

## Über die Gewinnung von Phenol und Kresolen aus Steinkohle

Von Dr. E. MOEHRLE und Dr. F. BAUERFELD

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich

Eingeg. 2. Februar 1939

Die ständig wachsende Erzeugung von Kunstharzen aus Phenol und Kresolen verursacht einen ebenso ständig zunehmenden Bedarf an diesen Erzeugnissen. Als einziges Ausgangsmaterial für ihre technische Gewinnung steht bis heute nur die Kohle zur Verfügung; leider sind die aus den Nebenprodukten der Kohle unmittelbar gewinnbaren Mengen verhältnismäßig gering. Da nun die Kokereiteere je nach Ausgangskohle und Verkokungstemperatur einen sehr wechselnden Gehalt an Phenol und Kresolen besitzen, gewisse Steinkohlenschwelteere dagegen, die bei Schwelltemperaturen von 500—600° erzeugt werden, gegenüber dem Kokereiteer einen erheblich höheren Phenol- und Kresolgehalt aufweisen, da außerdem durch die Arbeiten von Franz Fischer u. Mitarb.<sup>1)</sup> erwiesen ist, daß die Phenole bei Temperaturen über 750°, die im Koksofen immer vorliegen, reduziert und in die entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, haben wir uns die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welche Mengen Phenol und Kresol unter optimalen, schonendsten Bedingungen aus der Steinkohle erhalten werden können. Am vorteilhaftesten schien hierfür der Aufschluß der Kohle durch Druckhydrierung, weil sich auf diesem Wege unerwünschte Nebenreaktionen und weitere Veränderungen der primär aus der Kohle entstandenen Stoffe weitgehend verhindern lassen. Das Verfahren bietet ferner Gelegenheit, die Kohle bei den verschiedensten Zersetzungstemperaturen zu studieren und die günstigsten Ausbeuten in bezug auf Phenol und Kresole festzustellen.

Zu den Versuchen fand eine Lohberg-Gasflammekohle Verwendung, die durch nachstehende Elementaranalyse<sup>2)</sup> charakterisiert ist:

Kohlenstoff .....	78,68% (bezogen auf die Kohle im (ungetrockneten Zustand)
Wasserstoff .....	4,25%
Stickstoff .....	0,85%
Gesamtschwefel (S) .....	2,27%
Fyritschwefel (S) .....	1,48%
Ascheschwefel (S) .....	0,50% (auf Kohle bezogen)
Kohlenstoff (CO <sub>2</sub> ) .....	8,28%
Asche .....	9,50%
Hygr. Wasser .....	1,01%
Luftstoff (O <sub>2</sub> ) .....	5,70% (als Rest angegeben).

Die feingemahlene Kohle wurde unter Zugabe von 40% Tetralin<sup>3)</sup> und 5% Luxmasse (alkalisches Eisenoxyd) in einem Drehautoklaven zusammen mit Wasserstoff, der mit 120 at aufgepreßt war, auf 400°, 420°, 450°, 480° und 490° gleichmäßig aufgeheizt. Die Temperatur wurde jeweils 1 h eingehalten. Der Druck stieg während des Aufheizens auf 300—320 at.

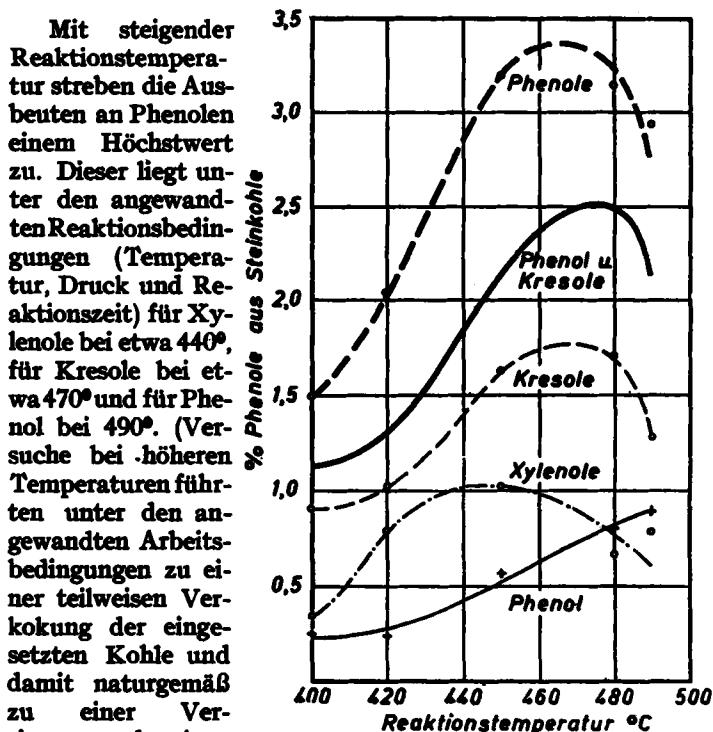
Für jede Versuchsserie wurden in 16 Einzelversuchen insgesamt 5600 g Kohle, 2240 g Tetralin und 280 g Luxmasse angewandt.

Die flüssigen Reaktionsprodukte jeder Versuchsserie wurden gesammelt und destilliert. Bei der ersten Destillation wurden die bis 300° siedenden Öle abgetrennt und durch eine Redestillation über eine Kolonne die Ölfraktion 180—240° herausgeschnitten. Diese Fraktion enthält das unveränderte oder z. T. in Naphthalin umgewandelte Tetralin sowie das ganze Phenol und die Kresole, die aus der Kohle entstanden sind. Der Phenol- und Kresolgehalt

wurde nach der von der Überwachungsstelle für Mineralöl herausgegebenen Untersuchungsvorschrift<sup>4)</sup>, die sehr genaue und zuverlässige Werte liefert, festgestellt und auf die angewandte lufttrockene Steinkohle umgerechnet.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in folgender Zusammenstellung und in dem Kurvenbild wiedergegeben.

Reaktionstemperatur °C	% Ausbeute aus Steinkohle		
	Phenol	Kresole	Xylenole
400	0,25	0,90	0,34
420	0,23	1,02	0,78
450	0,56	1,62	1,01
480	0,79	1,69	0,65
490	0,88	1,27	0,77



Mit steigender Reaktionstemperatur streben die Ausbeuten an Phenolen einem Höchstwert zu. Dieser liegt unter den angewandten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck und Reaktionszeit) für Xylenole bei etwa 440°, für Kresole bei etwa 470° und für Phenol bei 490°. (Versuche bei höheren Temperaturen führen unter den angewandten Arbeitsbedingungen zu einer teilweisen Verkokung der eingesetzten Kohle und damit naturgemäß zu einer Verringerung der Ausbeute.) Die beste Ausbeute an Phenolen (Phenol, Kresole und Xylenole) wurde bei 460—470° erzielt; die größte Menge an Phenol und Kresol fällt bei 470—480° an, wie die Summenkurven des Kurvenbildes zeigen.

Um den Einfluß des Verteilungsmittels auf die Ausbeuten an Öl und damit an Phenol und Kresol festzustellen, wurde auch eine Reihe von Versuchen ohne Zusatz durchgeführt. Obwohl dann leicht Verkokungen auftreten, wurde auch bei diesen Versuchen eine Ausbeute von 0,53% Phenol und 0,92% Kresolen, auf die Kohle bezogen, erhalten. Die etwas geringere Ausbeute war zu erwarten, da die spaltende Hydrierung von Kohle ohne Verteilungsmittel nur schwer durchführbar ist.

<sup>1)</sup> Bekanntmachung Nr. 6 der Überwachungsstelle für Mineralöl vom 11. 6. 1937 zur Anordnung Nr. 13 (Deutscher Reichsanzeiger vom 12. 6. 1937).

Bei dem üblichen Weg der Gewinnung von Phenol und Kresolen aus Steinkohle über den bei der Verkokung anfallenden Steinkohlenteer ergeben sich, auf die Kohle bezogen, viel geringere Ausbeuten; bei einem Teeranfall von 4% bei der Verkokung errechnen sich folgende Werte:

Phenol	0,1 - 0,5%	des Teeres = 0,004 - 0,02%	im Mittel 0,012% der Kohle
Kresole	0,2 - 1,0%	des Teeres = 0,008 - 0,04%	im Mittel 0,024% der Kohle
Nylene	0,1 - 0,2%	des Teeres = 0,004 - 0,008%	im Mittel 0,006% der Kohle

Phenole im Mittel 0,042% der Kohle

Auf die Kohle bezogen beträgt bei der Druckhydrierung von Steinkohle der Anfall an Phenol und Kresol etwa das 75fache gegenüber der Ausbeute bei der Verkokung.

Es kann nicht in Frage kommen, Steinkohle nur unter dem Gesichtspunkt der Gewinnung von Phenol und Kresolen der Hydrierung zu unterwerfen. Da aber die Hochdruckhydrierung der Steinkohle zum Zwecke der Benzingewinnung seit einiger Zeit schon im großen Maßstabe betrieben wird, ist hier eine neue und ergiebige Quelle zur Gewinnung von Phenol und Kresolen gegeben, wenn dem aus der Steinkohle erzeugten Mittelöl vor seiner Umwandlung in Benzin die phenol- und kresolhaltigen Öle entzogen und diese in den Carbolsäurefabriken auf Phenol und Kresole aufgearbeitet werden.

[A. 11.]

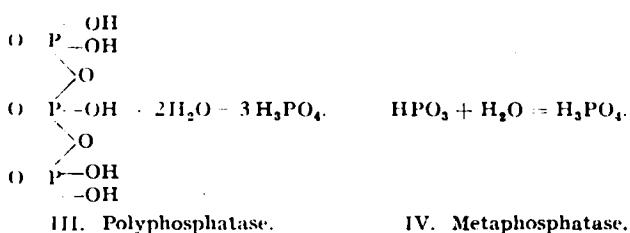
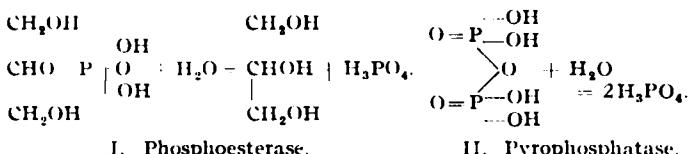
## Über „phosphatatische“ Wirkungen von Hydrogelen

Von Prof. Dr. EUGEN BAMANN,

Aus der Pharmazeutischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Tübingen

Eingeg. 26. Oktober 1938

Bei der vielseitigen wissenschaftlichen Durchforschung der Metalloxyde und Hydroxyde ist bisher eine nicht uninteressante Eigenschaft unbekannt geblieben, nämlich das Vermögen, Reaktionen, die an gewissen Abkömmlingen der Phosphorsäure vor sich gehen, katalytisch zu beeinflussen. Es sind Reaktionen, die — von der unspezifischen Wirkung der H- und OH-Ionen abgesehen — nach unseren bisherigen Kenntnissen nur von der Enzymgruppe der Phosphatasen bewirkt werden. Dazu gehören die Spaltung von Estern der Phosphorsäure, die Überführung von anorganischem Pyrophosphat in Orthophosphat, die Aufspaltung von Polyphosphorsäuren in Orthophosphorsäure und schließlich die Umwandlung von Metaphosphat in Orthophosphat.



Während den Katalysatoren der tierischen und pflanzlichen Zelle jeweils ein beschränkter Wirkungsbereich zugewiesen ist, finden wir diese Spezifität bei den erwähnten phosphatatisch wirksamen anorganischen Katalysatoren nicht. Ihre Wirksamkeit erstreckt sich gleichzeitig auf die wichtigsten Derivate der Phosphorsäure, sie erfüllen also die Funktionen der Phosphoesterase, der Pyrophosphatase, der Polyphosphatase und der Metaphosphatase.

### I. Die Spaltung von Estern der Phosphorsäure<sup>1, 2)</sup>.

Für die Spaltung der Ester der Phosphorsäure ist nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Metallhydroxyden geeignet. Dazu gehören in erster Linie die Hydroxyde der seltenen Erden, ferner die Hydroxyde des Ytriums, des Zirkoniums und des Thoriums.

<sup>1)</sup> E. Bamann u. M. Meisenheimer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1711 [1938].

<sup>2)</sup> E. Bamann u. M. Meisenheimer, ebenda 71, 1980 [1938].

Im Falle der seltenen Erden ist bemerkenswert, daß die katalytische Aktivität ihrer Hydroxyde in der Reihenfolge zunehmender Molekulargewichte, also gemäß der

Tabelle 1.  
Spaltung von Glycerinphosphorsäure in Gegenwart von Metallhydroxyden aus der Gruppe der seltenen Erden.  
Die Zahlen bedeuten Prozent Umsatz.

Reaktionszeit h	Lanthan	Cer	Praseodym	Neodym	Samarium	Erbium
1	4,4	4,9	2,4	2,5	0,8	0
2	7,8	8,8	4,1	4,2	1,3	0,7
5	14,6	16,7	8,7	7,9	1,7	0,7
24	37,6	39,4	30,3	20,2	4,4	2,5
48	—	—	—	—	8,5	4,5

Anordnung der Erden im Periodischen System abnimmt. In Tabelle 1 sind einige Versuchsergebnisse angeführt, gewonnen unter vergleichbaren äußeren Bedingungen.

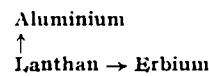
Demnach sind für 4—5% Substratumsetzung notwendig: Im Falle des Lanthans und Cers 1 h, im Falle des Praseodys und Neodyms 2 h, im Falle des Samariums 24 h und im Falle des Erbiums 48 h.

Die Aktivität der übrigen als wirksam befundenen Hydroxyde wird durch folgende Werte charakterisiert (Tab. 2).

Tabelle 2.  
Spaltung von Glycerinphosphorsäure in Gegenwart von Yttrium-, Zirkonium- und Thoriumhydroxyd.  
Die Zahlen bedeuten Prozent Umsatz.

Reaktionszeit h	Yttrium	Zirkonium	Thorium
1	—	1,2	1,4
2	—	—	1,9
5	0,5	2,1	3,5
24	1,5	5,2	10,1

Die Feststellung, daß das Lanthanhydroxyd sehr aktiv, das Yttriumhydroxyd sehr wenig und das Aluminiumhydroxyd überhaupt nicht mehr wirksam ist, läßt bei den Hydroxyden der Elemente der III. Gruppe des Periodischen Systems auf eine gesetzmäßige Aktivitätsabnahme auch in vertikaler Richtung schließen: Die bisher gewonnenen Erfahrungen kommen durch das Schema:



zum Ausdruck. Danach ist zu erwarten, daß das bisher noch nicht geprüfte Scandiumhydroxyd eine nur sehr geringe phosphatatische Wirkung aufweisen wird.

Unsere Ergebnisse sind unter nachstehenden Reaktionsbedingungen gewonnen: Die Versuchsansätze von 10 cm<sup>3</sup> enthielten 0,1 g glycerin-β-phosphorsäures Natrium + 3H<sub>2</sub>O (entspr. 26,4 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und 1 cm<sup>3</sup> 2,5 n-Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer.