



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Für die Schwärzölynthese eignen sich direkt 5.630 t C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe der Eisensynthese mit einem Siedepunkt von 280°. Höhere Kohlenwasserstoffe können wegen der dann eintretenden Stockpunktniedrigung nicht verwendet werden (Glar, Goethel). Üblicherweise werden auch die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe wegen der schlechten Fällung nicht zur Ölypolymerisation eingesetzt. Da hier aber nur eine Fällung von 1,8 verlangt wird, kann die verhältnismäßig kleine Menge C<sub>2</sub> mit verwendet werden.

Weitere Ausgangserstoffe für die Ölynthese werden aus der Dabba-Spaltung erhalten. Zur thermischen Spaltung werden eingesetzt 7.290 t >C<sub>12</sub> von der Eisensynthese und 2.710 t >C<sub>12</sub> von der Kobaltsynthese, zusammen 10.000 t über 120° siedend, 830 t C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub> (280 - 120°) von der Eisensynthese und 1.790 t C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> (240 - 120°) von der Kobaltsynthese. Wegen der Siedepunkte der Spaltbenzine müssen die drei Gruppen getrennt gespalten werden. Bei der Spaltung ist auf die Schwierigkeit der Befreiung der über 120° siedenden Produkte von Kontaktresten aus der Fraktionssynthese zu achten. Nach Angabe von Herrn Dr. G e t t e l betragen die Spaltverluste 2 %, davon 1 % Gas und 1 % Kohlenstoffverlust. Unter Einrechnung dieser Verluste werden unter Zugrundelegung der Untersuchung von Herrn S e h m i t z über die Produkte der Dabba-Spaltung (Bericht Hauptlabor J.-Nr. 40/4/3 und J.-Nr. 41/3/2) folgende Werte erhalten:

1) Spaltung der Produkte >C<sub>12</sub>.

	Gew.-%	% Olefine		Gew.-%	
C <sub>1</sub>	1,1	-	}	C <sub>10</sub>	9,3
C <sub>2</sub>	8,2	60		}	C <sub>3</sub>
C <sub>3</sub>	10,4	82	}		
C <sub>4</sub>	6,2	81		}	
C <sub>5</sub>	7,3	80	}		
C <sub>6</sub>	9,6	90		}	
C <sub>7</sub>	7,6	90	}		
C <sub>8</sub>	8,0	85		}	Benzin
C <sub>9</sub>	5,5	90	}		
C <sub>10</sub>	4,1	90		}	
C <sub>11</sub>	4,2	88	}		
C <sub>12</sub>	5,0	86		}	
C <sub>13</sub>	20,8	85	}		
Verluste	2,0	-			Verluste

2) Spaltung der Produkte 280 - 120°

	Gew.-%	% Olefine		Gew.-%	
C <sub>1</sub>	2,0	-	}	C <sub>10</sub>	9,5
C <sub>2</sub>	7,5	47		}	C <sub>3</sub>
C <sub>3</sub>	13,0	67	}		
C <sub>4</sub>	10,0	79		}	
C <sub>5</sub>	10,0	82	}		
C <sub>6</sub>	10,0	82		}	
C <sub>7</sub>	10,0	82	}		
C <sub>8</sub>	10,0	82		}	
C <sub>9</sub>	10,0	82	}		
C <sub>10</sub>	10,0	82		}	
C <sub>11</sub>	10,0	82	}		
C <sub>12</sub>	10,0	82		}	
C <sub>13</sub>	10,0	82	}		
Verluste	10,0	82			Benzin

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Helten

	<u>Gew. %</u>	<u>% Olefine</u>	<u>Gew. %</u>
Verluste	2,0	-	Verluste 2,0

3) Spaltung der Produkte 220 - 320°.

	<u>Gew. %</u>	<u>% Olefine</u>		
C <sub>1</sub>	2,0	-	C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	9,7
C <sub>2</sub>	7,7	47	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	23,0
C <sub>3</sub>	14,0	87		
C <sub>4</sub>	9,0	79		
C <sub>5</sub>	11,2	83		
C <sub>6</sub>	8,9	92		
C <sub>7</sub>	8,4	92		
C <sub>8</sub>	7,9	92		
C <sub>9</sub>	6,6	90		
C <sub>10</sub>	8,0	75		
C <sub>11</sub>	10,3	75		
C <sub>12</sub>	3,7	70		

Aus der Dubbe-Spaltung fallen demnach insgesamt an:

261 t Verluste, 162 t C<sub>1</sub> + 1.022 t C<sub>2</sub> = 1.184 t Spaltgas,  
1.082 t C<sub>3</sub>, 306 t C<sub>4</sub>, 620 C<sub>4</sub>, 176 t C<sub>4</sub> = 2.238 t Gasole  
und 8.997 t Spaltbensin mit 7.728 t Olefinen.

Der Gesamtanwachs in die Schmierölsynthese beträgt nun 5.360 t C<sub>5</sub> bis C<sub>9</sub> der Eisenkristallsynthese und 8.997 t Spaltbensin der Dubbe-Anlage, zusammen 14.587 t mit 11.153 t Olefinen. Nach Angaben von Herrn Dr. G o e t h e l können für die Umsetzung von Dubbe-Spaltolefinen und von Olefinen der Eisenkristallsynthese zu Schmieröl in Mittel mindestens 88 % eingesetzt werden. Bei 3 % Totalverlusten und 7 % Kontaktölbildung, bezogen auf die eingesetzten Olefine, ergibt sich eine Schmierölsausbeute von

$$88 \% \cdot 0,97 \cdot 0,93 = 79 \%$$

bezogen auf die eingesetzten Olefine. Von dem erhaltenen Schmieröl sind etwa 5 % für Spindelöl abzusetzen. Nach dem Lizenzvertrag sollen ca. 50 % des Schmieröls aus Zylinderöl bestehen. Nach Angabe von Herrn Dipl.-Ing. C h a r ist diese Zahl bei einem n-Öl von etwa 18°E (V<sub>50</sub>) auch schon erreicht worden, es erscheint aber sicherer, mit nicht wesentlich mehr als 45 % zu rechnen. In der bestehenden Planung sind daher von den insgesamt gebildeten 8.376 t Schmieröl (Polhöhe errechnet zu 1,70 - 1,73) nur ca. 45 % = 3.800 t als Zylinderöl eingesetzt, das ist die verlangte Menge. Die Menge an Vakuumdestillat errechnet sich nach:

$$\text{Olefine} \cdot 12 \% \cdot 0,97 \cdot 1,3.$$

Der Faktor 1,3 berücksichtigt den teilweisen Angriff der Paraffinkohlenwasserstoffe. Die übrig bleibende Menge ergibt das Restbensin. Neben 8.376 t Schmieröl, 427 t Spindelöl, 333 t Verlust und 781 t Kontaktöl fallen demnach in der Schmierölsynthese an:

395 t C<sub>5</sub>, 309 t C<sub>6</sub>, 286 t C<sub>7</sub>, 333 t C<sub>8</sub>, 234 t C<sub>9</sub>,  
250 t C<sub>10</sub>, 234 t C<sub>11</sub>, 238 t C<sub>12</sub> und 2.391 t >C<sub>12</sub>.

Es ist geplant, die C<sub>5</sub>- bis C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffe direkt dem Auto- bensin beizumischen, die Kohlenwasserstoffe >C<sub>9</sub> dagegen in eine

katalytische Spaltanlage einzusetzen.

Die Aufarbeitung der Restkohlenwasserstoffe  $> C_9$  der Schmierölsynthese kann nach Ansicht von Herrn Dr. G o e t h e l nicht durch thermische Spaltung erfolgen, weil infolge der hohen Kohlenstoffabscheidung bei der Spaltung dieses Produktes schon nach wenigen Tagen Verlegungen der Spaltrohre eintraten. Eine Aufbesserung der Restbenzine der Ölsynthese, vielleicht der C7- bis C10-Kohlenwasserstoffe, durch Aromatisierung ist nach Versuchen von Herrn Dr. R o t t i g ebenfalls wegen der außerordentlich hohen Kohlenstoffabscheidung nicht durchführbar. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Kohlenwasserstoffe  $> C_9$  der Ölsynthese als leichtes Dieselöl abzusetzen, die C5- bis C9-Kohlenwasserstoffe der Ölsynthese ins Autobenzin zu geben und die Autobenzinqualität durch Aromatisieren der C7- bis C10-Kohlenwasserstoffe der Kobaltsynthese auf die gewünschte Höhe zu bringen. Wegen der Kompliziertheit des Aromatisierungsverfahrens dürfte jedoch die Einschaltung einer katalytischen Spaltanlage, wie sie in dem jetzigen Schema vorgesehen ist, eher anzuraten sein.

In die katalytische Spaltung werden also eingesetzt 3.113 t Kohlenwasserstoffe  $> C_9$  aus der Schmierölsynthese und 1.615 t C9-bis C12-Primärkohlenwasserstoffe aus der Kobaltsynthese. Die Spaltung der letzteren Produkte ist bekannt. Die katalytische Spaltung der Restkohlenwasserstoffe aus der Schmierölsynthese ist dagegen bisher im Versuchsbetrieb ohne Zumischung anderer Produkte noch nicht untersucht worden. Aus einigen Laborversuchen mit synthetischem Kontakt und Einsatz von Frischmaterial (also ohne Recycle-Spaltung) kann jedoch für diese erste Planung aufgrund verschiedener Analogieschlüsse etwa folgende Aufteilung der Spaltprodukte beim Einsatz dieser Kohlenwasserstoffe erwartet werden:

15	Gew. %	Benzin
18	"	C5
25	"	C4
23	"	C3
10	"	= C2
9	"	Kohlenstoff
<hr/>		
	Olefingehalt der	C3- u. C4-K.W. 80 %
	"	C5-K.W. 75 %
	Umwandlung	ca. 25 %

Gegenüber den normalen Zahlen, wie sie für die katalytische Spaltung der Produkte der Kobaltsynthese eingesetzt werden,

17	Gew. %	Benzin
19	"	C5
26	"	C4
24	"	C3
10	"	= C2
4	"	Kohlenstoff
<hr/>		
	Olefingehalt der	C3- u. C4-K.W. 90 %
	"	C5-K.W. 80 %
	Umwandlung	35 %

fällt also der Abfall der Umwandlungshöhe, der Abfall der Olefinwerte und der Anstieg der Kohlenstoffwerte besonders auf.

Für eine exakte Planung müßten die ersteren Zahlen noch durch Versuche bestätigt werden. Ingesamt werden in der katalytischen Spaltung gebildet:

345 t Kohlenstoff, 470 t Spaltgas, bestehend aus  
330 t C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen mit ca. 60 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gehalt,  
95 t C<sub>1</sub>-Kohlenwasserstoffen und 45 t Wasserstoff,  
923 t C<sub>3</sub><sup>-</sup>, 182 t C<sub>3</sub><sup>+</sup>, 1.001 t C<sub>4</sub><sup>-</sup>, 198 t C<sub>4</sub><sup>+</sup>, 665 t C<sub>5</sub><sup>-</sup>,  
202 t C<sub>5</sub><sup>+</sup> und 742 t Spaltbenzin mit MOZ = 60.

Die C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe der katalytischen Spaltung werden zusammen mit den C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Primärkohlenwasserstoffen der Eisensynthese und den C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen der Dubbspaltung in einer Polymerisationsanlage zu Polybenzin umgewandelt. Die Ausbeute an Polybenzin kann mit 90 %, bezogen auf die eingesetzten Olefine, eingesetzt werden. Die über 200 siedenden "Polyenden" (etwa 10 % des Polybensins) können dabei dem gesamten Autobenzin beigemischt werden, da sie hier weniger als 5 % ausmachen. An Polybenzin werden, da die in die Polyanlage eingesetzten 7.159 t C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe 5.366 t Olefine enthalten, 4.830 t erzeugt. Das Restgasol besteht dann aus 963 t C<sub>3</sub><sup>+</sup>, 248 t C<sub>3</sub><sup>-</sup>, 628 t C<sub>4</sub><sup>+</sup>, 222 t C<sub>4</sub><sup>-</sup>, 202 t C<sub>5</sub><sup>+</sup> und 66 t C<sub>5</sub><sup>-</sup>, zusammen 2.330 t. In einer nachgeschalteten Stabilisierung und Fraktionierung werden Polybenzin, C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe, die dem Autobenzin beigemischt werden, C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, zum Teil ebenfalls als Zugabe zum Autobenzin verwendet, und C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe erhalten.

Die Zusammensetzung des Autobensins ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

1) Primärprodukte der Kobaltsynthese

		MOZ
C <sub>5</sub>	597 t	75
C <sub>6</sub>	597 t	58
C <sub>7</sub>	596 t	35
C <sub>8</sub>	595 t	15
	<u>2.385 t</u>	

2) Restbenzin der Schmierölsynthese

		MOZ
C <sub>5</sub>	395 t	65
C <sub>6</sub>	309 t	35
C <sub>7</sub>	286 t	10
C <sub>8</sub>	333 t	-15
C <sub>9</sub>	234 t	-25
	<u>1.557 t</u>	

3) katalytisches Spaltbenzin

742 t 60

4) C<sub>5</sub> aus der Poly-Anlage

268 t 75

5) Poly-Benzin

4.830 t 92

6) 5 % C<sub>4</sub>-Zusatz

490 t 92

zusammen 10.272 t

001053

**Chemische Aktiengesellschaft**  
Oberhausen-Holten

- 6 -

Die  $\text{NO}_2$  wird bei 68 - 69 liegen.

An Treibgas fallen nach dem Aufarbeitungsschema an: aus der Poly-Anlage 1.211 t  $\text{C}_3$  mit 20 % Olefinen und 360 t  $\text{C}_4$  mit 26 % Olefinen, und aus der Kobaltsynthese 500 t Primär- $\text{C}_3$  mit 13 % Olefinen und 480 t Primär- $\text{C}_4$  mit 22 % Olefinen, zusammen also 1.711 t  $\text{C}_3$  und 840 t  $\text{C}_4$  = 2.551 t.

Das gesamte Spaltgas setzt sich zusammen aus 470 t  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  und  $\text{H}_2$  aus der katalytischen Spaltung und 1.184 t  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$  aus der Dubbs-Spaltung, zusammen 1.654 t mit 1.352 t  $\text{O}_2$ , 257 t  $\text{C}_1$  und 45 t  $\text{H}_2$ .

Die Gesamtverluste betragen

261 t Verluste	(Dubbs-Spaltung)
333 t Verluste	(Schmierölsynthese)
781 t Kontaktöl	(Schmierölsynthese)
345 t Kohlenstoff	(Katalytische Spaltung)

1.720 t

und 1.654 t Spaltgas  $< \text{C}_3$ , zusammen also 3.374 t.

Zum Schluß soll noch kurz die Auslegung der katalytischen Spaltanlage diskutiert werden. Die mittlere Umwandlung ist infolge der großen Menge an Einsatzprodukt aus der Ölsynthese nur mit etwa 27 % zu veranschlagen. Bei einer Frischleistungsmenge von 4.720 t beträgt der Gesamteinsatz demnach 17.550 t oder bei 8.000 Betriebsstunden pro Jahr 2,2 t/Std. = 2,9 m<sup>3</sup>/Std. Bei 12 % Kontaktleistung werden also 24,1 m<sup>3</sup> Kontaktraum oder, da das Verhältnis von Reaktion zu Regenerierung = 2 : 1 beträgt, ca. 37 m<sup>3</sup> Kontaktraum benötigt. Bei Reaktoren von 15 m<sup>3</sup> Kontaktfüllung, wie wir sie bei uns verwenden, würden also drei Reaktoren, von denen zwei auf Reaktion, einer auf Regenerierung stehen, vollkommen ausreichen.

1/10/53

Bdr. Prof. Dr. Martin  
Dir. Dr. Hagmann  
Dir. von Ameth  
Dipl.-Ing. Clar  
Dr. Gosthel

