

Handwritten signature: Hermann Dr. Müller - Baumeister 14.9.37

Stickstoff-Bücherei Op.

1427

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht Nr.: 1494
vom 20. 9. 1937

Dr. Baumeister:

Technische Versuche zur Herstellung von Olefinen in der Crackanlage
Op. 23.

Technische Versuche zur Herstellung von Olefinen
aus Paraffin an der Crackanlage Op. 23.

Nach Crackversuchen in den Versuchsanlagen Op. 364 (120 kg Olefin/Tag) und Op. 3 g (500 kg/Tag), die mit elektrischen Heizungen betrieben wurden, konnte in Op. 23 die neue Anlage mit 1000 kg Olefin/Tag am 18.5.37 angefahren werden, die im Gegensatz zu den früheren Anlagen mittels Gasumwälzheizung beheizt wird und die Voraussetzung für eine Großanlage schaffen soll.

An Hand beiliegenden Schemas sei kurz der Aufbau der Crackanlage beschrieben.

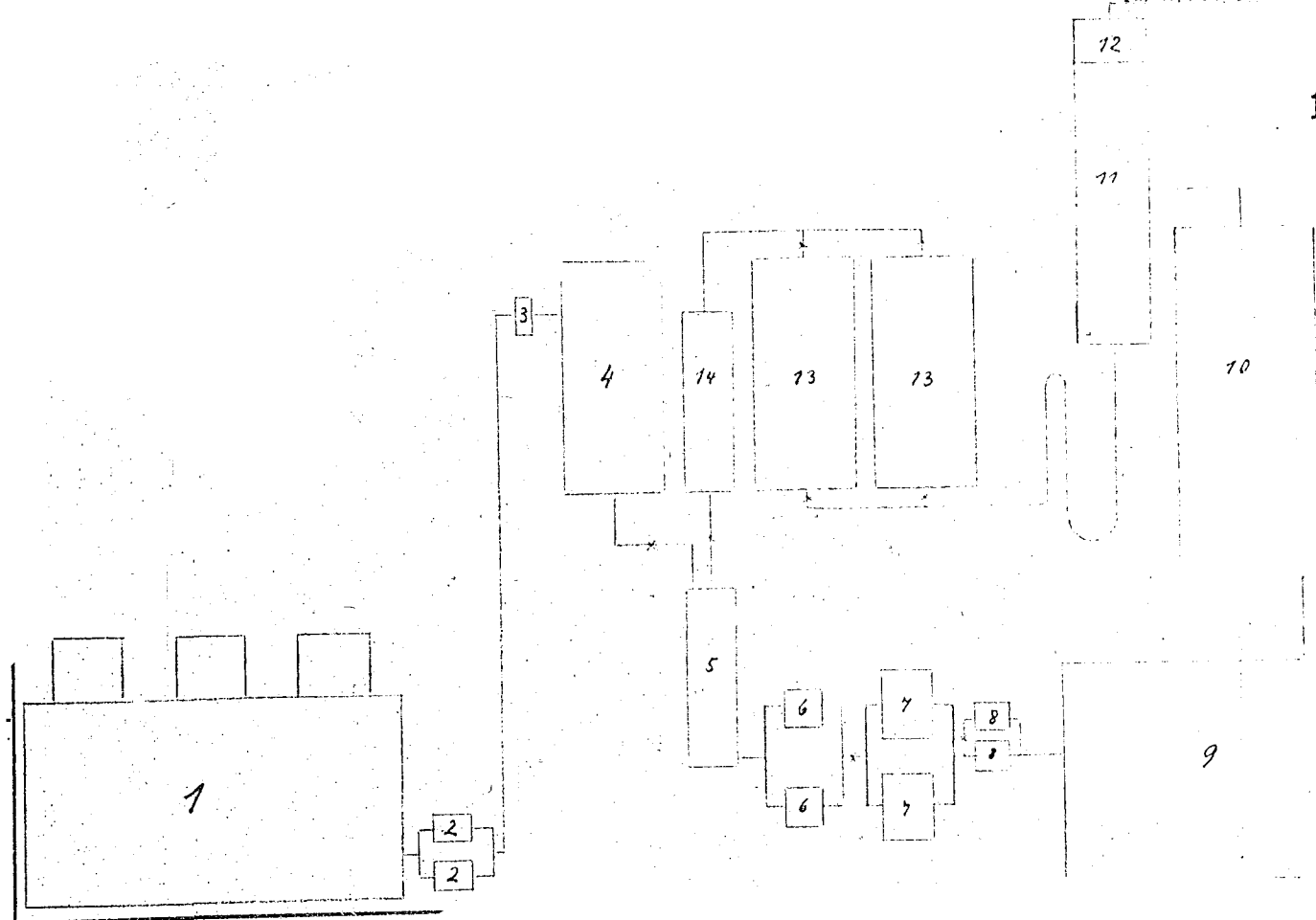
Der Paraffinversuchstank (1) faßt 20 Kubikmeter. Durch auf den Kesselmantel aufgeschweißte Heizungsrohren, die unter der Isolation liegen, kann die Temperatur leicht auf 100° gehalten werden.

Das Aufschmelzen des in Säcken angelieferten Paraffins geschieht in 3 auf den Kessel aufgesetzten Hauben mit Heizschlange.

In diesen Hauben wird auch gleichzeitig das geschmolzene Paraffin durch Filtersäcke filtriert, um Sackfasern und Schmutz zurückzuhalten. Durch die Kreiselpumpen (2) wird die in 24 Stunden benötigte Paraffinmenge in den Tagesbehälter (4) eingepumpt. Ein Kolbenmesser - Fabrikat Eckardt - (3) zählt und registriert die jeweils eingepumpte Menge. Dieser 4000 Liter fassende Tagestank wurde als Zwischenbehälter eingebaut, um auch durch genaue Peilungen die in 24^h gecrackte Paraffinmenge ermitteln zu können. Außerdem zeigt noch eine Schwimervorrichtung den Stand im Behälter an und eine elektrische Haltevorrichtung schaltet selbsttätig die Paraffinpumpe ab, sobald der Tagesbehälter gefüllt ist. Aus diesem Behälter kann das Abmeßgefäß (5) gefüllt werden, das ein Paraffin-Standrohr besitzt. Der Gang der Paraffinzufuhr wird auf diese Weise genau verfolgt. Das Abmeßgefäß ist so dimensioniert, daß bei der herrschenden Betriebstemperatur (120°) eine Abnahme von 1 cm genau 20 kg Paraffin entspricht. Die Pumpen (6) stehen mit dem Abmeßgefäß in Verbindung und drücken das Paraffin durch die Siebtöpfe (7); sie können wechselweise geschaltet oder

ZUR KORBENANTIK

1429



auch gleichzeitig betrieben werden. In den Siebtöpfen, die einen Fassungsraum von 75 Litern besitzen, wird das Paraffin von unten her durch ein feines Metallgewebe gedrückt. Die Filterfläche jedes Topfes beträgt 1200 qcm. Durch ein Feinregulierventil, das vor den Siebtöpfen eingebaut ist, kann die zuzuführende Paraffinmenge genau eingestellt werden.

Schließlich passiert vor dem Eintritt in den Verdampfer das Paraffin noch einen durch ein kleines Metallsieb geschützten Ovalradzähler (8) (Bopp u. Reuther), der sowohl die Geschwindigkeit des Paraffindurchsatzes, wie auch die Paraffinmenge anzeigt und registriert. Ein in einen Umgang eingebauter zweiter Ovalradzähler kann in Betrieb genommen werden, wenn der erste Zähler von seinem Schmutz gereinigt werden muß.

Der Paraffinverdampfer (9) aus Eisen ist als Röhrenverdampfer gebaut (176 m Rohr, 50 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ Durchmesser). Das Paraffin verdampft drucklos und tritt mit 450° in die darüber stehende Kolonne (10) tangential ein.

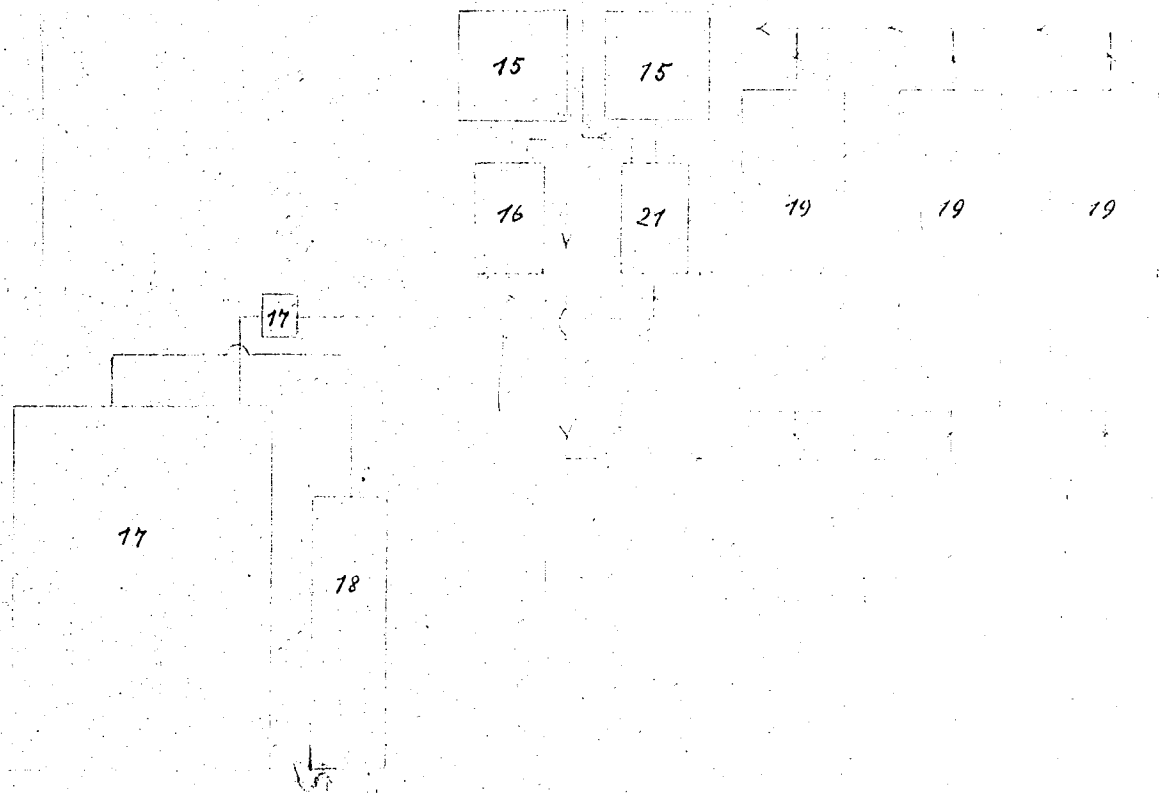
Verdampfer und Kolonne werden durch je einen Gasbrenner geheizt. Durch ein Gebläse (Leistung 200 m^3/h) wird das der Leitung entnommene Generatorgas auf einen Druck von 1300 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ W.S. gebracht und den Brennern zugeführt. Mittels Wälzgasgebläsen (1450 Umdrehungen, Leistung 14700 m^3/h) werden die Heizgase aus dem Brenneraum um die zu beheizenden Apparaturen geführt und gehen schließlich über Dach.

Die über dem Verdampfer stehende Crackkolonne (10) ist 4,50 m hoch und hat ohne Isolation einen Durchmesser von 1 m. Die bei der Crackung erhaltenen Olefindämpfe nebst Crackgasen und unverändertem Paraffin treten in den Dephlegmator (11) ein, der mit Raschigringen gefüllt ist. Der auf dem Dephlegmator aufsitzende Röhrenkühler (12) kann durch Stufenkühlung so eingestellt werden, daß alle über 300° siedenden Anteile über den Syphon in die beiden Paraffinabsatztürme (13) zurücklaufen und von dort nach einer Verweilzeit von über 24^h in das Rücklaufgefäß (14) übergehen. Dieses Gefäß steht während des Betriebes in dauernder Verbindung mit dem Abmeßgefäß (5). Das Rücklaufparaffin wird also direkt über das Abmeßgefäß in den Verdampfer wieder eingeführt. Beide Gefäße sind als Meßgefäße ausgebildet und mit einem Standrohr versehen, um die in der Zeiteinheit zurückgelaufene, also nicht

Olefine + Crackgas

zur Fackel

1431



gecrackte Paraffinmenge ebenfalls messen zu können

Die Absetztürme (13) wurden eingebaut, um Schmutzteile und Krost durch Absetzen zu entfernen und um auch innerhalb der Apparatur Zwischenbehälter zu haben. Sämtliche innerhalb der Anlage befindlichen Behälter können durch Umschalten von Hahnen mittels der schon erwähnten Paraffinförderungspumpen in den großen Vorrats-tank entleert werden.

Die Olefindämpfe und Crackgase werden nach dem Verlassen des Röhrenkühlers noch durch einen Schlangenkühler (15) geführt. Die kondensierbaren Olefine können in den Vorlagen (16) abgenommen werden, oder direkt über eine Meßvorrichtung (17) (Trommelzähler, Fabrikat Eckardt) in den Olefintank abgelassen werden. Der Olefintank (17) ist mit Iporit und Dachpappe isoliert und kann zudem noch mit Wasser berieselt werden. Die Behälter für A - Kohle (18) sind an den Tank angeschlossen und halten nieder siedende Anteile zurück, die bei hoher Außentemperatur aus dem Tank entweichen können.

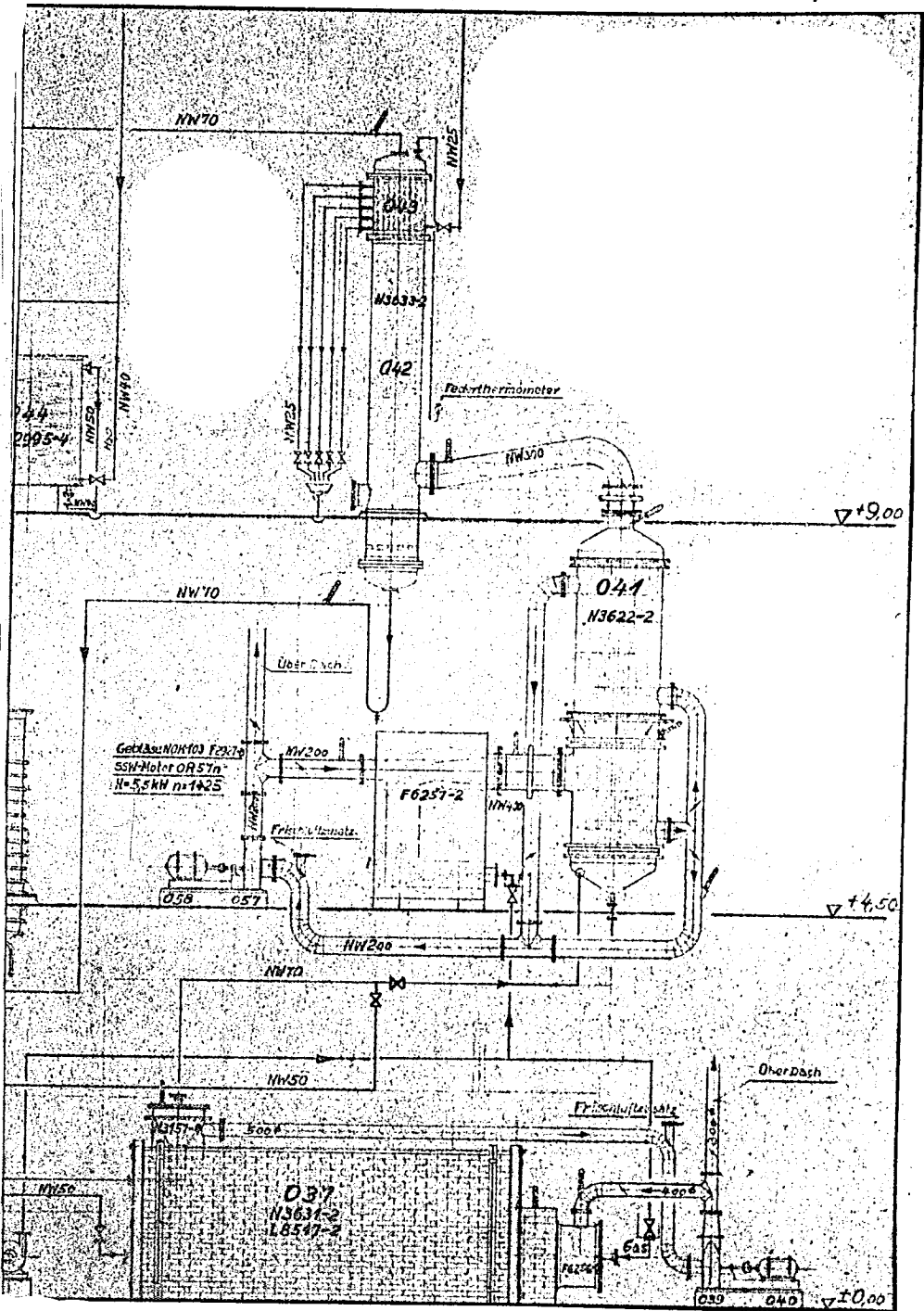
Die im Olefinkühler (15) nicht kondensierbaren Anteile des Crackgases werden durch zwei hintereinandergeschaltete Kohletürme (19) geführt. Insgesamt sind drei Kohletürme aufgestellt mit einer Füllung von je 1,3 To. Aktivkohle.

Nach jeweils 24^h wird auf einen betriebsfertigen Kohleturm umgestellt und der gefüllte Kohleturm mit Dampf abgeblasen. Die kondensierbaren Anteile werden im Schlangenkühler (20) kondensiert. Die Vorlage (21) ist für kontinuierliche Abtrennung von Wasser und Olefin gebaut.

Die nicht kondensierbaren Gase gehen über Dach zur Fackel.

Die Crackkolonne.

Die 4,60 m lange und im Durchmesser 1 m messende Crackkolonne ist vollständig aus 3 mm starkem V₂A - Blech hergestellt. Innerhalb der Kolonne befindet sich ein System aufrechtstehender Crackrohre, die oben und unten in Böden eingewalzt und aufgeschweißt sind. Die Crackung geht in diesen Rohren vor sich,



während in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Rohren die Heizgase mittels Gebläse durchbewegt werden.

Die Kolonne ist in eine untere, kürzere und in eine obere, längere Crackzone unterteilt. In den früheren Apparaturen zeigte es sich nämlich, daß Verkokungen nur im untersten Teil der Kolonne auf-treten. Wenn in der neuen Anlage eines oder mehrere Rohre der unteren Crackzone verstopft sind, so scheidet für die Cracking nur diese Rohre des unteren Kolonnenteiles aus, denn zwischen den bei-den Crackzonen ist ein 40 cm hoher mit V_2A - Spänen gefüllter freier Raum eingesetzt. Durch diesen zwischengeschalteten freien Raum wird erneut eine gleichmäßige Verteilung der zu crackenden Dämpfe und gleichmäßige Beschickung der oberen Crackrohre erzielt. Ein weiterer Vorzug ist es, daß beim Reinigen der Kolonne nur der untere Teil abgenommen werden muß. Zwecks besserer Wärmeübertra-gung sind die Crackrohre mit V_2A - Spänen gefüllt. Insgesamt sind im unteren Kolonnenteil 37 V_2A - Rohre mit einer Abmessung von 106 x 3 x 1260 mm eingebaut und im oberen Kolonnenteil ebenfalls 37 V_2A - Rohre mit einer Abmessung von 106 x 3 x 1810 mm. Der Durchmesser der Crackrohre wurde zu 100 mm gewählt, da erfahrungs-gemäß in weiteren Rohren der Wärmeaustausch nicht mehr in dem Maße vor sich geht, wie es erforderlich ist. Es treten dann leicht Überhitzungen der Wände ein, wenn im Rohrinernen die Cracktempera-tur aufrechterhalten werden soll. Die Folge hiervon ist ein un-erwünschter Gasverlust und im Zusammenhang damit Koksbeleg an den Rohrwänden. Die Cracktemperaturen müssen je nach dem Ausgangs-material auf 500 - 520° gehalten werden. Durch die Gasumwälz-heizung ist es ohne weiteres möglich, die erforderlichen Tempera-turen auf 1° genau einzustellen. Eine Nachregulierung ist kaum erforderlich, falls die Temperatur einmal genau eingestellt ist.

Die Bedienung der Apparatur kann durch einen Arbeiter erfolgen; zwei weitere an der Anlage eingesetzte Arbeiter haben lediglich Nebenarbeiten auszuführen, wie Einfüllen des Paraffins, Wiegen der Olefine, Ausblasen der Kohletürme u.a.m.

Die Inbetriebnahme der Apparatur geschieht derart, daß in den an-geheizten Verdampfer Paraffin eingepumpt und im Kreislauf in der Anlage umgeföhrt wird. Durch einen Schieber am Ende des Ver-dampfers kann das Paraffin über die Absetztürme wieder in das Meßgefäß gelangen und wird von hier aus wieder in den Verdampfer

gepumpt. Erst wenn im Verdampfer und in der Crackkolonne Betriebstemperatur erreicht ist, wird der Schieber zur Kolonne geöffnet und der Kreislaufschieber geschlossen. Das Paraffin tritt mit einer Temperatur von 450° in die $500 - 520^{\circ}$ heiße Kolonne ein. Nach ca. 3 Stunden ist die Cracking in normalem Gange. In der Kolonne selbst wird ein Drittel des zugeführten Paraffins gecrackt, der Rest wird nach dem Verlassen der Kolonne im Dephlegmator kondensiert und kehrt wieder in den Kreislauf zurück. Die Verweilzeit der Paraffindämpfe in der Crackkolonne beträgt im Durchschnitt 16 Sekunden. Die Crackfläche selbst beträgt $27\ 000\ \text{cm}^2$. Der Gasverbrauch für Verdampfer und Kolonne zusammen beträgt nach Schätzungen ca. $80\text{m}^3/\text{h}$, eine Gaswaage konnte bisher nicht eingebaut werden, da das teerhaltige Gas in kurzer Zeit zu Verstopfungen von engen Leitungen führt. Eine Reinigungsanlage ist zur Zeit in Bau.

In der 1. Betriebsperiode vom 18.5.1937 - 31.5.1937 = 336^{h} , lief die Apparatur einwandfrei. Verstopfungen oder Verkokungen traten nicht auf. Insgesamt wurden 23,432 To Weichparaffin (Riebeck 40/42 $^{\circ}$) umgesetzt mit einer Ausbeute an flüssigen Olefinen von 15,901 To (einschließlich 1,097 To aus den Kohletürmen).

Bei einer Durchschnittsausbeute von 70,9 % flüssigen Produkten wurde eine Tagesausbeute von 1,135 To erreicht.

Wie eingangs erwähnt, wurde die Anlage für 1 To flüssige Produkte pro Tag berechnet. Die Ausbeute konnte zeitweise auf 1,250 To im Tage gesteigert werden, doch ist in diesem Falle der Gasverlust etwas höher als bei der normalen Belastung.

Vor dem Eintritt in die Kohletürme hat das Crackgas folgende Zusammensetzung:

CO	=	0,10%		CH ₄	=	15,5%	} 37,65%
H ₂	=	1,20%		C ₂ H ₆	=	14,05%	
N ₂	=	0,70%		C ₃ H ₈	=	6,70%	
C ₂ H ₄	=	29,70%	} 60,30%	C ₄ H ₁₀	=	0,75%	
C ₃ H ₆	=	19,40%		C ₅ H ₁₂	=	0,60%	
C ₄ H ₈	=	5,50%		höh. ges. K.W. =	0,05%		
C ₅ H ₁₀	=	5,25%					
höhere unges.K.W. =		0,45%					

Insgesamt fielen bei der Crackung 7,531 To Gas an = 29,1 %. Die Zusammensetzung dieser Crackgasmenge ist gegenüber obiger Analyse insofern verändert, da die kondensierbaren Anteile Amylen und hohen Olefine nebst etwas Butylen nicht miteinberechnet sind und bei den flüssigen Olefinen mit zur Wägung gebracht wurden.

Analyse der flüssigen Produkte. Durchschnittsprobe.

Spezifisches Gewicht: 0,7338 bei 20°

Scheinbares mittleres Molekulargewicht 106

Bromzahl 129,6.

Destillation nach der A.S.T.M.-Methode:

Siedebeginn	Vol. %
41° C	
bis 50°	0,5
" 75°	11,0
" 100°	24,0
" 125°	33,5
" 150°	40,5
" 175°	48,0
" 200°	56,0
" 225°	67,0
" 250°	77,5
" 260°	82,5
Rückstand	16,2
Verlust	1,3

Der Rückstand wird bei 0° fest und zeigt ein scheinbares, mittleres Molekulargewicht von 200 und eine Bromzahl von 72. Eine Paraffinbestimmung nach der Butanonmethode (- 25°) ergibt Kohlenwasserstoffe, die bei Zimmertemperatur flüssig sind. Der Rückstand enthält also keine ungecrackten Paraffinmengen.

Am 5.8.1937 wurde die Apparatur zum zweiten Male in Betrieb genommen und ein dunkles Rohparaffin (Windesheimer, Berlin) gecrackt.

Nach Crackung von 7,622 To wurde die Apparatur wieder abgestellt, da das Ausgangsmaterial verbraucht war. An Olefinen wurden abgenommen 5,566 To = 73,1 %.

Die Cracktemperatur betrug 498° C.

Beim Öffnen des Verdampfers zeigte sich in den Rohren eine geringe Koksabscheidung, die besonders an den Stellen stärker war,

an denen die Heizflamme direkt vorbeiführte. In dem zum Zurückhalten von Koks und pechartigen Rückständen eingebauten leeren Raum (zwischen Verdampfer und Kolonne) wurden geringe Mengen Koks und Pech gefunden.

Sicherheitsvorrichtungen.

Um den Gang der Apparatur genau überwachen zu können, sind an verschiedenen Stellen Manometer eingebaut.

Ein Versagen der Paraffinpumpen, der Filtervorrichtung, Querschnittsverengungen durch Verkokung sind sofort festzustellen. Zwei Tutogen-Löschgeneratoren können überall in der Anlage eingesetzt werden. Schließlich sind noch entsprechende Anschlüsse vorhanden, um bei einem Kolonnenbrande diese unter Stickstoff setzen zu können.

Die Versuche wurden im Mai und August 1937 im Rahmen der Schmierölarbeiten in der Gruppe Hartmann durchgeführt.

W. Baumert

H. Bau.