

BAG # 2463

700000142

30/4.03

7. ALKYLATION,

POLYMERIZATION,

DEHYDROGENATION,

ISOMERIZATION.

Büro Sparte I

Vertraulich

Oppau, 25.6.42

BAG

Target

Technische Unterlagen 2403 - 0/4 (3)

zur Bauteilung des AT244 - Verfahrens

aus den Besprechungen in Leuna am 8. + 10.6.42

Teilnehmer:

von Leuna O.I. Keinke

Dr. Kading

Dr. Orlicek

Dr. Schmidt zeitweise

Dr. Fischer "

Ing. Weith "

von Oppau

O.I. Giehne

B.I. Schröder

Dr. Hegelmann

Ein Protokoll über das Ergebnis der Besprechung wurde bereits in Leuna aufgestellt. Die nachfolgenden Notizen sollen einige der besprochenen technischen Daten wiedergeben.

Dehydrierung. Das flüssige Botan wird in 2 Verdampfern unter ca 3 atü Druck verdampft und über Wärmetauscher und Spitzenvorwärmer der Ofenanlage zugeleitet. Die Verdampfer sind mit Tauchrohren versehen, so daß bei ansteigendem Druck im Verdampfer der Niveauspiegel gesenkt und die Heizfläche verringert bzw. ausgeschaltet wird. Die Leunener Ofenanlage (5 Ofen + 2 in Reserve) ist für 70 - 80 000 tate Alkylat betriebsfertig erstellt. Wegen knapper Gaslieferung fährt z.Zt. nur 1 Ofen, der nach Angabe von Gering. Keinke seit 10 Tagen mit 85 % Ausbeute fährt.

Leistung: 1 Ofen leistet 6 500 tate Olefine, entsprechend
14 000 " Alkylat.

Für Blechhammer seien demnach 3 + 1 Ofen erforderlich. Das Konstruktionsbüro Leuna rechnet mit 20 % Umsatz.

Die Ausbeute sei im Laboratorium 90 - 93 %.

Beim anfahren habe man in den Ofen 60 - 65 % erhalten.

Heute könne man bestimmt über 82 % erreichen,

praktisch könne man mit 85 % rechnen, man hoffe noch höher zu kommen.

Konstruktives: 1 Ofen besteht aus 8 Bündeln mit je 16 Röhren von 76 mm äußeren Durchmesser und 3 mm Wandstärke, jedes Kontaktrohr hat seine eigene Schleuse. Im Feuerraum jedes Kontaktrohbündels sitzt zentral ein Verdränger zur Erhöhung der Gasgeschwindigkeit. Jede Gruppe von 16 Röhren ist mit einem im Gasraum liegenden Zahnkranz angetrieben. Es hat sich als sehr wesentlich herausgestellt, diesen Zahnkranz vor Kontaktstaub zu schützen um ein Fressen der Zahnräder zu verhindern.

*) Schleusen-Gruppe

2463 - 0/4 C3

denn es wird deshalb ein kleiner Strom Spülbutan eingeführt. Die Kontrolle des Kontaktflusses unter jedem Kontaktrohr erfolgt mit Stimmgabeln, die Schlenzpunken werden mit Selenzellen kontrolliert.

Jeder Ofen besitzt 3 Bündelvorwärmer von je 197 m^2 ; 2 davon sind aus Schmiedeglas, der 3te aus Sichelmal. Dazu kommt ein Spitzenvorwärmer von 50 m^2 , der auf eine Temperatur von 490 bis 550° (heute 500°) abkühlt. Der äußere Ofendruckmesser beträgt oben $4,4 \text{ m}$, unten 5 m , die Ofenhöhe ohne Runker $6,25 \text{ m}$.

Die mit ca. 650° anfallenden Abgase dienen zur Batauvorwärmung im Spitzenaufweizer und anschließend zur Luftvorwärmung. Der Ofenwirkungsgrad soll 68 bis 72% betragen.

Bemerkenswert ist, daß der kugelförmige Kontakt zur Brückenbildung und damit zur Verstopfung neigt, wenn das Verhältnis von Kontaktdurchmesser zum Rohrdurchmesser $1 : 10$ überschreitet. Zu große Kontaktbrücken muß also vermieden werden.

Der Betrieb wird nicht direkt nach den Temperaturen geregelt, sondern es habe sich als zuverlässiger erwiesen, nach der Gasdichte zu fahren.

Der Kontakt befindet sich im Ofen $2,5 \text{ h}$ auf Reaktionstemperatur. Die Schlenzzeit beträgt $2,5$ bis 6 h . (Die Haltbarkeit des Kontaktes würde im Jan. 42 mit 300 bis 500 h angegeben.)

Die Kontaktregeneration vollzieht sich in einem Regenerationsofen bei $400 - 450^\circ$. In einem ringförmigen Schacht wird der Kontakt durch ein Heizgasgebläse radial mit Stickstoff und 2% Sauerstoff durchblasen. 2 bis 3 Ofen besitzen einen Regenerator.

Um das weisse dehydrierte Gas von Kontaktstaub, Ruß, etc. zu reinigen, wird in die Abgasleitung bei etwa 150° Gastemperatur Wasser eingesprüht und das Gas z.Zt. mit etwa $70 - 80^\circ$ in eine Filteranlage mit Filtersäcken geleitet. Man glaubt die Filteranlage für zukünftige Anlagen durch ein Ölwaschtürmchen ersetzen zu können.

Die sehr umfangreiche Mes- und Regelanlage hat sich nach Angaben des Betriebs (Dr. Fischer) bisher sehr gut bewährt.

Kondensation und Ölwasche. Zum Abtrennen des gebildeten Wasserstoffs und Methans wird das Gas in der Kompressorenanlage in 3 vertikalen Kompressoren je $3.430 \text{ m}^3/\text{h}$ verdichtet und die C_2 Anteile mit Wasserkühlern herauskondensiert. Die Verdichtung wird auf 10 atü durchgeführt, weil die Kompressoren für diesen Druck vorhanden waren, obwohl ein geringerer Druck ausreicht. Es hat sich herausgestellt, daß es wirtschaftlicher ist, das Gas vor der Ölwasche mit Sole in Nachkühler auf etwa 5 bis 6° zu kühlen. Die Temperaturgrenze ist durch die Bildung von Gashydraten gegeben, da andernfalls Eisbildung auftritt.

Das gekühlte Gas durchströmt dann mit 9 atü die Ölwasche, um den Wasserstoff noch weiter von C_2 zu befreien. Die Ölwascher bestehen aus

1 + 1 Röhrenbündeln mit je 55 Röhren von je 100 mm Durchmesser die mit 15 mm Rascairringen gefüllt sind. Das Öl wird durch eine Spinne über die Ringfüllung in den Röhren geleitet, die außen mit 25%iger Methanollösung auf 50°C gekühlt sind.

Nachdem das beladene Öl in 1 + 1 liegenden Kochern mit Hochdruckdampf erhitzt ist, erfolgt die Entspannung und Entgasung in 1 + 1 Entspannungstürmen von ca 1 m Durchmesser. Der Umlauf beträgt 8 bis 16 m/h je nach Belastung.

Isomerisierung. Das Verfahrensschema für die Isomerisierung wurde von Dr. Pohl bei einer Berechnung am 17.3.42 in Leuna mitgeteilt. (s. Anlage 1) Die für Leuna vorgesehene Apparatur ist nach Angabe von Herrn Dr. Grisek aus Anlage 2 zu ersehen. Eine Kaltwasserkühlung soll in der warmen Jahreszeit die HCl-Abscheidung mit größerer Sicherheit ermöglichen. Der Umsatz an $i\text{-C}_4$ im Ofen beträgt höchstens 30%. Als Füllung eines Ofens sind 750 kg $i\text{-C}_4$ über einer Rascairringfüllung vorgesehen. Der Kontakt sei 3 Wochen brauchbar. Die Gasströmung erfolgt von oben nach unten. Die Anlage in Leuna soll ca 4.000 t/j $i\text{-C}_4$ umsetzen.

Alkylierung. Erfahrungsgemäß setzen sich 1 t Olefin mit 1,2 t $i\text{-C}_4$ zu 2,2 t Alkylat um. Diese Zahlen sind höher als die theoretische Ausbeute, entsprechen aber der Erfahrung in der Versuchsanlage in Leuna. Der Prozeß spielt sich am vorteilhaftesten bei 0°C ab.

Für die Mischanlage sind Mischer von je 12 cbm Inhalt mit Rührwerken von 18 kW vorgesehen (16 kW sind ausreichend.) Die Versuchsanlage in Leuna besitzt einen Alkylierbehälter von 3 m³ Inhalt, die Vergrößerung auf das 4-fache bedeutet kein Risiko. Vorgesaltet sind 2 Behälter von je 100 m³, als Zwischenbehälter sind 3 Behälter von je 100 m³ vorgesehen. Im Mischer befinden sich gleiche Raumteile Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffgemisch. Für jeden Behälter ist eine H_2SO_4 -Dosierung vorgesehen. Ein Rührbehälter setzt 5 cbm/h Rohalkylat einschließlich Butanüberschuß, jedoch ohne den Kaltekreislauf und ohne H_2SO_4 durch. Die Verweilzeit im Mischer beträgt 50 min.

Im austretenden Gemisch befinden sich etwa 10 - 18% Alkylat. Dr. Pohl äußerte sich auf Anfrage hierzu, daß er in dieser Konzentration keine Grenze nach unten sehe, wann es sich - wie bei einer etwaigen Voralkylierung - um das Alkylieren von Olefinen in Gemischen mit sehr viel gesättigten KW handelt. Die Alkylierung sei zum Butolefinieren hervorragend geeignet. Mit nicht umgesetzten Olefinen im Alkylat ist nicht zu rechnen.

Für die Eigenschaften des Alkylats hat sich als vorteilhaft gezeigt die Vorschrift zu arbeiten, daß wenigstens 50 Raumteile der

Flüssigen Mischung hinter den Mischer aus $i-C_4$ bestehen muß. Wenn der Anteil an $i-C_4$ größer ist, so ist es noch vorteilhafter, 30 wt-% n-Butan im Rohalkylat vorhanden ist umso besser wird das Alkylat.

Die Reaktionswärme wird von Leuna mit 250 kcal je 1 kg Alkylat angegeben. Diese Wärmemenge ist im Kältekreislauf abzuführen.

Das Alkylat - C_4 - Gemisch hat ein spezifisches Gewicht von 0,56 bis 0,57 (bei ca. 15 °C).

Feinabscheidung. Um die Schwefelsäure weitgehend aus dem Alkylat - C_4 - Gemisch zu entfernen wird in der Feinabscheidung nach der Groben Abscheidung der Säure auf 30 bis 40° erwärmt. In den Feinabscheidebehältern sei für einen Umlauf von 14 t ein Fassungsvermögen von 77 cbm vorgesehen. Man habe zuerst mit einer Verweilzeit von 1 bis 2 h in der Feinabscheidung gerechnet, die man aber auf 3 bis 4 h erhöhen wolle.

Laugewäsche. Hinter der Feinabscheidung ist eine zweistufige Laugewäsche vorgesehen, in welcher das Alkylat - C_4 - Gemisch mit 20%iger Natronlauge behandelt wird.

Alkylat-Trennung und Destillationen. In der Vortrennung (Stabilisierung) werden bei etwa 0,4 bis 0,5fachen Rücklauf die C_4 - und C_3 -Bestandteile aus dem Alkylat abgetrieben.

Die abgetriebenen Kohlenwasserstoffe werden in der $i-C_4$ - $n-C_4$ - Kolonne getrennt. Eine vollständige Trennung beider Bestandteile durch Destillation ist wegen des sehr stark ansteigenden Energiebedarfs nicht möglich. Man begnügt sich deshalb mit einer unvollkommenen Trennung. Eine Reinheit von 85% $i-C_4$ im Destillat und 3% $i-C_4$ im Sumpf kann mit einem 5fachen Rücklaufverhältnis erreicht werden. Etwas Sumpf ist trocken. Von Herrn Dr. Orlicek wurden aufgrund eingehender rechnerischer Ermittlungen die aus Anlage 3 ersichtlichen Verbrauchsdaten an Dampf, Wasser, sowie die Kolonnenquerschnitte je 1 Stütze $i-C_4$ im Destillat bei verschiedenen Trennungsgraden erhalten. Die Einsparungen, die in den übrigen Verfahrensstufen durch höhere Reinheit des $i-C_4$ erhalten werden, sind über 85% $i-C_4$ -Gehalt so gering, daß sie durch die höheren Trennkosten der Destillation übertroffen werden. Bezüglich der Belastung der Kolonne teilte Herr Keinke in diesem Zusammenhang mit, daß Dr. Eberhard Gollen, in einer Siebbodenkolonne mit Butan bei 10 at Dampfgeschwindigkeiten von 16 bis 26 cm/sec erreicht habe. Die Untersuchungen von Dr. Orlicek beziehen sich auf 50 theor. Böden, was etwa 80 effektiven Kolonnenböden entspricht. Bei 85% $i-C_4$ - Gehalt sind je 1 t rein $i-C_4$ im Kopf ca. 0,82 t Dampf, 5,5 m³ Rückkühlwasser bei ca 7° Temperaturerhöhung des Abwassers und ca 0,5 m² Kolonnenquerschnitt erforderlich.

+) diese Zahlen sind wohl was zu
Bichte für $i-C_4$ 0,802 bei 20°

Bei 95 % i C₄ im Kopf steigt das erforderliche Rücklaufverhältnis auf 10, bei ca 70 % i C₄ sinkt es auf etwa 2,1.

Für die Produktion von 70 000 t Jato Alkylat sind zur i C₄-Trennung 3 Kolonnen vorgesehen, eine Raschigring-Kolonne von 2.4 m Durchmesser und 20 m Höhe und zwei Glockentodenkolonnen von 2.4 bzw. 2.8 m Durchmesser und 75 Böden. Eine der drei Kolonnen gilt als Reserve. Herr Keinke hofft, daß die größte Kolonne allein schon die ganze Produktion bewältigt.

Das hauptsächlich bei der Isomerisierung entstandene Propan muß aus dem i-Butan durch eine Propankolonne abgetrieben werden. Man rechnet dabei wegen der geringen Propanmengen mit einem Rücklaufverhältnis von 20 bis 50.

Das aus der Vortrennung kommende Kohalkylat wird einer Redestillation unterworfen, wobei die Anteile über 190° abgeschnitten werden. Man rechnet damit, daß nur 2 % über 197° Siedendes vorhanden sind. Evtl. wird auf besonderen Wunsch des RHM noch eine Nachstabilisierung für das Reinalkylat angeschlossen. Dr. Kading glaubt, daß dies wahrscheinlich überflüssig ist.

Schwefelsäure-Regeneration. Der garantierte Verbrauch an Schwefelsäure in der Alkylierung beträgt 12-15 % bezogen auf Alkylat. Die in der Alkylierung verbrauchte Schwefelsäure wird mit Wasser auf 50 Gew.-% verdünnt. Dabei fallen die Verunreinigungen (Harze) aus. Die 50%ige Schwefelsäure wird dann in Bleirohrverdampfern und anschließend in Peeling-Kesseln auf bekannte Weise wieder auf 95-96 % konzentriert. Die weitere Konzentrierung auf 98 % geschieht durch Zugabe von Oleum.

Silberwäsche. Für eine etwaige Silberwäsche zur Konzentrierung des Butylens wurde folgendes bemerkt: Herr Keinke glaubt, daß für eine Silberwäsche eine Investierung von 30 t Silber notwendig wäre. Da die Verweilzeit der Silberlösung von Dr. Pohl bei der Auswaschung nur mit 5 sec. und bei der Austreibung mit 10 sec. angegeben wurde, erscheint Capou diese Investierung zu hoch.

Dr. Orlicek glaubt, daß bei einer etwaigen Entolefinierung für das Butan von Bischoffsberg ein Herausholen der Olefine bis auf 0,1 % gut erreichbar sei. Dies sei nur eine Frage der Reinheit der auflaufenden Silbernitratlösung, die über notwendigenfalls durch Ausblasen mittels Stickstoff stets erreicht werden könne. Zu beachten sei, daß sich auch etwas Butan (ca 1 %?) in der Silberlösung löst.

Es wurde von Leuna noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Apparatur mit Silber ausgekleidet sein müßte, da nach Angabe der A.B.F. Gumierung nicht haltbar sei.

Allgemeine Bemerkungen über die Anlagekosten. Herr Keinke bemerkt, dass seit 1938 für die Apparaturen Verteuerungen eingetreten seien, die 40 % und teilweise sogar bis 50 % betragen. Für Montagen sei mit 22 bis 23 % des Apparatwertes zu rechnen. Nach Angaben unserer techn. Abteilung (Herrn E.I. Forsthoff und H.J. Venus) sind die angegebenen Verteuerungen für die Apparaturen zu hoch und können mit höchstens 20-30 % in Rechnung gestellt werden. Allerdings sei man heute mitunter gezwungen, abnormale Apparate, die gerade greifbar sind, zu bestellen. Die Verteuerungen hinsichtlich der Montagen und Bauvorbereitungen werden auch von P.A.Lu bestätigt. Für Gebäude rechnet Herr Keinke heute mit 40 bis 45 je 1 m³ umbautem Raum. Ähnliche Zahlen werden auch von P.A.Lu bestätigt. Infolge der Unsicherheit der Preise erscheint es auch berechtigt für Javorhergesehenes heute 12 bis 15 % gegenüber 10 % der Vorkriegszeit einzusetzen.

Für eine Anlage mit einer Leistung von 70 000 bis 80 000 jato Alkylat würden von Beuna zusammen mit Lu bei der Kostenüberprüfung folgende Anlagekosten, fertig montiert, einschl. Gebäude, jedoch ohne allgemeine Anlagen und ohne Energieanlagen erhalten.

Mischeranlage	ca.	2.23	Mill. RM	
Kältekreislauf u. Maschinenbau	"	0.78	"	3.87
Feinabscheidung u. Laugewäsche	"	0.86	"	
Stabilisierung	"	0.65	"	
i - n - Trennung	"	1.80	"	
Tropankolonne	"	0.27	"	3.33
Redestillation	"	0.35	"	
Wasserstabilisierung	"	0.26	"	
Sa		7.20	Mill. RM	

Auf dieser Grundlage würden die aus Anlage 4 ersichtlichen voraussichtlichen Anlagekosten und Energien etc. für eine AT - Anlage, mit 47 500 jato Butangenisch geschätzt. Unter Mitbenutzung von Unterlagen von Obering. Dieme wurde zum Vergleich eine Anlage für den gleichen Einsatz, jedoch mit Dehydrierung über den Chlorweg geschätzt. (Vgl. Anlage 5)

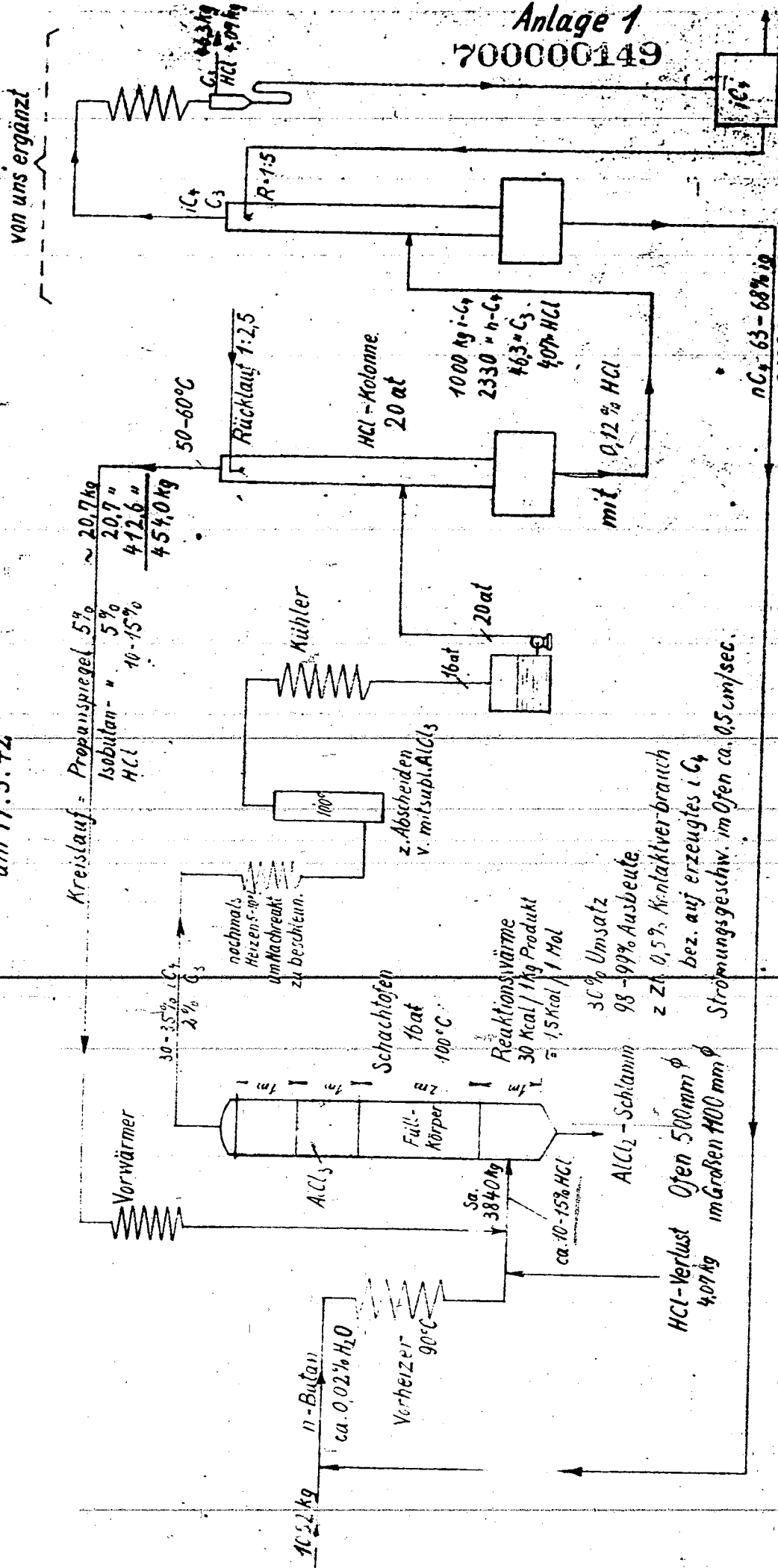
Verteiler:

- Herrn Dir. Dr. Müller-Sannradl
- " Dir. Dr. Goldberg
- " Dr. Witzel
- " Obering. Dieme
- " Dipl. Ing. Schröder

Isomerisierung

nach Referat Dr. Pohl
am 17.3.42

(Zahlen für 1000 kg i-Butan)
u. 95% Ausbeute



Anlage 1
700000149

Material: Eisen, da kein H₂O

Buro Sparte I

NB. Zahlen für Durchsätze
nicht ganz sicher!

700000150

Anlage 2

BAG Target

2463 - U/4.03

Isomerisierungsanlage

für eine stündliche Verarbeitung von 1,56 t n C₄

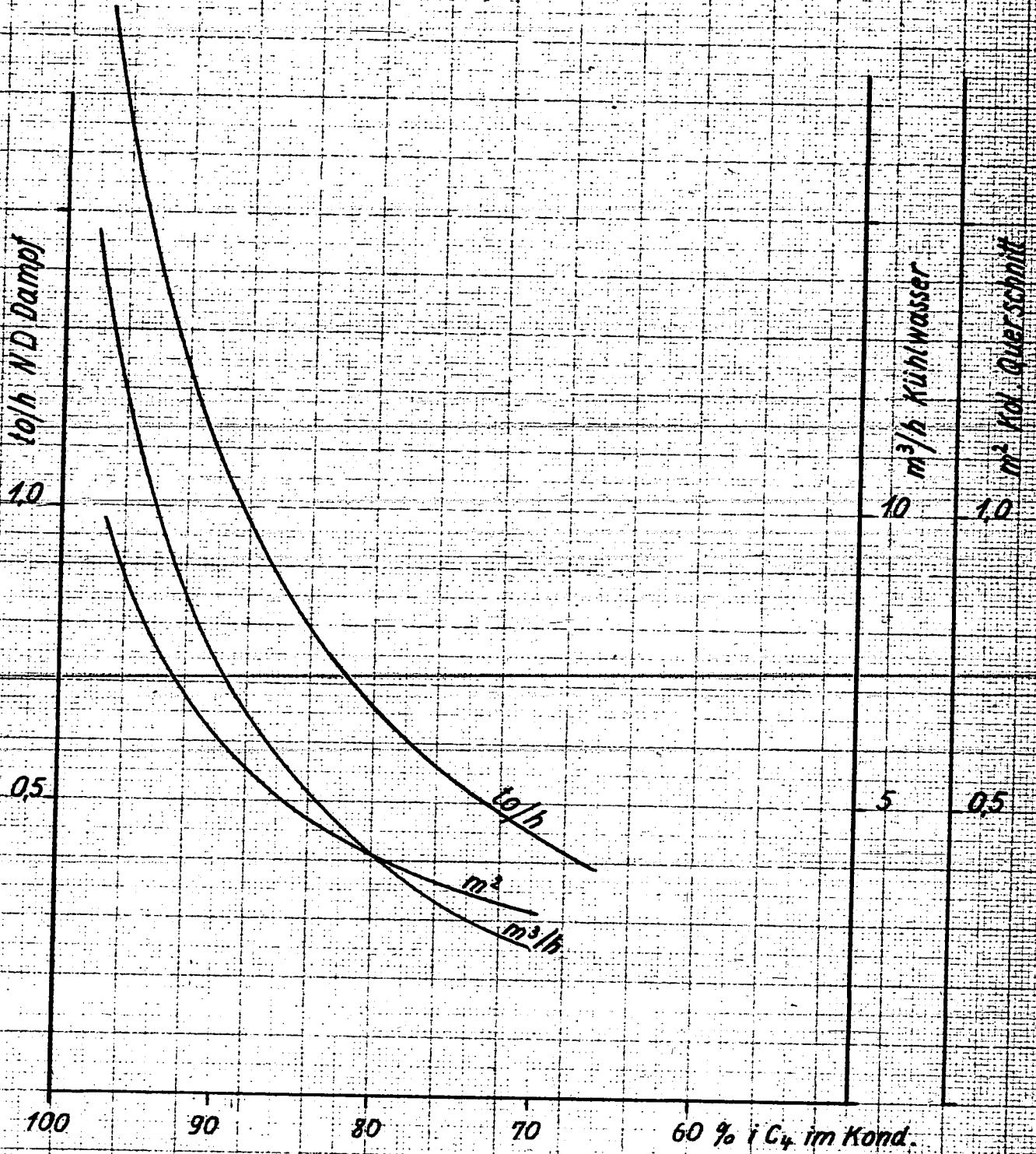
Apparateverzeichnis nach Angaben von Leuna am 8.6.1942

- 1 + 1 Pumpen je $5 \text{ m}^3/\text{h}$, 4-23 atü
- 1 Verdampfer $8,7 \text{ m}^2$, bei 102°C
- 1 Mischkörting für H Cl
- 1 Türmchen mit Prallblechen
- 3 Öfen je $1 \text{ m } \varnothing$ mit Mantelheizung, 2 m Raschigringfüllung, im Kontakt
- 3 Abscheider, geheizt
- 2 Kühler (zu Al Cl₃-Abscheidung) bis 30°C
Verflüssigung
- 2 Lagertanks je $7,5 \text{ m}^3$
- 1+1 Pumpen je $6 \text{ m}^3/\text{h}$, 15-30 atü
- 2 Schlangenvorheizer 23 m^2
- 1 H Cl-Kolonne $1000 \text{ mm } \varnothing$
- 2 hochgestellte Kondensatoren je 75 m^2
- 1 Kaltwasserkühler für Butankreislauf (Kältekreislauf)
- 1 Kühlwasserbehälter
- 2 Kaltwasserpumpen je $80 \text{ m}^3/\text{h}$
- Einrichtung zum Spülen der Sicherheitsventile n. trockenem Stickstoff
- " " " " Pumpenstopfbüchsen mit Benzin,
zur Vermeidung von H Cl-Anfressungen.

Die Rohrleitungen zwischen Verdampfer, Öfen und Abscheidern sind geheizt.

Aufwand f. d. Erzeugung v. 1 Stuto
 iC_4 (70 ÷ 95%) aus 56% igen.

Kolonne mit 50 th Böden $\alpha = 1,27$



2.16.1942

VERTRIEBENST UND BEWEHRUNGSANLAGEN FÜR DIE VERFAHRUNG DER BEWEHRUNGSANLAGEN

ANLAGE MIT KATALYTISCHEM DENYDRATION, 1000 TONN JÄHRLICHE SUKROSEERZEUGUNG

ANLAGE MIT KATALYTISCHEM DENYDRATION, 1000 TONN JÄHRLICHE SUKROSEERZEUGUNG

Bezeichnung	Milli. RM	Milli. RM	Strom KW	Wasser m ³ /h	Heizwert 10 ³ kWh/a
Katalytische Denydration	4.200	4.200	450	290	1.800
Kompression u. Verflüssigung	1.100	1.100	420	500	-
Trocknung u. Glaskohle	1.500	1.500	35	20	-
Mischeranlage	1.750	1.750	250	300	-
Kühlanlage	0.60	0.60	20	105	-
230A - Konzentration	0.54	0.54	27	10	-
Verabscheidung u. Langeweiche	0.54	0.54	120	10	-
Stabilisierung	0.57	0.57	50	110	-
Isomerisierung	0.85	0.85	40	300	-
Verbrennung	0.50	0.50	-	-	-
1. u. 2. Trennung	1.500	1.500	1170	2520	-
Propenkolonne	0.24	0.24	-	-	-
Rekristallisation	0.60	0.60	-	-	-
Nachstabilisierung	0.13	0.13	-	-	-
Gesamte Anlage	13.522	13.522	2.120	3.990	2.700
mit Nachstabilisierung					
ohne allgemeine Anlagen					
und ohne Abgasanlagen					

BAG Target
2.403 - U/4 C3
Destill

700000152

Anlage 4

Auto Sparte I

22.6.1942

Verbrauchs- u. Bedarfsanlagen für HT-Verstärkung, Chlorierung etc. mit Angaben
Charakteristika

Anlage mit Chlor-Dechlorierung, 45.000 t/ato. Mischta. Grundrührergeräte nach an-
 liegender Kennzeichnung. Verbleib Anlagen verbleibbar mit Katalyt. Dechlorierung.

	Anlage- kosten Mill. RM	Eisen- bedarf t	Dampf t/h	Strom KW	Wasser m ³ /h	Heizgas 10 ³ ME/h	O ₂ m ³ /h
Chlorierung	1.4	1.500	6.2	260	275	-	-
HCl-Abbau	2.0	1.900	2.6	320	155	1.600	-
HCl-Oxydation	2.5	2.200	2.6	600	250	-	500
Mischeranlage	1.65	1.450	0.7	175	4	-	-
Kühlanlage	0.68	670	20.0	20	300	-	-
H ₂ SO ₄ - Konzentration	0.54	550	0.5	27	165	900	-
Feinabscheidung u. Laugewäsche	0.53	620	1.2	90	8	-	-
Stabilisierung	0.48	380	2.5	60	80	-	-
Isomerisierung	0.85	780	6.0	40	300	-	-
1. - 2. Trennung	1.36	1.300	-	-	-	-	-
Tripankolonne	0.22	210	-	-	-	-	-
Redestillation	0.30	280	25.0	120	1.600	-	-
Nachstabilisierung	0.22	220	-	-	-	-	-
	12.76	12.080	66.8	1.712	3.337	2.500	500
Gesamte Anlage mit Nachstabilisierung ohne allgem. Anlagen u. ohne Energieanlagen	Mill. RM	t	t/h	KW	m ³ /h	10 ³ ME/h	m ³ /h

Dampf r.f. Bestll.

700000153

Anlage 5