

N 11

Für Max

Lamp

OPEN by lifting

Buna Werke
Schkopau

Abteilung der Destiko
12. November 1940

Die Styroldestillation Schkopau.
=====

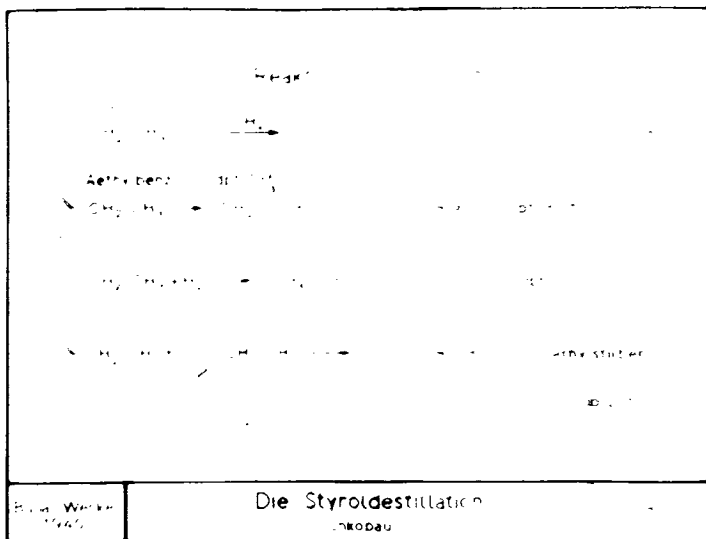
10706

Lamp

Die Styroldestillation Schkopau

Das Styrol ist einer der Kohlenwasserstoffe, die seit langem bekannt sind aber erst mit der Entwicklung der Kunststoffe Bedeutung gewonnen haben. Das polymerisierte Styrol spielt als **Trolitul** eine beachtliche Rolle unter den Kunststoffen. Von noch größerer Bedeutung aber ist mengenmäßig die Verwendung des Styrols bei der Herstellung des **synthetischen Kautschuks**. Der Kunststoff ist ein Mischpolymeres aus Styrolen und Styrol...

Das Styrol wird hergestellt durch katalytische Verwitterung von Ethylbenzol bei ca. 600°C in Gegenwart von Wasser. Die Reaktion verläuft nicht über freie Radikale, sondern über einen Mechanismus, der von der Gegenwart von Wasser abhängt. Die Reaktion wird durch die Gegenwart von Wasser beschleunigt. Die Reaktion wird durch die Gegenwart von Wasser...



Die Aufgaben der Styroldestillation sind damit klar umrissen. Zunächst müssen quantitativ die niedriger siedenden Begleiter des Styrols Aethylbenzol, Toluol und Benzol entfernt werden. Dann muß in einer weiteren Destillation das Styrol vom Rückstand abdestilliert werden. Aus dem Aethylbenzol, das wieder über die Öfen geschickt wird, muß das frisch gebildete Benzol und Toluol laufend entfernt werden, um eine Verarmung des Ofenzulaufs an Aethylbenzol zu vermeiden.

Einer besonderen Schwierigkeit bei der Styroldestillation ist die große Neigung des Styrols zur Polymerisation. Das trotz Vermeidung der Polymerisation durch die Öfen besonders bei niedrigen Temperaturen und bei hoher Viskosität polymerisiert. Die Polymerisation wird durch Zugabe von Polymerisationsinhibitoren wie z. B. Hydrochinon, Phenol, Naphthol, etc. mit dem Destillat in die Vorwärmung des Destillats durch Kolonnen, die mit Polymerisationsinhibitoren beschickt sind, zu vermeiden. In der Vorwärmung des Destillats durch Kolonnen, die mit Polymerisationsinhibitoren beschickt sind, zu vermeiden. In der Vorwärmung des Destillats durch Kolonnen, die mit Polymerisationsinhibitoren beschickt sind, zu vermeiden.

Die Vorwärmung des Destillats durch Kolonnen, die mit Polymerisationsinhibitoren beschickt sind, zu vermeiden. In der Vorwärmung des Destillats durch Kolonnen, die mit Polymerisationsinhibitoren beschickt sind, zu vermeiden. In der Vorwärmung des Destillats durch Kolonnen, die mit Polymerisationsinhibitoren beschickt sind, zu vermeiden.

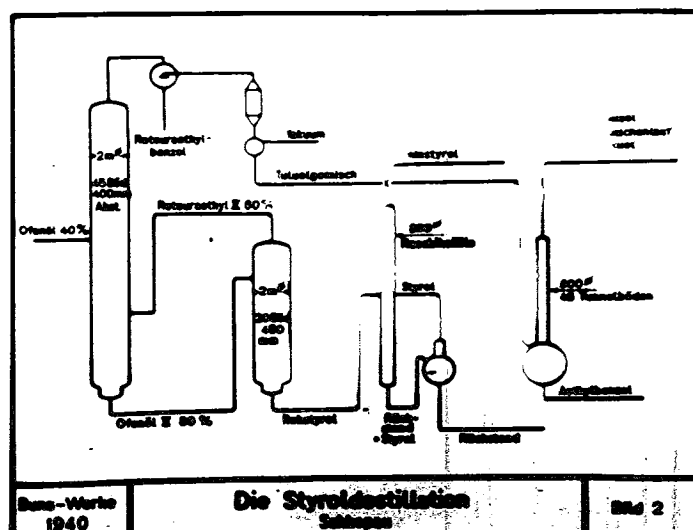
Bei der in der Vorwärmung des Destillats durch Kolonnen, die mit Polymerisationsinhibitoren beschickt sind, zu vermeiden. In der Vorwärmung des Destillats durch Kolonnen, die mit Polymerisationsinhibitoren beschickt sind, zu vermeiden.

des Styrols von den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen wurde eine Glockenbodenkolonne von 2000 mm \varnothing und 65 Böden berechnet. Das hätte trotz eines Endvakuums von 10 mm Hg bei einem Druckabfall von ca 120 mm Hg eine Verdampfer Temperatur von erheblich mehr als 130° erfordert. Da nun das Styrol trotz Stabilisierung bereits bei 95° anfängt, merklich zu polymerisieren, wurde die 65 Bodenkolonne unterteilt in eine Anreicherungskolonne von 45 Böden und eine Rohstyrolkolonne von 20 Böden. Es wurden insgesamt drei derartige Aggregate aufgestellt. Jedes Aggregat war mit einem Durchmesser von 2 m für eine Leistung von 300 - 350 Tonn Styrol berechnet. Ein Aggregat bildete die Reserve.

Für die Feindestillation des Rohstyrols bei dem das Styrol von einem hochmolekularen Rückstand - Kesselerinn ca 250° - angetrieben werden muß, wurden zwei Wasserkolonnen von 800 mm \varnothing vorgesehen, von denen eine die Reserve darstellt. Mit Rücksicht auf die erheblichen Siedepunktsdifferenzen zwischen Styrol (144°) und dem Rückstand (250°) und die schlechte Wärmeübergangszahl des zäh viskosen Rückstandes wurde darauf verzichtet, in einer Kolonne eine 10-fache Trennung von Styrol und Rückstand zu erreichen. Für die Entfernung der letzten Mengen Styrol aus dem Rückstand wurde eine Blase erstellt, die diskontinuierlich ausdestilliert und entleert wird.

Für die Abtrennung des ständig anfallenden Benzols und Toluols aus dem in den Glockenbodenkolonnen überdestillierten Methylenbenzol wurde eine diskontinuierlich arbeitende Barneibodenkolonne vorgesehen.

Es ergibt sich also folgendes Schema der Styroldestillation:



10709

Das als Ofenöl I bezeichnete Reaktionsprodukt der Styrolöfen läuft vom Tanklager der Kolonne I etwa in der Mitte zu. Das Destillat wird fraktioniert kondensiert. Im Kondensator, der mit Rückkühlwasser gekühlt wird, wird ein Äthylbenzol erhalten, das etwa 6 % Benzol und Toluol enthält. Die im Kondensator nicht niedergeschlagenen Brüden passieren einen Solekühler und werden dort kondensiert zu einem Gemisch von 15 - 20 % Benzol, 30 - 35 % Toluol und ca 50 % Äthylbenzol. Es ist offensichtlich, dass die Ansaugleistung der Dampftrahler und die im Kondensator gefahrenen Kühlwassertemperaturen weitgehende Variationen in Menge und Zusammensetzung des sogenannten Toluolgemisches hervorrufen verfügen.

Das Reaktoröl wird wieder über den Styrolkontakt geschickt. Das Toluolgemisch wird teils in der diskontinuierlichen Toluolkolonne aufgestillt, teils in der kontinuierlichen Benzol zurückgegeben.

Der Flasenabzug der Kolonne I ist ein Gemisch von ca 25 % Styrol, das mit Stickstoff, dem ich oben in die Kolonne II, die Rohstyrolkolonne, geführt wird. Das Destillat der Kolonne II, das sogenannte Reaktoröl, ist ein Gemisch von ca 25 % Styrol und 40 - 30 % Äthylbenzol und wird am 4. Boden in die Kolonne I zurückgegeben. Der Flasenabzug der Kolonne II ist ein praktisches Äthylbenzolreines Rohstyrol und wird entweder über das Tanklager oder direkt über die Styrolkolonne zugeführt. Das Destillat der Kolonne III ist Reinstyrol, das unstabifiziert ins Tanklager geht. Der Flasenabzug ist ein Gemisch von ca 20 % Rückstand und 80 % Styrol. Er wird in einer Flasche diskontinuierlich ausdestilliert. Das übergetriebene Styrol wird wieder in die Reinstyrolkolonne zurückgefördert.

Der interessantere Teil der Styroldestillation sind die Glockenbodenkolonnenaggregate. Ein Aggregat besteht, wie bereits erwähnt, aus einer 19 m hohen 45 Boden- und einer 10 m hohen 20 Bodenkolonne. Der Durchmesser beträgt 2 m, der Bodenabstand 400 bzw.

Die Kolonne ist durch einen ...
bestimmte. Wegen ...
der Kolonnen wegen der dort ...
größten ist, wurden die unteren ...
Um kurze Verweilzeiten zu erreichen ...

Die Verdampfung erfolgt in einem stehenden Salzwasserdampfer von 20 m² Heizfläche. Der Zulauf vom Sumpf zum Verdampfer wurde ursprünglich durch einen Schieber reguliert. Bei einer Inspektion stellte, dass diese Vakuumschieber ständig undicht waren und dort Luft eingeblasen wurde, wurde der Schieber durch ein in Form einer Düse ausgebildetes Paßstück ersetzt. Sämtliche Flansche an der Kolonne haben Nut und Federdichtung. Als Dichtungsmaterial wurden für große Flansche Gützedichtungen aus gewelltem Kupferasbest, für kleinere Flansche teils Europil-, teils Klingerringdichtungen verwendet. Diese Dichtungen haben zu Beanstandungen keinen Anlaß gegeben.

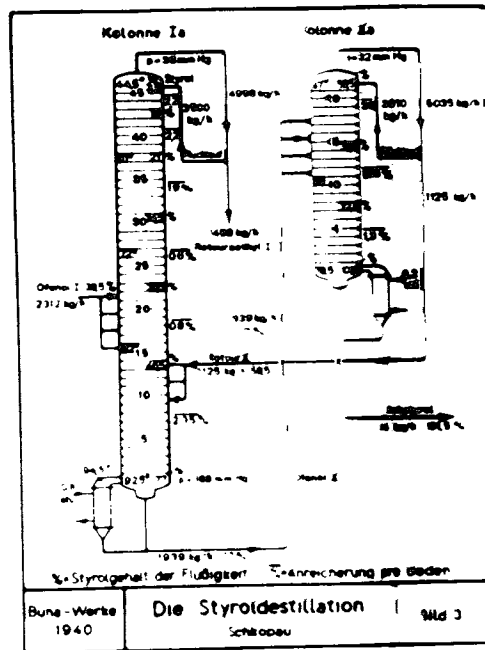
Dagegen waren wir uns von Anfang an darüber klar, dass die Klingerventile, die in großer Anzahl zwischen dem Sumpf bzw. Verdampfer und den Blasenabzugspumpen eingebaut waren, die Ursache für erhebliche Luftansaugung sein konnten. Denn die üblichen Packungen dieser Klingerventile sind nicht Kohlenwasserstoff fest. Die Fa. Klingering hat zwar auf unsere Anregung die Herstellung kohlenwasserstoffester Packungen in Angriff genommen und uns vor kurzer Zeit auch durchaus ansprechendes Material bemustert, aber wir mußten doch 1 1/2 Jahre mit ungeeignetem Dichtungsmaterial fahren. Um nun diese akute Gefahr weitgehend zu beseitigen oder zumindest zu erkennen, haben wir unmittelbar am Sumpfzulauf und kurz vor den Pumpen Luftabscheider eingebaut, die über ein Schauglas mit der Vakuumleitung vor dem Solekühler verbunden sind. Entsprechend dem in der Kolonne herrschenden Differenzdruck sind diese Leitungen 1-2 m hoch voll Flüssigkeit. An solch eingetauchten Leitungen ist mit Sicherheit jede Undichtigkeit zu erkennen. Auf Grund der von uns gemachten Erfahrungen werden die verbleibenden Klingerringe an alle ...
... bemustert ...
...

Wie haben sich diese vorsorglichen Masnahmen gegen die Polymerisationsgefahr bewahrt? Wir haben im Oktober nach 1 1/2 jähriger Betriebszeit nacheinander die beiden in Betrieb befindlichen Aggregate abgestellt und auf Polymerisat untersucht. Kondensdampf und Sumpf waren an allen Kolonnen völlig frei von Polymerisat. Wir fanden lediglich in der Mitte der beiden Kunststoffkolonnen oberhalb eines etwas undichten Mannlochdeckels geringe Mengen eines lockeren Polymerisats, das durch Auskochen mit Wasser leicht entfernt werden konnte. Das gefundene Polymerisat konnte in nennenswertem Masse nicht gewonnen werden.

Man kann also feststellen, dass die Gefahr des Polymerisationsgefahr nur unter und während dem Betrieb zu erwarten unter normalen Umständen von Kolonnen aus der unteren Bodenkolonne ein voller Erfolg zu erwarten ist.

Die partielle Polymerisation des Styrols wird durch das distillieren des Polymerisats durch die Kolonnen unterhalb des Mannlochdeckels verhindert. Die Polymerisation des Styrols wird durch die Kolonnen unterhalb des Mannlochdeckels verhindert. Die Polymerisation des Styrols wird durch die Kolonnen unterhalb des Mannlochdeckels verhindert.

Die Leistung der Wickelkolonne wurde mit einer höheren Schere, berechnet waren sie für eine Leistung von 1000 kg pro Tag Styrol. Es war aber doch ziemlich überraschend, dass die Leistung der Kolonne bis auf 1000 kg pro Tag Styrol reicht. Es scheint, dass eine partielle Polymerisation des Styrols eintrat. Wir haben die Hauptdaten der Kolonnen bei der höchsten Belastung in den folgenden Tabellen angegeben.



Die Temperatur im Verdampfer der Kolonne I ist mit 94,5° gerade noch, im Sumpf mit 92,5° deutlich unter der kritischen Temperatur von 95°. Die Verweilzeit im Sumpf beträgt ca. 10 Min., ist also außerordentlich kurz. Der Rücklauf der Kolonne ist das 2,5-fache des Destillats. In dem abdestillierten Äthylbenzol sind ca. 3 % Styrol enthalten. Das ist ein Schönheitsfehler, denn dieses Styrol läuft im Kreis. Wir haben aber diese Versuche vor 14 Jahr gefahren. Nach den guten Erfahrungen, die wir inzwischen gemacht haben, bestehen keine Bedenken, die Temperatur im Sumpf der Kolonne um 1 - 2° zu erhöhen. Damit würde erreicht werden, dass bei etwas höherem Rücklauf das Äthylbenzol styrolfrei und der Gasabzug gleichzeitig styrolreicher - ca. 50% - wurde. Die Gasschwindigkeiten am Kopf der Kolonne betragen ca. 2,50 m bei einem Vakuum von 36 mm Hg. Die Wärmeübergangszahl des Verdampfers liegt bei ca. 1400 Kcal/m² 1° C/h.

Bemerkenswert ist noch, dass bei der Kolonne I die Trennwirkung der einzelnen Böden in der Mitte der Kolonne nur mäßig ist. Wenn die Einläufe falsch liegen oder ob eine Abschreckung einzelner Böden durch die kalt zulaufenden Produkte erfolgt, wird erst klar gestellt, wenn die zur Vorwärmung der Zuläufe vor-

schenen Wärmeaustauscher eingebaut sind.

In der Kolonne II ist die Verdampfer und Sumpftemperatur 80,5 bzw. 78,5° unerwartet niedrig. Der Koeffizient beträgt 3,5 fache des Destillats. Die Wärmeübergangszahl des Verdampfers liegt mit ca. 1000 deutlich unter der des Verdampfers der Kolonne I. Die Gasgeschwindigkeit am Kopf der Kolonne liegt bei ca. 100 bei 32 mm Hg.

Der Unterdruck in Styrolkolonne I ist durch den in Kolonne II laufenden Dampf II und dem Destillat der Kolonne II bedingt in dem gezeigten Beispiel 18,7 mm Hg. Die Ursache für den Unterschied von 10 mm Hg ist die

Die Abkühlung der Luft im Verdampfer der Kolonne I ist durch den von II her kommenden Dampf bedingt. Die Temperatur der Luft im Verdampfer der Kolonne II ist durch den von II her kommenden Dampf bedingt.

Temperatur	Druck	Styrol	...
120	"	"	"
100	"	"	"
80	"	"	"
290	18,7	Styrol	...
160	"	"	"
100	"	"	"
80	"	"	"

Aus diesen Messungen ist klar zu sehen, dass die Temperatur dann auf 80° sinkt, wenn die Kolonne II mit Styrol möglichst niedriges Destillat liefert. Dabei ist zu beachten, dass der Styrolgehalt im Destillat der nicht unter 55 % fallen darf, weil sonst die Qualität merklich beeinflusst wird.

Die dort auftretenden Verluste sind aber so gering, dass eine Aufarbeitung sich nicht lohnt.

Noch einige Worte über die Betriebskontrolle. Sämtliche ein- und ausgehenden Mengen werden mit Ovaradzahlern gemessen. Die Zu- läufe und Rückläufe der Kolonnen werden mit Durchflußanzeigern eingestellt. Die Temperatureinstellung der Verdampfer erfolgt automatisch mit G.S.F.-Reglern mit Ausnahme der Reinstyrolokolonnen, wo der Dampfdruck durch Samson-Reduzierventile eingestellt wird. Sämtliche Kolonnendämpfe und Vorläufe haben automatische Stendregulung, wiederum mit Ausnahme der Reinstyrolokolonne, in der der Stand wegen der Zählfähigkeit des Rückstandes von Hand geregelt werden muß.

Die wichtigsten Messungen, Drucke und Differenzdrucke werden geschriben. Sämtliche Regelinstrumente arbeiten zu unserer vollsten Zufriedenheit.

Die Styroldestillation ist eine Spezialanlage. Wir hatten bei der scharfen Kälte des letzten Winters Schwierigkeiten die Sicherheit der Anlage gegen die Einfrierungsgefahr zu studieren. Unangenehm bemerkbar machte sich ein geringes Wassergewicht im Ofenfeld und, da das Wasser überdestilliert wird, im Reaktorabwärtzrohr. Diese Ursache von Störungen, die in der Verdrängung von Ovaradzahlern bestand, ist durch Chlorcalciumtrocknung des Brenols beseitigt.

Wesentlich unangenehmer waren die Störungen, die in den Dampfstrahlern auftraten. Wir hatten, um die nicht in Betrieb befindlichen Dampfstrahler gegen das Einfrieren zu schützen, Schleichdampf zugeführt und dabei nicht bemerkt, dass der Dampf in den seitlich abgehenden Ansaugleitungen kondensierte. Diese Leitungen waren vollständig zugewachsen. Als wir den in Betrieb befindliche Dampfstrahler infolge Verspottung einer Fallwasserleitung durch Rost ausfiel, gelang es uns nicht, einen anderen Strahler in Betrieb zu nehmen. Wir mußten bei 24° Kälte die Destillation abstellen und konnten erst nach Auftauen der zugewachsenen Leitungen nach 1-2 Tagen wieder anfahren. Materielle Frostschäden konnten vermieden werden.

Auch diese Gefahrenquelle ist heute beseitigt. Die nicht in Betrieb befindlichen Dampfstrahler werden sorgfältig entleert, wobei über undichter Schiebern evtl. Blindscheiben gesteckt werden müssen. Ferner sind in den seitlich abgehenden Ansaugleitungen der Dampfstrahler jetzt Heizschlangen und Abscheider für Wasser eingebracht worden.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über die Qualität des Styrols. Wenn gute Eigenschaften erhalten werden sollen, muß das Styrol ebenso wie die anderen Ausgangsmaterialien außerordentlich rein sein. Ein Acetylbenzolgehalt des Styrols ist nicht störend, in das Acetylbenzol nur als Verdünnungsmittel wirkt. Außerordentlich unangenehm ist das 1-Divinylbenzol, das durch Polymerisation von im Acetylbenzol enthaltenen Isopropylbenzolen Diäthylbenzol entsteht. Mehr als 0,1% Divinylbenzol im Styrol führen zu einer starken Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften des Kunststoffs.

Die Qualität des erhaltenen Styrols wird durch Folgendes angedeutet. Der Divinylbenzolgehalt liegt gewöhnlich unter 0,1% und ist damit weit unterhalb des Styrols im Durchschnittsgehalt von 0,1% enthalten. Erteilt worden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Styroldestillation Schkopon ein Styrol von guter Qualität liefert, dass die Leistung der Anlage die Berechnung um fast 100% übertrifft und dass es gelungen ist, die äußerst unangenehme Polymerisation des Styrols in der Destillation zu verhindern.

Dr. G. Winkler