

-168 - 30/4 - 03

den. 12. Dezbr. 194

194 2

**Besuchs-Bericht**

Leuna 3./4. Dezbr. 1942

Ort der Besprechung

Vertraulich!

Anwesend waren

Dr. Hanisch

" Hill

" Hula

(zeitweise)

Von der Firma

Leuna die Herren:

" Kading (AWP)

Ob. Ing. " Sackmann

" Herrele

Von der I. G.

Oppau die Herren:

Dr. Drexler

" Haubach

Dipl. Ing. Müller

Dr. Heinze

Betreff

A T - Kontaktanlage Heydebreck 689.

## I. Teil

A) Zweck des Besuches war, Umfang und Ausgestaltung der geplanten Neuanlage in He sowie Einzelfragen des Verfahrens zu klären. Es sollen dort folgende drei, auf Aktiv-Tonerde als Träger aufgebaute, Kontakte hergestellt werden:

I. DHD (od. HF) - Kontakt = Würfel aus Aktiv-Tonerde mit 5-10 % Molybdänsäure.

II. Gasphase-Hydrierkontakt 7846 = Pillen aus 75 % Tonerde + 25 % Wolfram- und Nickelsulfid.

III. Dehydrierkontakt zur Herstellung von Isobutylene (für T 52) bzw. Butylene (für A T 244<sup>1)</sup>) = Kugeln aus 90 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (als Chromsäure) und 2 % K<sub>2</sub>O.

B) Bedarf.

Dr. Kading nennt - unter Vorbehalt - folgende Zahlen für den Jahresbedarf an diesen Kontakten:

I. (DHD)	6 - 800 t	
II. (7846)	6 - 700 t	
III. (AT-Kontakt)	1200 t	(bei einer Lebensdauer von 400 Dehydrierstunden).

Dazu kommt noch:

IV. Aminkontakt A 10 300 t, der in Leuna hergestellt wird.

Insgesamt etwa 3 000 Tonne.

<sup>1)</sup> A T = Alkylat-Treibstoff.

Demgegenüber stehen folgende Kapazitäten:

Kontakt in Jato :	I	II	III	IV
Leuna 1)	300	-	1200	300
Lu + Op 2)	300	600	600	-

womit der Bedarf reichlich gedeckt ist.

Die Anlage in He soll nun so bemessen werden, daß sie bei Ausfall eines der vorhandenen Werke die Hälfte des Bedarfs produzieren kann, also

He 300 I 300 II 600 III zus. 1200 Jato = 100 Moto.

**C) Verformung:**

- I. Für die Herstellung der Würfel, die bisher von Hand geschieht, wird nächstens in Leuna eine geeignete Vorrichtung ("Schnittgebäck-Maschine" von Werner u. Pfeleiderer) ausprobiert werden. (Herstellungsgang s. Schema 1) Außerdem ist für He eine Tränkapparatur erforderlich.
- II. Für 25 Moto Kontakt 7846 sind 2 Kilianpressen sowie geeignete Glühöfen für eine Nachbehandlung bei 600° im H<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>-Strom vorzusehen.
- III. Zur Herstellung von Kugeln, die ja für das Ein- und Ausschleusen unumgänglich geworden sind, sind drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen (vergl. Schema 2).

**a) Rollkugeln (Leuna):**

Verformen einer Knetbaren Mischung aus A.T. 3) bzw. für Zwischenkontakt 5530 aus Krümel-R.T. 3) und Chromsäure + Alkali auf der Frankoma-Maschine. Durch gleichzeitige Verarbeitung mehrerer Stränge auf einer Maschine (z.Zt. 3-4, soll später auf 8 gesteigert werden) sind die Unkosten dieses Verfahrens von anfänglich 8.- RM/kg auf 3.- RM/kg zurückgegangen, der gegenwärtig in Leuna hergestellte Zwischenkontakt 5530 kommt damit auf etwa 6.-RM/kg. Außerdem hofft man mit weniger Aggregaten als vorgesehen auszukommen, sodaß überzählige für He zur Verfügung stehen würden.

- 1) In Leuna wird z.Zt. die Kapazität für Kugelverformung (120 Moto) nicht ausgenutzt, da die Gesamtproduktion an Aktiv-Tonerde nur 120 Moto beträgt, wovon 40 Moto für DHD-Kontakt u.A. 10 abgehen.
- 2) einschl. Pölitz mit 10 Moto = 120 Jato DHD-Kontakt.
- 3) A.T. = Aktiv-Tonerde / R.T. = reaktionsfähige Tonerde

-/-

b) Preßkugeln (nach Dr. Conrad, Op) :

Verformen einer geeigneten Tonerde-Mischung auf Pillenpressen mit halbkugelig ausgehöhlten Stempeln zu Kugeln 1), die nach dem Aktivieren mit Chromsäure + Alkali getränkt werden. In Oppau hergestellte Proben waren sowohl mechanisch wie katalytisch befriedigend. Eine Kilianpresse für weitere Versuche ist seit längerer Zeit bestellt, ist aber kaum vor Frühjahr 43 zu erwarten.

c) Schleuderkugeln (nach Dr. Stöwener, Op) :

Verformen der zur Herstellung von A.T. dienenden Knetmasse (Schema 1 Stufe XI) mittels Strangpressen zu 6 mm-Würfeln, aus denen in einem mit verd.  $\text{NH}_3$ -Wasser gefüllten horizontal sich drehenden Rohr (Schleuderrohr) innerhalb weniger Minuten Kugeln entstehen, die in üblicher Weise aktiviert und getränkt werden. Die erste (kleine) Probe solcher Schleuderkugeln wurde als "ausgezeichnet" beurteilt, eine spätere 200 Ltr.-Probe aus einer stark peptisierten Tonerde jedoch als "schlecht".

Die beiden Oppauer Verfahren b) und c) wären sowohl aus gewerbehygienischen Gründen (die Chromsäure wird erst zum Schluß zugegeben), wie auch auf Grund der viel niedrigeren Gestehkosten 2) vorzuziehen. Sie erscheinen neuerdings dadurch besonders aussichtsreich, daß jetzt im Betrieb die mechanische Haltbarkeit der Kugeln die chemische überwiegt. Solange früher das Verhältnis umgekehrt lag, wurden die durch Tränkung hergestellten Kontakte infolge des Abriebs der äußeren, mit Cr angereicherten Schicht schneller unwirksam. Leuna schlägt daher vor, nochmals einen Großversuch zu machen, zu dem allerdings 16 m<sup>3</sup> Kontakt erforderlich sind.

Für die Glühbehandlung sollte man auf jeden Fall Kanal- bzw. Schachtöfen für 2 x 100 Moto versehen.

Die Frage, ob die Neuanlage (mit einer bestimmten Quote) beschäftigt werden soll oder nicht, wobei Befürchtungen für die Kalkulation geäußert werden, soll noch im Einvernehmen mit Herrn Dir. Dr. Pier geklärt werden.

D) Über Einzelheiten der Herstellung von Aktiv-Tonerde (vergl. Schema 1) wird im 2. Teil berichtet.

1) unter Einpudern mit Al-Seife als Gleitmittel

2) Bei einem Vergleich der drei Verfahren sind die Arbeitsgänge von der Aktivierung ab zu zählen.

Für Heydebreck sind folgende Punkte wichtig:

1) Wasserfrage.

Zum Auswaschen der gefällten Tonerde werden große Mengen an Kondenswasser (etwa 20 m<sup>3</sup>/h) benötigt, das in He nach Mitteilung von Herrn Dr. Wengler nicht zur Verfügung steht. Falls es keine andere Möglichkeit gibt, ist daher eine Wofatit-Anlage vorzusehen. Nach Angabe von Leuna kostet eine solche Anlage für 15 m<sup>3</sup>/h 600 000.-RM. Außerdem ist noch zu prüfen, ob teilweise Trinkwasser verwendet werden kann.

2) Abwasserverwertung.

Bei einer Produktion von 100 Moto = 150 kg/h Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht bei der Fällung stündlich eine Lösung von etwa 350 kg NaNO<sub>3</sub> in 1,5 m<sup>3</sup> Wasser; weitere 20 kg NaNO<sub>3</sub> gehen ins Waschwasser. In Oppau wird die Lösung an die Salpeterfabrik verkauft; in Leuna ist keine Gelegenheit zur Eindampfung, auch fällt die Lösung von vornherein viel verdünnter an, sodaß man sie weglassen läßt. In He, wo dieser Weg nicht gangbar ist, könnte vielleicht eine Eindampfung im Anschluß an die Kalkammonsalpeter-Fabrik eingerichtet werden.

3) Platzbedarf.

Leuna warnt eindringlich davor, den Bauraum zu knapp zu bemessen, da für die zahlreichen Arbeitsgänge, bei denen Handarbeit unvermeidlich ist, und für die Vortrocknung geformter Kontakte an der Luft viel Platz benötigt wird. In Leuna steht für die Herstellung der Aktiv-Tonerde ein Flachbau von etwa 30 x 80 m zur Verfügung, für die Verformung ein 6-geschossiger Bau von etwa 20 x 40 m Grundfläche (in dem allerdings noch 2 Kontakte in kleinerer Menge fabriziert werden), für die analytische und technologische Prüfung 4 Labor- und Technikerräume von je etwa 12 x 15 m, mit allen erforderlichen Maschinen, Glühöfen, Prüfapparaten usw. ausgestattet, und endlich ein ausgedehntes Lagerhaus für Rohstoffe und Fertigwaren.

Anschließend an die Besprechungen und Betriebsbesichtigungen wurde auch noch Gelegenheit zu einem kurzen Gang durch die Dehydrieranlage gegeben, bei der die elegante Ausgestaltung der umfangreichen elektrischen Betriebssteuerung und -überwachung besonders bemerkenswert ist.

II. Teil

Einzelheiten der Fabrikation. (vergl. Schema 1. und 2.)

Stufe I. Das von Hoesch, Düren, bezogene Tonerdehydrat hat durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66 %	65-66 %	) Analyse eines Giulini-Tonerdehydrats zum Vergleich.
SiO <sub>2</sub>	0,02-0,03 %	0,03 %	
Na <sub>2</sub> O	0,5-0,7 %	1,4 %	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,01 %	0,03 %	

Die Natronlauge muß chlor- und eisenfrei sein (wird in He von der Chlorfabrik geliefert). Das Kondenswasser wird in Leuna zur Entfernung von Ölspuren über A-Kohle filtriert (zur Wasserfrage s. Teil 1). Für Transport und Lagerung der Salpetersäure stehen V<sub>2</sub>A-Tanks zur Verfügung (für He: Topfbatterie oder Betonbehälter, oppaniert und ausgemauert, sowie Vinidurleitungen vorgesehen). Lösegefäße ebenfalls V<sub>2</sub>A (für He emailliert).

Stufe II. Die vorhandenen Klärbehälter werden nicht benutzt, da die Lösung genügend rein ist.

Stufe III. Fällung in Holzbottichen mit HolZRührer und V<sub>2</sub>A.-Kühlschlange diskontinuierlich. (Für He kontinuierliche Fällung in kleinem Rührbehälter vorgesehen). Für jeden Ansatz wird soviel Kondenswasser zugegeben, daß die Konzentration zum Schluß etwa 30 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Liter beträgt (in Op etwa 80 g/Ltr.) Das p<sub>H</sub> wird auf 6-6,5 gehalten (Op 6,5-7), doch macht die Kontrolle mittels Antimonelektrode in Leuna noch Schwierigkeiten <sup>1)</sup> (Aushilfe Reagenzpapier von Merck). Früher wurde zur Erzielung eines guten Kontakts noch saurer (p<sub>H</sub> 5-6) gefällt, doch blieb dann ein Teil des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lösung, und es gab Störungen bei der Filtration (starker Tücherverbrauch, Niederschlag zu schleimig). Von Herrn Dr. Haubach wird auf den Zusammenhang zwischen Korngröße (bzw. Schüttgewicht) und Konzentration bei der Fällung hingewiesen. Leuna hat auch schon versucht, kontinuierlich zu fällen durch Zusammenströmenlassen von Aluminatlösung, Säure und soviel Wasser, daß die Temperatur nicht über 50° stieg, in einer Pumpe (Chromgußpumpen von Fa. Weise Söhne).

Stufe IV - VIII. Abtrennen und Auswaschen der R.T. erfolgt wie in Op in 2 Stufen auf Filterpressen mit Zwischenaufschlammung, aber ohne die in Op ursprünglich eingeführte Zwischentrocknung. Ob diese eine solche Verbesserung der Kontakt bewirkt, daß sie auch für He beibehalten ist, muß noch geklärt werden; für die Auswaschung an sich ist sie nicht erforderlich. Der Filterkuchen von der 1. Presse (R.T. ungewaschen) enthält 11-12 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1-1,2 % NO<sub>3</sub> (= 10 % bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),

1) Eine Verbesserung brachte die Vorschaltung einer grobporigen Filterplatte vor dem feinporigen Filter in der Elektrolyt-Heberleitung.

der von der 2. Presse (R.T. gewaschen) nur noch 0,06 - 0,1 %  $\text{NO}_3$  <sup>1)</sup> = 0,5 - 1 % bez. auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die bei  $150^\circ$  getrocknete R.T. enthält 68 - 72 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,4 - 0,5 %  $\text{NO}_3$  und 0,07 %  $\text{Na}_2\text{O}$  (= 0,1 % bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). In Leuna wurde die Zwischentrocknung - abgesehen vom Platzbedarf und den Unkosten - hauptsächlich deshalb wieder verlassen, weil die von der sauren Fällung her im Niederschlag eingeschlossenen Säurereste peptisierend wirkten und die 2. Filtration sehr erschwerten (Abhilfe durch Zugabe von  $\text{NH}_3$  zum Waschwasser). Für He wird der Vorschlag gemacht, die Filtration mittels Drehfilter und Zwischenaufschlammungen in 2 (nötigenfalls 3) Stufen vollkontinuierlich durchzuführen, was vermutlich auch eine Wasserersparnis bringen dürfte. Entsprechende Versuche sollen bei der Versuchsgruppe Lu vorgenommen werden.

Stufe IX - XI. Die weitere Verarbeitung der R.T. geschieht in Leuna auf zwei Wegen: Der für die Herstellung von DHD-Kontakt benötigte Anteil wird so wie in Op getrocknet, gemahlen, peptisiert, auf Bleche gestrichen und in Würfel geschnitten (Weg a). Die Knetter sollten nicht größer als für 800 Ltr. Gesamtinhalt gewählt werden, da sie sonst überbeansprucht werden. - Der größere Teil der feuchten R.T. wird jedoch direkt mit  $\text{HNO}_3$  in Knetmaschinen peptisiert, wobei ein dickflüssiger Brei entsteht, der in flache Pfannen ausgegossen wird (Weg b). Dieser zweite, zur "Krümel-R.T." führende Weg stellt zwar eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens dar, liefert aber einen Kontakt von geringerer Aktivität (Zwischenkontakt 5530).

Stufe XII. Trocknung in beiden Fällen im dampfbeheizten Heißluftschrank, deren Temperatur, um Rißbildung bei den Würfeln zu verhüten, innerhalb 24 Std. ganz langsam von  $50$  auf  $120^\circ$  gesteigert wird (Klimaanlage ?) Für b) wird auch Sprühtrocknung geplant.

Stufe XIII - XV. Für die Kalzinierung sind zwei große Kanalöfen (Werner und Pfeleiderer) mit direkter Gegenstrom-Gasheizung und 4 Hubtüren zum Ein- und Ausschleusen der Wagen vorhanden (Anfangliche Mängel konnten behoben werden). Die Krümel-R.T. wird nur auf  $170 - 180^\circ$  erhitzt (Gaseingang  $240^\circ$ , Gasausgang  $80 - 100^\circ$ ), sodaß sie bis zur

1) steigt bei zu saurer Fällung bis 0,5 % an.

Böhmitstufe entwässert wird (85 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Für diesen Zweck wäre nach Leunaer Ansicht ein Schachtofen ungeeignet gewesen (zu hoher Gaswiderstand), im übrigen spielt aber der Ofentyp keine Rolle. Auch die direkte Heizung mit Rauchgasen wird als unbedenklich angesehen.

Stufe XVI. Mahlen des Fertigprodukts entweder in 2 Stufen mit Scheibenmühlen und anschließend Porzellankugelmühlen <sup>1)</sup>, oder am besten in einer Pendelmühle mit Windsichtung (Neumann & Esser, Aachen), die in einem Arbeitsgang ein sehr feines Produkt liefert.

Die Verformung zu Kugeln geschieht durch ein etwa 8 m langes Frankoma-Aggregat, das aus Strangpresse, Zuführungsband, Rollmaschine und Trockenband besteht. Die Masse muß sehr steif sein und läßt sich nur in kleinen Knetern herstellen. Auch bei reichlicher Einpuderung der Stränge mit gemahlener R.T. muß die Rollmaschine ständig durch Bürsten von Teigresten befreit werden (trotzdem ca. 4/3 Ausschuß!). Wenn die Kugeln soweit getrocknet sind, daß sie nicht mehr kleben, werden sie auf Blechen 24 Std. an der Luft, dann in Trockenschrank fertig getrocknet und in einer ausgemauerten Drehtrommel in Ansätzen von je 800 Ltr. mittels axial eingeführter Verbrennungsgase 8 Std. auf 420° gehalten, gekühlt, gesiebt und auf schrägen Lesebändern sortiert. Nur die in der ersten Hälfte des Bandes abrollenden Kugeln sind brauchbar (1. Wahl), die später abrollenden (2. Wahl) werden nochmals aufgegeben; was auf dem Band hängenbleibt, wird als Ausschuß vermahlen und wieder der Knetmasse zugesetzt.

#### Prüfmethoden.

Zur Überwachung der laufenden Produktion gibt es leider noch keine anderen Methoden als die Ausprüfung der fertigen Kontakte im Versuchsofen. Beim DHD-Kontakt <sup>2)</sup> wird von jedem Faß eine 2 Ltr.-Probe an den Hydrierbetrieb zur Prüfung geschickt (Bestimmung der Aromatisierung durch den Anilinpunkt), doch sind die Ergebnisse mitunter so schwankend, daß die Beurteilung noch recht unsicher ist. Z.B. ist

- 1) Durch eiserne Kugelmühlen wird das Produkt zu stark verunreinigt. -/-
- 2) Das DHD-Verfahren arbeitet in 3 Temperaturstufen mit 3 verschiedenen aktiven Kontakten: für 510°: käufli. Tonerde + 5 % MoO<sub>3</sub>, für 490°: A.T. (Durchschnittsqualität) + 5 % MoO<sub>3</sub>; für 470° A.T. beste Qualität + 10 % MoO<sub>3</sub>.

Schema 1 :

Herstellungsgang der Aktiv-Tonerde (A.T.)

2168 - 30/9.03

Stufe	in O p p a u :	in L e u n a :		in Heydebrack geplant:
I	Auflösen von käufl. Ton-erdehydrat in Natronlauge bei 120°	wie Op		wie Op
II	Klären der Aluminatlösung (Abscheidung von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> )	(ist vorgesehen, wird aber nicht durchgeführt)		wie Op
III	Fällung der Aluminatlösung mit Salpetersäure bei 50° und p <sub>H</sub> 6,5-7 diskont.	wie Op	aber stärker verdünnt, p <sub>H</sub> etwa 6 - 6,5	wie Op aber kontinuierlich
IV	1. Filtration auf Filterpressen, kurzes Auswaschen	wie Op		1. Filtration auf Drehfilter kurzes Auswaschen.
V	Zwischentrocknung des Filterkuchens auf Blechen im Dampfschrank (140°) diskontinuierl.	(keine Zwischen-trocknung)		Zwischentrocknung des auf Aeroform-Rollenwalzen zerkleinerten Kuchens in einem kontinuierlichen Trockner.
VI	Mahlen der R.T. ungew. auf etwa 4900 Maschen/cm <sup>2</sup>			wie Op
VII	Aufschäumen der R.T. und unter NH <sub>3</sub> -Zusatz bis p <sub>H</sub> 7	wie Op		wie Op
VIII	2. Filtration auf Filterpressen, sehr gründliches Auswaschen, Trockenblasen	wie Op		wie Op
IX	Trocknen des Filterkuchens auf Blechen im Dampfschrank (140°) bis auf 64-68 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Weg a) wie Op	Weg b) (keine Trocknung)	Trocknung kontinuierlich - wie oben Stufe VI
X	Mahlen der R.T. in Porzellan-Kugelmühlen auf etwa 6400 Maschen/cm <sup>2</sup>	wie Op (vor Kugelmühlen noch Scheibmühlen)		wie Op
XI	Peptisation der R.T. mit wenig HNO <sub>3</sub> in Knetmaschinen unter Zugabe von Abfall. Ausstreichen d. Knetmasse auf Bleche, schneiden zu Würfeln.	wie Op	Peptisation des feuchten Filterkuchens mit HNO <sub>3</sub> in Knetmaschinen zu einem dickflüssigen Brei.	wie Op
XII	Vortrocknen an der Luft, Trocknen auf dampfgeheizten Platten 10 - 12 St.)	wie Op, Trocknen in Dampfschränken bei langsam steigender Temperatur (50-120°) 24 Std.	Eindunsten im Dampfschrank, dann Trocknung im Kanalofen mit Feuerungsgasen im Gegenstrom bis 180° = Krümel - R.T.	wie Op
XIII	1. Kalzinierung der Würfel in Kanal- oder Schachtofen bei 450°	wie Op (Kanalofen)		wie Op
XIV	Waschen der Würfel unter Zugabe von NH <sub>3</sub> bei 80°	wie Op		wie Op
XV	2. Kalzinierung der Würfel im Schachtofen (420°) = A.T.	2. Kalzinierung auch im Kanalofen		wie Op
XVI	Absieben der Würfel (für DHD) Feinstmahlen der restlichen A.T. in Kolloplexnutsche 92 % 10000 Maschen/cm <sup>2</sup>	wie Op Pendelmühle mit Windsichtung	Mahlen der Krümel - R.T. (85 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) in Porzellan-Kugelmühlen und Sieben	wie Op (evtl. Pendelmühle)
	Tonerde - Mischung für Kugelmühle / kt :	90 - 95 % A.T. 10 - 5 % R.T. (Stufe XI) mit etwas HNO <sub>3</sub> pept. = endgültiger A.T. = Kontakt	80 % Krümel - R.T. mit HNO <sub>3</sub> peptis. 20 % A.T. - Abfall als Magerungsmittel = Zwischenkontakt 5530	



2188 - 30/4.03

Schema 2.

Herstellung des A.T.-Kontaktes.

(Kugelkontakt für Dehydrierung)

