

28. November 1941.

113

4i/m/s

3446-30/5.01-58

Patentstelle.

001021

Betrifft: Spaltung mit Zusatz leichtsiedender Kohlenwasserstoffe.  
Akte R 569.

Gegen die Entgegenhaltung der Patentschrift 2 206 055  
ist folgendes auszuführen:

Wie auf Seite 1, Zeile 15 ff. ausgeführt wird, bezieht sich das Patent auf einen sogenannten "Gas reversion process". Die jedem Crack-Fachmann geläufige Bezeichnung "gas reversion process" wird in dem Patent ausgezeichnet definiert. Es handelt sich beim "gas reversion Process" darum, während der Cracking eines Gasöls oder eines sonstigen Crackstoffes hauptsächlich  $C_3$ , aber auch  $C_4$ -Gase mit in die Spaltzone einzuführen unter solchen Bedingungen, daß einerseits Polymerisationsreaktionen verlaufen und andererseits die Gase oder Spaltstücke der Gase mit den Spaltstücken der Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Benzinen reagieren. Diese Aufgabe des "gas reversion process" ist in den genannten Zeilen ausgezeichnet wiedergegeben. Damit steht aber das Patent in einem klaren Gegensatz zu unserer Anmeldung, denn die  $C_3$ -Olefine (Kohlenwasserstoffgase reich an Kohlenwasserstoffen mit 3 Kohlenstoffatomen werden üblicherweise gebraucht), die für die "gas reversion" eine große Rolle spielen, sind für den von uns vorgeschlagenen Prozeß völlig unbrauchbar, da es gar keine Möglichkeit gibt,  $C_3$ -Olefine zu isomerisieren. Im übrigen sind in dem entgegengehaltenen Am.Pat. praktisch alle Bedingungen genannt, bei denen es überhaupt einen Sinn hat, einen Kohlenwasserstoff thermisch zu behandeln, nämlich Drucke zwischen Normaldruck und mehreren 100 atm., Temperaturen zwischen 420 und 600° und Aufenthaltszeiten zwischen 5 sec. und 900 sec., d.h. alle Fraktionen sind etwa im Verhältnis 1:200 variierbar, denn bei der Temperatur muß man überlegen, daß eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 420 und 600° etwa das 2<sup>9</sup>-fache = ca. 500fache beträgt. Derartige Vorschriften sind natürlich keinerlei Lehre der Technik, weil man beim Durchsatz ein und desselben Spalt-

stocks unter diesen Bedingungen alles erreichen kann, was zwischen dem praktisch völligen Nichtangriff auf den Spaltstock und der restlosen Verwandlung in Koks bei Gas, d.h. mit anderen Worten, man kann aus diesen weitgefaßten Vorschriften nur dann etwas herauslesen, wenn man den Sinn der ganzen Anmeldung zugrunde legt und dieser Sinn der ganzen Anmeldung besteht eben in einer solchen Kombination der Spaltbedingungen, daß man immer wieder auf einen "gas reversion process" kommt, d.h. auf eine Anlagerung der Gase an die Benzine und weitgehende Aufarbeitung hauptsächlich der ungesättigten Bestandteile dieser Gase. Das ergibt sich auch aus dem Beispiel, bei dem bei 35 atm. und 500° bei 30 sec. Aufenthaltsdauer gearbeitet wird. Das sind Bedingungen, die typisch sind für Gaspolymerisationen. Das Charakteristikum unserer Anmeldung besteht darin, daß erstens keine C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe aus den oben angeführten Gründen, wohl aber C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe in den Spaltprozessen eingebracht werden. Es ist ausdrücklich ausgeführt, daß diese Kohlenwasserstoffe nur eine sehr geringe Aufspaltung erleiden, dagegen in ausgezeichneter Weise isomerisiert werden. Wie aus dem folgenden Zahlenbeispiel hervorgeht, werden beispielsweise bei Zugabe von C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen diese C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe praktisch in genau derselben Menge wiedergefunden, in der sie auch eingesetzt worden sind, nur mit dem Unterschiede, daß sie isomerisiert wurden. Bei C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen kann man eine etwas stärkere Aufspaltung beobachten, bei C<sub>7</sub>-Kohlenwasserstoffen dagegen ist das Verfahren nicht mehr durchführbar, da es sich hier als unmöglich herausgestellt hat, ein C<sub>7</sub> praktisch unverändert zu halten, während man andere Kohlenwasserstoffe ausspaltet. Die Spaltfähigkeit des C<sub>7</sub>-Moleküls liegt zu nahe an der Spaltfähigkeit der höher liegenden Kohlenwasserstoffe. Besonders günstig ist unser Verfahren auf die C<sub>4</sub>-Fraktion anwendbar. Würde, wie im "gas reversion process" das C<sub>4</sub> für die Benzinbildung verbraucht werden, so wäre das außerordentlich ungünstig, denn alle so erzeugten Benzine sind keinesfalls Benzine, die den Höchstanforderungen, die an Treibstoffe gestellt werden genügen, es ist vielmehr durchaus notwendig, daß das C<sub>4</sub> an sich unverändert als C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe die

Apparatur wieder verläßt. Nur ist es wünschenswert, daß eine Isomerisierung eintritt und gerade dieser Effekt wird mit unserem Verfahren erreicht. Gleichzeitig wird aber noch ein zweiter Effekt erzielt. Um hohe Ausbeuten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu erhalten, ist es notwendig, bei niederen Partialdrucken zu arbeiten. Diese niederen Partialdrucke werden bei unserem Verfahren erzielt durch Zugabe von Wasserdampf. Es ist nun durchaus überraschend, daß man einen Teil dieses Wasserdampfes durch die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe ersetzen kann, denn dadurch gelingt es, praktisch ohne Aufwand an besonderen Anlagekapitalien oder sonstigen Mitteln die wertvollen Isomerisierungsprozesse durchzuführen.

Um noch einmal klar gegen die Entgegenhaltung abzugrenzen, so wäre an sich zu erwarten gewesen, daß unter allen Bedingungen, die in der Entgegenhaltung angegeben sind, immer wieder ein "gas reversion process" verläuft, d.h. eine Aufzehrung der niedrig siedenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe eintritt: Im Gegensatz zu diesem Effekt, der einzig nach der amerik. Anmeldung zu erwarten gewesen wäre, wurde überraschenderweise gefunden, daß es gelingt, die leicht reagierenden C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von sich spaltenden Produkten zu isomerisieren, ohne daß Reaktionen der in der amerik. Entgegenhaltung beschriebenen Art in irgendwelcher nennenswerter Menge eintreten.

Beispiel 1:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m  $\phi$  und 2 m Höhe, das mit 1200 l Spaltkatalysator gefüllt ist, werden in der Reaktionsperiode 22 kg einer zwischen 160 und 400° siedenden Fraktion der Fischersynthese, 51 kg Spaltrücklauf, 95 kg Wasserdampf und 10 kg C<sub>5</sub>-Fraktion mit einem Olefingehalt von ca. 90% und einem Isogehalt von ca. 8%, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, durchgeleitet. Die Mitteltemperatur der Katalysatorfüllung beträgt 490°. Die Reaktionsperiode dauert 40 Min. Nach dieser Zeit wird 1 Min. lang mit Dampf ausgeblasen und anschließend 15 Min. zur Ausbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Luft behandelt, die mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 m<sup>3</sup>/h angewendet wird. Nach wiederum erfolgter kurzer Dampfausblasung folgt die nächste Reaktionsperiode. Die Reaktionsprodukte zerlegen sich in ~~xxxxxx~~ 16 Gew.-% Benzin-KW., 38 Gew.-% C<sub>5</sub>-KW., 21 Gew.-% C<sub>4</sub>-KW., 16 Gew.-% C<sub>3</sub>-KW., 4 Gew.-% C<sub>1</sub>-, C<sub>2</sub>-KW. u. H<sub>2</sub> und 5 Gew.-% Kohlenstoff. Nach Abzug der insgesamt eingesetzten C<sub>5</sub>-Menge von der Menge der erhaltenen Spaltprodukte erhält man folgende Aufteilung:

22	Gew.-%	Benzin-KW.
18	"	C <sub>5</sub> -KW.
27	"	C <sub>4</sub> -KW.
21	"	C <sub>3</sub> -KW.
5	"	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -KW. + H <sub>2</sub>
7	"	Kohlenstoff,

die sich praktisch nicht von der Aufteilung der Spaltprodukte bei einem unter gleichen Bedingungen aber ohne Zusatz von C<sub>5</sub>-Fraktion durchgeführten Versuch unterscheidet:

24	Gew.-%	Benzin-KW.
17	"	C <sub>5</sub> -KW.
25	"	C <sub>4</sub> -KW.
22	"	C <sub>3</sub> -KW.
5	"	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -KW. + H <sub>2</sub>
7	"	Kohlenstoff.

Damit ist der Beweis erbracht, daß die eingesetzten C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe praktisch in derselben Menge wieder erhalten werden

wobei allerdings der Isogehalt der ausgebrachten C<sub>5</sub>-KW. jetzt ca. 60 % beträgt.

Beispiel 2:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m Ø und 2 m Höhe, das mit 1200 l Spaltkatalysator gefüllt ist, werden in der Reaktionsperiode 22 kg einer zwischen 160 und 400° siedenden Fraktion der Fischersynthese, 51 kg Spaltrücklauf, 95 kg Wasserdampf und 5 kg C<sub>4</sub>-Fraktion mit einem Olefingehalt von ca. 90 % und einem Iso-gehalt von ca. 8 %, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, durchgeleitet. Die Mitteltemperatur der Katalysatorfüllung beträgt 490°. Die Reaktionsperiode dauert 40 Min. Nach dieser Zeit wird 1 Min. lang mit Dampf ausgeblasen und anschließend 15 Min. zur Ausbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Luft behandelt, die mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 m<sup>3</sup>/h angewendet wird. Nach wiederum erfolgter kurzer Dampfausblasung folgt die nächste Reaktionsperiode. Die Reaktionsprodukte zerlegen sich in

20 Gew.-%	Benzin-KW.
15 "	C <sub>5</sub> -KW.
35 "	C <sub>4</sub> -KW.
20 "	C <sub>3</sub> -KW.
4 "	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -KW. + H <sub>2</sub>
6 "	Kohlenstoff.

Nach Abzug der insgesamt eingesetzten C<sub>4</sub>-Menge von der Menge der erhaltenen Spaltprodukte erhält man folgende Aufteilung:

24 Gew.-%	Benzin-KW.
16 "	C <sub>5</sub> -KW.
26 "	C <sub>4</sub> -KW.
21 "	C <sub>3</sub> -KW.
6 "	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -KW. + H <sub>2</sub>
7 "	Kohlenstoff.

die sich praktisch nicht von der Aufteilung der Spaltprodukte bei einem unter gleichen Bedingungen aber ohne Zusatz von C<sub>4</sub>-Fraktion durchgeführten Versuch unterscheidet:

24 Gew.-%	Benzin-KW.
17 "	C <sub>5</sub> -KW.
25 "	C <sub>4</sub> -KW.

Durchschrift

22 Gew.% C<sub>3</sub>-KW.

5 " C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-KW. + H<sub>2</sub>

7 " Kohlenstoff

Damit ist der Beweis erbracht, daß die eingesetzten C<sub>4</sub>-KW.  
praktisch in derselben Menge wieder erhalten werden, wobei  
allerdings der Isogehalt der ausgebrachten C<sub>4</sub>-KW. jetzt ca. 40 %  
beträgt.

