

TITLE PAGE

10. Kracken mit SiO_2 - MgO - Kontakten verschiedener
Herstellung. Klein-Prüfung mit Kogasin.
Zusätze zu SiO_2 - MgO Kontakten.
Cracking with SiO_2 - MgO contacts of various
manufacture. Small-scale test with "Kogasin".
Admixtures to SiO_2 - MgO contacts.

Frame Nos. 55 - 61

Kracken mit SiO₂ - MgO - Kontakten
verschiedener Herstellung.Klein-Prüfung mit Kogasin.1) Erster Si-Mg - Kontakt, wenig vergasend.

Die als erste hergestellte Kontaktpartie zeichnete sich durch eine außerordentlich geringe Flüssigkeitsbildung aus, und erschien daher besonders zum Cracken von Kogasin geeignet.

Vergleich mit Superfiltröl und synth. Si-Al-Kontakt
(aus Bericht vom 2.3.38)

K o n t a k t		Benzin	C ₃ O ₄	Gas	Koks +Verlust	b-Mittelöl
Si - Mg	Gew. %	16,7	1,9	0,14	2,1	79,1
Superfiltröl	"	19,1	7,0	1,5	3,8	68,6
synth. Si - Al	"	17,5	11,7	2,2	5,8	62,9

Diese Zahlen wurden in 200 bzw. 500 cm - Ofen erhalten.
Im folgenden werden Kontakt-Prüfungen wiedergegeben, die mit ca.
40 cm Kontakt ausgeführt und in vereinfachter Weise aufgearbeitet
worden waren.

Tabelle 1Erster Si-Mg - Kontakt, wiederholt regeneriert.

Kontakt	neun	Kr 97 Partie vom 20.1. regeneriert und wiederholt								Mittelwert.
Vol. % bez. auf Einlauf										
Benzin	21,3	19,3	6,2	16,9	18,0	19,5	16,3	17,0	18,3	
Tiefkühlung	4,2	3,8	0,1	2,3	7,6	5,5	4,3	5,8	4,0	

x) Durchsatz ca. 0,5 ; Temp. 460°; Laufzeit 4 Std.

Die Tiefkühlung besteht zu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ aus Anteilen, die zum Benzin gegeben werden können, der Rest ist flüssiggas.

Die Zahlen von Tabelle 1 zeigen, dass der Kontakt wenigstens grundsätzlich ^{reproduzierbar} ~~reproduzierbar~~ ist.

2) Wiederholte Herstellung von Si-Mg-Kontakt, stark spaltend.

Die am 1.2. neuhergestellte Partie des Si-Mg Kontaktes gab ganz im Gegensatz zu den früheren Partien sehr starke Spaltung, insbesondere viel C₃ und C₄, aber auch höhere Benzinkonzentration.

Tabelle 2

K o n t a k t	Kr. 97a Partie vom 1.2.								Mittelwert
	aus Of.1 v.3.2		aus Ofen 1 v.4.2.				s.Of.1 v.7.2		
	Probe	reg.	Pr.1	reg.	Pr.2	reg.	Probe	reg.	
Vol. % bezogen auf Einlauf Benzin	22,5	20,5	23,5	25,5	25,0	22,5	20,0	21,7	22,6
Tiefkühlung	20	19	23,5	25,5	24,0	23,3	22,6	32,0	24

3) Versuche zur Herstellung von wenig vergasenden Si-Mg-Kontakten.

a) Weitere Chargen: Weitere Partien, gemacht in der Absicht, die wenig vergasende Partie zu reproduzieren, ergaben wechselnde Vergasung und wechselnde Aktivität. Es wurden hohe Spaltaktivitäten erreicht, die an die ^{synthetischen} ~~synthetischen~~ Si-Al-Kontakte herankommen, wobei in der Regel hohe Vergasung auftrat, die nur noch wenig geringer war als die synthetischen Si-Al - Kontakte.

Tabelle 3a

Weitere Partien von Si-Mg-Kontakten.

K o n t a k t	Kr 97 Part. v. 17.2		Kr 97 Part. v. 24.2.		Kr 97 Part. v. 12.3		Kr 97 b		
	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	
Vol. % bez. auf Einlauf Benzin	28	24	23,4	20,4	24	24,3	22,5	18,6	20,5
Tiefkühlung	30,5	33,4	11	11	25	22	9,2	7	6,1

- b) Variation des Verhältnisses Si : Mg und Änderung des Fällungsmittels. Eine Erhöhung des Mg-Gehaltes verminderte die Vergasung wesentlich, jedoch wurde die 1. Partie damit noch nicht erreicht. Auch HCl-Behandlung des Kontaktes verminderte die Vergasung, allerdings sehr auf Kosten der Spaltleistung.

Tabelle 3b

Kontakt Verhältnis SiO ₂ :MgO	Kr 661 1:2		Kr 662 2:1		Kr 675 1:1 gefällt in Gegenwert von NH ₄ Cl		Kr 677 (1:1) HCl- behandelt	
	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.
Vol.-% bezogen auf Einlauf								
Benzin	19,5	19,1	19	21,2	15,2	22	13,2	13,3
Tiefkühlung	9	7,1	16,2	13,7	19,8	14	9,5	9,5

4) Wenigvergasende Si-Mg - Kontakte nach neuen Herstellungsweisen.

Unter Beibehaltung der bisherigen Zusammensetzung SiO₂ : MgO = 1 : 1 und der bisherigen Fällungsmittel, HCl für SiO₂, NH₃ für Mg führten Änderungen der Herstellungsweise neuerdings zu Kontakten, die den bisherigen besten Werten der Si-Mg - Kontakte mindestens gleichkommen.

Tabelle 4

Neue, wenig vergasende Si-Mg-Kontakte.

Kontakt	Kr 97/1			Kr 97/2			Kr 97/3		
	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	
Vol.-% bezogen auf Einlauf									
Benzin	25	22,6	22,2	23	19,2	17,8	26,8	21,5	
Tiefkühlung	- x)	5,1	8	- x)	3,6	2,5	- x)	8	
								12	

Die Herstellungsweisen der 3 Kontakte sind z.Teil recht unterschiedlich, sie haben gemeinsam, dass die Abscheidung des Mg stets mit mehrstündigem Kochen verbunden war. Es kann aber noch nicht gesagt werden, ob dies für die Eigenschaften des Kontaktes wesentlich ist.

x) Die Tiefkühlung des ersten Versuchs ging verloren.

Zusammenfassung.

- 1) Ein Si-Mg-Krackkontakt zeigte eine gegenüber den bisherigen Si-Al Kontakten (natürlichen und synthetischen) wesentlich verminderte Gasbildung und erwies sich grundsätzlich als regenerierbar.
- 2) Versuche, diesem Kontakt wiederherzustellen mißlingen zunächst. Dafür wurden Kontakte erhalten, die die Benzol-Leistung der Si-Al-Kontakte erreichten, die aber in der Flüssiggasbildung fast ebenshoch lagen.
- 3) Durch kontrollierte Variation der Fällungsmethode gelang es schließlich, wenig vergasende Si-Mg - Kontakte zu erhalten, die den ersten Si-Mg - Kontakt in der Vergasung erreichten, und ihn in der Benzolbildung wahrscheinlich übertreffen dürften.

gez. Schneider

Zusätze zu SiO₂- MgO Kontakten.

Da es anfangs nicht gelang, den wenig vergasenden Si - Mg Kontakt zu reproduzieren, wurde versucht, durch Zusätze von anderen Oxyden die wenig vergasende Form zu erreichen.

Wegen der Isomorphie der Zn-Salze mit den Mg-Salzen wurde zunächst Zn als Zusatz verwendet. Danach wurde Ca geprüft, wobei auch versucht wurde, durch nachträgliche HCl-Behandlung das Ca wieder zu entfernen, um zu einem Lötchen-Kontakt zu kommen. Schliesslich wurde auch TiO₂ als Substanz für SiO₂ eingeführt.

1.) Zn - Zusatz. (s.Tab.1)

Das Zn wurde in Mengen von 3, 5 und 10 Atom % bzw. auf Mg eingeführt. Dabei erwies sich 5 % als optimal, sie ergaben einen dem ersten Si-Mg-Kontakt gleichwertigen Kontakt. Die höhere Zn-Menge (10 %) war anscheinend zu empfindlich, denn der Kontakt fiel vom ersten Zyklus, wo er eine gewisse Aktivität zeigte, zum zweiten Zyklus auf Null ab. Die geringere Zinkmenge hatte nur wenig Einfluss d.h. der Kontakt (2,8 % Zn) gab die gute Spaltung der spaltaktiven Si-Mg Kontakte verbunden mit kaum verringerter Gasbildung.

Auch die Fällungsbedingungen sind wichtig, wie die ungünstigen Werte von 656 zeigen, wo in der Absicht, das Zn besser zu fixieren, H₂S in die Fällung eingeleitet worden war.

Eine spezifische Wirkung des Zn Zusatzes ist bei dem oben genannten 5 %igen Kontakt (Kr 654) sicher vorhanden, da die damals gleichzeitig hergestellten zinkfreien Si-Mg-Kontakte viel stärker voransten.

77704

2.) Ca - Zusatz. (s.Tab.2)

Aufträgen von wenig Ca Cl₂ nach dem Trocknen beeinflusst den stark spaltenden Si - Mg Kontakt nicht.

Gemeinsames Sollen ^{von} Ca und Mg, mit und ohne HCl Behandlung nach dem Trocknen ergab Kontakte, die ziemlich schwankende Werte gaben, darunter auch geringe Vergasung allerdings bei recht knapper Leistung.

3.) TiO₂ - Zusatz. (s.Tab.3)

Aus Si - Mg und T : O₂ wurde zwar ein Kontakt mit geringer Vergasung erhalten, aber in der Benzinkonzentration wurden die optimalen Zahlen nicht erreicht.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

- 1.) Zusatz von geringen Mengen Zn ändert die Eigenschaften des Si - Mg Kontaktes erheblich. Z.B.führt die Herstellungsweise, die zinkfrei zu einem stark vergasenden Kontakt führt, mit 5 % Zn Zusatz, zu einem sehr wenig vergasenden Kontakt.
- 2.) Für Ca und Ti Zusätze konnten keine Vorteile nachgewiesen werden. Andererseits aber sind Ca und Ti in nicht zu grossen Mengen nicht schädlich.

gez.: Schneider

Tabelle 1.

Si - Mg - Kontakte mit Zink.

Kontakt	653			654			655		656		678
	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	
Atom bez.a. Mg	10			9			2,8		2,8		10
Vol. bez.a. Einl.											
Benzin	14	5,4	5,4	18,5	21,2	16,5	24,3	17,2	15,0	14,8	14
Tiefkühlung	5	0	0	6,6	3,4	3,9	14,1	11	15,0	10,7	9

Tabelle 2.

Si - Mg - Kontakte mit Calcium.

Kontakt	672			673		674					
	nachträglich getränkt			mitgefüllt		mitgefüllt u. HCl beh.					
Ca - Zugabe											
	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.
Benzin	24	25,5		20	16	23,3	16,4	18	18,5	18,7	
Tiefkühlung	24	25,5		15	7	14,5	13	-	4,2	9,4	

Tabelle 3.

Si - Mg - Kontakte mit Titan.

Kontakt	658				668		Kontakte 658 u. 668 bei 850° gegläht u. dann HCl behandelt.
	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	reg.	
Vol. bez.a. Einl.							
Benzin	18,7	18,3	17,5	14,6	14,8	17,9	Kontakte unwirksam
Tiefkühlung	5,5	5	3,3	4,9	17,4	14,3	

1) Nach Füllung H₂S eingeleitet.