

10. März 1942.

7285
7-14

Sekretariat Hg.	
Eingang:	16.3.42
Lfd. Nr.:	364
Beantw.:	

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Direktor von Asboth

- Betrifft:
- I. Planung und Beschreibung der techn. Polykontakt-Anlage.
 - II. Inbetriebsetzung der Anlage, Erzeugung von 4 000 kg H_3PO_4 -Kontakt.
 - III. Dauerversuch mit einer Durchschnittsprobe dieses Kontaktes.

Bevor auf die Planung und Beschreibung der technischen Poly-Kontaktanlage näher eingegangen wird, soll hier die bisherige Arbeitsweise in kleinen noch kurz geschildert werden. Der Prozeß war folgender: 89%ige H_3PO_4 und Kieselgur wurden im Gew.-Verhältnis 4:1 in einem Kneter durchgerührt und in dieser Mischung bei ca. 170 - 190° vorgetrocknet. Zu diesem Zwecke wurde der dickflüssige Kontaktbrei in Schalen gegessen und ca. 12 Std. in den Trockenschrank gesetzt. Um eine Verkrustung der Masse zu verhindern, mußte sie in dicken Schichten (mindestens 80 mm) gelagert und außerdem während der Trocknung noch einige Male umgeschichtet werden. Nach dieser Vortrocknung wurde das Kontaktgut nun in einem heizbaren Kneter aus V₂A (Pfleiderer-Mischer) durchgearbeitet, wobei es wieder ziemlich weich wurde (Temperatur der Masse 150°). Durch Staubsatz wurde die geforderte Plastizität erreicht. Dazu waren ca. 30 - 50 Gew.% Staub nötig, eine Menge, die beim Zerkleinern und Sieben der Formlinge natürlich anfiel. Dieses hochplastische Material wurde im Extruder mit Lochscheibe in Stränge gefornt, die auf Bleche liefen, und anschließend in einen Trockenschrank bei 230 - 240° kamen. Nach einer Trocknungszeit von ca. 24 Std. wurden die Stränge gebrochen und abgeseibt (2 - 4 mm). Das Unterkorn wurde gemahlen

(unter 0,5 mm) und für den nächsten Plastifizierungsvorgang verwendet.

I. Die Anlage wurde für 50 tate ausgelegt, d.h. bei einem Verbrauch von 1 kg Kontakt/700 kg Polybi. ist die Anlage ausreichend für 35 000 t Polybenzin. Es wurde dabei gerechnet, daß die Anlage je nach Bedarf vielleicht 4 mal im Jahr je einen Monat in Betrieb ist. Unter diesen Umständen ist die Soll-Tagsleistung der Anlage 0,5 t, d.h. der Einsatz müßte ca. 500 kg H_3PO_4 + 125 kg Kieselgur pro Tag (8 Stunden) oder ca. 60 kg H_3PO_4 und 15,0 kg Kieselgur pro Stunde betragen.

An Hand eines beigelegten Fließschemas, das den Arbeitsprozeß veranschaulicht, sollen die einzelnen Apparate der Anlage beschrieben werden. Die Apparaturen 1 und 2 Vorratsbehälter und Meßvorrichtung waren noch nicht fertig. Die Produkte H_3PO_4 und Kieselgur wurden daher direkt in den Mischer eingetragen, nachdem sie gewogen worden waren.

3 und 5 sind doppelschaulfige Knetmaschinen von der Firma Draiswerke, Mannheim-Waldhof, mit einem Nutinhalt von 130 l. Sie haben doppelseitigen Räderantrieb, waagerechte Knetflügel aus Electrostahtlguß und Blechdoppelmantel für Heizung.

Bei den Apparaten 4 und 7 handelt es sich um Kreisluftkammertrockner, System Haas, eingerichtet für direkte Beheizung durch Verbrennungsgase. Der Vertrockner (4), auf 170 - 200° berechnet, hat 7 Schubkästen, jeweils eingerichtet für die Aufnahme von 2 Horden hintereinander im Ausmaß von 900 x 550 x 120 mm. Die Horden sind aus Dentra (1,5 mm stark) hergestellt. Der Ofen hat ein Fassungsvermögen von ca. 800 kg bei 80 mm Schichthöhe auf 14 Horden. Der Haupttrockner (7) ist auf eine Ofentemperatur von maximum 250° berechnet. Er hat 30 Schubkästen, die für die Aufnahme von 20 Blechen (985 x 250 x 30 mm), und zwar 4 hintereinander und 5 übereinander, eingerichtet sind. Die Profileisenkonstruktion mit Trennblechen zwischen den einzelnen Hordenstapeln gewährleistet ein reibungsloses Einsetzen der Bleche. Die einzelnen Schubkästen, auf Rollen laufend, werden beim Beschießen

auf ein Bedienungsgerüst, das am Trockner fahrbar angeordnet ist, herausgezogen. Fassungsvermögen ca. 1 200 kg.

Die hydraulische Strangpresse (6) von Firma Werner & Pfleiderer besitzt 2 schwenkbare Massebehälter von 155 mm Ø und 600 mm Tiefe (Inhalt 11,4 l), eine automatische Ventilumsteuerung bei tiefster und höchster Kolbenstellung. Dazu gehört eine stehende zweizylindrige Druckpumpe. Der maximale Betriebsdruck betrug 350 atü. In den Tisch der Presse sind auswechselbare Lochplatten eingebaut. Darunter befindet sich für den Transport der Bleche ein Holzplattenband mit Schneckengetriebe.

Beim Holliger-Brecher (9) betrug die Länge der beiden gerillten Walzen 600 mm, sonst war er genau nach Vorschrift bei uns gebaut worden.

Das Hochleistungs-Vibrationssieb (10) war von Firma Flämrich, Recklinghausen. Es hatte 2 Siebböden, so daß 3 Sorten Material erhalten wurden, die in Blechröhren abliefen, und zwar als Fertigprodukt in ein Eisenbrell, als Überkorn zurück ins Becherwerk oder als Unterkorn direkt in die Mikro-Hammermühle (11). Diese besteht aus einer Zuteilvorrichtung mit 2 Speiseschnecken, einem Schlagwerk mit beweglichen Hämmern und einem Siebeinsatz mit einer dem Mahlgut angepassten Lochung. Auf dem Mahlgehäuse saß ein Einschütt-Trichter mit Abperrschieber.

II. Der Inbetriebsetzung der Anlage setzten sich vor allen eine Reihe technischer Schwierigkeiten entgegen, von denen nur die wesentlichsten hier kurz angeführt werden sollen:

- 1.) 2 Flügel des eingebauten Ventilators beim Vortrockner rissen an der Naht an.
- 2.) Das Kugelstahlager des Haupttrockners, das anstelle des vorgesehenen Speziallagers (noch nicht geliefert) eingebaut worden war, brannte vollkommen fest.
- 3.) Die Umlaufheizung für Öl beim Knetter 2 bekam zu hohe Drucke (Wassergehalt im Öl), wurde einmal beim Ölverwär-

- ner undicht (Brand), ein andermal wurde die Umlaufpumpe für Heizöl (Zahnradpumpe) undicht und brach bei der Montage an einer Rohrmündung aus.
- 4.) Nach ca. 60-stündigem Betrieb wurde der behetzte Mischer undicht. Der Verschleiß des Mantels war in der Mitte des Mixers sehr groß (5 mm Blech auf 2 mm abgenommen). Durch elektrische Schweißung wurde der Fehler behoben, doch hielt der Mantel nicht lange. Auch der andere Mischer, der nun für die heiße Kontaktmasse gebraucht wurde, fiel bald aus. Es wurde daher in beide eine V₂A-Blecheinlage eingeschweißt.
 - 5.) Die Mikromühle fiel einige Male aus: Bruch der Spindel des Mühlenantriebes, Lösen der Verschraubung an der Zubringerschnecke, Reißen des Siebes etc.
 - 6.) Auch an der Zerkleinerungseinrichtung, bestehend aus Becherwerk, Brecher, Sieb mußten einige Umänderungen durchgeführt werden: Der Antriebsmotor des Brechers mußte ausgewechselt werden; ein Walzenlager lief heiß, die Walzen mußten ausgebaut werden; beim Sieb war der Verteilerschutz nicht einwandfrei; die Siebe von 5 mm und 3 mm Maschenweite mußten ausgewechselt werden, da sich zeigte, daß sonst die Ausbeute an Fertikorn zu gering wurde. Auch die Siebe 6 und 4 mm erzielten bei der starken Vibration noch nicht die sonst erhaltenen Mengen. Erst bei der Kombination 8 und 4 mm Maschenweite konnten 70 % des Einsatzes als Fertikorn erreicht werden. Das Becherwerk lief bis zum Schluß der Produktion nicht einwandfrei, es sollte ganz ungeändert werden. Ebenso mußte die Zuführung des Mahlgutes zu dem Walzenbrecher abgeändert werden.
 - 7.) Während des Betriebes stellte sich heraus, daß die Trockner ungleichmäßig trocknen, so daß ein Umsetzen des Trockengutes notwendig war und die Zeiten für die Trocknung sich dadurch verlängerten.

Fast alle Schwierigkeiten und Mißstände wurden noch während des Betriebes beseitigt. Die restlichen sollten nach dem Stillstand behoben werden.

In der technischen Anlage war nun der endgültige Herstellungsvorgang folgender: Eine Charge, bestehend aus 60,0 kg H_3PO_4 (89%ig) + 15,0 kg Kieselgur = 75,0 kg, wurde in den Mischer 1 eingesetzt und dort 20 Min. durchgemischt und anschließend in Blechschalen des Vortrockners gegeben. Die Masse ist verhältnismäßig dünnflüssig und kann aus dem gekippten Mischer in diesem Zustand herausgegossen werden. Die Trockenseit im Vortrockner dauert ca. 15 Stunden. Ein häufigeres Umstechen der Masse im kritischen Stadium des Festwerdens beschleunigt das Trocknen und macht das Material einheitlicher. Wir sind am Anfang mit dem Vortrocknen so weit gegangen, daß wir überhaupt keinen Staubsatz brauchten. Dazu ist allerdings ein sehr vorsichtiges Arbeiten und ein Beheizen des Mixers 2 nötig. Da im weiteren Herstellungsvorgang durch das Zerkleinern der Formlinge natürlich Staub anfällt, wurde die Masse soweit vorgetrocknet, daß die unregelmäßigen Brocken trocken aussahen, bröselig fest waren, sich jedoch leicht zerreiben ließen. Wenn dieses Produkt heiß in den Mischer 2 gegeben wurde, so waren immer noch 50 % Staubsatz nötig, um ein festes, schneidbares hochplastisches Material zu erreichen (Knetdauer einer Charge - ca. 80 kg - eine Stunde). Da aber beim normalen Zerkleinerungsprozeß nur 30 % Staub anfiel, mußte Fertikorn gemahlen werden. Dieser größere Rücklauf mußte verhindert werden. Da bei einem weiteren Eintrocknen die Bildung von kleinen, harten Körnern nicht zu vermeiden war, schlugen wir folgenden Weg ein: Die H_3PO_4 wurde nur mit 10 % Kieselgur durchgemischt und zum Vortrocknen gegeben. Diese Mischung bildete keine harten Krusten an der Oberfläche und brauchte deshalb auch nicht umgestochen zu werden. Das vorgetrocknete, vollkommen einheitliche Material wurde nun im Knetter 2 mit den restlichen 10 % Kieselgur versetzt und einheitlich durchgemischt. Bei dieser Arbeitsmethode genügten dann 25 - 30 % Staubsatz, um die

erforderliche Konsistenz zu erreichen, ohne daß der Mischer erhitzt werden mußte. Dieses Material kam in die Strangpresse und brauchte einen Vordruck von ca. 220 atü, um durch die Lochscheibe gepreßt zu werden. Der Druck war später ein Kriterium für die Festigkeit und Güte des Kornes. Bei 120 atü betrug z.B. der Staubeinfall beim Zerkleinern 60 %. Es konnten ca. 120 kg Material in der Stunde durch die Presse geschickt werden. Die zylinderförmigen Stränge (Durchmesser 6 mm) klebten nicht aneinander; sie liefen aus der Presse auf Bleche und wurden in den Haupttrockner geschoben, wo sie ca. 12 Stunden verweilten. Sie fielen dann beim Steilstellen der Bleche in Fässer, wo sie auskühlten. Mittels Becherwerk wurden sie später der Zerkleinerungsanlage zugeführt, die ihre 3 Hauptaggregate Brecher, Sieb und Mühle übereinander angeordnet hatte. Die Formlinge, die vom Becherwerk über dem Brecher laufend aufgegeben und dort zerkleinert wurden, liefen auf das Sieb, wo die 3 Fraktionen Fertigprodukt, Über- und Unterkorn getrennt wurden. Während das Fertigprodukt in Eisenfässern aufgefangen wurde, lief das Überkorn sofort dem Becherwerk zu und wurde von neuem aufgegeben. Das Unterkorn dagegen wurde gleichzeitig in der Hammermühle in Staub (0,5 - 1 mm) verwandelt und für den nächsten Plastifizierungsvorgang verwendet. Die Leistung der Zerkleinerungsanlage lag bei ca. 200 kg Fertikorn pro Stunde.

Durch die Vortrocknung in dicken Schichten und bei besseren Temperaturverhältnissen als in Versuchsbetrieb, war es möglich, den Kneter 2 unbeheizbar zu betreiben, was sich auf die Materialabnutzung überaus günstig ausgewirkt hat. Es wurden von uns von Anfang an V₂A-Mischer und V₂A-Horden für den Vortrockner verlangt, doch konnten diese wegen der langen Lieferfristen nicht beschafft werden. So kam es gleich am Anfang zum Ausfall der beiden Mischer und im weiteren Prozeß zum Ausfall verschiedener Horden im Vortrockner, besonders bei der Trocknung des Produktes mit nur 10 % Kieselgur.

Wie schon erwähnt, trockneten die beiden Kamertrockner nicht gleichmäßig. So konnten im Haupttrockner die untersten 12 Schubkästen, im Vortrockner der oberste und unterste Schub-

kasten überhaupt nicht benutzt werden, während auch der restliche Teil des Ofens keine einheitliche Temperatur zeigte, so daß das Trockengut einige Male umgesetzt werden mußte. Die angegebenen Trockenzeiten beziehen sich auf Stellen des Ofens, wo die verlangte Temperatur herrschte. Auf diese Art und Weise war es auch am Ende der ersten Herstellungsperiode nicht möglich, aus der Anlage die vorgeschriebene Tagesleistung laufend herauszuholen. Doch kann gesagt werden, daß dies nach Behebung aller Fehler und Mängel durchaus der Fall sein wird. Durch die aufgeführten Ausfälle apparativer Art wurden für die Herstellung der 4 000 kg H_3PO_4 -Kontakt ca. 2 Monate gebraucht.

III. Aus den ersten 10 Eisenbarells fertigen Kontaktes wurde eine Durchschnittsprobe gezogen: Der Kontakt war weiß, sehr hart, zeigte an glatten Flächen praktisch überhaupt keinen Abrieb. Er hatte ein Schüttgewicht von 0,9. Er wurde in unserem Laboratoriumsversuchsöfen zwecks Aktivitätsprüfung eingesetzt. Der Ofen hatte eine lichte Weite von 30 mm und eine Länge von 600 mm, er besitzt einen eingebauten Thermostaten und elektrische Wicklung. Er wurde mit 240 g Kontakt gefüllt. Die Aktivitätsprüfung wurde mit einem hocholefinischen Crackgas (75 - 95 % Olefine) durchgeführt. Der Kontakt wurde bei $150^{\circ}C$ und 60 atü angefahren und zeigte trotz steigender Belastung κ von 0,6 auf 2,5 eine Polymerisation von mehr als 95 %. Bei einer Temperatur von $170^{\circ}C$ wurden in ca. 400 Stunden 600 l Polybenzin/kg Kontakt erzeugt, wobei die Umsetzung immer noch über 90 % bei einer Belastung von 1:2 lag. Erst nach einer Produktion von 800 l Polybenzin konnte trotz langsamer Temperatursteigerung von einer Aktivitätsabnahme des Katalysators gesprochen werden. Sie geht zuerst verhältnismäßig langsam vor sich. Bei der Leistung von 1 200 l Polybenzin pro kg Kontakt betrug die Umsetzung immer noch über 70 %, wobei allerdings die Temperatur schon auf $220^{\circ}C$ erhöht worden war. Eine weitere Temperatursteigerung oder eine Belastungsabnahme bewirken keine besonderen Effekte mehr in diesem Stadium.

Nachdem der Kontakt nur noch eine 50%ige Umsetzung der Olefine erbrachte, wurde der Versuch abgesetzt. Der Kontakt hatte in 918 Reaktionsstunden (38 Tagen) pro kg Kontakt 1 285 l Polybenzin erzeugt.

Die Belastung war zum Schluß auf 1:1 gesunken, d.h. 100 g Kontakt wurden mit 100 g Gas beaufschlagt. Die Umsätze wurden bei einmaligen Durchgang in einer Stufe im stehenden Reaktor erzielt. Die amerikanische Garantiemenge (1 kg Polykontakt = 700 kg Polybenzin) wurde demnach mit unserem Kontakt nicht nur erreicht, sondern um ca. 35 % übertroffen.

Hann Spiske

1 Anlage.

Prüfverfahren der Poly-Kontakt-Anlage:

1.) Qualitätskontrolle für
Kontakt

2.) Auswertung f. μ und σ

