

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 führen 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 Stickstoffdioxid 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