

N 11

Zur Morsad

Löwry

Buna - e r k e  
Schkopau

Tagung der Destiko  
12. November 1940

Lie Styrooldestillation Schkopau.

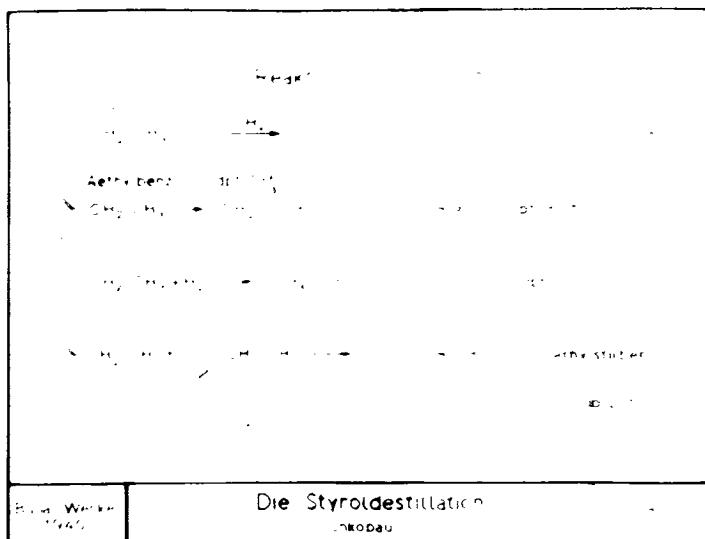
10706

## Die Styroldestillation Schkopau

*Louise*

Das Styrol ist einer der alten Wasserstoffe, 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 hingenommen die Verwendung des Styrols bei der Herstellung des synthetischen Kautschuks. Bei Kunststoff ist ein Mischpolymer aus Phenolen und Styrol.

Damit wird hergestellt, dass die zulässige Anzahl der Aethylierungen von Acetylphenol bei nahezu 100% erreicht ist. Die Reaktion verläuft nicht mehr zu Ende, da es eine Abgangsgruppe gibt, die schon mit einem und nicht mit einem Aethylrest besetzt ist, und diese Gruppe nicht mehr weiter reagieren kann. Es entstehen daher viele unverarbeitete Phenole.



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 Erhöhung des Ofenzulaufs am Aethylbenzol zu vermeiden.

Ein erheblicher Vorteil in dieser Destillation ist die Kreislaufmöglichkeit des Styrols, das trotz Verwendung eines Kühlfingers nicht so besonders leicht polymerisiert. Ein weiterer Vorteil ist die geringere Menge Isopropylbenzol, die bei der Polymerisation mit Styrol entsteht. Dieses kann sehr konzentriert werden und auf diese Weise leicht ausgetrennt werden. Eine weitere Vorteil ist die Tatsache, daß man den Benzol- und Toluolgehalt des Aethylbenzols kontinuierlich erhält.

Für die Trennung von Benzol und Toluol ist ein Benzol-Toluol-Gleichgewichtswert von 100% zu verwenden. Bei der Anwendung von Benzol als Lösungsmittel kann man die Anwendung von Benzol/Toluol-Gleichgewichten leichter erreichen, da die Trennung zwischen einem messer sinnigen Bereich und einem Bereich, der eine durchaus mögliche Beinträchtigung der Trennung darstellt, falls nicht konsolidierte, teile oder Winkel und unregelmäßige Verteilung vorliegen, nicht möglich ist.

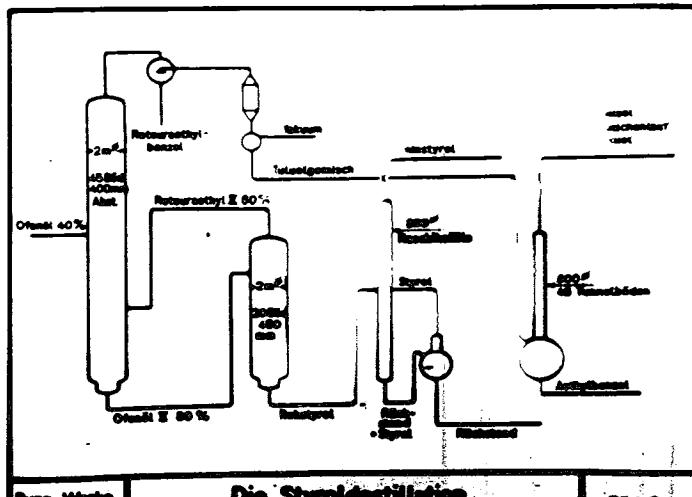
Bei solchen Werten kann man einen Abtrennungsgrad von 90% leicht erreichen und weniger von 90% nicht eine ganze Reihe von Reihen zu erhalten. Um dies zu erreichen, wollten, eine solche Trennung zu den gegenüberliegenden Gedanken zu sich entgegengesetzten Werten zuzuschaffen, wir die Brennung

des Styrols von den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen wurde eine Glockenbodenkolonne von 2000 mm Ø und 65 Böden berechnet. Das hätte trotz eines Endvakuums von 10 mm Hg bei einem Druckabfall von ca 120 mm Hg eine Verdampfertemperatur von erheblich mehr als  $130^{\circ}$  erfordert. Da nun das Styrol trotz Stabilisierung bereits bei  $95^{\circ}$  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 500 - 350 Kilo Styrol berechnet. Ein Aggregat bildete die Reserve.

Für die Reindestillation des Rohstyrols bei  $100^{\circ}$  das Styrol von einem hochmolekularen Rückstand - Temperatur ca  $250^{\circ}$  - abgetrennen werden soll, wurden zwei Abschizkolonnen von 800 mm Ø vorgesehen, von denen eine die Reserve darstellt. Mit Rücksicht auf die erheblichen Siedepunktdifferenzen zwischen Styrol ( $144^{\circ}$ ) und dem Rückstand ( $250^{\circ}$ ) und die schlechte Wärmeübergangszahl des zäh viskosen Rückstandes wurde darauf verzichtet, in einer Kolonne eine 10%ige Trennung von Styrol im Rückstand zu erhalten. Für die Trennung der letzten 10%igen 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 Acetylbenzol wurde eine diskontinuierlich arbeitende Innenebodenkolonne 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 Aethylbenzol erhalten, das etwa 6 % Benzol und Toluol enthält. Die im Kondensator nicht niedergeschlagenen Brüden passieren einen Solekühltrichter und werden dort kondensiert zu einem Gemisch von 15 - 20 % Benzol, 30 - 35 % Toluol und ca. 50 % Aethylbenzol. Es ist offensichtlich, dass die Ansaugleistung der Saugstrahler und die im Kondensator gefahrenen Kühlwassertemperaturen weitgehende Variationen in Menge und Zusammensetzung des sogenannten "Flüssigemisches" hervorrufen vermagten.

Das Rohstyrol wird wieder in den Styroolkontakt geschickt. Das Teildestillat wird teils in der diskontinuierlichen Toluolkolonne aufdestilliert, teils in das äußere Toluol zurückgegeben.

Der Flüssigkeitsaustausch I ist ein Gemisch aus Toluol, das mit Sikkumurzin zum Teil schon in die Kolonne II, die Reinstyroolkolonne, geflossen ist und teils destillat der Kolonne II, das sogenannte "Kreuztoluol" ist. Es ist ein Gemisch von ca. 10 % Toluol und 45 - 50 % Aethylbenzol und wird am Boden in die Kolonne I zurückgegeben. Der Blasenabzug der Kolonne II ist ein praktisch Aethylbenzolfreies Rohstyrol und wird entweder über das Tanklager oder direkt zur Instyrolkolonne überführt. Das Destillat der Kolonne III ist reinstyrol, das undestilliert ins Tanklager geht. Der Blasenabzug ist ein Gemisch von ca. 40 % Rückstand und 10 % Styrol. Er wird in einer Flase diskontinuierlich ausdestilliert. Das übergetriebene Styrol wird wieder in die Reinstyroolkolonne zurückgeführt.

Der interessanter Teil der Styrooldestillation sind die Glockenbodenkolonnenggregate. 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.

Um die Kolonne zu kühlen, wurde ein Wasserweg ausgebaut, der zusammen mit dem Kühlturm einen Kreislauf bildet. Da die Kolonne wegen ihrer Höhe von 12 m eine sehr langsame Verdampfung ist, wurden die Unterkühlung und die Verdampfung aufgeheizt. Um kurze Verweilzeiten zu erreichen, wurde die Verdampfung aufgeheizt.

Die Verdampfung erfolgt in einem stehenden Kessel mit einer Heizfläche von  $20 \text{ m}^2$ . Der Zulauf vom Sumpf zum Verdampfer war ursprünglich durch einen Schieber reguliert. Es wurde festgestellt, dass diese Vakuumabschieber ständig漏flich waren und dort Luft eingezogen wurde, wurde der Schieber durch ein in Form einer Discus ausgebildetes Paftst點k ersetzt. Sämtliche Flansche an der Kolonne haben Nut und Federdichtung. Als Dichtungsmaterial wurden für große Flansche G鰐zedichtungen aus gewelltem Kupferasbest, für kleinere Flansche teils Europil-, teils Klingertlit-dichtungen verwendet. Diese Dichtungen haben zu Beanspruchungen keinen Anlaß gegeben.

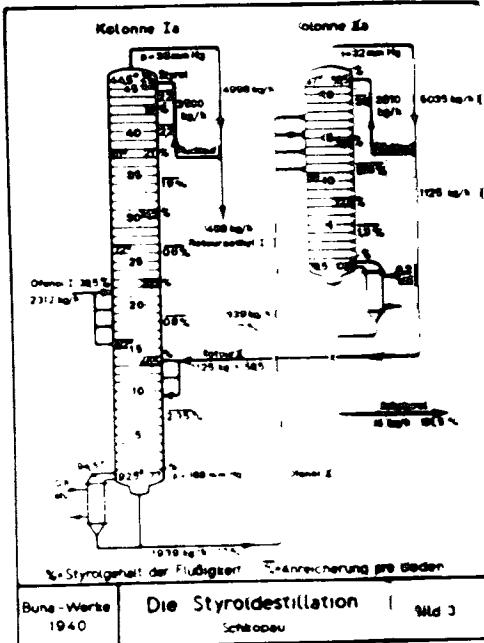
Dagegen waren wir uns von Anfang an darüber klar, dass die Klingerventile, die in großer Anzahl zwischen dem Sumpf bzw. Verdampfer und den Blasenabzugspumpen eingebaut waren, die Ursache für erhebliche Luftanseugung sein konnten. Denn die ublichen Packungen dieser Klingerventile sind nicht Kohlenwasserstofffest. Die Fa. Klinger hat zwar auf unsere Anregung die Herstellung kohlenwasserstoffester Packungen in Angriff genommen und uns vor kurzer Zeit auch durchaus ansprechendes Material bemustert, aber wir warten doch  $1 \frac{1}{2}$  Jahre mit ungeeignetem Dichtungsmaterial. Um nun diese akute Gefahr weitgehend zu beseitigen oder zumindest zu erkennen, haben wir unmittelbar am Sumpzulauf und am Vorlauf zum Pumpen Luftabscheider eingebaut, die aber ein Schutzschirm der Vakuumeitung vor dem Solekhler verhindern sind. Durch die hohen Temperaturen im Kuhler und die hohen Verdampfungsraten von 1-2 m hoch voll Flussigkeit, kann es nicht leicht passieren, dass ein Ventil mit Sicherheit jede Dichtung verloren hat. Auf Grund der von uns vorgenommenen Untersuchungen und der verwendeten Klingerringe an jedem Ventil kann man sicherlich keine Dichtung verloren haben.

Wie haben sich diese vorsorglichen Maßnahmen gegen die Polymerisationsgefahr bewährt? Wir haben im Oktober nach einer jährigen Betriebszeit nacheinander die beiden in Betrieb befindlichen Aggregate abgestellt und auf Polymerisat untersucht. Verdampfer und Sumpf waren an allen Kolonnen völlig frei von Polymerisat. Wir fanden lediglich in der Mitte der beiden Kunststoffkolonnen oberhalb eines etwas undichten Kammdeckels zierliche Mengen eines leichteren Polymers, das durch Auskochen mit Benzol leicht entfernt werden kann. Dies geführte zu einem Polymerisat konnte in nennenswertem Menge nicht gefunden werden.

Man kann nun feststellen, dass die vorgenommenen Polymerisationsmaßnahmen sehr gut funktionieren. Man kann unternehmen die vorherigen Versuchsreihen mit den entsprechenden Verteilungskoeffizienten ein voller Erfolg gewesen ist.

Wir danken Ihnen herzlich für Ihre Aufmerksamkeit. Ich darf Ihnen noch folgendes sagen: Die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Produkte sind in der Tabelle 1 dargestellt. Sie zeigen die Verteilung der einzelnen Produkte in den verschiedenen Aggregaten. Sie können sie hier finden.

Die Leistung der Blockentzuckerung kann ich Ihnen nicht mehr angeben, berechnet wurden sie für eine Leistung von 100000 t Styrrol. Es war aber doch ziemlich übereinstimmend, und es ergab, die Leistung eines Aggregates bis auf 100000 t Styrrol. Es kann also eine Verteilung der Leistung durch die Anzahl der Aggregat. Es haben die Anzahl der Kolonnen bei 100000 t Styrrol Belastung in den folgenden Tabellen angegeben.



Die Temperatur im Verdampfer der Kolonne I ist mit  $54,5^{\circ}$  gerade noch, im Sumpf mit  $92,5^{\circ}$  deutlich unter der kritischen Temperatur von  $95^{\circ}$ . Die Verweilzeit im Sumpf beträgt ca. 10 Min., ist also außerordentlich kurz. Der Rücklauf der Kolonne ist das 4,5-fache des Destillats. In dem abdestillierten Acetylbenzol sind ca. 3 % Styrol enthalten. Das ist ein Schönheitsfehler, wenn dieses Styrol läuft im Kreis. Wir haben aber diese Versuche vor 1½ Jahr gefahren. Nach den guten Erfahrungen, die wir inzwischen gemacht haben, bestehen keine Bedenken, die Temperatur im Sumpf der Kolonne um  $1 - 2^{\circ}$  zu erhöhen. Damit wurde erreicht werden, dass bei etwas höherem Rücklauf das Acetylbenzol styrolfrei und der Blasenabzug gleichzeitig styrolreicher - ca. 50% - wurde. Die Gasgeschwindigkeiten am Kopf der Kolonne betrugen ca.  $4,50 \text{ m sec}^{-1}$  bei einem Vakuum von 36 mm Hg. Die Wärmedurchgangszahl des Verdampfers liegt bei ca.  $1400 \text{ Kcal/m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C h}$ .

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

schenen Wärmeaustauscher eingebaut sind.

In der Kolonne II ist die Verdampfer und Dampftemperatur 80,5 bzw. 78,5° unerwartet niedrig. Der Deckauf beträgt 3,5 fache des Distillats. Die Wärmeübergangszahl des Kondensators liegt mit ca. 160 deutlich unter der des Verdampfers der Kolonne I. Die Gasgeschwindigkeit im Kopf der Kolonne liegt bei ca. 1000 bei 52 mm Hg.

Der Unterschied im Styrolgehalt zwischen den beiden laufenden Olen II und dem Destillat der Kolonne II besteht in dem gezeigten Beispiel 18,1%. Damit müssen wir auf einen Unterschied von 18% rechnen.

Die Abtrennung der Styrolanteile aus dem Rohöl produziert von hier ab eine niedrige Styrolgehalte im Destillat und somit ein hohes Anteil an Kolonne II destilliertem Styrol.

Abzug	Styrol	Destillat	Styrolgehalt
28 ap/s	Styrol	Styrol	170%
12 "	"	"	170%
10 "	"	"	170%
8 "	"	"	170%
28 ap/s	Styrol	Styrol	170%
16 "	"	"	170%
10 "	"	"	170%
8 "	"	"	170%

Aus diesem Ergebnis ist klar, dass man nicht zuviel dann auf Kolonne II auffüllen darf, sondern es soll möglichst eine gleichmäßige und die Kolonne II ein Styrol möglichst nahezu als Destillat liefert. Es soll sich herausgestellt, dass der Styrolgehalt im Destillat der nicht unter 55 % fallen darf, weil sonst die Qualität merklich beeinflusst wird.

Um mit Sicherheit die für den endgültigen Ausbau des Bunawerks erforderliche Anzahlung von 650 Moto Styrol pro Kolonnenaggregat zu erreichen, ist vorgesehen, die Rohstyrolaktionen am 10 Böden aufzusiedeln.

Die Reinstyrolaktionen, eine verlängerte Siedelösung von 60 min, arbeitet ein undrei. Der Rücklauf ist bei 100°C. Nach Ende des Destillations- und Raumübergangs der ersten Stufe ist mögige es theoretisch viskosität zu erwarten nur noch 1000 bis 1200 Sekundenzeit bei 200 - 300 mm Druckfall. Die Temperatur am unteren Ende der 10 Böden ist bei 40°. Die Viskosität sinkt bei 40° auf 1000 Sekundenbelastung auf einen Wert von 100 Sekundenbelastung. Nur vor dem 10. Boden ist die Viskosität bei 100 Sekundenbelastung nicht untersucht worden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sie nicht unterschreiten wird.

Die Rohstoffe sind im Verhältnis 50% Benzol und 50% Benzolether. Bei 10 Böden ist eine Siedebreite von 100°C. zu erwarten. Dies ist eine sehr niedrige Siedebreite, die nur bei einer Pauart, die nicht nur Benzol sondern auch Benzolether ausverarbeitet ist. Wir sind zusammen mit dem Betreuer stark überlastet, zu fahren, da die Produktion schon weit bereits mehr als benötigt der Planung liegt. Durch den unvorgedestrahlten nur verhältnismäßig wenige Punkte, so dass bei einem fachem Betrieb einen Siedebereich von 100°C. zu erwarten bei 5,3 fachen Siedepunkt von 100°C. Es kann in der Anlage Benzol und weiter verwendete Benzolether wird in 50% Benzol noch ohne Reinigung zu einem Anteil wurden 50% Benzol, 50% Benzolether und 50% Benzolether erhalten. Gasgeräumigkeits, dagegen ist es nicht zu verschonen zu erwarten, liegt bei ca. 100 m³/m³ der Raum vor und der zwei Säulen sind 300 mm.

Das Vakuum der gesamten Styroldestillation wird mit Dampf erzeugt. Bei der Planung der Anlage bestanden erhebliche Unklarheiten über die Dimensionierung dieser Strahler. Wir haben aus der Summe der Angebote die Mittel -

werte errechnet und danach folgende Dampfstrahler bestellt:

Dampfstrahler für	Ansaug- Leistung	Dampfver- brauch	Wasser- verbrauch
Kolonne I 45 Bö den	3000 m <sup>3</sup> /h Luft 20 mm Hg = 122 kg/h	1350 kg/h	10 m <sup>3</sup> /h
Kolonne II 20 Bö den	1600 m <sup>3</sup> /h Luft 20 mm Hg = 73 kg/h	730 kg/h	5 m <sup>3</sup> /h
Kolonne III Rückigslüle	500 m <sup>3</sup> /h Luft 20 mm Hg = 22 kg/h	130 kg/h	2 m <sup>3</sup> /h

wir haben die zu lehrende, bei der Anlage der Rohrleitung so ermittelte, Leistung der Kolonne mit dem Dampfstrahler zu führen, welche ist:

Es stellt sich nun die Frage, wieviel K. und W. und A. also auf die Dampfstrahler zu leihen sind. Der Verbrauch der Kolonne ist aus der Tabelle zu entnehmen. Es ist zu zeigen, dass es sich erledigt hat, die Leistung der Kolonne mit dem Dampfstrahler zu verluste durch Verdunstung verbraucht zu haben. Es muss sich um die Verdunstungskurve, die zur Polymerisation des K. und W. benutzt werden. Diese Kurve beginnt bei einer Temperatur von

100°C und bei neuer Dose wird die Leistung der zu erzeugen Dampfstrahler auf die Dampfstrahler gelegt. Es folgt weiter die Berechnung des noch Kohlenwasserstoffgehalts, Luft über dem K. und W. und in der sich dargestellten Teil. Proportionsmäßig bezüglich konzentrierten Kohlenwasserstoffen in Form einer Emulsion beschreibt diese Emulsion wird durch Verdunstungskurve verlegt und die Konzentration erhöht, die nicht reguliert und kontrolliert, in der Kolonne verdunstet. Die Flüssigkeit, die so gewonnenen kann, beträgt 1 - 2 % des Stoffs.

Die Gesamtverluste, die in der tyroide destillation auftreten, betragen nur wenige Prozent des Prozentes. Die einzige Verlustquelle, die wir nicht beseitigt haben, ist die Löslichkeit der K.W. in dem Flüssigkeit der Dampfstrahler. Sie 0.01 - 0.02 % beträgt.

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

Noch einige Worte über die Betriebskontrolle. Gängliche Ein- und ausgehenden Mengen werden mit Ovalradzählern gemessen. Die Zulaufe und Rückläufe der Kolonnen werden mit Durchflusßanzeigern eingestellt. Die Temperaturinstellung der Wärmedampfer erfolgt automatisch mit G.S.H.-Reglern mit Ausnahme der Steinstyroikolonnen, wo der Luftdruck durch Samson-Kontrollventile eingestellt wird. Sämtliche Kolonnenkopfe und Kreiseln haben automatische Standregelung, wiederum mit Ausnahme der Steinstyroikolonne. In dieser Stand wird an der Zahlwählerigkeit des Rückstandes von Hand geregelt werden müssen.

Die wichtigsten Kontrollinstrumente, Brücke und Differenzdrucke werden geschrieben. Sämtliche Regelinstrumente arbeiten zu unserer vollsten Zufriedenheit.

Die Styroldestillation ist eine Qualitätsdestillation. Wir hatten bei der schirren Kälte des letzten Winters Gelegenheit, die Sicherheit der Anlage an ein Winfrierungsgerät zu studieren. Allgemein bemerkbar stellte sich ein ziemlich Wassergeruch im Ofenraum und, da das Wasser überdestilliert wurde, in Rotturathybenzen. Diese Ursache von Störungen, die in der Kreisung von Ovalradzählern bestand, ist durch Chlorcalciumtrocknung des Phenols 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 eingeschaltet und dabei nicht bemerkt, dass der Dampf in den seitlich abgehenden Ansatzleitungen kondensierte. Diese Leitungen waren vollständig zugefroren. Als wir in Betrieb befindliche Dampfstrahler infolge Versöpfung einer Fallwasserrichtung durch Rost ausfiel, gelang es uns nicht, einen anderen Strahler in Betrieb zu nehmen. Wir mussten bei  $24^{\circ}$  Kälte die Destillation anstellen und konnten erst nach Auftauen der zugleisteten Leitungen nach 1-2 Tagen wieder anfangen. Materielle Frostschäden konnten vermieden werden.

Auch diese Gefahrenquelle ist heute beseitigt. Die nicht in Betrieb befindlichen Dampfstrahler werden sorgfältig entleert, wobei über unleserl. Schiebern evtl. Blindschläben gesteckt werden müssen. Ferner sind in den seitlich liegenden Ansaugleitung der Dampfstrahler jetzt Heizschlangen und Abscheider für Wasser eingebaut worden.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über die Qualität des Styrols. Wenn gute Rohre gewünscht werden sollen, muss das Styrol ebenso wie das technische Ausgangsmaterial außerordentlich rein sein. Ein Acrylbenzolanteil des Styrols ist nicht störend, da das Methylacrylat nur als Verdünner unvermittelte Wirkung außerordentlich ungünstig ist. Die 1% Divinylbenzol, die durch Polymerierung von im Acrylbenzol gelöst und weiter verarbeitet, bestimmt nicht soviel Styrolbenzol auf, doch kann mehr als 1% Divinylbenzol im Styrol führen zu einem starken Beeinträchtigung der Physischen Eigenschaften des Produkts.

Die Qualität des erhaltenen Styrols soll so gut wie möglich sein. Der Divinylbenzolanteil liegt zum Beispiel bei 0,5% und die Reinheit des Styrols ist im Turmdestillat so gut wie möglich gehalten worden.

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

Sehr erfreut Ihnen sehr

10718