

Referat Nr. 8.

Referent: Dr. Strätz

Thema: Isomerisation,
Gegenwärtiger Stand, Betriebserfahrungen,
Umsatz, Kapazität.

Isomerisation:

Der Zweck der Isomerisation ist, den Überschuss an $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ im Rahmen der AL-Fabrikation in $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ überzuführen, um das $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ restlos in der Alkylat-Produktion zuzuführen.

Das in Launa für die AL-Fabrikation entwickelte Verfahren arbeitet in Gasphase bei $95 - 100^\circ$ mit AlCl_3 und HCl bei $16 - 17$ atü.

Verfahrensbeschreibung:

Das aus der Butantrennung kommende $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ wird im Vorheiz-zer auf $110 - 120^\circ$ erhitzt bzw. verdampft und über eine Mischdüse gemeinsam mit dem Kopfprodukt der HCl -Kolonne über einen Luftkühler dem Ofen zugeleitet. Das gasförmige Kopfprodukt der HCl -Kolonne enthält $75 - 80\%$ HCl ; im Eingang Ofen werden 10% HCl gehalten. Die Zugabe von HCl erfolgt aus Chlorwasserstoffbomben, die durch Erwärmen auf 40° in einem Wasserbad auf den erforderlichen Druck gebracht werden. Im Ofen strömt das $n\text{-C}_4\text{H}_{10} - \text{HCl}$ bei $95 - 100^\circ$ und $16 - 17$ atü Druck in Gasphase von unten nach oben durch die Raschigringschicht. Durch Spuren vorhandener bzw. sich durch Zersetzung bildender Olefine bildet das AlCl_3 eine schlammartige Molekülverbindung, die über die Raschigringschicht nach unten fließt. Der Schlamm wird diskontinuierlich entleert und in Kübel abgezogen und auf die Halde gefahren. Von Wichtigkeit ist der sog. freie Raum von $1 - 2$ m im Oberteil des Ofens, der den Zweck hat, das sublimierende AlCl_3 zur Nachreaktion zu bringen, damit es dann in Form von leichtflüssigem Schlamm in den Ofen zurückfließt. Diese Anordnung hat sich in der halbtechnischen Anlage gut bewährt. In der Grossanlage reicht, wie später noch erläutert, der freie Raum nicht aus.

(Bild 1.)

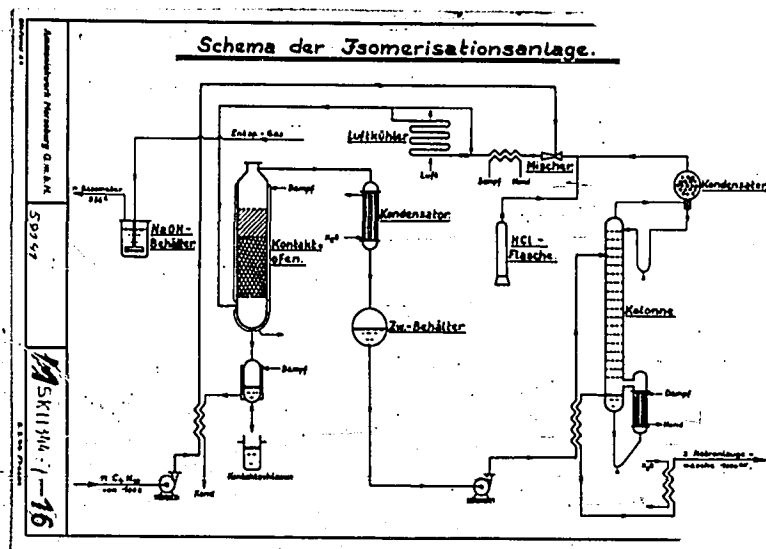


Bild 1:

Das Reaktionsgemisch verlässt den Ofen oben gasförmig mit 100° und wird im nachgeschalteten Kondensator, der mit Kreislaufwasser gekühlt wird, verflüssigt und läuft in einen Zwischenbehälter. Von hier aus wird das Reaktionsgemisch in die Chlorwasserstoffkolonne eingespritzt und vom HCl befreit. Die Kolonne arbeitet bei 22 atü, das Kopfprodukt, das zu 75 - 80% aus HCl besteht, vermischt sich in der Mischdüse mit dem n-C₄H₁₀ und geht wieder in den Iso-Ofen zurück. Der HCl-freie Sumpf gibt in einem Wärmeaustauscher einen Teil der Wärme an das Eingangsprodukt ab und läuft durch einen Wasserkühler zur NaOH-Wäsche der Alkylierung und wird dann in der AT-Destillation zerlegt. Das nicht eingesetzte n-C₄H₁₀ geht wieder in die Anlage zurück.

Der Kontaktofen hat einen Durchmesser von 1000 mm in Louna, bzw. 1700 mm in den anderen Anlagen.

Ofenfüllung:

Der Ofen ist folgendermassen gefüllt:

- 2 m Raschigringsäule
- 1 m Kontakt
- 1 -2 m freien Raum oben.

Die Louna-Anlage ist für 4000 t/ato ausgelegt

Die Anlage ist seit 1.1.1944 in Betrieb.

Aparative Änderungen:

Beim Anfahren der Anlage zeigten sich nur wenige apparative Mängel, sodass an der Anlage nur sehr wenig verändert zu werden brauchte.

Im einzelnen handelt es sich um folgende Punkte:

- 1.) Der vorgesehene Luftkühler vor Eintritt in den Ofen, der zur Einstellung der Ofen-Eingangstemperatur vorgesehen ist, erwies sich als überflüssig. Die Abstrahlung dieses Systems war so gross, dass die Temperatur um 100° abfiel. Um die Ofeneingangstemperatur mit $90 - 95^{\circ}$ zu halten, war es erforderlich, das $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ im Vorheizler bis auf 200° zu überhitzen. Nachdem wir den Luftkühler ausgeschaltet hatten, genügte es, die Vorheizertemperatur max. bis auf 120° zu halten. Es ist zweckmässig, die Luftkühler in sämtlichen Anlagen zu entfernen.
- 2.) Die Mischdüse zum Mischen der Butandämpfe und dem Kopfprodukt der Kolonne war in der Leuna Anlage mit 6 - 8 mm ausgelegt. Der Querschnitt war zu klein und wurde auf 18 mm erweitert.
- 3.) Weitere Störungen ergaben sich durch Undichtwerden einiger Walzstellen an den Kondensatoren am Ofenausgang. Es trat HCl ins Freie. Die Störungen wurden an dem einen Kondensator behoben durch Verschweissen der Walzstellen. Ferner wurden auch Rohre im Betrieb undicht, sodass HCl ins Kreislaufwasser trat. Die Rohre wiesen Materialfehler auf. Die undichten Rohre wurden zugeschweisst. Seit Wochen sind derartige Störungen nicht mehr aufgetreten. Auch der Kolonnenkondensator gab einmal Anlass zu Störungen, da auch hier ein Rohr undicht wurde. Die Untersuchungen deuteten auf Materialfehler. Das Rohr wurde ebenfalls zugeschweisst. Seit her sind am Kolonnenkondensator keine Störungen mehr aufgetreten.
- 4.) Der Wärmeschrank zum Aufheizen der HCl-Flaschen erwies sich als unbrauchbar. Vorgesehen war ein Wärmeschrank, der mit Niederdruckdampf beheizt werden sollte. Die Beheizung war nicht ausreichend, die Temperatur im Wärmeschrank stieg auf max. 10°C . Die Bomben werden jetzt in warmes Wasser von 40° gelöst und so entspannt. Das Aufheizen des Wasserreservoirs, erfolgt mit Niederdruckdampf. Die Entlöserung geht jetzt glatt vor sich.
- 5.) Vornichtung des AlCl_3 -Schlammes:
Der abgezogene AlCl_3 -Schlamm wurde bisher in den vorgesehenen Kübel abgestreift und auf die Halde gefahren. Infolge der HCl-Entwicklung traten dort erhebliche Geruchsbelästigungen auf. Wir planen, in Zukunft den Schlamm vorher in einer Zementgrube mit Kalk oder basischen Erden zu neutralisieren, und erst dann auf die Halde zu fahren.

6.) Lagerung der HCl-Flaschen.

Für die Lagerung der HCl-Flaschen ist bisher kein Raum vorgesehen worden. Wir haben die Flaschen behelfsmässig in verschiedenen Bauten, splittersicher aufbewahrt.

Es ist notwendig, in den einzelnen Anlagen für sichere Unterbringungsräume zu sorgen.

Betriebserfahrungen und Störungen.

Beim Füllen der Anlage mit Produkt mussten in der Leuna-Anlage ca. 60 Bomben HCl eingespritzt werden, um den HCl-Gehalt auf 10% zu bringen.

Nach einigen Wochen Betriebszeit traten in der Anlage einige Korrosionserscheinungen auf. Die Temperaturstutzen in den Öfen waren stark angefressen. Die Ursache der Korrosion ist inzwischen geklärt worden. Das Eingangs-Butan hatte vorübergehend einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,1 - 0,2 Gew.%. Das Wasser kam aus der Butandestillation der AT-Anlage. Hier musste infolge Verstopfungen in den Vorheizern vorübergehend H₂O eingespritzt werden. Nach Abstellen dieser Wasserquelle trat keine Korrosion mehr auf. Das n-C₄H₁₀ hat jetzt einen H₂O-Gehalt von 0,02 - 0,03 Gew.%.
C₄H₁₀

Man kann heute mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass Korrosionen nicht mehr eintreten.

Sublimation.

Schwierigkeiten macht uns noch die Sublimation des AlCl₃.

In der halbtechnischen Anlage sind diese Schwierigkeiten mit Erfolg durch den sogenannten freien Raum beseitigt worden. Im Ofen ist oberhalb der Kontaktschicht ein freier Raum von 2 m vorgesehen, der den Zweck hat, das sublimierende AlCl₃ zur Nachreaktion zu bringen. Leider reicht der freie Raum der Grossanlage nicht aus.

Im Grossbetrieb sublimiert ein Teil des AlCl₃ mit dem Butanstrom und setzt sich in den Kondensatoren fest, und nach etwa 14 Tagen müssen die Kondensatoren abgestellt werden, da der Wärmeübergang zu schlecht wird. Die Untersuchung zeigte, dass ein Teil der Rohre mit AlCl₃ zuzublimiert war.

Um dieses Problem zu lösen, führen wir gegenwärtig eine Reihe von Grossversuchen durch.

Es wäre verfrüht, über die Ergebnisse und Einzelheiten dieser Versuche zu sprechen. Es ist uns bisher gelungen (durch Hintereinanderschaltung der Öfen und durch Änderung der Strömungsrichtung) die Verstopfungen der Kondensatoren erheblich herabzusetzen. Weitere Arbeiten in dieser Richtung sind in Planung.

Regler- Erfahrungen.

Die Inbetriebnahme der vorgesehenen Regler war mit Schwierigkeiten verbunden. Insbesondere war die ursprünglich vorgesehene Regelung der Kolonne nicht brauchbar. Es war vorgesehen, die Dampfmenge der Kolonne durch einen Temperaturregler zu steuern. Der dazu notwendige Temperaturfühler sass am 6. Boden der Kolonne. Es zeigte sich, dass der Temperaturregler viel zu ungenau arbeitete; die Dampfmenge war erheblichen Schwankungen unterworfen. Weiterhin brachte der Niveauregler zum Einspritzen des Eingangsproduktes in die Kolonne starke Schwankungen.

Die Regelung der Kolonne geschieht jetzt folgendermassen:

- a) Einspritzmenge mit Mengenregler (Siemensregler); der vorgesehene Niveauregler im Anfallbehälter wurde ausgeschaltet.
- b) Die Dampfmenge wird mit Mengenregler eingestellt. (Der vorgesehene Temperaturregler ist abgestellt).
- c) Der vorgesehene Druckregler , der den Druck vom Abgas aus steuert, hat sich bewährt und ist geblieben.
- d) Die Kopftemperatur wird mit dem Kühlwasser von Hand geregelt. Der Temperatur-Regler ist nicht in Betrieb. Allerdings sind die Kondensatoren so reichlich ausgelegt, dass bei der herrschenden H₂O-Temperatur von 10° das Wasser fast abgesperrt ist.
- e) Der Niveauregler im Kolonnensumpf zum Entspannen des Sumpfes hat sich bewährt und ist geblieben.
- f) Der Druck des Kolonnendampfes wird mit einem Druckregler konstant gehalten.

Die Kolonne, die bei der ursprünglichen Schaltung der Regler stark schwankte, ist erheblich ruhiger geworden.

In der übrigen Anlage ist gegenwärtig nur der Mengenregler für das Eingangsprodukt der Ofen in Betrieb. Der Regler arbeitet wie alle Mengenregler einwandfrei.

Der Temperatur-Regler, der den Dampf für den Vorheizer steuert, ist abgestellt ,da er zu grob arbeitet.

Der Druckregler für den Ofen, der das Kreislaufwasser steuert, ist noch ausser Betrieb. Das Wasser wird von Hand geregelt. Der Druckregler wird ausgebaut und durch einen Siemens-Druckregler ersetzt.

Die Anlage läuft jetzt ruhig. Die Anlage lässt sich von Hand gut steuern.

Die Gräfmesser haben sich inzwischen auch eingespielt. Leider traten bisher an den verschiedenen Messvorrichtungen Verstopfungen durch AlCl₃-Schlamm und Rost ein.

AT 244/Erf.
Dr. Kö/Pz.

Referat Nr. 8.

Reaktionsbedingungen, Umsatz und Kapazität.

Die Isomerisation wird bei $95 - 100^{\circ}$ gefahren (Gasphase),
Druck 16 atü
HCl : 10 Gew.%.
.....

In der Anlage wurden bisher folgende Ergebnisse erzielt:

Bei 95° beträgt der Umsatz 25 - 30 %; bei 100° wurden Umsätze von 35 - 40% erreicht. Die Reaktion verläuft sehr selektiv, die Ausbeute beträgt 95 - 97%. Pro Ofen werden $2,0 \text{ m}^3/\text{h}$, das ist eine Belastung von $2,9 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^3$ Kontakt durchgesetzt. Die Leistung der Leuna-Öfen war mit $250 \text{ kg i-C}_4\text{H}_{10} / \text{h}$ geplant. Es wurden bisher $300 \text{ kg i-C}_4\text{H}_{10} / \text{h}$ erreicht. Die bei der Planung zugrunde gelegten Werte von 25 % Umsatz, 95 % Ausbeute, Bel.: 2,5 sind also überschritten worden.

Hinsichtlich AlCl_3 -Verbrauch und HCl-Verbrauch wurden folgende Werte erreicht:

Der AlCl_3 -Verbrauch lag trotz der Sublimationsschwierigkeiten und der anfangs sehr ungleichmässigen Fahrweise infolge der Reglerschwierigkeiten nur bei 1,2 Gew.%. Der Verbrauch an HCl betrug im Monat Februar 0,6 Gew.%, bezogen auf die Produktion an $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Anlage durch Betriebsstörungen mehrere Male grössere Mengen HCl verlor. Der Verbrauch an HCl ist nur eine Frage der Dichtheit. Da die Anlage sehr dicht ist, wird der Verbrauch bei sonst störungsfreiem Betrieb noch erheblich fallen.

Diskussion zu Referat 8.

Dir. Dr. Nedelmann:

Entspricht der Umsatz in den Isomerisierungsöfen dem chemischen Gleichgewicht?

Dr. Strätz:

Der Gleichgewichtszustand liegt 75% höher.

Dir. Dr. Nedelmann:

Sind die Apparate in der Isomerisierung aus Eisen oder aus Spezialmaterial hergestellt?

Dr. Strätz:

Alle Apparate sind aus Eisen. Wesentliche Korrosionserscheinungen sind bisher nicht eingetreten. Die Versuche laufen jedoch noch zu kurzfristig, um ein entscheidendes Urteil zu geben. Es muss immer wieder darauf hingewiesen werden, dass die in die Isomerisierung eingehenden Butangemisch absolut wasserfrei sein müssen. Bei geringster Vernachlässigung dieser Forderung treten sofort Korrosionen auf, wie es sich bei einem Betriebsfall in Leuna gezeigt hat. Die Korrosionen bieten zwar keinen Anlass zur Besorgnis, aber der Betriebsmann muss sein Augenmerk ständig auf den Wassergehalt des Butans richten.