

92913

Oberhausen-Holten, den 13. Juni 1944
K. H. J. - Nr. 44/6/1

003 62
Geheim!

Betrifft: Projekt Péchiney. Aufarbeitung der Primärprodukte
zu Schmieröl, Autobenzin und Treibgas.

Der mit der Société des Hydrocarbures de Synthèse, Paris, abgeschlossene Lizenzvertrag sieht die Aufarbeitung der 25.000 tate Primärprodukte zu Schmieröl, Autobenzin und Treibgas vor. Es sollen mindestens erreicht werden 3.800 t Zylinderöl von folgender Qualität:

V100	mindestens 50°E
Flammpunkt	> 300°C
Polhöhe	< 1,8
Viskositätsindex	> 103
Stockpunkt	< -30°
Ramsbottomtest	< 0,3%

und ferner ca. 3.800 t Motorenöl mit folgenden Eigenschaften:

V50	mindestens 6,8°E
Flammpunkt	> 210°C
Polhöhe	< 1,8
Viskositätsindex	> 103
Stockpunkt	< -40°
Ramsbottomtest	< 0,3%

Die Verluste, harzartige oder sonst technisch nicht brauchbare Polymerisate, Koks und Gasbestandteile mit weniger als drei Kohlenstoffatomen im Molekül dürfen zusammen 3.500 t nicht übersteigen. Die Qualität des Autobenzins ist im Vertrag nicht festgelegt, nach dem Wunsch der Franzosen soll jedoch bei 0,7 Reidruck die Motoroktanzahl mindestens 65 betragen.

Nach den von Herrn Heeger übermittelten Unterlagen für die Primärsynthese (Schreiben vom 1.6.44) - es ist eine kombinierte Eisen-Kobalt-Synthese vorgesehen - und nach Untersuchungen von Herrn Dipl.-Ing. Claar über den Olefingehalt der Eisensyntheseprodukte kann man aus den so erhaltenen Siede- und Olefinzahlkurven mit einiger Exaktheit folgende Werte ablesen:

<u>Eisensynthese</u>			<u>Kobaltsynthese</u>		
	Gew. %	% Olefine		Gew. %	% Olefine
C5	5	64	7	25	
C6	5	65	7	23	
C7	5	65	7	20	
C8	5	64	7	17	
C9	4	63	6	14	
C10	4	62	5	11	
C11	3	59	4	9	
C12	3	57	4	-	
C13	3	54	4	-	
C14	2	51	4	-	
C15	2	48	4	-	
C16	2	45	3	-	
C17	2	43	3	-	
C18	2	40	3	-	
	47			68	

703063

Für die Schmierölsynthese eignen sich direkt 5.630 t C₅- bis C₁₅-Kohlenwasserstoffe der Eisensynthese mit einem Siedepunkt von 280°. Höhere Kohlenwasserstoffe können wegen der dann eintretenden Stockpunktserniedrigung nicht verwendet werden (Clar, Goethel). Üblicherweise werden auch die C₅-Kohlenwasserstoffe wegen der schlechten Polhöhe nicht zur Ölpolymerisation eingesetzt. Da hier aber nur eine Polhöhe von 1,8 verlangt wird, kann die verhältnismäßig kleine Menge C₅ mit verwendet werden.

Weitere Ausgangsöle für die Ölsynthese werden aus der Dubbs-Spaltung erhalten. Zur thermischen Spaltung werden eingesetzt 7.290 t >C₁₈ von der Eisensynthese und 2.730 t >C₁₈ von der Kobaltsynthese, zusammen 10.020 t über 320° siedend, 830 t C₁₆ - C₁₈ (280 - 320°) von der Eisensynthese und 1.790 t C₁₃ - C₁₈ (220 - 320°) 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 320° siedenden Produkte von Kontaktresten aus der Primärsynthese zu achten. Nach Angabe von Herrn Dr. Goethel betragen die Spaltverluste 2 %, davon 1 % Gas und 1 % Kohlenstoffverlust. Unter Einrechnung dieser Verluste werden unter Zugrundelegung der Untersuchung von Herrn Schmittz über die Produkte der Dubbs-Spaltung (Bericht Hauptlabor J.-Nr. 40/4/3 und J.-Nr. 41/3/2) folgende Werte erhalten:

1) Spaltung der Produkte >C₁₈

	Gew. %	% Olefine		Gew. %
C ₁	1,1	-	C ₁ C ₂	9,3
C ₂	8,2	60	C ₃ C ₄	16,6
C ₃	10,4	82		
C ₄	6,2	81		
C ₅	7,3	80		
C ₆	9,6	90		
C ₇	7,6	90		
C ₈	8,0	85	Benzin	72,1
C ₉	5,5	90		
C ₁₀	4,1	90		
C ₁₁	4,2	88		
C ₁₂	5,0	86		
C ₁₂	20,8	85	Verluste	2,0
Verluste	2,0	-		

2) Spaltung der Produkte 280 - 320°

	Gew. %	% Olefine		Gew. %
C ₁	2,0	-	C ₁ C ₂	9,5
C ₂	7,5	47	C ₃ C ₄	21,5
C ₃	13,0	67		
C ₄	8,5	79		
C ₅	10,-	83		
C ₆	8,-	92		
C ₇	8,-	92		
C ₈	7,-	92		
C ₉	6,-	92	Benzin	67,0
C ₁₀	6,-	90		
C ₁₁	5,-	85		
C ₁₂	5,-	85		
C ₁₃	4,-	80		
C ₁₄	4,-	75		
C ₁₅	4,-	70		

11378 033064

	Gew. %	% Olefine		Gew. %
Verluste	2,0	-	Verluste	2,0
3) Spaltung der Produkte 220 - 320°.				
	Gew. %	% Olefine		
C ₁	2,0	-	C ₁ C ₂	9,7
C ₂	7,7	47	C ₃ C ₄	23,0
C ₃	14,0	67		
C ₄	9,0	79		
C ₅	11,5	83		
C ₆	8,9	92		
C ₇	8,4	92		
C ₈	7,9	92		
C ₉	6,6	90		
C ₁₀	8,0	75		
C ₁₁	10,3	75		
C ₁₂	3,7	70		

Aus der Dubbs-Spaltung fallen demnach insgesamt an:

261 t Verluste, 162 t C₁ + 1.022 t C₂ = 1.184 t Spaltgas,
1.082 t C₃⁻, 306 t C₃⁺, 680 C₄⁻, 170 t C₄⁺ = 2.238 t Gasole
und 8.957 t Spaltbenzin mit 7.728 t Olefinen.

Der Gesamteinsatz in die Schmierölsynthese beträgt nun 5.360 t C₅ bis C₁₅ der Eisensynthese und 8.957 t Spaltbenzin der Dubbs-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 Dubbs-Spaltolefinen und von Olefinen der Eisenkreislaufsynthese zu Schmieröl im Mittel mindestens 88 % eingesetzt werden. Bei 3 % Totalverlusten und 7 % Kontaktölbildung, bezogen auf die eingesetzten Olefine, ergibt sich eine Schmierölausbeute 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 Schmieröles aus Zylinderöl bestehen. Nach Angabe von Herrn Dipl.-Ing. C l a r ist diese Zahl bei einem n-Öl von etwa 18°E (V₅₀) 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 Restbenzin. Neben 8.376 t Schmieröl, 427 t Spindelöl, 333 t Verlust und 781 t Kontaktöl fallen demnach in der Schmierölsynthese an:

395 t C₅, 309 t C₆, 286 t C₇, 333 t C₈, 234 t C₉,
250 t C₁₀, 234 t C₁₁, 238 t C₁₂ und 2.391 t >C₁₂.

Es ist geplant, die C₅- bis C₉-Kohlenwasserstoffe direkt dem Autobenzin beizumischen, die Kohlenwasserstoffe >C₉ dagegen in eine

3.113 00365

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 C_7 - bis C_{10} -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 C_5 - bis C_9 -Kohlenwasserstoffe der Ölsynthese ins Autobenzin zu geben und die Autobenzinqualität durch Aromatisieren der C_7 - bis C_{10} -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 C_9 -bis C_{12} -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	"	C_5
25	"	C_4
23	"	C_3
10	"	$\leq C_2$
9	"	Kohlenstoff

Olefingehalt der C_3 - u. C_4 -K.W.	80 %
" C_5 -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	"	C_5
26	"	C_4
24	"	C_3
10	"	$\leq C_2$
4	"	Kohlenstoff

Olefingehalt der C_3 - u. C_4 -K.W.	90 %
" C_5 -K.W.	80 %
Umwandlung	35 %

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

44680003066

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

345 t Kohlenstoff, 470 t Spaltgas, bestehend aus
330 t C₂-Kohlenwasserstoffen mit ca. 60 % C₂H₄-Gehalt,
95 t C₁-Kohlenwasserstoffen und 45 t Wasserstoff,
923 t C₃⁻, 182 t C₃⁺, 1.001 t C₄⁻, 198 t C₄⁺, 665 t C₅⁻,
202 t C₅⁺ und 742 t Spaltbenzin mit MOZ = 60.

Die C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffe der katalytischen Spaltung werden zusammen mit den C₃- und C₄-Primärkohlenwasserstoffen der Eisensynthese und den C₃- und C₄-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 Polybenzins) 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 C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffe 5.366 t Olefine enthalten, 4.830 t erzeugt. Das Restgasol besteht dann aus 963 t C₃⁺, 248 t C₃⁻, 628 t C₄⁺, 222 t C₄⁻, 202 t C₅⁺ und 66 t C₅⁻, zusammen 2.330 t. In einer nachgeschalteten Stabilisierung und Fraktionierung werden Polybenzin, C₅-Kohlenwasserstoffe, die dem Autobenzin beigemischt werden, C₄-Kohlenwasserstoffe, zum Teil ebenfalls als Zugabe zum Autobenzin verwendet, und C₃-Kohlenwasserstoffe erhalten.

Die Zusammensetzung des Autobenzins ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

1) Primärprodukte der Kobaltsynthese

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

2) Restbenzin der Schmierölsynthese

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

3) katalytisches Spaltbenzin

742 t 60

4) C₅ aus der Poly-Anlage

268 t 75

5) Poly-Benzin

4.830 t 92

6) 5 % C₄-Zusatz

490 t 92

zusammen 10.272 t

11001

Die MOZ wird bei 68 - 69 liegen.

An Treibgas fallen nach dem Aufarbeitungsschema an: aus der Poly-Anlage 1.211 t C₃ mit 20 % Olefinen und 360 t C₄ mit 26 % Olefinen, und aus der Kobaltsynthese 500 t Primär-C₃ mit 13 % Olefinen und 480 t Primär-C₄ mit 22 % Olefinen, zusammen also 1.711 t C₃ und 840 t C₄ = 2.551 t.

Das gesamte Spaltgas setzt sich zusammen aus 470 t C₁, C₂ und H₂ aus der katalytischen Spaltung und 1.184 t C₁ und C₂ aus der Dubbs-Spaltung, zusammen 1.654 t mit 1.352 t C₂, 257 t C₁ und 45 t H₂.

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 < C₃, 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 Frischeinsatzmenge von 4.728 t beträgt der Gesamteinsatz demnach 17.550 t oder bei 8.000 Betriebsstunden pro Jahr 2,2 t/Std. = 2,9 m³/Std. Bei 12 % Kontaktbelastung werden also 24,1 m³ Kontaktraum oder, da das Verhältnis von Reaktion zu Regenerierung = 2 : 1 beträgt, ca. 37 m³ Kontaktraum benötigt. Bei Reaktoren von 15 m³ Kontaktfüllung, wie wir sie bei uns verwenden, würden also drei Reaktoren, von denen zwei auf Reaktion, einer auf Regenerierung stehen, vollkommen ausreichen.

11001

Ddr. Prof. Dr. Martin
Dir. Dr. Hagemann
Dir. von Asboth
Dipl.-Ing. Clar
Dr. Goethel

Eisen - Synthese

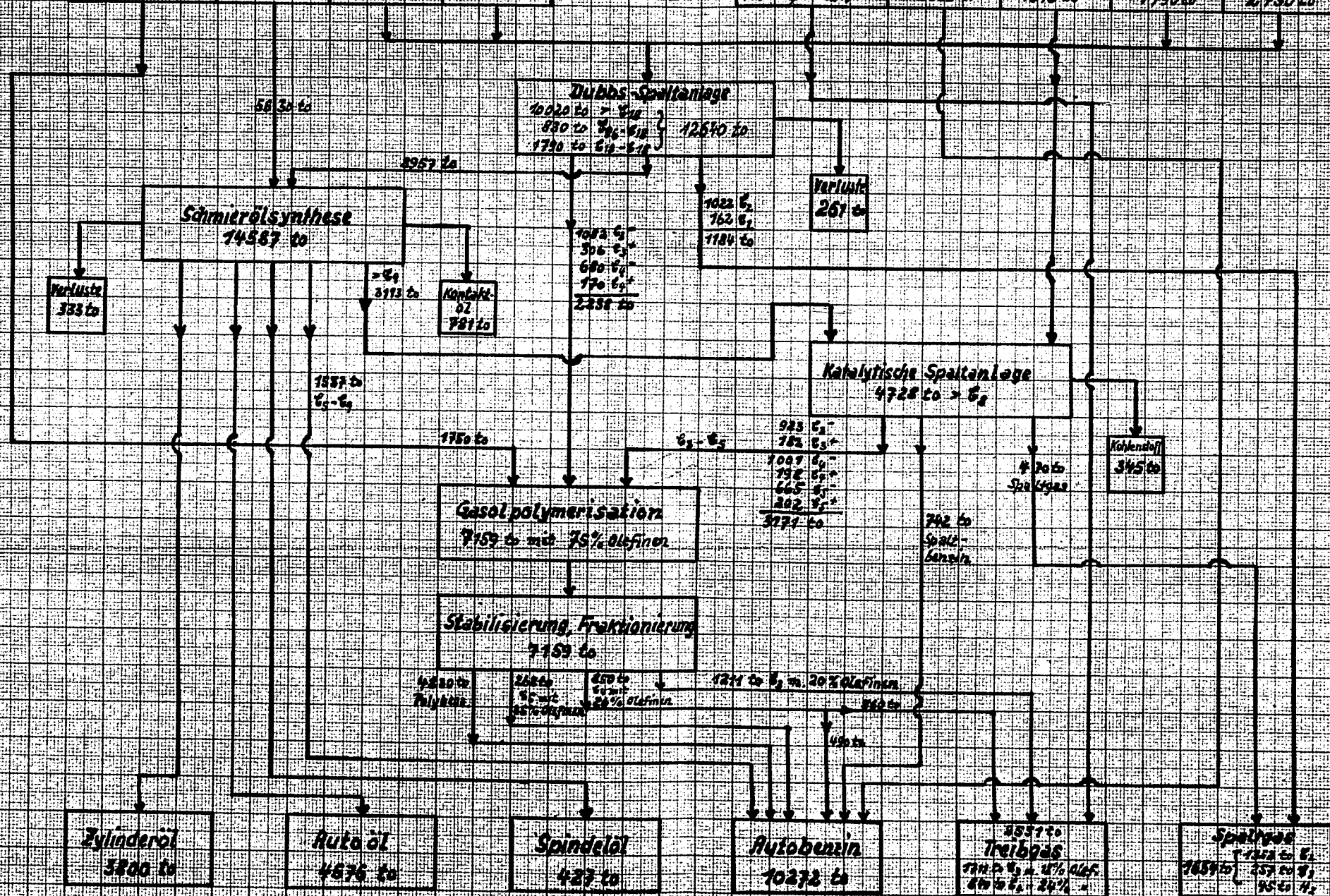
25000 t/a

Kobalt - Synthese

3062

Gasole	$G_5 - G_{15}$ (28%)	$G_{16} - G_{18}$ (32%)	$> G_{18}$
350 to G_1 = 30% Olefin 800 to G_1 = 61%	5630 to	830 to	7290 to

Gasole	$G_5 - G_{12}$ (13%)	$G_{13} - G_{18}$ (22%)	$G_{19} - G_{20}$ (18%)	$> G_{20}$
600 to G_1 = 13% Olef. 400 to G_1 = 22%	2385 to	1615 to	1790 to	2730 to



Aufarbeitungsschema für Pechiney