

J.-Nr. 43/IV/2

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer
Dr. Tramm
Dr. Kolling

000420

Betrifft: Versuche zur Aktivierung natürlicher
Bleicherden nach den Angaben von J 63727.

Zur katalytischen Spaltung sind seit langem mit Säure aktivierte Bleicherden gebräuchlich. Die I.G.-Anmeldung J 63727 vom 31.7.34 schlägt nun u.a. vor, in bestimmter Weise behandelte natürliche Bleicherde zur Spaltung von Erdöl zu verwenden. Beispielsweise soll eine mit 20 %-iger $MgSO_4$ -Lösung behandelte Erde, die anschließend mit Wasser gut ausgewaschen wurde, 45 % Benzin und 1,9 % Gas ergeben, während Bleicherde ohne vorherige Behandlung nur 26,5 % Benzin ergab. Bleicherde mit 20 %-iger $MgSO_4$ -Lösung getränkt, ohne folgende Auswaschung, sollte nur 10 % Benzin bringen.

Die angestellten Versuche führten wir zunächst mit Fischerprodukt als Einsatzmaterial unter den bei uns üblichen Bedingungen 500 °C, 12 % Kontaktbelastung an Fischerdieselöl und 12 % Kontaktbelastung an Wasser, durch. Die Reaktionszeit war 40 Min. bei 30 Min. Luftregenerierung. Im Anschluß an diese Versuche wurde auch mit Erdöleinsatz gefahren, weil die I.G. in ihrem Beispiel nur Erdölprodukt anführt. Als Kontakt wurde eine nicht aktivierte, natürliche Karlsbader Erde verwendet.

Vergleicht man die beim Einsatz von Fischerprodukt mit dieser Erde erhaltenen Werte mit solchen, die bei Verwendung von Granosil erhalten wurden, so ist der Unterschied, der zwischen natürlicher und mit Säure aktivierter Bleicherde besteht, sehr schön zu erkennen. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der ersten 100 Stunden gegenübergestellt.

	Umwldg.	Bi	C5	C4	C3	C2	CH	C auf H2 im
								Eins. Endgas
V 88 Karlsbader Erde ohne Vorbehandlg.	29 %	40	10	16	12	8	14	4,5 65
V 42 Granosil	38 %	33	12	24	18	6	7	2,7 15

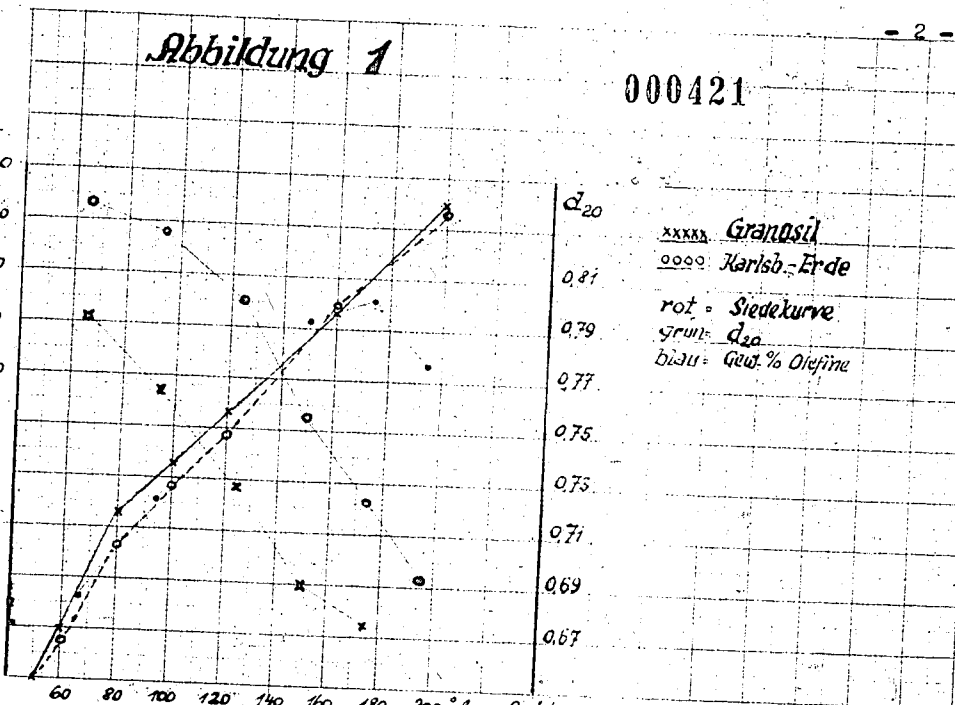
Es ist ersichtlich, daß die natürliche Erde eine geringere Umwandlung als Granosil ergibt. Die Aufspaltung verschiebt sich zur Benzinsseite hin. Die Nebenreaktionen zu C_2 und C_1 und besonders zu Kohlenstoff werden bei der Karlsbader Erde begünstigt. Ein ziemlich sicheres Zeichen für das Vorhandensein einer natürlichen Bleicherde ist der hohe Vol-prozentige Anteil des Wasserstoffes im Endgas. Im obigen Versuch waren 65 % H_2 gefunden, während bei Granosil nur 15 % H_2 vorlagen. Der hohe Wasserstoffgehalt weist auf eine starke dehydrierende Wirkung des Kontaktes hin. Tatsächlich sind die über Karlsbader Erde gewonnenen Benzine viel olefinreicher als solche, die bei der Spaltung über Granosil entstehen, wie aus der beistehenden Abb. 1 zu erkennen ist.

Abbildung 1

000421

762 %

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10



Siedetemperatur

Die Dichtekurven der beiden Benzine sind nicht sehr verschieden, sodaß eine vermehrte Cyclisierung bei der Karlsbader Erde, die den hohen H_2 -Gehalt erklären könnte, wohl nicht eingetreten ist. Auch der Olefingehalt der C_4 -Kohlenwasserstoffe ist von 62 % beim Granosil auf 79 % bei der Karlsbader Erde und der Olefingehalt der C_3 -Kohlenwasserstoffe von 70 % beim Granosil auf 73 % bei der Karlsbader Erde angestiegen.

Bei der Nachprüfung der I.G.-Beispiele wurden, wie schon oben erwähnt, zunächst Versuche mit Fischereinsatz bei den bei uns üblichen Bedingungen durchgeführt, und zwar wurde verglichen einmal Karlsbader Erde ohne Vorbehandlung, dann eine Erde, die durch Waschen mit Wasser von löslichen, anhaftenden Salzen befreit worden war und schließlich eine ebenfalls mit Wasser vorgewaschene Erde, die anschließend nach der Vorschrift der I.G.-Anmeldung mit 20 %-iger $MgSO_4$ -Lösung getränkt und zum Schluß wieder gewaschen wurde. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte von Versuchen bis zu einem Kontaktalter von 100 Std. zusammengestellt.

	Umwldg.	Bi	C_5	C_4	C_3	C_2	CH ₄	C auf Eins.	H_2 im Erdgas
V 88 Karlsbader Erde ohne Vorbehandlg.	29 %	40	10	16	12	8	14	4,5	65 %
V 89 Karlsbader Erde gewaschen	30 %	44	10	15	11	6	14	4,5	65 %
V 90 Karlsbader Erde gew.+ $MgSO_4$ getr.+ gew.	30 %	36	10	23	11	8	12	3,8	66 %

Man erkennt, daß Unterschiede praktisch nicht bestehen, der von der I.G. behauptete Effekt einer durch die Vorbehandlung erhöhten Benzinbildung also nicht vorhanden ist. Die Aufteilung der Spaltprodukte und der hohe H_2 -Gehalt im Endgas entsprechen dem beim Vergleich von Karlsbader Erde und Granosil gefundenen Gesetzmäßigkeiten.

Mit Cetaneinsatz wurden ferner Versuche durchgeführt, bei denen die Karlsbader Erde mit verschiedenen konzentrierten $MgSO_4$ -Lösungen getränkt wurde. Es hätte ja die Möglichkeit bestehen können, daß ein Effekt dadurch eintrat, daß nur ganz geringe Anteile an $MgSO_4$ auf dem Kontakt verblieben.

Die Tränkung erfolgte:

1. mit 20 %-iger $MgSO_4$ -Lösung (V 4)
2. mit 2 %-iger " (V13)
3. mit 0,5 %-iger " (V16)

Die Versuchsergebnisse bis zur 100. Stunde bringt die folgende Tabelle. Zum Vergleich sind anschließend in dieser Tabelle Versuche angeführt, die mit unbehandelter Karlsbader Erde durchgeführt wurden. Die Fahrbedingungen waren 12 % Cetan, 12 % Wasser bei $500^\circ C$, 40 Min. Reaktion 30 Min. Luft.

	Umwldg.	Bi	C_5	C_4	C_3	$=C_2$	OH	C	auf Eins.
V 4 Karlsbader Erde									
+ 20 % $MgSO_4$	22	52	12	12	7	6	11		2,5
V 13 Karlsbader Erde									
+ 2 % $MgSO_4$	23	49	15	13	8	6	9		2,1
V 16 Karlsbader Erde									
+ 0,5 % $MgSO_4$	25	47	15	13	8	7	10		2,4
V 3 Karlsb. Erde roh	27	53	12	11	7	7	10		2,7

Man erkennt, daß mit zunehmendem $MgSO_4$ -Gehalt eine fortschreitende Verschlechterung der Aktivität eintritt. Selbst eine Tränkung mit 0,5 %-iger $MgSO_4$ -Lösung bewirkt, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, einen Abfall der Umwandlung.

Zusammenfassend kann also gefolgert werden, daß der von der I.G. in der Anmeldung J 63727 behauptete Effekt, jedenfalls für die Aktivierung natürlicher Erden, von uns nicht festgestellt werden konnte. Zur Kontrolle wurden abschließend auch noch einige Versuche mit Erdöleinsatz durchgeführt, wobei wiederum einmal mit Wasser gewaschene Erde und nach der I.G.-Vorschrift getränkte und gewaschene Erde verglichen wurde. Auch hier zeigte sich, daß die Umwandlungen in beiden Fällen die gleichen waren.

gez. Dr. Kalippke