapatent für nichtig erklärt, die Fabrik geschlossen, und zudem musste Leblanc seine Fabrikationsgeheimnisse veröffentlichen, "um Erfindungen zum allgemeinen Nutzen zu gestalten". Ohne jemals in den Genuss des Preisgeldes gekommen zu sein, machte der völlig verarmte Leblanc im Armenhaus seinem Leben durch einen Pistolenschuss ein Ende.

Sein Werk war jedoch nicht in Vergessenheit geraten: Zwar wurden in Frankreich neue Sodafabriken gebaut, so dass schon 1812 der inländische Sodabedarf gedeckt und der Sodaimport verboten werden konnte. Jedoch die erste anorganische Großchemie auf Basis der Sodaproduktion entstand nicht auf französischem Boden: Nutznießer des Verfahrens war der Ire James Muspratt (1793-1886), der sich bis dahin nie mit Chemie beschäftigt und niemals eine chemische Erfindung gemacht hatte, der aber zu den damaligen Unternehmerpersönlichkeiten mit seltenem Weitblick und Gespür für wirtschaftliche Zusammenhänge gehörte.⁶ Seine ab 1823 in Liverpool, später in anderen englischen Städten gegründeten 50 weiteren Sodafabriken waren die ersten chemischen Großbetriebe der Welt. Es ist charakteristisch für die Frühzeit der Industrialisierung, dass in Frankreich gemachte Erfindungen und Forschungsergebnisse letztlich nach England abwanderten, um dort in den industriellen Produktionsmaßstab übergeführt und vermarktet zu werden.⁷

Das Leblanc-Verfahren hat nicht nur "den Grundstein zur anorganisch-chemischen Großindustrie gelegt"⁸, sondern für den Wissenschafts- und Wirtschaftshistoriker ist es ein lehrreiches und frühes Beispiel dafür

- wie wichtig eine gezielte Wissenschaftspolitik (hier in einer Art "Auftragsforschung") für den industriellen Fortschritt sein kann,
- wie Forschungsergebnisse auf denjenigen von Vorgängern aufbauen,
- wie schwer es ist, einen eindeutigen Erfinder eines Verfahrens zu benennen; vielmehr wird ihm dies oft "von der Nachwelt zugeschrieben".

- welche Bedeutung die Ökonomie und Ökologie der Nebenprodukte eines Verfahrens für die Wirtschaftlichkeit der Hauptreaktion besitzen und
- wie solche unvorhergesehenen Nebenprodukte einen frühen Fall von industrieller Umweltproblematik bewirken und damit einen nachfolgenden Auftrag für die Forschung nach sich ziehen: Sei es mit dem Ziel ihrer umweltverträglichen Entsorgung oder einer sinnvollen Weiterverwendung als Ausgangsstoffe für Folgereaktionen.

Letztlich sind dies Grundsätze, die bis heute noch Gültigkeit haben.

Die Nebenprodukte des Leblanc-Sodaverfahrens

Während für die Verfahrensschritte vom Kochsalz bis zur Soda eine Fülle schwieriger chemisch-technischer Probleme wie säurefeste Sulfatöfen, Glühöfen für die Sodaschmelze, schnell wirkende Auslauge- und Klärvorrichtungen, Eindampf- und Calcinieröfen gelöst werden konnten, so brachten die in entsprechender Menge zur Soda anfallende Salzsäure und die Calciumsulfid-Rückstände schwierig zu lösende Aufgaben.

Diese lästigen Nebenprodukte wirkten sich auf Dauer verheerend auf die Umwelt aus: Sie litt in weitem Umkreis unter den herabsinkenden Salzsäuredämpfen, und aus dem Calciumsulfid, das auf Halden geschüttet wurde, entwickelte sich durch die Einwirkung von Wasser und Kohlendioxid der giftige und übel stinkende Schwefelwasserstoff. Ein erster Fall von Umweltproblematik tritt uns vor Augen! Vor allem Muspratt, der in Liverpool eine zweite, weitaus größere Fabrik errichtet hatte, sah sich einer Bürgerinitiative gegenüber: Er musste seine Fabrikation still legen und an anderen Standorten die Produktion aus der Nähe bewohnter Gebiete abziehen.

Außerdem brachte dieses Verfahren den damaligen Technikern und Unternehmern eine zu Beginn der chemischen Großindustrie wichtige und wesentliche Erkenntnis: Es genügt nicht, die Verfahrenstechnik des Hauptprodukts einer chemisch-technischen Reaktion voranzutreiben, ohne sich frühzeitig mit den Problemen zu beschäftigen, die sich aus der Ökonomie (Kostenbeitrag) und der Ökologie (Umweltschutz) der Nebenprodukte ergeben.

Die Chlorwasserstoff-Problematik

Die Salzsäure fand nicht im gleichen Maße wie die steigende Sodaerzeugung entsprechende Absatzmöglichkeiten. Eine begrenzte Verwendung gab es bis zum Ende des 18. Jahrhunderts lediglich in der Leim- und Gelatinegewinnung aus Knochen, für die Darstellung von Berliner Blau und für kleinere pharmazeutische und gewerbliche Anwendungen. So blieb ein gewaltiger und lästiger Überschuss an Chlorwasserstoff bestehen, ein Problem, das bis heute im Verbundsystem mancher chemischen Fabrik besteht; hierauf wird später noch eingegangen werden.

So blieb in den ersten Jahren des Leblanc-Verfahrens nichts anderes übrig, als den zwangsläufig entstehenden Chlorwasserstoff ungenutzt in die Atmosphäre abzublasen. Doch trotz bis zu 150 m hoher Schornsteine wurde die Umgebung der Sodafabriken in stinkende Wolken gehüllt. Diese unerträglichen Umweltbelastungen führten bereits 1863 in England zu staatlichen Eingriffen in Form der 'Alkaliakte', nach der die Betreiber von Sodafabriken "nicht mehr als 5% Chlorwasserstoff in die Luft abblasen durften"⁹. Man kam also schon damals zu der Erkenntnis: "Dilution is no solution for pollution". So blieb als einzige Möglichkeit, den Chlorwasserstoff zu 'kondensieren', d.h. in Wasser einzuleiten unter Entstehung von Salzsäure.

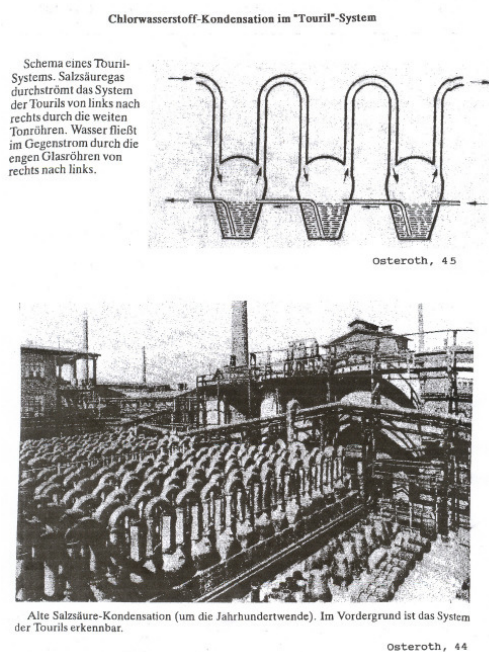


Abb. 1

Eine solche Absorption des Chlorwasserstoffs aus den Sulfatöfen erfolgte zunächst in so genannten 'Tourils'. Dies waren etwa 1m hohe Töpfe aus säurefestem Steinzeug, die in Reihen von 50 und mehr Einheiten hintereinander geschaltet waren, und in denen der Chlorwasserstoff im Gegenstrom zu der entstehenden Salzsäure geführt wurde, die sich bis zu 30-35% aufkonzentrierte (Abb. 1). Die letzten, nicht absorbierten Abgase aus den Gaswäschern wurden in einem nachgeschalteten Waschturm entfernt, der, ähnlich konstruiert wie ein Gay-Lussac-Turm (beim Schwefelsäure-Verfahren), mit Koks gefüllt war.¹⁰

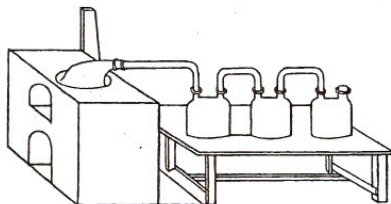
Das war natürlich keine Lösung des Problems, hatte man doch lediglich das lästige Nebenprodukt aus dem gasförmigen Zustand in eine wässrige Lösung übergeführt. Die einzige Möglichkeit, das Problem des Salzsäureüberschusses zu lösen, konnte nur der chemische Weg sein. Das gelang dadurch, dass Chlorwasserstoff eine zunehmende Bedeutung bekam als Ausgangsprodukt für die Erzeugung von Chlor, das durch den steigenden Bedarf an Bleichmitteln in der Textil- und Papierindustrie zu einem immer wichtigeren Rohstoff wurde.

Der Durchbruch erfolgte durch den französischen Chemiker Claude L. Berthollet (1748-1822), der angeregt hatte, das 1774 durch Carl Wilhelm Scheele entdeckte Chlor in der Textilindustrie als Bleichmittel einzusetzen. Der Ersatz der Rasenbleiche durch die Chlorbleiche bedeutete einen großen Fortschritt in der Baumwollproduktion, reichten doch die zur Verfügung stehenden Rasenflächen infolge der damals gewaltigen Ausdehnung der Städte bei weitem nicht mehr aus.

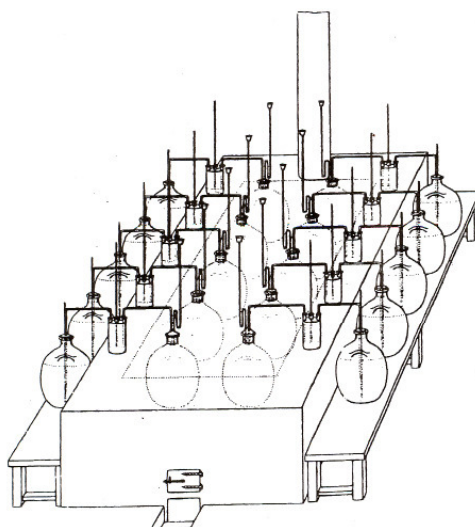
Die bleichende Wirkung des Chlors war bereits von Nicolas de Saussure (1767-1845) beschrieben worden. Man hatte hierzu zunächst Chlorwasser benutzt, das sich durch Einleiten von Chlor in Wasser bildet und darin die zu bleichenden Stoffe erhitzt, was jedoch auf Grund der entweichenden Gase für die Arbeiter sehr gefährlich war. Diese Nachteile führten bald zu Überlegungen, Chlor in gebundener Form für den Bleichprozess anzuwenden. So wurden, wiederum auf Bertollets Veranlassung, 1792 in Javelle bei Paris (heute: Javel) Kaliumhypochloritlösungen durch Einleiten von Chlor in Kaliumcarbonatlösung (Holzaschelauge) dargestellt (Abb. 2), die als 'Eau de Javelles' und in Form der Natrium-Verbindung als 'Eau de Labarraque' bezeichnet wurden.¹¹ In allen drei Fällen entsteht zunächst unterchlorige Säure (HOCl), die unter der Einwirkung von Licht in Salzsäure und in das bleichende Prinzip des Vorgangs, den atomaren Sauerstoff (in statu nascendi), zerfällt.

Da solche Bleichlösungen nicht haltbar sind, bedeutete es für die Bleichtechnik einen großen Fortschritt, als Charles Tennant (1768-1838) durch Einleiten von Chlor in gelöschten Kalk zu einer "Bleichlauge" gelangte (CaOCl₂), die er ab

M. Berthollet's Apparatus.



Woulfe bottle apparatus for preparation of bleaching liquor. Berthollet's early apparatus as depicted by Bourboulon de Boneuil in his English patent specification of 1789 (patent no. 1678). (Patent Office)



Apparatus for commercial preparation of *eau de Javel* in early nineteenth century. (From *Dict. tech. Atlas*, vol. 1 (1835), 'Arts chimiques', Pl. 16. See also Julia de Fontenelle (1834), Pl. 1; Chevallier (1829), Pl. 3.)

Smith, 162 u. 163

Abb. 2

1794 benutzte und 1797 patentieren ließ. Das verfahrenstechnisch verbesserte Produkt kam dann unter dem Namen "bleaching salt" und nach 1804 als "bleaching powder" auf den Markt. Tennant errichtete 1799 in der Nähe von Glasgow die erste Chlorkalk-Fabrik der Welt, deren Jahresproduktion von zunächst 52t auf über 9 000t im Jahre 1870 anstieg. Das krümelige, weiße Pulver konnte leicht transportiert und gehandhabt werden und bedeutete so einen erheblichen Fortschritt für die Textil- und Papierindustrie. Große Bedeutung erhielt der Chlorkalk auch als Desinfektionsmittel sowohl in der Landwirtschaft (z.B. in Stallungen) als auch in der Medizin (z.B. in Krankenhäusern) und war unentbehrlich zur Seuchenbekämpfung auf den Schlachtfeldern der zahlreichen Kriege des 19. Jahrhunderts geworden.

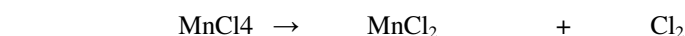
In Paris lernte James Watt die damals 'neuartige Chlorbleiche' kennen und berichtete hierüber in England, worauf die englischen Textilfachleute sofort deren große Bedeutung erkannten und sie in der englischen Textilindustrie einführten. Voraussetzung hierfür waren allerdings technisch brauchbare Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff. Gelöst wurde diese Aufgabe durch die englischen Chemiker Walter Weldon und Henry Deacon.

Das Weldon - Verfahren

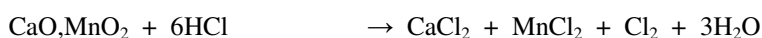
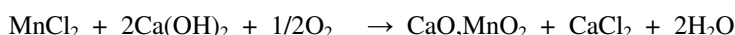
Walter Weldon schuf das erste technisch brauchbare Verfahren Chlorwasserstoff in Chlor überzuführen: Er setzte, wie bereits üblich, Braunstein (Mangandioxid) als Oxidationsmittel ein, dessen Sauerstoff den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser oxidiert und Chlor in Freiheit setzt. Allerdings wird ein Teil des Chlors nicht frei, sondern an das Mangan in Form von Manganchlorid chemisch gebunden.

Das WELDON-Verfahren (1866)

Durch gelindes Erhitzen von starker Salzsäure mit Braunstein (MnO_2) entsteht Chlor:



Der Braunstein wird aus den MnCl_2 -Laugen (Weldon-Schlamm) durch Behandeln mit Kalkmilch und Durchblasen von Luft immer wieder in Form von Doppelverbindungen mit Calciumoxid, etwa des Typs CaO,MnO_2 , zurückgewonnen:



Letzten Endes dient also – wie fast stets bei technischen Oxidationen – der Luftsauerstoff als Oxidationsmittel.

Diesen Substanzverlust verhindert das Weldon-Verfahren, indem es den Braunstein aus den Mangan(II)chloridlaugen ('Weldon-Schlamm') durch Behandlung mit Kalkmilch und Einblasen von Luft immer wieder "in Form von Doppelverbindungen mit Calciumoxid, z.B. CaO,MnO_2 , zurückgewinnt"¹². Das es sich um

ein solches Reaktionsprinzip handeln muss, geht schon aus der Übersetzung der ersten Mitteilung von Weldon hervor, wo es heißt: "Über Chlorfabrikation mittels einer kontinuierlich regenerierten neuen Manganverbindung, des Calciummanganits", worüber er in der Versammlung der British Association zu Exeter berichtete.¹³ Letzten Endes dient also - wie bei vielen technischen Oxidationen - der Luftsauerstoff als Oxidationsmittel.

Das Deacon - Verfahren

Wenig später fand Deacon zusammen mit Ferdinand Hurter sein patentiertes Verfahren zur Chlorgewinnung aus Chlorwasserstoff durch Oxidation mit Luftsauerstoff über einem Katalysator aus Kupfer(II)chlorid. Dieser Prozess hatte einerseits den Nachteil, das Chlor wegen des Luftstroms nur in stark verdünntem Zustand zu liefern, jedoch den größeren Vorzug, dass kein Chlor verloren ging. Als katalytisches kontinuierliches Verfahren war es dadurch dem Weldon-Verfahren überlegen, verdrängte dieses sehr bald und blieb bis zur Produktionsreife der Alkali-Elektrolyse das am meisten praktizierte Verfahren zur Chlorproduktion.

Das Deacon-Verfahren

Ein Gemisch aus Luft und Salzsäuredämpfen wird bei etwa 450°C über mit Kupferchlorid, CuCl_2 , getränkte Tonkugeln geleitet. Das CuCl_2 wirkt als Katalysator für den Prozeß:



Ogleich der Deacon-Prozeß das Chlor nur in stark verdünntem Zustand liefert, hat er sich dennoch für die Darstellung von Chlorkalk u.a. Chlorderivaten als dem Weldon-Verfahren überlegen erwiesen.

Das Problem der Calciumsulfid-Rückstände

Die Menge dieser Rückstände betrug etwa 1,5t pro t erzeugter Soda. In den gewaltigen Rückstandshalden trat durch die Einwirkung der Atmosphäre eine Zersetzung unter starker Wärmeentwicklung ein, was die Halden oft zum Glühen brachte. Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid vergifteten die Luft in weitem Umkreis. Der Regen spülte eine übel riechende Brühe in die Vorfluter und verursachte eine Verseuchung der Gewässer als auch ein Fischsterben. Einige englische Firmen versenkten die Rückstände rigoros ins Meer; die meisten standen

jedoch vor der sehr schwierigen Aufgabe, die Sodaproduktion überhaupt aufrecht zu erhalten.

Das Chance-Claus-Verfahren

Seit 1836 fehlte es, hauptsächlich in England, nicht an Versuchen, Verfahren zur Unschädlichmachung des Calciumsulfids zu entwickeln mit dem Ziel, gleichzeitig den wertvollen Rohstoff Schwefel zurückzugewinnen. Am erfolgreichsten war ein Verfahren von A.M. Chance und C.F. Claus: Chance hatte einen 1836 von Cossage gemachten Vorschlag zur Zersetzung des Calciumsulfids mit CO₂ aufgegriffen, wobei H₂S und ein CaS-freier Rückstand mit etwa 85% CaCO₃ entsteht (Patent von 1887). Anschließend konnte der entstehende Schwefelwasserstoff zur Herstellung von Schwefelsäure zu SO₂ oxidiert werden.

Das Chance-Claus-Verfahren

A. M. Chance griff einen 1836 von Cossage gemachten Vorschlag zur direkten Zersetzung des Calciumsulfids mit Kohlendioxid wieder auf:



Der Schwefelwasserstoff konnte entweder

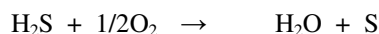
- für die Schwefelsäure-Herstellung zu SO₂ oxidiert werden, oder
- nach dem Claus-Verfahren zu Schwefel oxidiert werden.

Das Claus-Verfahren

Einfacher und wirtschaftlicher war jedoch die Oxidation des H₂S zu elementarem Schwefel nach dem Claus-Verfahren, wobei H₂S mit Luft über eine Kontaktmasse aus Bauxit geleitet und dabei mit einer Ausbeute von 85 % zu reinem Schwefel oxidiert wird. Dieses Verfahren wird noch heute weltweit und in großem Maßstab zur Entschwefelung von Heiz-, Raffinerie- und sonstigen Restgasen chemischer Prozess eingesetzt. Eine große Bedeutung bekam es bei der Aufbereitung von Erdgas für petrochemische Folgereaktionen ("Lacque-Schwefel").

Das Claus-Verfahren

CaS wird zunächst nach dem Verfahren von Chance und Claus gemäß Gleichung (1) in H₂S überführt. Letzterer wird in einem Claus-Ofen mit zugemischter Luft über eine Kontaktmasse aus Bauxit geleitet und dabei verbrannt:



Nach diesem Verfahren wurden in England früher erhebliche Mengen Schwefel aus dem bei der Sodafabrikation nach Leblanc anfallenden Calciumsulfid gewonnen.

Neuere technische Entwicklungen des Deacon-Prozesses

Über hundert Jahre nach der Erfindung des Deacon-Prozesses und obwohl inzwischen eine Vielzahl modernster Chlor-Alkali-Elektrolysen ihren Siegeszug angetreten haben, feiern Anlagen nach dem Deacon-Prinzip eine Art Renaissance¹⁴. Zwei Gründe haben dies bewirkt:

- Einerseits konnte zeitweise der Chlorbedarf durch die Elektrolysen kaum noch gedeckt werden.
- Andererseits fällt in einer chemischen Fabrik, die durch ein Netzwerk organisch-chemischer Reaktionen verbunden ist, zwangsläufig Chlorwasserstoff als Neben- (= Abfall-Produkt) an, denn bei jeder Chlorierungsreaktion wird beim Ersatz eines H-Atoms durch ein Cl-Atom ein HCl-Molekül gebildet. Die Beseitigung des so entstehenden HCl-Überschusses stellt ein nach wie vor existierendes Problem dar.

Daher verfolgte man in neuerer Zeit das Ziel, den klassischen Deacon-Prozess verfahrenstechnisch durch bessere Umsätze und reinere Produkte ökonomischer und damit konkurrenzfähiger weiter zu entwickeln. Dies erfüllen drei neuere Verfahren:

Das Shell-Chlorverfahren

Bei diesem, Mitte der 60er Jahre zur Betriebsreife entwickelt, wird der Chlorwasserstoff mit Luft in einer Wirbelschicht mit einem hochaktiven Katalysator aus CuCl₂ und anderen Metallchloriden oxidiert¹⁵. Schon bei 365°C werden stöchiometrische Mengen HCl und Luft zu etwa 77% umgesetzt, was nahezu der Einstellung des Gleichgewichts entspricht. Das Reaktionsprodukt, bestehend aus Cl₂,

N_2 , HCl , H_2O und O_2 , muss danach durch mehrere Verfahrensschritte aufgetrennt werden.

Das Shell-Chlorverfahren

- Oxidation von HCl in einer Wirbelschicht
- Katalysator: CuCl_2 , KCl und DiCl_3 (Di = Didymium, ein Gemisch aus „seltenen Erden“).
- Bei 365°C werden stöchiometrische Mengen HCl und Luft zu etwa 77% umgesetzt.
- Die Reaktionsprodukte Cl_2 , N_2 , H_2O und O_2 müssen durch mehrere Verfahrensschritte aufgetrennt werden.

Das Kellogg-Verfahren

Hingegen liefert dieses neueste, in Amerika entwickelte Verfahren direkt reines trockenes Chlor¹⁶. Dies wurde durch zwei entscheidende Veränderungen erreicht: Erstens wird statt mit Luft mit reinem Sauerstoff oxidiert. Zweitens wird der bei der Reaktion entstehende Wasserdampf durch Schwefelsäure absorbiert. Dadurch ist das Reaktionsprodukt frei von Wasser, Stickstoff und anderen Bestandteilen der Luft, und das Reaktionsgleichgewicht wird, dem Gesetz von Le Chatelier-Braun folgend, nach der Seite der Chlorbildung verschoben.

Das Kellogg-Verfahren

Dieses Verfahren hingegen liefert reines trockenes Chlor:

- Oxidation statt mit Luft mit reinem Sauerstoff.
- Der Wasserdampf wird durch Schwefelsäure absorbiert.
- Im Reaktionsprodukt gibt es keine weiteren gasförmigen Bestandteile (N_2 , etc.).
- Durch die Entfernung des Wasserdampfes wird das Reaktionsgleichgewicht gemäß dem Gesetz von ‚Le Chatelier-Braun‘ zugunsten der Chlorbildung verschoben und es werden fast vollständige Umsätze erreicht.

Der Kel-Chlorprozeß

Dieser stellt einen Übergang zur homogenen Katalyse dar: Als Oxidations-Katalysator dienen Stickoxide und Schwefelsäure in Form von Nitrosylschwefelsäure als "zirkulierender Katalysatorträger".

Das ‚Kel-Verfahren‘

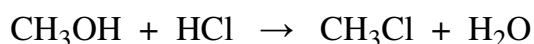
Sein Merkmal ist der Übergang zur homogenen Katalyse:
Verwendung von Stickoxiden und Schwefelsäure in Form der Nitrosylschwefelsäure „als zirkulierenden Katalysatorträger“ anstelle der festen Kupferchlorid-Katalysatoren.

Weitere Methoden zur Verringerung des HCl-Überschusses

Wie schon erwähnt besteht das Problem eines HCl-Überschusses überall dort, wo innerhalb eines chemischen Verbundsystems in großem Maße Chlorierungsreaktionen durchgeführt werden. Dies war vor allem in der damaligen HOECHST AG der Fall, wo große Anlagen-Kapazitäten für Methanchlorierungsprodukte bestanden. Man half sich damals durch zwei Verfahren:

Die 'Methanol-Veresterung' ('Stauffer-Hoechst'-Verfahren)

Dieses Verfahren wurde von Stauffer Chemical entwickelt und von HOECHST für eigene Belange modifiziert. Dazu wird Methanol mit Chlorwasserstoff entweder in der Flüssigphase bei 100-150°C in Gegenwart von ZnCl₂ oder in der Gasphase bei 300-380°C und 3-6 bar in Gegenwart von Al₂O₃ als Katalysator verestert:¹⁷



Diese Umsetzung ist mit fast 98% (Methanol) sehr selektiv.

Die Salzsäure-Elektrolyse ('Hoechst-Uhde'-Verfahren)

Nach den Verfahren von Hoechst-Uhde bzw. von De Nora kann wässrige Salzsäure in einem bestimmten Konzentrationsbereich (10-25 Gew.-%) durch Elektrolyse in Cl₂ und H₂ übergeführt werden¹⁸.

Die Geschichte des Leblanc-Verfahrens liefert für den Chemiehistoriker folgende wichtige Erkenntnisse:

Seine Entwicklung hatte nicht nur zur Entstehung der anorganisch-chemischen Industrie geführt und damit einen frühen Beitrag zur Industriellen Revolution

geleistet. Es bietet auch einen generellen Hinweis darauf, welche Bedeutung die Problematik der Nebenprodukte in Wissenschaft und Technik hat:

Nebenprodukte stellen in den meisten Fällen eine Herausforderung dar und zwingen zu fortführender wissenschaftlicher Forschung: Sei es, um sie als Ausgangsprodukte für nachfolgende Reaktionen nutzbar zu machen, wodurch ein Kostenbeitrag zur Produktion des erwünschten Hauptprodukts angestrebt wird (ökonomisches Ziel); sei es, um Methoden zu ihrer Entsorgung zu erarbeiten und damit einen Beitrag zum Schutz der Umwelt zu leisten (ökologischer Aspekt). Hierbei kommt es nicht nur zur Entwicklung neuer Apparaturen und Herstellungsmethoden, sondern auch zur Entdeckung neuer Substanzen. So gibt es in der Chemiegeschichte genügend Beispiele, wie unerwünschte Nebenprodukte zunächst eine Zufallsentdeckung waren, jedoch danach eine solche Bedeutung erlangten, dass sie gezielt synthetisiert wurden. Auf diese Weise haben Nebenprodukte auch einen großen Anteil am Aufkommen der organischen Chemie und dem Aufblühen der Industrie der Teerfarbstoffe in der Mitte des 19. Jahrhunderts.

- 1 E. Schwenk, *Sternstunden der frühen Chemie: von Johann Rudolph Glauber bis Justus von Liebig* (München 1998), S. 52, 60.
- 2 W. Strube, *Der historische Weg der Chemie*, (Leipzig 1981), Bd. II, S. 128; K. Winnacker, *Anorganische Technologie I* (München 1958), Chemische Technologie, Bd I, S. 548.
- 3 Schwenk, ebd., S. 52.
- 4 Vor Einführung des Franc 1795 war dies sowohl die gesetzliche Währungs- als auch eine Gewichtseinheit (Pfund).
- 5 Schwenk, ebd., S. 56.
- 6 W. Wetzel, *Naturwissenschaften und chemische Industrie in Deutschland* (Stuttgart 1991), S. 80, 133, 137.
- 7 Schwenk, ebd. S. 60; D. Osteroth, *Soda, Teer und Schwefelsäure: Der Weg zur Großchemie* (Hamburg 1985), S. 39.
- 8 Osteroth, ebd., S. 39.
- 9 Strube, ebd., S. 141.
- 10 D. Osteroth, ebd., S. 44.
- 11 J. G. Smith, *The Origins and Early Development of the Heavy Chemical Industry in France* (Oxford 1979).

- 12 H. Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Leipzig 1950), Bd. I, S. 692f.
- 13 Veröffentlicht in: *Chemical News* 10 (1869) und *Dinglers Polytechnisches Journal* 194 (1869), S. 51.
- 14 Vgl. *Chemie in unserer Zeit* 3 (1969).
- 15 *Chemie-Ingenieur-Technik*. 37, A 99 (1968).
- 16 *Chemical and Engineering News* 47, Nr. 17, 14 u. Nr. 19, 14 (1968).
- 17 K. Weissermel u. Hans-Jürgen Arpe, *Industrielle Chemie*, 2 (Weinheim u.a. 1978), S. 54.
- 18 Weissermel, Arpe, ebd., S. 209.