

Die Klopfwerte des stabilisierten Leichtbensins lagen bei 735 ohne Pb-Zusatz, 87,5 mit Pb-Zusatz (Motor-Methode).

3.) Betriebsbedingungen und Betriebsergebnisse der Dehydrierung.

In Tabelle 1 sind die Betriebsbedingungen und Betriebsergebnisse zusammengestellt.

Es ist hervorzuheben:

a) Es musste bei höheren Temperaturen in allen 3 Öfen gefahren werden, um bei dem projektierten Durchsatz von ca 0,5 (0,48) kg Einspritzung pro 1 Katalysator und Stunde und der Gasmenge von 1,2-0,9 cbm einen Abstreifer von über 65 Gew.-% Aromaten zu erreichen.

Da die Spittenvorheizer zu Ofen II und III voll ausgefahren worden waren, war der Hauptvorheizer zu Ofen I derart belastet worden, dass die Eingangstemperatur im Ofen I am höchsten, im Ofen III am geringsten war (siehe Tabelle, Pd. 52-58).

Die starke negative Wärmetönung in dem ersten Ofen bewirkte jedoch, dass auch in diesem Falle die mittleren Ofentemperaturen von Ofen I zu Ofen III anstiegen von etwa 500°C auf 522°C.

Bei Periode 57 gelang es zuerst im Ofen I beim Durchsatz 0,4 kg/l/h mit einer Kreislaufgasmenge von 18 cbm/kg Einspritzung eine tiefere Eingangstemperatur zu erreichen, ohne dass ein Rückgang der Aromaten im Abstreifer eintrat. Der gleiche Erfolg konnte dann mit 0,9 cbm Kreislaufgas, bei Periode 60 erreicht werden.

b) Beim Fahren mit hohen und zwar angenähert gleich hohen Eingangstemperaturen in den 3 Dehydrieröfen oder noch höheren Temperaturen im Ofen I betrug die Ausbeute des C₄-freien Abstreifers (einschliesslich Gasbenzin) etwa 76 Gew.%. Durch stärkere Erniedrigung der Eingangstemperatur im Ofen I, - die Temperatur im Ofen III konnte auf gleicher Höhe gehalten werden wie bisher, notfalls um geringes höher liegen, - bzw. durch zweckmässige Staffelung der Eingangstemperaturen und selbstredend der mittleren Temperaturen wurde die Abstreiferausbeute auf 79-80 % erhöht.

Beim Durchsatz 0,4 wurde eine Bensenleistung von maximal 0,55 kg/l Kontakt/h erreicht.

c) Die hohe KW-Vergasung von 23-26% beim Fahren mit hohen Ofeneingangstemperaturen war während des Betriebes an der hohen Kreislaufdichte von 0,5 kg/m³ zu erkennen.

Die Überschussgasmenge betrug minimal etwa 120 cbm/to Einspritzung.

die Menge des Produktionszusatzes gleichfalls 120 eine bei einer 20 % IV-Vergasung, die Menge des Produktes der Gasreinigung, die Menge des Kreislaufgases nach 20-25 % die Umrechnungszahl ist wesentlich höher etwa 270-300 eine, die Menge des Produktes war im 20-25 eine niedriger. In den Berechnungen war II Stufe und III Stufe, die Produktion aber weit über 20 % IV enthält, wurde die Bildung der IV-Vergasung strahlt, wobei Bildung der Gasreinigung abgepalmt II-Menge ablag von etwa 0,9 Gew.-% bei 20-25 % IV-Vergasung auf etwa 0,7 Gew.-% bei 20 % Vergasung.

d) Der Koksfall erwies sich als abhängig von der Kreislaufgasmenge, - Abgelesen von den Werten der Perioden 66a und b, und 67a und b bei denen in zwei kurz nacheinanderfolgenden Zeitschnitten ohne Zwischen-Regeneration gearbeitet worden war, was die Entstehung grösserer Koksengen begünstigt hatte, wurden folgende Koksfallwerte beobachtet
0,18 Gew.-% Koks bei 0,9 eine Kreislaufgas/h.
0,14 " " " " 1,8 " " " "

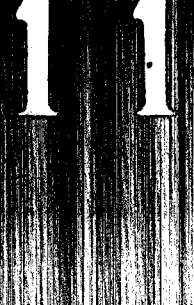
e) Die Hinzufügung betrug im allgemeinen 20-30 Stunden. Als Maximum war 40 Stunden gefahren worden, welche Stundenzahl noch nicht als Grenzwert angesehen werden darf, da weder ein stärkeres Abklingen des Kontaktes noch eine Übersättigung der sulfidigen Foszahl 4 in Bausin auftrat.

6.) Änderung der Produktionszusammensetzung während des Reaktionsverlaufes.

In Tabelle 2 wurde die Zusammensetzung der Abtreiferproben hinter den einzelnen Öfen für 4 charakteristische Perioden angeführt. Diese Momentproben gestatten angenähert- Vergleiche. Bei Periode 55 war mit 0,83 eine Kreislaufgas bei etwa der gleichen Temp. wie bei Periode 57 mit 1,8 eine Kreislaufgas trotz grösseren Durchsatzes die Aromatenbildung im Ofen I und II stärker gewesen, sie war bei den niedrigeren Temperaturen der Periode 60 mit 0,83 eine Kreislaufgas, etwa gleich stark wie bei Periode 61 bei höherer Temperatur mit 1,8 eine Kreislaufgas. Beim Fahren grösserer Kreislaufgasmenge verschiebt sich somit die Aromatenbildung gegen rechts. Die Temperatur im Ofen III musste zweifeln etwas vermindert werden, um die gewünschte Aromatenkonzentration im Gas-Abtreif. zu erreichen.

Die Summe der Aromaten nach dem einzelnen Ofen, bezogen auf den Abtreifer, beträgt so nach den Jahrbildungen 1910

Ofen I	0,08 - 0,12
Ofen II	0,10 - 0,15
Ofen III	0,12 - 0,18



8.) Yers. Verteilung

In Tabelle 3 werden die Mengen und die Zusammensetzung der Abgase der DHD-Fahrer für eine Vergasung von 20,5 % angegeben. Die Kohlenwasserstoffverteilung wurde wie folgt errechnet:

	Ges. % HW	Ges. % G
Ungesättigte (HC=3)	0,4	0,4
CH ₄	25,7	24,0
C ₂ H ₆	25,2	25,0
C ₃ H ₈	24,4	25,6
C ₄ H ₁₀	24,3	25

Vom Gesamtbutan waren 35 % Isobutan.
Pro 10 Einspritzung betrug die gesamte Abgasmenge 291 cbm. Die Zusammensetzung war:

Unterer Heizwert kg Cal/cbm ¹⁾	10456
H ₂	29,6 Vol. %
CH ₄	31,8 " "
C ₂ H ₆	16,6 " "
C ₃ H ₈	11,4 " "
C ₄ H ₁₀	8,3 " "
Unges. Kw.	3,2 " "
H ₂ , CO ₂ , NH ₃	2,1 " "

1) I.G. cbm, bei 15°/759 mm.

Bei höherer Gesamtvergasung als 20,5 % zeigte die Kohlenwasserstoffverteilung im Gase eine geringfügige Verschiebung in der Richtung einer Minderung der Methananteile und eine Vermehrung der Anteile an Propan.

9.) Regeneration

In Tabelle 4 wurden die Betriebsbedingungen und Ergebnisse einiger Perioden von DHD-Fahrern, deren Regenerationszeiten und deren Koksanteil zusammengestellt. Bei Einspritzzeiten von 28-40 Stunden betrug die Gesamtregenerationszeit etwa 10-12 Stunden, wobei unter der Gesamtzeit die Zeit vom Abstellen der Einspritzung bis zum Wiedereinspritzen in die folgende Periode verstanden wurde.

Ergebnis der Versuche wurde die die von Regeneration herbei
 für die einzelnen Öfen im Mittel bei etwa 12% fest
 bestimmt.

Je nach der unterschiedlichen Verteilung und der Regenerations-
 Produktmenge wurde die von der Regeneration herbei
 Stoffmenge bis zu 2 g/liter angegeben. In manchen Versuchen
 Infusionen gelangt wurden. Die für alle 4 Öfen verwendete
 Menge, wenn 2 oder mehrere Öfen gleichzeitig regeneriert werden
 konnten.

Der Koksanfall lag zwischen 0,1 und 0,2 g/liter. Für
 0,1 g/liter Koksanfall betrug der Anteil in den einzelnen Öfen im Mittel:
 in Ofen I 54%, Ofen II 28%, Ofen III 32%, Ofen IV 12%.
 Die Koksverteilung in den einzelnen Öfen war jedoch sehr grossen
 Schwankungen unterworfen.

10. Wärmetönung, Temperaturverlauf, Wärmehilanz.

Die Änderung der Temperaturlage der Öfen in der Versuchszeit,
 die Erhöhung der Kreislaufgasmenge beeinflussten die Grössenwerte der
 Wärmetönung, deren Prozentuale Verteilung auf die einzelnen Öfen,
 bedingten Verschiebungen in den Temperaturverlaufkurven und kleine
 Änderungen innerhalb der Wärmehilanz.

Tabelle 5 enthält Zahlenangaben über die Wärmetönung.
 Bei tieferen Temperaturen war infolge des Vorherrschens der Naphthen-
 dehydratierung die negative Wärmetönung der 3 Dehydratieröfen etwas grösser
 als bei höheren Temperaturen; sie lag im Mittel bei etwa -120 kal.
 Je nach der Menge des verwendeten Kreislaufgases änderte sich der An-
 teil der einzelnen Öfen an der negativen Wärmetönung. Bei niedriger
 Kreislaufgasmenge war die Wärmetönung in allen Öfen negativ. Bei höherer
 Kreislaufgasmenge, 1,8 cbm/kg Einspritzung ging der prozentuale
 Anteil des Ofen I schwach zurück, von etwa 71% auf 67%, er blieb
 dagegen in Ofen II von etwa 22% auf über 33% (, sodass die Wärmetönung
 in Ofen III positiv wurde. (siehe auch 1,2,3,4). Nach Tabelle 1 ging
 dabei die gesamte Gas III-Vorgänge sogar zurück, trotzdem die positive
 Wärmetönung in Ofen III auf eine vollständige Zersetzung der Benzol-
 hingewies. In nach späteren Versuchen mit anderen Produkten die III-
 Wärmetönung in Ofen III an sich selbst gegen schwach negativ verändert. Tabelle
 war vermutlich in vorliegendem Falle das optimale Verhältnis zwischen
 Temperatur, Dichte und Kreislaufgasmenge noch nicht ganz erreicht
 worden.

In Tafel 7 und 8 wurde die Temperaturverlaufskurve der Perioden 54 und 61 wiedergegeben. Tafel 7 zeigt die vollständige Wärmebilanz der Periode 61.

11.) Produktuntersuchungen.

Die Ergebnisse der Produktuntersuchungen sind in den Tabellen 6 - 12 angegeben. Die Tabellen enthalten:

- Tabelle 6: Untersuchung der Ausgangsprodukte
 7: Untersuchung des Abstreiferproduktes.
 8: Untersuchung des aus dem Abstreifer im Betriebe ohne Leichtbensinzusatz herausgeschnittenen stabilisierten Benzins -165° .
 Tabelle 9: Untersuchung des mit Leichtbenzin auf 50 Vol.-% Aromaten gestellten Fertigenbensins (Betriebsmischung)
 Tabelle 10: Untersuchung des aus dem Abstreifer herausgeschnittenen Mittelsls.
 11: Restbenzin Toluol-Untersuchung.
 12: Abwasseranalysen.

Nach den Produktuntersuchungen hatte das aus dem Abstreifer abdestillierte Benzin mit 66 Gew.-% Aromaten die Motorklopfzahlen 81,5 ohne Pb, 92,5 mit 0,12 Pb. Das durch Zusatz des weniger klopfesten Leichtbensins auf 50% Aromaten gestellte Fertigenbensin zeigte die Motorklopfwerte 77 ohne Bleizusatz, 90 mit Bleizusatz. Die Tests des Fertigenbensins entsprechen allen Anforderungen.

Die SO_2 -Zerlegung eines DHD-Benzins mit 64 Gew.-% Aromaten ergab 38 Gew.-% Restbenzin der Siedegrenzen von $35-149^{\circ}C$ mit Motorklopfwerten von 68 bzw. 90 ohne bzw. mit Pb-Zusatz. Besonders nieder war die Motor-Oktanzahl des Restbensins >100 , NN-Wert = 40, von welcher Fraktion etwa $1/5$ im Gesamtrestbenzin enthalten war.

Nach der Podbielniak-Zerlegung waren im Extrakt (ohne Berücksichtigung der Zwischenfraktionen) 15 % Benzol, 36 % Toluol, 28% Xylol.

12. Produktprüfung des Fertigenbensins im Überlademotor.

Bei der motorischen Prüfung ergab der auf 50 Vol.-% Aromaten gestellte DHD-Kraftstoff Überladekurven, die im mageren Gebiet der 69-Qualität (32 Vol.-% Aromaten) entsprachen. Im fetten Gebiet verliefen die Kurven entsprechend dem höheren Aromatengehalt steiler und lagen daher über der 69-Kurve. Durch Zuziehen von 20 Vol.-% M. 110 kann man demnach mit dem DHD-Benzin einen guten 69-Kraftstoff herstellen.

01935

Tafel 1: Betriebsbedingungen und Betriebsergebnisse der einzelnen Perioden.

Periode	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66a	66b	67a	67b
Betriebsbedingungen:																				
Ges.-Druck atm (Eingang, Ofen I)	63	63	61	58	54	56	54	60	56	58	54	57	57	57	56	57	57	57	57	57
H ₂ -Druck atm (Eingang, Ofen I)	30,2	30	25,3	26,1	26	26	26,2	28,8	27	25,3	28,2	27,5	27,5	28,3	29,3	26,2	25,2	27,3	25,7	24,3
Gas/Gew. Einspr. 1)	1,2	1,2	1,2	0,90	0,92	0,83	0,87	1,8 ⁴⁾	0,90	1,81	0,88	1,74 ⁴⁾	1,8	1,8	1,41	1,56	1,80	1,78	1,41	1,43
Eingangs-/Mittl. Temp. °C Ofen I	540 ³⁾	538/	540/	538/	532/	532/	532/	528/	535/	518/	513/	510/	513/	510/	512/	510/	510/	518/	510/	510/
Eingangs-/Mittl. Temp. °C Ofen II	496	503	510	511	495	495	492	474	494	481	469	474	474	471	468	481	480	469	469	469
Eingangs-/Mittl. Temp. °C Ofen III	528/	528/	535/	535/	527/	532/	527/	535/	538/	538/	536/	535/	535/	537/	533/	535/	535/	536/	533/	535/
Eingangs-/Mittl. Temp. °C Ofen IV, mittl. T. °C	508	513	530	525	511	515	510	520	520	520	513	515	515	522	510	512	510	517	513	512
Durchs. Kg Einspr./ l Katalys. u. Std.	0,478	0,48	0,48	0,48	0,40	0,44	0,41	0,40	0,46	0,40	0,41	0,41	0,40	0,40	0,41	0,37	0,40	0,41	0,41	0,403
Einspritzdauer, Std.	28	28	28	30	30	28	28	28	28	28	27	28	21 ⁵⁾	36	40	15	15	15	15	13
Regenerationszeit, Std.	10,5	ca. 11	ca. 12	14	ca. 12	13	13	9,5	10	11	10	10	12	11	ca. 12	ca. 14	—	10	—	12
Rohbilanz-Ka-Ausgang:																				
Abstreiferprod., C ₄ -fr. einschl. Gasbi	76,2 ²⁾	76,2	75,1	73,23	75,84	76,3	77,80	80,0	75,2	79,17	79,6	78,60	78,5 ²⁾	78,30	79,52	79,7 ¹⁾	76,98	78,53	77,10	76,10
H ₂ -Abspaltung	0,52	0,45	0,52	0,48	0,57	0,51	0,62	0,68	0,58	0,63	0,73	0,70	0,7	0,79	0,83	0,7	0,73	0,71	0,64	0,62
KW-Vergasung	22,64	23,20	24,2	26,10	23,4	23	21,40	19,22	24,04	20,10	19,50	20,57	20,68	20,80	19,56	19,4	22,10	20,60	22,10	23,12
Koks	0,14	0,15	0,18	0,39	0,19	0,19	0,18	0,10	0,18	0,10	0,17	0,13	0,12	0,11	0,09	0,2	0,19	0,19	0,16	0,16
Abstreiferprodukt:																				
spez. Gew. bei 15°C i. stab. l. Abstreifer:	0,796	0,798	0,801	0,802	0,793	0,800	0,797	0,799	0,801	0,803	0,802	0,804	0,800	0,799	0,805	0,795	0,800	0,806	0,796	0,802
Gew. % Aromaten Gew. % - 165°	64	64	70	70	67,6	68	67	65	6 ⁶⁾	69	62	68,5	67,5	67,5	69,5	67,5	68,5	69	69	68
Benzin -165, stabilis. (aus DHD-Abstr.)	93,7	94,1	94,5	95,1	93,9	95,5	95,5	93,6	9	96,2	95,4	96,1	96	94,9	94,9	96	96,5	95	95,4	95,5
Benzin -165, stabilis. (aus DHD-Abstr.)																				
spez. Gew. bei 15°C Jodzahl	0,795	0,795	0,800	0,794	0,795	0,797	0,792	0,794	0,798	0,799	0,799	0,796	0,796	0,795	0,801	0,795	0,798	0,799	0,792	0,800
Gew. % Aromaten	63	63	70	69	66,2	68,5	66,2	63	67,5	69	68	66,5	67	65,5	68,5	65	68,5	69,5	68,5	69
ASTM: Siedebeg. °C	42	42	38	40	43	34	34	34	39	41	39	36	38	39	42	39	43	43	38	40
% - 100°C	35	35	37	36	36	35	36	30	36	38	37,5	35	31	30	33	32	32	30	31	31
% - 150°C	65	95	87,7	96	98	92	93	80	96	93,5	94	92	92	93,5	93	93	93	93	94	97
Endpunkt °C/%	162/	159/	163/	164/	163/	164/	162/	168/	164/	164/	162/	162/	169/	164/	163/	160/	163/	163/	163/	162/
	96,5	97	97	97	97	96	97	96,5	97,5	97,5	97,5	97,5	98	98	97	97,5	98	98	98	98
Betriebsergebnisse:																				
Leistung, BI - 165°C cbm Überschussgas/to Einspritzung	0,338	0,353	0,353	0,336	0,283	0,32	0,32	0,314	0,368	0,314	0,322	0,334	0,33	0,329	0,300	0,252	0,312	0,316	0,312	0,305
Gasdichte d. Kreislaufg. % H ₂ im Kreislaufgas			0,54	0,53	0,48	0,50	0,46	0,47	0,47	0,500	—	0,46	0,46	0,46	0,45	0,47	0,47	0,46	0,46	0,47
cbm Abstr.-Entspann. gas/to Einspr.			41,6	44,8	48,2	46,5	49,3	48	48,3	43,7	52	48,2	48	49,7	52,2	45,7	44,7	47,9	44,9	42,7
			118	124	118	102	112	103	126	93	98,5	101	—	86	83	90	89	92	88	94

1) Temperatur des 1. Ofenelementes (Durchschnittswerte).

2) Meßergebnisse ungenau.

3) Die Temperatur war unkonstant, stieg während des Versuchs stärker an.

4) Werte bezogen auf die Ausgangsgasmenge.

5) Mit Betriebsunterbrechungen gefahren.

Tabelle 2: Zusammensetzung des Abstreifers nach den Öfen 1 - 4 (Momentproben¹⁾)

Periode 55, nach 28 Betriebsstunden, Kreislaufgas = 0,83 cbm/kg/h 0,44 kg Du					Periode 57, nach 26 Betriebsstunden, Kreislaufgas = 1,9 cbm/kg/h 0,40 kg Du					
	Einspritzung	Ofen I	Ofen II	Ofen III	Ofen IV	Einspritzung	Ofen I	Ofen II	Ofen III	Ofen IV
Temperaturen, erstes und letztes Ofen-olefant		537 - 461 ²⁾	536 - 505	536 - 530	292 - 301		529 - 469	537 - 510	535 - 529	292 - 301
% Paraffine	41,5	31,2	23	22,7	22	41,5	34,5	27,6	22,4	24,8
% Naphthene	43,5	20,1	15,8	8,7	10	43,5	23,6	13,1	8,7	9,8
% Aromaten	13,5	45	58	65	66	13,5	39,5	56	66	64
% Ungesättigte	1,5	3,1	3,2	3,6	2	1,5	2,4	3,3	2,9	1,3
Jodsahl		7,7	8,0	9,0	4,5		6,0	8,2	7,2	3,4
Periode 60, nach 24 Betriebsstunden: Kreislaufgas = 0,88 cbm/kg/h 0,41 kg Du					Periode 61, nach 28 Betriebsstunden; Kreislaufgas = 1,8 cbm/kg/h 0,41 kg Du					
Temperaturen		513 - 439	537 - 491	537 - 530	291 - 301		508 - 452	538 - 508	540 - 535	292 - 299
% Paraffine	41,5	35,8	29,1	24,3	26,4	41,5	34	33	27	25,5
% Naphthene	43,5	28,8	14,1	9,2	11,6	43,5	31	10,5	6,7	7,5
% Aromaten	13,5	32	53	62,5	52,5	13,5	33	53,5	64,3	63,5
% Ungesättigte	1,5	3,4	3,8	4,0	2,5	1,5	2	3	4	1,5
Jodsahl		8,5	9,6	9,5	4,3		5,1	7,1	8,0	4,5

- 1) Die Werte der Aromaten waren in den Momentproben tiefer ermittelt worden als bei der Untersuchung des Periodendurchschnittes.
- 2) Pd. 55 . Bei Versuchsbeginn war der Kontakt aktiver, d.h. es war anfangs bei gleicher Eingangstemperatur im Ofen die Ausgangstemperaturen deutlich niedriger.

Tabelle 3: Mengen und Zusammensetzung der Entspannungs-gase

Mengen pro to Einspritzung	Überschussgas des Kreislaufs		Entspannungs- gas des Ab- streifers		Ventilations- abgabe (Kolonne u. Stabilisierung)		Gesamtgasmenge in cbm ; in kg O ₂ in kg N ₂ (ohne O ₂) ohne CO ₂ , C ₂ u. höhere			K ₂ - Verteilung %
	Vol.-%	cbm	Vol.-%	cbm	Vol.-%	cbm	290,76	192,05	239,82	
O ₂	0,48	0,04	0,55	0,55	0,08	0,01	1,40			
H ₂	—	—	—	—	—	—	—			
H ₂	—	—	0,12	0,12	0,05	0,01	0,15			
CO	—	—	—	—	—	—	—			
H ₂	—	—	4,64	4,69	—	—	4,69			
H ₂	48,24	84,90	1,12	1,15	—	—	86,03			
Ungesättigte KW (mittl. O = 3)	0,05	0,09	0,25	0,25	0,72	0,15	0,47	0,70	0,82	0,30
C ₂ H ₄	38,54	67,01	24,72	24,95	—	—	92,76	46,78	61,60	25,7
C ₂ H ₆	9,22	16,25	31,4	31,72	1,40	0,25	48,22	48,22	60,50	25,2
C ₃ H ₈	2,27	4,00	23,1	23,34	31,08	5,90	32,93	49,59	58,60	24,4
C ₄ H ₁₀	0,70	1,27	10,8	10,90	66,50	11,98	24,15	48,26	58,50	24,5
C ₅ H ₁₂	0,40	0,70	3,2	3,25	0,17	0,03	(2,96)			
höhere ges. KW	0,10	0,18	0,4	0,10	—	—	(0,28)			
Isobutan von Gesamtbutan	39	0,48	39,7	4,34	3,05	3,63	8,65	16,90	20,42	55

01937

Tabelle 4.

Periode	Betriebsbedingungen		cbm Gas kg Einspritzg	Gew.-% Aromaten i. Benzin	Vergasung bez. auf Einspritzg			Ereislauflauf- gas (H ₂) während der Re- genera- tion	Regenerations- zeit Gesamt	mit Luft	Kokabildung		Koksaufteil in den einzelnen Öfen							
	pro Std.	Ges. Zeit			% Kv	% H ₂	kg Gesamt				% der Einspr.	Ofen I mit Luft	% v. Ges.- Koks	Ofen II mit Luft	% v. Ges.- Koks	Ofen III mit Luft	% v. Ges.- Koks	Ofen IV mit Luft	% v. Ges.- Koks	
																				kg
52	410	28	1,2-0,9	70	24,2	0,18	730	ca.12	1) 5 ^h 50'	22,7	0,18	3 ^h 45'	42	2 ^h 5'	17	2 ^h	26	1 ^h	15	
54	380	30	0,9	66,2	23,4	0,19	900	ca.12	1) 4 ^h 25'	23,6	0,19	2 ^h 10'	34	1 ^h 08'	18	1 ^h 35'	31	35'	17	
58	450	28	0,9	67,5	24,04	0,18	1000	10	1) 3 ^h 40'	23,1	0,18	1 ^h 50'	35	1 ^h 24'	26	2 ^h 16'	30	23'	9	
57	380	28	1,8	61	19,22	0,10	1000	9,5	1 ^h 28'	11,1	0,10	47'	33	33'	15	63'	40	14'	12	
61	380	28	1,74	66,5	20,57	0,05	1000	10	1 ^h 51'	14,3	0,13	1 ^h 16'	41	22'	14	80'	38	11'	7	
63	380	36	1,8	65,5	20,80	0,11	1000	11	1 ^h 43'	15,4	0,11	45'	26	45'	33	71'	26	23'	15	
65	380	15	1,56	65	19,4	0,2	1000	ca.14	1) 3 ^h 25'	10,0	0,2	2 ^h 10'	50	30'	16	50'	22	25'	12	
66 a+b	380	30	1,8	69	21,3	0,19	1000	10	1) 3 ^h 5'	21,4	0,19	2 ^h 5'	44	60'	27	65'	21	20'	8	

1) Längere Regenerationszeiten, gefahren mit geringer Luftzusatzmenge.
Die Öfen wurden teilweise nacheinander regeneriert.

Tabelle 5.

Periode	Betriebsbedingungen ¹⁾								Koksbil- dung, % der Einspr.	Negative Wärme- tönung Ofen I-III Cal/kg Einspr.	Wärmetönung in den einzelnen Ofen: ¹⁾							
	Ofen I		Ofen II		Ofen III		Ofen IV				Ofen I		Ofen II		Ofen III		Ofen IV	
	Eingang Temp.	Mittl. Temp.	Eingang Temp.	Mittl. Temp.	Eingang Temp.	Mittl. Temp.	Eingang Temp.	Mittl. Temp.			Cal./kg Einspr.	% v. Gesamt	Cal./kg Einspr.	% v. Gesamt	Cal./kg Einspr.	% v. Gesamt	Cal./kg Einspr.	% v. Gesamt
52	543	500 ³⁾	535	518 ³⁾	531	524 ³⁾	294	296	0,18	96	- 78	81	- 16	17	- 2	2	20,2	21,1
54	538	495	532	511	529	518	293	296-306	0,19	109	- 77	71	- 24	22	- 8	7	20,6	18,9
58	539	494 ³⁾	536	516	536	524 ³⁾	301	296	0,18	115	- 80	70	- 28	24	- 7	6	21	18,3
57	534	490	542	510	540	522	297	296	0,10	110	- 92	83,5	- 25	23,0	+ 7	+ 65	+ 22,9	20,8
61	510	474	538	515	538	533	291	296	0,13	109	- 74	68	- 42	38,5	+ 7	+ 65	+ 27,9	25,6
63	510	474	541	522	536	532	291	296	0,11	121	- 74	61	- 51	42	+ 4	+ 3	+ 24,6	20,3
65	510	468	535	512	525	533	287	296	0,2	121	- 80	66	- 53	44	+ 12	+ 10	+ 25,5	21,1
66 a+b	514	476	540	513	539	534	293	296	0,19	124	- 85	69	- 46	37	+ 7	+ 6	+ 23,9	19,4

1) Errechnet über kürzere Zeitabschnitte konstanter Temperaturlage, nicht für den Durchschnitt der ganzen Periode.

2) Eingangstemperaturen als Mittelwerte der Temperaturen des Übergangselementes vom Vorheizer zum Ofen und des ersten Elementes in Kontakt.

01340

Tabelle 6.

Untersuchung der Ausgangsprodukte.			
	Einbrütsprod.	Leichtbl. -73 unstab.	Leichtbl. stabilisiert
Spez. Gew. b. 15°C	0,775	0,686	0,706
A.P. I °C	+43,1	+30,6	+43
A.P. II °C	+54,5	+55,1	+54,9
Jodzahl	2,1	1,95	
Phenole	0,02		
<u>ASTM</u> Siedebeginn °C	88	34	44
Vol. % - 50°C		19,5	1,5
- 60°C		43	23
- 70°C		66	58
- 80°C		86	87
- 90°C	0,5	92,5	95
- 100°C	6,0		
- 110°C	27,0		
- 120°C	48		
- 130°C	62		
- 140°C	75		
- 150°C	86		
- 160°C	94		
- 170°C	97		
Endpunkt °C %	173°/98%	96°/94,5%	107°/97,5
Rückstand %	1,2	0,9	1,2
Verlust %	0,8	4,6	1,3
<u>Klopfwerte</u>			
Res. M. ohne Pb		77	75,2
" " +0,12 Pb		93	90,2
M. M. ohne Pb.	ca 56	75	73,5
" " +0,12% Pb		92,5	87,5
<u>Zusammensetzung</u>			
Gew. % Paraffine	41,5	48	45
" Naphthene	43	46	45
" Aromaten	14,5	4,5	8,5
" Ungesättigte	1,-	1,5	1,5
Dampfdruck		0,574	0,597

Tabelle 6: Parbstoffe

01941

Zusammensetzung des Parbstoffes		
Parbstoff	Fluorparbstoff	Fluorparbstoff
Fluorparbstoff	0,82	0,82
Fluorparbstoff	10,00	10,00
Fluorparbstoff	0,10	-
Fluorparbstoff	0,015	0,015
Fluorparbstoff	0,01	0,01
Fluorparbstoff	nicht nachweisbar	0,01

Fractionszerlegung:

Fraktion	Gew.-%	Spez. Gew./15°C	A.P.I.	A.P.II.	Gew. Aromaten
45-100°	10,6	0,740	+41,9	+50,6	
100-120°	36,9	0,755	+42,1	52,8	15
120-140°	24,6	0,760	43,1	56,4	16
140-160°	19,3	0,785	45	59,2	17
160-169°	2,5	0,804	45,6	59,2	16
Rest	2,2				
Verlust	0,7				

Wasser nachweislos, Abwasserwert unter dem Nachweis.

Spez. Gew. d. 15°	0,894	Diäthylterphenyl	2,1	1,034
A.P.I	-7,1	Kohlenstoff	88,65	100
A.P.II	+52,0	Wasserstoff	11,36	12,82
Jedmal	3,6	Sauerstoff	-	-
Phenol	0,026	Stickstoff	<0,01	<0,01
Siedek. vvo	100% Bazler	Chlor	<0,01	<0,01
Siedebeginn °C	31°	Schwefel	0,01	0,01
Gew. %		<p>3 kg Zerlegung.</p> <p>unstab. stab.</p> <p>Gew. % bis 165° 96,1% ca 94</p> <p>" 165° >3,5% 2,1 Ver-</p> <p>" Verlust 0,4% lust</p>		
- 70	7,6			
- 100	28,6			
- 120	63,5			
- 150	85,3			
- 170	90,9			
- 180	92,25			
Endpunkt °C/%	192°/93,25%			
Rückstand %	1,75			
Verlust %	5,00			
Zusammensetzung:				
% Paraffine	22,5			
% Naphthene	7,5			
% Aromaten	68,5			
% Ungesättigte	1,5			

Fraktionszerlegung: (3 kg Produkt)

Fraktion	Gew. %	Spez. Gew. d. 15°	A.P. I	A.P. II	Aromaten
-75°	14,2	0,673	+42,2		
75 -100	21,3	0,756	+16	+50,2	45,5
100 -120	25,3	0,818	-18,9	+64,2	77
120 -140	18,4	0,848	-39,5	+69,2	ca 92
140 -160	12,5	0,860	-45,5		
160 -180	5,5	0,880	-47,5		
Rückstand	2,3	0,960			
Verlust					

01943

Beobachtung

Bestimmung des mit dem Abzug des in 100 Teilen zum Kolobrennsteinen
 abgezogenen Stoffs nach Abzug des in 100 Teilen zum Kolobrennsteinen

Wärmeinhalt	0,783	Flüssigkeit	8,5	Wärmeinhalt	10,0
APL	-7,8	Hollenzucker	63,6	Wärmeinhalt	10,0
APL	61,4	Verholzung	11,52	Wärmeinhalt	10,0
Wärmeinhalt	3,1	Langzeit	-	Wärmeinhalt	-
		Stärke	0,01	Wärmeinhalt	<0,01
		Schmelz	<0,01	Wärmeinhalt	<0,01
		Chlor	<0,01	Wärmeinhalt	<0,01
Niederkurve, A.M.H.		Wärmeinhalt, Cal		Wärmeinhalt	10,029
Niederbeginn, °C	54	Verl. Wärme, Cal		Wärmeinhalt	10,647
Vol. %					
- 60°	1,0				
- 70°	3,5				
- 80°	10				
- 90°	21,5				
- 100°	33				
- 110°	46,5				
- 120°	61				
- 130°	73				
- 140°	83,5				
- 150°	91,0				
- 160°	95				
Endpunkt °C/g	16,9				
Reststand %	1,0				
Verlust %	3,0				
Zusammensetzung	Gew. %				
Paraffine	22				
Naphthene	8,5				
Aromaten	68				
Ungesättigte	1,5				
Flüchtige:	ohne mit				
	Flüchtigkeit				
Don-Methode	94	ca 104			
Koch-Methode	61,5	92,5			

Tests des unverbleiten Benzins:

Dampfdruck	0,281
Brechungsindex	1,4548
Cu-Streifen	gut

Tests des mit 0,12 Pb versetzten Benzins:

Cu-Schale	2,2 mg
Bombentest	Abfall
Glasschale v. Alt.	2,9
E nach Alt.	44, /44

Die Identifizierung mit den Worten
 für Laboratoriumsbelegung.

DOOR
 COPY

11

Untersuchung des mit Kohlenwasserstoffen auf 50 Vol.-% aromatisierten Paraffin-Benzins (Benzol-Benzinmischung)

	Benzin aus dem BOM-Ferhydrier Benzin	Benzin aus dem 50%-Ferhydrier Benzin
Farbe	hell	Elementaranalyse
Geruch	gut	Kohlenstoff
Spez. Gew. b. 15°C	0,781	Wasserstoff
A.P. I	+1,7	Sauerstoff
A.P. II	+59,8	Stickstoff
Jodzahl	2,8	Schwefel
A.S.F.M.		Chlor
Siedebeginn °C	49	Heizwert
Vol.-% - 50°	-	Verbr.-Wärme
- 50°	3	
- 70°	14,5	Tests des verbleiten Benzins
- 80°	28	Dampfdruck
- 90°	41	Brechungsindex
- 100°	52	Dextertest
- 120°	62,5	Cu-Streifen
- 120°	72	
- 130°	81,5	Tests des mit 0,12Pb verbl. Benzins
- 140°	88	Cu-Schale
- 150°	94	Bombentest
- 160°	96	Glasschale v. Alt.
Endpunkt °C/5	165°/98%	" nach Alt.
Reststand %	1,0	
Verlust %	1,0	
Zusammensetzung	Gew. %	
Paraffine	31	
Naphthene	12,5	
Aromaten	59	
Ungesättigte	1,5	
Klopfwerte:		
Res. Meth.	69,5	
" +0,12 Pb	104	
Met. Met.	77	
" +0,12 Pb	90	

01345

Bestimmung des aus dem Anhydrid hergestellten Nitrils				
Spez. Gew./15°C	0,944	Wasserlöslichkeit	—	—
A.P.X	-51,5 bar	Zehlfachzahl	10,05	100
Zehlfachzahl	9,6	Fluorwasserstoff	0,07	0,35
Siedekurve	100 g Essig	Ammoniak	0,03	0,07
Siedebeginn °C	160	Stickstoff	<0,01	<0,01
Gew. % -100°C	4	Schwefel	<0,01	<0,01
-200°C	96	Chlor	nicht nachweisbar	
-225°C	94			
-250°C	91			
-275°C	94			
-300°C	96			
Endpunkt °C/g	506/983	Zusammensetzung	Gew. %	
Rückstand %	1,0	Aromaten	96	
Verlust %	0,2	Ungekennzeichnete	4	

Roottangin - Rohöl - Aufarbeitung *)

Produkt	Gesamtprodukt	Roottangin (Raffinat)	Arom. Roottangin 100 (Raffinat)	Verlust
Gew. %		58	50,5	6,5
Spez. Gew. /15°	0,792	0,692/19	0,730/15	0,871/15
A.P. I °C	-1,0	+96,5	+56,6	-56,1
A.P. II °C	+59	+59,3	+65,2	
<u>Siedekurve:</u>				<u>Reduziert:</u>
<u>StB-Kurve</u>				<u>Reduziert:</u>
Siedebeginn °C	95	95	102	Benzol = 19,0%
Vol. % - 40				Zwischen- fraktion 3,3%
- 50		3,5		Toluol 36,0%
- 60	1	22		Zwischen- fraktion 3,0%
- 70	7	45		Xylol 28,0%
- 80	20	63		höch. Arom. 18,0%
- 90	34	76,5		Verlust 2,7
- 100	45,5	83,5		
- 110	56	88,0	28	
- 120	66	90	60	
- 130	76,5	92,0	79	
- 140	83,5	94	90	
- 150	92		94	
- 160	96		97	
Endpunkt °C %	166/98,5	149/96,5	164/99,5	
Rückstand %	1,5	1,5	1,5	
Verlust %	0,5	2,0	-	
<u>Zusammensetzung:</u>				
Paraffine	24	62,5	77,0	
Naphthene	13	34,0	14	
Aromaten	61,5	2,5	9,0	
Ungesättigte	1,5	1,0	1,0	
			Roottangin >100°	Roottangin -100°
<u>Konwert:</u>				
Res.	95,7	69,5		75
- Pb	106	92		96
Met.	82	68	ca 40	75,5
- S	82,6	82		85,5

*) 100% Extraktion des HNB-Benzins von etwa 60 Gew. % Aromaten aus dem Ab-
scheider der Periode 58, 59, 55.

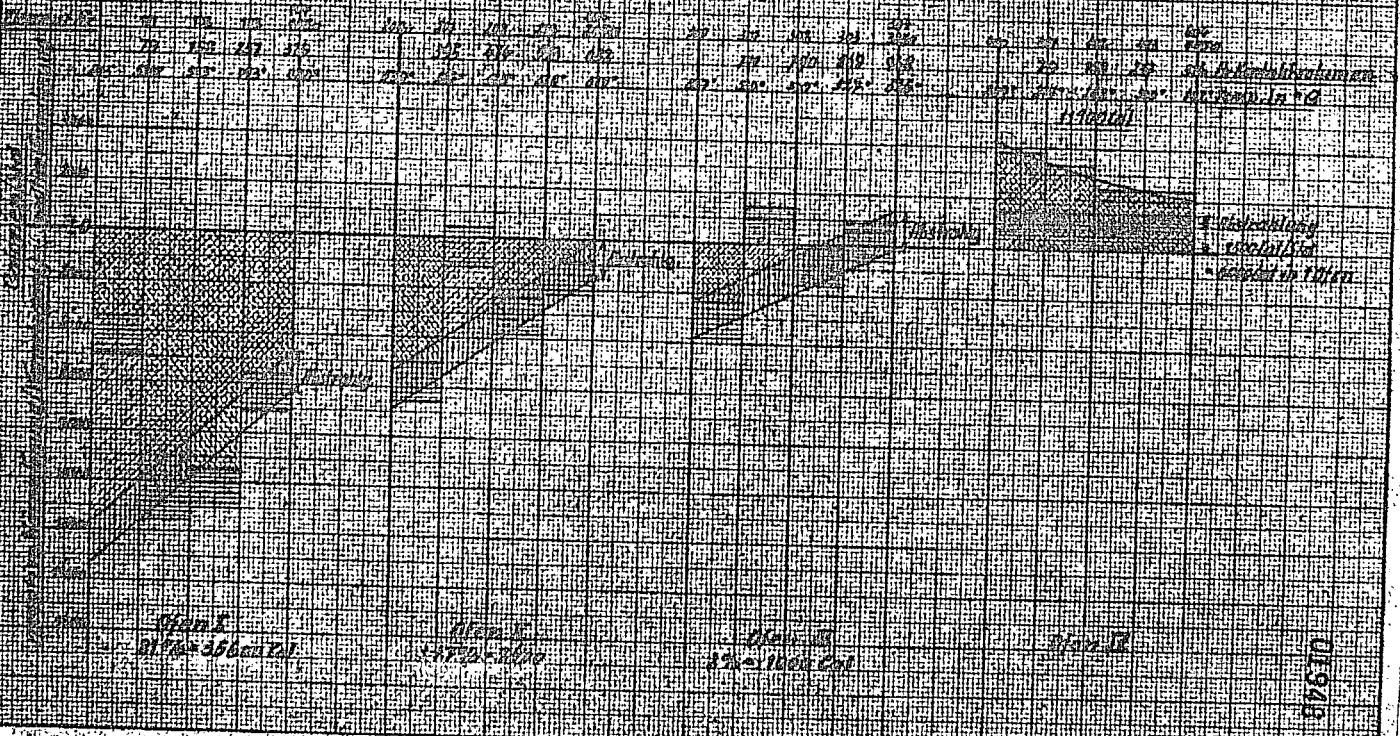
Periode	Mittelwert Lpx.	Mittelwert Dev. Abw.			Mittelwert Dev. Abw.		
		NE	SE	W	NE	SE	W
52	15	7,8	7,3	Spuren	5,8	2,5	Spuren
56	15	1,02	0,01	-	0,51	0,58	-
58	15	0,07	0,21	Spuren	6,97	2,31	-
61	15	3,4	0,35	-	2,5	0,75	-
63	15	4,6	3,1	Spuren	3,08	1,98	Spuren
65	15	3,4	3,08	"	4,76	3,05	"
66	15	2,04	2,6	"	2,55	1,98	"
67	15	3,4	2,64	"	3,06	2,64	"

8.500,- Pfl.
F. Müller

IG-Fachverbandes
Ludwigshafen a. Rhein
DIN-Formular 437 (2/01) 2/7 mm

Wärmeverluste durch den Wärmeverlust durch die Luft im Raum und die positive Wärmedämmung im Raum II

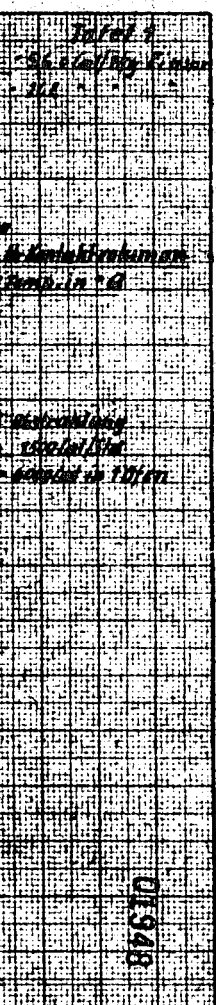
Wärmeverluste durch den Wärmeverlust durch die Luft im Raum



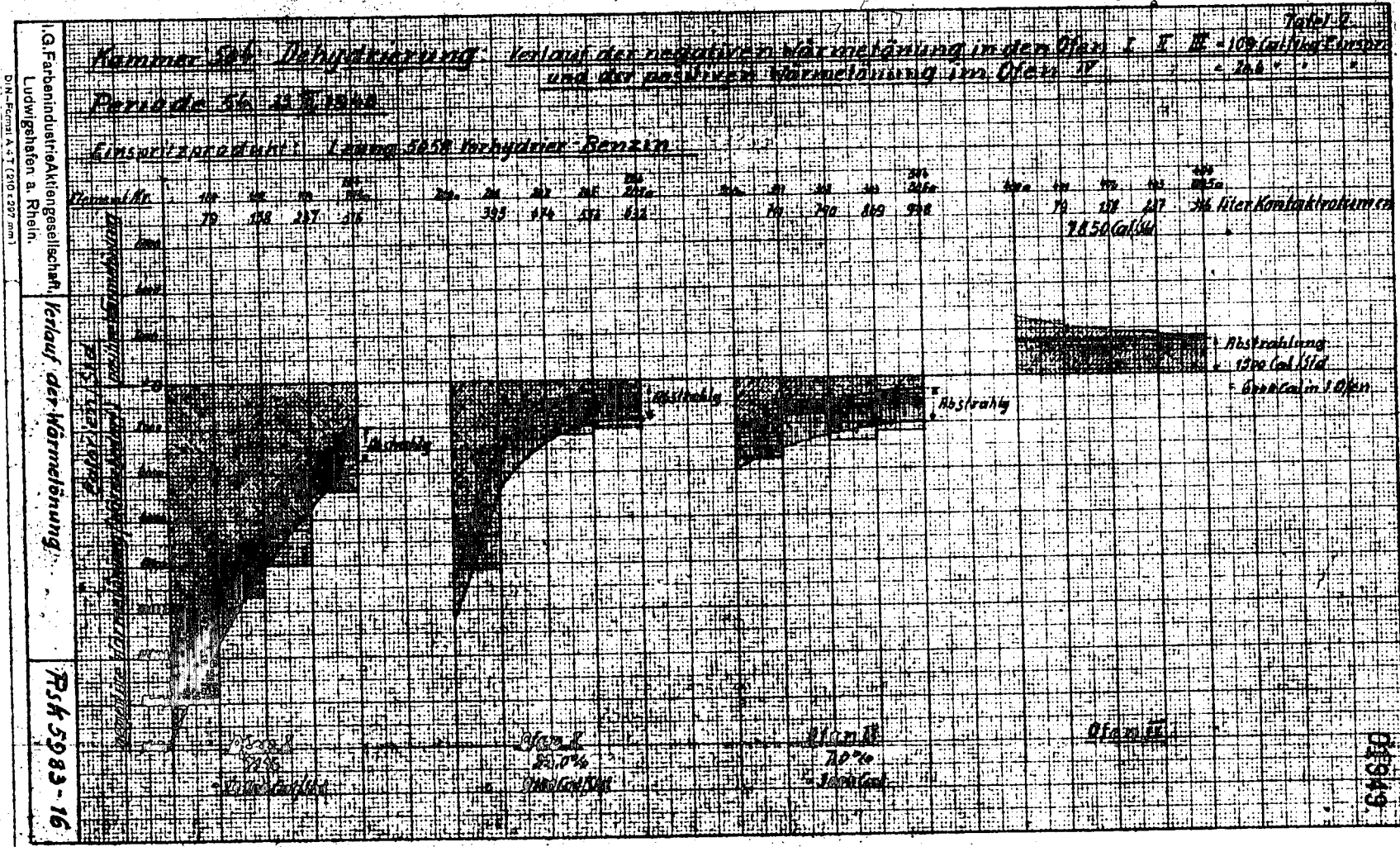
Kauf der Wärmeverluste

Rsk 6002-16

11943

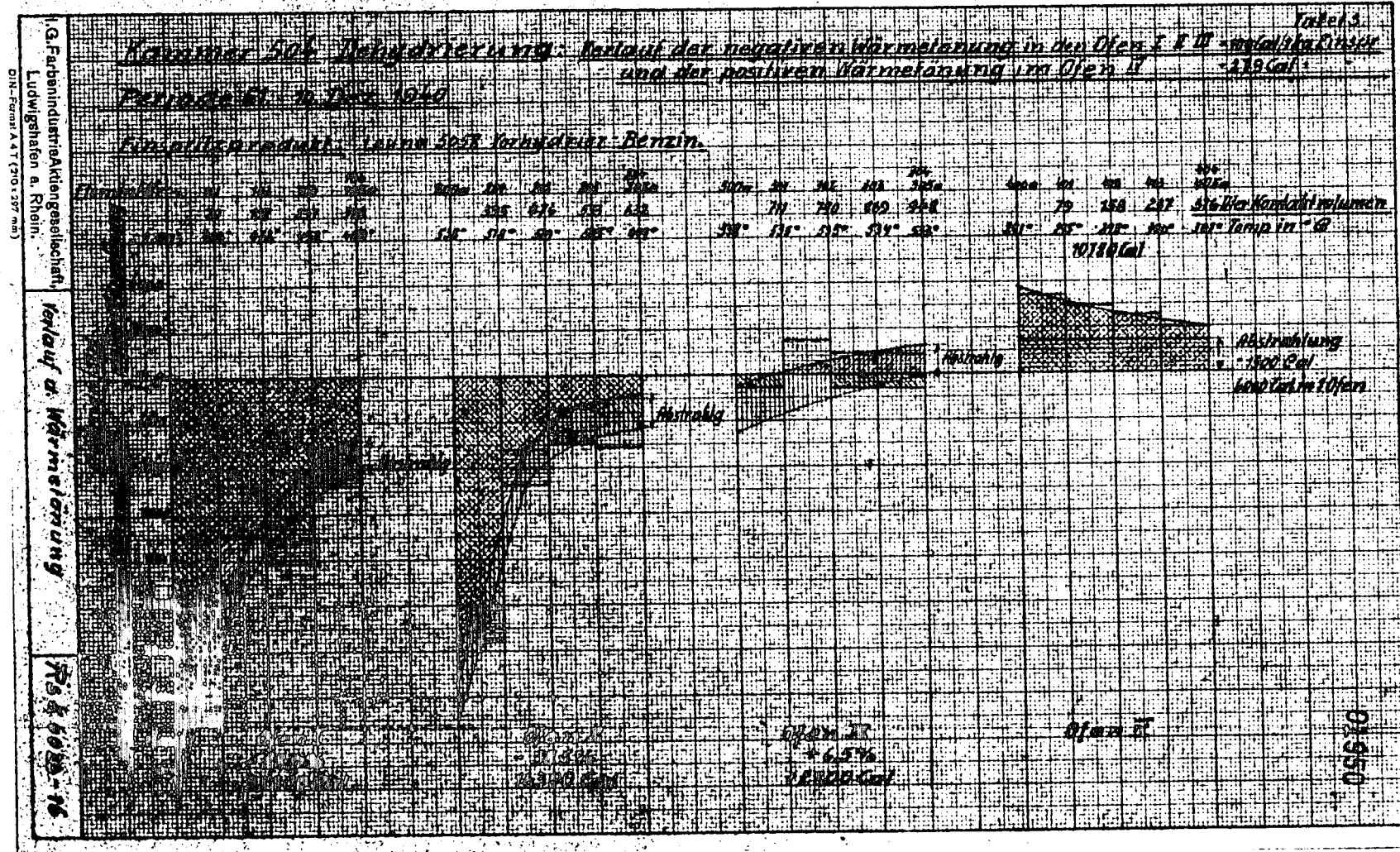


Handwritten notes:
2.2.1941
Ludwigshafen



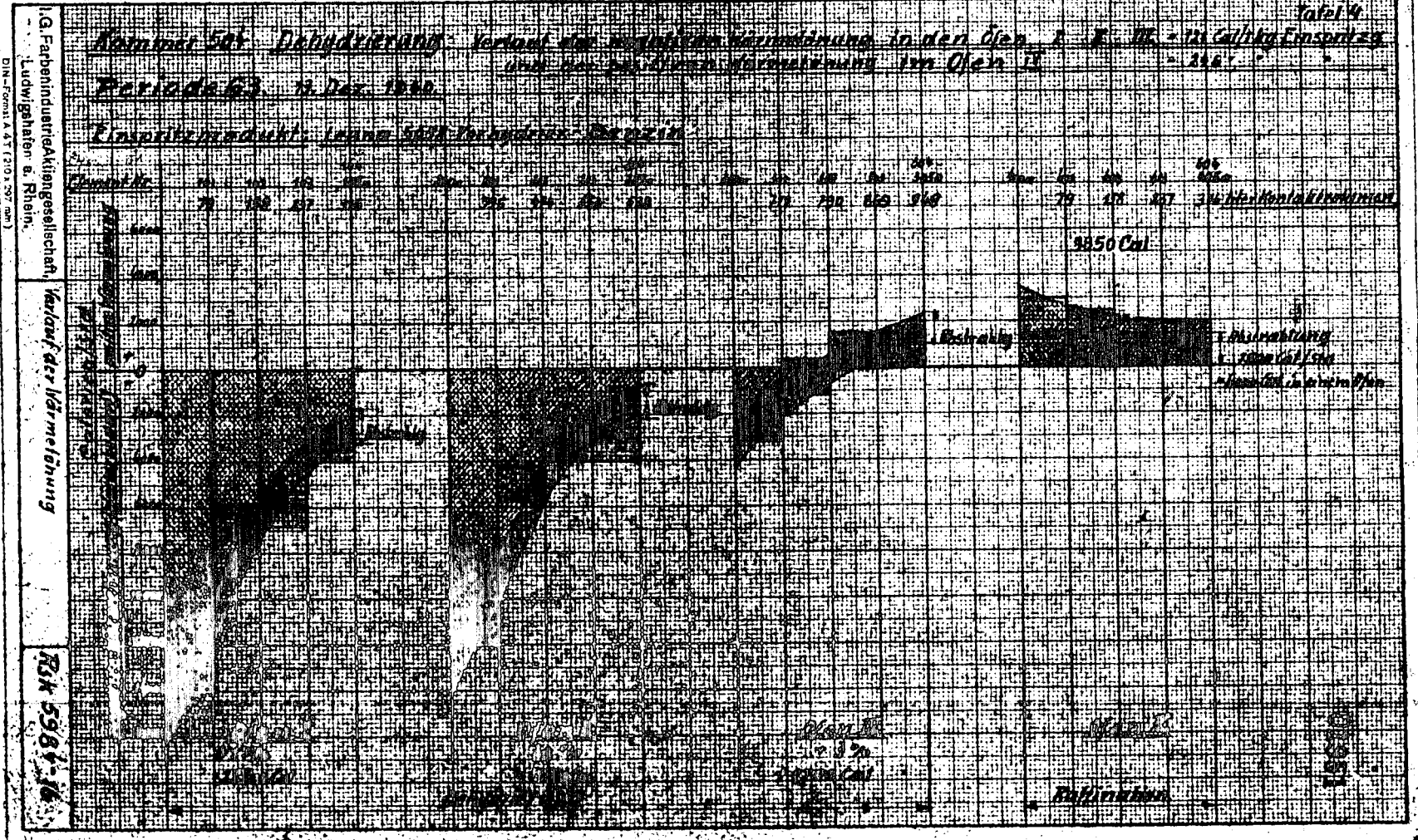
POOR COPY 11

3. Okt. 1940
L. B. 1940

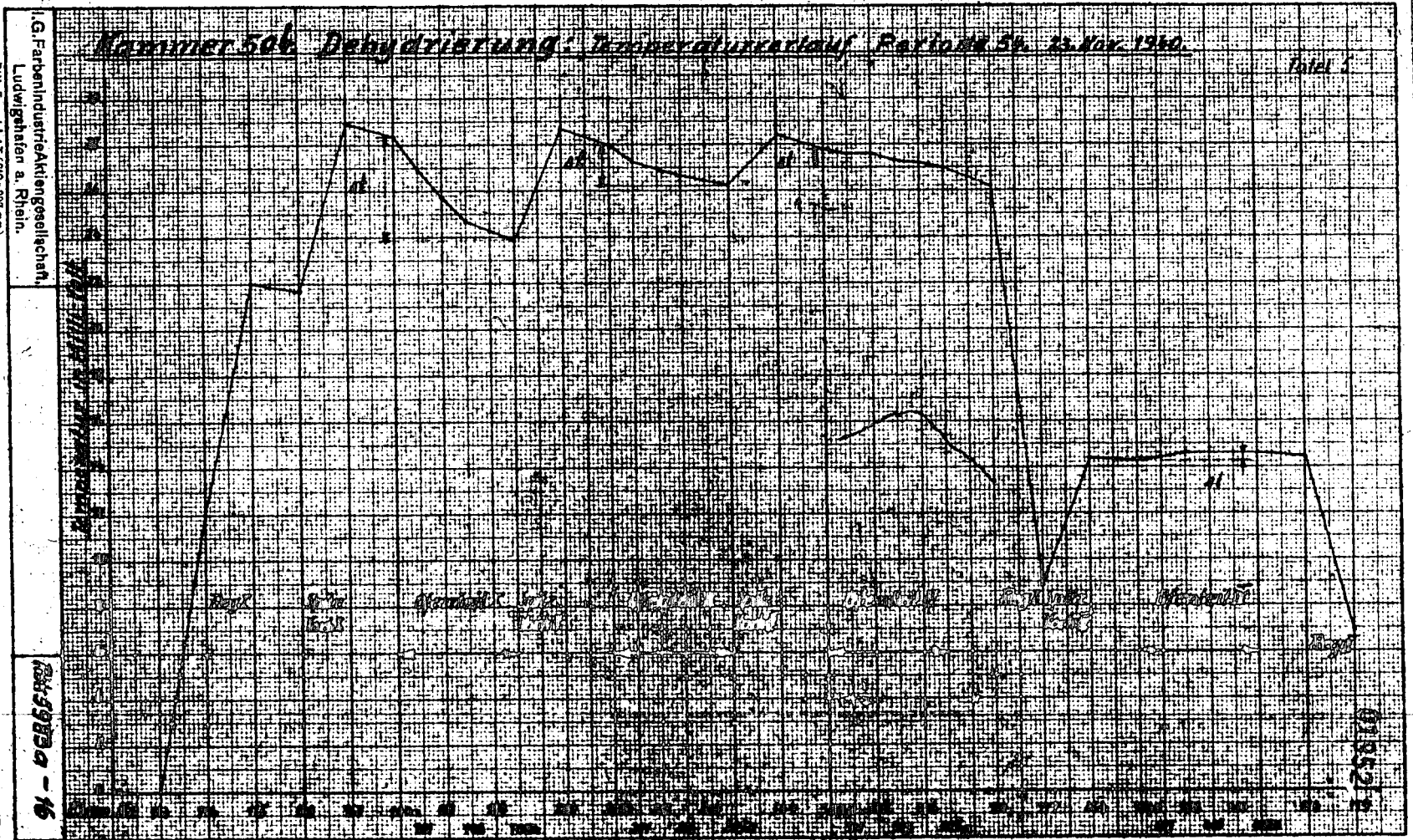


POOR COPY 11

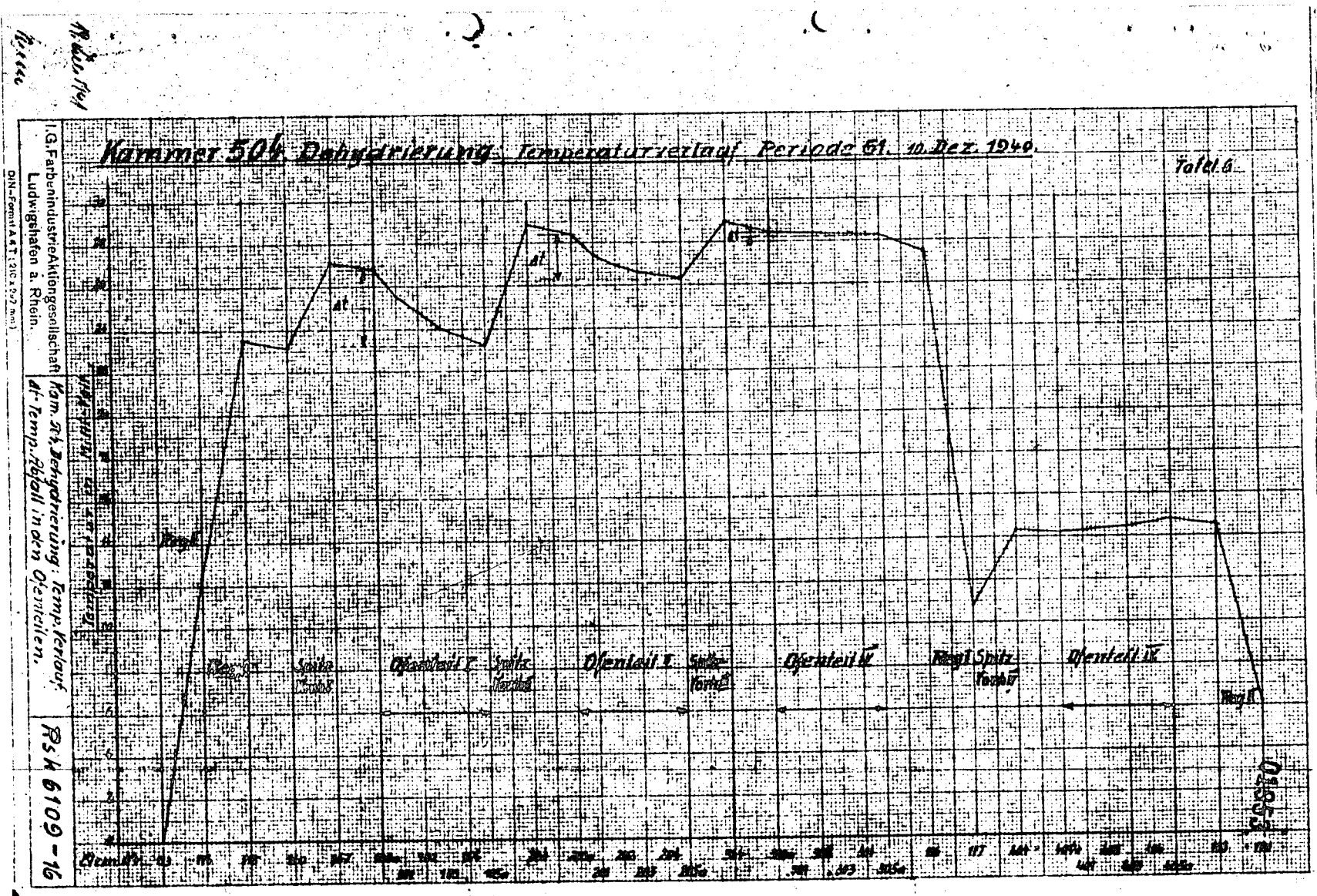
4. Juni 1944
Fischer



Ries
1. Jan. 41.



POOR COPY 11



POOR
COPY 11

Kammer 504. Dehydrierung: Wärmebilanz von Periode 61. 10. Dez. 1940

1.9. Fortschrittsberichte Abteilungsleiter
 2. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 3. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 4. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 5. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 6. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 7. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 8. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 9. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 10. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 11. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 12. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 13. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 14. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 15. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 16. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 17. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 18. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 19. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 20. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 21. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 22. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 23. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 24. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 25. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 26. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 27. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 28. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 29. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 30. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 31. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 32. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 33. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 34. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 35. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 36. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 37. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 38. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 39. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 40. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 41. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 42. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 43. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 44. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 45. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 46. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 47. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 48. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 49. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 50. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 51. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 52. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 53. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 54. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 55. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 56. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 57. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 58. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 59. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 60. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 61. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 62. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 63. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 64. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 65. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 66. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 67. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 68. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 69. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 70. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 71. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 72. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 73. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 74. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 75. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 76. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 77. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 78. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 79. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 80. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 81. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 82. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 83. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 84. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 85. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 86. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 87. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 88. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 89. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 90. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 91. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 92. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 93. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 94. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 95. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 96. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 97. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 98. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 99. Bl. Nr. 10. Dez. 1940
 100. Bl. Nr. 10. Dez. 1940

- 1. Wärmeabfuhr im Kühler 49 200 Cal
- 2. Leitungsverluste 13 400 "
- 3. Wärmeabfuhr im Anfallwasser 10 900 "
- 4. Abstrahlung d. 4 Ofenteile 24 000 "
- 5. Abstrahlung d. 2 Regen. Ungenauigkeiten 700 "

negative Wärmeabfuhr
 Wärmebedarf Off. L.E. III.
 Gesamt: 42 300 Cal.
 pro 1 kg Einspr.: 109 Cal.

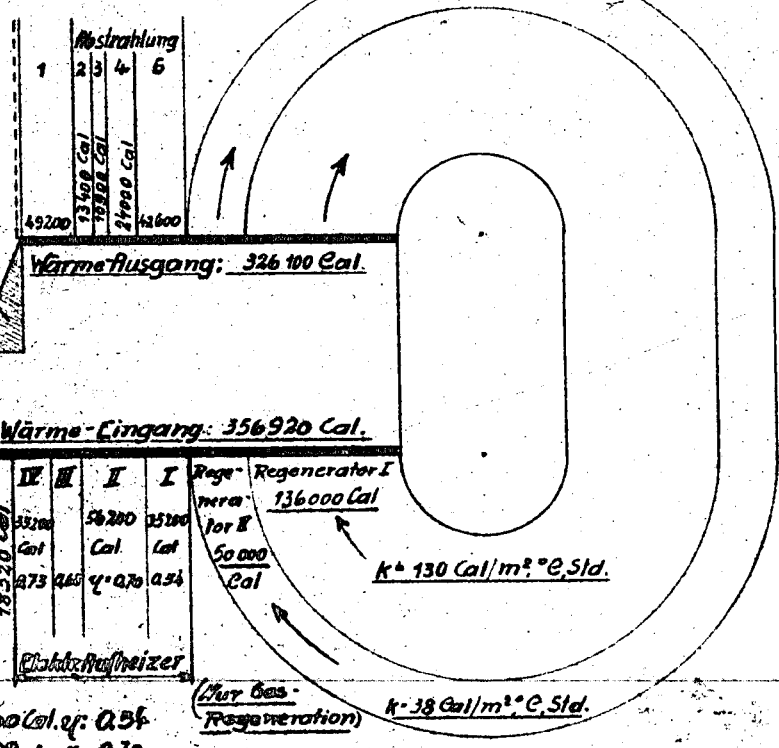
Kreislaufgas: 680 m³
 Einspritzung: 390 kg

positive Wärmeabfuhr
 im Ofenteil II (Refinition)
 Gesamt: 10 780 Cal.
 pro 1 kg Einspr.: 279 Cal.

Kreislaufgas + Produkt + Vorwärmung: 18 520 Cal.
 (Dampf)

Die Mengen-Angaben sind auf eine Stunde bezogen.

Elektr. Spitzenvorheizer: 35 200 Cal. of. 0,54
 I: 36 200 " " 0,70
 II: 25 800 " " 0,68
 III: 35 200 " " 0,73



Maßstab: 1 mm = 5000 Cal.

01954

POOR COPY 11

01955

FRIEDRICH UHDE K.G.
Leuna (Kr. Merseburg)
Postfach 55/57

AT 244

Erfahrungsaustausch,
14. und 15. März 1944
in Leuna.

Referatensammlung.

Geheim!

1. Es ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 des S. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934.
2. Briefgabe nur verschlossen, bei Postförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gefestigtem Verschluss.

Sämtliche Blätter des beiliegenden Erfahrungsaustausches gelten auch einzeln als Staatsgeheimnis. Jedes unbefugte Öffnen des Geheimverschlusses und jedes Auseinandernehmen der Berichtensammlung gilt als Verstoß gegen die Geheimhaltungsverordnung. Falls aus zwingenden Gründen einzelne Berichte entnommen werden müssen, muss jedes herausgenommene einzelne Blatt als "Staatsgeheimnis" gekennzeichnet und der Rest der Sammlung wieder ordnungsgemäß geschützt werden.

001

01956

**Erfahrungsaustausch
über die AT - und T 52 - Verfahren**

nach dem Stand von März 1944

Die Tagung fand in Leuna auf Einladung der Organisationalen Abteilung der Firma Ammoniakwerk Merseburg statt. Beteiligt waren sämtliche Bauherren der AT-Anlagen:

- 1) Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H., Leuna Werke.
- 2) Hydrierwerk Scholven A.-G., Gelsenkirchen-Buer.
- 3) Hydrierwerke Pöhlitz A.-G., Stettin-Pöhlitz.
- 4) Union Rheinische Braunkohle - Kraftstoff A.-G., Wesseling.
- 5) Sudetenländische Treibstoffwerke Brüx, Maltheuern-Werk.
- 6) Braunkohle Benzin A.-G., Böhlen
- 7) Oberschlesische Hydrierwerke, Blechhammer.
- 8) Friedrich Uhde K.-G., Leuna, als Planungsbüro

Die Berichte dieser Sammlung entsprechen den Referaten, die auf der Tagung gehalten wurden.

Leuna, den 15. April 1944.

Friedrich Uhde K.-G.

002

01957

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I)	Überblick über die seitherigen Besprechungen des Erfahrungsaustausches T 52-Verfahren. Verfasser: Dipl.-Ing. Falzer, Obering.	4-24
II)	Referate der Tagung vom 14./15. März 1944	
Referat-Nr.	Thema	Verfasser
1)	AT- und T 52-Verfahren	Dr. Fischer, Leuna 26-34
2)	Dehydrierung und Kontakt-trocknung	Dr. Herbert- Leuna 35-61
3)	Technische Durchführung der Kontakt-trocknung	D.I. Keinke- Leuna Obering. 62-68
4)	Materialfragen der Dehydrierung	Dr. Hüttner- Pölitz 69-75
5)	Säureschutzfragen	Dr. Henning- Leuna 76-78
6)	Alkylierung und Destillation	Dr. Strätz - Leuna 79-93
7)	Messtechnik der AT-Anlage	Dr. Grenacher-Leuna 94-97
8)	Isomerisation	Dr. Strätz - Leuna 98-104
9)	Betriebszahlen der AT-Anlage	Dr. Strätz- Leuna 105-113
10)	Schlosserbedarf des AT-Betriebes	D.I. Weidmann-Leuna 114-117
11)	Ofenhausautomatik der Dehydrierung	D.I. Fuchs - Leuna 118-120
12)	Erfahrungen des Betriebsingenieurs im AT-Betrieb	D.I. Weidmann-Leuna 121-125
13)	Schwefelsäureaufarbeitung	Dr. Menshick-Leuna 126-137
14)	Betriebserfahrungen des Ingenieurs im H ₂ SO ₄ -Betrieb	D.I. Ihlenburg-Leuna 138-152
15)	Säureschutz für Betriebsbelegschaft	Dr. Milz - Leuna 153-163
16)	Betriebsanalysen	Dr. Herbert-Leuna 164-175
17)	Splitterschutzfragen	D.I. Fabian-Scholven 176-187
18)	Stand des AT-Programmes	D.I. Falzer-Leuna 188-203
III)	Schlusswort und Vorschläge für die Abwicklung des weiteren Erfahrungsaustausches.	204

0 003

01958

AT 244/Bf.
Dr. Kb/Pz.

I. Überblick über die bisherigen Besprechungen
des Erfahrungsaustausches T 52.

Verfasser : Dipl.-Ing. Palzer, Oberingenieur.

Als Einleitung zur Berichtesammlung des AT-Erfahrungsaustausches vom 14./15. März 1944 soll für die Werke, die seit her an den Besprechungen über das T 52-Verfahren nicht teilgenommen haben, eine kurze Übersicht über die früheren Besprechungen gegeben werden. Diese zusammenfassende Übersicht bezieht sich selbstverständlich nur auf die Anlageteile des T 52-Verfahrens, die auch in den AT-Anlagen vorgesehen sind und zwar wie folgt:

- A) Spaltanlage
- B) Gaskondensation
- C) Destillationsanlagen.

Auf die übrigen Teile des T 52-Verfahrens, wie Polymerisation und Hydrierung soll hier nicht eingegangen werden. Auch mit der Frage der Destillation werde ich mich hier nur kurz befassen, da die Destillation im T 52-Verfahren wesentlich andere Aufgaben hatte als beim AT-Verfahren. Diese Übersicht erhebt auch keinen Anspruch darauf, dass sie die Entwicklung auf dem T 52-Gebiet streng nach Daten festlegt, sondern sie soll lediglich die Probleme zusammenfassen, die bei den verschiedenen Besprechungen behandelt worden sind.

- I. Umfang und Abwicklung des T 52-Programmes.
- II. Produktion, Ausbeute und Umsätze nach den Betriebserfahrungen des T 52-Verfahrens.
- III. Einfluss der Betriebserfahrungen auf die Konstruktionselemente und Fahrweise der T 52-Anlage.

004

01959

AT 244/Er1.
Dr. K6/Pz.

Überblick T 52.

I. Umfang und Abwicklung des T 52-Programms.

Eine wesentliche Voraussetzung für das T 52-Verfahren bei Durchführung mit deutschen Rohstoffen war die Dehydrierung von Isobutan. Die im Jahre 1935 in Leuna begonnenen technischen Versuche waren im Jahre 1939 soweit abgeschlossen, dass Planung und Entwurf für eine in Leuna zu erstellende Grossanlage in Angriff genommen wurden. Mit dem Beginn des Krieges im September 1939 wurde die Beschaffung von Hochleistungs-Treibstoffen besonders dringend. Die Konstruktionsarbeiten wurden beschleunigt durchgeführt, so dass im Frühjahr 1940 der grösste Teil der Bestellungen vergeben werden konnte. Die T 52-Anlage Leuna ging etwa ein Jahr später, im April / Mai 1941 in Betrieb. Mittlerweile war auch mit den Planungsarbeiten für die T 52-Anlage Scholven begonnen worden, so dass diese kurzfristig hinterher im Juni / Juli 1941 in Betrieb genommen werden konnte. Die T 52-Anlage Stettin konnte im Dezember 1941 mit der Herstellung von Iso-Oktan beginnen. Die Anlagen wurden im wesentlichen nach der Planung der T-52 Anlage Leuna aufgebaut; die Anlagen Scholven und Stettin wiesen nur geringfügige Abweichungen auf. Die Anlagen waren für folgende Produktionsleistungen ausgelegt:

T 52-Anlage Leuna	19 000 tajo
T 52- Anlage Scholven	22 000 tajo
T 52- Anlage Stettin	12 000 tajo.

Folgende Abweichungen der Anlagen untereinander sind zu erwähnen:

- 1.) Die Spaltrohre der Dehydrieröfen wurden in Leuna aus Sioromal 8 hergestellt, während entsprechend den damaligen chemischen Versuchsunterlagen die Anlagen Scholven und Stettin mit Rohren aus FF 30 Supra (entsprechend etwa Sioromal 12) ausgerüstet wurden.
- 2.) Das Pendelbecherwerk für den Kontaktumlauf in Leuna war halbautomatisch ausgebildet, während die Pendelbecherwerke in Scholven und Stettin vollautomatisch ausgerüstet wurden.
- 3.) Die Butan- Verdampfung in Leuna wurde lediglich mit Dampfheizung betrieben, während in Scholven und Stettin Spezial-Verdampfer mit teilweiser Regeneration der Spaltgaswärme eingebaut wurden.

005

- 4.) Bei den Öl-fischen sind Unterschiede hinsichtlich der Fahrweise des Ölkreislaufes vorhanden. Bei der Leuna-Ölwäsche wurde eine isotherme Fahrweise in der Wasch-Kolonnen gewählt, während bei den Bamag-Ölwäschern in Scholven und Stettin eine aussenliegende Vor- und Zwischenkühlung des Waschlases ausgeführt wurde.
- 5.) Bauweise:
Das Ofenhäuser in Leuna wurde in Eisenbeton errichtet, während die Ofenhäuser in Scholven und Stettin in Eisen-Konstruktion erstellt wurden.
- 6.) Wegen der Vorschriften über luftdichtmässigen Bau wurden für die Anlagen Scholven und Stettin wesentlich grössere Grundflächen bereitgestellt als bei der T 52-Anlage Leuna.

Wenn man von diesen Unterschieden absieht, kann für die weiteren Betrachtungen unterstellt werden, dass die einzelnen T 52-Anlagen unter fast gleichen Bedingungen in Betrieb genommen wurden. Dieser Umstand erklärt auch, dass in der Anlauf-Periode betriebliche Schwierigkeiten fast immer an den gleichen Stellen der einzelnen Anlagen auftraten.

II. Produktion, Ausbeute und Umsätze nach den Betriebserfahrungen des T 52-Verfahrens.

Die in den einzelnen Anlagen erzielten Produktionen und Ausbeuten werden am besten charakterisiert durch die Tabellen, die anlässlich der einzelnen Erfahrungsaustausch-Besprechungen aufgestellt wurden.

a) Besprechung am 4.9.1942

Anlage	Soll-Leistung in moto	Produktion in moto	chem.Ausbeute	Gesamt- ausbeute
Leuna	1600	1800	80	70
Scholven	1900	1400	80	61
Stettin	1000	900	75	50

b) Besprechung vom 15.12.1942

Leuna	1600	2300	80	73
Scholven	1900	1700	80	63
Stettin	1000	1000	80	62-64

c) Besprechung am 19. und 20.8.1943

Anlage	Soll-Leistung in t/mo	Produktion in t/mo	chem.Ausbeute	Gesamt - ausbeute
Leuna	war bereits auf AT-Verfahren umgestellt			
Scholven	1900	2110	80	64
Stettin	1000	1750	80	69

Den Planungen der T 52- Anlagen war ein Umsatz des Iso-Butans zu Iso-Butylen von 20% zugrunde gelegt. Erreicht wurde anfänglich nur ein Umsatz von 17 - 18%. Diese geringen Umsätze waren in der Hauptsache begründet durch unzureichende Rauchgas-Verteilung und Kontakt-Entmischung in den Dehydrieröfen. Nachdem diese Schwierigkeiten teilweise behoben waren, wurden Umsätze von 18 - 20% bei einer Dehydriererausbeute von 75 - 80% erzielt, was einem Olefingehalt des Spaltgases von ca. 16 - 18% entspricht. Bei niedriger Ausbeute von 70 - 75% konnten jedoch 22% Umsatz erzielt werden.

III. Einfluss der Betriebserfahrungen auf die Konstruktions-
elemente und Fahrweise der T 52-Anlage.

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Erfahrungsaustausch-Besprechungen behandelt werden. In Anbetracht des Umfangs der Anlagen und der zahlreichen Einzelteile ist folgende Gliederung für die weiteren Ausführungen vorgesehen:

A) Spaltanlage:

- a) Butan- Lagerung
- b) Butan- Verdampfung
- c) Systeme der Wärme-Regeneration und Luftvorwärmung
- d) Spaltofen
- e) Gaskühlung und Gasreinigung
- f) Kontaktregeneration.

B) Gaskondensation :

- a) Kompression
- b) Kondensation
- c) Ölwäsche

C) Destillationsanlagen

A) Spaltanlage:

a) Butan-Lagerung.

Bei den T 52-Anlagen sind die Eingang- und Zwischenprodukte und teilweise auch die Fertigprodukte in unterirdischen Tanklagern in der Nähe der Verarbeitungsstelle gelagert. Das Prinzip der unterirdischen Lagerung ist für das T 52- Lager in Pölitz nur beschränkt eingehalten, da die Behälter dort oberirdisch aufgestellt und in allseitig geschlossenen Betonbunkern untergebracht sind. Für die Lagerung selbst wurden Behälter von 60 und 100 m³ Inhalt gewählt, die einen Durchmesser von 3 m haben und für einen Betriebsdruck von 10 atü ausgelegt sind.

Um die Produkte aus diesen Behältern in die einzelnen Anlagenteile zu fördern, wurden in der Nähe des Tanklagers kleine Butan- Verdampfer aufgestellt, um mit dampfförmigem Butan auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu drücken. Dieses System der aussenliegenden Hilfsverdampfer wurde auch bei Planung des AT-Programmes angewandt. In Pölitz und Leuna wurden Versuche mit eingebauten Hilfsverdampfern gemacht, die sich im Betrieb gut bewährt haben. Die Versuchsergebnisse lagen jedoch erst so spät vor, dass für das AT-Programm die Teile nicht mehr umbestellt werden konnten. Die aussenliegenden Hilfsverdampfer haben ausserdem die Vorteile, dass Dampfanschlüsse an den Lagerbehältern nicht notwendig sind, und mehrere Behälter mit einem Hilfsverdampfer betrieben werden können.

In der AT-Anlage Leuna werden neuerdings die Flüssigkeiten aus den unterirdischen Lagerbehältern teilweise durch die inertten Restgase der Kühlbutan- Verflüssigung herausgedrückt. Zum Anfahren sind die Butanverdampfer auch dann noch notwendig. Im Dauerbetrieb wird aber durch diese Massnahme erheblich an Heizdampf gespart.

b) Butan- Verdampfung.

Das in die Dehydrierung eingehende Butan muss für den Dehydrierprozess dampfförmig zur Verfügung stehen. Bei der Leuna-Anlage wurde eine Verdampfertype gewählt, bei der das ankommende Frischbutan mittels Niederdruckdampfes indirekt verdampft wird. Bei der Planung der Anlagen Scholven und Stettin wurde dem Umstand Rechnung getragen, dass das aus der Spaltanlage kommende Spaltgas nach Verlassen der Wärmeaustauscher noch eine Temperatur von ca. 150 - 200° C hat. Der entsprechende

Wärmeinhalt muss bei Fehlen weiterer Regeneration durch Kühlwasser abgeführt werden. Es wurde daher für die Anlagen in Scholvenmünd Stettin, und später auch für die AT-Anlagen Wesseling, Brix, Böhlen und Schlesien eine Verdampfer-Bauart gewählt, bei der der Wärmeinhalt der Spaltgase bis auf ca. 100° herunter ausgenutzt wird. Dadurch ist es möglich, die Verdampfung des Eingangsbutans mit einem Minimum an Dampfaufwand zu betreiben. Leuna hatte aus Furcht vor Verstaubung die Verdampfung mit Niederdruckdampf gewählt. Beide Ausführungsarten der Butan-Verdampfer haben im Betrieb zu Beanstandungen keinen Anlass gegeben.

c) Systeme der Wärme-Regeneration und Luftvorwärmung:

Für die Dehydrierung des Butans ist in der Spaltanlage eine Produkt-Temperatur von 600° C bei Iso-Butan und 500-550° C bei Normal-Butan erforderlich. Bei der Planung der Anlage herrschte von Anfang an das Bestreben, diese hohen Temperaturen im Dauerbetrieb weitgehendst durch Wärme-Regeneration aus den ausgehenden Produkten zu erzielen. Nur die letzte Temperaturspanne sollte mittels eines Spitzenvorwärmers und der indirekten Beheizung im Ofen erzeugt werden. Bei den T 52-Anlagen wurden daher folgende Systeme der Wärme-Regeneration und Luftvorwärmung aufgestellt:

- 1.) 2 stehende Rohrbündel-Wärmeaustauscher aus Eisen
- 2.) 1 stehender Rohrbündel-Wärmeaustauscher aus Sicromal 8, um die Wirkung des Eisens als Crack-Katalysator auf heisses Butan zu vermeiden.
- 3.) 1 Rohrschlange-Wärmeaustauscher aus Sicromal 12
- 4.) 1 Spitzenvorwärmer aus Sicromal 12, als Mehrfach-Rohrschlange ausgebildet.
- 5.) 1 Luftvorwärmer zur Anwärmung der Verbrennungsluft für den Dehydrierofen.

Diese Wärmeaustauscher sind für jede Ofengruppe einmal erforderlich. Die Wärmeaustauscher nach Pos.1, 2 und 3 übertragen den Wärmeinhalt der Spaltgase an die Eingangs-gase. Der Spitzenvorwärmer und der Luftvorwärmer werden durch die aus dem Dehydrierofen kommenden heißen Rauch-gase beheizt.

01964

AT 244/Erf.
Dr.Kö/Pz.

Überblick T 52

Bei den Wärme-Austauschern Pos. 1 und 2 sind während des Betriebes der T 52-Anlage keine besonderen Schwierigkeiten aufgetreten. Beim Schlangen-Wärmeaustauscher und beim Spitzen - Vorwärmer ergaben sich Schwierigkeiten wegen der Aufhängung der Rohrschlangen. Beim Spitzenvorwärmer wurde die starre Aufhängung, die anfangs aus Sicromal 12 hergestellt war, aus Sicromal 3 hergestellt und beweglich angeordnet; damit waren die Schwierigkeiten behoben.

Beim Schlangen-Wärmeaustauscher wollte man diese Umstellung auf ein Material mit niedrigerem Chromgehalt wegen der Krackgefahr bei geringerem Chromgehalt des Eisens nicht sofort wagen. Bei eingehenden Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass gegen die Verwendung von Sicromal 8 keine betrieblichen Bedenken bestehen. Im Verlaufe des weiteren Betriebes stellte sich ausserdem heraus, dass die Verwendung von Sicromal 12 bei Temperaturen von ungefähr 500° C besonders ungünstig ist, da in diesem Temperaturbereich Gefügeänderungen auftreten, die das Material sehr schnell und stark altern lassen und verspröden. Bei der beginnenden Neuplanung der AT-Anlagen wurde ausserdem festgestellt, dass infolge des Chrom-Lage auf die Spitzen-Vorwärmer ganz verzichtet werden musste. Ebenso ergab sich, dass ein Rohrbündel-Wärmeaustauscher weniger Sicromalbedarf hat als ein Rohrschlangen-Wärmeaustauscher. Aus diesem Grunde wurde die Wärme-Regeneration des ein- und ausgehenden Produktes bei den AT -Anlagen wie folgt durchgeführt:

1. 2 hinter einander geschaltete Rohrbündel-Wärmeaustauscher, wie bei T 52,
2. 1 Rohrbündel-Wärmeaustauscher halb aus Sicromal 3 und halb aus Eisen.
3. 1 Rohrbündel -Wärmeaustauscher ganz aus Sicromal 8.

Der Spitzenvorwärmer kommt in Wegfall; der restliche Wärmebedarf wird ausschliesslich durch Beheizung des Dehydrierofens gedeckt.

4. Der Luftvorwärmer wurde auf Grund der Betriebserfahrungen wesentlich umgebildet.

Der ursprünglich gewählte Rohrbündel- Luftvorwärmer war so reichlich bemessen, dass das austretende Rauchgas zu kalt wurde. Die Temperaturen der Rohrwand lagen im kalten Teil weit unter dem Taupunkt des Rauchgases. Die hierdurch gebildeten Sulfate setzten die Rohrbündel des Luftvorwärmers zu und korrodierten die Eisenteile.

010

01965

AT 244/Erf. Überblick T 52
Dr.KG/Pz.

Die ursprünglich dreistufigen Luftvorwärmer wurden durch Fortlassung der letzten Stufe gekürzt; ausserdem wurde ein Dampf-Luftvorwärmer vorgeschaltet. Durch diese beiden Massnahmen wird bei den neuen Luftvorwärmern die Rohrwand-Temperatur an keiner Stelle unter 200° C sinken, so dass keine Abscheidung von saurem Eisensulfat eintritt.

4) Spaltöfen

1. Allgemein:

Die Form der Spaltöfen ist bei allen Anlagen gleich. Bei der Montage der Rohrbündel zeigte sich, dass die oberen Deckel zu schwach waren. Eine entsprechende Verstärkung wurde vorgesehen. Das Material für die Anmauerung in den Öfen hat sich bewährt und ist bei allen Anlagen das gleiche geblieben.

Im Laufe der Zeit stellte sich heraus, dass die Gasverteilung von der mittleren Düse zu den einzelnen Rohrbündeln geändert werden musste, nach einer rechnerischen Erfassung der Verhältnisse und nach anschliessenden Versuchsreihen wurde eine neue Art der Gasverteilung gewählt. Näheres hierüber siehe Referat Nr. 2 (Dr. Herbert: Dehydrierung).

2. Obere Ringleitung mit Hosenrohren.

Die Ausführung der oberen Ringleitung und der anschliessenden Hosenrohre ist unverändert geblieben. In der T 52-Anlage Pölitz wurden die ausgemauerten oberen Ringleitungen und die Siromal-Hosenrohre durch einfache Stahlrohre ersetzt. Diese Abänderungen wurden jedoch nur bei der Iso-Butan-Dehydrierung untersucht und haben sich dabei gut bewährt. Ob man auch bei der Normal-Butan-Dehydrierung an diesen Stellen Stahlrohre verwenden kann, muss durch spätere Untersuchungen bewiesen werden. Hierzu siehe Referat Nr. 4 (Dr. Rüttner: Materialfragen der Dehydrierung).

3. Ofenrohrbündel.

Das Material für die Ofenrohrbündel wurde im Laufe der Entwicklung der T 52 und AT 244-Anlagen geändert. Bei der Planung der T 52-Anlage stand man auf dem Standpunkt, dass man Rohre aus schwachlegierten Stählen wegen der auftretenden Kriechgefahr nur bedingt verwenden kann. Aus diesem Grunde wurden bei den Ofenrohrbündeln der T 52-Anlagen Schölvon und Stettin Rohre aus 30-tigen Chromstahl verwendet. Die Rohrböden der Rohrbündel wurden aus Stahl hergestellt und erhielten eine Plattierung aus hochchromhaltigen Stahl. Für die T 52-Anlage konnten jedoch werden

011

01966

AT 244/Erf.
Dr. K8/Pz.

Überblick T 52

die Röhre der Rohrbündel aus Sicromal 8 hergestellt, obwohl auf Grund der Versuche die chemische Bewährung noch nicht einwandfrei bewiesen war. Die Röhre aus FF-30 Supra bewährten sich mechanisch bei der Anlage Scholven zu Anfang nicht, während ähnliche Schwierigkeiten in Pölitz erst nach einer gewissen Alterungszeit eintraten. In Leuna wurde im Grossbetrieb festgestellt, dass die Röhre aus Sicromal 8 sowohl chemisch als auch mechanisch allen Betriebsanforderungen gerecht wurden. Ebenso haben bei der T 52-Anlage Leuna die Röhre aus FF-30 Supra die Bewährungsprobe bei umsichtiger Betriebsweise bestanden.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurden bei der Planung des AT-Programmes die Rohrbündel für die Spaltanlage ganz aus Sicromal 8 vorgesehen.

Um Brückenbildung beim Kontakt-Transport zu vermeiden, wurden gleichzeitig die Nennweiten der Röhre von 50 mm auf 70 mm vergrössert. Dadurch wird auch bei der Normal-Butan-Dehydrierung die gleiche Gasbelastung wie bei der Isobutan-Dehydrierung erreicht.

Zu erwähnen ist noch, dass plattierte Teile der Rohrbündel sich bei der Berührung mit Butan nicht bewährt haben, da schon bei kleinsten Poren hinter der Plattierung Kohlenstoffablagerungen eintraten, die die Plattierung vom Grundmaterial absprengen.

Abwesenheit von Eisen und Rost ist zwecks Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen im Kontakt und daraus folgenden Verstopfungen der Röhre unbedingt erforderlich. Daher hat es sich auch als notwendig erwiesen, die Röhre der Bündel und den gesamten Kontaktweg vor dem Anfahren gut zu entrostern.

4. Schlitzröhre und Trennkammern.

Die in den T 52-Anlagen eingebauten Schlitzröhre haben sich nicht bewährt. Über die einschlägigen Versuche und Verbesserungen von Pölitz und Leuna geben die Referate Nr. 2 und Nr. 4 Auskunft. Künftig werden nur noch die neu entwickelten Trennkammern Verwendung finden.

012

5. Wasserkammern.

Zum Kühlen des Kontaktes vor dem Eintritt in die Austragvorrichtungen sind Wasserkammern vorgesehen, die sich bis heute grundsätzlich bewährt haben. Beim Ausbau der Wasserkammern hat sich sehr oft gezeigt, dass durch die gerade zylindrische Form des Aussenmantels ein Festsitzen der Wasserkammern auftrat. Durch eine leicht konische Ausbildung des Aussenmantels wurden diese Schwierigkeiten behoben.

6.) Austragvorrichtung.

Ich verweise auf meine Ausführungen über Ofenrohrbündel unter III Ad/3. Die in den Ofenrohrbündeln früher aufgetretenen Schwierigkeiten des Anhängenbleibens des Kontaktes wurden zunächst irrtümlich der Austragvorrichtung zugeschrieben. Nach Untersuchung der genannten Schwierigkeiten hielten wir es für erforderlich, an der Austragvorrichtung eine Öffnung zum Durchstossen der Rohre von unten anzubringen. Nach den neueren Erfahrungen ist nicht damit zu rechnen, dass diese Öffnung je benötigt wird. Als störend hat sich bei den Austragvorrichtungen lediglich herausgestellt, dass die einzelnen Kammern nicht ausbaubar waren. Dieser Nachteil ist mittlerweile behoben worden, so dass bei Störungen an einzelnen Kammern nicht mehr die ganze Austragvorrichtung abmontiert werden muss.

Zur Kontrolle der gleichmässigen Kontaktbewegung in den einzelnen Rohren wurden unterhalb der Kontaktabwurfstelle der Schleusen Stimmgabeln eingebaut, die von aussen "abgehört" werden können. Diese kleine Vorrichtung hat sich insbesondere während der Anfahrperiode der einzelnen Öfen sehr gut bewährt.

An sonstigen Teilen der Austragvorrichtung haben sich Betriebsstörungen nicht gezeigt.

7. Rauchgasweg und Rauchgasverteilung:

Acht Stück der unter III Ad/3² beschriebenen Rohrbündel sind in einem Spaltofen kreisförmig zum Brenner angeordnet. Die Rohrbündel hängen in gemauerten Kammern, die oben und unten durch Rauchgaskanäle mit der Mischkammer im Innern des Ofens verbunden sind. Diese Mischkammer ist als Spezialdüse ausgebildet, um das im Kreislauf gefahrene Wälgas mit den frischen Verbrennungsgasen in geeigneter Weise zu vermischen. Das Heizgas und die Verbrennungsluft werden durch Gebläse mit einem Druck von 2500 mm WS in die Brennkammer gedrückt. Die Verbrennungsluft wird im Rohrbündel-Luftvorwärmer durch aus dem Spaltofen abziehende Gase vorgewärmt. Das Heizgas wird bei einer Temperatur von ca. 1400 bis 1500° C verbrannt. Die Verbrennungsgase werden

²) Siehe Seite 11-12

01968

AT 244/Erf.
Dr.KB/Ps.

Überblick T 52

durch Oberluft auf etwa 1200° C abgekühlt und treten mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 m/sek. aus der Spitze der Brennkammer in die Fangkammer der Mischkammer ein. An dieser Stelle wird das umlaufende Wälgas aus den Rohrbündel-Kammern angesaugt und die Temperatur des Rauchgasgemisches auf etwa 800° C abgestimmt. Mit dieser Temperatur gelangt das Rauchgas über die oberen Ringkanäle in die Rohrbündelkammern. Der durch die Zufuhr der neuen Verbrennungsgase entstehende Rauchgas-Überschuss wird über einen Rauchgas-Ringkanal vom Ofen abgezogen und von dort über den Spitzen-Vorwärmer und Luftvorwärmer über Dach abgeführt.

Über die Erfahrungen mit Drosselklappen und Drosseltellern, die in den Rauchgasweg eingebaut sind, um eine gleichmäßige Verteilung des Rauchgases auf die Rohrbündel zu erreichen, berichtet das Referat Nr. 2 von Herrn Dr. Herbert über "Dehydrisierung". Die Schwierigkeiten der Rauchgasverteilung innerhalb des einzelnen Spaltofens wurden bereits sehr frühzeitig festgestellt. Als wesentlicher Maßstab für die gleichmäßige Beheizung der einzelnen Rohre gilt der Umsatz von Iso-Butan zu Iso-Butylen. Durch Anordnung von Sandtassen und Rauchgas-Verteilungsschürzen am oberen und unteren Ende der Rohrbündelkammer ist es gelungen, die Schwierigkeiten teilweise zu beseitigen. Bezüglich der gleichmäßigen Verteilung der Rauchgase auf die 8 Rohrbündel des Spaltofens ist es durch die verschiedenen Massnahmen gelungen, zufriedenstellende Betriebsergebnisse zu erreichen. Durch Einbau von Rauchgasverteilungsringen (Schürzen) und durch entsprechende Abdeckung der darin vorgesehenen Schlitzes ist es gelungen, eine gleichmäßige Verteilung bis auf 2 bis 3% Umsatzenschwankung in den 16 Röhren eines Bündels zu erreichen.

Bezüglich der Ausbildung der Schürzen oder gegebenenfalls der Anbringung anderer geeigneter Rauchgasverteilungen sind die Untersuchungs- und Entwicklungsarbeiten noch nicht abgeschlossen.

Wegen der Betriebserfahrungen mit Spitzen-Vorwärmer und Rauchgas-Vorwärmer verweisen wir auf die Ausführungen Unter III A c; "Systeme der Wärme-Regeneration und Luft-Vorwärmung".

014

01989

AT 244/Erst.
Dr.K6/Pz-

Überblick T 52

B.) Kontaktweg und Kontaktverteilung.

Zum Transport der Kontaktes zwischen den Spaltöfen und Regenerationsöfen sind in jedem Ofenhaus 2 Pendelbecherwerke vorhanden. Das Pendelbecherwerk I wird zum Austragen von totem Kontakt und zum Transport des verbrauchten Kontaktes vom Spaltofen zum Regenerationsofen benutzt. Das Pendelbecherwerk II wird zur Einfüllung des frischen Kontaktes benutzt und zum Transport des regenerierten Kontaktes vom Regenerationsofen zum Spaltofen. Bei den Becherwerken haben sich anfangs Betriebschwierigkeiten ergeben, da die offenen Becher häufig Eisenteile einbrachten, die in den Dehydrieröfen zu Betriebsstörungen Anlass gaben. Die Trägerkonstruktion der Becherwerke wurde daher vollständig verkleidet, damit ein Hineinfallen von Eisenteilen unmöglich ist. Die auf Grund der Besprechungen vorgesehene Magnettrommel im Kontaktweg ist auf Grund der neueren Betriebserfahrungen zum mindesten nach Anfahren der Anlage nicht mehr erforderlich.

Für die Anlagen Scholven und Stettin wurden die Pendelbecherwerke von Anfang an vollautomatisch ausgerüstet, das pendelbecherwerk von Leuna wurde durch nachträgliche Änderungen auf den gleichen Stand gebracht.

In den Kontaktweg sind vor der Einschleusung des Kontaktes in die Spaltöfen und Regenerationsöfen Schwingsiebe eingeschaltet, die entsprechend der chemischen Lebensdauer durch eine bestimmte Maschenweite des Drahtsieves den Kontakt grössermässig aussondern. Bei diesen Sieben und den dazu gehörigen Staubsaugern haben sich betriebliche Schwierigkeiten bisher nicht ergeben. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass der Hub der Wuchtsiebe auf die mechanischen Eigenschaften des Kontaktes richtig eingestellt sind.

Bei einem Teil der neu erstellten Dehydrieranlagen entstanden anfangs Schwierigkeiten durch zu geringe Neigungswinkel in den "Rutschwegen" des Kontaktes. Bei den ursprünglichen Planungen wurde ein Winkel von ca. 35° ausgeführt, der bei den folgenden Planungen auf 40° vergrössert wurde.

Der in der Anlage eingesetzte Kontakt verliert infolge des wiederholten Umwälzens und der damit verbundenen ungleichmässigen mechanischen Beanspruchung sehr schnell seine gleichmässige Kugelform. Infolge der ungleichmässigen mechanischen Beschaffenheit und Beanspruchung des Kontaktes entstehen durch den Abrieb erhebliche Abweichungen in den Grössen der Kontaktkörner unter einander. An den Schrägtrichterstellen des Kontaktes tritt auch der Kontakt mechanisch. Diese Beanspruchung wirkt sich besonders ungünstig bei der Kontaktverteilung im Spaltofen aus. Bei der ursprünglich gewählten Form der Kontaktverteilung wurden die Rohre der einzelnen Kontaktwerke

015

01970

AT 244/3.1.
Dr. K. Pz.

Sachverhalt T 52

mit Kontakt verschiedener Grösse beliefert. Bestimmte Rohre erhielten bevorzugt grossen Kontakt, während da - für andere Rohre nur mit kleinem Kontakt gefüllt wurden. Durch die verschiedenartige Füllung der Rohre hatten die im Gleichstrom mit dem Kontakt verlaufenden Produktgase verschieden hohe Strömungswiderstände zu überwinden. Die mit kleinem Kontakt gefüllten Rohre wurden mit weniger Gas beaufschlagt, das infolge der geringeren Menge auf eine höhere Temperatur beheizt wurde und somit einen besseren Umsatz ergab. Die mit grossem Kontakt gefüllten Rohre wurden mit zu viel Gas beaufschlagt, die Temperatur lag deshalb zu tief, und wurden schlechte Umsätze erzielt. Zu bemerken ist hierzu noch, dass sich die Erscheinungen der ungleichmässigen Kontaktverteilung mit dem betrieblichen Nachweis der ungleichmässigen Rauchgasverteilung überlagern. Durch den Einbau besonderer Leitbleche für die Aufgabe des Kontaktes in die einzelnen Rohrbündel ist es gelungen, die Kontaktmischung weitgehendst zu vermeiden.

9. Wärmebilanz des Spaltprozesses.

Die Betriebserfahrungen der einzelnen Anlagen haben ergeben, dass es möglich ist, die Wärmebilanz des Spaltprozesses fast vollständig auszugleichen. Durch das gewählte System der Wärme-Regeneration sind nur geringe Dampfmenngen zur Verdampfung des Eingangsbutans zusätzlich erforderlich. Durch geeignete Verwendung der beim Spaltprozess anfallenden Wasserstoff- und Krackgase kann der Heizgasbedarf für die Dehydrieröfen und Regenerationsöfen fast vollständig gedeckt werden. Diese fast ausgeglichene Wärmebilanz des Dehydrierprozesses wurde ohne besondere betrieblichen Schwierigkeiten bei allen Anlagen erreicht. Beim Fahren der Anlage mit Normalbutan (AT-Verfahren) ist infolge der selektiven Dehydrierung der Heizgasbedarf etwas grösser als bei der Isobutan-Dehydrierung.

10. Flanschenverbindungen am Ofen.

In der Dehydrierungsanlage sind bei den Rohrleitungsanlagen keine besonderen Schwierigkeiten beim Betrieb eingetreten. Lediglich die heissen Flanschverbindungen hinter den Spitzenverdichtern gaben verschiedentlich zu Beanstandungen Anlass. Durch Abbleichen dieser heissen Flanschverbindungen mit brennenden Fackeln wurden die Störungsstellen ermittelt. Für diese Flanschverbindungen wurden anfangs normale DIN-Flanschen mit Nut und Feder verwendet. Durch die häufigen Undichtigkeiten mussten diese heissen Flanschverbindungen wiederholt nachgezogen werden, wobei teilweise erhebliche Deformationen ein-

016

traten. Neue stärkere Flanschen waren nicht schnell genug beschafft und wurden deshalb in vielen Fällen die Flanschverbindungsstellen durch Dichtschiessen betrieblich gesichert.

Beim AT-Programm wurden auf Grund dieser Erfahrungen die heissen Flanschverbindungen nicht mehr mit Nut und Feder sondern mit Keildichtungen ausgeführt. Bei dieser Konstruktion sind die Flanschen erheblich stärker. Ausserdem wurden die Schrauben als Dehnungsschrauben ausgebildet. Um die heissen Flanschverbindungen gegen Wärmeschwankungen zu schützen, ist es zweckmässig, das Ofen -Oberteil mittels Isolierschürzen abzuschirmen.

11. Kaltgas-Zuführung.

Um die aus dem Dehydrierofen kommenden Produktgase auf eine bestimmte Temperatur abzukühlen, wird bei dem Austritt der heissen Gase zur Schonung der Schleusen kaltes Gas zugemischt. Dieses Kaltgas wird dem Produktgasweg hinter den Gaskühlern entnommen. Dieses Kaltgas wird mittels besonderer Gebläse unterhalb der Rohrbündel in die Dehydrieröfen eingedrückt. Die Gebläse waren ursprünglich für einen Betriebsdruck von 2500 mm WS bestellt. Da die Gaswege im Unterteil des Spaltofens sich durch Kontaktstaubablagerung sehr leicht zusetzen, reichte der Druck der Kaltgasgebläse nicht aus. Die neuen Kaltgasgebläse wurden daher für einen Druck von 5 000 mm WS ausgelegt. Neuere Erfahrungen haben ergeben, dass die Anlagen ohne betrieblichen Schwierigkeiten auch ohne Kaltgas gefahren werden können.

12. Automatische Steuerung der Spaltanlage.

Für die wesentlichen Schaltprozesse der Spaltanlage wurde eine elektrische Automatik eingebaut. Die elektrische Automatik wurde aus besonderen Überlegungen nicht vollautomatisch ausgebildet. Bei der gewählten halbautomatischen Ausführungsform muss der Bedienungsmann von Zeit zu Zeit auf Befehlsanforderung (Ruperton) gewisse Schaltvorgänge durch Bedienung von Schaltern einleiten. Nennenswerte betriebliche Störungen haben sich bisher bei der Automatik nicht gezeigt.

e) Gas Kühlung und Gasreinigung.

Die Gas Kühlung wird hinter dem Spaltfen, vorwiegend in den Wärmeaustauscher- Aggregaten vorgenommen. Gegenüber der ursprünglichen Leuna- Ausführung ist bei den T 52- Anlagen für Scholven und Stettin, und demzufolge auch bei den neuen AT- Anlagen die Wärme- Abgabe in den Butan- Verdampfer hinzugekommen, so dass wir eine Kühlung für das Ofen- Ausgangsprodukt nur noch von ca. 100° C auf 40 bis 45° C mit Wasser vorzunehmen haben. Die bei den alten Anlagen geplante Ausführung der Gaskühler hat sich bewährt. Es sind hierbei keine Änderungen erforderlich gewesen.

Für die Gasreinigung wurde bei den T 52- Anlagen hinter den Gaskühlern eine eigene Filteranlage erstellt, die das Gas von dem mitgerissenen Kontaktstaub reinigen sollte. Es wurden Intensiv- Filter, die nach dem Schlauch- filter- Prinzip arbeiten, gewählt. Das Schlauchfilter- Prinzip hat sich im späteren Betrieb als verfehlt erwiesen. Der Grund hierfür ist folgender: Beim Dehydrierprozess bilden sich Polymerisate, die ab 200° C kondensieren. Diese Polymerisate schlugen sich an den Ausgängen des Wärmeaustauschers I, in den nachfolgenden Leitungen, ausserdem bei Leuna im Gaskühler und bei den Anlagen Scholven und Stettin im Ausgang des Verdampfers nieder. Der mitgerissene Kontaktstaub setzte sich an den ölligen Wänden fest und gingen langsam die Leitungen zu; er gelangte aber nicht bis zu den zur Staubabscheidung bestimmten Intensiv- Filtern, die daher stillgelegt wurden. Diesem Übelstand wurde dadurch abgeholfen, dass vor den Verdampfern Koksfilter eingebaut wurden. Die Versuche, die bei den T 52- Anlagen hiermit gemacht wurden, haben gute Erfolge gezeigt. Weiterhin erhielt der Wärmeaustauscher I für den Ausgang des Ofenproduktes einen Umgang, so dass dieser Wärmeaustauscher I leicht gereinigt werden kann, ohne den Ofen ausser Betrieb zu setzen. Die Reinigung des Wärmeaustauschers I erfolgt mit heissem Mittelöl und ist bei der Normalbutan - Dehydrierung (AT- Verfahren) besonders wichtig.

f) Kontakt- Regeneration.

Die Kontakt- Regeneration ist in der Auslegung so vorgesehen, dass für 2 Betriebsöfen ein Kontakt- Regenerations- ofen erstellt ist. Die Kontakt- Regenerationsöfen haben sich im Laufe der Erstellung der T 52- Anlagen und AT- Anlagen verschiedentlich geändert.

Der Regenerationsofen ist ein Schachtofen, in den von einem darüber liegenden Kontaktkammer der Kontakt eingefüllt wird. Der Kontaktraum wird durch 2 mm Streckmetall hergestellte Zylinder gebildet. Unterhalb dieses Kontakt-raumes sitzen Schleustaschen, durch die der Kontakt in die Austragvorrichtung gelangt, die im Prinzip der Vorrichtung im Dehydrationsofen entspricht. Über einen Auffangtrichter und anschließende Rohrleitung wird der Kontakt in den unteren Schlenkbunker und von da in das Pendelbohrwerk geleitet.

Mit einem Umwälzgebläse wird durch entsprechende Rohrleitungen durch den zylindrischen Kontaktraum im Ofen Rauchgas mit einer Temperatur von ca. 400° C gedrückt, das im Anfang den kalten Kontakt aufheizt und nachfolgend durch Zugabe von Luft das Abbrennen des Kohlenstoffs der Kontaktkörner bewirkt und somit den Kontakt wieder aktiviert. Dieses Umwälzen des Rauchgases mit Sauerstoffdosierung hat sich bestens bewährt.

In Fortfall ist jedoch die in den früheren Öfen vorgesehene Nachregeneration in dem unteren Teil des Regenerationsofens gekommen. Diese Nachregeneration wurde durch kalte Luft bewirkt, die über besondere Regler in den unteren Teil des Regenerationsofens eingeblasen wurde. Diese Nachregeneration hat sich nicht bewährt, weil durch unregelmäßige Luftzufuhr, infolge schlechten Arbeitens der Regler eine Verbrennung des unteren Teiles des Regenerationsofens und ein Totbrennen des Kontaktes verursacht wurde. Durch das Umwälzen des Rauchgases wird eine ausreichende Regeneration des Kontaktes erreicht.

Bei den Regenerationsöfen von Scholven und Stettin sind durch Falschlieferen des Streckmetalls Schwierigkeiten durch zu grosse Schlitzte des Streckmetalls aufgetreten. Die Schlitzte setzten sich mit Kontakt voll bzw. liessen in den Innenraum Kontakt eintreten. Scholven und Stettin versuchten durch Drahtgeflechte, die auf die Streckmetall-Zylinder gelegt wurden, diesen Uebelstand zu beseitigen. Die Maschen des Drahtgeflechtes setzten sich auf der Innenseite des Kontakt-raumes zu. Bei den jetzt bestellten Regenerationsöfen ist diese Erfahrung berücksichtigt. Als Material für die Einsätze zum Regenerationsofen ist Sioromal 3 in Auftrag gegeben worden. Der äussere Mantel wird aus Drahtgeflecht und der Innenmantel aus Streckmetall hergestellt. Bei Versuchen an den Regenerationsöfen Stettin hat sich ebenfalls das Material TS 53 bewährt, während ein Versuch mit gelochtem Eisenblech einen weniger guten Erfolg hatte.

01974

AT 244/B.f.
Dr. K5/ps.

Überblick T 52

Um den Regenerationsofen zu vereinfachen, ist man dazu übergegangen, die Austragvorrichtung auszubauen. Man steuert den Ablauf des gesamten Kontaktes durch die vorgesehenen Abschlussklappen und Plattenschieber. Diese Massnahme soll auch bei den AT-Anlagen getroffen werden.

Nach dem Austritt des ungewählten Rauchgases aus dem Regenerationsofen wird durch einen Luftkühler das Rauchgas bei Bedarf gekühlt. Diese Massnahme ist vorwiegend zum Schutz des Rauchgas-Gebläses getroffen. Die in den alten Anlagen vorgesehenen Luftkühler haben sich als zu gross erwiesen und wurden bei der Planung der AT-Anlagen entsprechend verkleinert. Als Kühlmittel war bei den T 52-Anlagen Druckluft vorgesehen, für die eigene Gebläse aufgestellt waren. Da ein Abgashornstein genügend Aufwind für die Kühler erzeugt, kommen die Kühlluftgebläse in Wegfall.

B. Gaskondensationa) Kompression.

Das aus der Spaltenanlage kommende Gas gelangt in die Kompressoren. Parallel zu der Ansaugleitung der Kompressoren ist als Puffer ein normaler Gasometer im Nebenschluss geschaltet. Als Kompressoren werden bei allen T 52- und AT-Anlagen stehende zweistufige Kolbenkompressoren der Firma Rheinmetall Borsig, Berlin, verwendet. Entsprechend der Grösse der einzelnen Anlagen sind mehrere Kompressoren aufgestellt, die sämtlich parallel arbeiten. Sie werden angetrieben durch schnellaufende Elektro-Motoren, deren Drehzahl durch Getriebe herabgesetzt wird. Besondere Schwierigkeiten sind bei den Kompressoren nur an den Ventilen aufgetreten, die ständig nach kurzer Laufzeit undicht wurden. Es stellte sich heraus, dass neben dem mitgerissenen Kontaktstaub das Material der Ventilteller an diesen Schäden schuld war. Diese Vorbedingungen für die Schäden wurden beseitigt, und werden künftig die richtigen Materialien verwendet.

Für die Kompressoren muss gereinigtes Kühlwasser zur Verfügung stehen. Es wurde daher bei der Planung der T 52- und auch der AT-Anlagen ein gesonderter Wasserkreislauf vorgesehen. Die Anordnung dieser Anlage ist unverändert geblieben.

In der Saugleitung der Kompressoren wurde nachträglich ein Flüssigkeits-Abscheider eingebaut, um die Maschinen vor Flüssigkeitsschlägen zu schützen.

020

01975

AT 244/Brf.
Dr.K5/Ps

Überblick T 52

Bei den Kompressionsanlagen wurde die Druckleitung sehr reichlich in Durchmesser ausgelegt, um ein möglichst stoßfreies Arbeiten zu gewährleisten.

In der Druckleitung ist ein Ölabscheider, der zum Teil mit Raschigringen und zum Teil mit Wellblech gefüllt ist, eingebaut, der mitgerissenes Schmieröl zuverlässig abstreift.

b) Kondensation:

Die Kondensation ist als zweistufige Anlage gebaut. In der sogenannten Warmstufe wird das komprimierte Butan in Kondensatoren, die mit Rückkühlwasser beschickt sind, kondensiert. Die nicht in dieser Stufe kondensierten Gase gelangen in eine darunter angeordnete Kaltstufe, die mit 5 bis 8-gradigem Wasser gefahren wird. Fast alle C_4 -Kohlenwasserstoffe kondensieren in dieser Stufe. Die Restgase, vor allem Wasserstoff, werden über ein Druckhalteventil der nachgeschalteten Ölwäsche zugeleitet. Das kondensierte Produkt läuft aus beiden Kondensationsstufen einen zu ebener Erde liegenden Kondensat-Sammelbehälter zu und wird entweder durch eigenen Druck oder mittels Kreiselpumpen dem Zwischentanklager zugeführt.

Das 5 - 8 gradige Wasser wird in einer normalen NH_3 -Kälteanlage erzeugt, die bisher zu Beanstandungen keinen Anlass gab.

c) Ölwäsche:

In der Ölwäsche werden aus den nichtkondensierten Gasen ein Teil der C_4 -Kohlenwasserstoffe und die C_3 -Kohlenwasserstoffe ausgewaschen, um sie zurückzugewinnen. Die Leuna-Ölwäsche arbeitet folgendermassen:

In Ölwaschtürmen wird das Butan aus den Gasen durch Waschöl absorbiert. Die Ölwaschtürme sind als stehende Rohrbündelapparate ausgebildet. Das Waschöl wird durch Kaltwasser im Gegenstrom gekühlt und so die Absorptionwärme kontinuierlich abgeführt (isotherme Fahrweise). Das mit Butan angereicherte Waschöl wird anschliessend in Entspannungsgefässen entspannt, wobei der grösste Teil des Butans frei wird. Anschliessend wird das Waschöl in Entgasungskolonnen durch Wärmetauscher vollständig ausgekocht. Das heisse Waschöl läuft im Gegenstrom an dem aus dem Ölwaschturm kommenden kalten Waschöl über Wärmetauscher in den Ölwaschturm zurück und wird so für den Waschprozess wieder vorgekühlt.

021

01976

AF 244/Brf.
Dr. K6/Ps.

Überblick T 52

Die Leuna-Ölwäsche hat sich bestens bewährt und zeichnet sich insbesondere durch ihren geringen Ölverbrauch aus.

Für die T 52-Anlagen Scholven und Steftin konnte aus Gründen der Arbeitsteilung diese Arbeit der Ölwäsche nicht übernommen werden. Diese Anlagen wurden von der Firma Bamag-Meguin errichtet und arbeiten folgendermaßen:

Das Butan aus dem nichtkondensierten Restgas wird in einer mit Spezialböden ausgerüsteten Ölwaschkolonne durch vorgekühltes Waschöl ausgewaschen. Ursprünglich wurde das Waschöl auf seinem Wege durch die Kolonne an 2 Stellen zur Abführung der Absorptionwärme zwischengekühlt. Diese Kühlung erwies sich als überflüssig und wurde daher bei den bestehenden Anlagen ausgebaut und bei den neuen Anlagen nicht mehr vorgesehen. Das mit Butan angereicherte Waschöl tritt aus der Kolonne über Wärmeaustauscher in Gegenstrom zum zurückkommenden heißen Waschöl in einen Aufheizer und über diesen in einen Stripper mit aufgesetztem Plastrum. In diesem wird das Öl weitgehendst entgas und fließt über die oben erwähnten Wärmeaustauscher und Kühler zurück zur Waschkolonne.

Bei den Bamag-Ölwäschen machte die richtige Wahl des Waschöles sowohl in Scholven wie auch in Steftin lange Zeit Schwierigkeiten. Die mehrfach versuchten Öle zeigten nicht den gewünschten Wascheffekt, bei einigen Ölen trat sogar Verharzung auf. Die Verharzung konnte durch Zusatz von Phenolen zum Waschöl beseitigt werden. Die Phenolmenge, die zur Vermeidung der Verharzung dem Mittelöl beigegeben wird, beträgt etwa 5 - 10 %. Die Ölwäschen wurden in letzter Zeit teilweise mit Mittelöl B (Leuna und Pölitz) und teilweise mit dem isomeren Tetraalkoholstand der Tetraabcheidung von der T 52-Hydrierung (Scholven) gefahren.

Nach Durchführung der beschriebenen Änderungen erfüllten auch die Bamag-Ölwäschen die gestellten Betriebsanforderungen.

C. Destillationsanlagen.

Die Destillationen bei den T 52-Anlagen hatten folgende Aufgaben:

- a) Stabilisierung: Abtrennung des Propans und der niedrigeren Kohlenwasserstoffe aus dem Spaltgas.
- b) Butan-Trennung: Trennung des aus der Polymerisation kommenden Produktgemisches in Isobutanlauf-Isobutan und Restpolymerisat.

022

01977

AT 244/Bff.
Dr. Kb/Pz.

II). Referate der Tagung vom 14. / 15. März
1944.

025

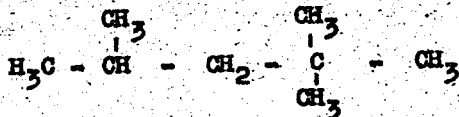
Referat Nr. 1.

Referent: Dr. Fischer

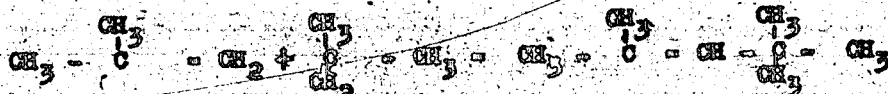
Thema: Beschreibung des AT-Verfahrens.

Die Fortentwicklung der Flugmotoren hat es mit sich gebracht, dass an die Treibstoffe besondere Anforderungen hinsichtlich Klopfverhalten und Überladefähigkeit gestellt werden mussten. An sich bekannte Mittel, um das Klopfverhalten von Treibstoffen zu verbessern, sind u.a. Zusätze von Bleitetraäthyl und Diisopropyläthyl. Da wegen der Zündverzögerung Bleitetraäthyl aber den Kraftstoff nicht in beliebiger Menge zugesetzt werden kann, und der an sich gute Diisopropyläthyl wegen seines Sauerstoffgehaltes, der als Ballast wirkt, nicht gern zugesetzt wird, ist man in Deutschland dazu übergegangen, Isooktan, oder Gemische von Isooktan und Isododekan zu erzeugen, die die Klopfzahl 100 haben und teils rein, teils im Gemisch mit minderwertigen Treibstoffen verfahren werden.

Das Isooktan mit der Klopfzahl 100 ist ein 2,2,4-Trimethylpentan und hat folgende Formel:



Es wird technisch am besten nach dem von Ipatiev vorgeschlagenen Verfahren durch Polymerisation von Isobutylon in Gegenwart von Schwefelsäure oder Phosphorsäure und anschließende Hydrierung des Diisobutylen gewonnen. Die Polymerisation kann man sich so vorstellen, dass ein Wasserstoffatom, das an dem doppelt gebundenen O-Atom des Isobutylen steht, an die Doppelbindung eines zweiten Isobutylenmoleküls tritt, wobei gleichzeitig eine Verknüpfung beider Isobutylenmoleküle stattfindet:



Diiisobutylene

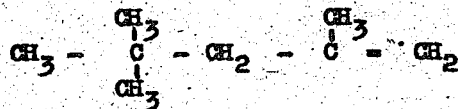
01979

AT 244/Erf.
Dr.K6/Pz.

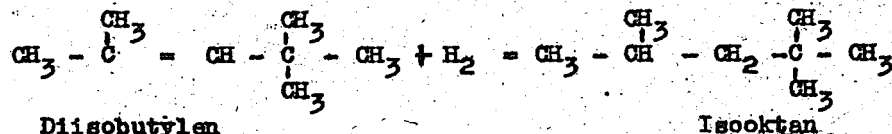
Referat Nr. 1.

-2-

Es entsteht aber bei der Dimerisierung noch ein anderes isomeres Diisobutylene



beide unterscheiden sich durch die Lage der Doppelbindung, liefern aber beide bei der Hydrierung dasselbe Produkt.



Diisobutylene

Isooktan

Da nun aber Isobutylene technisch stets im Gemisch mit etwas α und β -Butylene vorliegt, bzw. selbst an den sauren Katalysatoren z.T. isomerisiert wird, werden bei der Polymerisation auch andere isomere Isooktane erhalten. Ausserdem findet gleichzeitig eine Reaktion dreier Isobutylene-molekule zu einem Isodokangemisch statt. Dieses entsteht in einer Menge von 15 - 20 %, hat aber ebenfalls die Klopffzahl 100. Zu 0,5 bis 1 % treten auch Polymerisationen zu noch h"oheren Polymerisationsstufen ein.

Die hier genannten Produkte werden alle beim T 52-Verfahren erhalten, wie es in Leuna bis M"arz 1943 ausgef"uhrt wurde und in Scholven und P"oltitz noch heute in Betrieb ist.

Nach diesem Verfahren wird Isobutan an Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren bei etwa 600° teilweise zu Isobutylene dehydriert, letzteres an phosphors"aurehaltigen Katalysatoren herauspolymerisiert, und das nicht umgesetzte Isobutan der Dehydrierung wieder zugef"uhrt. Das olefinische Polymerisat wird anschliessend hydriert und enth"alt etwa 55 % 2,2,4-Trimethylpentan neben anderen Oktanen und neben Dodekan, hat die Klopffzahl 97 und ein gutes Ueberschlagverhalten.

Um die Isooktanerzeugung auf eine breitere Rohstoffbasis zu stellen und die Produktion zu erh"ohen, wurde das T 52-Verfahren durch das AT-Verfahren ersetzt.

Bei dem AT-Verfahren wird ausser Isobutan auch Normalbutan f"ur die Isooktanerzeugung eingesetzt, und, da in den meisten Treibstoffwerken beide Kohlenwasserstoffe auch etwa in dem Verh"altnis von 1 : 1 vorliegen, in dem sie f"ur die AT-Erzeugung ben"otigt werden, kann also die Isooktanmenge etwa doppelt so gross sein, als wenn nur nach dem T 52-Verfahren gearbeitet w"urde.

027

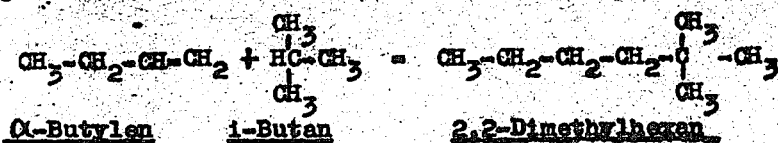
01980

AT 244/Err.
Dr. KB/Pz.

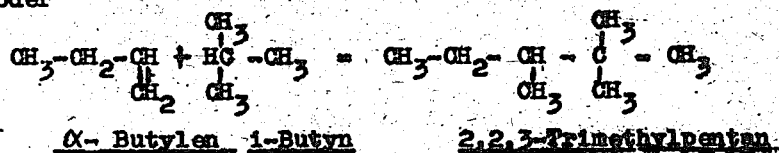
Referat Nr. 1

-3-

Bei dem AT-244-Verfahren, das seinen Namen nach dem Alkylat-Treibstoff und dem Bau, in dem es in Leuna bearbeitet wurde, erhalten hat, wird Normalbutan dehydriert, wobei sich α und β -Butylen etwa in Verhältnis 3 : 2 bilden. Mit diesen Butylenen wird Isobutan alkyliert und liefert ohne nachfolgende Hydrierung direkt ein Gemisch verzweigter Paraffine. Die Reaktion mit α und β -Butylen kann dabei zu folgenden Körpern führen:



oder



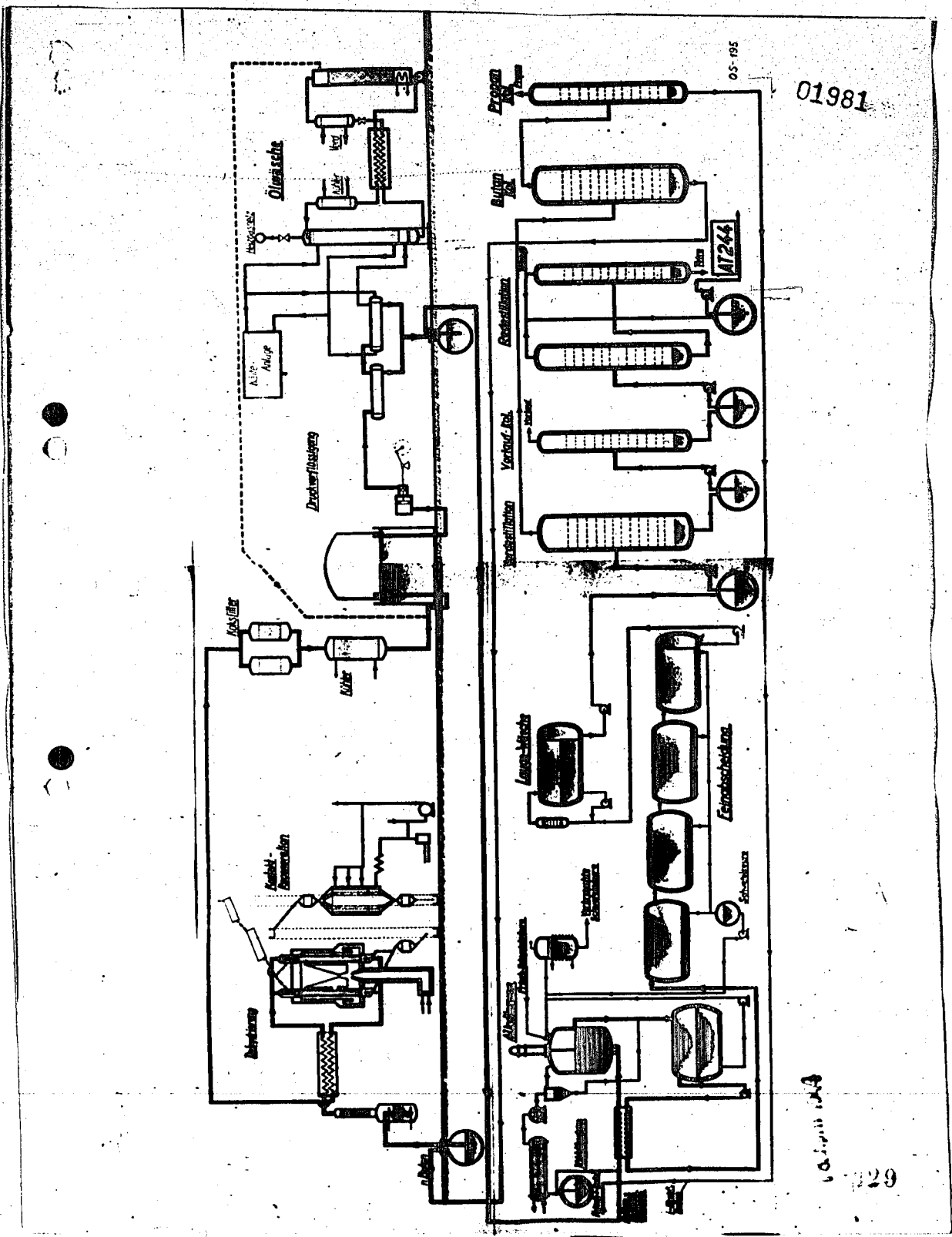
Zu letzterem führt rein schematisch auch die Reaktion von Isobutan mit β -Butylen.

Da nun diese Körper eher kaum, oder nur in untergeordnetem Mass entstehen, andererseits aber das Alkylat neben etwa 30 % 2,2,4-Trimethylpentan auch noch etwa 20 % 2,3,4-Trimethylpentan und ca. 25 % 2,3,3-Trimethylpentan enthält, ausserdem auch noch Körper mit 5, 6 und 7 C-Atomen entstehen, muss man annehmen, dass die Alkylierungsreaktion ziemlich komplexer Natur ist. Sicher treten dabei Isomerisationserscheinungen, Wanderungen von Methylgruppen und Wasserstoffatomen sowie Moleküllspaltungen auf. Auch die Reaktion, die aus drei C₄-Molekülen zum Dodokan führt, tritt in etwas geringerer Masse als beim T 52-Verfahren ein, aber ebenso wie dort bilden sich auch noch höhere Kondensationsprodukte in Mengen von 0,5 - 1 %.

Der Ablauf der Reaktion und die Zusammensetzung der Endprodukte hängen stark ab von der Konzentration des Isobutans und des gebildeten Alkylates. Die vorstehend angeführte Alkylatzusammensetzung wird erhalten, wenn Isobutan zu etwa 45 %, Alkylat zu etwa 15 % und Normalbutan zu etwa 35 % in dem die Alkylierung verlaufenden Kohlenwasserstoffgemisch enthalten sind. Allgemein gilt die Regel, dass die Produkte umso komplexer werden, je kleiner die Konzentration des Isobutans und je grösser die des Alkylates ist.

x) Man nimmt auch u. a. an, dass das Olefin sich mit dem Katalysator zu Mono- bzw. Dialkylschwefelsäureestern verbindet, und dass diese Ester unter Zurückbildung des Schwefelsäure mit Isobutan reagieren.

028



01981

05-195

01982

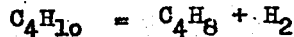
AT 244/Bst.
Dr. KB/Ps.

Referat Nr. 1.

In der Literatur werden Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Borfluorid und Schwefelsäure als Katalysatoren für die Alkylierung genannt. Letztere bietet aber, wie durch umfangreiche Versuchsarbeiten in Leuna festgestellt wurde, die meisten Vorteile hinsichtlich Ausbeute und Qualität der Produkte.

Im folgenden soll an Hand des beigelegten Schemas die Herstellung des Alkylat-Treibstoffes kurz beschrieben werden.

Normalbutan gelangt über einen Verdampfer und eine Wärmeregenerationsanlage in den Dehydrierofen, in dem das n-Butan im Gleichstrom mit einem schleusenden Kontakt durch von außen beheizte Kontaktrohre strömt. Bei etwa 540° wird es an dem kugelförmigen Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysator z. Zt. in Leuna mit einem Umsatz von 20-22% zu n-Butylen dehydriert. Arbeiten, die im Gange sind, diesen Umsatz auf 25% zu bringen, werden in den folgenden Referaten geschildert. Den Reaktionsverlauf der Dehydrierung stellt folgende einfache Gleichung dar:



Daneben finden aber Nebenreaktionen statt, die teilweise zur Spaltung von Butanmolekülen führen. Da gleichzeitig Wasserstoff anwesend ist, entstehen Propan und Propylen, Aethan und Aethylen sowie Methan. Ausserdem bildet sich auch elementarer Kohlenstoff zu 2 - 5% auf dem Kontakt, sodass dieser in einer Kontakt-Regenerationsanlage laufend regeneriert werden muss.

Das die Dehydrierung mit einem Gehalt von etwa 20% Butylen verlassende Butan-Butylengemisch wird durch Koksfilter entstaubt, heruntergekühlt und gelangt in einen Gasometer, aus dem es durch Kompressoren angesaugt wird. Bei 8 atü werden die kondensierbaren Anteile durch Kühlung verflüssigt, während der grösste Teil der C₁ und C₂-Kohlenwasserstoffe sowie der bei der Dehydrierung entstandene Wasserstoff gasförmig bleiben. Dieses Abgas wird in einem dahinter geschalteten Ölwasch-turm im Gegenstrom mit Öl von etwa 5° C berieselt und von dem tensionsmässig mitgeführten C₄-Kohlenwasserstoffen befreit und dann ins Heizgas gegeben. Die beim Auskochen des Öls anfallenden Kohlenwasserstoffe werden vor der Kompression wieder zugesetzt. Das Butan-Butylengemisch gelangt jetzt in eine Mischstrecke, in welcher es mit Frisch-1-Butan, mit 1-Kreislauf-Butan und mit Kühlbutan vermischt wird, bevor es in die Alkylierung eintritt.

Dass das Butan-Butylengemisch mit der dem Butylen entsprechenden Menge an frischem 1-Butan vermischt werden muss, ist auf Grund der Reaktionsgleichung selbstverständlich. Nicht selbstverständlich ist zunächst der Zusatz von 1-Kreislauf-Butan und Kühlbutan.

030

Dr. H. W.

August 29, 1941

- 3 -

Isobuten muss, wie bereits erwähnt wurde, in gewissen Mengen bei der Alkylierung zugegeben sein, da sonst die Reaktion nicht zu den gewünschten Produkten führt und Polymerisations- und andere Nebenreaktionen Platz greifen. Es hat sich herausgestellt, dass 60 - 70 Vol.-% 1-Buten-2-ylgruppen auf alle Kohlenwasserstoffe, vorhanden sein müssen, um das gewünschte Produkt und einen bestimmten Schwefelkohlenstoffgehalt zu erhalten. Man führt daher eine geeignete Gasphase ein, bestehend aus Isobuten und einem kleinen Prozentsatz an 1-Buten-2-ylgruppen. Man führt daher eine geeignete Gasphase ein, bestehend aus Isobuten und einem kleinen Prozentsatz an 1-Buten-2-ylgruppen.

Der Zusatz der vier Komponenten, des Isobutens, ist notwendig, um die Alkylierungsreaktion von 0° in den Reaktor zu bringen. Die Reaktor-temperatur wird durch die Alkylierung auf ca. 250 Grad gehalten. Die Reaktor-temperatur wird durch die Alkylierung auf ca. 250 Grad gehalten. Die Reaktor-temperatur wird durch die Alkylierung auf ca. 250 Grad gehalten.

Die Mischung der vier Komponenten:

- Butan - Butylengemisch
- 1-Frisch-Butan
- 1-Isobuten
- Isobuten

gelangt hinter der Nachstrecke über Wärmeaustauscher in die Alkylierkammer von je ca. 30 m³ Inhalt, wobei jedes Reaktorstück mit 11 - 12 m³ dieser Mischung durch 2 am Boden befindliche Rohrleitungen beschickt wird. Nach einer Verweilzeit von ca. 1 Stunde fließt die Mischung von Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff in einen nachgeschalteten Trennbehälter, von dem etwa 30 m³ Inhalt, über, aus dem die Schwefelkohlenstoff wieder in den Reaktor zurückgepumpt wird. Von der wird laufend ein kleiner Teil als verbrauchte Schwefelkohlenstoff abgezogen. Diese Menge wird durch Frisch-Schwefelkohlenstoff von 99,5% ersetzt.

Das Gas, das die oben erwähnte Menge an Schwefelkohlenstoff enthält, wird durch die Reaktor-temperatur auf ca. 250 Grad erwärmt. Die Reaktor-temperatur wird durch die Alkylierung auf ca. 250 Grad gehalten.

Das Butan-Isobuten-Gemisch wird vor dem Reaktor durch einen Nachkühler von 100 Grad auf 25 Grad abgekühlt. Die Reaktor-temperatur wird durch die Alkylierung auf ca. 250 Grad gehalten.

01984

AT 244/Bst.
Dr. Kn/ka.

Referat Nr. 1.

-6-

Das so vorgereinigte Butan-Alkylat-Gemisch mit einem Gehalt von ca. 15 % Alkylat wird jetzt in die Destillation eingeschickt.

In der Vordestillation werden die C₇- und C₈-Kohlenwasserstoffe überdestilliert und das AT-Produkt mit einem geringen Anteil von C₅, C₆ und C₇-Kohlenwasserstoffen wird im Sumpf abgenommen.

Das Kopfprodukt der Vordestillation wird in der Butan-Kolonne in 85 %iges 1-Kreislauf-Butan und 15 %iges n-Butan zerlegt. Letzteres kehrt in die Dehydrierung zurück, während das 1-Kreislaufbutan in der Propan-Kolonne noch von C₂-Kohlenwasserstoffen befreit werden muss, bevor es vor der Alkylierung wieder zugesetzt werden kann.

Das Sumpfprodukt der Vordestillation wird in der Vorlaufkolonne von Pentan, Heptan und Hexan befreit, die zwar nur in der Grössenordnung von 0,2 - 0,5 % von der AT-Menge vorhanden sind, aber wegen des ordnungsgehemmten Siedebeginns aus dem Produkt entfernt werden müssen. Anschliessend werden in der Redestillation drucklos das Isooctan und seine Homologen überdestilliert, während in einer nachgeschalteten Vakuum-Kolonne das Dodekan von den höheren Alkylierungsprodukten, die wir kurz als "Tetra" bezeichnen, getrennt wird. Letztere sind normalerweise maximal zwar nur zu etwa 0,5 % im AT-Produkt vorhanden, sieden aber von 200 - 300° C und müssen restlos entfernt werden, da sonst das Siedende von 200° C für das AT nicht eingehalten werden kann.

Die Isooctanfraktion und die Dodekanfraktion werden hinter den beiden Kolonnen gemischt und verlassen als Sumpf- und testgerechtes AT 244 die Anlage.

In Werken, in denen das Verhältnis von n : i-Butan nicht dem gewünschten Verhältnis von 1 : 1 entspricht, muss das eine oder andere Produkt von anderen Werken zugefahren werden. Bei i-Butan-Mangel kann n-Butan in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei ca. 100° an Aluminiumchlorid als Katalysator zu i-Butan isomerisiert werden. In einigen AT-Anlagen ist die Isomerisationsanlage ein wesentlicher Bestandteil der Fabrikation. Über Einzelheiten wird in einem besonderen Referat berichtet.

Die Erfahrungen mit der AT-Anlage in Leuna haben gezeigt, dass nachden eine grosse Anzahl von Erfahrungen in der Dehydrierung vorliegen und bei den Neubauten berücksichtigt sind, von dieser Seite keine Mängel zu befürchten sind. Ferner ist erwiesen, dass die Alkylierung ohne der Destillation einfach und ergebnisreich gefahren werden können. Gegenüber dem bisher angewendeten T 52-Verfahren liegen aber verschiedene Vorteile vor. Bei einem doppelt so hohen Produktionsbrauch nur die Hälfte des Rohstoffe darstellt zu werden, sind besonders wichtig, ist, wenn man an die Arbeitsverluste gerade dieser Stufe denkt, auch den Vorteil der

032

01985

AT 244/Brf.
Dr. K. Pz.

Referat Nr. 1.

-7-

Dehydratortemperatur 540 gegenüber 600° bei 1-Butan. Dass die Hydrierung des Diisobutylens fortfällt, ist ebenfalls ein Vorteil, ausserdem die Tatsache, dass die Alkylierung, wenn sie richtig gefahren wird, selbst mit praktisch theoretischer Ausbeute verläuft und betrieblich zum mindesten nicht schwieriger als die Polymerisation des T 52-Verfahrens zu fahren ist.

Was die Klopfzahl des AT-Produktes in Verhältnis zum T 52-Produkt betrifft, so liegt sie zwar nur bei 92 - 94 gegenüber 97, aber das Überladeverhalten hat im Gemisch mit 80% IHD-Benzin keine Unterschiede in beiden Produkten ergeben.

Die geforderten Qualitäten des AT-Produktes können, wie der Betrieb in Louna gezeigt hat, ohne weiteres eingehalten werden, wenn die Schwefelsäurekonzentration bei der Alkylierung nicht unter 88% und der 1-Butanspiegel nicht unter 95% sinkt. Dafür ist aber auch die Qualität der Rohstoffe wichtig. Das frisch zugeführte 1-Butan soll nicht mehr als 2% C₃-Kohlenwasserstoffe enthalten, da ein höherer Gehalt den 1-Butanspiegel in der Alkylierung ungünstig beeinflusst. Das n-Butan soll andererseits nicht über 1% C₃-Kohlenwasserstoffe enthalten, da ein Mehr in der Dehydrierung zu vermehrter Ölbildung und Verkrackung führt, wodurch mechanische Schwierigkeiten auftreten und in der Alkylierung die Schwefelsäurekonzentration ungünstig beeinflusst wird.

Wenn alle diese Bedingungen sorgfältig eingehalten werden, sind keine Schwierigkeiten bei der Durchführung des AT-Verfahrens zu befürchten.

093

01986

AT 244/Ref.
Dr. KB/Fe:

Diskussion zu Referat 1.

Dr. Hüttner

Herr Dr. Hüttner fragt an, ob Versuchsergebnisse vorliegen über den max. Gehalt an Propan und Pentan im Butan beim AT-Verfahren.

Dir. Dr. Giesen:

Zu viel Propan in der Alkylierung ergibt ein AT-Produkt mit schlechter Oktanzahl. Das Pentan stört in der Dehydrierung, da es dort gekrackt wird, und die Krackprodukte die Rohrbündel-Apparate zusetzen und gefährden. Der zulässige Pentangehalt im Butan soll nicht mehr als max. 1 % betragen.

Der zulässige Propangehalt im Eingangsprodukt hängt von der Leistungsfähigkeit der Propan-Kolonne ab, d.h. die C₃-Kolonne muss soviel Propan abtrennen können, dass der zulässige Propanspiegel im Mischer nicht überschritten wird.

Eine systematische Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes zur genauen Festlegung der Grenzwerte konnte bisher wegen dringender anderer Aufgaben noch nicht durchgeführt werden.

034

POOR
COPY

12

01987

AT 244/Erz.
Dr. KB/Pz.Referat Nr. 2Referent: Dr. Herbert.Thema: Dehydrierung.

Die erste Reaktionsstufe des AT-Verfahrens ist die katalytische Dehydrierung des n-Butans zu n-Butylen. Diese stark endotherme Reaktion wird hier großtechnisch in einem ausgenbeheizten Röhrenofen durchgeführt, wobei der Katalysator von oben nach unten durch den Reaktionsraum bewegt wird. Die Wiederbelebung des Katalysators wird in einem gesondert aufgestellten Schachtofen vorgenommen.

Bei der technischen Durchführung dieser stark endothermen Reaktion, welche hohe Temperaturen von 500-600° erfordert, konnten einige interessante Beobachtungen an den Betriebsdehydrieröfen gemacht werden; die daraus entwickelten Verbesserungen werden im Folgenden kurz beschrieben:

Zunächst wurde festgestellt, dass der Umsatz in den 8 Bündeln des Dehydrierofens bei vollständig geöffneten Rauchgasdrosselklappen unterschiedlich war. Es wurden Differenzen von 10 - 12% im Olefingehalt des Reaktionsgases für einzelnen Bündel bestimmt; dies ergibt bei 20 %igem Umsatz Abweichungen von ± 30 bis 40% vom mittleren Umsatz des Ofens. Die Ursache dafür war in ungleichmässiger Produktbelastung oder ungleichmässiger Rauchgasverteilung auf die einzelnen Ofenbündel zu suchen. Messungen an den Butangaseintrittsleitungen der 8 Bündel eines Ofens zeigten nur geringe Abweichungen von maximal $\pm 10\%$ vom Mittelwert der Butanbelastung. Durch Regulierung mit den eingebauten Drosselklappen im Rauchgasweg können gleichmässige Umsätze in allen 8 Bündeln des Ofens erzielt werden. Im waagrechten Wälzkanal waren drehbare Drosselklappen vorgesehen worden und die abziehenden Rauchgasmenge können durch senkrecht Verschieben einer waagrechten Platte gegen die untere Öffnung des senkrechten Abzugskanals eingestellt werden. Mit Hilfe dieser Drosselklappen wurden die einzelnen Bündel bis auf Unterschiede von etwa 4% Olefingehalt abgeglichen; die Drosselklappen sind jetzt mit Hilfe von 2 - 3 cm breiten Rahmen genau eingepasst. Durch das genauere Einpassen konnten die Unterschiede im Olefingehalt auf nur noch $\pm 3\%$ nach der Regulierung eines Ofens vermindert werden gegenüber den etwa 4% im Anfahrzustand der Dehydrieranlage.

035

POOR
COPY

12

C1988

Dr. Kb/Pz.

Referat Nr. 2

Im Betrieb erfolgt jetzt die Einregulierung der Ofenbündel auf gleichmäßigen Umsatz mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsgerätes, welches den Wasserstoffprozentgehalt im Spaltgas anzeigt; dieser ist dem Ofenringgehalt unmittelbar gleichzusetzen. Wenn die Dehydratoröfen nach Temperatur gefahren werden, treten Umsatzschwankungen auf, welche während einer Messperiode merkbare Werte annehmen können. Wir arbeiten daher so, dass wir vor und nach jeder Messung an einem Ofenbündel auch den Wasserstoffgehalt im Ofenausgang messen und auf diese Weise die Umsatzschwankungen im gesamten Ofen bei der Bündelmessung durch Interpolation mit berücksichtigen. Wenn 2 Geräte zur Verfügung stehen, kann die Messung am Bündel und am Ofenausgang gleichzeitig vorgenommen und dadurch das Durchmessen eines Ofens zeitlich abgekürzt werden.

Im 1. Bild ist die Auswertung einer derartigen Messung aufgezeichnet. Die ausgezogene Kurve stellt den Wasserstoffprozentgehalt dar, die gestrichelte Kurve die an den Bündeln gemessenen Werte und die strichpunktierte Kurve die wahren Unterschiede unter Berücksichtigung der Schwankungen des Umsatzes des gesamten Ofens durch Korrektur des gemessenen Wertes. Das Bild 1 zeigt die Messung eines Ofens, bei welchem alle Rauchgasklappen vollständig geöffnet sind, also noch keine Einregulierung vorgenommen worden ist. Bei Unterschieden von nur 2% im Umsatz innerhalb der Ofenbündel würden sich die Fehler durch Schwankungen der gemessenen Werte im Ofenausgang ohne die Korrektur bereits sehr stark bemerkbar machen, was bei dem im Bild dargestellten Zustand wegen der grossen Differenzen an den Bündeln natürlich nur wenig der Fall ist.

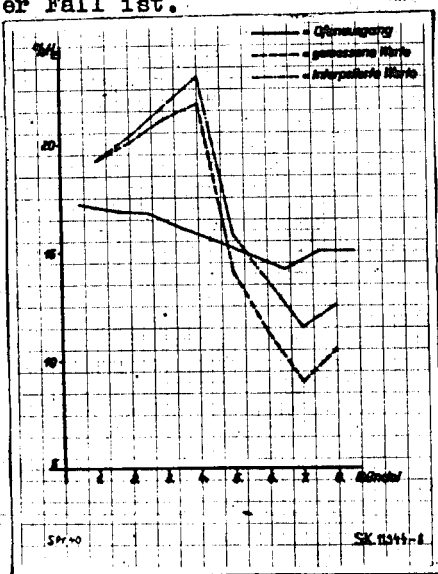


Bild 1: Umsatz der Ofenbündel eines Dehydratorofens mit geöffneten Rauchgasklappen gemessen mit dem Wasserstoffgehalt unter Berücksichtigung der Schwankungen des gesamten Ofenausgangs.

038

FOUR COPY

12

01989

AT 244/Er. Referat Nr. 2.
Dr. K8/Pz.

Im 2. Bild wird die Einregulierung eines Ofens durch Wiedergabe der registrierten Messwerte gezeigt. In der 1. bis 3. Messung sind deutlich die Linien der Ofenausgangsschwankungen zu sehen, um welche sich links und rechts die gemessenen Werte der einzelnen Bündel gruppieren. Bei der 4. Messung, dem einregulierten Zustand, sind die einzelnen Bündel vom Ofenausgang nicht mehr zu unterscheiden, die Differenzen betragen 1 - 2% maximal (MV = % Wasserstoff). Bei der Einregulierung dieses Ofens wurde von einer Grundstellung der Rauchgasdrosselklappen ausgegangen, bei welcher die Klappen der Bündel 1 - 4 stark eingedrosselt und die Klappen der Bündel 5 - 8 ganz geöffnet waren; durch geringe Korrekturen dieser Grundstellung wurde das im Bild 4 gezeigte Ergebnis erzielt. Bei allen Dehydrieröfen bietet sich nach der Bündelausgleichung dasselbe Bild: Die Klappen der Bündel 1 - 4 sind stark gedrosselt, die Klappen der Bündel 5 - 8 nahezu oder ganz geöffnet. Für die Einregulierung des Ofens sind die Drosselklappen jeweils gleichmäßig stark gedrosselt oder geöffnet. Nach der Einregulierung läuft ein Ofen meist eine Woche oder noch länger, bis sich wieder eine kleine Nachkorrektur erforderlich macht.

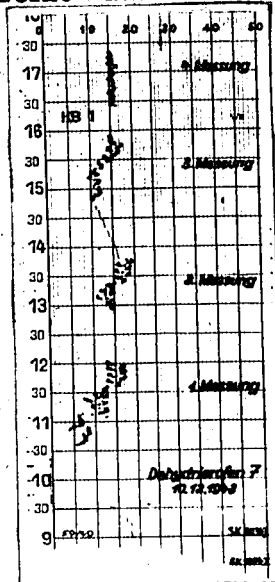


Bild 2: Einregulierung eines Dehydrierofens mit dem Wasserstoffsreiber.

Die Ursache der ungleichmäßigen Behandlung der einzelnen Ofenbündel konnte bisher noch nicht einwandfrei aufgeklärt werden.

037

POOR
COPY

12

01990

AT 244/Erf.
Dr.K5/Pz.

Referat Nr. 73

Kontaktverteilung.

Bei dem Ausbau des Kontaktes aus dem Dehydrierofen konnte jedesmal festgestellt werden, dass der Kontakt, welcher sich in den nach der Ofenseite zugekehrten, also inneren Rohren eines Bündels befand, wesentlich stärker geschwärtzt war und einen wesentlich höheren Koksgehalt hatte als der Kontakt aus den Aussenrohren. In ursächlichem Zusammenhang damit stand die Tatsache, dass das Hängenbleiben des Kontaktes in den Rohren, welche nach dem Anfahren der Isobutandehydrierung für das T₃₂-Verfahren häufig auftrat und zeitweise zum Aufreißen der Rohre führte, bevorzugt an Innenrohren erfolgte. Die Erscheinungen waren nur dadurch zu erklären, dass in den Innenrohren ein wesentlich höherer Umsatz, verbunden mit stärkerer Krackung und erhöhter Koksabscheidung stattfand als in den Aussenrohren. Die Ursache dafür war, wie bei den Ofenbündeln, in ungleichmäßiger Produktbelastung der einzelnen Rohre einerseits oder andererseits in ungleichmäßiger Rauchgasverteilung auf die einzelnen Bündelrohre zu suchen. Ausserdem war beobachtet worden, dass der durch den Kontaktabrieb erzeugte Kontaktsplitt in den Innenrohren angereichert war, während die Aussenrohre nahezu frei von Splitt waren. Dieser Umstand führte auch dazu, dass sich die Schlitzrohre der Innenrohre stark mit Splitt zusetzten, während die Schlitzrohre der Aussenrohre frei waren (Bild 3: Schlitzrohre mit waagerechten Schlitzern)

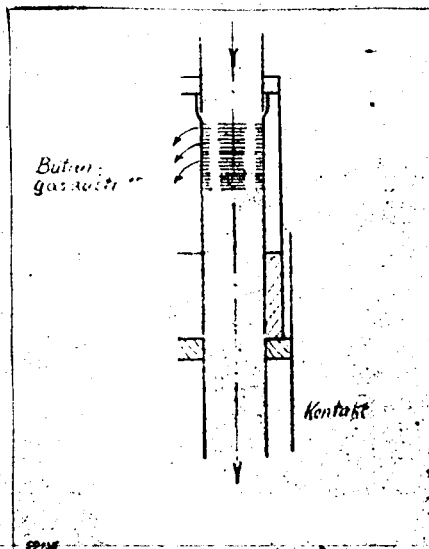


Bild 3: Kontaktaustragvorrichtung mit waagerechten Schlitzern (alte Ausführung).

038

01991

AT 244/Erz.
Dr. Kb/Pz.

Referat Nr. 2.

Durch diese Schlitzrohre findet am unteren Bündelende die Trennung des Reaktionsgases vom Kontakt statt. Die 1 mm breiten Schlitzze verstopften sich bei den Innenrohren mit feinkörnigem Splitt und boten somit dem Gasstrom einen grossen Widerstand.

In Modellversuchen konnte nachgewiesen werden, dass der splittreichere Kontakt der Innenrohre dem Butangas einen höheren Strömungswiderstand bietet als der splittfreie Kontakt, der sich im Betriebssofen in den Aussenrohren befand. Durch die Innenrohre konnte nur eine um 30% geringere Gasmenge strömen als durch die Aussenrohre. Unter Verwendung eines mit Splitt versetzten Schlitzrohres aus einem ausgebauten Betriebssofen im Modellversuch zeigte sich, dass der Butangasdurchsatz durch die Innenrohre infolge des grossen Strömungswiderstandes des Splittversatzes nur 15% des Durchsatzes durch die Aussenrohre beträgt. (4. Bild: Kontakt- und Splittverteilung auf die 16 Rohre eines Bündels im ursprünglichen Betriebszustand). Diese ungleichmässige Verteilung des Kontaktesplittes hat folgende Ursache: In dem schrägen Kontaktzulaufrohr von der Verteilerspinne zum Bündelkopf setzt sich der Splitt nach unten ab und gelangt bevorzugt auf die Innenrohre, da das Zulaufrohr über den Innenrohren endet.

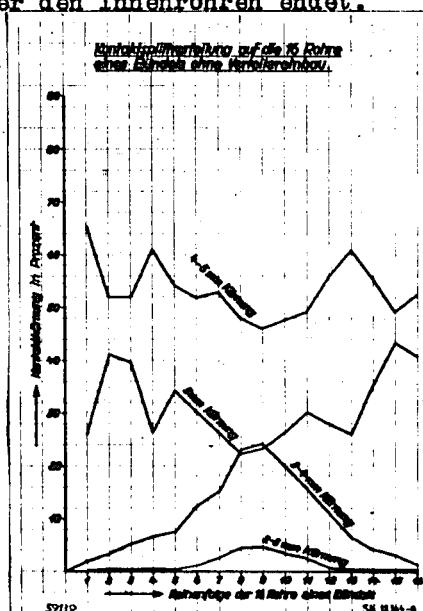


Bild 4: Siebanalyse des Kontaktes bei altem Betriebszustand.

089

01992

AT 244/Erf.
Dr. K6/Pz.

Referat Nr. 2.

Eine Lösung des Problems ist im 5. Bild dargestellt; durch den schaufelförmigen Einsatz ist der untenliegende Splitt gestungen, bis zur Mitte des Bündelkopfes zu rutschen und sich von dort gleichmäßig auf alle Rohre zu verteilen.

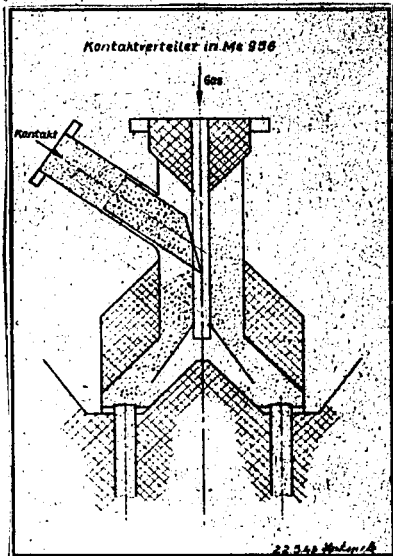


Bild 5: Im Betrieb verwendete Ausführung d. Kontaktverteilung.

Einen Vorschlag mit noch besserem Ergebnis zeigt das 6. Bild (mit Siebanalyse des Kontaktes).



Bild 6: Ausführungsform einer Kontaktverteilung mit Siebanalyse.

040

01993

AT 270/Brt. Referat Nr. 2.
Dr. K. P.

Hierbei wird die Umlenkung des zulaufenden Kontaktes eine gleichmäßige Verteilung des Splitts erreicht, wie die Siebanalyse nachweist, während bei der vorher gezeigten Anordnung (Bild 5) noch geringe Splittanhäufung an den seitlichen Rohren eintritt (Ursache: Stauung des zulaufenden Kontaktes am Butangaseintrittsrohr).

Nach Einbau derartiger Kontaktverteiler-Vorrichtungen in Betriebsöfen war immer noch, jetzt aber in unregelmässiger Anordnung, Splittversatz der Schlitzrohre zu beobachten, gegenüber der zuerst aufgetretenen regelmässigen Verstopfung der Innenrohre. Die endgültige Lösung konnte also nur im Austausch der Schlitzrohre gegen eine geeignetere Gasaustrittsvorrichtung gesucht werden. Es wurde die Form eines Tauchrohres gewählt, dessen Ende zur Verringerung der Gasaustrittsgeschwindigkeit mit einem Zackenkranz versehen ist. (7. Bild: verbesserte Kontaktaustragvorrichtung). Nach Modellversuchen tritt ein Tanzen des Kontaktes durch die Gasströmung und dadurch bedingtes Mitreissen in den Produktgasweg bei gerade abgeschnittenem Tauchrohre bei der doppelten, bei Ausführung des Tauchrohres mit Zacken erst bei der dreifachen Normalbelastung ein. Diese Gasaustrittsvorrichtung ist ohne Störung seit Monaten in der Dehydrieranlage Leuna in Betrieb. Mit dem Einbau der Kontaktverteilung und der Gasaustrittsstutzen an den Betriebsdehydrieröfen ist eine gleichmässige Butangasbelastung aller Bündelrohre gewährleistet. Nach dem Einsatz des aktiveren Dehydrierkontaktes für n-Butandehydrierung mit einer kürzeren Lebensdauer muß im laufenden Betrieb ein grösserer Kontaktabrieb eingestellt werden, um die zulässige Kontaktlebensdauer nicht zu überschreiten. Diese Forderung kann dadurch erfüllt werden, dass der Kontakt im Schleuskreislauf mit Maschensieben von 4 mm Weite an Stelle der früher verwandten Siebe von 2 mm Maschenweite ausgiebt wird. Infolge dieser Massnahme enthält der Kontakt im Dehydrierofen jetzt nur noch geringste Mengen Splitt. Es muss aber immer die Möglichkeit eines den früheren Verhältnissen entsprechenden grösseren Splittanteiles im Ofen, sei es durch Anwendung eines weniger abriebfesten Kontaktes, sei es durch Verlängerung der Kontaktlebensdauer, in Rechnung gesetzt werden. Die besprochenen Massnahmen zur Beseitigung des ungünstigen Einflusses ungleichmässiger Verteilung des Kontaktsplittes dürfen daher durch die Anwendung von 4mm-Sieben und der dadurch bedingten Verringerung des Splittanteils im Betriebskontakt nicht als unnötig oder überholt betrachtet werden.

041

01994

Referat Nr. 8.

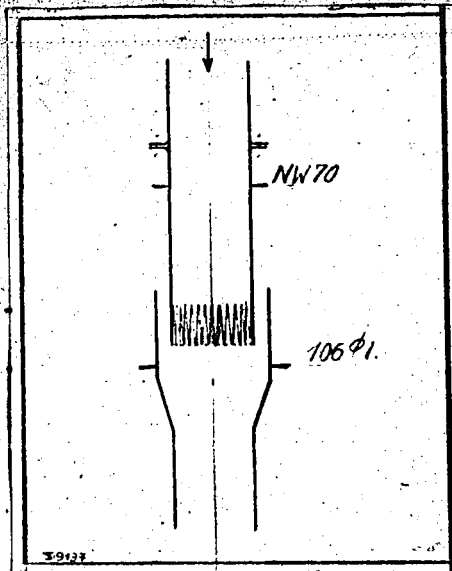


Bild 7: Im Betrieb neu eingebaute Kontaktaustragvorrichtung.

Rauchgasverteilung:

Gleichzeitig mit den Untersuchungen über die Kontaktverteilung wurden Versuche zur gleichmäßigen Verteilung des Rauchgases auf die einzelnen Bündelrohre begonnen. Auch bei den kontaktseitig verbesserten Betriebsöfen zeigte sich noch immer ein höherer Koksgehalt auf dem Kontakt aus Innenrohren; letztere wurden offensichtlich stärker beheizt als die Außenrohre. Durch Einbau von Rauchgasverteilerschürzen in Höhe des oberen und unteren Ringkanals zeigte sich noch keine Verbesserung. (S.Bild: Rauchgasverteilerschürze)

042

01995

AT 244/Brf.
Dr.K6/Pz.

Referat Nr.2.

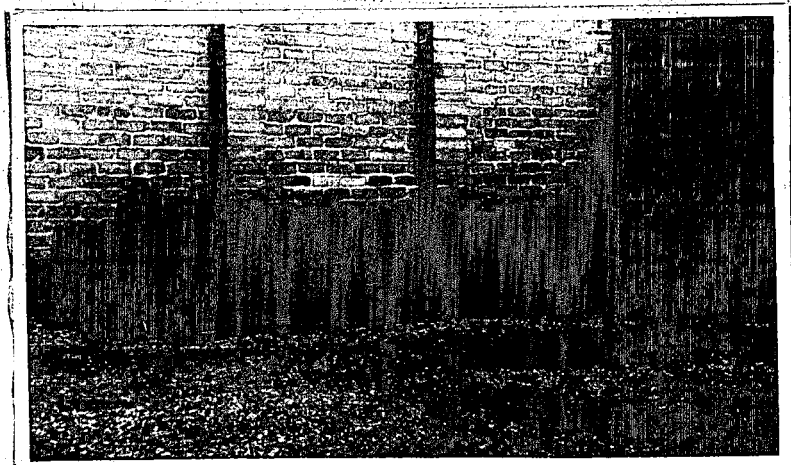


Bild 8: Bündel mit Rauchgasvertellerschürze.

Um zu exakten Ergebnissen zu kommen, wurde an einem in Betrieb befindlichen Dehydrierofen ein Bündel mit Luft in Strömungsrichtung von unten nach oben gefahren; die Unterschiede in den Luftaustrittstemperaturen am Bündelkopf wurden gemessen (9.Bild).

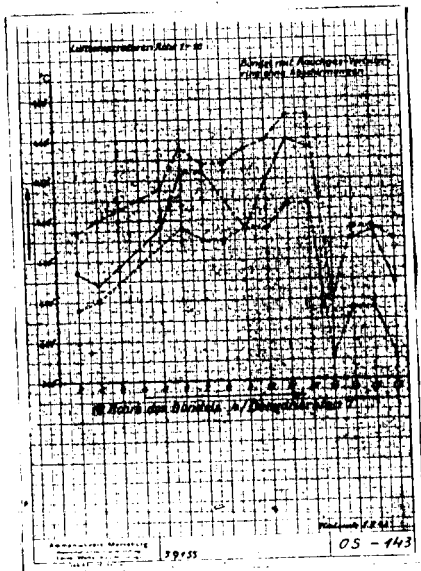


Bild 9: Versuche zur Rauchgasverteilung.

043

POOR
COPY

12

01996

AT 244/Er1.
Dr. Kb/Pz.

Referat Nr. 2.

Der Temperatursprung bei Rohr 12 ist durch die dort sitzende Thermohülse verursacht. Die gemessenen Lufttemperaturen stellen das Abbild der unterschiedlichen Beheizung der Bündelrohre dar. Nachdem hierbei bevorzugte Beheizung der inneren Bündelrohre eindeutig festgestellt war, wurde empirisch mit der Verbesserung des vorliegenden Zustandes begonnen. Durch die Anbringung von Analysenstutzen an den 16 Rohren eines Bündels konnte der Umsatz in den Rohren kontrolliert werden und zeigte im ursprünglichen Betriebszustand Unterschiede von 12% im Olefingehalt des Reaktionsgases (10. Bild) und die gleiche Verteilungsform wie bei der Temperaturverteilung des mit Luft gefahrenen Versuchsbündels (Bild 9). Umsatz und Ausbeute nach Stockanalyse zeigt das 11. Bild.

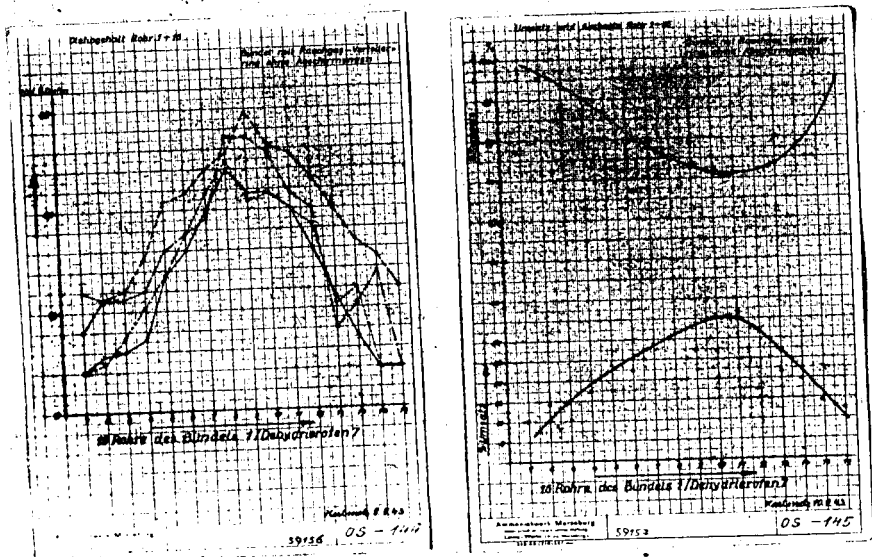


Bild 10: Versuche zur Rauchgasverteilung. (links)

Bild 11: Versuche zur Rauchgasverteilung. (rechts)

044

POOR
COPY

12

01997

AT 244/Erf. Referat Nr. 2.
Dr. K8/Pz.

Nun wurden die Schlitzte in der Verteilerschürze an den
Rohren 6-12 vollständig abgeschirmt, und der Versuch in
dem mit Luft gefahrenen Bündel und durch Olefinbestimmung
wiederholt. (12. und 13. Bild)

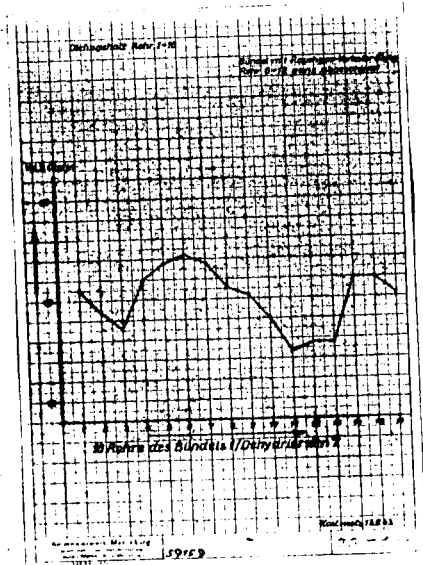
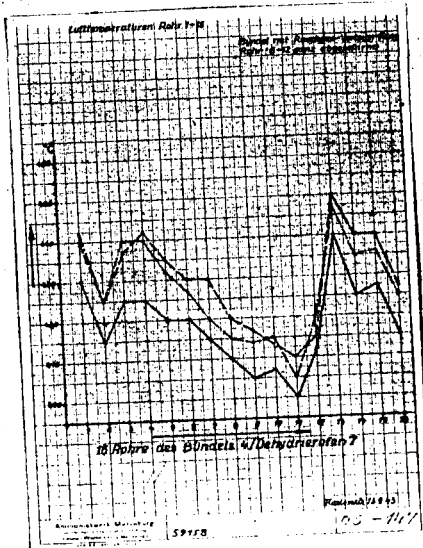


Bild 12 und 13 Versuche zur Rauchgasverteilung.

045

POOR
COPY

12

01998

AT 244/Brf. Referat Nr. 2.
Dr.K8/Pz.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Maximum an den Innenrohren in ein Minimum verkehrt hat. Daraufhin wurden die Abshirmungen an den Rohren 8, 9 und 10 wieder zu 1/3 entfernt. (14. und 15. Bild).

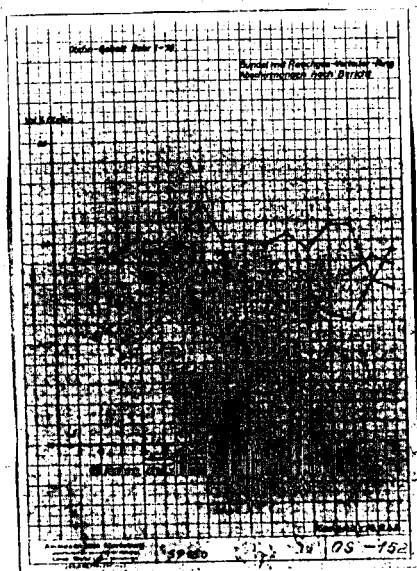
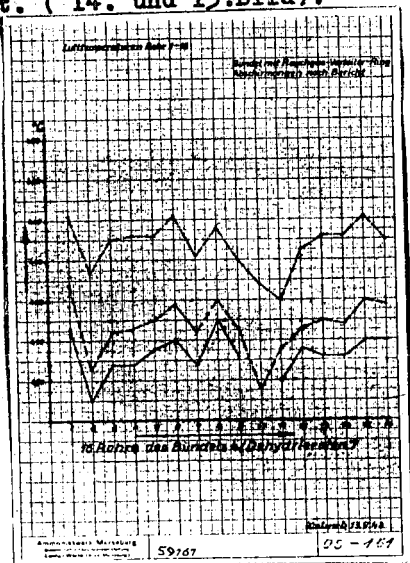


Bild 14 und 15: Versuche zur Rauchgasverteilung im vorläufigen Betriebszustand.

046

POOR
COPY

12

01999

AT 244/Eri.
Dr. K. P.

Referat Nr. 2

Mit der Olefinanalyse konnte dabei eine Ausglei-
chung der Rohre auf 3 - 4% gemessen werden. Es erwies sich als un-
nötig, die entsprechenden Schlitzabschirmungen auch an der
Verteilerschürze des unteren Ringkanals vorzunehmen. Die
Ausführung der Analysenstutzen zeigt das 16. Bild.

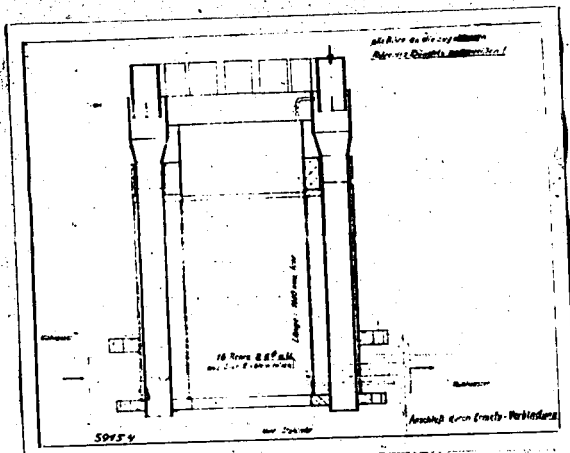


Bild 16: Analysenleitung an den Bündelrohren.

Die Umsatz- und Ausbeutebestimmungen und die Olefinanalysen bei den beschriebenen Versuchen wurden an einem Ofen durchgeführt, welcher hinsichtlich der Kontaktverteilung bereits verbessert war, also mit Kontaktverteilung und den neuen Gasaustrittsstutzen ausgerüstet war. Die gemessenen 12% Differenz im Olefingehalt innerhalb der 16 Rohre ohne Verbesserung der Rauchgasverteilung müssen daher früher bei zusätzlicher ungleichmäßiger Produktbelastung noch viel grösser gewesen sein, da sich die Auswirkungen der beiden ungünstigen Einflüsse von schlechter Splitt- und Rauchgasverteilung addieren.

Bei der Durchführung der beschriebenen Verbesserungen an den Dehydrieröfen kam es nicht allein darauf an, durch gleichmässigen Umsatz in allen Bündelrohren die Gesamtleistung des Dehydrierofens an Umsatz und Ausbeute zu heben, sondern auch besonders darauf, schädliche Überhitzung und dadurch bedingte vorzeitige Alterung des Kontaktes zu verhüten.

An einem umgehauten Betriebsofen waren 128 Analysenstutzen angebracht worden; die Messungen ergaben durchschnittlich noch Differenzen von etwa 4% im Olefingehalt innerhalb der 16 Rohre eines Bündels. An einem zweiten Dehydrierofen waren weitere 4 Bündel mit Analysenstutzen ausgestattet.

047

worden; die durchgeführten Olefinanalysen zeigen dasselbe Bild. Das an einem Versuchsbündel erzielte Ergebnis erwies sich damit für alle Öfen und alle Bündelgültig. Durch weitere Versuche kann der erreichte Zustand aber sicher noch verbessert werden; es ist dabei jedoch zu beachten, dass die Abschirmung an allen Bündeln gleichmässig durchgeführt werden muss, um die gegenseitige Austauschbarkeit der Bündel weiterhin zu gewährleisten.

Allgemeine Änderungen:

Im Zuge des Umbaus der Betriebsöfen der Dehydrieranlage nach den geschilderten Gesichtspunkten wurde auch der Austausch der Rohre von 56 mm Durchmesser, wie sie bei der i-Butandehydrierung verwendet wurden, gegen solche mit 70 mm Durchmesser vorgenommen. Diese Umstellung hat sich hinsichtlich der Ausbeute nicht nachteilig ausgewirkt; bei dem grösseren Rohrdurchmesser war die Möglichkeit einer Ausbeuteverschlechterung durch Wandüberhitzung in Erwägung zu ziehen. Die Öfen mit 70er Rohren ermöglichen aber niedrigere Belastungen infolge grösseren Reaktionsraumes bei gleichem Durchsatz, was sich auf den Umsatz günstig auswirkt. Für die n-Butandehydrierung war 700-fache Kontaktbelastung gefordert gegenüber 1000-facher beim i-Butan. Mechanische Störungen sind an den erweiterten Rohren ebenfalls nicht aufgetreten. Der störungsfreie Betrieb der Dehydrierung wird nach wie vor durch die Abhorchkontrolle der Stimmgabeln sichergestellt. Die mechanischen Verluste im Ofenbau sind gering und betragen etwa 5% bei 12 - 15% mechanischen Verlusten in der Gesamtanlage; sehr bewährt hat sich der von der Betriebskontrolle Leuna entwickelte Butanschnüffelapparat, dessen Prüfergebnisse durch die in mehrmonatlichen Abständen vorgenommene Flammenprobe im Ofenhaus jedesmal bestätigt wurden. Die Massnahmen, welche zur weitestgehenden Abdichtung des Ofenbaues geführt haben, waren: Zuschweissen aller heissen Flanschen, welche bei gewöhnlichen Reparaturen oder bei Überholung des Ofens nicht gelöst werden müssen; Anbringung einer Blochabschirmung am Ofenkopf, um die heissen Flanschen vor kalter Zugluft zu schützen; Anwendung temperaturbeständiger Schrauben und die Temperatursenkung bei der Normalbutan-Dehydrierung. Die Laufzeiten der Dehydrieröfen konnten dabei bis zu 250 Tagen und darüber gesteigert werden.

Nach der Umstellung von i-Butan- auf n-Butan-Dehydrierung machte sich zunächst starker Ölanfall im Dehydriergas durch Versetzungen des ersten (kältesten) Wärmeaustauschers störend bemerkbar. Wir reinigen denselben nunmehr in regelmäßigen Abständen von 4 - 6 Wochen durch Auskochen mit Mittelöl oder AT-Rückstand, wobei sich Umgänge an den Austauschern sehr bewährt haben, welche das Abstellen des Ofens während der Reinigungszeit von etwa 6 - 8 Stunden vermeiden. Das Öl fällt weiterhin teils am Koksfilter, teils am Gaskühler je nach seinem Siedeverhalten an und wird dort täglich abgestreift; es ist stark aromatisch und verdankt seine Bildung offenbar der Diensynthese zwischen einem Teil des anfallenden Butadiens einerseits und Butylen andererseits und anschließender Aromatisierung im Dehydrierofen. Wir beabsichtigen, das am Gaskühler anfallende Öl mit einem Siedebereich von 250 - 400° zum Auskochen der Wärmeaustauscher zu verwenden.

Die Kaltgasgebläse sind seit 3 Monaten stillgelegt; häufigere Störungen an den Schleusen haben sich dadurch nicht eingestellt. Das Abstellen der Kaltgasgebläse wurde ermöglicht durch eine weitere erreichte Temperatursenkung in der Dehydrierung bei den im Nachfolgenden beschriebenen Versuchen zur Trocknung des Dehydrierkontaktes.

Kontakt-trocknung.

Einen weiteren, wesentlichen Fortschritt in der n-Butan-dehydrierung brachte die Vortrocknung des Dehydrierkontaktes.

Es war durch frühere Versuche bekannt, dass ein Wasserdampfgehalt im Butangas von mehr als 0,1 Vol.% die Dehydrierung ungünstig beeinflusst. Die laufende analytische Überwachung des n-Butans in der Dehydrierstufe der AT-Anlage ergab stets Werte von 0,03 - 0,05 Vol.% Wasserdampf, welche somit weit unter der genannten Schädlichkeitsgrenze liegen. Es bestand aber noch eine zweite Möglichkeit, dass Feuchtigkeit in das Dehydriergas gebracht wurde:

Der hochaktive Kontakt konnte an einer Stelle seines Schleusenkreislaufes Wasser adsorbieren und auf diese Weise in den Reaktionsofen einbringen. Aus den Ergebnissen der durchgeführten Wasserbestimmungen des Kontaktes gelangten wir zu der wichtigen Erkenntnis, dass der Kontakt im Regenerationsofen durchschnittlich 0,7 Gew.% Wasser adsorbiert. Daraus errechnet sich unter den Betriebsverhältnissen der Dehydrieranlage durch das vom Kontakt eingebrachte Wasser ein Wasserdampfgehalt von etwa 0,25 Vol.% im Dehydriergas, welcher damit weit über dem zulässigen Feuchtigkeitsgehalt von 0,1 Vol.% liegt. Den Feuchtigkeitsgehalt des Kontaktes in den verschiedenen Stufen seines Schleusenkreislaufes zeigt das 17. Bild.

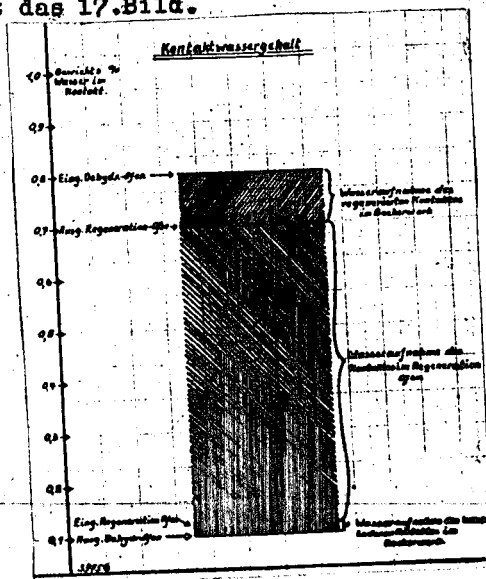


Bild 17.4 Feuchtigkeitsgehalt des Dehydrierkontaktes. 049

POOR
COPY

12

Der koksbeladene Kontakt verlässt den Dehydratorofen trocken und nimmt auf dem Wege zum Regenerationsofen im Becherwerk praktisch keine Feuchtigkeit auf, da sein Adsorptionsvermögen durch die Koksbeladung sehr stark verringert ist. Der regenerierte Kontakt verlässt den Regenerationsofen mit etwa 0,7 Gew.-% Wasser und nimmt im Becherwerk zusätzlich noch etwa 0,1 Gew.-% Wasser auf. Die Wasseraufnahme des Kontaktes im Regenerationsofen ist bedingt durch einen Wasserdampfspiegel von 5 - 8 Vol.-% im Wälzgas des Regenerationsofens, welcher sich durch direktes Zubrennen von Heizgas zur Aufrechterhaltung der Regenerationstemperatur und durch Verbrennung der Kohlenwasserstoffverbindungen des Kokes einstellt. Das Adsorptionsvermögen des regenerierten Kontaktes wird dadurch veranschaulicht, dass der Feuchtigkeitsgehalt einer Kontaktprobe nach 24-stündigem Lagern an der Luft von 0,7 Gew.-% auf 5,3 Gew.-% angestiegen war.

Es musste somit möglich sein, bei Ausschaltung des ungünstigen Einflusses der Feuchtigkeit auf die Dehydratierung durch Vortrocknen des Kontaktes eine erhebliche Umsatzsteigerung bzw. Temperatursenkung bei gleichbleibendem Umsatz zu erzielen. Eine Temperatursenkung bei der Dehydratierung des n-Butans musste aber von grösster Bedeutung werden. - Die bisherigen Betriebserfahrungen der AT-Anlage Leuna haben nämlich ergeben, dass der Schwefelsäureverbrauch in der Alkylierstufe von der Dehydratertemperatur des n-Butans abhängig ist. Der Grund dafür ist die Entstehung steigender Butadienmengen mit steigender Dehydratertemperatur aus Gleichgewichtsgründen. Ausserdem musste sich eine Temperatursenkung günstig auf die Dehydraterausbeute auswirken. Neben der Durchführung von Kleinversuchen zur Untersuchung der Bedingungen, unter welchen die Trocknung des Kontaktes technisch ausgeführt werden kann, war es erforderlich, den Einfluss der Kontaktvortrocknung auf den Umsatz bei der n-Butandehydratierung im Betriebsofen zu untersuchen, wobei die Kontaktvortrocknung zunächst nur behelfsmässig durchgeführt werden konnte.

Zu diesem Zweck wurde über den regenerierten feuchten Kontakt in einem der nicht in Betrieb befindlichen Dehydratierofen bei 500 - 525° C, also unterhalb der Dehydratertemperatur, 1000 m³ Stickstoff / h gefahren. Die Verweilzeit des Kontaktes im Trocknungssofen beträgt dabei 2 1/2 Stunden. Die Fahrweise geht aus dem 18. Bild hervor (Skizze). Anstelle der üblichen Betriebsbecherperiode, wobei mit dem Becherwerk I der regenerierte Kontakt in den Dehydratorofen und mit dem Becherwerk II der koksbeladene Kontakt in den Regenerationsofen gefahren wird, treten 2 Becherperioden. In der ersten Periode wird der regenerierte Kontakt in den Trocknungssofen gefahren und der koksbeladene Kontakt, die üblich, aus dem Dehydratorofen in den Regenerationssofen. In der anschliessenden zweiten Periode wird der getrocknete Kontakt aus dem Trocknungssofen mit Becherwerk I durch eine

02003

Dr. K. Pa.

Referat Nr. 3

einfache Unscharvorrichtung nach Baubericht II gefahren, und aus diesen in den Dehydrieröfen. Dieses Verfahren zur Kontakttrocknung ist von vornherein als behelfsmäßig zu betrachten und besitzt folgende Nachteile:

- a) Der getrocknete Kontakt verlässt den Trocknungs-Dehydrierofen infolge der Schleusenabkühlung kalt und nimmt im Becherwerk wieder Feuchtigkeit auf (etwa 0,1 Gewt%).
- b) Kontakt und Trocknungstickstoff werden in Gleichstrom geführt. Der Stickstoff verlässt den Trocknungsöfen mit etwa 0,6 Vol.% Feuchtigkeitgehalt (berechnet und im Betriebsversuch analytisch bestimmt); der Kontakt ist daher nicht vollständig getrocknet.
- c) Bei der Schaltung von 2 Dehydrieröfen auf einen Trocknungsöfen verdoppelt sich die Verweilzeit des Kontaktes im Dehydrierofen auch bei betriebsmäßig schnellstmöglicher Schleusung des Trocknungsöfens, da immer ein Dehydrierofen abwechselnd mit trockenem Kontakt bedient werden muss.
- d) Das Verfahren erfordert zusätzliche Kapazität an Dehydrieröfen.

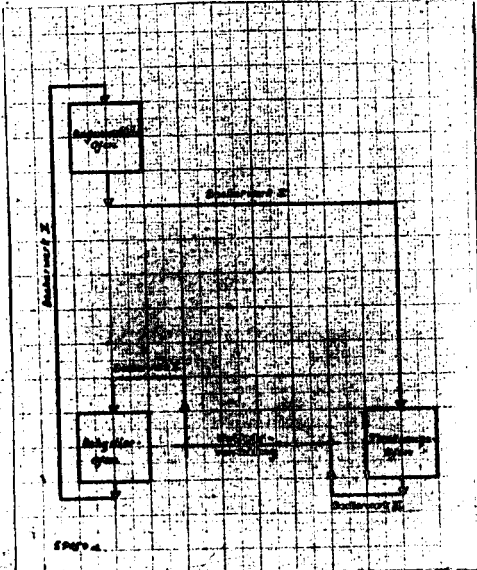


Bild 181 Fahrweise der Becherwerke bei behelfsmässiger Kontakttrocknung.

051

POOR
COPY
12

02004

AT 244/Brrf.
Dr. Kb/Pz.

Referat Br. 8.

Die Auswirkung der Kontakttrocknung auf den geschalteten Dehydrierofen wird durch das 19. Bild veranschaulicht.

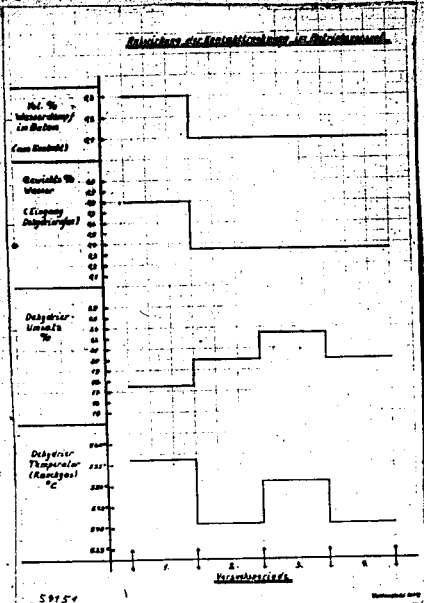


Bild 19: Versuchsergebnisse der Kontakttrocknung.

Die erste Versuchsperiode stellt den Betriebszustand des Dehydrierofens ohne Kontakttrocknung dar. In der zweiten Versuchsperiode konnte durch die Vortrocknung des Kontaktes die Dehydriertemperatur um 15° gesenkt werden, gleichzeitig stieg der Umsatz von 17,5% auf 20%. Bei Wiedererhöhung der Dehydriertemperatur um 10° stieg der Umsatz weiter auf 22,5% an (dritte Versuchsperiode). Die vierte Versuchsperiode ist die Wiederholung der zweiten mit gleichem Ergebnis und wurde im laufenden Betrieb weitergeführt. Die Zuschaltung eines zweiten Dehydrierofens auf denselben Trocknungssofen zeigte bei diesem zweiten Dehydrierofen dieselbe günstige Auswirkung der Kontakttrocknung auf den Dehydrierumsatz wie bei dem zuerst geschalteten Dehydrierofen. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse wird die gesamte Dehydrieranlage Leuna nach der beschriebenen Fahrweise seit einigen Monaten mit dem durch Strichstoff behelfsmässig getrockneten Kontakt mit Erfolg geführt. Es sind 4 Dehydrieröfen mit 2 Trocknungsöfen und 2 Regenerationsöfen in Betrieb; es sind je 2 Dehydrieröfen auf einen Trocknungssofen und einen Regenerationssofen geschaltet. Zur Trocknung sind 2000 - 2500 m³ Luft erforderlich. Diese betriebmäßige Trocknung des Kontaktes führt im Durchschnitt zu einer Temperatursenkung von 15 - 20° C im Dehydrierofen. Bei gleichbleibendem Umsatz von 18 - 20%

POOR COPY 12

stieg bei der niedrigeren Kontakttemperatur die Dehydrier-
ausbeute von 70 - 75% auf 80 - 85% an. Der Säureverbrauch
in der Alkylierung ging von 50% auf 20 - 25% zurück. Im
20. Bild sind diese Ergebnisse dargestellt.

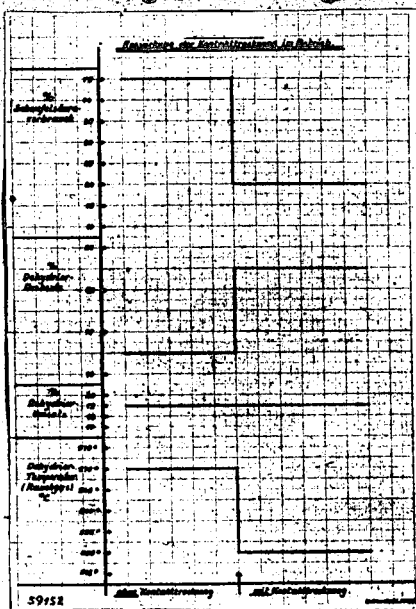


Bild 20: Betriebsergebnisse mit behelfsmässig vor-
getrocknetem Kontakt.

Unter Einsatz von neuem Dehydrierkontakt und der dadurch
bedingten niedrigeren Dehydriertemperatur konnte mit der
beschriebenen Kontakt-trocknung sogar ein Schwefelsäure-
verbrauch von nur 16% in der nachgeschalteten Alkylier-
stufe erreicht werden; wir lagen damit im Bereiche des
für die AT-Anlage veranschlagten Schwefelsäureverbrauches.
Diese Tatsache beweist auch ganz eindeutig, dass der der-
zeitig noch höher liegende Verbrauch an Schwefelsäure im
laufenden Betrieb durch die in der Dehydrierstufe angewandte
Temperatur bedingt ist. Weitere Verbesserungen können in
der Hauptsache nur durch Weiterentwicklung in der Dehydrier-
anlage erwartet werden. Der Einfluss der Kontakt-trocknung
auf die Dehydrieranlage und den Säureverbrauch wurde durch
Abstellen und Wiederinbetriebnahme der Trocknung mehrmals
bestätigt. Die so durchgeführte Lösung des Problems der
Kontakt-trocknung kann, wie bereits erwähnt, nur als be-
helfsmässig betrachtet werden. Bei Durchführung der Kontakt-
trocknung in einer Form, bei welcher die beschriebenen
Nachteile dieser behelfsmässigen Trocknung vermieden werden,

POOR
COPY 12

ist mit einer weiteren Verbesserung des Ergebnisses zu rechnen. Über die Planung einer derartigen Trocknungsanlage wird Herr Obering. Keinke referieren.

Die Wasseraufnahme des Kontaktes im Regenerationsofen kann auch nicht verhindert werden, wenn das direkte Zubrennen von Heizgas vermieden wird. Es stellt sich aus der Feuchtigkeit der zur Koksverbrennung benötigten Luft und aus dem Wasser, welches bei der Verbrennung der wasserstoffhaltigen Koksanteile entsteht, immer noch ein Wasserdampfpegel von etwa 2,5 - 3 Vol.-% im Wälgas-Kreislauf des Regenerationsofens ein, welcher ausreicht, um den Kontakt in unerwünschter Weise mit Wasser zu beladen.

Durch Zufahren grösserer Mengen trockenen Stickstoffs konnte aber eine Senkung des Wasserdampfpegels und deutliche Verringerung der vom Kontakt aufgenommenen Wassermenge erzielt werden.

Die Auswirkung der behelfsmässigen Kontakttrocknung zeigt sich auch deutlich in der Gegenüberstellung zweier gut vergleichbarer Monatsbetriebsresultate der AT-Anlage Leuna. Gleich war in beiden Fällen die Betriebszeit des eingebauten Kontaktes, nämlich 4 Monate, die eingestellte Kontaktlebensdauer mit 300 Stunden und der Umsatz in der Dehydrierung mit etwa 20 %. Im ersten Fall, alter Betriebszustand, betrug die Produktion 2 700 t (in 31 Tagen) mit 5 Öfen, im zweiten Fall, mit umgebauten Dehydrieröfen und behelfsmässiger Kontakttrocknung, 3 000 t mit 4 Öfen.

Im alten Zustand lag die Dehydriertemperatur bei 580°C bei 4 Stunden Kontaktverweilzeit, 3,5 % C auf dem Kontakt und 40 % Schwefelsäureverbrauch in der Alkylierstufe.

Im zweiten Fall lag die Dehydriertemperatur bei 550°C bei 8 Stunden Kontaktverweilzeit, 1,8 % C auf dem Kontakt und 22 - 23 % Schwefelsäureverbrauch in der nachgeschalteten Alkylierstufe.

Die Dehydriererausbeute stieg von 75 % auf 85 %, die Ausbeute in der Gesamtanlage war nahezu um 10 % angestiegen.

02007

AF 244/Bst.
Dr. Köp. Pz.

Diskussion zu Referat 2.

Dir. Dr. Nedelmann: Ist Kontakttrocknung mit Luft möglich?

Dr. Herbert: Nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßnahmen könnte mit Luft getrocknet werden. Der Dehydrierkontakt wird nämlich nicht vollständig, sondern nur auf "schwarzem Korn", d.h. bis auf einen bestimmten restlichen Kohlenstoffgehalt regeneriert. (Kürzere Regenerationszeit bei gleicher Aktivität)

Die Kontakttrocknung muss bei verhältnismässig hoher Temperatur durchgeführt werden. Es besteht daher die Gefahr, dass der letzte Kohlenstoffrest im Kontakt abbrennt und hierbei der Kontakt durch unkontrollierbare Temperatursteigerung verbrannt wird.

Dr. Hüttner erwähnte folgende Änderungen an den Pölitzer Dehydrieröfen:

- 1) Anstelle der früher eingebauten flachen Rauchgas-Drosselteller hat Pölitz jetzt konische Teller zur besseren und feineren Regulierung angebracht. Die Massnahme hat sich sehr gut bewährt, da mit den Drosseltellern jetzt wirklich reguliert werden kann.
- 2) Die Trennung des Spaltgases vom Dehydrierkontakt am Ende des gemeinschaftlichen Weges durch die Rohre des Dehydrierofens wurde in Pölitz anders ausgebildet als in Leuna. Die Anordnung der Trennstelle "Gasweg / Kontaktweg" bei den Ausführungen Leuna und Pölitz gibt das nachstehende Bild in etwa wieder. (siehe folgende Seite).

055

02008

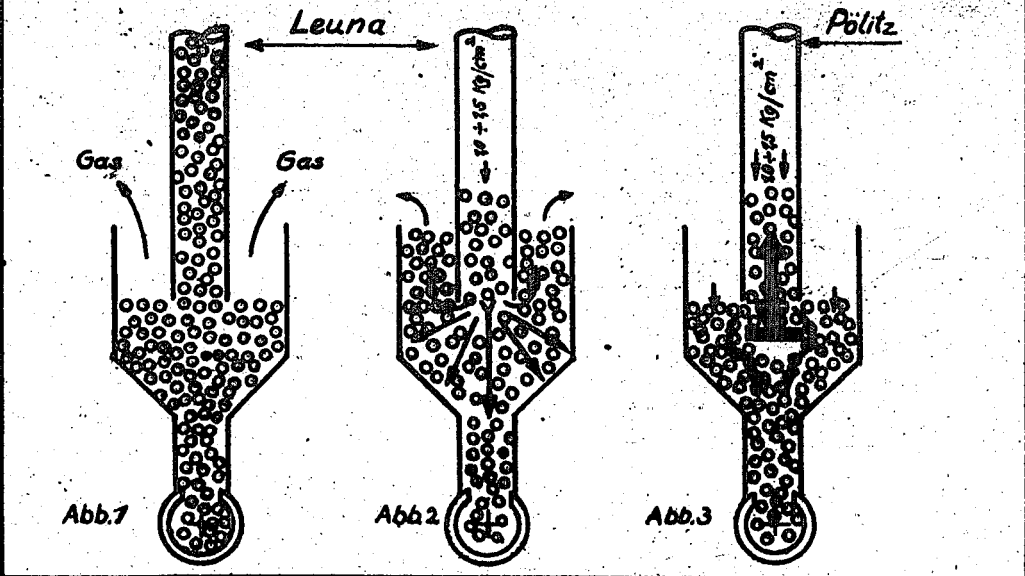
AT 244/197.
Dr. K. B. / 22.

Diskussion zu Referat 2.

USK 543 R

02007-A
Trennkammer T52-Dehydrier-Ofen Bild 21

Anlage: LVB-Nr.:
Datum: 27.6.44
Name: Tappe.



Friedrich Uhde, Ingenieurbüro u. Fabrik für chem. Apparate

Leuna, Kr. Merseburg

Bild 21. Anordnung der Trennstelle "Gasweg/Kontaktweg" bei den Ausführungen Leuna und Pölitz

Bei der endgültigen Ausführung der Trennkammer hat Pölitz statt der im Bild dargestellten geraden Fallplatten eine etwas geneigte Platte eingebaut. Bei dieser Anordnung wird der Druck der Kontaktsäule von der Platte aufgenommen, es wird hierbei also vermieden, dass der Druck der Kontaktsäule von dem Kontakt bis zur Schleuse selbst getragen werden muss.

056

02009

AT 244/Bzf. Diskussion zu Referat 2.
Dr. Kb/Pz.

- Durch das Entlasten der Kontaktsäule soll das Abfließen des Kontaktes nach oben, entgegen dem eigentlichen Kontaktweg vermieden werden. Das abströmende Gas muss bei der Pölitzer Anordnung den Kontakt bei evtl. Mitreißen höher anheben als bei der Leunaer Ausführung.
- 3) In dem Kontakteinlauf wurden schräge Rinnen eingebaut, die die Entmischung des Kontaktes im wesentlichen aufheben. Anordnung siehe beigelegte Abbildung. (Bild 22)
 - 4) Die Analysenstutzen aus Eisen wurden entgegen der Anordnung Leuna unterhalb der Wasserkammern eingeführt. Die Analysen von Leuna und Pölitze sind gleichartig.
 - 5) Die beiden Schürzen (obere und untere) zur gleichmässigen Rauchgasverteilung im Dehydrierofen wurden in Pölitze noch nicht eingebaut, da Pölitze wegen des grossen Isobutan- Anfalles seit Monaten mit 4 Öfen fährt und deshalb praktisch keine Umbauarbeiten vornehmen kann. Ausserdem hat Pölitze wegen der gleichmässigen Rauchgasverteilung einige Versuche eingeleitet, über die abschliessend noch nicht berichtet werden kann. Soweit sich Pölitze dazu entschlossen wird, die Schürzen einzubauen, soll dies bei der Umstellung von T 52 auf AT geschehen. Die Umstellung in der Destillation bedingt sowie so eine Abstellung der gesamten Anlage für mehrere Tage.

Dir. Dr. Giesen:

Diese Fragen sind zum grossen Teil bei früheren Erfahrungsaustausch- Besprechungen durchgearbeitet worden. Die von Pölitze gewählte Anordnung der Trennkammer " Produktgas / Kontakt" hat praktisch gegenüber der Leuna-Ausführung keine Vorteile, da bisher in keinem Falle ein Überreißen des Kontaktes durch Druck auf die Kontaktsäule oder zu hohe Gasgeschwindigkeit festgestellt werden konnte. Auf Befragen bestätigen auch die Herren von Scholven, die die gleiche Ausführung wie Leuna haben, dass die Form der Trennkammer den praktischen Anforderungen des Betriebes genügt.

057

POOR
COPY

12

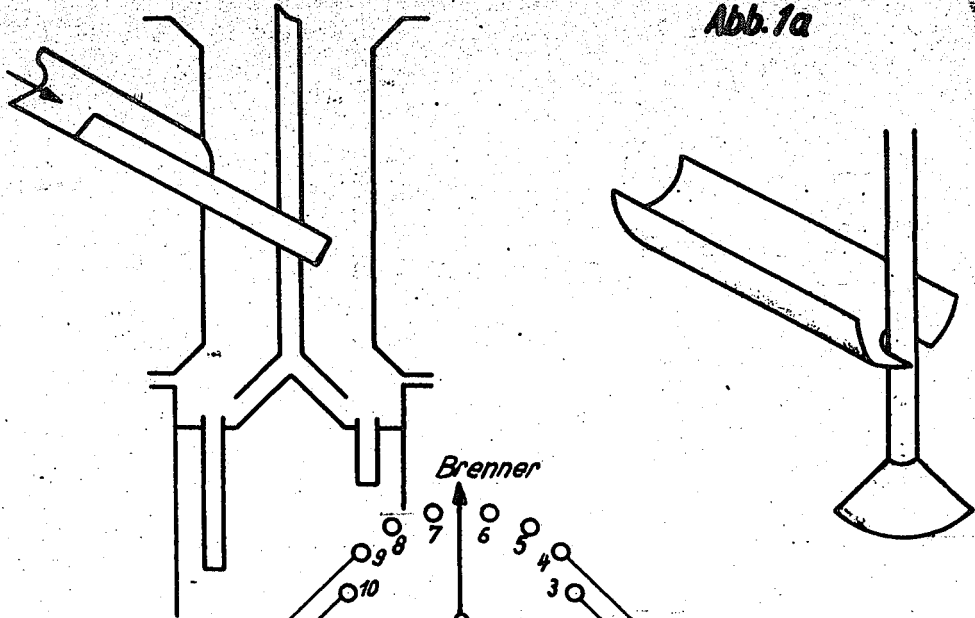
02010

Kontakteinlaufrohr im Oberteil

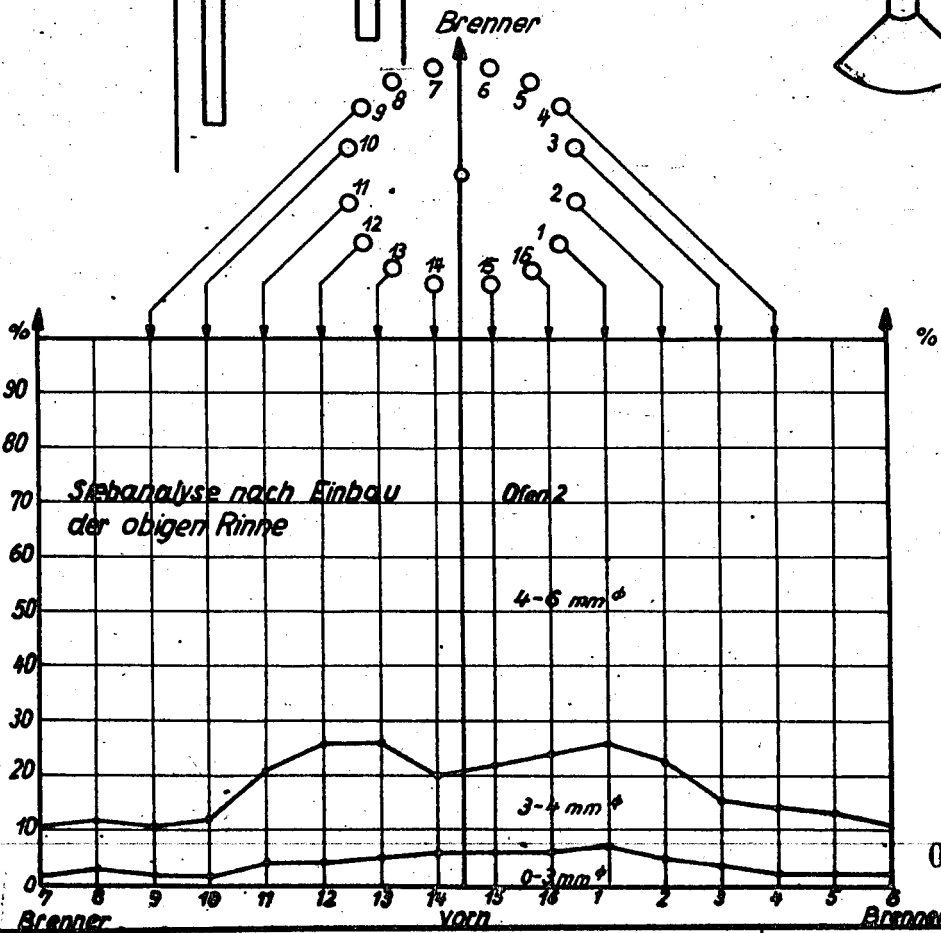
Bild 22

Abb. 1a

MSK 514R



Anlage:
 LVb.-Nr.:
 Datum: 17.4.1944 Name: *St. Uebe*



Friedrich Uhde, Ingenieurbüro u. Fabrik für chem. Apparate
 Leuna, Kr. Merseburg

POOR COPY 12

AT 244/Ref.
Dr. HS/Pa.

Diskussion zu Referat 2.

Wegen des Einbaues der Rauchgasverteiler-schürzen machte Herr Dir. Dr. Giesen darauf aufmerksam, dass vor Umstellung auf das AT-Verfahren, d.h. in der Dehydrierung von Isobutan auf Normalbutan die Schürzen nach den Leuna-Erfahrungen unbedingt eingebaut werden müssen.

Dr. Hüttner:

Werden in Leuna Magnet-Abscheider im Kontakt-Kreislauf verwendet?

Dr. Strätz:

Leuna wollte bei den anfänglichen Betriebserfahrungen Magnet-Abscheider einbauen. Da jedoch ca. ein Vierteljahr nach Inbetriebnahme der Dehydrierung das Anfallen von unerwünschten Eisenteilen aufhörte, wurden in Leuna Magnet-Abscheider nie eingebaut.

Dr. Hüttner:

Werden in Leuna heisse Flanschen im Dehydrier-Ofenhaus noch abgeleuchtet?

Dr. Strätz:

teilt dazu mit, dass durch das weitgehende Verschweissen der heissen Flanschverbindungen die Undichtheiten im Ofenhaus viel geringer geworden sind; das Ableuchten mit Fackeln erfolgt nur ab und zu.

Obering. Palzer:

Bei den neuen Dehydrieranlagen Wesseling, Brück, Böhlen und Blechhammer wurde eine vollkommen neue Flanschverbindung gewählt, die sich bei gleichen Betriebsbedingungen bestens bewährt hat. Über den Vergleich der beiden Flanschverbindungsarten siehe beiliegendes Bild (Bild 23).

Dr. Lauppe:

Schelven hatte ebenfalls bei den nicht umgebauten Öfen Unterschiede im Umsatz in den einzelnen Rohren bis zu 5 % gemessen.

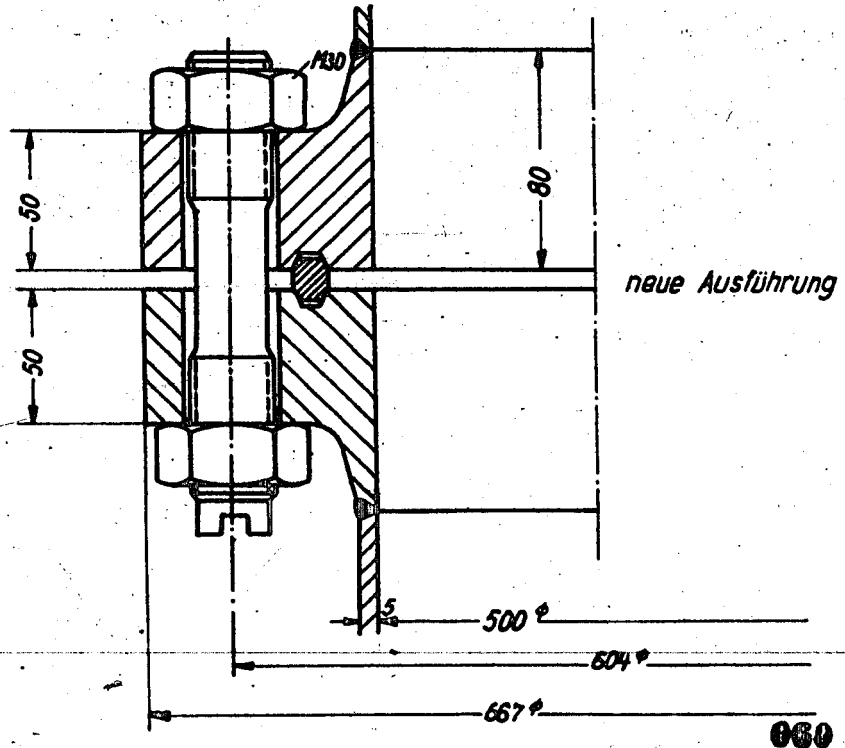
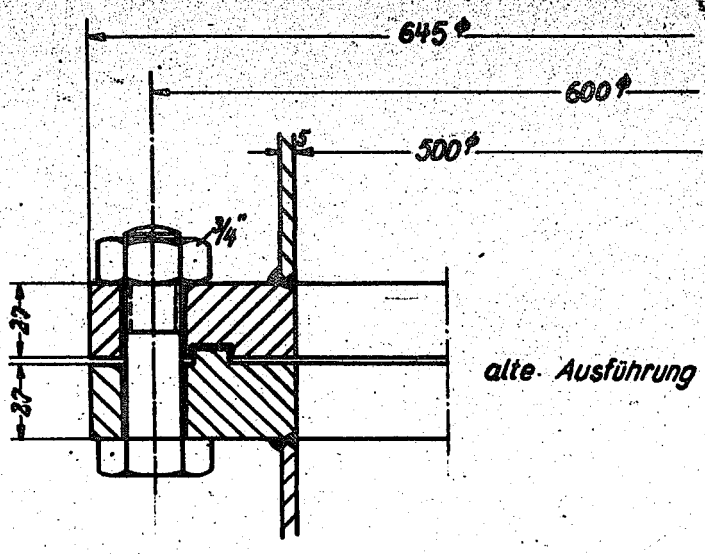
Wie ist die Verölung der Wärmeaustauscher bei der Normalbutan-Dehydrierung zu erklären?

MSK 515 R

02012

Heiße Flanschen am Dehydrierofen.

Bild 23



Datum: 20.4.44 Name: Heiwinkel

Anlage: 1/8-Nr.:

Friedrich Uhde, Ingenieurbüro u. Fabrik für chem. Apparate

Leuna, Kr. Merseburg

060

AT 244/Erfr.
Dr. IS/Pz.

Diskussion zu Referat 2.

Dr. Strätz: Bei der Dehydrierung von Normalbutan bildet sich ein Öl mit aromatischem Charakter. Das Kondensatgebiet liegt zwischen 100 und 200° C, sodass daher im kältesten Wärmeaustauscher (Wärmeaustauscher 1) die Kondensierung dieses Öles erfolgt.

Dr. Lauppe: In Scholven war vorgesehen, den Kontakt mit Frisch- Isobutan anstelle von Stickstoff zu trocknen. Ist es möglich, hierfür Kreislauf- Isobutan zu verwenden; da die Frisch- Isobutanmenge für die Kontakt Trocknung nicht ausreichend ist?

Dr. Strätz: Das Kreislauf- Isobutan wird wahrscheinlich nicht trocken genug sein. Leuna wird sofort den Wassergehalt des Kreislauf-Isobutans feststellen.

Dipl.-Ing. Fischer: Wird der Stickstoff zur Kontakt Trocknung in Leuna im Kreislauf gefahren?

Dr. Strätz: Vorläufig besteht wegen Mangels an Gebläsen hierzu keine Möglichkeit. Es ist jedoch vorgesehen, dass beim endgültigen Einbau der Kontakt Trocknung Kreislauf-Stickstoff verwendet wird. Im übrigen wird hierzu das Referat von Herrn Obering. Keinke nähere Auskunft geben.

Dr. Strätz: Bei der Dehydrierung von Normalbutan bildet sich ein Öl mit aromatischem Charakter. Das Kondensatgebiet liegt zwischen 100 und 200° C, sodass daher im kältesten Wärmeaustauscher (Wärmeaustauscher 1) die Kondensierung dieses Öles erfolgt.

Dr. Lauppe: In Scholven war vorgesehen, den Kontakt mit Frisch- Isobutan anstelle von Stickstoff zu trocknen. Ist es möglich, hierfür Kreislauf- Isobutan zu verwenden; da die Frisch- Isobutanmenge für die Kontakt Trocknung nicht ausreichend ist?

02014

AT 244/21.
Dr. K. Pa.

Referat Nr. 3

Referent: Dipl.-Ing. Keinke, Oberingenieur.

Thema: Technische Durchführung der Kontakttrocknung
beim AT-Verfahren.

Die Vorversuche haben gezeigt, dass der Kontakt in einer neu zu erstellenden Apparatur getrocknet werden muss. Die Trocknungsbedingungen sind: Behandlung des Kontaktes etwa 2 1/2 Stunden mit heissem Stickstoff; Feuchtigkeitsgehalt 0,05% H₂O/Nm³; Temperatur 500° C. Die idealste Anlage wäre die mit einem zentralen Trocknungssofen in dem Regenerationsofenteil des Baues. (Bild 1)

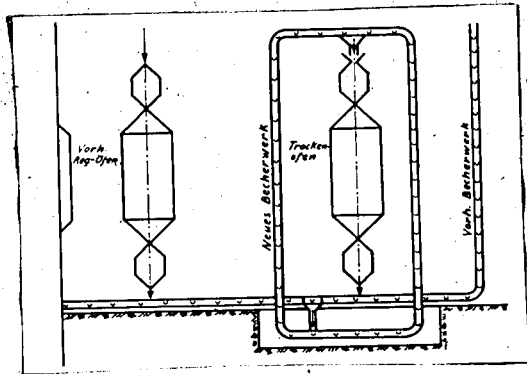


Bild 1: Zentrale Kontakttrocknung.

Der Ofen könnte ähnlich konstruiert sein, wie der jetzige Regenerationsofen. Dies Verfahren empfiehlt sich nicht, da der Kontakt auf dem Wege vom Trocknungssofen zum Dehydrierofen im Pendelbehälterwerk aus der Luft wieder Feuchtigkeit aufnimmt. Jeder Dehydrierofen erhält dafür einen eigenen Trocknungssofen auf dem Platz, wo jetzt das obere Sieb für den Dehydrierofen steht. (Bild 2) (siehe folgende Seite). Der Ofen ist ein Schachtofen mit 1,8 m Inhalt, der unter etwa 35° gegen die Horizontale geneigt steht, so dass der Kontakt durch die Schwerkraft hinein- und auch wieder herausläuft. (Bild 3) (siehe folgende Seite)

062

POOR
COPY

12

02015

AT 244/Er.f.
Dr.K6/Pz.

Referat Nr. 3



Bild 2: Anordnung des Trockenofens auf der oberen Ofenhausbühne.

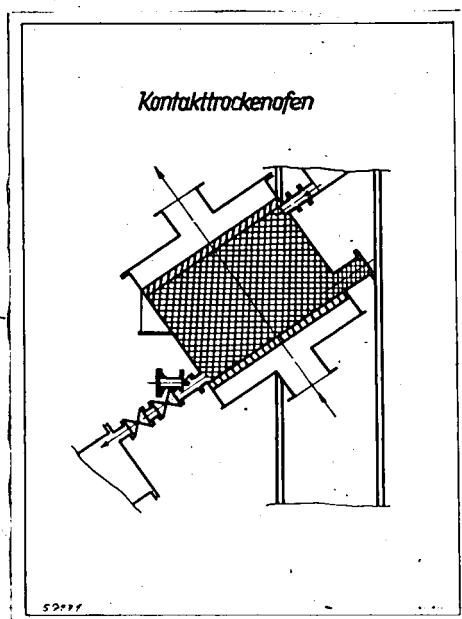


Bild 3: Kontakttrockenofen.

263

POOR
COPY

12

02016

Stoffstrom: Retort Nr. 5
 12.07.51

Er wird mit reinem Stickstoff von 500° C beschickt, nach Berechnungen, die sich nicht sehr zuverlässig sind, wird die Trocknungsdauer 75 Minuten dauern und ebenso lange die reine Trocknungsdauer. An einem Diagramm (Bild 4) wird erläutert, dass der Kontakt sich schichtweise abspielt, dass auf der Eintrittsseite des Stickstoffes der Kontakt länger auf Trockentemperatur ist als auf der Austrittsseite.

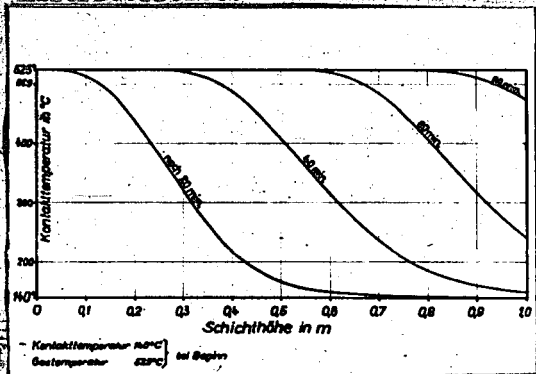


Bild 4: Temperaturverlauf im Kontakt beim Trocknen.

Anhand einiger Zahlen wird nachgewiesen, dass eine zentrale Aufheizung und Trockenanlage für den Stickstoff in den Anlagekosten billiger ist als dezentralisierte Anlagen für jeden Ofen. Da bei zentraler Trocknung sich die Stickstoff-Kreisläufe der einzelnen Öfen überdecken, beträgt der Gesamtstickstoff-Kreislauf bei 5 Öfen nur das Dreifache des Maximalbedarfes eines Ofens. (Bild 5)

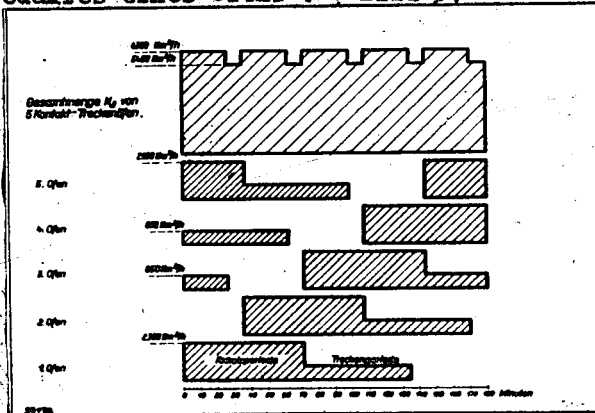


Bild 5: Gesamtstickstoffbedarf bei 5-Ofenbetrieb.

004

02017
5

AT 204/Ref. Ref. 13.
Dr. K. Pa.

Auch die Temperaturverläufe der einzelnen Öfen gleichen sich weitgehend an. (Bild 6.)

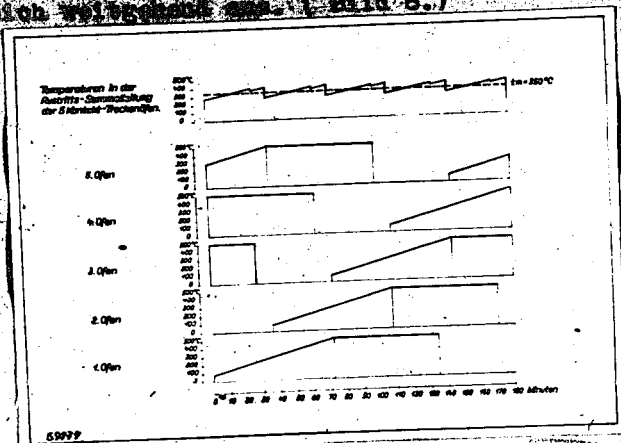


Bild 6: Temperaturverläufe des Stickstoffs hinter den Trocken-
öfen und in der Austrittsableitung bei
5-Ofenbetrieb.

Der Wassergehalt des feuchten Trocknungstickstoffes hinter den Trocknern wird etwa $3,4 \text{ g/Nm}^3$ betragen. Es werden folgende 3 Möglichkeiten der Stickstofftrocknung behandelt:

- 1.) Die mit Silica gel wird kaum infrage kommen. Bei Beschreibung dieses Anlagenschemas (Bild 7) wird der Aufheiz- und Kühlgang des Trockenstickstoffs behandelt.

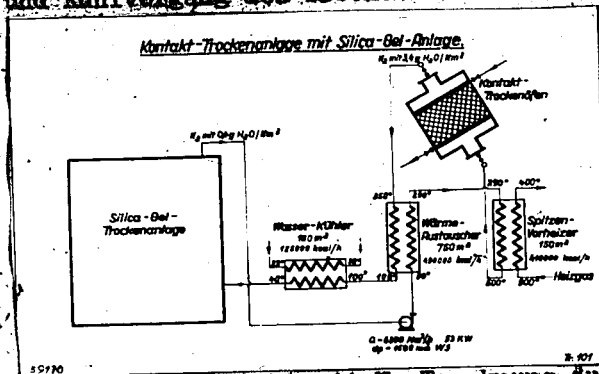


Bild 7: Kontakt-Trocknung mit N_2 -Trocknung durch
Silica-Gel.

BOOK COPY 12

AT 244/Erft. Referat Nr. 3.
Dr. KB/P.

Hierzu ist erforderlich: ein Umwälzgebläse, ein großer Wärmeaustauscher, ein Spitzenvorwärmer und ein mit Wasser betriebener Kühler.

2.) Trocknung durch Tiefkühlung (Bild 8.) bis auf etwa -30°

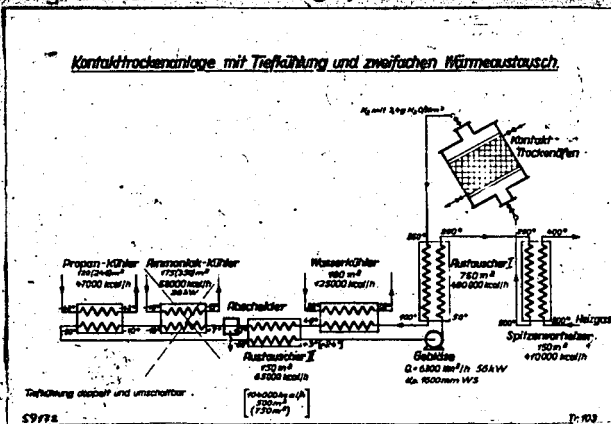


Bild 8: Kontakttrockenanlage mit Tiefkühlung (N₂-Trocknung)

Die Kühlung bis auf -10° kann entweder

- a) nur mittels Wärmeaustausch erfolgen, oder
- b) mittels Wärmeaustausch und Ammoniakkälte.

Die Möglichkeit unter b) erfordert etwas Energie aber erheblich weniger Eisen.

Die Zahlen in runden Klammern auf Bild 8 sind die Austauschflächen unter Berücksichtigung des Abtausches derselben, die in eckigen Klammern die unter Fortfall der Ammoniakkälte.

Die Tiefkühlung auf -30° erfolgt zweckmäßig mit einem dem Propen, das wohl auf allen AT-Werken flüssig vorhanden sein wird.

AT 244/Erfr. Referat Nr. 3
Dr. K6/Pa.

Die 3. Möglichkeit ist die Trocknung mittels 96 %iger Schwefelsäure (Bild 9).

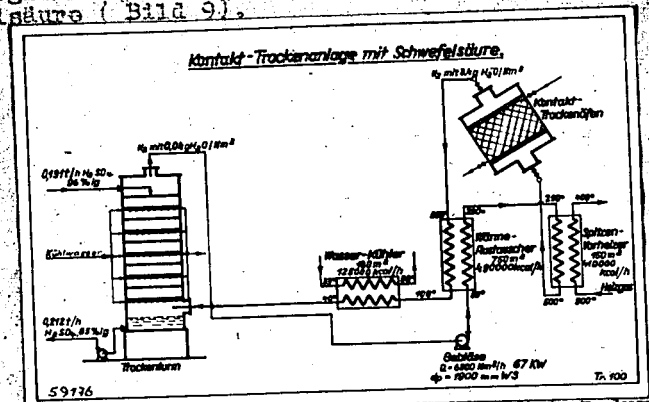


Bild 9: Kontakt-Trockenanlage mit N₂-Trocknung durch Schwefelsäure.

Dies ist am aussichtreichsten, da die Anlagekosten niedriger sind als bei allen anderen Verfahren, nur wenig konzentrierte Schwefelsäure - etwa 15% der Alkylat-Schwefelsäure - benötigt wird, deren Aufkonzentration in der Schwefelsäureaufarbeitungsanlage für die Alkylierung im allgemeinen keine zusätzlichen Kosten beanspruchen wird, und der Stickstoff um etwa eine Zehnerpotenz weiter getrocknet wird als verlangt. Die Verwendung der verbrauchten Alkylat-Schwefelsäure ist zwar theoretisch möglich, aber in der Praxis kaum, da sie beim Durchströmen von Gasen erhebliche Mengen SO₂ abgibt. Die regenerierte 96 %ige Alkylat-Schwefelsäure gibt auch etwa 50% ab, die Menge ist jedoch so gering, dass sich der SO₂-Energiegehalt im Halbstickstoff durch Zugabe kleiner Mengen Bleichstickstoff oder anderer Stoffe halten lassen.

AT 244/Erz.
Dr. EB/Pz.

Diskussion zu Referat 3.

Obering. Stärker:

Wann sind die Konstruktionen für die Kontakttrocknung so weit abgeschlossen, dass die Anlageteile bestellt werden können?

Obering. Keinke:

Die Ofenzeichnung ist fertiggestellt, die Zeichnungen für Wärmeaustauscher und Spitzenvorheizter werden in Kürze fertig. Die endgültige Konstruktion des Schwefelsäure-Trocknungsturmes kann erst festgelegt werden, wenn im Betrieb Versuche über Schwefelsäure-trocknung durchgeführt sind.

Dir. Dr. Giesen:

Kann der Stickstoff aus dem Trocknungsturm Säurenebel mitreißen?

Obering. Keinke:

Diese Frage kann nur durch Betriebsversuche geklärt werden. Unter Umständen muss ein Kalkturm hinter dem Trocknungsturm vorgesehen werden, um mitgerissene Säurenebel zu neutralisieren. Post steht aber, dass geringe SO_2 -Mengen aus der Schwefelsäure ausgasen. Diese SO_2 -Mengen sind jedoch viel geringer als bei der "Verbraucht-AT-Säure", deshalb kann letztere auch nicht für den Trocknungsturm verwendet werden.

Obering. Palzer:

Da Versuchsergebnisse über die Kontakttrocknung mit CO_2 noch nicht vorliegen, wird vorgeschlagen, derartige Versuche in Leuna durchzuführen, da bei einigen Werken, die AT-Anlagen erhalten, keine zusätzlichen Stickstoffmengen zur Verfügung stehen. Falls die CO_2 -Trocknung nicht angewandt werden kann, müssten diese Werke alle mit Butan trocknen. Der Betriebsingenieur wird bestimmt in jedem Falle eine Trocknung mit Stickstoff oder CO_2 einer solchen mit Butan vorgehen.

Referat Nr. 4.Referent: Dr. Hüttner, Pöhlitz.Thema: Materialfragen in der Dehydrierung.

Bei der Planung der T 52-Anlage waren für alle Konstruktionsteile, die mit Butan über 380° in Berührung kommen, Siaromalstähle mit 8 - 26% Chromgehalt, für Teile, die heissen Rauchgasen ausgesetzt sind (Nebnöfen, Luftvorwärmer), solche mit 3 - 6% Chromgehalt gewählt worden. Beim Butan sollte hierdurch mit Sicherheit eine Verrußung, bei den Rauchgasen eine übermäßige Verzunderung vermieden werden, da die hochlegierten Stähle infolge starker Versprödung insbesondere an Schweißstellen sehr zu Brüchen neigen, Ersatz schwierig zu beschaffen ist und schliesslich eine Chromersparnis bei Neuanlagen anzustreben war, wurde in Laboratoriums- und Betriebsversuchen eingehend geprüft, wie weit sich die obengenannten Materialien durch Eisen oder wenigstens niedrig prozentige Legierungen ersetzen lassen.

1.) Materialien für Butan.

Besonders eingehend wurde laboratoriumsmässig das Verhalten von Eisen gegenüber Iso- und Normal-Butan studiert. Hierzu wurden entsprechende Proben in ein Quarzrohr eingehängt, das sich in einem elektrischen Ofen befand, und Butan übergeleitet. Verwendet wurden die uns zur Verfügung stehenden technischen Butane mit etwa folgender Zusammensetzung:

	<u>i-Butan</u>	<u>n-Butan</u>
% $i-C_4H_{10}$	96,6	8,2
% $n-C_4H_{10}$	3,1	81,8
% C_3H_8	0,2	0,0
% C_5H_{12}	0,0	6,1

Da sowohl bei der Zersetzung des Butans zu Butylen wie beim restlosen Zerfall in Russ Wasserstoff frei wird, wurde das Ausgangsgas durch ein Analysengerät (Wärmeleitfähigkeitsapparat) geschickt, das besonders empfindlich auf Wasserstoff reagiert. Das Gerät gestattete noch den Nachweis von 0,1 Vol.% Butan. Die zu Butylen dehydriert sind oder von

POOR COPY
12

02022

AT 244/Erf. Referat Nr. 4.
Dr. K6/Pz.

0,02 Vol.-% Butan, die in Russ zerfallen sind. Die Versuche wurden im allgemeinen so durchgeführt, dass der Ofen bei einem Gasdurchgang von 5 ltr. Butan/h (20° C) langsam bis auf 590° hochgeheizt wurde. Die Ofentemperaturen und die Wasserstoffkonzentration registrierte ein Multithermograph, sodass nachträglich zu jeder Temperatur der Wasserstoffgehalt im Ausgangsgas abgelesen werden konnte.

Die Versuche wurden mit i-Butan begonnen. Das Gas strich über ein Stück verrostetes Eisenrohr, dessen Oberfläche 105 cm² betrug. Bei 500° trat die erste messbare Zersetzung des Butans ein, die mit zunehmender Temperatur immer heftiger wurde, wie sich aus dem Wasserstoffgehalt im Ausgangsgas schliessen ließ. Bei 595° enthielt das Gas 15% Olefine und ca. 13% Wasserstoff. Das Verhältnis Olefine zu Wasserstoff glich etwa 1 : 1, deutete weniger auf eine Russbildung als auf eine reine Dehydrierung hin. Das ausgebaute Rohr zeigte in der Tat keinerlei Russansatz.

Bei Normal-Butan trat ebenfalls keine Verrussung ein, der Olefin- und Wasserstoffgehalt lag jedoch wesentlich niedriger als beim Isobutan.

Daraufhin wurde das verrostete Eisenrohr durch ein blankgeschabtes ersetzt. Ein Unterschied konnte nicht beobachtet werden. Selbst eine Vergrößerung der Oberfläche des Eisens auf 600 cm² - das Rohrstück war durch 300 dünne verrostete Eisendrähte (0,5 mm Ø) ersetzt - blieb ohne Einfluss.

Zum Schluss wurde das Gas durch das leere Quarzrohr geleitet. Die Wasserstoffkonzentration war wieder dieselbe wie im 1. Versuch. Es handelte sich als um eine rein thermische Dehydrierung, die durch Eisen in keiner Weise katalytisch beeinflusst wird. Selbst nach Tagen trat bei konstant gehaltener Temperatur kein Abklingen der Reaktion ein.

Mitunter konnte bei Temperaturen von 590 - 600°, sowohl bei Iso- wie bei Normalbuntan an Eisen ein gänzlich anderes Bild beobachtet werden. Ohne ersichtlichen Grund stieg die Wasserstoffkonzentration plötzlich sehr stark an, während der Olefingehalt sehr stark absank. Beim Ausbau des Rohrstückes zeigte sich eine starke Verrussung im Innern des Rohres.

Der Russ wurde aus dem Rohr entfernt und für sich erneut bei 595° der Einwirkung von Butan ausgesetzt. Der Russ machte sich nicht bemerkbar. Es trat weder eine stärkere Dehydrierung noch eine weitere Russbildung ein. Eine Autokatalyse von seiten des Russes scheint nicht vorzuliegen. Ob der freiwerdende Wasserstoff das Eisen aktiviert und dieses aktivierte Eisen die Russbildung hervorruft, konnte experimentell noch nicht geprüft werden.

070

POOR
COPY

12

Das Eisenrohr, aus dem der Russ grob-mechanisch entfernt war, wurde wieder mit n-Butan in Berührung gebracht, dem jetzt jedoch 0,5 Vol.-% H₂S beigelegt war. Es trat bei 595° keine weitere Russbildung ein. In einem anderen Falle konnte bei 595° die eingesetzte Verrussung durch Zugabe von 0,5 Vol.-% H₂S nach 5 Stunden wieder vollständig zum Erliegen gebracht werden.

Neben das Eisenrohr wurde in einem weiteren Versuch Reinigungsmasse 5063 geschichtet. Obwohl der Kontakt durch die Normal-Butan-Dehydrierung bei 590° stark verrusset war, hatte die Verrussung nicht auf das Eisen übergegriffen.

Ferner wurden in ähnlicher Weise bei 620 - 640°, also Temperaturen, bei denen Eisen bereits mit Sicherheit verrusset, das nur 3% Chrom enthaltende FF3-Material sowie der chromfreie Silizium-Titan-Stahl TS 53 im Vergleich zu Sioromal 8 und Quarz gegen Normalbutan untersucht. Setzt man die Verrussung von Eisen gleich 100, so ergeben sich etwa folgende Verrussungszahlen:

	Zusammensetzung				Zunder- %Cr.festigkeit
	% C	% Mn	% Si	% Fe	
Quarz geschmolzen	1				
Sioromal 8	3				
FF3	4-5	0,1	-	1	3
TS53	80-90	0,1	0,5	0,4-0,7	0,4-0,7
Eisen	100				750
					580

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man für heisses Butan nehmen kann:

für Temperaturen bis gegen 520°	Eisen
" " von 520- 600°	Material mit 3% Chrom
" " " 600°	Material mit 8% Chrom.

Im Hinblick auf die Dehydrieröfen heisst das, dass aus Sioromal 8 nur noch die Röhrenbündel hergestellt werden müssen. Für die bisher mit Sioromal plattierten Böden der Röhrenbündel, die Schlitzrohre und das Röhrenbündel des dem Ofen zunächst liegenden Wärmeaustauschers ist zweckmässig Material mit 3% Chrom zu wählen. Alle übrigen Butan führenden Teile des Ofens, insbesondere die Zuleitungen bis zu den Röhrenbündeln, können aus Eisen bestehen. Die Ofen wurden bei uns vor etwa einem Jahr unter Fortlassen des Spitzen- und Schlängenvorwärmers (beide hatten Schlangen aus Sioromal 8 bis 12) in diesem Sinne umgebaut, wodurch sich erhebliche Vereinfachungen und damit wesentlich höhere Betriebssicherheit ergaben. Eine Verrussung ist nirgends eingetreten. 1)

- 1) In der anschließenden Diskussion wurde von den Leunaer Herren mitgeteilt, dass inzwischen auch in Leuna einige Zuleitungen zu den Öfen aus Eisen eingebaut wurden und auch beim Normal-Butan keine Verrussung eingetreten ist.

02024

Zu bemerken ist noch, dass das ausgemauerte leere Gehäuse des früheren Schlangenvorwärmers als Staubabscheider für das heiße Produktgas vor den Vorwärmern hergerichtet wurde. Es wird wöchentlich etwa 1 ltr. Kontakstaub abgesaugt. Hierdurch wurde der früher beobachtete, auf Verschmutzung und teilweise Versetzung zurückzuführende Rückgang der Wirksamkeit der Austauscher weitgehend aufgehoben. Die Temperaturen haben sich seit Juli v. Js. praktisch nicht mehr verändert. Ferner können die bisher vor dem Wärmeaustauscher angeordneten Siebe weggelassen, da Kontaktpillen, die aus irgendeinem Grunde in die untere Ringleitung gelangen, in diesem Staubabscheider mit herausgefangen werden.

II. Materialien gegen Rauchgas.

a) Luftvorwärmer.

Bei der ursprünglichen Konstruktion der Luftvorwärmer wurde das Rauchgas auf Temperaturen von etwa 200-250° abgekühlt. Hierdurch trat bei dem in unserem Heizgas vorhandenen Schwefelgehalt von ca. 2 gr/m³-S eine starke Abscheidung von saurem Eisensulfat auf, die zur Verstopfung und Zerfressung der Bündel führte. Der Luftvorwärmer musste also so umkonstruiert werden, dass das Rauchgas mit etwas über 300° abgeht, da erfahrungsgemäss bei diesen Temperaturen unter unseren Verhältnissen keine Abscheidung mehr auftritt. Dabei setzten wir uns zum Ziel, die Konstruktion so zu wählen, dass zugleich die Rohrwandtemperatur trotz der Rauchgastemperatur von ca. 580° nirgends wesentlich höher als etwa 400° liegt. Der gesamte Luftvorwärmer kann dann aus Eisen bestehen, während bisher im heissesten Teil FF3-Material verwendet worden war. Die Lösung gelang durch Kombinieren eines Gleichstrom-Austauschers (ca. 25 qm) mit nachgeschaltetem Gegenstrom-Austauscher (ca. 180 qm). Der erste so umgebaute Luftvorwärmer ist seit dem 1.7.1943 in Betrieb. Die übrigen folgten bis Anfang September. Da sich bisher weder Änderungen im Druckabfall noch in den Temperaturen gezeigt haben, ist zu schliessen, dass weder Abscheidungen von saurem Eisensulfat noch Korrosionen aufgetreten sind.

b. Nebenöfen.

Unsere aus Sieromal 8 verfertigten Streckmetall-Einsätze besaßen teilweise zu weite Öffnungen, sodass viel Kontakt hindurch fiel. Da Ersatz nicht zu beschaffen war, mussten wir uns zunächst durch Umkleiden der Einsätze mit Sieb- gewebe aus Eisendraht helfen. Auch vollständige Einsätze aus Eisenblech mit Längs- oder Querschlitz wurden ausprobiert. Die Verzunderung des Eisens hielt sich dabei besonders bei den Blechen in durchaus erträglichen Grenzen. Bei dem Drahtgewebe trat eine Verdickung der Drähte durch Bildung einer Oxidschicht ein. Es zeigte sich aber ganz allgemein, dass sowohl bei Drahtgewebe wie bei Längs- oder Querschlitz eine verhältnismässig rasche Verstopfung der Öffnungen durch Verkleben mit Kontaktpillen und Stau eintritt, was bei Streckmetall infolge der eigentümlichen

072

02025

Ausbildung der Facharbeiter und beschleunigten Ausbildung der Offizanten ist im Fall 101. Da Material 8, wie erwähnt, nicht schnell genug zu beschaffen war, haben wir uns Streckmetall-Einsätze aus hochlegiertem Stahl TS53 herstellen lassen, der bis über 700° zähfest sein soll. Diese Einsätze haben sich bisher gut bewährt und zeigten nach 3 Monaten eine nur geringe Verschrumpfung an den heißesten Stellen. Nach dem oben Gesagten genügt es übrigens wahrscheinlich vollständig, nur den oberen, am stärksten beanspruchten Teil der Einsätze (etwa 1,5 m) aus TS53 herzustellen und für den unteren Teil Streckmetall aus Eisen zu nehmen.

III. Ergebnis.

Durch die geschilderten Vereinfachungen ist nicht nur die Beschaffung von Ersatzmaterial wesentlich erleichtert worden, sondern auch die Betriebssicherheit der Anlage erheblich gestiegen. Der Erfolg spiegelt sich darin wieder, dass im Jahre 1942 7 500 Schlosserstunden / Monat, in letzter Zeit nur noch ca. 3 000 Schlosserstunden in der Dehydrierung nötig waren, während die Anlage gleichzeitig in den letzten Monaten um 100% überlastet werden konnte.

073

Dr. H. Fischer
Dr. H. Fischer

Diskussion zu Referat 4.

Dr. Strätz:

Leuna hat im letzten halben Jahr die Spitzenvorheizer ebenfalls ausgebaut bzw. ausgeschaltet. Die Veranlassung hierzu waren aber nicht Rohrbrüche im Spitzenvorheizer.

Leuna hat versuchsweise die Verbindungsleitung vom letzten Wärmetauscher zum Ofen, einschl. der oberen Ringleitung in Eisen verlegt. Auch bei Betrieb mit Normalbutan haben sich keine Nachteile bei Eisenleitungen gezeigt. Es ist anzunehmen, dass sich der Schwefelgehalt im Butan hierbei günstig auswirkt und die Krackung des Butans am Eisen verhindert.

Obering. Keinke:

Wie hoch ist der Durchsatz der Pölitzer Öfen?

Dr. Hüttner:

Mit 4 Dehydrieröfen werden zur Zeit 70 tate T 52 erzeugt bei einem Olefingehalt von 20 - 21 % im dehydrierten Produktgas und etwa 3 - 4% im Eingangsgas.

Dr. Fischer:

Wie hoch wird die Gasbelastung der Dehydrieröfen in Pölitze und Scholven gefahren?

Dr. Hüttner:

Pölitze fährt die Öfen mit 1900 Nm³/h Gas und erzielt durch verhältnismäßig hohe Hydriertemperaturen einen hohen Umsatz.

Dr. Schönfelder:

Scholven belastet die Öfen mit 2000 Nm³/h, fährt aber zur Schonung des Kontaktes mit geringerer Temperatur und daher mit geringeren Umsatz. Scholven erhält mit 5 Öfen in etwa die gleiche Umsatzleistung wie Pölitze mit 4 Öfen.

02027

AT 244/Bst.
Dr.-Kb/Pz.

Diskussion zu Referat 4

Dr. Lauppe:

Die inneren Einsätze in den Regenerationsöfen aus Stormal 8 Drahtgewebe, 3 x 3 mm Maschenweite, setzen sich so schnell zu, dass sie etwa zweimal im Monat gereinigt werden müssen. Herr Dr. Lauppe empfiehlt, für die neuen Regenerationsöfen unter allen Umständen für die Innen-Einsätze Streckmetall zu verwenden, da sich dieses besser bewährt hat als Maschendraht. Für die äußeren Einsätze ist dagegen die Verwendung des Maschendrahtes durchaus möglich, da die Windrichtung von aussen nach innen geht, und sich daher das Drahtgewebe nicht zusetzen kann.

Obering. Palsar:

Für die Regenerationsöfen der neuen AT-Anlagen sind Drahtsiebe bestellt worden, weil Streckmetall zeitweise nicht zu bekommen war. Für die Streckmetall-Herstellung in den von uns benötigten Abmessungen gibt es in Deutschland nur eine Maschine, bei der Firma Sorot, Hannover. Es wäre unbedingt erforderlich, dass eine zweite Maschine beschafft und an einer anderen Stelle aufgestellt wird. Die Streckmetall-Mäntel für die Innen-Einsätze in den Regenerationsöfen sind von Unde gleichzeitig mit dem Drahtgewebe-Einsatz bestellt worden, können aber zur Zeit nicht geliefert werden. Die neuen Werke werden daher voraussichtlich mit dem Innen-Einsatz aus Drahtgewebe anfahren müssen, um dann während des Betriebes diese gegen Einsätze aus Streckmetall auszutauschen. Der Umstand dass die Produktion an Streckmetall so gering ist, hat sich bereits bei den T 52-Anlagen unangenehm bemerkbar gemacht. Es soll alles versucht werden, um eine zweite Maschine zur Aufstellung zu bringen, da nunmehr nachgewiesen ist, dass das Streckmetall für den Betrieb der Regenerationsöfen das einzige Konstruktionselement ist, das sich für den Betrieb bewährt hat.

075

AT 244/1951
Dr. K. G. / 1951

Referat Nr.: 5

Referent: Dr. Ing. A. Henning

Thema: Säureschutz in AT-Anlagen

In den letzten abschliessenden Besprechungen ist, soweit für den Säureschutz Kunststoff-Folien oder Anstriche mit Lacken in Frage kommen, das Schwergewicht auf Kunststoffe und Lacke mit Basis als Polyvinylchlorid gelegt worden. Hierzu gaben folgende Überlegungen Anlass: Schwefelsäure tritt in den verschiedensten Konzentrationen und Temperaturen auf, wobei an vielen Stellen die Beständigkeit der normalerweise für Schwefelsäure vorgesehenen Kunststoffe nicht mehr ausreichend ist, wenn nicht ein zusätzlicher Schutz durch Ausmauerung vorgenommen wird. Bei Konzentrationen über 90 % waren sowohl Oppanolfolien als auch Kunststoff-Folien auf Polyvinylchloridbasis im direkten Angriff nicht mehr als beständig zu bezeichnen. In welchem Umfang die abbremsende Wirkung von aufgelegtem Mauerwerk berücksichtigt werden kann, lässt sich wohl bezüglich der Temperaturen errechnen; bezüglich des chemischen Angriffes kann man aber nur Erfahrungen sammeln. Diese Erfahrungen liegen zur Zeit noch nicht in genügendem Umfang vor. Nun ist bei der AT-Schwefelsäure eine besondere Erschwernis, dass diese Säure nicht rein ist, sondern Kohlenwasserstoffe in verschiedenster Form enthält. (Olefine, Paraffine). Diese Kohlenwasserstoffe wirken auf Oppanol, Bitumina und bituminöse Anstriche zersetzend, erweichend bzw. sogar lösend. Da diese Wirkung durch aufgelegtes Mauerwerk nicht abgebremst werden kann, haben wir empfohlen, überall dort, wo Säure mit starken Gehalten an Kohlenwasserstoffen auftritt, kein Bitumina, bituminöse Anstriche oder Oppanolfolie zu verwenden, sondern hier Kunststoffe auf Basis Polyvinylchlorid zur Anwendung zu bringen. Es besteht durchaus die Möglichkeit, dass auch diese Kunststoffe nicht als restlos beständig anzusehen sind; jedoch sind sie unter den vorliegenden Umständen auf alle Fälle überlegen. Es sind die besten Kunststoffe, die uns für diesen Zweck zur Zeit zur Verfügung stehen.

In Kurzversuchen, die im allgemeinen über 6 Wochen gingen, wurden bei den verschiedensten Säure- und Konzentrationen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffgehalten vergleichende Versuche mit Folien aus Polyvinylchlorid-Kunststoffen und Oppanol gemacht. (Polyvinylchlorid-Kunststoffe: Vinidur, Igelit, Mopolam, Decolith, Guttasyn usw.)

02029

AT 244/Erst
Dr. K6/Ps

Referat Nr. 5

Für die angegebenen Versuche wurde Igelit von Bitterfeld verwendet und zwar besonders die Masse, die im gleichen Ansatz von Troisdorf für den Säureschutz in den AT-Anlagen in vielen 1000 qm angefertigt wird. Eindeutig zeigt sich die Überlegenheit dieser Kunststoffe gegenüber Oppanol, besonders wenn bei hohen Konzentrationen hoher Gehalt an Kohlenwasserstoffen vorliegt, z.B. bei Rohsäure mit 85-87 % und 110-130 g/l. Während ORG nach 35 Tagen unter Quellerscheinungen und Blasenbildungen stark erweicht, waren an den Igeliten in gleicher Versuchszeit keine merklichen Veränderungen festzustellen.

Grundsätzliches beim Säurebau:

Niemals säurefeste Ausmauerung auf ungeschützten Beton, Stahlbeton oder Mauerwerk. Ist damit zu rechnen, dass wie in Kandeln, Gruben usw. eine dauernde Beanspruchung der Säure vorliegt, so Kunststoff-Folie, bei nur gelegentlichen Beanspruchungen auch Lacke auf Polyvinylchloridbasis, diese auch für das übrige Mauerwerk, Stahlkonstruktionen usw.

077