

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf  
nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

25-23-99

Le

30/9.06

Aufgabe : 628

Aufgabe : KW-Synthese aus CO und H<sub>2</sub>

Bearbeiter: Wintzer, Reisinger, Breywisch

Stand am 1. August 1942

Versuche in Me 776 (Breywisch)

Ausprüfung neuer Kontakte

Frühere Versuche (siehe vorigen Bericht) hatten ergeben, daß Fällungskontakte mit einem Zusatz von 0,1 % As und Sb besonders gute Ergebnisse bringen. Das As und Sb wurde dabei in Form von KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> bzw. Brauchweinstein auf den Kontakt gebracht. Diese Zusätze wurden erhöht. Es ergab sich, daß Zusätze über 0,1 % die Qualität des Kontaktes zumindest nicht erhöhen, meist aber verschlechterten. Ein Kontakt (Nr.4241) mit 5 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war inaktiv.

As und Sb waren durch Vermahlen des gefällten Eisenhydroxyds mit den oben erwähnten Salzen auf den Kontakt gebracht worden. Die Darstellung wurde dahingehend abgeändert, daß die Chloride von As und Sb zusammen mit FeCl<sub>3</sub> gefällt wurden. Bisher konnte durch diese Abänderung keine Verbesserung erzielt werden. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Unter Verwertung der letzten Erfahrungen betreffs Alkaligehalt im Kontakt wurden zwei Kontakte mit Zusatz von 5 % Hösch-Tonerde bzw. Kieselgur ausgeprüft (Nr.4239/1 und /2). Die Qualität lag unter der normalen.

Bei der Ausprüfung von Fällungskontakten mit kleinen Zusätzen an verschiedenen Metallverbindungen hatte sich herausgestellt, daß Manganzusatz die Ausbeute an Olefinen erhöht. Da die Frage nach einem Olsfinkontakt vorübergehend einmal auftauchte, wurde ein Schmelzkontakt mit Zusatz von KMnO<sub>4</sub> hergestellt, der 2,1 % MnO<sub>2</sub> und 0,75 % K enthielt. Es wurden bei niedriger Temperatur und einem Umsatz von 1 : 250 (gegen 1 : 150 bei Synolbedingungen) gute Ausbeuten an Olefinen erzielt.

Kontakt 4222 Ofen VI/61 3.8. - 10.8. t = 214°

Zusammensetzung des Produktes		% Olefine	% Alkohol
34 - 200°	55,7	50,0	24,9
200 - 230°	2,4	56,2	26,1
230 - 350°	10,5	51,4	34,2
350 - 400°	4,4	41,0	23,7
>400°	26,9		

Es wurde ein Kontakt aus Eisenrot (Nr.4210/1) mit Zusatz von Alkali, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 0,1 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt, der mit 2 % Graphit gepulvert wurde. Der Kontakt erreicht nicht die Aktivität eines Fällungskontaktes der gleichen Bruttozusammensetzung. Die Ausbeuten an Alkohol liegen um 40 %; der Kontakt wird schon nach 3 Wochen inaktiv. Ein Zusatz von 20 % Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verbessert den Kontakt nicht.

Mit dem als gut erkannten und mehrfach reproduzierten Kontakt 3927 (3,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3 - 0,5 % K) wurde im 200 cm<sup>3</sup>-Ofen ein Dauerversuch angestellt. Während frühere Fällungskontakte gegenüber dem W.K.17, wenn sie auch teilweise im Anfang besser waren, wesentlich schneller an Aktivität einbüßten, ist bei diesem Kontakt ein Abklingen nur nach Temperatur und geringer Verschiebung nach leichtsiedenden Produkten festzustellen, während sich der Gehalt an Alkohol und Olefinen nur wenig ändert.

1. Produktaufarbeitung 14. - 37. Lauftag t : 193 - 194°

		% Alkohol	% Olefine
200°	44 %	48,5	25,9
200 - 230°	5 %	38,4	21,9
230 - 350°	28,3 %	59,6	24,3
350 - 400°	7,1 %	33,4	34,7
400°	15,6 %		

4. Produktaufarbeitung 73. - 93. Lauftag t : 197 - 200°

		% Alkohol	% Olefine
200°	50,8 %	50,5	20,2
200 - 230°	4,5 %	39,2	17,5
230 - 350°	22,9 %	61,7	11,0
350 - 400°	6,6 %	47,3	13,3
400°	14,4 %		

Aus den Tabellen geht hervor, daß der Kontakt in einer Laufzeit von 3 Monaten an Aktivität kaum eingebüßt hat. Die Zunahme an Alkohol in der Fraktion 350 - 400° ist darauf zurückzuführen, daß bei der 1. Aufarbeitung der hochsiedende Anteil durch zu lange Destillation dehydriert wurde. Am besten wird die Summe aus Alkohol und Olefin betrachtet.

Versuche zur Kontaktauflage

Synol-Schmelzkontakte haben den Nachteil, nach längerer Fahrzeit zu verbacken, so daß z. B. ein 14 mm Röhrenofen nur durch Bohren ausgebaut werden kann. Es wurde versucht, durch Zusatz von Talkum, Magnesiumoxyd und Graphit zum reduzierten Kontakt den Ausbau zu verbessern. Je 3 l Kontakt wurden zu diesem Zweck mit 100 g Talkum, MgO und Graphit behandelt. Beim ersten Versuch war besonders bei der Verwendung von Talkum nach einer Laufzeit von 71 Tagen eine geringe Verflüsserung beim Ausbau zu beobachten. Bei weiteren Versuchen stellte sich jedoch heraus, daß die Unterschiede bei längerer Fahrzeit geringer werden. Nach 4 Monaten läßt sich ein granulierter Kontakt praktisch genau so schlecht ausbauen wie ein unbehandeltes. Reinheits- und Insektenbefreiung der Produkte werden durch diese Behandlung nicht beeinflusst.

Versuche mit S-haltigem Gas

Vor einiger Zeit war an einem Kleinversuch festgestellt worden, daß gasförmige benzolischer CS<sub>2</sub>-Lösung von behandeltem W.K. 17 eine normale Synthese gibt. Der Versuch wurde nur über kurze Zeit durchgeführt. Von anderer Seite wurde in einem Patentsanspruch behauptet, daß ein Kontakt, der einige Zeit mit normalem Gas gefahren ist, schwefelhaltiges Gas ohne Schädigung vertragen kann. Eine Versuchsreihe ergab, daß beides, zumindest für den W.K. 17, nicht zutrifft. Es wurde ein Rohwassergas verwendet, das durch Lautmasse von anorganischem Schwefel befreit wurde und dessen Gehalt an organischem Schwefel maximal 200 mg betrug. Zunächst wurden 3 l Kontakt, der 1 Stunde mit einer Lösung von 1 % CS<sub>2</sub> in 3 l Benzol behandelt und dann 2 Tage bei 450° nachreduziert worden war, mit normalem O-Wassergas gefahren. Es ergab sich, daß der Kontakt 5° höher fährt als ein nicht behandelter, sich sonst aber normal verhält.

Ein zweiter ebensobehandelter Kontakt wurde mit S-haltigem Gas (200 mg organischer S) gefahren. Nach 15 Tagen war die Reaktionstemperatur (Belastung 1 : 350; 15 % CO<sub>2</sub>) auf 225° gestiegen. Der Alkoholgehalt betrug nur noch 15 - 20 %. Die gleichen Ergebnisse wurden mit einem Kontakt erzielt, der zunächst mit Reingas und nach 20 Tagen Laufzeit mit Rohgas (von H<sub>2</sub>S befreit) gefahren wurde. Auch in diesem Fall ist der Kontakt nach 10 - 15 Tagen unbrauchbar geworden.

### Versuche zur Produktabscheidung

a) In der Versuchsanlage Me 458 geht die Abscheidung des Syntheseproduktes unter Druck in 2 Stufen vor sich. Es war an einem Kleinversuch die Zusammensetzung von Heiß- und Kaltabscheideprodukt bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen festzustellen. Zu diesem Zweck wurde der Heißabscheider eines 3 l-Ofens entsprechend umgebaut und durch reduzierten Hochdruckdampf auf verschiedenen Temperaturen gehalten.

Die Schaltung geht aus der beiliegenden Skizze hervor. A ist der Ofen, B der Abscheider. Der Hochdruckdampf tritt bei D ein und bei F aus. E ist die Temperaturmeßstelle.

#### Ergebnisse:

1.) Abscheidertemperatur = 120°

Gewichtsverhältnis der Anfälle: Kaltabsch. : Heißabsch. = 1,6 : 1

Zusammensetzung	Kaltabsch.	Heißabsch.	Tropfpunkt 82°
< 100°	40 %	1 %	
100 - 200°	44 %	6 %	
200 - 300°	14 %	24 %	
300 - 400°	(> 300° 2 %)	30 %	
> 400°		39 %	

2.) Abscheidertemperatur = 150°

Gewichtsverhältnis der Anfälle: Kaltabsch. : Heißabsch. = 3 : 1

Zusammensetzung	Kaltabsch.	Heißabsch.	Tropfpunkt 93°
< 100°	34 %	0,1 %	
100 - 200°	40 %	4 %	
200 - 300°	20 %	11 %	
300 - 400°	(> 300° 6 %)	29 %	
> 400°		56 %	

3.) Abscheidertemperatur = 180°

Gewichtsverhältnis der Anfälle: Kaltabsch. : Heißabsch. = 4 : 1

Zusammensetzung	Kaltabsch.	Heißabsch.	Tropfpunkt 97°
< 100°	29 %	0,1 %	
100 - 200°	39 %	3 %	
200 - 300°	21 %	8 %	
300 - 400°	(> 300° 11%)	20 %	
> 400°		69 %	

b) Ein Kaltabscheiderprodukt aus Me 458 (bei 80° unter 0,6 atü abgeschieden) wurde vordestilliert und von Herrn Dr. Hartmann auf seinen Gasolgehalt untersucht. Das Produkt enthält 0,51 % Gasol, bestehend aus 18,8 % C<sub>3</sub>-, 7,2 % i-C<sub>4</sub>- und 74,0 % n-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen.

Es wurde für eine eventuelle technische Anwendung ausgeprüft, welche Unterschiede sich ergeben, wenn das Gas-Produkt dampfgemisch zum Zwecke der Abscheidung a) von oben und b) von unten her in einen Kühler geleitet wird, sodaß das kondensierte Produkt den Gasstrom gleich- oder entgegengerichtet abfließt. Dar sich dabei ergebende Wascheffekt wurde in einem Modellversuch studiert. Die Skizze (am Schluß des Berichtes) zeigt die Einzelheiten.

In einem  $N_2$ -Strom wird bei A Kaltabscheiderprodukt (bei  $180^\circ$  abgeschieden) eingetropt.  $N_2$ -Volumen und Produktmenge entsprechen den Verhältnissen bei der Synthese. In einem Überhitzer B wird bei  $\sim 300^\circ$  alles verdampft. Das Gemisch tritt mit  $180^\circ$  in eine Raschigkolonne ein und wird auf dem Wege a bzw. b auf  $70^\circ$  abgekühlt. Das bis zu dieser Temperatur kondensierte Produkt wird in E aufgefangen. In den Kühlern D2 und D1 wird noch weiter auf  $20^\circ$  abgekühlt und man erhält den Anfall F2 bzw. F1. Die Siedekurven Ia und b zeigen den Effekt für das Produkt aus E, IIa und b für das Produkt aus F2 bzw. F1. Selbstverständlich kann ein schärferer Schnitt für die Produkte Ib und IIb nur nach einer Seite und zwar für Ib nach tiefen und IIb nach hohen Temperaturen hin erfolgen, da nur eine Stufe vorhanden ist. Es ist ersichtlich, daß durch die Maßnahme ein erheblicher Trenneffekt erzielt werden kann.

### Produktstudien (Reisinger)

#### I. Aufarbeitungsfragen

##### Weitere Versuche zur Ermittlung der für die Abtrennung der Synolalkohole größtmöglichen Siedebandbreite

Im letzten Bericht, Stand vom 1. 7. 1942, wurde berichtet, daß eine Bandbreite von  $75^\circ$  - gearbeitet wurde mit einer Frakt. von  $253 - 328^\circ C$  - noch befriedigende Ergebnisse liefert, mit der einschränkenden Bemerkung, daß die isolierten Alkohole einen umso höheren Neutralölgehalt aufweisen, je höher sie an der oberen Grenze des Siedebandes liegen. Dieser Neutralölgehalt beträgt in der Norm 3 - 6 %, kann aber auch in Ausnahmefällen bis 8 % betragen. Die nunmehr beendete entsprechende Untersuchung mit einer Bandbreite von  $100^\circ C$ , nämlich von  $272 - 373^\circ C$ , hatte dasselbe Ergebnis: Die Alkoholisierung gelingt recht gut, d.h. die Neutralöle sind praktisch frei von Alkoholen, während von den isolierten Alkoholen nur diejenigen fast neutralölfrei (Maximalgehalt: 1 - 2 %) sind, die in der Mitte des Siedebandes sieden. Die an der unteren Grenze sowohl als auch an der oberen Grenze des Siedebandes siedenden Alkohole enthalten 3 - 6 % Neutralöl. Daß dieser Gehalt infolge der größeren Bandbreite höher liegt, als bei Verwendung kleinerer Bandbreiten konnte nicht bestätigt werden. Es konnte demnach mit der angewandten Apparatur (techn. Versuch in Hof Me 219) kein Unterschied gefunden werden, ob man die Alkohole aus einem  $75^\circ$  oder einem  $100^\circ$  breiten Schnitt mittels Borsäure isoliert. Eine größere Reinheit der Alkohole bezüglich ihres Neutralölgehaltes ist nur bei Verwendung einer Kolonne, die ein Umwälzen des Sumpfes und gegebenenfalls dessen Zerstäubung in der Blase erlaubt, zu erwarten.

##### Versuche zur Klärung der Frage, ob gegenseitige Siedepunktsbeeinflussung zwischen Alkoholen und den anderen Begleitsubstanzen in Synolfaktionen in Frage kommt.

Es ist schon beobachtet worden, daß die aus einer scharf siedenden Synolfraktion durch Borsäureveresterung isolierten Alkohole eine andere Siedekurve ergeben, als die nicht alkoholischen Bestandteile der gleichen Fraktion. Eine Bestätigung dieser Beobachtung bzw. eine Klärung der Frage, in welchem Sinne eine gegenseitige Siedepunktsbeeinflussung erfolgt, ist wichtig, insbesondere für die Festlegung der Schnittgrenzen, wenn ganz bestimmte Alkoholsiedebereiche gewonnen werden sollen.

Einige Versuche mit scharf siedenden Synolfractionen verschieden hoher Siedebereiche ergaben keine Anhaltspunkte eindeutiger Siedepunktsbeeinflussung zwischen Alkoholen und nicht alkoholischen Bestandteilen, die außerhalb der möglichen Fehlergrenzen bei normaler Laborkolonnenfraktionierung (Kolonnendimensionen: Skulenhöhe: 1m, Querschnitt: 50 mm, Füllkörper: Raschigringe: 6 x 9 mm, Rücklaufverhältnis: 1:10 - 1:20) fallen. Es scheint jedoch eine geringe Tendenz dahingehend zu bestehen, daß Alkohole umso leichter mit tiefer siedenden nicht alkoholischen Bestandteilen unterhalb des Alkoholsiedepunktes verdampfen, je höher ihr Siedepunkt liegt und insbesondere über  $300^\circ C$  liegt. Das bedeutet, daß man beispiels-

weise nach der Zerlegung einer Fraktion von 300 - 350°C ein Neutralöl innerhalb dieses Bereiches siedend findet, wohingegen die isolierten Alkohole etwa 10 - 20° nach oben verschobene Siedegrenzen aufweisen.

#### Versuche zur Befreiung von Synolprimärprodukten von Alkali, von Alkaliseifen und von Eisen enthaltenden Verbindungen

Für die technische Aufarbeitung von Synolprimärprodukten ist bekanntlich zunächst eine Entesterung vor der Destillation unerlässlich. Hierbei ist es zuweilen sehr schwer, das infolge der Entesterung mittels Natronlauge in das Primäröl gelangte Alkali, sowie die entstandenen Alkaliseifen restlos zu entfernen, da manchmal lästige Emulsionen bei der Wassernachwäsche entstehen und außerdem das gebundene Alkali in Form von Fettsäureseifen in den Synolneutralölen beträchtlich löslicher als in Wasser ist. Alkali- und seifenhaltige Synolprimäröle lassen sich nur unter lästigen Begleitumständen (Verkrustung) destillieren. Es bestand also ein Bedürfnis darnach, die letzten Reste des freien und des gebundenen Alkalis anders als durch Wassernachwäsche zu entfernen. Versuche mit Wofatit, dieses Ziel zu erreichen, waren erfolgreich. Wenn diese auch bisher noch nicht in systematischen Sinne, vielmehr zunächst einmal orientierend ausgeführt wurden, so ergab sich dennoch folgendes: **hochmolekularen**

- 1.) Synolprimäröle mit einem freien Alkaligehalt von 0,5, 1,0, 2,5, 5 und 10 Gew. % werden noch restlos von freiem Alkali befreit, wenn man sie bei Zimmertemperatur bei einer Belastung von stündlich 250 ccm je 100 ccm Wofatitschicht (Korngröße: 0,5-1mm, wie in der Wasserreinigung gebraucht) durch eine Wofatitschicht rieseln läßt. Die Belastungsgrenze sowohl, als auch die absolute Alkaliaufnahmefähigkeit des Wofatits wurde noch nicht festgestellt. Die Versuche wurden mit je 200 ccm alkalihaltigem Primäröl stets an frischem Wofatit ausgeführt.
- 2.) Synolprimäröle mit einem Gehalt an fettsäurem Alkali (verwendet wurde das Natriumsalz der Fettsäure C17) von 5 %, was einer Konzentration entspricht, die bei der des Neutralöls in der Kälte gallertig erstarrt, werden von 63 % ihres Seifengehaltes befreit, wenn man die seifenhaltigen Primäröle bei 80°C über eine Wofatitschicht bei einer Belastung von 1 : 2,5, d.h. stündlich 250 ccm je 100 ccm Wofatitschicht rieseln läßt. Adsorptionsfähigkeit sowie Belastungsgrenze wurden noch nicht festgestellt. Ein Restgehalt von 37 % des ursprünglich vorhandenen Seifengehaltes hinterbleibt nach Durchgang von 500 ccm Primäröl durch 100 ccm Wofatit. Das behandelte Primäröl bleibt in der Kälte (Zimmertemperatur) flüssig.
- 3.) Inaktiv gewordener Wofatit läßt sich gemäß ausgeführter Versuche wieder zu seiner alten Adsorptionsaktivität reaktivieren: Der Wofatit wurde zuerst mit einer Benzinfraction und anschließend mit Propylalkohol, dann Methylalkohol und zuletzt mit 5 %iger wässriger HCl behandelt. Man kann auch mit methanolischer HCl reaktivieren.
- 4.) Eisenhaltige Verunreinigungen des Primäröles können durch Wofatit nur höchst unvollkommen entfernt werden.

#### Versuche über den Ersatz der Borsäure durch Arsenige Säure zwecks Isolierung der Synolalkohole in Form von Estern

Prinzipiell ergab sich die Möglichkeit des Ersatzes der Borsäure durch Arsenige Säure, wenn man ganz analog wie bei der Borsäureveresterung von alkoholhaltigen Synolfractionen arbeitet. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß diese beträchtlich langsamer verläuft, soweit man den unter vergleichbaren Bedingungen beobachtbaren Veresterungswasseranfall als Maßstab für die Veresterungsgeschwindigkeit heranzieht. Ferner erwiesen sich die Arsenigsäureester von Alkoholen beträchtlich wasserempfindlicher, d.h. sie zerfallen fast spontan wieder in Alkohole und Arse-

nige Säure. Ein analoges Kreislaufverfahren - Veresterung - destillative Neutral-  
 ölfentfernung aus den Estern - Verseifung der Ester in der Hitze - Wiedergewinnung  
 der Arsenigen Säure durch Abkühlen der Verseifungslösung - Auskristallisieren und  
 Abschleudern der festen Säure - wie dies für die Verwendung von Borsäure ausge-  
 arbeitet wurde, wird erschwert durch die ungünstigen Temperatur-Wasserlöslich-  
 keitskoeffizienten der Arsenigen Säure. Außerdem wurde in einigen Fällen der  
 destillativen Neutralölfentfernung aus Arsenigsäureestern hochsiedender Alkohole  
 Zersetzung dieser Ester unter Abscheidung von elementarem, schwarzem Arsen beo-  
 bachtet. Ganz abgesehen davon, erscheint das Arbeiten mit Arseniger Säure aus  
 gewerbehygienischen Gründen recht unvorteilhaft.

II. Synolverwertungsversuche.

1.) Versuche zur Geruchsverbesserung von Synolfractionen unter 200°C siedend

Um eine geruchlose Verbesserung zu erzielen, wurden mit einer Synolfraction  
 100 - 150° verschiedene Versuche unternommen.

Diese Versuche gliedern sich in:

Orientierende Versuche zur

- 1.) Erkenntnis der Geruchsträger
- 2.) Hydrier- und Reduzierungsversuche
- 3.) Oxydationsversuche mit anschließender alkalischer Wäsche zwecks Entfernung  
 gebildeter Säuren
- 4.) Versuche zur Beseitigung der Geruchsträger durch deren Anlagerung an Natrium-  
 bisulfid zu festeren und abtrennbaren Anlagerungsverbindungen
- 5.) Versuche zur Kondensation der Geruchsträger mit sonstigen reaktionsfähigen  
 Verbindungen oder zur Polymerisation bzw. Verharzung der Geruchsträger
- 6.) Versuche zur Kennzeichnung der unangenehmen Geruchsträger von Synolfractionen  
 unter 200°C

Zur Ausführung der orientierenden Versuche zur Erkenntnis der Geruchsträger  
 wurde zunächst eine Fraktion 100 - 150°C benutzt, die folgende Daten auf-  
 wies: S-Zahl = 340, N-Zahl (Hanus) = 108, S-Zahl = < 0,1, E-Zahl = < 1,0,  
 C-Zahl = 28,5, Farbe = gelblich.

Je 200 g dieser Fraktion wurden nun den verschiedensten Behandlungen unter-  
 worfen, von denen beispielsweise einige erwähnt werden sollen: Behandlung  
 mit konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze;  
 Behandlung mit Kalilauge verschiedener Konzentration, gleichfalls bei Zim-  
 mertemperatur und in der Siedehitze; mit Leugen in Gegenwart von Formalde-  
 hyd zwecks Heterokondensation mit diesem; Behandlung mit Wasserstoffsuper-  
 oxyd und Permanganat in saurer und alkalischer Lösung, mit Zinnstaub in Ge-  
 genwart von Säuren, mit Natriumbisulfid und mit Hydroxylamin usw.

~~Für die geruchliche Austestung der behandelten Materialien wurde eine auf  
 Vergleichsbasis beruhende und durch Punktebewertungen gekennzeichnete Test-  
 methode gefunden, die stark ausfallende subjektive Bewertungen durch einzel-  
 ne Prüfpersonen weitgehendst ausschaltete und überraschenderweise zu recht  
 eindeutigen Bewertungen führte. Anhand dieser Testmethode wurde eindeutig  
 festgestellt, daß Carbonylgruppen enthaltende, insbesondere aldehydische  
 Bestandteile in Synol die unangenehmen Geruchsträger sind, zumal die Be-  
 handlung mit Bisulfid und mit Hydroxylamin zu den geruchlich einwandfreie-  
 sten Produkten führte. Des weiteren wurde eine Synolfraction -200°C in ei-  
 ner Kolonne nach "Jantzen" in Fraktionen von 10 zu 10 ccm zerlegt und von~~

allen Fraktionen die interessierenden Daten: Siedegrenzen, Hydroxylzahlen, Jod-, Carbonyl-, Ester- und Säurezahlen, sowie die geruchliche Bewertung gemäß oben angeführter Methode, bestimmt. Hierbei konnte gleichfalls überraschend festgestellt werden, daß geruchlich nicht ansprechende Fraktionen nur sporadisch innerhalb einzelner Siedegrenzen, beispielsweise zwischen 40 und 90°C und dann wieder zwischen 108 und 132°C auftreten und daß diese Fraktionen identisch mit denjenigen hoher Carbonylzahlen sind. Im ersten 50° breiten Bereich liegen die Siedepunkte des C4- und C5-Aldehyds, im zweiten Bereich von 24° liegt der C6-Aldehyd. Da die über 132° siedenden Anteile geruchlich einwandfrei sind und andererseits aus der Literatur bekannt ist, daß die Aldehyde ab C7 angenehme riechen, ergibt sich der Schluß, daß der Hauptgeruchsträger im Synol die niederen Aldehyde bis C6 sind. Hierzu ergibt sich auch die erste Möglichkeit, eine Geruchsverbesserung dadurch zu erreichen, daß man bestimmte, engbegrenzte Fraktionen in scharf trennenden Kolonnen herauschneidet.

## 2.) Hydrier- bzw. Reduzierversuche

Einige orientierende Hydrierversuche mit der unter 1. erwähnten Originalsynolfraktion 100 - 160°C im Ofen 27, Nr 225, über verschiedenen Katalysatoren hatten den Zweck, unter möglichst milden Bedingungen nachahydrierend die lästigen Geruchsträger abzubeseitigen.

Zum Einsatz kamen die Katalysatoren Nr. 4121 : 85 % HgO + 15 % Cd gemäß einer Douglas-Anordnung, von Dr. Bula hergestellt, sowie der Betriebskontakt 1930 (Chrom-Zirk-Kupfer) für die Nachhydrierung von Isobutylölen.

Die ersten Versuche ergaben sehr bald folgendes Bild: Der Keton- und Aldehydgeruch sowie der lästige Beigeruch läßt sich restlos beseitigen, die gelbe Farbe des Produktes verschwindet, doch wurden in allen Fällen nicht nur die Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen reduziert, sondern auch ein beträchtlicher Teil der Olefine und der Alkohole. Die Versuchsbedingungen, unter denen dies stattfand, waren folgende: 20 atm. Druck, Temperatur: 300 und 340°C, Belastung an flüssig. Produkt 1 : 1 und 1 : 2, Wasserstoffbelastung: 40 l/l. Es ist dennoch wahrscheinlich, daß mittels geeigneter Katalysator unter zweckmäßigeren Bedingungen nur eine Reduktion der Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen zu erreichen ist. Hierzu wäre aber eine größere Versuchsserie notwendig, ein Aufwand, der mit Rücksicht auf die erfolgreicher erscheinende Behandlung mit Natriumbisulfit zunächst zurückgestellt werden ist.

## 3.) Oxydationsversuche

Oxydationsversuche durch Verkochen der Standard-Synolfraktion mit Bariumperoxyd, durch Oxydation in Acetonlösung mittels Kaliumpermanganat, durch Behandlung mittels wäßrigen Wasserstoffsuperoxyds unter Druck bei höheren, über 200°C liegenden Temperaturen in Gegenwart emulgierend wirkender alkalischer Fettsäuren-Seifenlösung und durch längeres Verblasen mit Luft in Gegenwart von Mangansalzen hatten teilweise den Effekt deutlicher Säureneubildung wahrscheinlich unter Abnahme der ursprünglich vorhandenen Carbonylgruppen-Verbindungen, jedoch unter gleichzeitiger Abnahme des Alkoholgehaltes und Neubildung von Carbonylgruppen-Verbindungen. In allen Fällen war hierbei eine alkalische Nachwäsche erforderlich, wobei sich die Aufarbeitung der in Acetonlösung ausgeführten Versuche mit Kaliumpermanganat als besonders unständig erwies.

#### 4.) Versuche zur Anlagerung lästiger Geruchsträger an Natriumbisulfit

Diese Versuche waren die bisher erfolgreichsten. Sie wurden so ausgeführt, daß eine gleichgroße Menge der Standard-Fraktion bei Zimmertemperatur mit gleich großen Volumina wässriger Natriumbisulfitlösungen, wechselnder Konzentration, jeweils im Verhältnis 3 : 2 (Öl : Bisulfitlösung) auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur über gleiche Zeiten geschüttelt wurden. Die Konzentrationen der angewandten Bisulfitlösungen betragen 100 %, 90 %, 80 % und 60 % des bei Zimmertemperatur von 20°C liegenden Sättigungswertes.

Von besonderem Interesse waren hierbei:

- 1.) Der Geruch des behandelten Produktes in Abhängigkeit von der hinterbleibenden Carbonylzahl
- 2.) Die Farbe des behandelten Produktes
- 3.) Die Konsistenz bzw. die mechanischen Eigenschaften der sich bildenden und in Suspension verbleibenden Additionsverbindung, mit Rücksicht auf die Ausgestaltung einer kontinuierlich zu betreibenden technischen Anlage zur Bisulfitbehandlung

Es ergab sich dabei, daß unabhängig von der Konzentration der angewandten Bisulfitlösung die Carbonylzahl von einem Wert von ca. 30 des unbehandelten Produktes stets nur um etwa 33 %, nämlich auf ca. 20 absinkt, und daß trotzdem bei allen behandelten Produkten der lästige Reigeruch verschwinden ist und der milde Geruch der geradkettigen, primären C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Alkohole hervortritt. Was die Farbe der behandelten Produkte anbelangt, so ist das mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung behandelte Produkt am hellsten und weist nur noch einen Stich ins Gelbe auf. In steigendem Maße sind die mit verdünnteren Bisulfitlösungen behandelten Öle dunkler, jedoch bis höchstens bräunlich-gelb gefärbt. Alle behandelten Produkte dunkeln beim Stehen im Licht nach und zwar umso schneller, mit je verdünnterer Bisulfitlösung (bis zu einer Grenze von 60 % des bei Zimmertemperatur liegenden Sättigungswertes) die Behandlung vorgenommen wurde. Was die mechanische Beschaffenheit der behandelten Öl-Bisulfitlösung-Additionsverbindung-Suspensionen und Emulsionen anbelangt, so stellt das bei Behandlung mit konz. Natriumbisulfitlösung erhaltene System einen steifen, weißen, scheinbar homogenen Brei dar, der sich nicht gut in einer Trommelzentrifuge (Koller No. 225) mit eingelagertem Filterstück in die schleimige, weiße Additionsverbindung und ein sich rasch entzweigendes, ungleichschichtiges System: Natriumbisulfitlösung mit darüberstehendes Öl zerlegen läßt. Letzteres ergibt bei nochmaliger Behandlung mit gesättigter Bisulfitlösung keine Additionsverbindung mehr. Die bei Behandlung mit verdünnteren Bisulfitlösungen entstehenden Systeme erscheinen weniger homogen. Nach kurzem, gleichlang befristetem Stehen setzt sich, mit wachsender Verdünnung der Bisulfitlösung, eine umso größere Ölschicht nach oben und eine wässrige Schicht nach unten ab, wogegen eine umso schmalere Zwischenschicht der Additionsverbindung als Ring in der Mitte erscheint, die sich auch schwerer, infolge größerer Feinheit durch Abschleudern quantitativ abtrennen läßt.

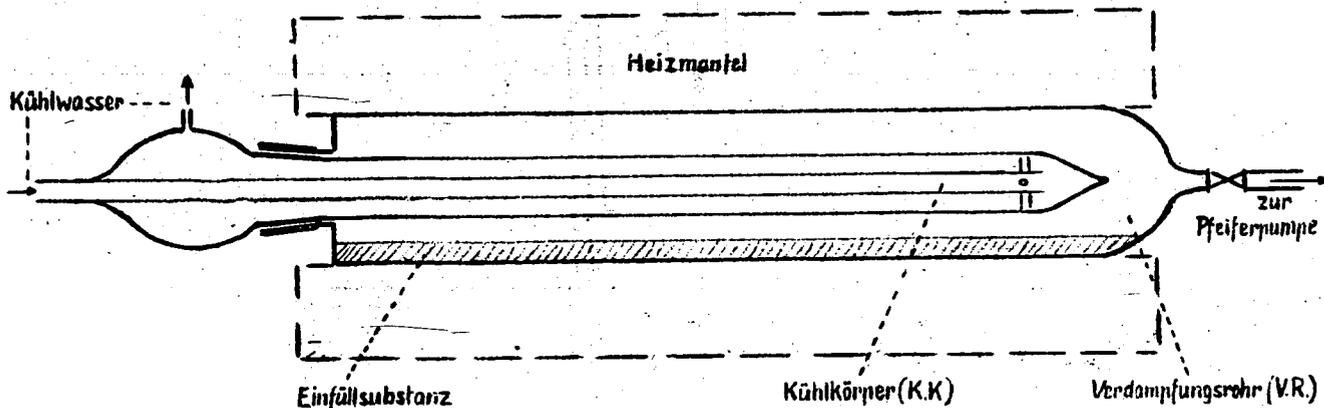
Durch Nachwaschen mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen läßt sich die gebildete Additionsverbindung leidlich von Synolneutralölen reinigen und durch Verkochen mit Wasser wieder zerlegen. Man erhält ein eigentümlich, eigentlich nicht aldehydisch, aber kratzend riechendes Öl, welches beim Stehen langsam eine klebrige Konsistenz annimmt und nachbräunt. Seine Menge beträgt etwa 2 - 5 % des Originalerzeugnisses. Größere Mengen waren bisher infolge mangelnder Ausgangsfraktion noch nicht zugänglich, doch sind die Arbeiten hierzu im Gange, sowie die einer eingehenden Untersuchung zwecks Verwertung dieses Öles.

5.) Versuchs zur Beseitigung lästiger Geruchsträger durch Kondensation mit sonstigen reaktionsfähigen Verbindungen.

Die Entfernung störender Beigerüche gelingt auch durch Behandlung des Standardproduktes mit Hydroxylaminchlorhydrat. Gleichfalls gelingt sie, wenn auch nicht so weitgehend, durch längeres Kochen mit Laugen. In beiden Fällen muß nachfraktioniert werden, im ersten Falle ist es zweckmäßig, eine Nachbehandlung mit wäßriger Sodalösung vorzunehmen. Die entstehenden Produkte sind in beiden Fällen recht komplexer Art. Im ersten Falle sind die wesentlichen Bestandteile Aldoxime und Ketoxime, im zweiten Falle unverwertbares Aldehydharz.

Studien über den oberhalb 400°C siedenden, schwarzbraunen Synolrückstand (H.R.)

In Fortsetzung der Versuche zur Vakuumwasserdampfbehandlung der höchst siedenden Synolrückstände (vgl. Monatsbericht vom 1.2.42) wurden diese in einer in nachstehender Zeichnung wiedergegebenen Apparatur behandelt.



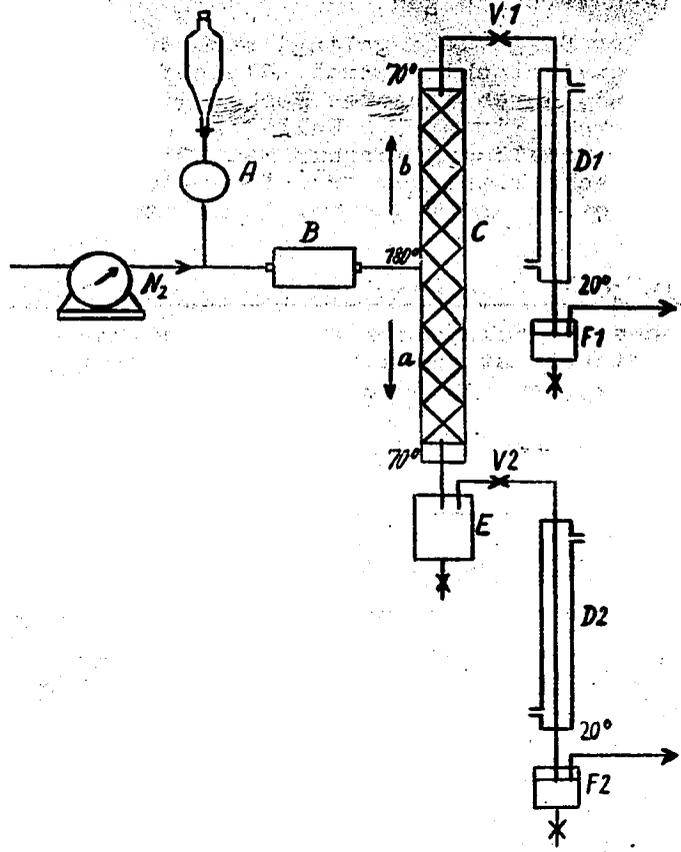
Apparatur zur Reinigung hochsiedender Synolrückstände durch Hochvakuum-Kurzwegverdampfung

3.10.42. Bantl.  
41005

Die Behandlung beruht auf einer Kurzwegdestillation, wobei man die Verdampfung bei möglichst niedrigen Drucken - in unserem Falle bei  $0,3 \text{ mmHg}$  - knapp unterhalb des Siedepunktes der Substanz in dem Verdampfungsrohr, "VR", welches waagrecht in einem elektrischen Heizmantel steckt, vornimmt und die Dämpfe sofort wieder an einem fingerartig in das Verdampfungsrohr hineingreifenden, wassergekühlten Glaskühlkörper (K.K.), der von der Verdampfungsoberfläche 23 mm entfernt ist, kondensiert. Das Kondensat stellte eine hellgelbe, wachsartige, feste Masse dar, die 50 % des eingesetzten Rückstandes ausmachte und ein mittleres Molekulargewicht von über 580 aufwies und eine Hydroxylzahl von 58 ergab. Es ist somit erstmalig unter den schonendsten Bedingungen (Verdampfungstemperatur  $< 200^\circ\text{C}$ ) ein Material aus dem Synolrückstand herausgearbeitet worden, an dem sich konkrete analytische Untersuchungen ausführen ließen. Eine Probe dieses Produktes wurde im Biolab. Oppau auf seine Eignung als Salbengrundlage untersucht und ergab unter allen bemusterten Synolzerzeugnissen die besten Resultate.

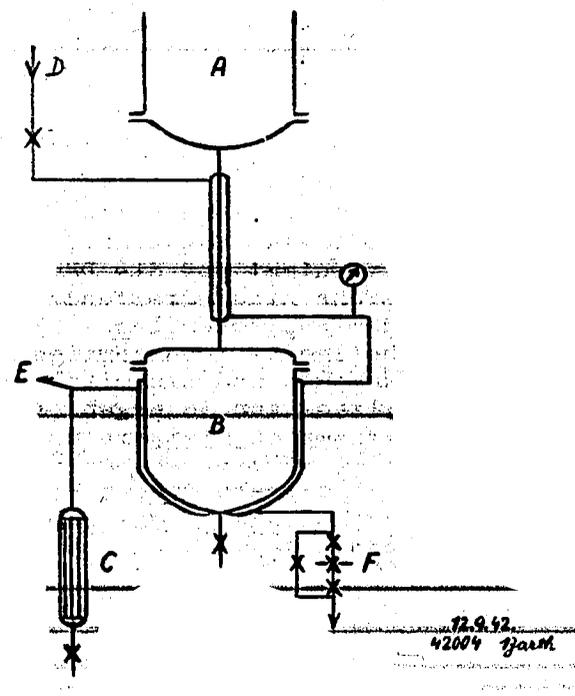
*[Handwritten signature]*

Modellversuch zur Gegenstromabscheidung von Synolprodukt



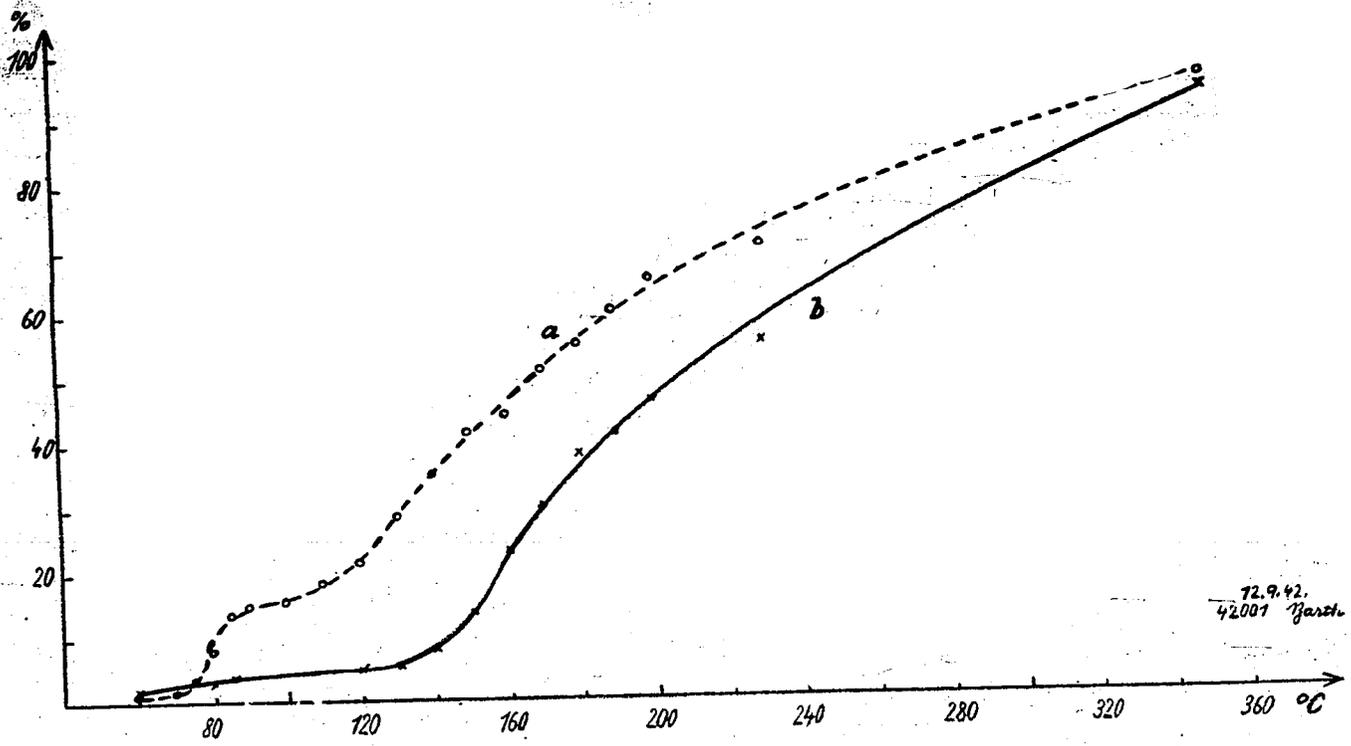
12.9.42.  
42003 Barch

Schaltung der Produktabscheidung



12.9.42.  
42004 Barch

I.



II.

