

Neuere Anschauungen und Arbeiten auf dem Gebiete der Extraktion, Schwelung und Hydrierung der Steinkohle.

Von Dr. ED. MOEHRLE. Duisburg-Meiderich*).

(Eingeg. 5. März 1935.)

Die außerordentlich verwickelten physikalischen und chemischen Vorgänge bei der sogenannten Kohleverflüssigung nach *Bergius* lassen sich in der Hauptsache zerlegen in eine Aufspaltung des Kohlemoleküls durch thermische Einwirkung, (Schwelung), sodann weiter in einen Auflösungs- und Hydriervorgang der entstandenen Bruchstücke. Ohne vorherige Aufspaltung des Kohlemoleküls ist seine Hydrierung nicht möglich. Durch Arbeiten im Gemisch mit Öl wird die Aufschließung und Auflösung der Kohle, durch Arbeiten mit hohem Wasserstoffdruck die Hydrierung gefördert. Beide Merkmale sind bereits in dem grundlegenden *Bergius*-Patent 303272 aus dem Jahre 1914 enthalten.

Als erster beschrieb *Börnstein*¹⁾ im Jahre 1906 eindeutig die Vorgänge bei der Wärmebehandlung fester Heizstoffe, insbesondere auch von Steinkohlen, und stellte fest, daß „bei schrittweise gesteigerter Erhitzung der Fortschritt der Zerlegung sowohl an der sich entsprechend ändernden Zusammensetzung der zurückbleibenden festen Stoffe, als auch an der Menge und Natur der flüchtigen Abspaltprodukte verfolgt werden konnte“. Bei einer Ruhrkohle stellte er bei langsam steigender Erhitzung z. B. folgende Zersetzungsstufen fest:

1. Stufe: bei 290°, 2. Stufe: bei 360°, 3. Stufe: bei 380°, 4. Stufe: bei 400—410°.

Dies Verhalten der Steinkohle ändert sich, wie gezeigt werden wird, auch nicht in Anwesenheit von Ölen oder Wasserstoff.

Druckextraktion der Steinkohlen.

Während nach dem *Rütgers*-Verfahren des D. R. P. 320056 (1918) — dasjenige von *Berl*²⁾ weist zum ersten Male auf das zur Druckextraktion besonders geeignete Tetrahydronaphthalin hin — durch die Verwendung hochsiedender Teeröle es erstmals gelingt, durch Druckextraktion bei 270 bis 350° größere Mengen (bis zu 50%) der Kohle in Lösung zu bringen, gestattet das Verfahren von *Pott-Broche*³⁾, die Steinkohle bis zu 80 und mehr Prozent durch Druckerhitzung zusammen mit geeigneten Ölen usw. aufzulösen.

Der Fortschritt dieses Verfahrens gegenüber den älteren beruht auf der Beobachtung, daß man die Druckextraktion der Steinkohle bei stufenweise steigenden Temperaturen durchführen muß, die jeweils dicht unterhalb der Zersetzungstemperatur der Kohle bzw. der Restkohle liegen. Die Zersetzungstemperatur des nach der ersten Extraktion zurückbleibenden Restmaterials ist höher als die der Ausgangskohle, und jede weitere Restkohle weist eine höhere Zersetzungstemperatur auf als die Restkohle der vorhergehenden Extraktion. Um die höchste Extraktionsausbeute zu erzielen, muß zwar die Temperatursteigerung bis zur höchsten Zersetzungstemperatur getrieben, diese jedoch nicht wesentlich überschritten werden, weil sonst eine erhebliche Verminderung der Ausbeute eintritt.

*) Nach einem Vortrag auf der Jahreshauptversammlung des Bezirksvereins Rheinland-Westfalen des Vereins deutscher Chemiker im Hause der Technik in Essen, am 24. Januar 1935.

¹⁾ *Börnstein*: „Über die Zersetzung fester Heizstoffe bei langsam gesteigerter Temperatur“, J. Gasbel. **49**, 627 [1906].

²⁾ D. R. P. 411 540 von *Berl*.

³⁾ „Glückauf“ **69**, 903 [1933].

Während sich *Pott* und *Broche* bei ihrem Verfahren zur Feststellung der verschiedenen Zersetzungspunkte der Kohle der Knickpunkte in der Gasabspaltungs-(Methan-)Temperaturkurve (Abb. 1) bedienen, wurden bei eigenen Versuchen der Gesellschaft für Teerverwertung (auf Anregung von Dr. *Ihlder* durchgeführt von Dr. *Kaffer*), bei

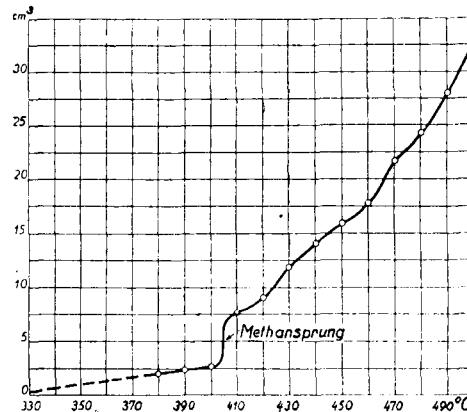


Abb. 1. Methankurve einer Restkohle.
Zersetzungstemp. 405°.

denen Tetrahydronaphthalin benutzt wurde, die Zersetzungspunkte durch die bei gleichmäßiger Aufheizung auftretenden Haltepunkte der Zeit-Temperatur-Kurven ermittelt (Abb. 2), da die Zersetzung der Kohle bekanntlich Wärme verbraucht, und daher im Zersetzungsbereich ein Temperaturanstieg ausbleiben muß, solange diese dauert.

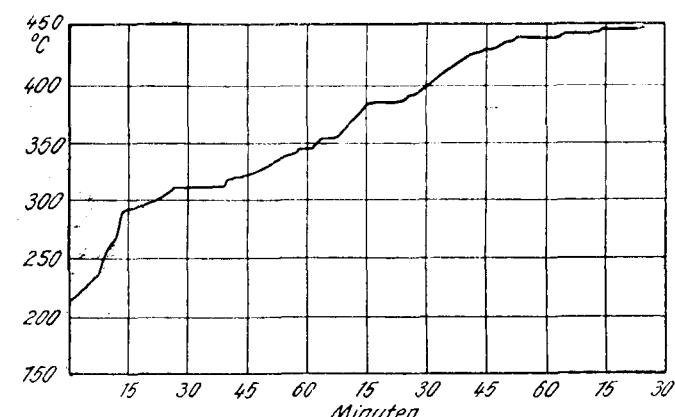


Abb. 2. Kohle—Tetralin (Schwelung + Lösung).

Zum Vergleich zeigt Abb. 3 die Zeit-Temperatur-Kurve des Tetrahydronaphthalins selbst, Abb. 4 die der reinen Kohle. Bei der Erhitzung von Kohle in Gegenwart von Lösungsmitteln und unter hohem Wasserstoffdruck sehen die Kurven anders aus (Abb. 5 und 6), indem hier nicht Haltepunkte, sondern an Stelle der horizontalen Kurvenstücke senkrechte Sprünge bei den gleichen Temperaturen auftreten, die durch die starke positive Wärmetonung des Hydriervorganges bedingt sind, der die negative der Spaltvorgänge wesentlich übersteigt. Jedenfalls beweist aber diese Tatsache, daß der Hydrierung ein Aufspaltvorgang vorhergeht und die Hydrierung in der Hauptsache erst an den Spaltungsstücken eintritt. Das Entscheidende

ist daher in jedem Falle der Spaltungsvorgang, an dem sich auch durch die Gegenwart von Lösungsmitteln und Wasserstoff nichts ändert. Der Gesamtorgang der sog. „Kohleverflüssigung“ besteht also in einer Spaltung, einer Auflösung der Spaltstücke und einer Hydrierung der letzteren.

Von der Seite einer möglichst hohen Extrakt- oder Ölausbeute gesehen, hat die Extraktion gegenüber der reinen thermischen Behandlung der Kohle (der Schwelung)

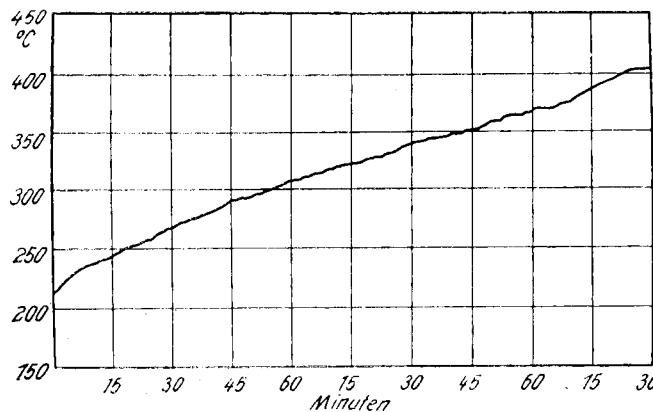


Abb. 3. Tetralin (Druckerhitzung).

den Vorteil, daß einerseits durch die Anwesenheit des Öles eine weitaus bessere und schnellere Durchwärmung der Kohle erreicht wird, andererseits aber die Zersetzungprodukte durch ihre Auflösung im Öl schneller vom Ort ihrer Entstehung fortgeführt und vor weiterer Zersetzung bewahrt bleiben. Bei allen diesen Vorgängen ist eine Gasabspaltung zu beobachten, die zeigt, daß es bei der Extraktion der Kohle nicht ohne eine merkliche Zersetzung abgeht. Die Druckextraktion der Kohle kann daher als eine äußerst schonende „Schwelung in Gegenwart von Öl“ bezeichnet werden, die gleichzeitig durch die aufschließende Wirkung des Öles und durch sein Eindringen in die Zellerräume des im Aufbrechen befindlichen Kohleteilchens gefördert wird.

Unveränderte Kohle wird sich also nicht lösen, sondern nur im Abbau begriffene Kohlesubstanz, wobei nicht zu übersehen ist, daß auch schon hier eine Hydrierung durch das gebildete Gas in gewissem Umfange stattfinden wird.

Auch bei der Extraktion der Kohle werden also die eingangs erwähnten drei Teilvergänge, und zwar die Aufspaltung der Kohle durch Wärmeeinwirkung (Schwelung), die aufschließende Lösung des auseinanderbrechenden Kohlemoleküls durch das Öl und die teilweise Hydrierung der bei der Aufspaltung des Kohlemoleküls auftretenden Spalt- und Zersetzungprodukte, die entscheidende Rolle spielen. Die reine Schwelung und die Totalhydrierung der Steinkohle unterscheiden sich von der Extraktion in der Hauptsache durch die Verschiedenheit des Verhältnisses, in dem die drei Vorgänge nebeneinander stattfinden. Bei der Extraktion der Kohle steht die schonende thermische Zersetzung im Extraktionsöl und die Aufschließung neben der Lösung im Vordergrund, während die Hydrierung nur in geringerem Maße am Gesamtorgang beteiligt ist.

Durch Steigerung des Wasserstoffdruckes läßt sich die Extraktionsausbeute erhöhen, wie folgende Versuche an Lohberg-Kohle (Gasflammkohle) gezeigt haben:

- Bei 0 at Wasserstoffvordruck: Extraktionsausbeute: 60 %
- Bei 5 at Wasserstoffvordruck: Extraktionsausbeute: 62 %
- Bei 20 at Wasserstoffvordruck: Extraktionsausbeute: 65 %
- Bei 80 at Wasserstoffvordruck: Extraktionsausbeute: 82 %
- Bei 125 at Wasserstoffvordruck: Extraktionsausbeute: 90 %.

Bei diesen Versuchen wurde bereits das Gebiet der Druckhydrierung erreicht. Daß die Anwesenheit von

Katalysatoren die Ausbeuten bei der Extraktion durch steigende Hydrierungswirkung beschleunigt, ist verständlich.

Jedenfalls ist auf dem Gebiete der Druckextraktion der Steinkohle das letzte Wort noch nicht gesprochen. Auch hier werden noch weitere Erfolge zu erreichen sein, wenn wir noch tiefer als bisher in die verwickelten Vorgänge eindringen, sie erkennen und leiten lernen.

Schwelung der Steinkohle⁴⁾.

Die Schwelung der Steinkohle, d. h. ihre thermische Aufspaltung, beginnt bei etwa 250° und ist bei etwa 500° beendet. Wie wir gesehen haben, ist diese thermische Zersetzung der Steinkohle die grundlegende chemische Reaktion, von der alle anderen ausgehen. Bei dem Schwelvorgang findet zunächst eine Wanderung des Wasserstoffs statt, und zwar derart, daß in den niedriger siedenden Schwelprodukten eine Anreicherung stattfindet auf Kosten des Schwelrückstandes. Es ist anzunehmen, daß beim einfachen Schwelvorgang gleichzeitig hydrierende Einwirkungen, teilweise katalytisch gefördert durch den Halbkoks, stattfinden. Ebenso wird die auflösende oder aufschließende Wirkung des Schwelteeres auf noch nicht aufgeschlossene oder in der Aufschließung befindliche Kohle eine Rolle spielen, da die behandelte Kohle in der Schwelapparatur erst nach und nach auf die Endtemperatur gebracht wird. Aus heißen Kohlepartien stammende Dämpfe werden sich daher auf kälteren niederschlagen und derart wirken können.

Gegenüber der Extraktion ergibt die Schwelung eine außerordentlich viel niedrigere Ausbeute von etwa 10% gegen bis zu 80%, da einerseits bei den üblichen Schweltemperaturen die abgespaltenen Produkte infolge ihrer Schwerflüchtigkeit nicht schnell genug aus der Apparatur entfernt werden können, andererseits bei der bereits ziemlich hohen Schweltemperatur — man muß immerhin mit Wandtemperaturen von etwa 600° rechnen — einem Crackvorgang unterliegen.

Dies Mißverhältnis zwischen den Ausbeuten bei der Extraktion einerseits, der Schwelung andererseits legt es

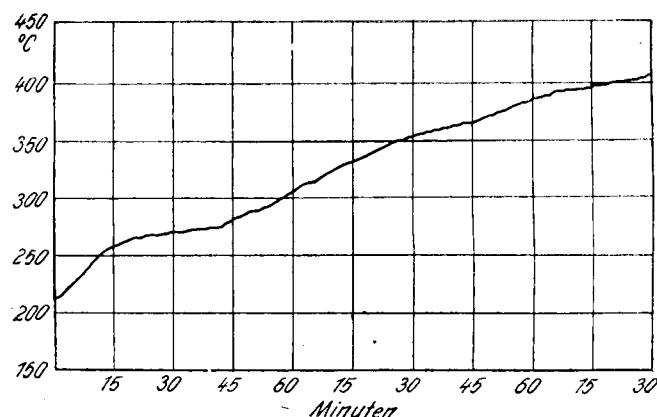


Abb. 4. Kohle (Schwelung).

nahe, zu untersuchen, ob es nicht Wege gibt, durch eine Änderung des Schwelprozesses größere Anteile der Kohlesubstanz zu gewinnen. Der nächstliegende Weg hierzu wäre vielleicht die Schwelung unter Druck, und zwar in Analogie mit der heutigen Art der Crackung, die bekanntlich heute ausschließlich unter Druck vorgenommen wird. Andeutungen in dieser Richtung liegen bereits in einer Arbeit von *Franz Fischer* und *Konrad Keller*⁵⁾ aus dem Jahre 1914 vor, die gezeigt haben, daß beim Verkoken von Kohle, allerdings unter Druckwasserstoff, mit zu-

⁴⁾ Über die Entwicklung der Steinkohlenschwelung vgl. *Pott*, diese Ztschr. 47, 346 [1934].

⁵⁾ Ges. Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle, Bd. I, S. 148.

nehmendem Druck eine Abnahme des Koksrückstandes unter gleichzeitiger Zunahme der Teerausbeute eintritt. Bei der Druckschwelung ist zu erwarten, daß größere Mengen an Spaltprodukten flüssig bleiben und daher eine steigende extrahierende Wirkung ausüben können, wobei eine weitgehende Schonung der primären Zersetzungspprodukte zu erwarten ist. Schließlich ist die Durchführung der Druckschwelung nur eine technische Frage, die sich bei unserer heutigen Erfahrung auf diesem Gebiet ohne weiteres lösen lassen, zumal es sich nur um mittlere Drucke handeln dürfte. Gefördert werden könnte der Vorgang auch durch Zusatz von möglichst hitzebeständigen Ölen. Es sollte sich auf diesem Wege eine Verdopplung bzw. Verdreifachung der Teerausbeute erreichen lassen, wenn die Temperatur unterhalb 500° gehalten wird, und der Vorgang würde sich dann einer Druckextraktion nähern. Verfahren zur Verschwelung von Kohle in Öl sind in den letzten Jahren in Amerika entwickelt worden⁶), die allerdings nicht unter erhöhtem Druck arbeiten, was gerade nach Ansicht des Verfassers besonders wichtig ist.

Hydrierung der Steinkohlen.⁷⁾

Wie bereits wiederholt erwähnt, ist die thermische Aufspaltung der Kohle die Grundreaktion aller Hydrierprozesse, was auch für die klassischen Versuche von *Berthelot*⁸⁾ gilt, der als Hydrierungsmittel Jodwasserstoff bei 270° benutzte. Das hierbei u. a. entstandene Benzol oder Hexan kann nur durch eine vorherige Aufspaltung der Kohlesubstanz entstanden sein. Die Kohlehydrierung setzt also erst bei den oben erwähnten Zersetzungstemperaturen ein, und die dabei entstehenden, sehr unbeständigen Bruchstücke haben die Neigung, sehr leicht Wasserstoff anzulagern, gegebenenfalls unter weiterem Zerfall, oder sich mit ungesättigten Resten zu neuen Großmolekülen zusammenzulagern. Jedenfalls tritt durch Sättigung mit Wasserstoff schließlich eine Stabilisierung ein, so daß weiterer Zerfall usw. aufhört. Hierbei wirkt Erhöhung der

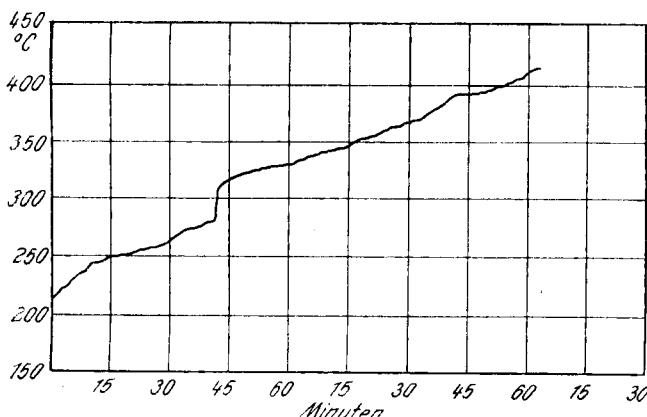


Abb. 5. Kohle-Tetralin-Wasserstoff.
75 at Vorpressung; Schwelung - Lösung - Hydrierung.

Temperatur in Richtung der Erzeugung niedriger siedender Endprodukte.

Das jeweilige Endergebnis eines solchen Vorganges ist die Resultante einer ganzen Anzahl von Einzelvorgängen, die sich im einzelnen natürlich nicht mengenmäßig auseinanderhalten lassen. Es sind vorwiegend folgende Vorgänge: Wasserabspaltung, Kohlendioxydabspaltung, Methan- und Äthanabgabe, Entteerung, Abspaltung von

⁶⁾ „Glückauf“ 71, 10 [1935].

⁷⁾ Es sei in diesem Zusammenhang verwiesen auf die Ergebnisse des Steinkohlegrößversuchs; vgl. *Pier*, „Zur Frage der Kohlehydrierung“ Chem. Fabrik, 8, 45 [1935].

⁸⁾ *Berthelot*: Les carbures d'hydrogène II, Paris, 1901, S. 21.

Wasserstoff, Abspaltung von Seitenketten, Polymerisation von ungesättigten Bruchstücken. Der infolge des angewandten großen Druckes in höchstmöglicher Konzentration einwirkende Wasserstoff, dessen Wirkung durch Katalysatoren beschleunigt und gelenkt wird, erzwingt dann durch Absättigung und Hydrierung den gewollten Endzustand.

Wenn man also bedenkt, daß der gesamte „Kohleverflüssigungsprozeß“ sich aus Spaltungs-, Extraktions-

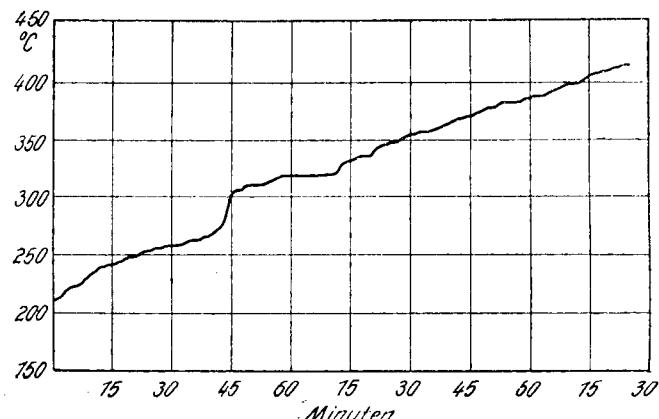


Abb. 6. Kohle - Tetralin - Wasserstoff.
100 at Vorpressung; Schwelung - Lösung - Hydrierung.

und Hydrierungsvorgängen zusammensetzt und aufbaut, diese drei Vorgänge aber wiederum den Verlauf jedes einzelnen beeinflussen, so kann man sich ein Bild machen von der Unzahl der im Reaktionsofen sich abspielenden Vorgänge der verschiedensten Art.

Eine Reihe derartiger Reaktionen ist bereits besonders erforscht und sichergestellt. Im folgenden einige Beispiele: Unmittelbare Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Anthracen zu Tetrahydroanthracen, Naphthalin zu Tetrahydrophthalin), Hydrierung von Olefinen zu Kohlenwasserstoffen der Methanreihe (Äthylen zu Äthan, Propylen zu Propan, Butylen zu Butan, Hexylen zu Hexan), Absättigung einer abgespaltenen Methylgruppe zu Methan (Methylnaphthalin zu Naphthalin + Methan), Reduktion der OH-Gruppe von Phenolen (Phenol zu Benzol, Kresol zu Toluol), Dehydrierung eines hydroaromatischen Kohlenwasserstoffes (Cyclohexan zu Benzol, Dekalin zu Naphthalin), Anlagerung von Wasserstoff an hochmolekulare ungesättigte Spaltprodukte der Kohle, hydrierende Aufspaltung sämtlicher organischer Schwefelverbindungen (Thiophen und Thionaphthen) unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, Aufspaltung organischer Sauerstoffverbindungen vom Typus des Cumarins und des Diphenylenoxydes unter Bildung von Wasser, Stickstoffentfernung aus der Kohle unter Bildung von Ammoniak, Sauerstoffentfernung aus der Kohle unter Bildung von Wasser, synthetische Bildung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff (besonders im Falle der Verwendung von für die Methanbildung geeigneten Katalysatoren), Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasser in Kohlensäure und Wasserstoff, Verhinderung von Polymerisation und Koksbildung.

In diesem Zusammenhang ist interessant das Verhalten des Indens⁹⁾, weil hierbei zwei Reaktionen mit etwa gleicher Geschwindigkeit verlaufen: 1. Die Polymerisation des Indens unter Wasserstoffabspaltung zum Chrysen oder zum Truxen, 2. die Hydrierung des Indens zum Hydrinden. Beim Arbeiten ohne Katalysatoren erhält man bei der Druckhydrierung bei 430° 50% Hydrinden und 50% Chrysen,

⁹⁾ Vgl. hierzu auch *Spilker*, „Über Perhydrochrysen und Konstitution der Schmieröle“, diese Ztschr. 48, 368, [1935].

und zwar ohne Wasserstoffverbrauch; infolgedessen ergab Druckerhitzung ohne Wasserstoff das gleiche Ergebnis. Katalysatoren erhöhen die Ausbeute an Hydrinden.

Wie schon erwähnt, ist die Hydrierung ein so stark exothermer Vorgang, daß die endotherm verlaufende Spaltreaktion der Kohle weitaus überdeckt wird, die waagerechten einen Temperaturstillstand anzeigen den Kurvenstücke der Zersetzungskurven (Abb. 2) daher sich in senkrechte Temperatursprünge (Abb. 5 und 6) verwandeln. Bereits bei einem Anfangsdruck von 75 at, besser noch bei einem solchen von 100 at, ist dies deutlich erkennbar. Die Anfangspunkte dieser plötzlich einsetzenden Temperaturerhöhungen sind charakteristischerweise die Zersetzungspunkte.

Alle oben erwähnten einzelnen Umsetzungen sind vom Verfasser im Laufe der letzten Jahre beobachtet worden. Ihre Zahl läßt sich naturgemäß beliebig vergrößern. Sie lassen es verständlich erscheinen, daß durch Änderung der Arbeitsbedingungen, also der Temperatur, des Druckes, der Umsetzungsdauer, durch andere Wahl des Ausgangsmaterials und durch Änderung der Katalysatoren nach Art und Menge der Anwendung der Druckhydrierung keinerlei Grenzen gesetzt sind.

Ein weiterer Einblick in den Mechanismus derartiger Vorgänge konnte durch die Untersuchung der Druckspaltung von Phenol- bzw. Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten (Bakelit) unter Wasserstoff gewonnen werden. Während derartige Produkte z. B. beim Anzünden nicht verbrennen, sondern nur verkohlen, lassen sie sich bei der Druckhydrierung wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln, wobei allerdings einerseits keine solchen Katalysatoren benutzt werden dürfen, die die Hydroxylgruppe reduzieren, wie z. B. Molybdän oder Eisensulfid, andererseits der Formaldehyd in Methan und Wasser übergeht. Dies geschützte Verfahren ist volkswirtschaftlich von großer Bedeutung, weil es gestattet, aus dem Abfall oder Schrott derartiger Kunstmassen das in der Hauptsache benutzte Phenol fast vollkommen wiederzugewinnen. Diese Reaktion (vgl. Abb. 7) zeigt an einem leicht zu übersehenden Beispiel, wie man sich etwa die Entstehung von Kohlenwasserstoffen, von Phenolen und von Reaktionswasser aus dem komplizierten Kohlemolekül vorzustellen hat.

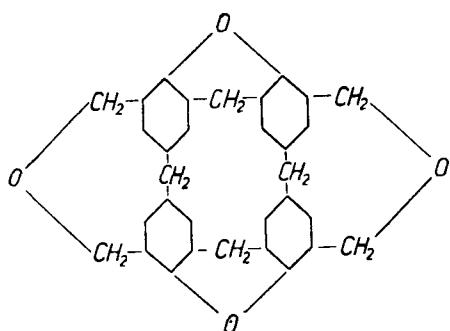


Abb. 7. Konstitutionsformel des Bakelits.

Bei geeigneten Temperaturen kann andererseits bei höhersiedenden Steinkohlenteer-Kohlenwasserstoffen die reine Hydrierungsreaktion in den Vordergrund treten; so kann Anthracen in An- oder Abwesenheit von Katalysatoren in hydrierte Anthracene übergehen, unter denen das Tetra- und Oktohydroanthracen nachweisbar sind. Ähnlich Phenanthren und Acenaphthen. Andere Teerbestandteile, wie z. B. das Carbazol, widerstehen dieser Reaktion, die daher vom Verfasser seit 10 Jahren zur Darstellung von Reincarbazol (Trennung von Anthracen, Phenanthren usw.) mit Erfolg benutzt worden ist, da das unveränderte Carbazol durch einfaches Abfiltrieren von

den anderen hydrierten Körpern isoliert werden kann. Ähnliches gilt für Diphenyl, Dimethylnaphthaline, Pyren.

Die gleichen Unterschiede gelten auch bei der katalytischen Hochdruckhydrierung unter Anwendung hoher Reaktionstemperaturen zwecks Spaltung der Hydrierungsprodukte zur Erzielung einer höchstmöglichen Ausbeute an niedrigsiedenden und klopfesten Motortreibstoffen. Die Untersuchung der verschiedenen Teerölfraktionen in einer kontinuierlich arbeitenden Röhrenapparatur im halbtechnischen Maßstabe ergab die interessante Tatsache, daß die verhältnismäßig niedrigsiedenden Fraktionen von 230—260°, die bei gewöhnlicher Temperatur keine festen Ausscheidungen zeigen, sich für die Druckhydrierung schlechter eignen als die infolge ihres hohen Gehaltes an festen Teerkohlenwasserstoffen festen oder fast festen höhersiedenden Fraktionen von 260—320°. Dies ist von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung. Die Gesamtausbeute an Benzin beträgt insgesamt 87,5 Gew.-% oder 109 Vol.-%. Die Klopffestigkeit ist ausgezeichnet, Oktanwert 90—91, spez. Gew. $d = 0,799$, Siedegrenzen: 65—100°: 56%, bis 180°: 96%. Es ist ohne weitere Reinigung unmittelbar verkaufsfähig. (Harzbildnertest 6 mg.)

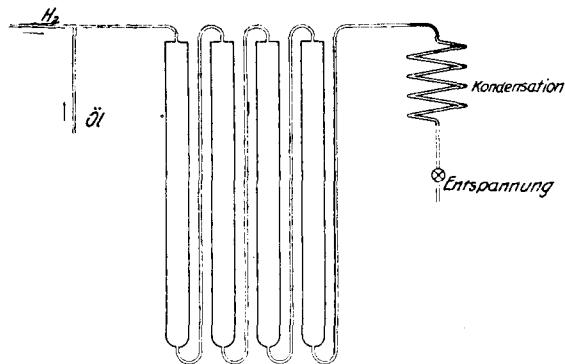


Abb. 8. Röhrenapparatur.

Die benutzte Röhrenapparatur (Abb. 8) besteht aus senkrecht stehenden, abwechselnd weiteren und engeren Röhren, in denen das Öl und der Wasserstoff in den weiten Röhren von oben nach unten und in den engen von unten nach oben durchläuft. Polymerisationen und Koksbildung werden durch diese Arbeitsweise vermieden.

Stark umstritten ist die wirtschaftliche Seite der Kohle-Totalhydrierung. Es handelt sich heute nicht mehr allein um ein technisches Problem, das als vollkommen gelöst angesehen werden kann, sondern immer mehr um ein Preisproblem. Denn es ist nicht zu verantworten, sich durch starken Ausbau der Totalhydrierung für die Zukunft auf einen zu hohen Treibstoffpreis festzulegen, solange irgendwelche andere Möglichkeiten vorhanden sind, den Kraftfahrzeugbetrieb billiger zu gestalten. Das ist nicht in letzter Linie für die Zukunft der Motorisierung Deutschlands entscheidend! Derartige Betrachtungen wirtschaftspolitischer Art sind im letzten Jahre von verschiedenen Seiten immer wieder in den Vordergrund gestellt worden.

Um eine Steinkohle mit einem Wasserstoffgehalt von 4,5—5% mit bestmöglichem Ausbeute in Öl überzuführen, ist soviel Wasserstoff erforderlich, daß dessen Kosten mehr als 40% der gesamten Hydrierungskosten betragen. Es ist daher möglicherweise vorteilhafter, nur die besonders geeigneten Teile der Kohlensubstanz, und zwar die wasserstoffreichsten, also vor allem die Destillationsprodukte oder Schwelprodukte zu hydrieren und die wasserstoffarmen Rückstände der Vergasung oder Verbrennung zuzuführen.

Die Schwelteere von Braun- oder Steinkohle z. B. verbrauchen bei der Überführung in Benzin etwa nur die Hälfte an Wasserstoff wie die Kohle selbst. Steinkohlen-

Schwelteer enthält etwa 8% disponiblen Wasserstoff, für die Hydrierung bestgeeignete jüngere Steinkohle (vorzugsweise Gasflammkohle) dagegen nur 4,5 bis 5%, wobei noch in bezug auf Aschegehalt und Gehalt an flüchtigen Bestandteilen derart hohe Anforderungen gestellt werden, daß eine kostspielige Vorbehandlung der Kohle unvermeidlich ist, und daher auch an die Hydrierung der fast aschefreien Extraktkohle nach dem *Pott-Broche*-Verfahren gedacht werden könnte. Nicht zu übersehen dabei ist allerdings, daß auch dies Verfahren das Ausgangsmaterial nicht unwesentlich verteuert.

Der aussichtsreichste Weg scheint daher die Verbindung von Schwelung und Hydrierung zu sein. Hierbei wird einerseits heute oft notleidende Feinkohle auf die billigste Art in hochwertigen stückigen Brennstoff mit ausgezeichneten Eigenschaften verwandelt, andererseits neben einer nicht unerheblichen Menge Benzin wasserstoffreicher Urteer erhalten, der wie bisher durch einfache Destillation von Benzin und Treiböl befreit werden kann, die beide als Motortreibstoffe verwandt werden können. Der als Treibstoff nicht unmittelbar verwandte höhersiedende Urteeranteil, also etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge, ist infolge seines immer noch ausreichend hohen Wasserstoffgehaltes durch katalytische Druckhydrierung in Benzin oder Mittelöl zu verwandeln.

Auch der hierbei entstehende Schwelkoks kann ausgezeichnet zum Betrieb von Fahrzeuggeneratoren verwandt werden ebenso zur Wassergas- und damit zur Wasserstofferzeugung für die Hydrierung, womit der Kreis geschlossen ist.

Dieser Vorschlag, der, wie erwähnt, auch von anderer Seite wiederholt erörtert worden ist, ist vom Verfasser auf der Frühjahrstagung 1934 der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung vorgetragen worden¹⁰⁾, und ebenso wird er auch neuerdings von Dr. *Pier*¹¹⁾ in Betracht gezogen.

¹⁰⁾ Diese Ztschr. **47**, 348 [1934]. ¹¹⁾ Chemiker-Ztg. **59**, 9 [1935].

Eine weitere Möglichkeit der Verbilligung liegt in der unmittelbaren Verwendung von Koksofengas, das etwa 55% Wasserstoff enthält, jedoch fehlen noch Großversuche.

Auch der Zusatz von Kohlenoxyd zum Hydriergas ist wegen der Herabdrückung der Reaktionswasserbildung von Vorteil, da es sich unter den Reaktionsbedingungen in bekannter Weise in Wasserstoff und Kohlendioxyd umsetzt. So gelang es, die Wasserbildung auf diesem Wege auf etwa $\frac{1}{7}$ herabzudrücken. Die direkte Verwendung von Koksofengas dürfte trotz der höheren Kompressionskosten und anderer kleinerer Nachteile zukünftig von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein. Zur Erzielung gleichen Wasserstoffteildruckes wäre eine ungefähre Verdoppelung des Reaktionsdruckes erforderlich, die indessen bei der nur logarithmisch ansteigenden Kompressionsarbeit nur etwa 30% Energieaufwand bedingt.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß bei der Extraktion, der Schwelung und der Hydrierung der Steinkohle alle diese drei Veredlungsvorgänge in ihrem abgestimmten Zusammenspiel den Kohleverflüssigungsprozeß ausmachen. Je tiefer wir in die Geheimnisse der Einzelvorgänge eindringen, desto klarer und übersichtlicher wird der Gesamtprozeß werden. Es ist außerdem versucht worden, für die Weiterentwicklung dieser Fragen neue Vorschläge zu machen, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind. Auf jeden Fall kann unser Treibstoffbedarf, wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, in fast beliebigem Unfang auf Grundlage der Steinkohle gedeckt werden, und zwar auf verschiedenen Wegen. Hier ein harmonisches Verhältnis herzustellen, ist die Aufgabe unserer Kohlechemiker, mit deren Hilfe es gelingen wird, unser Vaterland in bezug auf die Motorisierung vom Auslande unabhängig zu machen, einerlei, ob wir unsere Fahrzeuge mit Kohlenstaub, Kohlenextrakt, Kohlenöl, Kohlenbenzin oder Kohlengas antreiben werden.

[A. 66.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung der Methoxylgruppen im Holz.

Bemerkungen zu der von Dr. W. Ender beschriebenen Methode.

Von Dr. K. STORCH, nach Versuchen von I. Wenzel.

(Eingeg. 21. Juni 1935).

(Aus dem Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule, Hann.-Münden; Vorstand: Prof. Dr. Wedekind.)

Für Untersuchungen, die im hiesigen Institut auf Anregung von Professor Dr. *E. Wedekind* durchgeführt werden, erschien es von Bedeutung, eine Methode zu kennen, die es gestattet, den Methoxylgehalt sowohl von Hölzern als auch von Lignin- und Pigmentpräparaten einwandfrei und möglichst einfach zu bestimmen. Nach den Veröffentlichungen von *W. Ender*¹⁾ mußte dessen Versuchsgang und -anordnung für unsere Zwecke zu verwerten sein.

Ender weist in seinem Aufsatz „Methoxyl-Bestimmung im Holz“ darauf hin, daß gegen die Anwendung der bisher üblichen Methoden zur Bestimmung von Methoxylgruppen bei manchen Naturprodukten, z. B. beim Holz und beim Lignin, Bedenken bestehen. Andererseits glaubten wir einen Vorteil in der von ihm angegebenen Methode darin zu erblicken, daß sich mit dieser die Ausführung größerer Serien billiger gestalten würde als bei Anwendung anderer Verfahren. Bei Bestimmung des Methoxylgehaltes von solchen Ligninpräparaten, die durch Einwirkung von 63—72%iger Schwefelsäure auf Holz erhalten waren, befriedigten die Ergebnisse in keiner Weise.

Es war deshalb zunächst nachzuprüfen, ob die Bestimmung des Methylalkohols bei Verwendung der

angegebenen Apparatur richtige Werte lieferte. Wir verwendeten hierzu Lösungen von mit Kalilauge verseiftem Dimethyloxalat. Bei den von *Ender* als am günstigsten bezeichneten Geschwindigkeiten des Kohlensäurestromes fielen unsere Ergebnisse zu hoch aus. Die Ergebnisse wurden besser durch Einschalten einer zweiten Waschflasche mit Natriumbicarbonatlösung; befriedigende Genauigkeit wurde aber erst bei Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit unter 3 l je h erreicht, und zwar bei Einhaltung der von *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*²⁾ angegebenen Grenzen. Es mag sein, daß die von *Ender* empfohlene Apparatur in ihren Dimensionen mit der von uns verwendeten nicht ganz übereinstimmt (nähere Maßangaben fehlen) und daß darin die Ursache für die Abweichungen in den Resultaten zu suchen ist. So konnten wir erst, nachdem empirisch die geeignete Strömungsgeschwindigkeit der Kohlensäure sowie die Reaktionsdauer ermittelt waren, und sowohl Blindversuche als auch Bestimmungen bekannter Mengen Methylalkohol richtige Ergebnisse geliefert haben, uns der Bestimmung der Methoxylgruppen im Holz zuwenden.

Nach der Vorschrift von *Ender* erhielten wir für Kiefernholz etwas geringere Werte, als sie unter den

¹⁾ Diese Ztschr. **47**, 227 u. 257 [1934].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 696 [1924].