

"THE SYNTHESIS OF H.C.^S AND CHEMICALS

FROM CO AND H₂"

SECTION II

ATTACHEMENTS

31 GERMAN DOCUMENTS

Weitergabe an Sachverständigen des Versuchslaboratoriums darf
nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

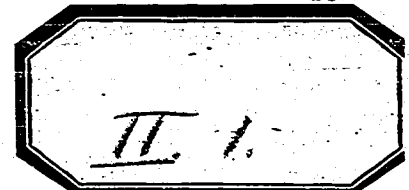
Aufgabe : 628

Aufgabe : KW-Synthese aus CO und H₂

Bearbeiter: Wintzen, 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 K_2AsO_4 bzw. K_2SbO_4 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_2O_3 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 $FeCl_3$ gefüllt 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 % H₂Sch-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 Olefinkontakt vorübergehend einmal auftauchte, wurde ein Schmelzkontakt mit Zusatz von $KMnO_4$ hergestellt, der 2,1 % MnO_2 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 Gran VI/61 5.8. - 10.8. 1942 | | % Olefine | % Alkohol |
|---|------|-----------|-----------|
| Zusammensetzung des Produktes | | | |
| 200 - 200° | 55,7 | 50,8 | 24,9 |
| 200 - 250° | 3,4 | 56,2 | 26,1 |
| 250 - 350° | 10,5 | 51,4 | 24,2 |
| 350 - 400° | 4,4 | 41,0 | 23,7 |
| 400° | 25,8 | | |

Es wurde ein Kontakt aus Eisenrot (Nr. 4210/1) mit Zusatz von Alkali, Al_2O_3 und 0,1 % Sb_2O_3 hergestellt. Der mit 2 % Graphit gefüllt 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 % $Ca(NO_3)_2$ verbessert den Kontakt nicht.

Mit dem als gut erkannten, mehrfach reproduzierter Kontakt 3927 (3,5 % Al_2O_3 , 0,1 % Sb_2O_3 , 0,2 - 0,3 % K) wurde im 200 cd-Ofen ein Dauerversuch angesetzt. 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 leichteren Produkten festzustellen, während sich der Gehalt an Alkohol und Olefinen nur wenig ändert.

1. Produktaufarbeitung 14. - 37. Laufstag t : 195 - 194°

| | | % Alkohol | % Olefine |
|------------|----|-----------|-----------|
| 200° | 44 | 48,5 | 25,9 |
| 200 - 250° | 5 | 48,4 | 23,9 |
| 250 - 350° | 28 | 49,6 | 24,3 |
| 350 - 400° | 7 | 48,4 | 34,7 |
| > 400° | 15 | | |

4. Produktaufarbeitung 73 - 99. Laufstag t : 197 - 200°

| | | % Alkohol | % Olefine |
|------------|------|-----------|-----------|
| 200° | 50,8 | 50,5 | 20,2 |
| 200 - 250° | 4,8 | 49,2 | 17,5 |
| 250 - 350° | 22,7 | 51,7 | 11,0 |
| 350 - 400° | 6,1 | 47,3 | 15,3 |
| 400° | 14,4 | | |

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

Versuche zur Kontaktausbau

Synol-Schnelkontakte 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 Granit zum reduzierten Kontakt den Ausbau zu verbessern. Je 5 l Kontakt wurden zu diesem Zweck mit 100 g Talkum, H₂O und Graphit behandelt. Beim ersten Versuch war besonders bei der Verwendung von Talkum noch einmala Verlust von 2 l Gas, so eine geringe Verlagerung 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 unangetaner Kontakt praktisch genau so leicht ausbauen, wie ein unangetaner. Die Temperatur der Reaktion, der Produktgehalt und die Reaktionszeit sind nicht beeinflusst.

Versuche mit S-haltigen Synthesegas

Vor einiger Zeit war ein kleiner Versuch festgestellt worden, daß ein in normaler O₂-Lösung vorbehandelter W.K.17 eine normale Synthese lieferte. Der Versuch wurde nur über kurze Zeit durchgeführt. Von anderer Seite wurde in einem Patentanspruch behauptet, daß ein Kontakt, der einige Zeit mit normalem Gas gefahren, mit schwefelhaltigen Gas ohne Schädigung zertreten kann. Eine Versuchsreihe ergab, daß beides, zumindest für den W.K.17, nicht zutrifft. Es wurde ein Rohwasserogas verwendet, daß durch Lautmasse von anorganischen Schwefel befreit wurde und dessen Gehalt an organischen Schwefel maximal 200 µg betrug. Zuerst wurde ein Kontakt, der 1 Stunde mit einer Lösung von 1 % O₂ in 1 l Benzol behandelt und dann 2 Tage bei 450° nachreduziert worden war, mit normalem O-Wasserogas gefahren. Es ergab sich, daß der Kontakt 58 l/h₂ führt als ein nicht behandeltes, sich sonst aber normal verhält.

Ein zweiter ebenso behandelte Kontakt wurde mit Schwefelgas (200 µg organischer S) gefahren. Nach 15 Tagen war die Reaktionsleistung (Belastung 1 l 350: 15 l 200) auf 200% gesunken. Der Alkoholgehalt betrug nur noch 5 - 20%. Die gleichen Ergebnisse wurden mit einem Kontakt erzielt, der zunächst mit Rohgas und nach 20 Tagen Laufzeit mit Rohgas (von H₂S befreit) gefahren wurde. Auch in diesem Fall ist der Kontakt nach 15 Tagen auf 200% Leistung gesunken.

Versuche zur Produktabscheidung

a) In der Versuchsanlage Nr. 458 geht die Abscheidung des Syntheseproduktes unter Druck in 2 Stufen vor sich. Es war an einen Kleinversuch die Zusammensetzung von Heiß- und Kaltabscheidungsprodukt 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. = 1,5 : 1

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

2.) Abscheidertemperatur = 150°

Gewichtsverhältnis der Anfälle: Kaltabsch. : Heißabsch. = 2 : 1

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

3.) Abscheidertemperatur = 180°

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

| Zusammensetzung | Kaltabsch. | Heißabsch. | |
|-----------------|-------------|------------|------------|
| < 100° | 28 % | 0,1 | |
| 100 - 200° | 39 % | 1 | |
| 200 - 300° | 27 % | 1 | Tropfpunkt |
| 300 - 400° | (300° 11 %) | 1 | 97° |
| > 400° | | 1 | |

b) Ein Kaltabscheidungsprodukt aus Nr. 458 (bei 80° unter 0,6 atm abgeschieden) wurde verdichtet und von Herrn Dr. Hartmann auf seinen Gasgehalt untersucht. Das Produkt enthält 0,51 % Gasol, bestehend aus 19,8 % C₃-, 7,2 % i-C₄- und 71,0 % n-C₄-Kohlenwasserstoffen.

Es wurde für eine eventuelle technische Anwendung ausgeprüft, welche Unterschiede sich ergeben, wenn das Gas-Produkt demofertig 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. Der 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° abgeschieden) eingetropft. N_2 -Volumen und Produktmenge entsprechen den Verhältnissen bei der Synthese. In einem Überhitzer B wird bei $\sim 500^\circ$ alles verdampft. Das Gemisch tritt mit 130° in eine Raschigkolonne ein und wird auf dem Wege a bzw. b auf 70° abgekühlt. Das bis zu dieser Temperatur kondensierte Produkt wird in E aufgefangen. In den Kühlern D2 und D1 wird noch weiter auf 20° abgekühlt und man erhält den Anfall F2 bzw. F1. Die Siedekurven Ia und b zeigen den Effekt für das Produkt aus F. 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 tieferen 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° - 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 $272 - 375^\circ C$, hatte dasselbe Ergebnis: Die Alkoholisolierung 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 siedend. 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° oder einem 100° 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 Siedepunktebeeinflussung zwischen Alkoholen und den anderen Begleitsubstanzen in Synolfractionen in Frage kommt.

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

Einige Versuche mit scharf siedenden Synolfractionen verschiedener hoher Siedebereiche ergaben keine Anhaltspunkte eindeutiger Siedepunktebeeinflussung zwischen Alkoholen und nicht alkoholischen Bestandteilen, die außerhalb der möglichen Fehlergrenzen bei normaler Laborkolonnenfraktionierung (Kolonnendimensionen: Säulenhöhe: 1m, Querschnitt: 50 mm, Füllkörper: Raschigringe: 6×8 mm, Rücklaufverhältnis: 1:10 - 1:20) fallen. Es scheint jedoch eine geringe Tendenz dahin gehend 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 Bereichs siedend findet, wogegen 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, danach 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 im 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, bei der das Neutralöl in der Kälte gellartig erstarrt, wurden von 63 % ihres Seifengehaltes befreit, wenn man die seifenhaltigen Primäröle bei 50°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 ursprünglichen 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 Veresterungs-wasseranfall 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 Neutralisierfernung aus der 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 Borsaure ausgearbeitet wurde, wird erschwert durch die ungünstigen Temperatur-Wasserlöslichkeitskoeffizienten der Arsenigen Säure. Außerdem wurde in einigen Fällen der destillative Neutralisierfernung zur Arsenigsäureestern hochsiedender Alkohole Zersetzung dieser Ester unter Abschleudung von elementarem, schwarzem Arsen beobachtet. Ganz abgesehen davon, erscheint das Arbeiten mit Arseniger Säure aus gewerbehygienischen Gründen recht unvorteilhaft.

II. Synolwertungsversuche

1.) Versuche zur Geruchsverbesserung von Synolfractionen unter 200°C abgedampft 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 Reduktionsversuche
- 3.) Oxydationsversuche mit anschließender alkalischer Wäsche zwecks Entfernung geschädigter Säuren
- 4.) Versuche zur Beseitigung der Geruchsträger durch deren Anlagerung an Natriumverbindungen im Sulfid- und aldehydigen Aldehydgruppenverbindungen
- 5.) Versuche zur Kondensation der Geruchsträger mit sonstigen reaktionsfähigen Verbindungen oder zur Polymerisation zur Verankerung der Geruchsträger
- 6.) Versuche zur Verankerung des Geruchs an feste Träger von Synolfractionen

Die Ausföhrung der orientierenden Versuche zur Erkenntnis des Geruchs der vorliegenden Synolfraction 100 - 200°C lieferte die folgenden Daten aufweisend: C₁₀H₁₈ = 21%, C₁₁H₂₀ = 10%, C₁₂H₂₂ = 20%, C₁₃H₂₄ = 12%, C₁₄H₂₆ = 20%, C₁₅H₂₈ = 15%.

Die 100 g der Fraktion wurden in 100 ml Benzol gelöst. Diese Lösung wurde in 100 ml Wasser gegeben, von denen beispielsweise einige erwähnt werden sollen: Behandlung mit konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze; Behandlung mit Kalilauge verschiedener Konzentration, gleichfalls bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze; einengen in Ölbad von Formaldehyd zwecks Heterokondensation; mit dieser Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat in saurer und alkalischer Lösung; mit Zinkstaub in 2-prozentiger Säure; mit Natriumsulfid und mit Hydroxylamin usw.

Für die geruchliche Ansetzung der behandelten Materialien wurde eine auf Vergleichsbasis beruhende und durch Punktebewertungen gekennzeichnete Testmethode gefunden, die stark ausfallende subjektive Bewertungen durch einzelne Prüfpersonen weitgehend ausschaltete und überraschenderweise zu recht eindeutigen Bewertungen führte. Anhand dieser Testmethode wurde eindeutig festgestellt, daß Carborgruppen enthaltende, insbesondere aldehydische Bestandteile in Synol die unangenehmen Geruchsträger sind, zumal sie Behandlung mit Bisulfit und mit Hydroxylamin zu den geruchlich einwandfreitesten Produkten führte. Des Weiteren wurde eine Synolfraction -200°C in dieser Kolonne nach "Jantzen" in Fraktionen von 10 zu 10 ccn zerlegt und von

allen Fraktionen die interessierenden Daten: Siedegrenzen, Hydroxylzahlen, Jod-, Carboxyl-, 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 Carboxylzahlen 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 engere Mischung ergibt sich der Schluss, daß der Hauptgeruchträger im Synol die niederen Aldehyde bis C₆ sind. Hierin ergibt sich auch die erste Möglichkeit, eine Geruchsverbesserung dadurch zu erreichen, daß man bestimmte, engbegrenzte Fraktionen in scharf trennenden Kolonnen heraus-scheidet.

2.) Hydrier- bzw. Reduktionsversuche

Wichtige orientierende Hydrierversuche mit der unter 1. erwähnten Originalsynolfraction 100 - 160°C im Ofen Nr. 229, über verschiedenen Katalysatoren hatten den Zweck, unter möglichst milden Bedingungen nachzuhydrierend die lästigen Geruchsträger zu beseitigen.

Zum Einsatz kamen die Katalysatoren: Zn, Al₂O₃ + 25 % MgO + 15 % Cu gemäß einer Rezeptur-Anweisung von Dr. H. H. Bergström, sowie der Patentkatalysatortyp 1030 (Chrom-Zink-Kupfer) für die Nachhydrierung von Isobutylälen.

Die ersten Versuche ergaben sehr bald folgendes Bild: Der Ketten- und Aldehydgehalt sowie der lästige Reiferuch läßt sich readily beseitigen, die gelbe Farbe des Produktes verschwindet, doch wurden in allen Fällen nicht nur die Carboxylgruppen enthaltenen Verbindungen reduziert, sondern auch ein beträchtlicher Teil der Olefine und der Alkohole. Die Versuchsbedingungen, unter denen dies stattfand, waren folgende: 20 atm Betriebsdruck, Temperatur: 500 und 340°C, Belastung an flüssig. Produkt: 1 : 1 und 1 : 2, Wägen- und Wägenzeit: 20 min. Es ist demnach wahrscheinlich, daß mittels geeigneter Katalysator unter zweckmäßigeren Bedingungen nur eine Reduktion der Carboxylgruppen-enthaltenden Verbindungen zu erreichen ist. Hierzu wäre aber eine Reihe von Versuchsreihen notwendig, die imstande, den mit Rücksicht auf die erzielbare erscheinende Beseitigung der Geruchlichkeit zunächst durchgeführt werden ist.

3.) Oxydationsversuche

Oxydationsversuche durch Verfahren im Standard-Synol-Reaktion mit Verwendung durch Oxydation in Acetonlösung mittels Kaliumpermanganat, durch Behandlung mittels wässrigen Wasserstoffsuperoxyds unter Druck bei höheren, über 200°C liegenden Temperaturen im Gegenwart analogen alkalischer Pflanzchen-Seifenlösung und durch längeres Verbleiben mit Luft in Gegenwart von Manganosalzen hatten teilweise den Effekt deutlicher Säureneubildung, wahrscheinlich unter Abnahme der ursprünglich vorhandenen Carboxylgruppen-Verbindungen, jedoch unter gleichzeitiger Abnahme des Alkoholgehaltes und Neubildung von Carboxylgruppen-Verbindungen. In allen Fällen war hierbei eine alkalische Nachsäure erforderlich, wobei sich die Aufarbeitung der in Acetonlösung angeführten Versuche mit Kaliumpermanganat als besonders un-standlich erwies.

4.) Versuche zur Anlagerung löslicher Geruchsträger an Natriumbisulfid

Diese Versuche waren die bisher erfolgversprechendsten. Sie wurden so angeführt: daß eine gleichgroße Menge der Standard-Fraktion bei Zimmertemperatur mit gleich großen Volumina wäßriger Natriumbisulfid-Lösungen, wechselnder Konzentration, jeweils in Verhältnis 3 : 2 (Öl : Bisulfidlösung) auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur über gleiche Zeiten geschüttelt wurden. Die Konzentrationen der angewandten Bisulfid-Lösungen 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 Bisulfidbehandlung

Es ergibt sich dabei, daß unabhängig von der Konzentration der angewandten Bisulfidflauge die Carbonylzahl von einem Wert von ca. 50 des unbehandelten Produktes stets nur um etwa 35 %, nämlich auf ca. 20 absinkt, und daß trotzdem bei allen behandelten Produkten der lästige Beigeruch verschwand ist und der milde Geruch der Gerbstoffeigenen, unlöslichen O₂- und O₃-Alkohole hervortritt. Was die Farbe der behandelten Produkte anbelangt, so ist das mit einer gesättigten Natriumbisulfidflauge behandelte Produkt am hellsten und weist nur noch einen Stich ins Gelbe auf. Im steigenden Maße sind die mit verdünnteren Bisulfidflaugen behandelten Öle dunkler, jedoch bis höchstens dunkelgelb gefärbt. Alle behandelten Produkte dunkeln beim Stehen in Licht nach nach und zwar um so schneller, je die verdünntere Bisulfidflauge (von ca. 60 bis ca. 30 % des bei Zimmertemperatur liegenden Sättigungswertes) die Behandlung vorgezogen wurde, was die resultierende Beschaffenheit der behandelten Öle beweist. Die geschätzten Additionsverbindung-Konzentrationen sind Tabelle 1 dargestellt. Es ist zu bemerken, daß die Behandlung mit konzentrierter Natriumbisulfidflauge (100 %) die Bildung einer schichtenartigen Verbindung bewirkt, die sich bei nochmaliger Behandlung mit gesättigter Bisulfidflauge keine Additionsverbindung mehr. Die bei Verdünnung mit verdünnteren Bisulfidflaugen entstehenden Systeme unterscheiden sich von letzteren. Nach kurzem, gleichlang befristetem Stehen setzt sich mit wachsender Verdünnung der Bisulfidflauge eine immer größere Ölmenge nach oben auf eine weiße Schicht nach unten ab, dagegen oben eine schwächere Zwickelschicht der Additionsverbindung als Ring in der Mitte erscheint. Sie sinkt nach Schwere, die Folge größeren Reichheit durch Abschleudern quantitativ abtrennt. Diese Reaktionen mit niedrigeren Kohlenwasserstoffen läßt sich die gelblichweiße Additionsverbindung lediglich von Synthesenalkölen abtrennen und durch Waschen mit Wasser wieder zerlegen. Man erhält ein ölartiges Material, welches nicht abfärbbar, aber trotzdem riecht das Öl, welches beim Stehen in der Luft die oben erwähnte Konsistenz annimmt und nach oben auf eine weiße Schicht nach unten abfärbbar ist. Diese Reaktionen können durch folgende Tabelle dargestellt werden. Die Tabelle zeigt die resultierende Beschaffenheit der behandelten Öle.

Table 1: Estimated data from the document's reference to a table.

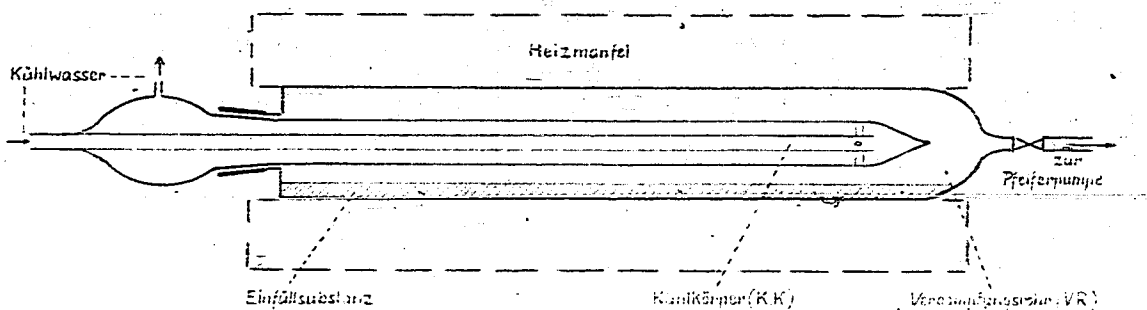
| Concentration of Bisulfid Solution (%) | Carbonyl Number (approx.) | Color | Consistency / Notes |
|--|---------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 100 % (Sat.) | ~20 | Hellst (Yellowish) | Best results, odor removed |
| 90 % | ~35 | Yellowish | Similar results |
| 80 % | ~35 | Dunkler (Darker) | Similar results |
| 60 % | ~35 | Dunkelgelb (Dark Yellow) | Similar results |

5.) Versuche 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 Ketonoxime, im zweiten Falle unverwertbares Aldehydharz.

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

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



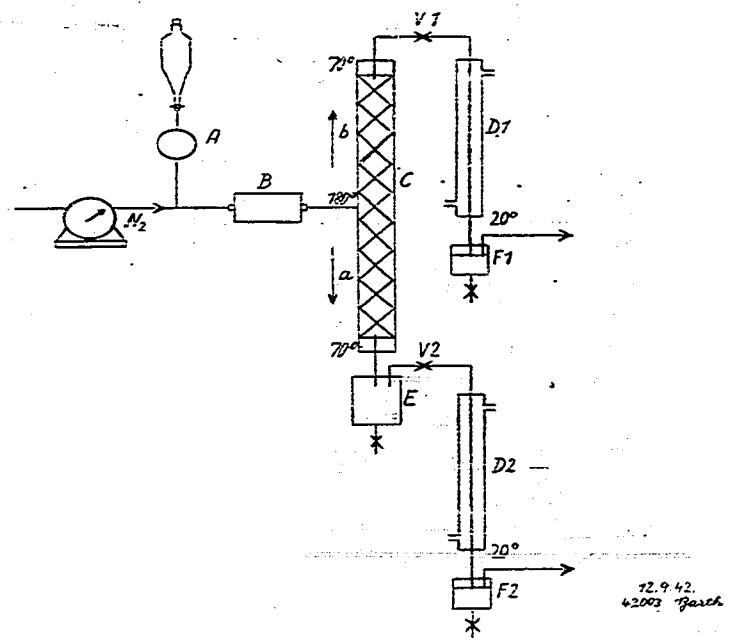
Apparatur zur Reinigung nachbehandelter Syrolrückstände durch Hochvakuum-Wasserdampfbehandlung

5.10.42, 14.11.42

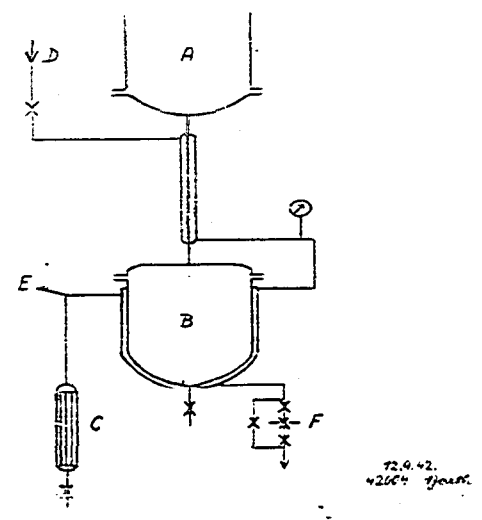
Die Behandlung beruht auf einer Kurzwegdestillation, wobei nur die Verdampfung bei möglichst niedrigen Drücken - in unserem Falle bei 0,5 mm Hg - unterhalb der Siedetemperatur der Substanz in der Verdampfungsröhre (VR) - abläuft. Die VR ist in einen elektrischen Heizmantel steckt, vornimmt und die Dämpfe sofort wieder an einem fingergroßartig in das Verdampfungrohr 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 erstmals unter den schonensten Bedingungen (Verdampfungstemperatur 200°C) ein Material aus dem Syrolrückstand 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 testeten Syrolrückständen die besten Resultate.

Handwritten signature

Modellversuch zur Gegenstromabscheidung von Synolprodukt



Schaltung der Produktabscheidung



Alfabet: SPS

