

27. Januar 1943

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Dir. Alberts
Dr. Schuff
Dr. Goethel

Über den Zusammenhang zwischen Olefingehalt und Ölausbeute
auf Grund der bisher untersuchten Kreislaufbenzinproben.

Wir haben in den letzten zwei Jahren über 100 Proben Kreislaufbenzine, die in der Druckversuchsanlage über Kobalt- oder Eisenkontakt hergestellt waren, auf ihre Eignung für die Ölsynthese untersucht. Hierbei wurde in der jeweiligen Ofenprobe zunächst die Fraktion 60 - 200° abgetrennt, mit Natrium bzw. Zinkchlorid gereinigt und dann mit $AlCl_3$ polymerisiert. Die I. Synthese diente der Gewinnung von Kontakt-Öl, die II. der Ausbeutebestimmung.

Zur Auswertung der zahlreichen Einzelergebnisse haben wir nun in den beiliegenden Anlagen die 90 untersuchten Proben je nach dem Olefingehalt der zur Ölsynthese angesetzten Benzine gruppenweise, getrennt nach Kobalt- und Eisentyp, zusammengefasst. Nicht aufgeführt sind die Ofenproben, die ein n-Öl mit einer schlechten Viskositätspolhöhe als 1,84 ergaben. In den unabhängig von den Ofenbedingungen, rein statistisch registrierten olefinischen Gruppen

44 - 47 % Olefine im BZ.
48 - 51 % " " "
u.s.w.

errechneten wir nunmehr die Mittelwerte und erhielten folgendes Bild:

1) Kreislaufbenzin über Co-Kontakt. (Anlage 1)

Olefine im BZ	Ausbeute n-Öl	n-Öl/100 Olef.	V ₅₀	VPH
48 - 51 %	38, - %	78	11,1°	1,73
52 - 55 %	41,5 %	78	10,1°	1,71
56 - 59 %	47, - %	82	15,4°	1,69
60 - 63 %	48,9 %	80	14,6°	1,67
64 - 67 %	53,6 %	82	19,9°	1,62
68 - 71 %	56,3 %	81	25,3°	1,59

Diese Mittelwerte zeigen einen überaus interessanten Verlauf: Mit steigendem Gehalt der Olefine im Kreislaufbenzin Pr. 60 - 200° nimmt die Viskosität des erzeugten n-Öles zu und verbessert sich deren Polhöhe; was die Ausbeute betrifft; so ergibt "im Mittel"

ein olefinarmes Benzin 78 T. n-Öl
 " olefinreiches " 82 " "

bezogen auf 100 T. Olefine. Mit anderen Worten ist die Konzentration der Ungesättigten, die in der Benzinsynthese durch die Ofenbedingungen erreicht werden konnte, in etwa auch ein Mass für die durch die Polymerisation erreichbare Ölqualität. V₅₀ und Polhöhe verschieben sich ohne Zweifel in allen 6 Benzingruppen fast stetig in der gleichen Richtung einer Qualitätsverbesserung. Betrachten wir die olefinärmste und olefinreichste Gruppe in ihren durchschnittlichen Mittelwerten: Benzine mit 48 - 51 % Olefinen ergeben n-Öle von V₅₀ = 14,1 und VPH = 1,73. Dagegen ergeben Ausgangsbenzine mit 68 - 71 % Olefinen n-Öle von V₅₀ = 25,3 und VPH = 1,59. Das ist auffallend! Diese Abhängigkeit ist keinesfalls einfach eine Funktion der Konzentration, vielmehr nimmt offenbar in Richtung des zunehmenden Olefingehaltes auch der prozentuale Anteil endständiger 1-Olefine im Benzin zu.

Wenn auch diese Mittelwerte eine klar aufgebaute Reihe bilden, so darf doch nicht übersehen werden, dass innerhalb der verschiedenen Olefingruppen die einzelnen Zahlenwerte für Ausbeute, Viskosität und Polhöhe, d.h. bei allen Messgrößen meist erheblich voneinander abweichen; also in weiten Grenzen streuen. Diese Schwankungsbreite setzt die Bedeutung der errechneten Mittelwerte doch nicht wenig herab. Sie können nur der allgemeinen Orientierung dienen; auf Grund des vorliegenden Zahlenmaterials kann aber bei einem einzelnen Kreislaufbenzin lediglich nach seinem Olefingehalt ohne experimentelle Durchführung der Synthese genau Ausbeute, V₅₀ und Polhöhe des erwartenden n-Öles nicht exakt voraus berechnet werden.

Besonderes Interesse verdient die Feststellung, dass nach den Mittelwerten der 6 Gruppen, auf Grund der durchgeführten II. Synthesen, aus 100 im Ausgangsbenzin vorhandenen Olefinen ca. 78 - 82 % in n-Öl überführt werden konnten. Wie verhalten sich hierzu die Ergebnisse längerer, Laboratorium durchgeführter Synthesereihen? Es liegen an derartigen Versuchen 2 umfangreiche Synthesereihen vor:

	1) Nr. 3218	2) Nr. 3280
Anzahl Synthesen nacheinander	11	28
Benzin Probe Nr.	39	90
" " Olefingehalt	62 %	64 %
n-Öl Ausbeute Ø	49,5 %	52,5 %
" aus 100 Olefinen	80 %	82 %
" VPH	1,67	1,61
" V ₅₀	7,7°	11,5°

Auch in der Dauersynthese ergeben demnach 10 Olefine ca. 80 - 82 % n-1, es besteht also eine gute Bereinstimmung mit der Auswertung der zahlreichen (55) Einzelanalysen.

2) Kreislaufbenzin über Fe-Kontakt (Anlage 2)

Auch hier fassen wir zunächst die Mittelwerte der 7 Olefingruppen in einer Tabelle zusammen:

<u>Olefine im BZ</u>	<u>Ausbeute n-1</u>	<u>n-1/100 Olef.</u>	<u>V₅₀</u>	<u>VPH</u>
44 - 47 %	29,-	64	7,- ⁰	1,80
48 - 51 %	33,5	68	7,5 ⁰	1,68
52 - 55 %	40,5	75	10,2 ⁰	1,77
56 - 59 %	45,4	78	9,4 ⁰	1,69
60 - 63 %	45,6	75	7,7 ⁰	1,71
64 - 67 %	55,3	85	16,- ⁰	1,63
68 - 74 %	61,-	84	13,-	1,62

Wenn auch bei Fe gewisse Zahlenzusammenhänge sichtbar werden, so ist das Bild doch nicht so geschlossen und einheitlich wie beim Kobalt. Es hat dies seinen Grund darin, dass der Katalysator auf Eisenbasis in mannigfacher Weise abgeändert wurde, während es sich in Abschnitt 1) durchweg um einen bestimmten Co-Kontakt handelt. Die Schwankungen im Verlauf der Durchschnittswerte machen sich stärker bei der Viskosität und Polhöhe geltend. Die beiderseitigen Endgruppen lassen aber ähnliche Verschiebungen wie beim Kobalt erkennen:

<u>Olefine im Benzin</u>	<u>V₅₀</u>	<u>VPH</u>
44 - 47 %	7,- ⁰	1,80
64 - 74 %	13,16 ⁰	1,62 u. 1,63

Stetiger ändern sich die Zahlenwerte, aus denen hervorgeht, wieviel T. n-01 aus 100 T. Olefinen im Einsatzbenzin durchschnittlich erzielt werden:

<u>Olefine im Benzin</u>	<u>n-01 aus 100 Olefinen</u>
44 - 51 %	64, 68
52 - 63 %	75, 78, 75
64 - 74 %	85, 84

in sonstigen Versuchsmaterial kann noch eine längere Syntheseriehe vergleichsweise herangezogen werden (Nr. 3340/2):

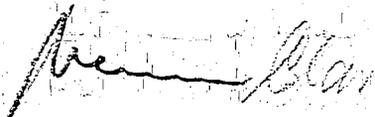
Anzahl Synthesen nacheinander	11
Benzin Probe Nr.	105
Olefingehalt	60 %
n-Öl Ausbeute %	46,2 %
" aus 100 Olefinen	<u>77 %</u>
" V _{0H}	1,72
" V ₅₀	7,8°

Auch in einer längeren Polymerisationsreihe können aus 100 T. Olefine also 77 T. n-Öl gewonnen werden.

Im übrigen gelten für die Beurteilung der Mittelwerte die gleichen Überlegungen und Einschränkungen, die wir in Abschnitt 1) zur Sprache brachten.

Zusammenfassung.

Ordnet man die zur Ölsynthese angesetzten Kreislaufbenzine auf Grund ihres Olefingehaltes in Gruppen, so zeigen die aus den stark streuenden Einzelzahlen errechneten Mittelwerte für Ausbeute, V₅₀ und Polhöhe besonders beim Kobalttyp einen Wertanstieg, der gleichgerichtet ist mit dem Gehalt der Benzine an Ungesättigten. Da ausser diesem Gehalt auch die Ofenbedingungen während der Benzinsynthese Ausbeute und Qualität des Öls beeinflussen, sind die für hier statistisch ermittelten Durchschnittswerte nur Orientierungszahlen. Die jeweilige Durchführung einer Ölsynthese ist nach wie vor erforderlich. Als Randzahl wurde festgestellt, dass 100 Olefine im Co-Öls-
laufbenzin etwa 78 % n-Öl ergeben.



Anwertung der Oleythesen aus Kreislaufbenzin Kobaltkontakt.

Nicht erfasst sind die Benzinproben, die ein n-Öl mit einer schlechteren Viscositätspolhöhe als 1,84 ergeben. Die Gruppeneinteilung erfolgte nach dem Gehalt der zur Synthese eingesetzten Benzinfraktion 60 - 200 an Olefinen (Kettwinkel). Unter "n-Öl" ist die Ausbeute der II. Synthese aufgeführt, wobei die Benzinfraktion stets vor der Synthese mit ZnO₂ oder Natrium vorbehandelt wurde.

Nr.	Ofen	Füllung	Tag	Kreislaufbenzin - Probe	Olefine	n-Öl %	Öl/100 Olefine	V ₅₀	VPH
<u>1) Bz. mit 44 - 47 % Olefinen</u>									
-									
<u>2) Bz. mit 48 - 51 % Olefinen</u>									
53	10	11	4/5.8.41	48	41,2	86	9,-	1,84	
72	10	12	18/23.11.41	50	39,2	78	15,6	1,70	
129	10	22	13/14.12.42	48	33,7	70	8,3	1,66	
3					49 %	38 %	78 %	11,1°	1,73
<u>3) Bz. mit 52 - 55 % Olefinen</u>									
55	10	11	18/19.8.41	53	36,6	69	7,4	1,80	
74	10	12	27/28.11.41	54	40,8	76	13,9	1,67	
80	10	12	22/26.12.41	52	44,8	86	11,4	1,72	
81	10	12	27/30.12.41	54	45,2	84	10,5	1,78	
82	10	12	2/10. 1.42	54	50,6	94	13,1	1,70	
114	15	1	20/21. 7.42	54	40,8	76	7,5	1,74	
115	15	1	7/16. 7.42	52	38,2	74	6,5	1,75	
117	10	18	27.7.-2.8.42	55	42,8	78	9,4	1,65	
118	15	2	5/8. 8.42	52	36,3	70	7,9	1,67	
128	10	22	6/7. 12.42	52	37,5	72	10,4	1,67	
130	10	22	22/23.12.42	54	41,-	76	11,4	1,68	
131	10	22	29/30.12.42	55	43,8	80	11,2	1,70	
12					53 %	41,5 %	78 %	10,1°	1,71

Nr.	Kreislaufbenzin - Ofen	Probe Füllung	Tag	Olefine	n-01 %	01/100 Olefine	V ₅₀	VPH
<u>4) Bz. mit 56/59 % Olefinen</u>								
41	1o	11	21/22. 5.41	57	42,4	74	20,9	1,65
42	1o	11	26/27. 5.41	56	42,6	76	16,3	1,65
43	1o	11	3/4. 6.41	58	53,2	92	19,6	1,68
45	1o	11	11/12. 6.41	59	47,4	80	17,9	1,67
49	1o	11	6/7. 7.41	58	44,6	77	10,1	1,80
54	1o	11	11/12. 8.41	58	48,8	84	14,2	1,74
76	1o	12	28.11.-1.12.	59	48,6	82	17,4	1,68
77	1o	12	2/3. 12.41	57	47,-	82	13,6	1,66
78	1o	12	9/14.12.41	57	48,2	84	14,6	1,68
78	1o	12	9/14.12.41	56	47,4	85	9,8	1,67
1o				57 %	47 %	82 %	15,4°	1,69

<u>5) Bz. mit 60 - 63 % Olefinen</u>								
35	1o	11	18/21. 4.41	53	55,-	87	20,1	1,63
46	1o	11	17/18.6.41	63	48,8	77	16,7	1,66
47	1o	11	23/24.6.41	62	47,2	76	16,3	1,66
50	1o	11	14/15.7.41	63	45,4	72	16,7	1,72
51	1o	11	21/22.7.41	60	41,-	68	9,8	1,84
52	1o	11	28/29.7.41	61	48,4	79	13,7	1,70
56	1o	11	25/26.8.41	61	50,-	82	13,9	1,79
57	1o	11	1/2. 9.41	61	44,8	73	11,5	1,78
65	1o	12	28/29.10.41	61	48,3	79	10,1	1,67
68a	1o	12	1/4. 11.41	61	49,8	82	21,-	1,63
68b	1o	12	11/16.11.41	61	48,2	79	20,1	1,63
68b	1o	12	11/16.11.41	62	56,2	91	10,5	1,59
79	1o	12	18.12.41	60	50,8	85	18,8	1,58
86	1o	13	5/6. 2.42	60	55,1	92	11,9	1,57
111	1o	17	15/25.6. 42	62	50,3	81	10,8	1,56
125	1o	22	15/16.11.42	63	44,-	70	11,2	1,65
16				61,-%	48,9%	80 %	14,6°	1,67

Nr.	Kreislaufbenzin - Probe Ofen Füllung Tag	Olefine	n-01 %	01/100 Olefine	V ₅₀	VPH
6) Bz. mit 64 - 67 % Olefinen						
27	1o 11 14/15. 3.41	67	55,6	83	22,9	1,53
29	1o 11 21/22. 3.41	67	43,4	65	17,9	1,61
30	1o 11 24/25. 3.41	66	57,-	86	22,8	1,58
31	1o 11 7/8. 4.41	66	52,6	80	22,4	1,61
33	1o 11 14/25. 4.41	66	59,4	90	21,6	1,63
34	1o 11 21/22. 4.41	65	51,6	79	22,-	1,66
36	1o 11 28/29. 4.41	64	51,6	81	18,-	1,66
37	1o 11 5/6. 5.41	64	52,6	82	19,2	1,59
39	1o 11 16,4,- 14,5,	67	58,6	87	21,2	1,63
67	1o 12 5/6.11.41	65	53,4	82	18,6	1,64
69	1o 12 1o/11.11.42	66	53,8	82	13,-	1,63
11		66 %	53,6 %	82 %	19,9°	1,62

7) Bz. mit 68 - 71 % Olefinen

25	1o 11 10/11. 3.41	70	55,6	79	19,-	1,60
26	1o 11 12/13. 3.41	71	59,4	84	26,2	1,56
28	1o 11 17/18. 3.41	68	54,-	79	30,7	1,60
3		70 %	56,3%	81 %	25,3°	1,59

Anwertung der Olsynthesen aus Kreislaufbenzin Eisenkontakt.

Hier gilt das Gleiche wie für die Kreislaufbenzine Kobaltkontakt und die aus ihnen hergestellten n-Öle (Anlage 1)

Nr.	Ofen	Füllung	Tag	Olefin	n-Öl %	Öl/100 Olefin	V ₅₀	VPH
<u>1) Bz. mit 44 - 47 % Olefinen</u>								
116	11	11	29/30. 7.42	46	28,3	62	6,7	1,78
119	15	3	31.8.-1.9.42	45	29,7	66	7,2	1,81
2				45,5%	29,-%	64 %	7,-%	1,80
<u>2) Bz. mit 48 - 51 % Olefinen</u>								
120	15	3	7/8. 9.42	49	33,5	68	7,5	1,68
1				49 %	33,5 %	68 %	7,5 %	1,68
<u>3) Bz. mit 52 - 55 % Olefinen</u>								
70	14a	2	13/14.11.41	52	39,-	75	12,3	1,83
73	14a	2	25/26.11.41	52	40,2	77	13,3	1,77
75	14a	2	1/2. 12,41	55	44,4	81	10,3	1,80
121	15	3	15/16.9. 42	55	40,2	73	7,3	1,67
122	15	3	21/22. 9.42	55	38,7	70	7,9	1,77
5				54 %	40,5 %	75 %	10,2°	1,77
<u>4) Bz. mit 56 - 59 % Olefinen</u>								
81	11	10	29/30. 9.41	57	34,-	60	7,4	1,71
83	14a	3	18/19. 1.42	59	54,-	91	14,2	1,58
84	14a	3	25/26. 1.42	58	55,4	95	11,4	1,60
85	14a	3	1/2. 2.42	58	46,6	80	7,6	1,68
87	14a	3	10.2. 42	58	47,-	81	10,5	1,69
88	14a	3	17/18.2.42	59	50,6	86	13,9	1,67
89	14a	3	25/26. 2.42	57	48,3	85	8,1	1,67
103	14a	3	23/24. 4.42	58	42,3	73	6,3	1,67
109	14a	3	25/26.5.42	59	38,7	66	8,-	1,85
123	15	3	28/29. 9.42	56	43,8	78	8,3	1,73
124	15	3	5/6. 10.42	57	38,5	68	7,3	1,77
11				58 %	45,4 %	78 %	9,4°	1,69

Nr.	Ofen	Kreislaufbenzin-Probe		Olefine	n-D1	Öl/100 Olefine	V ₅₀	VPH
		Füllung	Tag					
5) Bz. mit 60 - 63 % Olefinen								
91	14a	3	4/3. 3.42	61	45,5	75	8,9	1,65
92	14a	3	13/14.3.42	60	43,8	73	7,6	1,67
94	14a	3	18/19.3.42	60	45,3	76	7,2	1,65
97	14a	3	30/31.3.42	61	46,5	76	8,5	1,67
99	14a	3	8/9. 4.42	62	50,-	81	8,8	1,68
101	14a	3	14/15.4.42	60	47,3	79	8,1	1,73
104	14a	3	30,4,-1.5.	60	49,2	82	8,3	1,72
106	14a	3	15/22.4.42	60	46,2	77	7,8	1,72
108	14a	3	18/19.5.42	60	40,-	67	6,4	1,83
110	14a	3	3/4. 6.42	62	41,7	67	5,6	1,81
10				61 %	45,6 %	75 %	7,7 ⁰	1,71
6) Bz. mit 64 - 67 % Olefinen								
44	11	9	3/4. 6.41	66	58,6	89	20,2	1,64
63	11	10	8/9.10.41	64	51,9	81	11,8	1,62
2				65 %	55,3 %	85 %	16,- ⁰	1,63
7) Bz. mit 68 - 74 % Olefinen								
32	11	9	8/9. 4.41	74	57,8	78	15,5	1,56
64	11	10	20/21.10.41	72	67,9	94	10,6	1,63
66	11	10	29/30.10.41	73	62,6	86	13,4	1,68
126	11	12	15/16.11.42	71	56,-	79	12,3	1,63
4				72,5	61,-%	84 %	13,- ⁰	1,62