

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie Jahrestagung

Karlsruhe, 10. bis 13. Oktober 1962

Aus den Vorträgen:

Alkylierung von Steinkohlen

Carl Kröger (unter Mitarbeit von *H.-G. Rabe* und *Birgit Rabe*, Aachen)

Sowohl nach der Methode von Friedel-Crafts als auch durch Erhitzen mit Äthylen und Propylen unter Druck auf 300 bis 360 °C können Äthyl- und Propyl-Gruppen in Steinkohlen eingelagert werden. Die aufgenommenen Mengen hängen von den Versuchsbedingungen und der Art der Kohle ab. Maximal konnte eine Vermehrung der Kohlesubstanz um das dreifache erreicht werden. Durch die Anlagerung werden die Eigenschaften der Kohle (Elementaranalyse, thermisches, Extraktions- und Kokungsverhalten) entscheidend beeinflußt. Es entsteht ein äther-löslicher Kohleanteil (bis 20%) und die Pyridin-Löslichkeit wird erheblich heraufgesetzt, jedoch für die äthylierten und propylierten Kohlen in unterschiedlicher Weise. Auch das Kokungsverhalten der Kohlen ändert sich. Die in der Kohle vorliegenden Clustereinheiten werden nicht nur alkyliert, sondern anschließend tritt weitgehend Ringschluß und Dehydrierung zu Aromaten sowohl der neu aufgebauten wie auch der bereits in der Kohle vorhandenen aliphatischen Seitenketten ein. Das führt dazu, daß sich die vom Ätherextrakt befreiten Reaktionskohlen in ihren Analysenwerten weitgehend annähern.

Die Zunahme der Pyridin-Löslichkeit ist auf eine durch die Alkylierung bewirkte Spaltung des „Kohlemoleküls“ zurückzuführen.

Pyrolysen von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen

K. F. Lang, H. Buffeb und M. Zander, Castrop-Rauxel

Die Pyrolyse zwei- bis vierkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe in einem mit Tonscherben gefüllten auf 750 °C geheizten Rohr bzw. am elektrisch beheizten Draht führt zu höherkondensierten Ringsystemen. Bei nicht-substituierten Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin, Phenanthren und Anthracen findet unter diesen Bedingungen direkte Kernkondensation statt, während bei Methyl-Aromaten wie α - und β -Methylnaphthalin sowie Acenaphthen die primäre Verknüpfung der Moleküle bevorzugt über die Methyl- resp. Methylen-Gruppen erfolgt. Bei der Pyrolyse des Fluorens findet u. a. Ringerweiterung statt, so daß man als Hauptprodukt 1,2; 7,8-Dibenzchrysen (Tetrabenz-naphthalin) erhält.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die im Steinkohlenteerpech vorkommenden Aromaten mit vier und mehr Ringen im Kokerei-Prozeß durch pyogene Kondensation niedermolekularer Aromaten gebildet werden. Daneben können mehrkernige Aromaten auch aus Phenolen entstehen. So führten die Pyrolysen von Phenol und Cyclohexanol u. a. zu Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Tetracen und Chrysen. Der Bildung dieser Kohlenwasserstoffe muß eine Cracking des Phenol-Moleküls in C₂- und C₄-Bruchstücke vorausgehen, die sich untereinander resp. mit Cyclohexen oder Benzol zu den aufgeführten Aromaten rekombinieren.

Darstellung von Dimethylsulfoxid aus Dimethyläther, einem Nebenprodukt der Methanol-Herstellung, und seine Verwendung

H. Prückner, Wesseling

In der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G. (Wesseling bei Köln) wurde ein neues Verfahren zur Darstellung von Dimethylsulfoxid (1) ausgearbeitet:

Dimethyläther wird mit Schwefelwasserstoff unter Normaldruck bei 300–400 °C katalytisch zu Dimethylsulfid umgesetzt. Dieses wird in kontinuierlicher Flüssigphaseoxydation mit NO₂ (gelöst in Dimethylsulfoxid) ohne Verlust an Dimethylsulfid und bei minimalem Verlust von Stickoxyden mit einer Ausbeute von etwa 98 % der Theorie in stickstoff-freies Dimethylsulfoxid übergeführt.

Das Verfahren ist betriebssicher. Explosionsfähige Gasgemische von Dimethylsulfid oder Dimethylsulfoxid mit Sauerstoff und explosionsfähige Anlagerungsverbindungen von Dimethylsulfoxid mit Stickstoffdioxyd oder Salpetersäure kommen bei der gewählten Arbeitsweise nicht vor.

Für die Anwendung des (1) wird sein außergewöhnliches Lösevermögen gegenüber höhermolekularen Stoffen als wesentlich angesehen. So wurden Verfahren entwickelt, die eine kontinuierliche Polymerisation von Acrylnitril in (1) mit unmittelbar anschließendem Verspinnen der Lösung ermöglichen.

(1) läßt sich u. a. auch bei der Trennung von Phthalsäuren und von aromatischen Kohlenwasserstoffen, zur Lösungsvermittlung beim Farbdruck und für die antistatische Ausrüstung synthetischer Fasern verwenden.

Reinigung von Olefinen und Diolefinen durch katalytische Hydrierung in der Gasphase

M. Reich, Marl

In steigendem Maße werden Olefine und Diolefine durch thermische Prozesse (Pyrolysen) gewonnen. Zur Weiterverarbeitung der erhaltenen uneinheitlichen Kohlenwasserstoffgemische ist es nötig, sie in Fraktionen zu zerlegen. Die Auf trennung geschieht im allgemeinen durch Destillation oder Extraktion oder durch Kombination beider Methoden. Dabei erhält man Fraktionen, deren Reinheitsgrad für viele chemische Prozesse unzureichend ist. Besonders stören Verbindungen mit Acetylen-Bindungen, kumulierten oder gelegentlich auch konjugierten Doppelbindungen. Für deren Entfernung hat sich seit längerem die selektive katalytische Hydrierung bewährt. Sie kann in der Gasphase und neuerdings auch in der Flüssigphase vorgenommen werden. Werden die Fraktionen durch Destillation getrennt, wie es meist der Fall sein dürfte, so bietet sich der Einbau der Hydrierung in die Gasphase des über Kopf abgehenden Produkts an (Brüdenhydrierung). In diesem Falle sind Gas- und Flüssigphasenhydrierung in Hinsicht auf eine Energiebilanzierung gleichwertig. Zur Gasphasenhydrierung gibt es viele selektive Katalysatoren. An Beispielen zur Nachhydrierung von C₃- und C₄-Fraktionen wurde gezeigt, daß eine sehr selektive

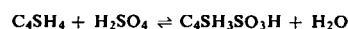
Hydrierung der zu entfernenden Verbindungen möglich ist. So gelingt in Propylen-Faktionen die Umwandlung auch größerer Mengen von Methylacetylen und Propadien in Propylen fast vollständig. Butadien enthaltende Kohlenwasserstoff-Ströme werden von Äthyl-, Vinyl- und Methylacetylen selektiv befreit.

Die verwendeten Kontakte haben bisher Laufzeiten von mehreren Monaten bis zu anderthalb Jahren.

Reinbenzolgewinnung durch Schwefelsäureaffination

H. Ritter, Gelsenkirchen:

Bei einer Prüfung des bekannten Verfahrens zur Reinigung von thiophen-haltigem Benzol mit Schwefelsäure stellte es sich heraus, daß die selektive Sulfurierung des Thiophens nach der Gleichung



im Bereich niederen Thiophengehaltes (<100 mg/kg) in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schwefelsäure umkehrbar ist. Dabei werden die Gleichgewichte von beiden Seiten in viel kürzerer Zeit erreicht, als es die alten Vorschriften erwarten lassen. Es wurde ein kontinuierlich arbeitendes technisches Verfahren ausgearbeitet, das den Thiophengehalt auf 2–20 mg/kg bei Verlusten von weniger als 1% herabsetzt. Eine entspr. Anlage arbeitet seit zwei Jahren.

Über die mittlere Größe des kondensierten Aromatsystems in Kohle und Kohleextrakten

E. de Ruiter und H. Tschamler, Brüssel

Für die Strukturaufklärung aromatischer Verbindungen ist die Bestimmung der Größe des Aromatsystems (Zahl der kondensierten Ringe) wichtig. Es können fünf unabhängige physikalische Methoden verwendet werden: die Röntgenstrukturanalyse, die elektrische Leitfähigkeit, die Lichtabsorption im UV und Sichtbaren, die zusätzliche Lichtabsorption in konz. H_2SO_4 und die Bestimmung von $\text{H}_{\text{ar}}/\text{C}_{\text{ar}}$ des unsubstituierten Aromatsystems. Die beiden letztgenannten Verfahren stellen neue Wege dar. Es wurden die Grenzen der Anwendbarkeit (z. B. unlöslich oder löslich) und auch der Einfluß möglicher Bindungsarten, wenn das Molekül mehr als ein Aromasystem enthält, diskutiert.

Untersucht hat man eine Kohle und deren Extraktionsprodukte (Pyridin → Benzol → Petroläther), was wohl als die schwierigste Anwendungsmöglichkeit betrachtet werden darf. Da in diesen Produkten, die als komplizierte Hochpolymere verschiedenen Polymerisationsgrades anzusehen sind, sicherlich nicht nur ein Aromasystem bestimmter Größe (R_{ar}) vorhanden ist, kann nur ein Mittelwert R_{ar} abgeleitet werden. Es läßt sich aber aus einigen der angewandten Methoden schließen, daß nur eine enge Aromatgrößenverteilung vorliegen kann. Ein Vergleich der Ergebnisse aller fünf Methoden führt zu der sehr befriedigenden Schlußfolgerung, daß in der untersuchten Kohle und ihren Extraktionsprodukten $R_{\text{ar}} = 4 \pm 1$, wobei die statistische Aromatgrößenverteilung auf $R_{\text{ar}} 1-7$ beschränkt sein sollte.

Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Gleitverhalten ausgewählter organischer Verbindungen und legierter Mineralöle

G. Spengler und F. Wunsch, München

Im Gebiet niedriger Gleitgeschwindigkeiten besteht unter bestimmten Bedingungen die Möglichkeit, daß der Gleitvorgang ruckartig verläuft („Reibungsschwingungen“, „stick-slip“-Bewegung). Eine der Möglichkeiten, diese Erscheinung zu verhindern, ist die Anwendung eines geeigneten Schmier-

mittels. Um die Abhängigkeit des Gleitverhaltens eines Schmiermittels von seiner chemischen Konstitution festzustellen, wurden systematische Untersuchungen mit ausgewählten organischen Verbindungen und mit legierten Mineralölen auf dem Gleitindikator nach Tanner-Wieland durchgeführt. Es wurden die Reibungskoeffizienten beim Start, beim Gleiten ($v_{\text{max}} = 0,025, 0,05$ und $0,1 \text{ mm/sec}$) bei abnehmender Geschwindigkeit ($v \rightarrow 0$) wie auch die Breite der Reibungsschwingungen bestimmt.

Bei allen untersuchten Verbindungsklassen (n-Paraffinen, Alkoholen, n-Carbonsäuren, Monocarbonsäureestern, Dicarbonsäurediester, Adamantancarbonsäure-(1)-ester, Polyglykolen, Zinntetralkylen) wird das Gleitverhalten mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette günstiger. Bei den flüssigen n-Paraffinen und Zinntetralkylen erfolgt die Abnahme der Gleitreibungskoeffizienten langsamer als bei den flüssigen Monocarbonsäuren. Primäre Alkohole und technische Polyglykole zeigen hohe Gleitreibungskoeffizienten und starke stick-slip-Erscheinungen. Für die Höhe des Gleitreibungskoeffizienten der unverzweigten aliphatischen Mono- und Dicarbonsäureester ist die Länge der Säurekomponente wichtiger als die des Alkohols. Die Adamantancarbonsäure-(1)-ester weisen ein ungünstiges Gleitverhalten auf.

Untersuchungen über die Möglichkeit, das Gleitverhalten von Grundölen durch Additive (Benzylchlorid, Tetrachlor-kohlenstoff, Benzoylchlorid, p-Toluolsulfonsäurechlorid, Di-benzylsulfid, Diphenylsulfid, Trikresylphosphat, Nitrobenzol, Nitrotoluol, o- und p-Chlornitrobenzol, Ölsäure) zu beeinflussen, ergaben, daß nur die mit den Metalloberflächen reagierenden Stoffe eine Verbesserung bewirken.

Weiterhin konnten keine elektrostatischen Auf- und Entladungen der Gleitflächen während eines stick-slip-Vorganges beobachtet werden.

Entfernung von Kohlendioxyd aus Spaltgasen mit Taurinat-Lösungen

R. Wirtz, Frankfurt/M.-Höchst

Bei Hochtemperatur-Spaltverfahren zur Herstellung von Acetylen und Äthylen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen fällt je nach den Verfahrensbedingungen Kohlendioxyd in unterschiedlichen Mengen an. In den Fällen, in denen man das Kohlendioxyd vor der Abtrennung von Acetylen und Äthylen entfernen will, bieten sich Taurinat-Lösungen als besonders geeignete Waschlösungen an. Solche Taurinat-Lösungen, z. B. die Lösung von Kalium-N-methyltaurinat (I) binden das Kohlendioxyd chemisch, indem sie Carbaminsäuren bilden. Da die Reaktion sehr rasch verläuft und das Absorptionsgleichgewicht günstig liegt, ist es möglich, in einer Stufe bis zu einem Gehalt von nur wenigen ppm Kohlendioxyd auszuwaschen. Im technischen Prozeß wird das Kohlendioxyd aus dem Rohgas unter etwa 15 atü bei 30 bis 50°C absorbiert und anschließend bei Normaldruck aus der beladenen Lösung mit Niederdruckdampf wieder ausgespipt. Je nach Betriebsbedingungen werden dazu etwa 3 bis 6 kg Dampf pro Nm^3 Kohlendioxyd benötigt.

Regeneriert man statt mit Dampf mit heißer, wasserdampf-gesättigter Luft, so muß man in geringem Umfang eine Oxydation des (I) in Kauf nehmen. Diese Oxydation läßt sich aber, wie in einer Versuchsanlage gezeigt werden konnte, durch Inhibitoren stark zurückdrängen.

Die (I)-Lösung besitzt eine hohe Selektivität für Kohlendioxyd und nur ein geringes Lösevermögen für Acetylen und Äthylen. Die Lösung wirkt nicht korrodierend, so daß die Apparate aus normalem Stahl gebaut werden können.

Kaliummethyltaurinat-Lösung wird, den speziellen Bedingungen des Hoechster Hochtemperaturpyrolyse-Betriebes angepaßt, dazu verwendet, das Kohlendioxyd aus dessen Rohgas auszuwaschen.

[VB 658]