

27. Februar 1941.

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberte  
Dr. Velde  
Heger

000890

Betrifft: Veränderung der Qualität der Kreislaufprodukte.

Wie in verschiedenen Monatebericht und zusammenfassenden Berichten mitgeteilt, wurde seit etwa November 1940 vom Hauptlaboratorium die Frage der Vorbehandlung der Benzine aus dem Wassergasdruck-Kreislauf-Versuch, der z.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 vom               | <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°<br>nach Engler | 46,6            | 52,3              | 49,2              | 47,5              | 49,4            | 49,8              |
| Olefingh.<br>bis 200°   | 58,5            | 63                | 61                | 62,5              | 62,5            | 59,5              |

  

| Probe vom               | <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°<br>nach Engler | 51,0           | 45,0           | 45,0            | 47,3          | 50,1           | 47,3           | -                |
| Olefingh.<br>bis 200°   | 60,5           | 60,5           | 60,5            | 60,5          | 62             | 58,5           | 58,5             |

Nach diesen Untersuchungen sollte man annehmen, das 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, das tiefgreifende Änderungen vorgekommen sind. In den beigegebenen Kurven sind diese Änderungen näher dargestellt. Die Kurven

der Olefinszahlen 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. Clar 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 erhaltenen 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 lagen, 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 Polhöhen 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 ausbeutemäßig verliert man also 2 000 t. Alle anderen Zahlen wie  $C_3$ -Anfall, Treibgas, Schmieröl, Olefinanfall in der Oxosynthese 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 zusätzliche aufzuwenden wären. Das

Schmieröl, das man als Mischpolymerisat aus den Kreislaufbenzinen 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 Nichtberausnahme 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.

