

N 11

Für

Manus

Lamy

Bunalecke
Schkopau

6. Tagung der Destiko
11./12. November 1940

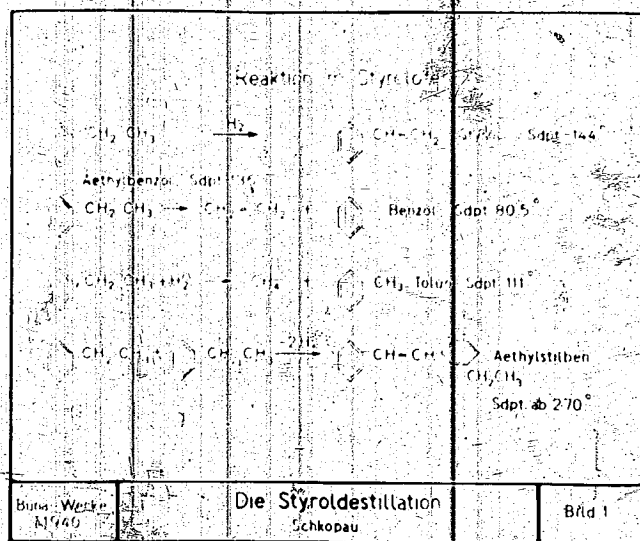
Die Styroldestillation Schkopau.

Lamy

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 Buna S ist ein Mischpolymerisat aus Butadien und Styrol.

Das Styrol wird hergestellt durch katalytische Dehydrierung von Aethylbenzol bei ca. 600° über oxydischen Kontakten. Die Reaktion verläuft nicht einheitlich, da bei einem Durchgang durch die Katalysatoren neben ca. 40% Styrol und unverändertem Aethylbenzol ca. 1,5 - 2,5% Benzol, 1 - 3,5% Toluol und 2 - 2,5% Schmelzen, bestehend aus Stilbenen und anderen höher molekularen Produkten, erhalten werden.



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.

Eine besondere Gefahrenquelle in der Styroldestillation ist die Prozeßfolgereaktionsfreudigkeit des Styrols, das trotz Verwendung von Stabilisatoren in der Wärme und besonders leicht in Gegenwart von Sauerstoff von Luftsaurestoff polymerisierbar ist. Infolge dieser Erfahrungen mußte damit gerechnet werden, daß in den ersten Jahren von 2 Jahr Kolonnen für die Destillation des Styrols eingeplant werden mußten, da das Styrol nicht entfernt werden konnte. Die Anlage war also darauf ausgelegt, die Destillation möglichst schonenden Bedingungen zu unterwerfen.

Für die Trennung des Styrols (Sdp. 144°) vom Aethylbenzol (Sdp. 106°) und den in geringen Mengen vorhandenen Toluol (Sdp. 111°) und Benzol (Sdp. 80°) kam die Verwendung von Raschig-Ringen nicht mehr in Frage, da bekanntlich Raschig-Ringen nicht beliebig über einen bestimmten Durchmesser hinaus vergrößert werden können, ohne eine ganz erhebliche Beeinträchtigung der Trennung in Kauf zu nehmen, falls nicht komplizierte Maßnahmen zur Verschmutzung empfindliche Verteilervorrichtungen eingebracht werden.

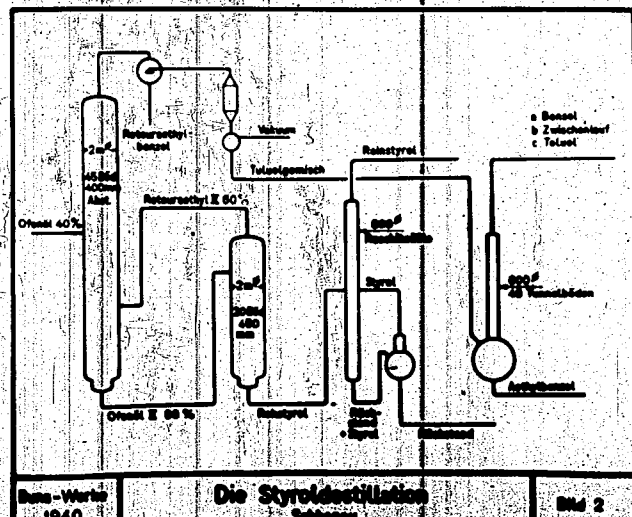
Bei der in den ersten Jahren vorgesehenen Produktionsgröße von 600 t Styrol jährlich sah man, wenn wir nicht eine ganze Reihe von kleinen Destillationen von 3 - 10 aufstellen wollten, eine andere Möglichkeit trotz der entgegenstehenden Bedenken zu Glockenbodenkolonnen überzugehen. Für die Trennung

des Styrols von den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen wurde eine Glockenbodenkolonne von 2000 mm $\varnothing$ und 65 Böden berechnet. Das hätte trotz eines Endvakiums von 10 mm Hg bei einem Druckabfall von ca 120 mm Hg eine Verdampfertemperatur von erheblich mehr als 100° 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 toto Styrol berechnet. Ein Aggregat bildete die Reserve.

Für die Reindestillation des Rohstyrols, bei der das Styrol von einem hochmolekularen Rückstand - Siedebeginn ca 250° - abgetrieben werden muß, wurden zwei Raschigkolonnen 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 100 %ige 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 Äthylbenzol wurde eine diskontinuierlich arbeitende Tunnelbodenkolonne 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 Solekühler 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 Dampfstrahler und die im Kondensator gefahrenen Kühlwassertemperaturen weitgehende Variationen in Menge und Zusammensetzung des sogenannten Toluolgemisches hervorzurufen vermögen.

Das Retouräthylbenzol wird wieder über den Styrolkontakt geschickt. Das Toluolgemisch wird teils in der diskontinuierlichen Toluolkolonne aufdestilliert, teils in das Retouräthylbenzol zurückgegeben.

Der Blasenabzug der Kolonne I ist ein 75 - 85 %iges Styrol, das mit Siphonpumpe stromaufwärts oben in die Kolonne II, die Rohstyrolkolonne, gefördert wird. Das Destillat der Kolonne II, das sogenannte Retouräthylbenzol II, ist ein Gemisch von 55 - 65 % Styrol und 45 - 35 % Aethylbenzol und wird am 9. Boden in die Kolonne I zurückgegeben. Der Blasenabzug der Kolonne II ist ein praktisch Aethylbenzolfreies Rohstyrol und wird entweder über das Tanklager oder direkt der Reinstyrolkolonne zugeführt. Das Destillat der Kolonne III ist Reinstyrol, das unstabilisiert ins Tanklager geht. Der Blasenabzug ist ein Gemisch von ca 50 % Rückstand und 50 % Styrol. Er wird in einer Blase diskontinuierlich ausdestilliert. Das übergetriebene Styrol wird wieder in die Reinstyrolkolonne zurückgeführt.

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.

150 mm. Die Kolonnen sind wegen der dort herrschenden hohen Luftfeuchtigkeit. Wegen der hohen Luftfeuchtigkeit ist der Teil der Kolonnen wegen der dort herrschenden hohen Luftfeuchtigkeit am größten ist, wurden die untersten 5 m der Kolonnen entfernt. Um kurze Verweilzeiten zu erreichen, wurde der Dampf durch einen

Die Verdampfung erfolgt in einem stehenden Umlaufverdampfer von 20 m² Heizfläche. Der Zulauf vom Sumpf zum Verdampfer wurde ursprünglich durch einen Schieber reguliert. Da sich herausstellte, 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 Götzedichtungen aus gewelltem Kupferasbest, für kleinere Flansche teils Europil-, teils Klingeröl-dichtungen verwendet. Diese Dichtungen haben zu Beanstandungen, keinen Anlaß gegeben.

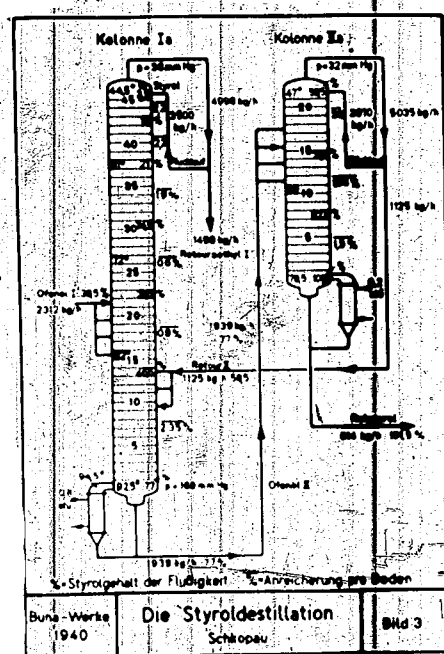
Dagegen waren wir uns von Anfang an darüber klar, dass die Klingerventile, die in großer Anzahl zwischen dem Sumpf bzw. Verdampfer und den Blasenabzugspumpen eingebaut waren, die Ursache für erhebliche Luftansaugung sein konnten. Denn die üblichen Packungen dieser Klingerventile sind nicht Kohlenwasserstoff fest. Die Fa. 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 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 der Stelle, an der ein Ventil ist, mit Sicherheit jede Undichtigkeit an Ventilen zu erkennen. Auf Grund der von uns gegebenen Bemerkungen sind die verwendeten Klingerringe an alle 4 Ventile ausgetauscht. Bis uns bemusterten neuen, Kohlenwasserstoffester Packungen von der Fa. Klinger

Wie haben sich diese vorsorglichen Massnahmen gegen die Polymerisationsgefahr bewährt? Wir haben im Oktober nach 1 1/2 jährige 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 Rohstyrolkolonnen oberhalb eines etwas undichten Mannlochdeckels geringe Mengen eines lockeren Polymerisats, das durch Auskochen mit Benzol leicht entfernt werden konnte. Das gefürchtete Blockpolymerisat konnte in nennenswerten Mengen nicht gefunden werden.

Man kann also feststellen, dass der wegen der grossen Polymerisationsgefahr mit ungern und nicht ohne stärkste Bedenken unternehmene Übergang von Raschigsäulen auf Glockenbodenkolonnen ein voller Erfolg gewesen ist.

Ich werde bereits erwähnt, dass wir bei Verwendung von Raschigsäulen eine Aggregatleistung nur mit einer Leistung von 60 - 70 Moto-Styrol hätte erreichen können. Dass also für eine Leistung von 600 Moto-Styrol die Anstellung von 8 - 10 Kolonnenaggregaten erforderlich gewesen wäre.

Die Leistung der Glockenbodenkolonnen ist eine ungleich höhere, berechnet waren sie für eine Leistung von 300 - 350 Moto-Styrol. Es war aber doch ziemlich überraschend, dass es gelang, die Leistung eines Aggregats bis auf 600 Moto-Styrol zu steigern, ohne dass eine Beeinträchtigung der Qualität des Styrols eintrat. Wir haben die Kapazitäten der Kolonnen bei dieser hohen Belastung in dem folgenden Schema angegeben.



Die Temperatur im Verdampfer der Kolonne I ist mit $94,5^{\circ}$ gerade noch, im Sumpf mit $92,5^{\circ}$ deutlich unter der kritischen Temperatur von 95° . Die Verweilzeit im Sumpf beträgt ca 15 Min., ist also außerordentlich kurz. Der Rücklauf der Kolonne ist das 2,3-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 1 1/4 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 würde erreicht werden, dass bei etwas höherem Rücklauf das Äthylbenzol styrolfrei und der Plasenzug gleichzeitig styrolreicher - ca 80 % - würde. Die Gasgeschwindigkeiten am Kopf der Kolonne betragen ca 2,30 m bei einem Vakuum von 36 mm Hg. Die Wärmeübergangszahl des Verdampfers liegt bei ca $1400 \text{ kcal/m}^2 \text{ } ^{\circ}\text{C h}$.

Bemerkenswert ist noch, dass bei der Kolonne I die Trennwirkung der einzelnen Böden in der Mitte der Kolonne nur mäßig ist. Ob 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-

sehenen Wärmetauscher eingebaut sind.

In der Kolonne II ist die Verdampfer und Sumpftemperatur 80,5 bzw. 78,5° unerwartet niedrig. Der Rücklauf beträgt 3,5 fache des Destillats. Die Wärmeübergangszahl des Verdampfers liegt mit ca. 1000 deutlich unter der des Verdampfers der Kolonne I. Die Gasgeschwindigkeit im Kopf der Kolonne liegt bei ca. 2 m/s bei 32 mm lg.

Der Unterschied im Styrolgehalt zwischen dem der Kolonne II zulaufenden Ofenöl II und dem Destillat der Kolonne II beträgt in dem gezeigten Beispiel 18,5 %. Normalerweise fahren wir auf einen Unterschied von 8 - 2 %.

Die Abhängigkeit der Mengen der im Kreis laufenden Produkte von diesem Unterschied im Styrolgehalt zwischen dem Ofenöl II und dem Destillat der Kolonne II wird durch die folgende Tabelle wieder gegeben:

Leistung der Kolonne I 140 %		500 kg Metouräthylbenzol 400 kg Rohstyrol	
Ofenöl II	Destillat	Metouräthylbenzol II	Styrol
2000 kg/h	75 %	1600 kg/h	75 %
1200 "	"	800 "	70 %
600 "	"	400 "	60 %
400 "	"	200 "	40 %
2800 kg/h	70 %	2400 kg/h	65 %
1600 "	"	1200 "	"
1000 "	"	600 "	50 %
800 "	"	400 "	"

Aus dieser Tabelle ist klar ersichtlich, dass die Kolonne dann auf Höchstleistung fahren werden können, wenn die möglichst hoch anreichert und die Kolonne II im Styrol möglichst niedriges Destillat liefert. Dabei hat 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 Leistung von 650 Moto Styrol pro Kolonnenaggregat zu erreichen, ist vorgesehen, die Rohstyrolkolonnen um 10 Böden aufzustocken.

Die Reinstyrolkolonne, eine verzinnzte Raschigsäule von 800 mm $\varnothing$, arbeitet ein Andirei. Der Rücklauf ist das 0,4 - 0,5 fache des Destillats. Der Wärmeübergang am Verdampfer ist infolge des ziemlich viskosen Rohproduktes nur mäßig. Die Wärmeübergangszahl liegt bei 200 - 300. Der Druckabfall beträgt ca 50 mm Hg. Die Temperaturen am Verdampfer liegen bei ca 90° und am Übergang bei ca 40°. Die Gasgeschwindigkeit beträgt bei höchster Belastung bei einem Vakuum von 30 mm Hg und einer Temperatur von 40° ca 7,30 m. Das Molekulargewicht des Styrols ist 104. Auch bei dieser Kolonne, die für den endgültigen Ausbau des Bunawerks nicht erweitert zu werden braucht, haben wir nennenswerte Polymerisation nicht festgestellt.

Die Toluolkolonne, in der 40% Benzol von ca 1% Ethylbenzol und 5% Toluol (ca 13% Benzol) diskontinuierlich aufdestilliert wird, ist eine Schnellbodenkolonne von 600 mm $\varnothing$ Hochmann'scher Bauart, die mit 48 nur jeweils den halben Querschnitt ausfüllenden Böden ausgerüstet ist. Wir sind gezwungen, diese Kolonne stark überlastet zu fahren, da die Produktion des Styrols bereits um mehr als 50% über der Planung liegt. Wir erhalten infolgedessen nur verhältnismäßig unreine Produkte. Das Benzol hat bei ca 3,5-fachem Rücklauf einen Siedebereich von ca 1°, das Toluol bei 3,3-fachem Rücklauf von ca 1,5°. Das Benzol kann in der Äthylbenzolinfraktion wieder verwendet werden, das Toluol wird in Bittensfeld noch einmal reindestilliert. In einem Ansatz wurden ca 500 Benzol, 5 - 600 g Zwischenlauf und ca 800 g Toluol erhalten. Die Gasgeschwindigkeit, bezogen auf den halben Kolonnenquerschnitt, liegt bei ca 30 cm/sek. Der Bodenabstand von zwei halben Böden ist 300 mm.

Das Vakuum der gesamten Styroldestillation wird mit Dampfstrahl 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 ³ /h Luft 20 mm Hg = 122 kg/h	1350 kg/h	30 m ³ /h
Kolonne II 20 Bö- den	1600 m ³ /h Luft 20 mm Hg = 73 kg/h	780 kg/h	18 m ³ /h
Kolonne III Rückhigsäule	500 m ³ /h Luft 20 mm Hg = 20 kg/h	230 kg/h	5 m ³ /h

Wir haben aber gleichzeitig bei der Montage die Leitungsführung so eingerichtet, daß jede Kolonne mit jedem Dampfstrahler gefahren werden kann.

Es stellte sich nun heraus, daß wir je 2 Kolonnen I und II, also 4 dieser Glockenbohrkolonnen mit dem kleinen Dampfstrahler der Kolonne III auskommen können. Die Vorteile liegen neben der geringen erheblichen Verringerung von Investitionen und Verringerung der Verluste durch Abzug der Brüden auch darin, daß wir auftreten- und Undichtigkeiten, die zur Polymerisation führen können, viel seltener merken als bei Verwendung der größeren Strahler.

Durch Einbau neuer Düsen wird die Leistung der zu großen Strahler auf die Hälfte reduziert. Das Fallwasser der Strahler, das noch Kohlenwasserstoffgehalt, läuft über eine 50 m³ Grube, in der sich der größte Teil der explosionsmäßig abgeführten Kohlenwasserstoffe in Form einer Emulsion abscheidet. Diese Emulsion wird durch Absorption mit Toluol zerlegt und die Kohlenwasserstoffe, die viel Benzol und Toluol enthalten, in der Toluolkolonne aufdestilliert. Die Menge der so gewonnenen K.W. beträgt 2 - 2,5 % des St. rols.

Die Gesamtverluste, die in der Styroldestillation auftreten, betragen nur wenige Bruchteile eines Prozentes. Die einzige Verlustquelle, die wir nicht beseitigt haben, ist die Löslichkeit der K.W. in dem Fallwasser der Dampfstrahler, die 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. Sämtliche ein- und ausgehenden Mengen werden mit Ovalradzählern gemessen. Die Zu- läufe und Rückläufe der Kolonnen werden mit Durchflußanzeigern eingestellt. Die Temperatureinstellung der Verdampfer erfolgt automatisch mit G.S.T.-Reglern mit Ausnahme der Reinstyrolkolonnen, wo der Dampfdruck durch Samson-Reduzierventile eingestellt wird. Sämtliche Kolonnensämpfe und Vorläge haben automatische Standregelung wiederum mit Ausnahme der Reinstyrolkolonne, in der der Stand wegen der Zähflüssigkeit des Rückstandes von Hand geregelt werden muß.

Die wichtigsten Temperaturen, Drucke und Differenzdrucke werden geschrieben. Sämtliche Regelinstrumente arbeiten zu unserer vollsten Zufriedenheit.

Die Styroldestillation ist eine Freiluftanlage. Wir hatten bei der scharfen Kälte des letzten Winters Gelegenheit, die Sicherheit der Anlage gegen die Einfrierungsgefahr zu studieren. Unangenehm bemerkbar machte sich ein geringer Wassergehalt im Ofenöl und, da das Wasser überdestilliert wird, im Retenrätbylbenzol. Diese Ursache von Störungen, die in der Vereisung von Ovalradzählern bestand, ist durch Chlorencalziumtrocknung des Ofenöls beseitigt.

Wesentlich unangenehmer waren die Störungen, die an den Dampfstrahlern auftraten. Wir hatten, um die nicht in Betrieb befindlichen Dampfstrahler gegen das Einfrieren zu schützen, Schleißdampf aufgemacht und dabei nicht bemerkt, dass der Dampf in den seitlich abgehenden Ansugleitungen kondensierte. Diese Leitungen waren vollständig zugeeist. Als wir der in Betrieb befindliche Dampfstrahler infolge Verstopfung 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 zugeeisten Leitungen nach 1 1/2 Tagen wieder anfahren. Materiell Frostschäden konnten vermieden werden.

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

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über die Qualität des Styrols. Wenn gute Polymerisate erhalten werden sollen, muß das Styrol ebenso wie die anderen Ausgangsmaterialien außerordentlich rein sein. Ein Äthylbenzolgehalt des Styrols ist nicht störend, da das Äthylbenzol nur als Verdünnungsmittel wirkt. Außerordentlich unangenehm ist dagegen Divinylbenzol, das durch Dehydrierung von im Äthylbenzol bei unsauberer Destillation enthaltenem Diäthylbenzol entstehen kann. Mehr als 0,1 % Divinylbenzol im Styrol führen zu einer starken Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften des Kunststoffs.

Die Qualität des erhaltenen Styrols wird laufend untersucht. Der Divinylbenzolgehalt liegt demnach weit unter 0,02 %. Der Reinheitsgrad des Styrols ist im Durchschnitt mit 99,5 - 99,7 % ermittelt worden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Styroldestillation Schkopps 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.

gez. Dr. Winkeler