

3440-30/5.01-25

27. Februar 1941.

P 508

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Velde  
Heger

Betrifft: Veränderung der Qualität der Kreislaufprodukte.

Wie in verschiedenen Monatsberichten und zusammenfassenden Berichten mitgeteilt, wurde seit etwa November 1940 vom Hauptlaboratorium die Frage der Vorbehandlung der Benzine aus dem Wassergasdruck-Kreislauf-Versuch, der s. Zt. in Ofen 10 der Druckversuchsanlage läuft, zwecks Brauchbarmachung dieser Benzine für die Ölsynthese durchgeführt. Über die Qualität der Benzine selbst ist nicht systematisch gearbeitet worden. Dagegen liegen von Herrn Dr. Velde zwei Berichte, und zwar vom 21.11.40 und 14.2.1941 vor, die kurz zusammengefasst folgenden Überblick ergeben:

Probe von	<u>1.-2.10.</u>	<u>14.-15.10.</u>	<u>21.-22.10.</u>	<u>28.-29.10.</u>	<u>4.-5.11.</u>	<u>11.-12.11.</u>
bis 200° nach Engler	46,6	52,3	49,2	47,5	49,4	49,6
Olefingh. bis 200°	58,5	63	61	62,5	62,5	59,5

Probe von	<u>18.-19.</u>	<u>26.-26.</u>	<u>3.-4.12.</u>	<u>9.-10.</u>	<u>16.-17.</u>	<u>28.-29.</u>	<u>29.30.12.</u>
bis 200° nach Engler	51,0	45,0	45,0	47,3	50,1	47,3	-
Olefingh. bis 200°	60,5	60,5	60,5	60,5	62	58,5	58,5

Nach diesen Untersuchungen sollte man annehmen, dass die Benzine in ihrer Qualität praktisch unverändert geblieben sind. Auch nach der Oktanzahl, die hier nicht näher aufgeführt ist, ergibt sich keine Änderung. Leider müssen wir aber vom Standpunkt der Ölsynthese aus feststellen, dass tiefgreifende Änderungen vorgekommen sind. In den beigegebenen Kurven sind diese Änderungen näher dargestellt. Die Kurven

der Olefinsahlen zeigen den in den Berichten von Herrn Dr. Velde angegebenen Gang, d.h., sie stürzen von einer anfänglichen Höhe von 76 sehr plötzlich auf etwa 60 % Olefine herunter, um sich auf dieser Höhe weiterhin zu halten. Diese Benzine wurden in verschiedenster Weise vorbehandelt, und zwar wurden einmal die in den Berichten von Herrn Dipl.-Ing. Olar geschilderten Methoden der Vorbehandlung mit Tonerde, Phosphorsäure, Zinkchlorid, aktiviertem Aluminium, Siliciumtetrachlorid usw. angewendet. Es zeigte sich im Laufe der Versuche eindeutig, daß die Polhöhen der erhitzenen Öle schlechter und schlechter wurden. Zuerst wurde vermutet, daß diese Erscheinung auf die Vorbehandlungen zurückzuführen wäre. Die eingehende Diskussion der Versuchsergebnisse zeigte aber schon, daß die beobachtete Verschlechterung von Polhöhe und weiterhin von Ausbeute fraglos unabhängig von der Methode der Vorbehandlung ist. Es wurde daraufhin von noch vorhandenen Benzinen eine Reihe von Ölen in der Form dargestellt, daß die in den Benzinen vorhandenen Sauerstoffverbindungen durch Behandlung mit metallischem Natrium entfernt wurden. Diese Methode ist von uns eingehend an Spaltbenzinen durchprobiert worden und es hat sich ergeben, daß keinerlei Verschlechterung der Polhöhe dabei eintritt. Weiterhin wurden eine Reihe von Proben ohne jede Vorbehandlung mit extrem großen Aluminiumchloridmengen umgesetzt. Die mit diesen Synthesen erhaltenen Resultate wurden in die beiliegenden Kurvenblätter mit eingetragen und legen, genau wie alle anderen Mittelwerte, dicht um die gezeichneten Kurven herum. Damit ist der Beweis erbracht, daß die beobachtete Verschlechterung der Benzine nicht etwa auf Vorbehandlung zurückzuführen ist. Außer den Olefinen, deren Charakteristik schon kurz beschrieben ist, sind auf dem Kurvenblatt noch aufgetragen die Ausbeuten an Ölen mit einem Flammpunkt von über 200°. Es zeigt sich hier ein Absinken von 55 auf 35 %. Die Viskosität selber, die hier gleichfalls aufgetragen ist, sinkt von anfänglich 23°E auf 8°E ab. Die Polhöhe steigt von 1,6 auf weit über 1,9. Leider liegen nicht ausreichend Punkte vor, um eventuelle Knicks in den Kurven exakt zu beobachten. Wesentlich ist, daß Herr Dr. Goethel in seinen

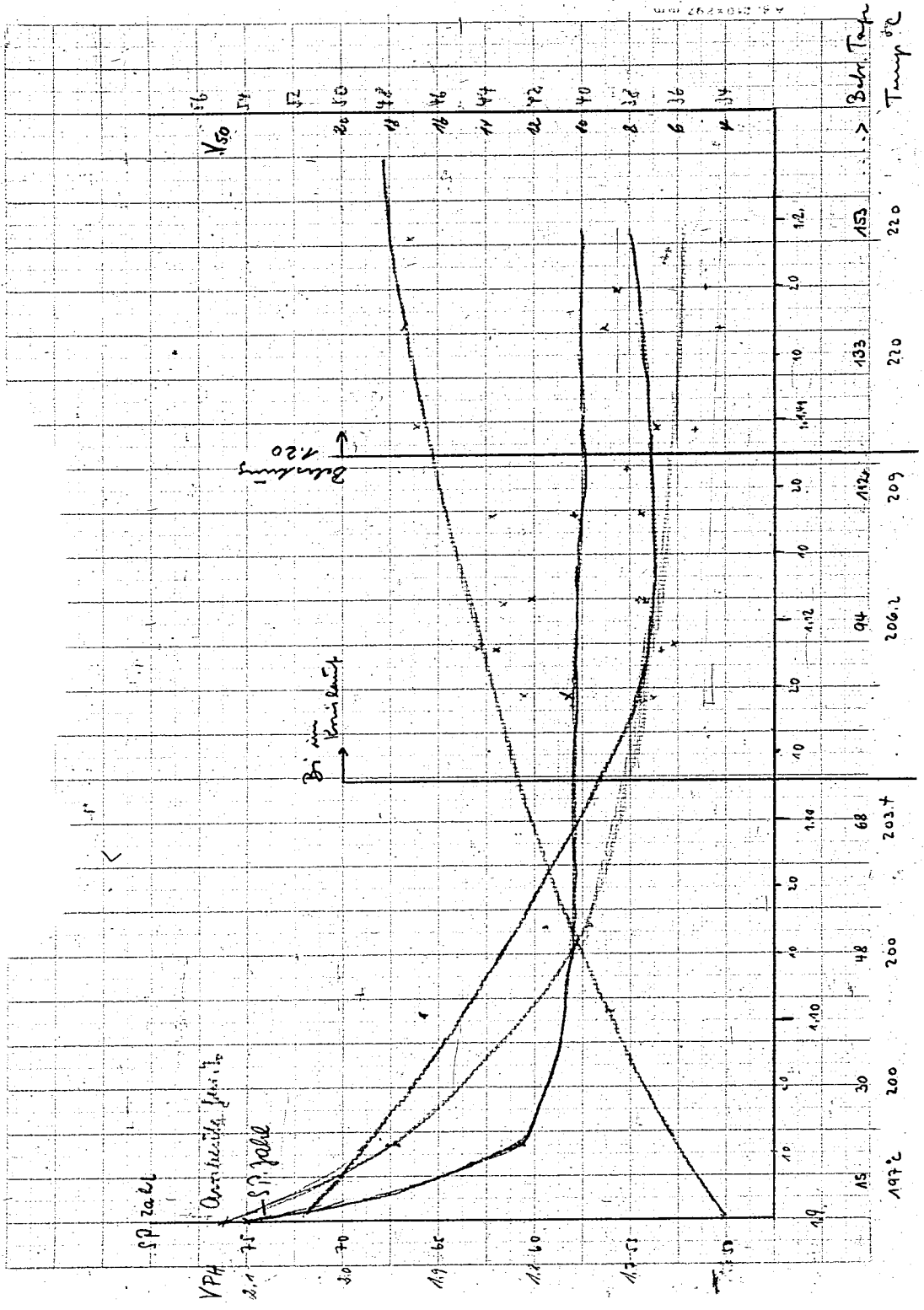
Untersuchungen beobachtet hat, daß die Dieselöle nicht die gleiche Qualitätsverschlechterung mitmachen. Hier sind die Felshöhen und Ausbeuten bezogen auf den Olefingehalt praktisch konstant geblieben. Das läßt vielleicht den wichtigen Schluß zu, daß die bei den Benzinen beobachtete Verschlechterung durch das Mitschleßen der Benzine im Kreislauf bewirkt wird.

Durch die vorstehenden Beobachtungen wird die in Schema 9a festgelegte Planung weitgehend beeinflusst. Wir haben Überlegungen angestellt, ob die geplante Anlage elastisch genug ist, auch bei einer derartigen Verschlechterung der Kreislaufbenzine noch die verlangten Mengen und Qualitäten an Benzinen und Ölen zu liefern. Es erwies sich als notwendig, die gesamten von Tafel- und Hartparaffin befreiten Paraffinrückstände, jährlich 11 600 t, in die Dubbsanlage einzusetzen. Um die notwendigen Mengen Fliegerbenzin zu bekommen, wurden die  $C_8-C_9$ -Kohlenwasserstoffe aus der Niederdrucksynthese sowie die  $C_8-C_9$ -Kohlenwasserstoffe aus der Drucksynthese, diese allerdings nach Durchgang durch die Schmierölanlage, in die katalytische Spaltung eingesetzt. Ferner wird in die katalytische Spaltung der vorgenannte Schmierölverlauf eingesetzt. Dieser fällt in erhöhtem Maße an, da nach Beobachtungen von Herrn Dipl.-Ing. Clar zwar schlechte Ausbeuten an eigentlichen Schmierölen erhalten werden, die gesamte Polymerisationsausbeute aber gut ist (der Rest Olefingehalt beträgt nur 3 %) und damit der Anfall an Schmierölverlauf wesentlich vergrößert. Der Durchsatz durch die katalytische Spaltung sinkt von 35 000 auf 32 000 t. Infolge der vermehrten  $C_3-C_4-C_5$ -Bildung bei der Dubbs-Anlage wird der Anfall an Fliegerbenzin um 3 000 t erhöht, der an Autobenzin geht um 5 000 t herunter. Rein ausbeutenmäßig verliert man also 2 000 t. Alle anderen Zahlen wie  $C_3$ -Anfall, Treibgas, Schmieröl, Olefinanfall in der Oxydation und Paraffinanfall bleiben unverändert. Bei einem Autobenzinpreis von ca. 30 Rpfg. und einem Fliegerbenzinpreis von ca. 50 Rpfg. würde sich der Verlust finanziell praktisch ausgleichen. Der Betrieb der Dubbs-Anlage würde ungefähr 250 000 RM erfordern, die zusätzlich aufzuwenden wären. Das

Schmieröl, das man als Mischpolymerisat aus den Kreislaufbensinen und dem Dubbspaltbenzin erhalten würde, hat eine mittlere Polhöhe von etwas unter 1,8. Hierbei ist gerechnet worden, daß das mittlere Kontaktalter in der Kreislaufsynthese etwa 3 Monate beträgt.

Wenn also an sich die Untersuchung ergeben hat, daß die Anlageplanung elastisch genug ist, um auch diese Qualitätsverschlechterung ausgleichen zu können, so wäre es doch wünschenswert, zumindest festzustellen, ob die Qualitätsverschlechterung wie vermutet an der Nichtherausnahme der Benzine im Kreislauf liegt. Nach Rücksprache mit Herrn Dir. Alberts soll die Einschaltung einer Kreislauf-Aktiv-Kohle, die nur die Benzine aber nicht die Gasole aus dem Kreislauf entfernt, mit nicht allzu hohen Kosten verbunden sein.





Handwritten text at the top of the page: 2.10 x 2.20 x 2.30

Handwritten text at the top right: Bohr Temp °C

Aberhausen-Holten, den 31. März 1941.

Schmieroelanlage Goe/Mat.

Herrn Prof. Dr. Martin  
Herrn Dr. Hagemann  
Herrn Dir. Alberts  
Herrn Dr. Tramm  
Herrn Dr. Schaff  
Herrn Heger.

P. 506

Beiz. Kreislaufbensin.

Das Kreislaufbensin vom Ofen 10 der 11. Füllung (MD-Synthese mit Wassergas im Kreislauf 1+3) wurde in die vier Fraktionen aufgeteilt, bis 150°C, 150 bis 220°C, 220 bis 270°C und die Gesamtfraktion bis 280°C. Die Polymerisation der einzelnen Fraktionen wurde unter den bisherigen Bedingungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind aus beiliegender Tabelle ersichtlich.

Sowohl in der Ausbeute, als auch in der Qualität (Viskositäts-Polhöhe) sind die aus diesem Kreislaufbensin erhaltenen Oele die besten von den bisher untersuchten Kreislaufprodukten. Nach der Erfahrung mit der 10. Füllung verschlechtern sich mit längerer Kontaktdauer die Werte der Qualität und der Ausbeute. Anscheinend verändert sich die Art der gebildeten Olefine mit dem Alter des Kontaktes. Zum Vergleich werden einige Werte von Bensin der 10. Füllung nochmals angeführt (vergl. Bericht vom 10.3.41).

Bemerkenswert ist, dass bei der 10. Füllung die höchsten Olefin-Werte erst bei einer Kontaktdauer von ca. 3 Monaten erreicht wurden, während das Kreislaufbensin vom 11.3.41 aus der 11. Füllung bereits sehr hohe Olefinwerte aufweist, die teilweise um 20 % höher liegen, als die höchsten der 10. Füllung.

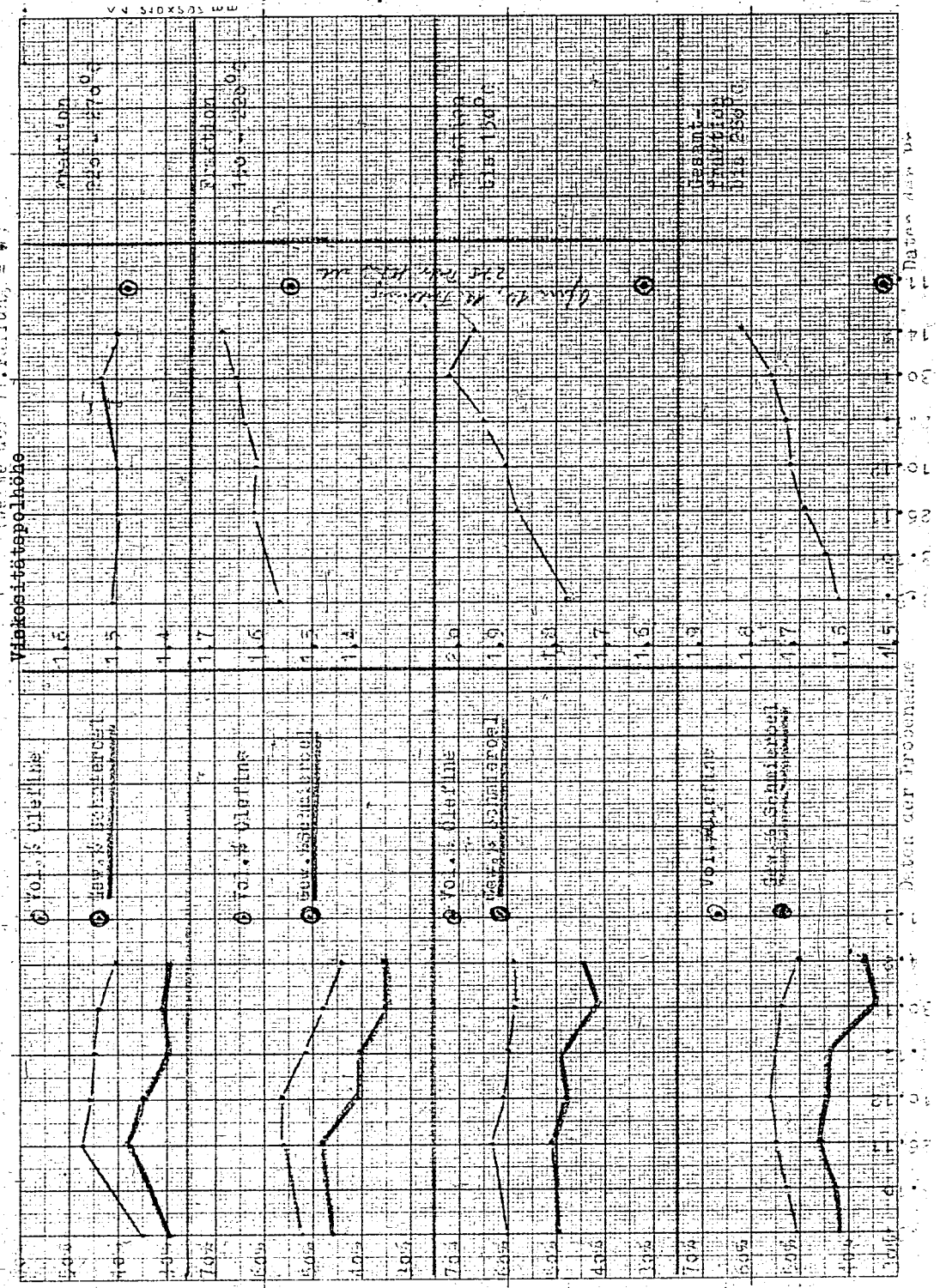
2 Anlagen.

*Heter*

Kreiselauflösung von 11.3.41, Ozon 10 (100. Füllung) Nr.-Synthese mit Essigsäure in  
 Kreislauf 1 + 3, ~~.....~~

Fraktion	bis 150°C	150-220°C	220-270°C	Gesamtfraktion bis 280°C	Siedeanalyse von Gesamtbenzin
Ölringgehalt	72 %	64 %	56 %	67 %	D <sub>15</sub> 0,768 Siedebeginn 50°C
Zusammensetzung der ob. Schicht in Gew.-%					bis 60°C 3,0 Vol.-% 60°C 9,0 100°C 20,0 120°C 28,0 140°C 37,0 160°C 42,0 180°C 52,0 200°C 58,0 220°C 64,0 240°C 70,0 260°C 77,0 280°C 82,0 300°C 86,0
Chlormenge	62,0	50,8 %	44,4 %	53,6 %	
D <sub>20</sub> <sup>0</sup> H	0,845	0,848	0,845	0,848	
V <sub>50</sub> <sup>0</sup> H	19,22	27,7	15,40	27,5	
V.2.H.	1,62	1,54	1,43	1,53	
Jodzahl	19,5	-	-	11,5	
					Nachlauf 0,5 Rückstand 8,5 Rest. Verl. 5,0

... beile der Olefinzation, Sauerstoffkonzentration und Viskositätszahl der Gele von den  
 Konzentration von C<sub>10</sub> H<sub>16</sub> ... für die die Probe ... vom 11.1.41 der 41. Milion  
 (Werte der 11. Fällung = #)





Oberhausen-Holtrop, den 28. November 1940

Schmiercelanlage Goe/Mat.

Herren Prof. Dr. Martin,  
Dr. Hagemann,  
Dir. Alberts,  
Dr. Tramm  
Heger.

2508

Betr. Versuche mit Kreislaufbenzin.

Von der Abteilung Druckversuchsanlage habe ich in der letzten Zeit drei verschiedene Kreislaufprodukte erhalten, die sich in ihrer Herstellung unterscheiden. In Fortsetzung der Untersuchungen der Kreislaufprodukte auf die Eignung zur Schmiercelherstellung (siehe Berichte vom 5.11.38, 9. und 15.12.38 und 29.8.40) wurden die Gesamtprodukte in die drei Fraktionen aufgeteilt:

- 1) bis 150°C,
- 2) von 150 bis 220°C,
- 3) von 220 bis 270°C.

Die angeführten Polymerisationsversuche sind unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die vom 29.8.40. Sie erstrecken sich nur auf die einmalige Umsetzung mit  $AlCl_3$ .

Die Ergebnisse sind aus beiliegender Tabelle zu ersehen.

- 1.) Der Olefingehalt und die Celausbeute ist bei dem über Eisenkontakt erhaltenen Produkt am höchsten.
- 2.) Die Qualität der Oele, gekennzeichnet durch die Polhöhe, ist am günstigsten von dem Produkt aus der ND-Synthese, weniger gut von dem Produkt aus der ND-Synthese.

Schmierölanlage Goe/Mat.  
V. 2001 10 20 11 2001 0105

Oberhausen-Holten, den 27. November 1940

U m s e t z u n g e n m i t K e t t l a u f b e n z i n .

Fraktion °C	Benzin vom 3.9.40, Ofen 10, (10.Füllung, ND-Synthese m/Wassergas i/Kreislauf 1,3)				Benzin vom 20.9.40 (Ofen 11, 7.Füllung, Eisenkontakt ND-Synthese m/Wassergas 1:2,7)				Benzin vom 5.10.40, Ofen 9 (3.Füllung ND-Synthese m/Wassergas 1/Kreislauf 1,3)						
	bis 150	150-220	220-270	bis 150	150-220	220-270	bis 150	150-220	220-270	bis 150	150-220	220-270	bis 150	150-220	220-270
Olefine %	60	52	35	76	66	42	67	57	40	67	57	40	67	57	40
150 - 180	36,2	3,4	-	20,4	7,0	-	22,2	7,7	-	22,2	7,7	-	22,2	7,7	-
180 - 220	4,6	18,6	-	7,2	20,9	-	11,2	28,0	-	11,2	28,0	-	11,2	28,0	-
180 - 345	-	22,3	-	-	4,3	-	-	1,3	-	-	1,3	-	-	1,3	-
220 - 270	7,4	-	43,6	4,0	-	-	5,9	-	-	5,9	-	-	5,9	-	-
220 - 345	-	-	-	-	-	48,5	-	-	-	-	-	13,9	-	-	13,9
270 - 345	-	7,0	20,4	-	8,6	-	-	12,1	-	-	12,1	-	-	12,1	-
345 - 370	-	-	5,8	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
345 - 375	1,5	2,0	-	2,9	1,7	-	2,7	-	-	2,7	-	-	2,7	-	2,6
Öelmenge %	50,3	46,3	30,0	64,6	56,4	38,3	57,1	49,7	33,0	57,1	49,7	33,0	57,1	49,7	33,0
D <sub>20</sub>	0,863	0,862	0,858	0,863	0,862	0,857	0,864	0,863	0,861	0,864	0,863	0,861	0,864	0,863	0,861
V <sub>50</sub>	17,80	15,88	13,02	23,01	18,23	12,22	23,56	23,14	21,06	23,56	23,14	21,06	23,56	23,14	21,06
V.P.H.	1,78	1,57	1,51	1,80	1,68	1,56	1,98	1,69	1,50	1,98	1,69	1,50	1,98	1,69	1,50

Obern.-Holtten, den 29. August 1940

Schmieroelanlage Goo/Mat

P 500

Herrn Prof. Dr. M a r t i n,  
Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n,  
Herrn Direktor A. l b e r t s,  
Herrn Dr. F r a m m .

---

Zetr. Versuche mit Kreislaufbenzin.

Von der Abteilung Druckversuchsanlage habe ich in diesem Monat vier Kreislaufprodukte erhalten, die sich in ihrer Herstellung und in ihrem Kreislaufverhältnis unterscheiden. Im Oktober und November 1939 wurde von mir ein Kreislaufbenzin auf seine Eignung zur Schmieroelherstellung näher untersucht (siehe Berichte vom 5.11.39, 9.11.15.12.39).

Dieses Kreislaufbenzin ist in der HD-Synthese mit verdünntem Kobalt-Mischkontakt bei Temperaturen von ca.  $210^{\circ}\text{C}$  im Wassergas-Kreislauf 1 + 5 gebildet worden. Das Gesamtprodukt wurde damals in 3 Fraktionen aufgeteilt, und zwar

- 1.) bis  $150^{\circ}\text{C}$ ,
- 2.) von  $150 - 220^{\circ}\text{C}$  und
- 3.) von  $220 - 275^{\circ}\text{C}$ .

Im Vergleich zu den damaligen Verhältnissen wurden die im August ds. Jrs. erhaltenen Kreislaufbenzine in gleicher Weise aufgeteilt, und die einzelnen Fraktionen untersucht. Die angeführten Polymerisationsversuche erstrecken sich vorläufig nur auf die einmalige Umsetzung mit  $\text{AlCl}_3$ . Das Verhalten bei der Polymerisation unter Verwendung von Kontaktöl soll bei der folgenden Betrachtung ausser acht gelassen sein. Dem Verhalten der verschiedenen Kreislaufprodukte mit ansteigendem Wassergas-Kreislauf ist ein Wassergasprodukt gegenüber gestellt, das im normalen Durchgang bei der Mitteldruck-Synthese gewonnen wurde.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt:

- 1.) Der Olefin-Gehalt innerhalb der drei Fraktionen steigt mit erhöhtem Kreislaufverhältnis.
- 2.) In gleicher Weise erhöht sich die Motoroel-Ausbeute.
- 3.) Als wichtiges Ergebnis verbessert sich das Viskositäts-

- 2 -

Temperatur-Verhalten der erhaltenen Oele mit der Steigerung des Wasserdampf-Kreislaufes.

Das Benzin vom 19.8.40 (Bezeichnung B) fällt mit seinen Ergebnissen etwas aus dem Rahmen. Nach Angabe von Herrn *H e g e r* sind bei der Synthese im Ofen II am 19.8.40 die Reaktions-Bedingungen nicht gleichmäßig gewesen, sodass bei der Darstellung eigentlich das Produkt B ausser Acht gelassen werden kann.

In Tabelle II sind die mit der Polymerisation erhaltenen Reaktions-Produkte und die Analysen-daten der erhaltenen Kohlenwasserstoffe angegeben.

Anlagen.

29. August 1940

Schmieranlage Goe/Mat.

Anlage zum Bericht vom 29.8.40: Versuche mit Kreislaufbenzin.

Benzinarten:	Bezeichnung:	
I) normales Produkt	K	Wassergas im normalen Durchgang ND-Synthese, Ofen 10, 24.8.40
II) Kreislaufprodukte		Kobalt Kontakt
	1 + 0,5 A	ND-Synthese, Ofen 2, 9.8.40
	1 + 2,9 B	ND-Synthese, Ofen 2, 19.8.40
Wassergas-	1 + 3 D	ND-Synthese, Ofen 2, 22.8.40
Kreislauf	1 + 3 E	ND-Synthese, Ofen 2, 25.8.40
	1 + 5 C	ND-Synthese, mit verdünntem Kobalt-Nickelkontakt, September 38)

29. August 1940

Schmieranlage Goe/Mat.

Anlage zum Bericht vom 29.8.40: Versuche mit Kreislaufbenzin.

T A B E L L E I.

Produkt		Fraktionen		
		bis 150°G	150 - 220°G	220 - 275°G
Olefin- gehalt der Benzin-Frakti- tionen	M	41 %	29 %	22,5 %
	A	56 %	40 %	27 %
	B	58 %	50 %	37 %
	D	57 %	50 %	38 %
	E	63 %	51 %	40 %
	G	95 %	75 %	63 %
Motorencel- menge auf eingesetztes Benzin bezo- gen	M	24 %	19 %	10,7 %
	A	40,3 %	29 %	20,1 %
	B	40,3 %	35,8 %	25,9 %
	D	41,2 %	35,4 %	27,3 %
	E	45,7 %	37,0 %	31,2 %
	G	63 %	51 %	39,2 %
Viskositäts- polhöhe der gebildeten Schmierole	M	2,30	1,88	1,75
	A	2,20	1,85	1,65
	B	2,13	1,85	1,70
	D	2,18	1,68	1,58
	E	2,10	1,70	1,60
	G	1,82	1,51	1,42

Anlage zum Bericht vom 20.8.40:

Versuche mit Ketylaurbutamin

T A B C D E Mischzusammensetzung der Polymerisationsprodukte.

1) Umsetzung der Fraktionen bis 150°C	Schmelzfraktionen					Polymerisation	
	H	A	B	D	O		
bis 150°C	59%	36,7%	35,0%	34,9%	32,1%	21,1%	5% K1013
Bestolefine Vol.-%	15%	4,0%	5,0%	3,0%	2,0%	12,5%	4 Stunden 25°C
150 - 160°C	0,2%	5,6%	5,7%	5,9%	6,9%	4,2%	4 Stunden 50°C
160 - 350°C	5,5%	10,2%	12,5%	14,0%	19,7%	6,6%	4 Stunden 60°C
350 - 370°C	2,3%	5,9%	5,5%	4,6%	4,5%	3,2%	
(Siedefraktion)							
über 370°C	24%	40,5%	40,5%	41,2%	45,7%	63,0%	
Motoreröl							

2) Umsetzung der Fraktionen 150 - 220°C	Schmelzfraktionen					Polymerisation	
	H	A	B	D	O		
bis 150°C	1,6%	4,8%	4,6%	3,9%	1,0%	1,1%	4 Stunden 50°C
150 - 220°C	77,0%	50,0%	46,0%	47,4%	45,3%	35,3%	4 Stunden 60°C
Bestolefine Vol.-%	10,0%	5,0%	4,0%	3,0%	5,0%	12,0%	4 Stunden 100°C
220 - 350°C	9,9%	12,6%	10,3%	9,6%	12,9%	9,5%	
350 - 370°C	1,6%	2,6%	3,1%	3,2%	2,9%	1,8%	
(Siedefraktion)							
über 370°C	19,0%	29,1%	25,0%	35,4%	37,0%	50,7%	
Motoreröl							

3) Umsetzung der Fraktionen 220 - 275°C	Schmelzfraktionen					Polymerisation	
	H	A	B	D	O		
bis 220°C	1,1%	2,7%	3,7%	3,5%	3,9%	1,5%	3 Stunden 50°C
220 - 270°C	67,3%	52,9%	45,7%	42,0%	42,0%	36,6%	3 Stunden 60°C
Bestolefine Vol.-%	2,0%	6,0%	3,0%	5,0%	0,0%	11,0%	3 Stunden 100°C
270 - 350°C	17,6%	18,6%	19,0%	20,7%	17,8%	20,0%	3 Stunden 120°C
350 - 370°C	2,8%	5,6%	5,5%	5,7%	4,8%	2,2%	
(Siedefraktion)							
über 370°C	10,7%	20,1%	25,5%	27,3%	31,2%	39,2%	
Motoreröl							