

Oberrheinen-Kolten, den 5. April 1943
abt. HL 7/1

J.-Nr. 43 IV/2

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Langemann
Direktor Alberts
Dipl.-Ing. Stulpfarrer
Dr. Frenn
Dr. Kolling

22.6.43
602

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

Zur katalytischen Spaltung sind seit langem mit Säure aktivier-
te Eisenerden gebräuchlich. Die I.G.-Anmeldung J 63727 vom
31.7.34 schlägt nun u.a. vor, in bestimmter Weise behandelte
natürliche Eisenerde zur Spaltung von rdöl zu verwenden.
Beispielsweise soll eine mit 20 %-iger $HgSO_4$ -Lösung behandelte
Erde, die anschließend mit Wasser gut ausgewaschen wurde,
45 % Benzin und 1,9 % Gas ergeben, während Eisenerde ohne vor-
herige Behandlung nur 26,5 % Benzin ergab. Eisenerde mit
20 %-iger $HgSO_4$ -Lösung getränkt, ohne folgende Auswaschung,
sollte nur 10 % Benzin bringen.

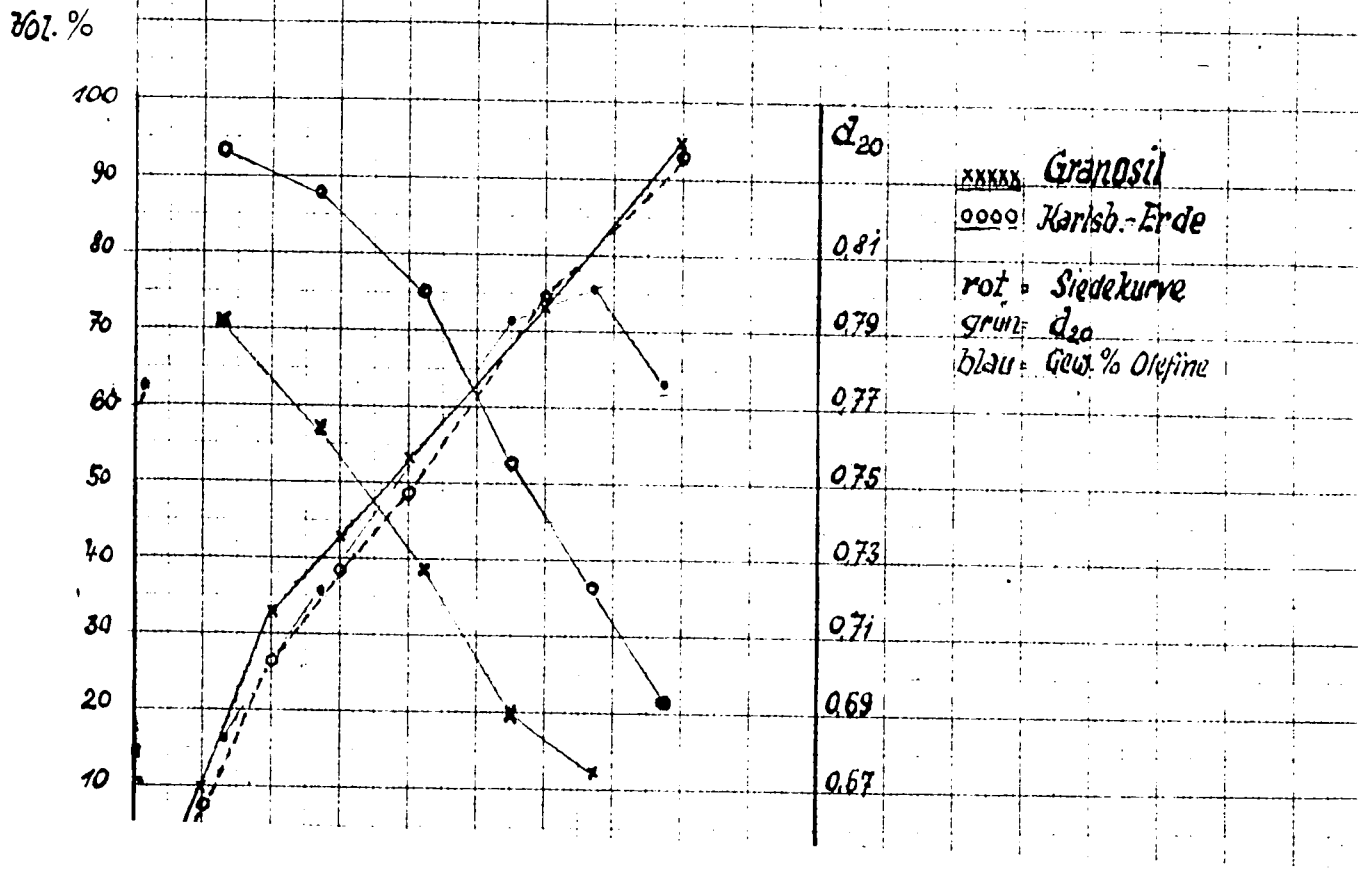
Die angestellten Versuche führten wir zunächst mit Fischerpro-
dukt als Einsatzmaterial unter den bei uns üblichen Bedingungen:
500°C, 12 % Kontaktbelastung an Fischerdieselöl und 12 % Kon-
taktbelastung an Wasser, durch. Die Reaktionszeit war 40 Min.
bei 30 Min. Luftregenerierung. Im Anschluß an diese Versuche
wurde auch mit Erdöleinsatz gefahren, weil die I.G. in ihrem
Beispiel nur rdölprodukt 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 natür-
licher und mit Säure aktivierter Eisenerde besteht, sehr schön
zu erkennen. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der
ersten 10 Stunden gegenübergestellt.

	Umwdg.	H1	H5	H4	H3	H2	CH ₄	C auf H ₂ in Hins. Indgas	
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 Um-
wandlung als Granosil ergibt. Die Aufspaltung verschiebt sich
zur Benzinsseite hin. Die Nebenreaktionen zu C_2 und C_1 und be-
sonders zu Kohlenstoff werden bei der Karlsbader Erde begün-
stigt. Ein sieglichsicheres Zeichen für das Vorhandensein einer
natürlichen Eisenerde ist der hohe Vol-prozentige Anteil des
Wasserstoffes im Indgas. Im obigen Versuch wurden 65 % H_2 gefun-
den, während bei Granosil nur 15 % H_2 vorlagen. Der hohe Was-
serstoffgehalt weist auf eine starke dehydrierende Wirkung des
Kontaktes hin. Tatsächlich sind die über Karlsbader Erde ge-
wonnenen Benzine viel olefinreicher als solche, die bei der
Spaltung über Granosil entstehen, wie aus der beistehenden
Abb. 1 zu erkennen ist.

Abbildung 1



Die Dichtekurven der beiden Benzine sind nicht sehr verschieden, was eine vermehrte Cyclisierung bei der Karlsbader Erde, die den hohen H_2 -Gehalt erklären könnte, wohl nicht eingetreten ist. Auch der Siedingehalt 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.	Hi	C_5	C_4	C_3	C_2	OH	ins.	H_2 im
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 Feinbildung also nicht vorhanden ist. Die Aufteilung der Spaltprodukte und der hohe H₂-Gehalt im Endgas entsprechen den beim Vergleich von Karlsbader Erde und Granazol gefundenen Gesetzmäßigkeiten.

Mit Octaneinsatz wurden ferner Versuche durchgeführt, bei denen die Karlsbader Erde mit verschiedenen konzentrierten MgSO₄-Lösungen getränkt wurde. Es hätte ja die Möglichkeit bestehen können, daß ein Effekt dadurch eintrat, daß nur ganz geringe Anteile an MgSO₄ auf dem Kontakt verblieben.

Die Tränkung erfolgte:

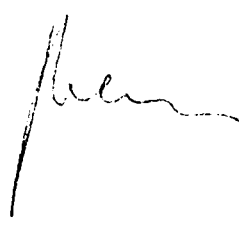
- 1. mit 20 %-iger MgSO₄-Lösung (V 4)
- 2. mit 2 %-iger " (V 13)
- 3. mit 0,5 %-iger " (V 16)

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 % Octan, 12 % Wasser bei 500°C, 40 Min. Reaktion 30 Min. Luft.

	Uswdng.	H	C ₅	C ₄	C ₃	=C ₂	OH	3 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. rde roh	27	53	12	11	7	7	10	2,7

Man erkennt, daß mit zunehmendem MgSO₄-Gehalt eine fortschreitende Verschlechterung der Aktivität eintritt, selbst eine Tränkung mit 0,5 %-iger MgSO₄-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 Erdölseinsatz 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.

 ges. Hr. Kalippke