

TITLE PAGE

21. Über einige Kondensationsreaktionen bei den Hydrierungs- und Druckhydrierungsverfahren.

Some condensation reactions taking place in the hydrogenation processes both under pressure and at atmospheric pressure.

Frame Nos. 351 - 352

7. Juli 1943. Doe/Is.

351

(21)

Über eine Kondensationsreaktion bei den
Hydrierungs- und Dehydrierungsverfahren.

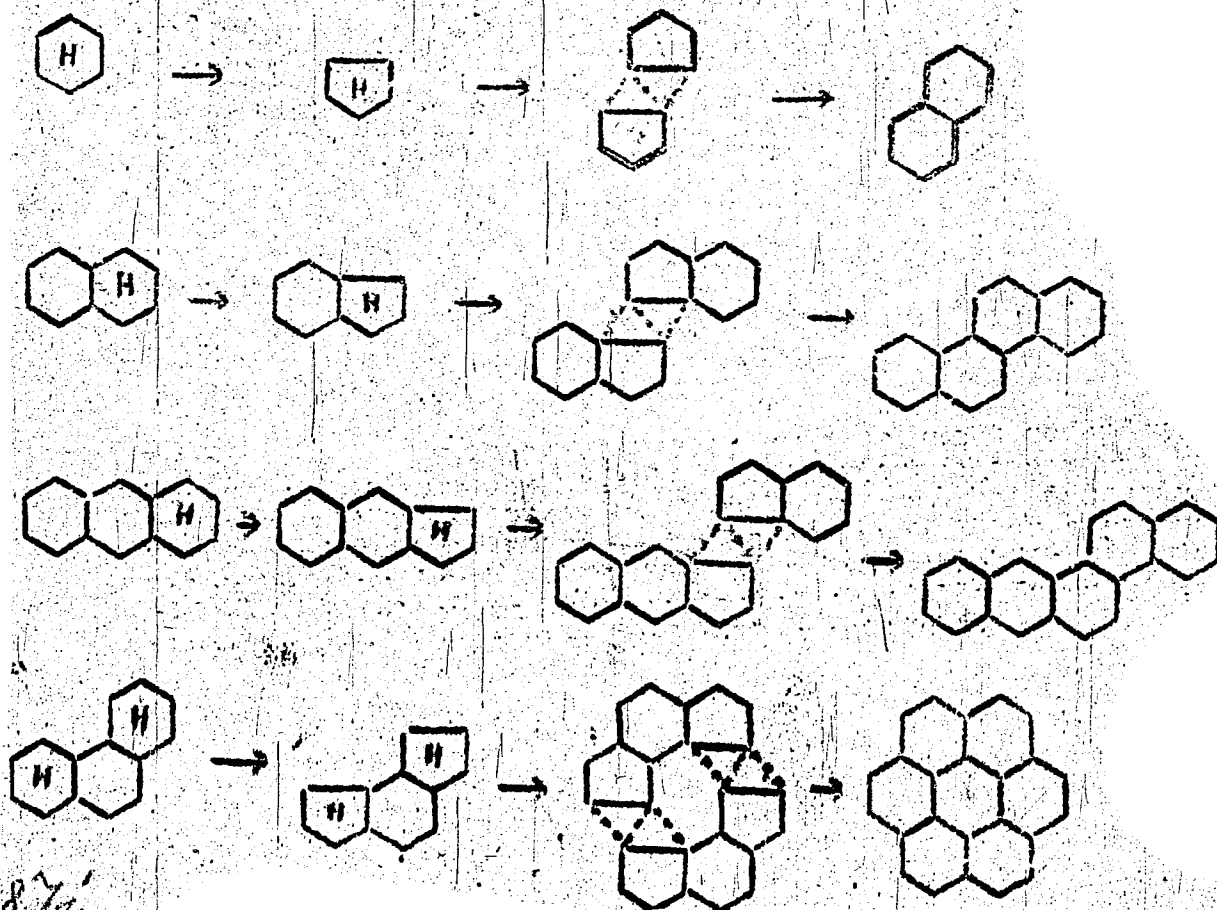
Bei einigen Hydrierungs- und Dehydrierungsverfahren findet unter bestimmten Bedingungen als geringe Nebenreaktion eine Kondensation von kleinen zu grösseren Molekülen statt.

Eine dieser Nebenreaktionen und zwar ein Aufbau kondensierter Ringysteme (diese wiederum zum Teil aus aliphatischen Ketten) hat folgenden Reaktionsmechanismus:

Es findet zunächst eine Isomerisierung bzw. Umwandlung von hydrierten 6er Ringen in hydr. 5er Ringe statt. Aus diesen 5er Ringen findet dann durch Kondensation von 2 Molekülen ein Aufbau zu höher kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen statt. Also würde der Kondensation eine Isomerisierung vorausgehen.

Wird diese Nebenreaktion als Hauptreaktion herausgeschält, so stellt sie eine neue Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen dar.

Schema der Reaktion.



2/6 87i

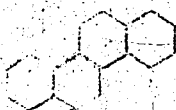
Die Kondensation kann natürlich unter gleichen oder ungleichen Molekülen stattfinden. Bei den einzelnen Hydrierungs- und Dehydrierungs-Verfahren werden die entstandenen Aromaten wie Naphthalin, Chrysen, Benzchrysen als feste Aromaten in nicht methylierter und nicht hydrierter Form am ehesten isoliert und gefunden.

Daneben entstehen aber in 50 bis 100-facher Menge verschiedenartige methylierte und hydrierte Kondensationsprodukte von niedrigeren Schmelzpunkt, die in der Hauptsache Öle darstellen.

Während die für die spaltende Hydrierung "labilen" KW. leicht wieder abgebaut werden, können die "stabilen" KW. vom Typus Coronen sich etwas anreichern.

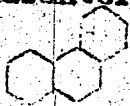
Beispiele.

- 1) Bei dem DHD-Verfahren (Kontakt 7300 (Tonerde Molybdänsäure), 500°, 25-50 atm, Ausgangsprod. Benzol bis 175° = 90 %) entsteht zugleich ein Kondensationsprodukt, welches speziell aus Naphthalin und Chrysen und deren Homologen besteht.
- 2) Wird Naphthalin oder speziell Tetralin mit H_2 bei 288°, 600 atm H_2 -Druck behandelt, so entstehen zu ca. 5-10 % Kondensationsprodukte von Chrysen-Typus

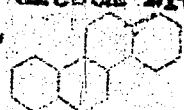


- 3) Untersuchung eines Druckschmelzöls aus Primärbitumen (Primärbitumen hergestellt aus Beuthen-Heinitz-Kohlen (Kammer 804) 450°, 700 atm, Fe-Kontakt) (Druckschmelzöl erhalten von Dr. Pfirrmann).

Die aufgefundenen charakteristischen KW in diesem Druckschmelzöl sind Phenanthren



Chrysen,



und

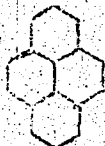
Benzchrysen



(ferner Benscarbazol



Pyren



KW ist

wurde interessanterweise nicht gefunden. Dieses auch nach obigem Reaktionsschema nicht konst. bar. Es scheint so zu sein, dass Pyren erst bei intensiveren Hydrierbedingungen entsteht entweder durch Abbau coronenartiger Moleküle oder durch Abbau des Huminsäure-moleküls. Das Auffinden von methylierten Pyrenen deutet ebenfalls daraufhin, dass Pyren in der Hauptsache durch Abbau entsteht.