

Die niedrigeren Veranschlagten Kosten über die
Durchführung einer kontinuierlichen Entchlörung.

Sinn und Aufgabe des Vorschlages: 3439-34501-62

Am 26.6.1940 habe ich in einer Planung zum Ausbau der Schmierölanlage für die Produktionssteigerung auf 12 000 Tons vorgeschlagen, den Entchlörungsprozess kontinuierlich zu gestalten. Die vor 4 Jahren wörtlich angegebenen Vorteile eines solchen Verfahrens:

- 1.) der einfachere und übersichtlichere Betrieb gegenüber dem chargenmäßigen Durchsatz,
- 2.) Einsparen von Arbeitskraft und Betriebskosten, Wegfall der Überwachung der Stopfbüchsen, Verringerung der Reparaturkosten,
- 3.) die größere Betriebssicherheit,
- 4.) Wegfall der chargenmäßigen Extraktion in den Filterpressen, gelten heute gleichfalls. Wichtig ist bei der kontinuierlichen Prozessführung, dass die Zeiten für die Füllung des Reaktionskessels mit Produkt und Hilfsstoffen und für die Aufheiz- und Kühldauer fortfallen. Mit der Einhaltung eines gleichmäßigen Durchsatzes wird gegenüber dem Chargenbetrieb eine wesentliche Leistungssteigerung erzielt und ausserdem spart man die Energie ein, die durch Temperaturänderungen und Umschaltungen, wie von Heizung auf Kühlung und die damit verbundene Dampfentspannung, verlorengeht.

Die gedankliche Durchführung:

Die obere Schicht enthält nach Verlassen des Absetzturmes Chlor in dreifacher Form:

- 1.) Chlorträger sind die noch vorhandenen Kontaktölteilchen,
- 2.) der in geringer Menge gelöste Chlorwasserstoff,
- 3.) die durch Neutralisation nicht zu entfernenden Chlorkohlenwasserstoffe, die sich bei der Polymerisation gebildet haben.

Der kontinuierlichen Prozessführung liegt der Gedanke zugrunde, diese Chlorstoffe der Reihe nach entsprechend ihrer Natur auszuscheiden. Zuerst gilt es, die nach dem Absetzen in Suspension oder in kolloider Form verbleibenden Kontaktölteilchen an oberflächenaktiven Körpern zu binden. Dieser Weg über die Sorption zur Abtrennung der Reste an Kontaktölanteilen wird gewählt, da sich eine Filtration dieser Teilchen wegen der Verschleimung jedes Filtermaterials als undurchführbar herausstellt. In Betracht kommen Stoffe für diese Aufgabe wie A.-Kohle, Bleicherde in granulierter Form, Holzmehl (Sügemehl), oder alkalische Körper wie Kalk (Natronkalk), Natron, die gleichzeitig die gelöste Salzsäure inner-

5063

halb der oberen Schicht neutralisieren. Es liegt der Gedanke nahe, wegen der schwierigen Zinhhaltung einer Kontaktanordnung für den Durchfluß statt Zinkoxydpulver Zinkmetall entweder in Form von Spänen oder Körnern als Reaktor zur Bindung des Chlors aus den chlorierten Kohlenwasserstoffen anzuwenden. Das Temperaturgebiet der Reaktion mit Zink kann aus Erfahrungen mit ähnlichen Prozessen nicht sehr verschieden von dem des Zinkoxydes sein. Aus diesen Überlegungen über die Arbeitsweise einer kontinuierlichen Prozessgestaltung ergibt sich zwanglos eine dreiteilige Anordnung von Reaktionstürmen:

im 1. Turm werden die Kontaktölteilchen bei Atmosphärentemperatur sorbiert,

im 3. Turm befindet sich das Zink mit aktiver Oberfläche, erhitzt auf eine Temperatur von 180° , wie sie durch die Heizung mit 18 atü Dampf zu erreichen ist,

der 2. Turm dient einmal als Vorwärmer, zum anderen zum weiteren Sorbieren von Kontaktölteilchen und zur Neutralisation von Chlorwasserstoff.

Die Versuche 1941.

Nach diesen Gesichtspunkten wurden Versuche in halbertechnischem Maße im Jahre 1941 von Januar ab durchgeführt. Der Fortschritt dieser Arbeiten hing von der Freistellung von Arbeitskräften aus dem Betrieb ab. Oft mußten die Versuche aus Mangel an Personal unterbrochen werden. Die Apparatur bestand aus 3 Reaktionstürmen mit einem Durchmesser von 150 mm und einer Höhe von 4 m. Turm 2 und 3 besaßen in ganzer Länge Heizmäntel. Am Fuß und am Kopf eines jeden Turmes war je ein Sieb eingebaut. Das Fassungsvermögen zwischen den Sieben betrug 60 l. Zur Förderung der oberen Schicht diente anfänglich eine Zahnradpumpe, später eine Dampfkolbenpumpe mit einer stündlichen Leistung von 20 l. Die obere Schicht wurde über Fässer aus der Betriebsvorlage nach den Absetztürmen der Füllpumpe zugeführt. Das den Reaktionsturm verlassende Produkt durchlief einen Schlangenkühler mit 1 m^2 Kühlfläche, der die obere Schicht auf 30° herunterkühlte. Vor Eingang eines jeden Turmes waren Manometer, in die Anlauf- und Ablaufleitungen Thermometer und Probestutzen eingebaut. Die entsprechenden Messungen wurden stündlich vorgenommen, das Produkt auf NZ, Sauberkeit und auf Chlorgehalt laufend untersucht. Die erste Aufgabe war, geeignete Sorptionskörper für die Kontaktölanteile zu finden. Zuerst wurde Sägemehl erprobt, das wegen seines hohen Wassergehaltes (bis zu 22 %) und der Schwierigkeit es einwandfrei trocken zu erhalten, sich auf die Dauer nicht als brauchbar erwies. Ausserdem bildeten sich durch die Salzsäureeinwirkung auf Grund hydrolytischer Spaltung inkrustierende Bestandteile (Ligninkörper), die die Siebe zusetzten

1,652

Der Versuch mit Natronkalk zeigte anfänglich ähnliche Schwierigkeiten, dieses Material neigt zu Verschleimungen bei längerem Durchsatz von ölhaltigen Produkten, sodass leicht Verstopfungen der Siebe hervorgerufen werden. Die Erprobung des Granosils und der A.-Kohle erbrachte positive Ergebnisse. Als zweckmäßig erwies sich, diesen Stoffen zur Erhöhung der Neutralisation freier Salzsäure Alkali zuzusetzen, wie Ätznatron, das allein verwendet wegen seiner geringen Oberfläche wenig Kontaktölteilchen sorbierte.

Ein Bild über den Verlauf und über die Versuchsergebnisse zur kontinuierlichen Entchlorung geben die im einzelnen angeführten Versuche 11 und 16 wieder. Die Art der Füllung der Reaktionstürme, die Neutralisationszahlen der oberen Schicht nach Durchfluß eines jeden Turmes, die wesentlichen Temperaturen und Drucke sind aus den Diagrammen 1 und 2 ersichtlich. Die Analysenwerte des Chlors geben den Gesamtchlorgehalt an (im Jahre 41 war es noch nicht üblich, statt der langwierigen Gesamtchloranalysen über Verbrennung des Materials die rascher durchführbaren Bestimmungen des sogenannten abspaltbaren Chlors anzuwenden, wie sie heute im Betriebslabor der Ölanlage ausgeführt werden). Die Versuche konnten täglich nur 7 - 8 Stunden durchgeführt werden. Leider mußte aus Mangel an geeigneten Arbeitskräften auf den durchgehenden Betrieb verzichtet werden. Die Versuchsdauer war in beiden Fällen fast die gleiche, Versuch 11 über 164 Stunden, Versuch 16 über 180 Stunden, demnach ca. 7 volle Betriebstage. Die Durchsatzleistung betrug im 1. Fall 1563 ltr., im 2. Fall 2700 ltr., fast das Doppelte. Als wichtiges Ergebnis der beiden Versuche ist die gleichbleibende Reaktionsfähigkeit des Zinks zu verzeichnen. Ein Nachlassen der Aktivität ist sowohl an den Werten der NZ als an den Chlorgehalten nicht zu erkennen. Im wesentlichen bleiben auch die entsprechenden Zahlen nach den Reaktionstürmen 1 und 2 trotz verschiedener Materialfüllungen erhalten, nach dem 1. Turm erreicht man NZ-Werte im Gebiet von 0,7 bis 1,0, nach dem 2. Turm liegen die Werte im Gebiet von 0,1 bis 0,5. Auffallend und unbefriedigend erscheinen die Unterschiede in den Chlorgehalten bei dem Versuch 11 im April/Mai 1941 und Versuch 16 im November/Dezember 1941. Eine Erklärung für diesen besonderen Fall und die Anwendung der Versuchsergebnisse auf die technische Durchführung werden im einzelnen noch diskutiert. (Weitere Versuchsarbeit mit der halbtechnischen Apparatur mußte Weihnachten 1941 wegen Mangel an notwendigen Arbeitskräften eingestellt werden.)

Die Versuche 1942.

In den Monaten des Jahres 1942 störten im Betrieb die hohen Säuregehalte von allen Produkten, vom Spaltbenzin bis zum Schmieröl. Obwohl

10 55

seit dem 21. Juli 1941 die Laugenwäsche in der Fraktionierung zur Neutralisation des Gasöles in Betrieb war, traten Korrosionserscheinungen in der Spaltanlage in großem Umfange ein. Besonders bei der Verarbeitung von hochsiedendem Spalteinsatz-Material, das aus der Paraffinanlage kommend nicht gelaugt war, fielen die hohen Säuregehalte vom Spaltbenzin und der daraus polymerisierten oberen Schicht trotz normaler Durchführung der Entchlorungsreaktion auf. Einen Einfluß von sauren Bestandteilen im Benzin (organische Säure) auf die Entchlorung war von vornherein nicht vorauszusehen. In der Tat stören organische Säuren den Ablauf der Entchlorungsreaktion. Eine einwandfreie Erklärung für dieses Verhalten ist zur Zeit noch nicht gefunden. Ich hoffe, durch einige seit langem geplante Versuche den Vorgang im einzelnen aufklären zu können. Man kann sich denken, dass das Zinkoxyd durch die erhöhte Sorptionswirkung der organischen Säuren wenigstens teilweise die notwendige Reaktionsoberfläche zur Bindung von Chlor verliert. Wahrscheinlich verhindern aber die organischen Säuren die vollständige Ausflockung der Kontaktölkolloide und ausserdem können sie unter Vermittlung des Aluminiumchlorids Chlor-säuren mit verhältnismäßig hoher Stabilität bilden.

Durch Neutralisation des Spaltbenzins erzielt man eine einwandfreie Entchlorung. Die Wirkung der Abtrennung der Säuren auf den Entchlorungseffekt soll mit folgenden Beispielen veranschaulicht werden: s. Tabelle 1 und Tabelle 3.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die sauren Bestandteile des Spaltbenzins auch auf den Ablauf der Polymerisation eine schädliche Rolle spielen. Durch Einfluß der organischen Säuren wird die Aktivität des Kontaktöles beeinträchtigt. An der Veränderung der Konsistenz der Doppelverbindung ist schon die Wirkung kenntlich. Um die vollständige Umsetzung des Olefines zum Öl zu erreichen, muß bei Verwendung sauren Benzins die Menge an Aluminiumchlorid erhöht werden. s. Tabelle 2.

Die sauren Bestandteile vom Benzin sieden vornehmlich im Bereich von 160 - 220°C. Nach dem Herausschneiden dieser Fraktion lässt sich das Polymerisat aus dem restlichen Spaltbenzinanteil ohne Neutralisation einwandfrei entchloren. Da bei der Verarbeitung sauren Benzins im Betrieb auch das Schmieröl fast immer eine hohe Säurezahl aufweist (NZ 0,07 und höher), ist anzunehmen, dass die sauren Bestandteile mit polymerisiert werden. Die hohen Neutralisationszahlen des fraktionierten Benzins liegen im Gebiet der Siedepunkte von geradkettigen, ungesättigten

1.035

Säuren. Die Vinyl-essigsäure $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ siedet bei 163° , die Allylsäure $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ bei 180°C ; in einigen Untersuchungen ist auch das Temperaturgebiet um 140°C , in dem die Acrylsäure $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ siedet, durch eine hohe Neutralisationszahl ausgezeichnet. Bekanntlich sind die Olefinsäuren stärkere Säuren als die entsprechenden der gesättigten Reihe (vergl. die K-Werte für Essigsäure 0,0018, Propionsäure 0,0013, Acrylsäure 0,0056, Krotonsäure 0,0020), sodass bereits kleine Anteile dieser Säuren sich in den Neutralisationszahlen stark ausprägen. Die Polymerisationsprodukte der sauren Spaltbenzine haben andere Siedebereiche mit hoher NZ aufzuweisen, wie es aus Beispielen nach Tabelle 1 und 3 ersichtlich ist. Vermutlich sind die Träger dieser Säurezahlen nicht allein Polymerisate der Olefinsäuren, sondern auch Chlorsäuren, die sich als Substitutionsprodukte, ebenfalls durch Aluminiumchlorid vermittelt, bilden können. Einmal spricht für diese Annahme die Tatsache der starken HCl-Abspaltung bei der Destillation der sauren Polymerisate (vergl. die Korrosionen in den Kühlern des Leichtbenzins der A.-Destillation), zum anderen stimmt die Erhöhung des Siedepunktes durch Einbau von Chlor um $60 - 80^\circ\text{C}$ mit den beobachteten Werten überein (vergl. Essigsäure Siedepunkt 118°C , Chloressigsäure 185°C , β -Chlorpropionsäure $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ 204°C zu Propionsäure 141°C). (Ausserdem zeigen die hohen NZ-Werte von 0,4 bis 0,5 im Bereich von $250^\circ - 270^\circ$ die Anwesenheit starker Säuren an. Die Halogenierung der Säuren erhöht sehr stark die Dissoziationskonstante, z. B. Essigsäure $K = 0,0018$ auf 0,155 der Monochloressigsäure oder Vinyl-essigsäure 0,0017 auf 0,003 der γ -Chlorbuttersäure). Eine genaue Untersuchung in dieser Hinsicht ist seit langem geplant. Eine Feinschnittkolonne nach Bauart Tramm-Schmitz-Hauptlabor ist seit 1/2 Jahr bestellt, wird nun endlich in den nächsten Tagen in Betrieb kommen. Die Voraussetzung zur Durchführung entsprechender Versuche ist damit gegeben, die die gewünschte Aufklärung herbeiführen sollen.

Wesentlich für die Produktion ist das Ergebnis einer einwandfreien Entchloration nach Einführung der Neutralisation des Spaltbenzins. Im September 1942 wurde die Laugenwäsche für das anfallende Spaltbenzin auf Grund der Laborergebnisse geplant, und im Februar 1943 konnte sie in Betrieb genommen werden. Nach kurzer Zeit bereits erfolgten Senkung der Chlorgehalte, Abnahme der Korrosionserscheinungen und Einsparungen an Aluminiumchlorid, Bleicherde und Zinkoxyd sowie an Reparaturkosten.

1.957

Besprechung der Versuchsergebnisse über kontinuierliche Entchlörung.

Nach Beendigung der Versuche zu Weihnachten 1941 war mir zunächst der Unterschied in der Höhe der Chlorwerte, wie sie in den Versuchen 11 und 16 auftraten (vergl. Diagramm 3), unverständlich. Die geschilderten Untersuchungen und Beobachtungen im Jahre 1942 liessen aber bald erkennen, dass ein Zusammenhang über Säuregehalt und Siedeverhalten der Spaltprodukte mit den Chlorwerten der oberen Schicht nach der Entchlörung besteht. In Tabelle 4 sind die Chlorbestimmungen der monatlichen bzw. halbmonatlichen Durchschnittsproben der oberen Schicht nach der Entchlörung (Analysen Hauptlaboratorium und Betriebslaboratorium KW) den monatlichen Durchschnittswerten vom Siedebeginn des Spalteinsatzes gegenübergestellt. (Die Spaltung vom Weichparaffinanteil ist wegen der ziemlich gleichmäßigen Verteilung über die Monate in der Betrachtung ausgelassen, gleichfalls die Monate mit geänderten Entchlörungsbedingungen.) Aus dieser Tabelle und aus den Diagrammen 3 und 4 ist die klare Abhängigkeit der Chlorgehalte vom Siedeverhalten des Gasöles ersichtlich. Diese Erscheinung kann wahrscheinlich wie folgt erklärt werden: Spaltprodukte mit kleinen Molgewichten ergeben auch niedrigere molekulare Säuren (Essigsäure), die wegen der hohen Löslichkeit in der wässerigen Phase des Benzinabscheiders nach der Kondensation in der Spaltanlage bereits abgeschieden werden und damit nicht zur Polymerisation und Entchlörung kommen.

Für die Betrachtung der kontinuierlichen Versuche ist wichtig, dass die Betriebszahlen der Entchlörung und Zinkoxyd-Tonsill in der Größenordnung mit den mit Zink erzielten Daten übereinstimmen. Demnach lässt sich mit Zink in gleicher Wirkung entchlören als mit Zinkoxyd. (Diagramm 3.)

Aus den Versuchen des Jahres 1941 sind nur die Chlorgehalte der oberen Schichten nach Ablauf vom 3. Reaktionsturm bekannt. Damals war es unterlassen, die Chlorgehalte vor der Entchlörung und vor der Abscheidung der Kontaktölreste zu messen. Nach Analysen der letzten Monate ergibt sich folgende Reihenfolge der Chlorwerte entsprechend dem Grad der Ausscheidung des Kontaktölanteiles:

1,065

	Nr.	abspaltbare Chlorwerte	Gesamtchlorgehalt
obere Schicht nach Absetzen	1,8-3,0	4000-4500 mg/kg	unter 7000 mg/kg
obere Schicht nach Granosil (kalt) (im Betrieb)	0,7-1,3	ca. 3000 mg/kg	ca. 5000 mg/kg
obere Schicht durch doppeltes Papierfilter	0,4-0,6	2800 mg/kg	-
obere Schicht über Natronkalk	0,15 - 0,20	2500 mg/kg	-
obere Schicht nach Granosil (kalt) (im Laboratorium)	ca. 0,05	2400 mg/kg	-
Filtrat der oberen Schicht nach Ausflockung (Koagulierung der Kolloide)	0,01	ca. 2000 mg/kg	ca. 4500 mg/kg

In dieser Zusammenstellung fehlt noch der Chlorgehalt nach Einwirkung über Granosil bei 180°C.

Überträgt man vorerst die Versuchsergebnisse des 3. Reaktionsturmes mit Zink auf den Maßstab des Großbetriebes, so ergibt sich folgendes Bild: Der Entchlörerkessel 5 oder 6 der Anlage versehen mit einem Heizmantel hat einen Inhalt von 32 m³. Nach Entfernung des Rührwerkes und der zur Zeit bereits nicht mehr benutzten Kühlturbine füllt man den Kessel mit Zinkspänen bis zum Stand von 30 m³ (vergl. das Schüttgewicht der Versuche 11 und 16) in einer Menge von 30 t auf. Das Produkt durchläuft von unten nach oben in einer Geschwindigkeit von 6 - 7 m³ in der Stunde den Turm. Entsprechend dem Chlorgehalt von 5 g/kg nach vorhergehender Kontaktölabscheidung über Granosil sind täglich bei einer Ölerzeugung von 70 t (2000 t im Monat) ca. 680 kg Chlor durch Zink zu binden; demnach werden täglich etwa 625 kg Zink verbraucht. Auf 1000 t Schmieröl gerechnet werden in einem halben Monat 9 - 10 t Zinkspäne benötigt. (Der Verbrauch an Zinkoxyd betrug im letzten Geschäftsjahr 14 t, in den vorhergehenden Jahren 19 t, 24 t.) Nach 15 Tagen ist somit die im Kessel vorgelegte Zinkmenge um ein Drittel verbraucht. Ich kann mir denken, dass es für die Durchführung einer zufriedenstellenden kontinuierlichen Entchlörung zweckmäßig ist, nach dieser Zeit das Zink zu

1,589

reaktivieren, d.h. das gebildete Zinkchlorid entfernen, und neue Zinkspäne nachzufüllen. Die Reaktivierung der Oberfläche des Zinks stelle ich mir verhältnismäßig einfach vor: Nach Ablassen der oberen Schicht aus dem Entchlörerkessel wird das leicht lösliche Zinkchlorid mit Wasser entfernt (Wasser im Kreislauf, die Zinkchlorid-Lauge kann man evtl. verkaufen, da sie frei von Chlormagnesium ein gesuchter Handelsartikel ist), danach wird der mit neuen Zinkspänen aufgefüllte Kessel durch Erhitzen über 100°C bei Durchgabe von Stickstoff einwandfrei getrennt und anschliessend wieder in Betrieb genommen. Das bei dieser Behandlung sich etwaig bildende Zink-Hydroxyd bzw. Zinkoxyd kann nicht stören, da es ebenfalls eine Entchlorung herbeiführt. Wahrscheinlich empfiehlt es sich, um von vornherein Salzsäurekorrosionen zu vermeiden, dem Zink Ätznatron in Schuppenform zuzusetzen. Diese Maßnahme zur Reaktivierung und Auffüllung der Zinkmenge beansprucht nur eine kurze Betriebsunterbrechung von 8 - 12 Stunden. Danach kann man unter Anrechnung einer Monatsproduktion von 2000 t Öl mit einem Entchlörerkessel für die Reaktion mit Zink auskommen.

Nach dieser Feststellung ergibt sich sofort die Frage: Wie lange reicht die Füllung in dem einen noch zur Verfügung stehenden Entchlörerkessel, wenn er als 2. Reaktor nach der Versuchsschaltung arbeiten würde? Aus Erfahrung dieser und späterer Versuche hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine Mischung von Granosil, Ätznatron und Natronkalk zur Bindung von Kontaktölresten zu verwenden. Nach dem Schüttgewicht dieser Stoffe von 0,5 lassen sich 15 t in den Entchlörerkessel einbringen. Um die Frage der Lebensdauer einer solchen Füllung beantworten zu können, zieht man zum Vergleich die im Betrieb mit Zinkoxyd benötigte Tonsilmenge heran, da diesem Stoff bei der Entchlorungsreaktion im wesentlichen die gleiche Aufgabe zukommt die das Granosil bei dem kontinuierlichen Verfahren zu übernehmen hat. Die für die Entchlorung der oberen Schicht im Betrieb während der letzten 2 Jahre eingesetzten Tonsilmengen sind - auf die Herstellung von 1000 t Öl bezogen - in der Tabelle 5 zusammengestellt unter Anführung der notwendigen Bezugswerte der NZ vom Spaltbenzin und der oberen Schicht sowie der erzielten Chlorwerte. In den letzten Monaten waren 10 t Tonsil im Durchschnitt für den Entchlörerbetrieb sogar unter Verbesserung des Chlorgehaltes vollkommen ausreichend, eine in diesem Zusammenhang bemerkenswerte Tatsache, die im einzelnen noch besprochen wird. Praktisch wird man mit einer gleich großen Menge Granosil für die Sorption der Kontaktölteile auskommen, sodaß vorsichtig gerechnet nach 15 Tagen auch die Füllung des 2. Entchlörerkessels entsprechend der Durchsatzmenge von 1000 t Schmieröl

11.5.70

erneuert werden müsste. Die Durchführung, der Entleerung und der Neufüllung beansprucht aber wesentlich mehr Zeit als die Auffrischung des Zinkes im nachgeschalteten Entchlörerkessel. Eine Regeneration des Granosils wurde mit Erfolg nicht erzielt. Bei Verwendung der angeführten Stoffe kommt nur eine Neufüllung infrage. Um die Dauer für die Entleerung und Wiederfüllung so kurz wie möglich zu bemessen, müssen besondere technische Maßnahmen überlegt bzw. getroffen werden. Grundsätzlich stehen aber der Durchführung des angegebenen kontinuierlichen Verfahrens keine Schwierigkeiten im Wege, wie sie in der eben geschilderten Weise unter Nacheinanderschalten einer alkalischen Granosil- und Zinkspäne-Füllung in den beiden Entchlörerkesseln des Betriebes geschieht.

Neue Ergebnisse und Verbesserungen.

Die Lösung des Problems besteht zweifellos in der möglichst vollkommenen Abscheidung der in dem Polymerisationsprodukt mitgeführten Kontaktölanteile vor der eigentlichen Entchlörungsreaktion mit Zink. Diesen von vornherein herausgestellten Gedanken gilt es, in einem technisch und betrieblich einfachen sowie wirtschaftlichen Maße zu verwirklichen. In dieser Hinsicht wurden in letzter Zeit durch 2 Maßnahmen Fortschritte erzielt, von denen die 1. wesentlich die Abscheidung der suspendierten Kontaktölreste in einfacher Weise verbessert, und die 2. eine vollkommene Ausscheidung der kolloiden Anteile herbeiführt.

Das nach der Polymerisation aus dem Kessel durch Überdruck ablaufende Reaktionsprodukt wird in dem sogenannten "Absetzturm" von dem mitgeführten Kontaktöl getrennt. Die Aufenthaltsdauer beeinflusst im wesentlichen den Grad der Abscheidung und damit den Entchlörungsseffekt. Der praktisch zur Verfügung stehende Raum von 70 m^3 (3 Absetztürme zu 25 m^3 Inhalt) lässt bei voller Ausnutzung der Syntheseleistung nur eine Absetzdauer von 7 Std. für 1 Synthesecharge zu. Mit Erweiterung des Schmierölbetriebes im Herbst 1942 konnte aus baulichen Gründen die Aufstellung von weiteren Absetztürmen nicht bewerkstelligt werden. Stattdessen sollte mit Hilfe der Zentrifugalkraft die obere Schicht in kurzer Zeit auf kleinem Raum geklärt werden. Die aufgestellten und erprobten Separatoren bewährten sich auf die Dauer aber nicht. Die Düsen der kontinuierlich arbeitenden Zentrifugen verstopften sich durch feste Kontaktanteile, die sich unter Einwirkung der hohen Umdrehungen aus der Doppelverbindung ausschieden. Die als sogenannte Purifikatoren geschalteten Separatoren benötigten zur ständigen Reinigung und Überholung der Trommeln Arbeitskräfte, die im dauernden Betrieb nicht ge-

11 671

stellt werden konnten. Der billigen und einfachen Arbeitsweise der absetztürme wurde der Vorzug gegeben, und die Aufstellung weiterer Türme für den Ausbau des Übetriebes berücksichtigt. Infolgedessen blieb er im Betrieb im Durchschnitt bei einer Absetzdauer von 7 Stunden. Die Abhängigkeit der Absetzzeit von dem Entchlorationseffekt geht aus folgenden Zahlen hervor:

Obere Schicht abgesetzt nach	5 Std.	entchlort	185 mg/kg
	nach 10 "	mit 1% Zinkoxyd	98 mg/kg
	nach 15 "	1% Tonmil	45 mg/kg
	nach 20 "	3 Std. bei 180°	8 mg/kg.

Mit 7 Stunden erzielt man nach diesen Werten einen abspaltbaren Chlorgehalt von ungefähr 145 mg/kg. Nach Einführung der Laugenwäsche am 18.2.43 bewegten sich die Chlorwerte im Betrieb bis April 1944 im Gebiet von 30 - 80 mg/kg (s. Tabelle 5). Die Differenz zu dem Wert von 145 mg findet ihre Erklärung in dem Einfluss des Granosilturmes, der den Absetztürmen nachgeschaltet ist und eine Nachabscheidung bewirkt. Seit 1941 war es üblich neben dem Spaltbenzin mit jeder Polymerisationscharge dem Synthesekessel zusätzlich einige Kubikmeter Kontaktöl zuzuführen. Diese Maßnahme diente zur teilweisen Aufarbeitung des überschüssigen Kontaktöles bzw. zur Hintanhaltung weiterer Bildung von Doppelverbindung. Nachdem im April 44 durch Spaltung in fremden Anlagen größere Mengen an Spaltbenzin zur Verfügung standen, musste auf die Kreislaufführung des Kontaktöles verzichtet werden. Während der 7stündigen Absetzzeit einer Synthesecharge brauchten nicht mehr einige Kubikmeter Kontaktöl, sondern nur einige hundert Liter abgetrennt zu werden; damit ging die Abscheidung der suspendierten Anteile in einer wesentlich vollkommeneren Weise vonstatten. Als Folge dieser Maßnahme konnte

1. Bleicherde als Zusatz zur Entchlörung eingespart werden (s. Tabelle 5 von 16,8 auf 10,6 t),
2. die nachträgliche Abscheidung des nachgeschalteten Granosilturmes nicht notwendig
3. fielen die restlichen Chlorgehalte weiterhin auf 5 - 20 mg/kg im Mai und Juni 1944 ab. Die Verringerung der Kontaktölteilen im Ausgangsprodukt der Entchlörung kommt natürlich einer kontinuierlichen Durchführung sehr wesentlich zugute.

1072

Die kolloiden Kontaktölanteile, die sich nicht durch Absetzen, Separieren oder Filtrieren entfernen lassen, konnten bisher nur durch Sorption an Bleicherde aus dem Polymerisationsprodukt abgeschieden werden. Im chargenmäßigen Verfahren, bei dem Tonsil verwendet wird, ist eine Filtration des zugesetzten Hilfsstoffes nach der Klärung der oberen Schicht oder, wie üblich, im Fall des gemeinsamen Einsatzes mit Zinkoxyd nach der Entchlörung notwendig. Im kontinuierlichen Durchsatz muss das Granosil aus dem Reaktionsturm nach seiner Beladung entfernt und durch neues ersetzt werden. Ausserdem sind beide Bleicherdematerialien wegen der erheblichen Schmierölsorption an ihrer hochaktiven Oberfläche aus Gründen der Wirtschaftlichkeit nach ihrer Verwendung zu extrahieren. Man sieht daraus, dass mit der Abtrennung der kolloiden Anteile eine Reihe Arbeitsgänge mit entsprechendem Arbeitsaufwand sowie Betriebskosten verbunden sind. Sicherlich werden bei dem kontinuierlichen Verfahren im Vergleich zum Chargenbetrieb Arbeitskräfte, vor allem Fachkräfte, eingespart. Immerhin bedarf die Entchlörung und Neufüllung des Granosilturmes einen Arbeitseinsatz, der heute überlegt sein will. Ist die Abscheidung der kolloiden Kontaktölanteile in dem bevorzugten, "trockenen" Raffinationsprozess nicht einfacher und billiger durchzuführen? Diese Frage habe ich im Frühjahr dieses Jahres aufgeworfen und mit meinen Mitarbeitern Herrn Böcker und Herrn Kopp besprochen, als ich aus Gründen der Produktionssteigerung und Arbeitskrifteinsparung die Einführung der kontinuierlichen Entchlörung im Betrieb als eines der nächsten Ziele setzte. Herr Kopp fand beim Erhitzen von geklärter oberer Schicht im Reagenzglas eine rasche Zusammenballung der kolloiden Anteile; nach der Filtration wies die helle, goldgelbe obere Schicht eine Neutralisationszahl von 0,01 auf. Diese Koagulation mußte unter Einfluß von Feuchtigkeit stattgefunden haben, denn bisher wurde eine derartige "Ausflockung", wie die Erscheinung im folgenden bezeichnet wird, in keinem Falle beobachtet. In der Tat schieden sich die Kolloide bei der Erhitzung (bis zu 240°C durchgeführt) nicht ab, auch nicht im Temperaturgebiet der Sublimation des Aluminiumchlorids und der thermischen Zersetzung des Kontaktöles um 180°C. Wasserspuren, wie z.B. die Luftfeuchtigkeit, bewirken die Ausflockung nach Erhitzen der oberen Schicht. Die Temperatur hat dabei einen wesentlichen Einfluss, der im einzelnen noch nicht genau untersucht ist. Bei normaler Temperatur bis zu 50°C werden die Kolloide durch kleine Wassermengen nicht abgeschieden. In diesem Temperaturbereich findet z.B. die Ausfällung durch hygroskopische Stoffe wie Tonsil oder Granosil, bei denen sogar ein Feuchtigkeitsgehalt bis zu 2 % zugelassen ist, nicht statt. Die Erscheinung

1078

der Ausflockung besteht in einem sofortigen Ausfall eines voluminösen Niederschlags, wenn man der abgesetzten oberen Schicht z.B. 0,01 % KOH oder H₂O bei 130°C zusetzt. Das Filtrat von hellgelber Farbe hat eine NZ von 0,01 und keinen abspaltbaren Chlorwert von ca. 2000 mg/kg (s. Seite 7). Der Rückstand fällt in einer Menge von 4 bis 7 % an, ist stark sauer entsprechend einer hohen NZ von 7 - 20. Er besteht im wesentlichen aus Aluminiumhydroxyd, das Kontaktölanteile, die bei der Fällung mitgerissen werden, einschliesst. Das Entscheidende an dieser Ausflockung ist die Tatsache, dass die saueren Bestandteile innerhalb der oberen Schicht vollkommen auf einfache Weise abgeschieden werden. Es bleiben in dem Filtrat nur die neutralen Chlorkohlenwasserstoffe zurück, die, wie für das kontinuierliche Verfahren erwünscht, mit Zinkspänen gesondert in Reaktion treten können. Der Niederschlag lässt sich über Papier sehr schlecht filtrieren (die Filtrationsdauer von 1 ltr. beträgt 10 Stunden für eine Filterfläche von 100 qcm). Über oberflächenaktiven Körpern wie Granosil verläuft die Filtration ohne Schwierigkeit. Diese Stoffe sind aber nicht notwendig. Der schleimige Rückstand wird z.B. von Sand über 1 mm Siebung mit dem gleichen Erfolg wie über Papier zurückgehalten (die Filtrationsdauer beträgt nur ein Drittel der Zeit wie über Papier). Derartige Stoffe "toter" Oberfläche wirken wie ein Kiesfilter bei der Wasserreinigung, sie lassen sich spülen, und damit kann man das Filter regenerieren. Selbstverständlich werden den Stoffen, ob Granosil oder Sand, zur Neutralisation freier Salzsäure Alkalien wie Natron oder Natronkalk zugegeben, die nach jeder Spülung ersetzt werden müssen.

Im Betrieb wurden Versuche zur Ausflockung der oberen Schicht in den Entchlörerkesseln 3 und 4 in folgender Weise durchgeführt: Kessel 3 blieb leer, in ihm erfolgte die Aufheizung bis zu 180°, der nachgeschaltete Kessel 4 war mit Granosil und Natron im Verhältnis 3 : 1 zur Filtration der ausgeflockten Anteile gefüllt, das ablaufende Produkt gelangte, in einem Schlangenkühler gekühlt, in die Vorlage für Ausgangsprodukt für die normale Entchlorung, da Zinkspäne in ausreichender Menge für die eigentlich anzuschliessende kontinuierliche Entchlorung zur Zeit nicht vorhanden sind. Der Durchsatz betrug ca. 2 m³/h. Eine Ausflockung kam bei den auf diese Weise bisher ausgeführten Versuchen auch ohne Wasserzugabe zustande. Bei der Nachprüfung stellte sich aber heraus, dass Wasser aus undichten Stellen der Heizschlangen in das Produkt gelangte und somit eine Ausfällung bewirkte. Leider mußten die Versuche nach kurzer Zeit wegen der eintretenden Korrosionen an den Schlangen und den damit verbundenen starken Wassereintrüben

3714

abgebrochen werden. Die Ergebnisse haben daher nur einen befristeten Wert; die das Granosilfilter verlassende obere Schicht war vollkommen klar, von hellgelber Farbe und hatte eine η_{sp} von 0,02. Ich halte es nicht für zweckmäßig, wegen der betrieblichen Schwierigkeiten mit der Schlangenbeheizung die Versuche in den Entchlörerkesseln 3. und 4. fortzusetzen. Die Herren Dr. Schuff und Neweling waren der gleichen Ansicht. Ich habe vorgeschlagen, statt dieser Druckkessel Reaktionstürme mit Mantelheizung zu verwenden, die von 300 bis 500 mm Durchmesser, mit einer geringen Anzahl von Schweißnähten in einfacher Bauweise angefertigt werden können. Das Technische Büro ist mit der Planung und Aufstellung einer solchen Turmgruppe beauftragt.

In einer Besprechung mit den Herren Dr. Schuff und Neweling und anschließend mit Herrn Dr. Hagemann wurde vereinbart, die Versuche zur Ausflockung der oberen Schicht im technischen Maßstabe sobald als möglich durchzuführen. Vor allem gilt es die Dosierung der Wasserzugabe zu erproben und die Lebensdauer des nachgeschalteten Filters zu bestimmen. Im Laboratorium soll der Temperatureinfluß auf die Beschaffenheit der Ausfällung festgestellt werden. Zur nochmaligen Überprüfung der Entchlörungsreaktion mit Zink wurden 200 kg Zinkspäne über die Abteilung Einkauf bestellt. Nach Eintreffen werden entsprechende Versuche mit oberer Schicht nach Ausflockung und Filtration vorgenommen.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

- 1.) Der der kontinuierlichen Entchlörung zugrunde liegende Gedanke, die Chlorstoffe in dem Polymerisationsprodukt, wie die Kontaktölanteile, gelöster Chlorwasserstoff und die Chlorkohlenwasserstoffe, entsprechend ihrer Beschaffenheit der Reihe nach auszuschcheiden, bestimmt eine dreiteilige Anordnung von Reaktionstürmen, die gefüllt werden mit alkalischen, oberflächenaktiven Stoffen wie Granosil und mit Zinkspänen.
- 2.) Aus den bisherigen Versuchen erkennt man, dass Zink mit ziemlich gleichbleibender Reaktionsfähigkeit eine Entchlörung in demselben Maße bewirkt, wie sie mit dem verwendeten Zinkoxyd im Betrieb erreicht wird.
- 3.) Zur Erzielung einer einwandfreien Entchlörung muss das in der Polymerisation eingesetzte Spaltbenzin neutralisiert sein. Eine Neutralisation des Spalteinsatzes genügt nicht.
- 4.) Es besteht ein Zusammenhang über Säuregehalte und Siedeverhalten der Spaltprodukte mit den Chlorwerten der oberen Schicht nach der Entchlörung.

1578

- 5.) Die Träger der hohen Schwachhlen im Spaltbenzin sind in der daraus polymerisierten oberen Schicht sollen isoliert und analysiert werden. Eine Feinschnittkolonne wird zur Zeit geprüft.
- 6.) Arbeitsweise, Verbrauch und Reaktivierung des Sinks bei der Verwendung im Betrieb werden erörtert. Anwendung und Wirkungsweise des alkalischen Granosils zur Sorption von Kontaktölanteilen wird besprochen.
- 7.) Fortfall einer zusätzlichen Zugabe von Kontaktöl in den Synthesen verbessert die Abscheidung von Kontaktölanteilen im Absetzturm. Eine nachträgliche Separation wird als nicht nötig erachtet.
- 8.) Durch Ausflockung der Kontaktölkolloide mit kleinen Mengen Wasser (oder Lauge) nach Erhitzen der oberen Schicht erhält man eine völlig neutrale, hellgelbe obere Schicht. Die Filtration des stark saueren, schleimigen Niederschlages muss im technischen Maßstabe noch erprobt werden.
- 9.) Nach Eintreffen von Zink soll eine derartige raffinierte obere Schicht zur nochmaligen Überprüfung der Wirkungsweise entchlort werden.

Goethel

1576

Tabelle 1

Spaltbenzin D ₁₅ = C.734 Olefingehalt = 66 Vol % NZ			Polymerisat zu oberer Schicht					
			aus Spaltbenzin		A nicht neu- neutralisiert		B neutrali- siert	
Gesamtbenzin fraktioniert			Gesamt ob.Schicht		NZ-Wer- te 0,12	Chlor- gehalt: 350mg/ kg	NZ-Wer- te 0,03	Chlor- gehalt 14mg/ kg
bis 40°C	2,0 %	0,03	fraktioniert					
60°C	6,2 %	0,08	bis 170°C	2,1 %	0,14		0,07	
80°C	12,4 %	0,16	190°C	7,1 %	0,14		0,08	
100°C	17,2 %	0,23	210°C	9,2 %	0,19		0,09	30 mg/ kg
120°C	24,0 %	0,37	230°C	10,9 %	0,17		0,06	
140°C	29,6 %	0,64	250°C	13,0 %	0,19	-	0,04	
160°C	38,6 %	0,82	270°C	19,2 %	0,19		0,03	
180°C	50,2 %	0,85	290°C	24,6 %	0,22		0,03	
200°C	63,6 %	0,95	310°C	29,2 %	0,20		0,03	
220°C	82,0 %	0,79	330°C	34,6 %	0,08		0,04	
234°C	90,6 %	0,77	350°C	36,7 %	0,06		0,04	6,4 mg/ kg
242°C	95,4 %	0,75	370°C	39,2 %	0,04	-	0,05	
			Öl	60,8 %	0,01		0,01	
			Filtrationsdauer		104 sec.	61 sec.		
			250 m ³ obere Schicht nach Entchlorung					
Fraktion 160 - 220°C Olefingehalt: 54 % NZ					NZ 0,15	Chlor- gehalt 650 mg/ kg		
Fraktion bis 160°C und Fraktion über 220°C					0,05	89 mg/ kg		

Spaltbenzin
D15 = 0,770
NZ = 2,32
Olefingehalt = 73%

S.-Beginn 130°C
140°C 3,0 %
160°C 8,0 %
180°C 20,0 %
200°C 33,0 %
220°C 52,0 %
240°C 68,0 %
260°C 85,0 %
280°C 98,0 %

Spaltbenzin
neutralisiert
mit 10 % NaOH
NZ = 0,03
Olefingehalt
= 73 %

Tabelle 2

11072

Chemische Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hellweg

Charge	Umsetzung des sauren Benzins				Umsetzung des neutralisierten Benzins						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
Benzinmenge	610g	500g	406g	336g	676g	800g	882g	832g	856g	890g	910g
Kontaktölmenge	305g	250g	203g	168g	338g	400g	441g	416g	428g	445g	455g
AlCl ₃	15g	12,5g	10g	8,5g	17g	20g	22g	21g	21g	22g	23g
das gleiche											
Polymerisationszeit 1 St. 30°C, 1 St. Aufheizen bis 95°C, 6 St. 95°C											
ob. Schichtmenge	680g	561g	452g	350g	631g	782g	930g	842g	863g	910g	900g
Kontaktölmenge	250g	203g	168g	164g	400g	441g	416g	428g	445g	455g	401g
D20 bis 150°C	0,835	0,832	0,831	0,828	0,821	0,831	0,831	0,827	0,823	0,821	0,821
Restolefin	3,6	1,0	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
150-180	7,5	16,0	21,0	48,0	7,5	10,0	12,0	12,5	7,5	6,0	8,2
180-300	2,7	8,0	9,1	9,4	3,1	4,3	3,9	2,5	7,2	2,7	3,8
300-370	20,8	29,8	21,9	29,4	22,6	21,1	18,1	21,0	17,7	21,4	20,2
Ölmenge	5,1	8,3	6,2	5,9	7,3	9,3	13,2	12,4	9,7	10,0	10,7
V50	66,2	62,2	63,8	54,2	66,6	65,3	65,8	64,7	64,5	64,4	65,0
V.P.H.	8,3	10,3	11,0	14,1	12,0	13,8	15,5	12,1	13,7	11,2	10,3
	1,47	1,2	1,2	1,53	1,49	1,49	1,48	1,48	1,52	1,49	1,48
			Kontakt bereits fest								Kontakt aktiv

Tabelle 1

Spalteinsatz		Spaltbenzin		obere Schicht	
NZ = 0,42	NZ	NZ = 0,51	NZ	NZ = 0,14	NZ
Siedebeginn 170°C		Siedebeginn 32°C			
bis 180°C 1%	-	bis 50°C 3%	0,02	bis 150°C 2,0%	0,04
bis 200°C 4%	0,9	bis 70°C 7%	0,08	bis 170°C 4,0%	0,02
bis 220°C 12%	0,67	bis 90°C 13%	0,14	bis 190°C 8,7%	0,02
bis 240°C 26%	0,47	bis 110°C 22%	0,18	bis 210°C 16,0%	0,02
bis 260°C 48%	0,38	bis 130°C 30%	0,23	bis 230°C 22,1%	0,02
bis 280°C 67%	0,27	bis 150°C 41%	0,32	bis 250°C 27,8%	<u>0,30</u>
bis 300°C 84%	0,14	bis 170°C 52%	<u>0,59</u>	bis 270°C 30,1%	<u>0,42</u>
bis 320°C 91%	-	bis 190°C 71%	<u>0,53</u>	bis 290°C 31,8%	<u>0,50</u>
bis 340°C 95%	-	bis 210°C 95%	0,49	bis 310°C 34,1%	0,02
		Rückstand	0,28	bis 330°C 35,1%	0,10
				bis 350°C 36,8%	<u>0,18</u>
				bis 370°C 39,0%	<u>0,20</u>
				Öl 61,0%	0,04
			Chlorwert 470 mg/kg		
Spaltbenzin neutralisiert NZ = 0,05			obere Schicht NZ ₁ = 0,02 Chlorwert 140 mg/kg		

Tabelle 4.

Badische Anilin- und Sulfonwerke AG
Oberhausen-Mitte

Monat	Chlorgehalte von oberer Schicht nach Entchlorung; in mg/kg		Biederverhalten des Spaltchlorids, Angabe in %.					
	Gesamtchlorgehalt	abspaltbare Chlormenge	180°C	190°C	200°C	210°C	220°C	240°C
Okt. 1940	135	9		1-2	3-8	8-15	-	
	80	13						
Nov. 1940	151	20						
Dez. 1940	135	14						
Jan. 1941	80	14						
April 1941	53	-						
Mai 1941	50	-	1-3	3-5	6-9	12-20	-	-
Juni 1941	108	16			3-5	8-15	-	-
Juli 1941	341	100			2	5	-	-
Aug. 1941	230	-						
	254	48			2-4	5-8	-	-
Sept. 1941	132	33			5	8	-	-
Okt. 1941	350	147				3	5-10	+
Nov. 1941	350	-				1	5	-
Dez. 1941	411	197				1	5	-
	430	193						
	310	124						
Jan. 1942	273	141			2	5	-	-
	252	132						
	365	136						
Febr. 1942	440	-					2-5	-
	566	166						
März 1942	390	-					2-5	
	480	-						
	421	-						
April 1942	486	-					2-5	-
	550	200						
	421							
	486	215						
Juni 1942	578	192					2-5	-
	471	215						
Juli 1942	410	180					2-5	-
Aug. 1942	500	202					2-5	-
	694	207						

Tabelle 2

Monatsdurchschnittszahlen über Einsatz von Zinkoxyd und Tonsil sowie über Chlorwerte und NZ im Geschäftsjahr 42/43 und 43/44.

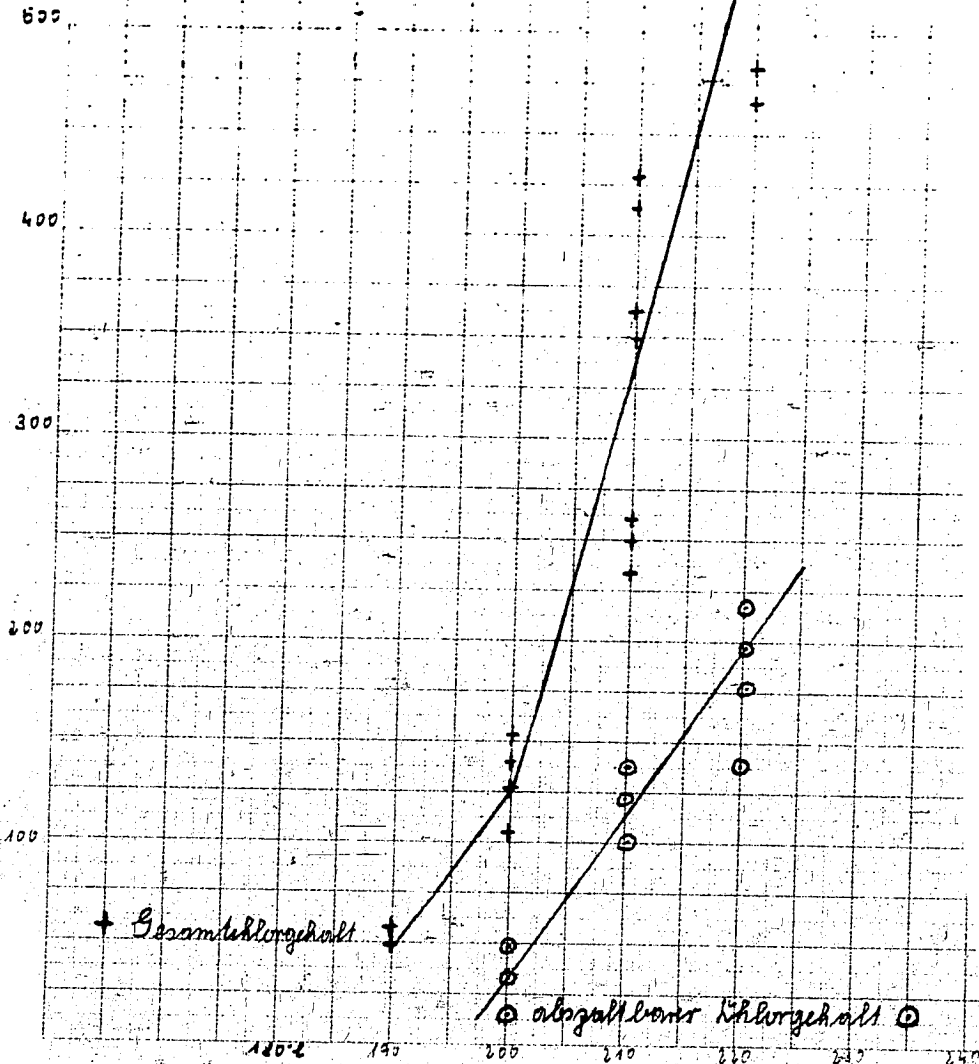
1083

Monat	absaltbare Chlorwerte mg/kg	Gesamtchlor mg/kg	Bemerkungen	ZnO t Tonsil t auf 1000 t Öl	NZ der ob. Schicht nach Entchlorung Tonsil	nach nachbehandlung mit 1% Tonsil	NZ des Spaltbenzins
Juli 42	180	410			0.16	0.08	0.80
Aug.	202	500			0.09	0.06	0.77
Sept.	210	740			0.10	0.06	0.72
Okt.	410	608			0.14	0.08	0.70
Nov.	500	1180			0.08	0.07	0.53
Dez.	257	520			0.09	0.07	0.48
Jan. 43	258	490			0.09	0.07	0.6
Febr.	102	310		19.1	0.07	0.05	0.55
März	30	150	Nichteinhaltg. der 13 std. Reaktionszeit		0.03	-	0.01
April	50	120	neue Entchlorerkessel		0.07	-	0.05
Mai	65	-	18.2. Spaltbi. Laugenwäsche		0.04	-	0.10
Juni	30	-			0.03	-	0.07
Juli	100	-			0.03	-	0.04
Aug.	300	-	24.7. Laugenwäsche aussar betr. 13-25.8.		0.10	0.07	0.30
Sept.	40	-			0.03	-	0.04
Okt.	35	-			0.02	-	0.04
Nov.	80	-			0.02	-	0.03
Dez.	65	-			0.02	-	0.03
Jan. 44	80	-		16.8	0.02	-	0.02
Febr.	60	-			0.02	-	0.02
März	60	-			0.02	-	0.02
April	45	-		11.0	0.02	-	0.02
Mai	20	-			0.02	-	0.02
Juni	15	-		10.6	0.02	-	0.02

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höllen

Abhängigkeit des Kohlengehaltes
der oberen Schicht vom Siccile-
Verhalten des Spalteinratzes.

mg/Mg
100.



5% - Siccilelage des Spalteinratzes