

Referat Nr. 6.

Referent: Dr. Strätz.

Thema: Alkylierung und Destillation.

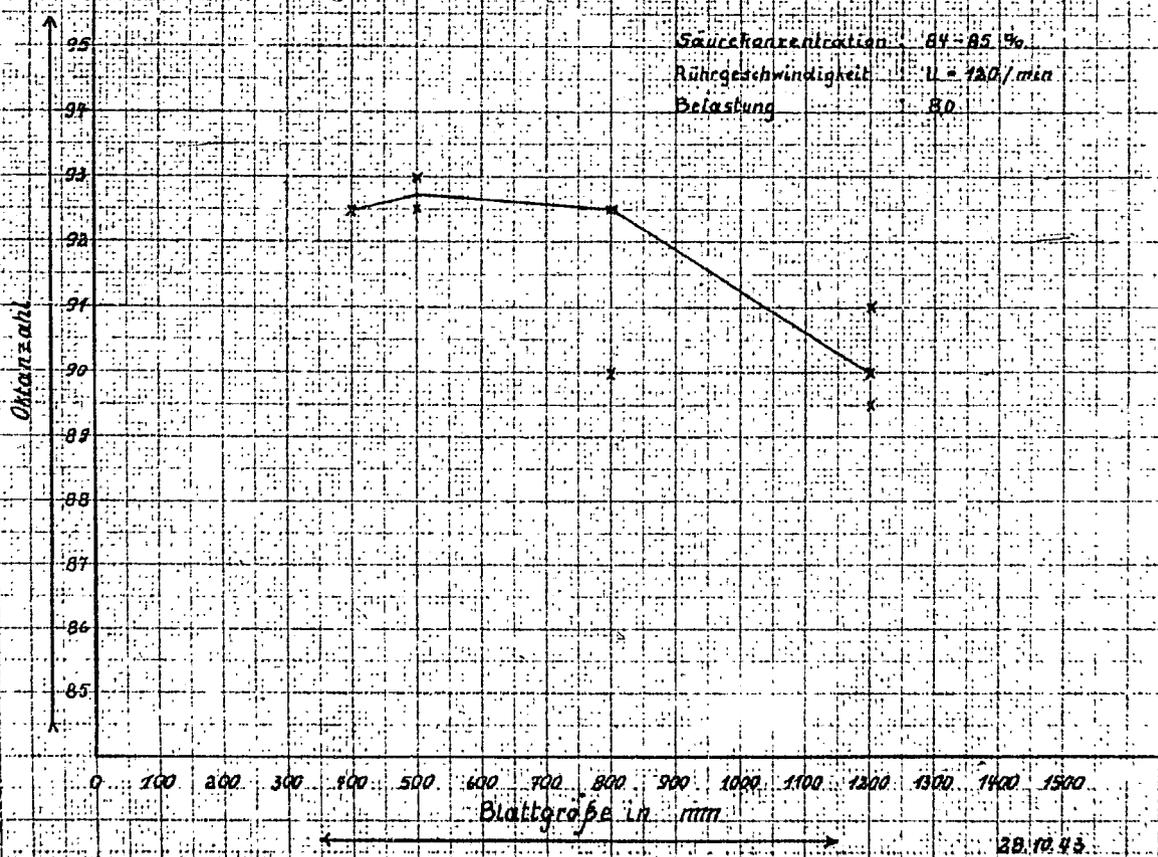
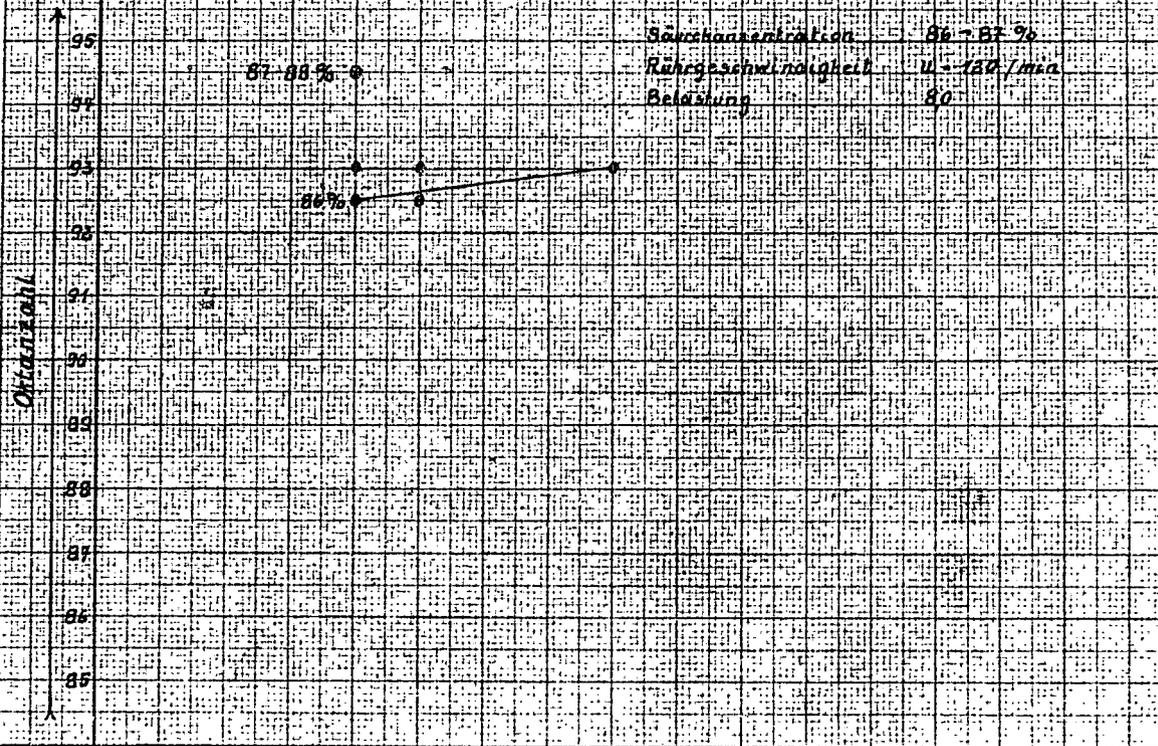
Reaktionsbedingungen, Schwefelsäureverbrauch, Betriebserfahrungen in der Destillation; Schwierigkeiten bei zu hohem C₃- und S-Gehalt.

Die Alkylierung und Destillationsanlage ist in Leuna seit März 1943 in Betrieb. Durchschnittlich laufen 8 Rührwerke für eine Produktion von 36 000 - 40 000 jato, das entspricht einer Leistung von 4 500 - 5 000 jato / Rührwerk. Damit sind die Rührwerke jedoch noch keineswegs ausgefahren. Versuche haben gezeigt, dass es möglich ist, die Rührwerke erheblich stärker zu belasten. Ausserdem beträgt der Oleringehalt, der in die Alkylierung gehen- den Dehydriergase nur 16 - 18%. Bei Erhöhung des Dehydrierungs- umsatzes könnte die Leistung der Rührwerke ohne Schwierigkeiten gesteigert werden.

Der entscheidende Punkt in der Alkylierstufe ist der Schwefelsäure- verbrauch. Wie wir heute wissen, wird der Säureverbrauch massgeb- lich beeinflusst von der Fahrweise der Dehydrieranlage. Beim Alkylieren mit Isobutylen, wie es anfangs bei der Umstellung des T 52-Verfahrens auf das AT-Verfahren durchgeführt wurde, lag der Säureverbrauch unter 15%. Nach Umstellung auf n-Butylen stieg der Säureverbrauch schlagartig auf 30% und stieg im Verlauf einiger Monate auf 45% an. Bei der Dehydrierung von n-Butan entsteht Butadien. Kleinversuche mit synthetischen Gemischen haben ge- zeigt, dass bereits ein Gehalt von 2% Butadien den Säureverbrauch auf 50% erhöht. Die Bildung von Butadien ist temperaturabhängig. Temperaturerhöhung in der Dehydrierung erhöht den Butadiengehalt und steigert sofort den Säureverbrauch. Die Senkung des Säurever- brauches konnte daher nur durch Temperaturerniedrigung in der De- hydrierung erreicht werden. Wie bereits berichtet, ist es uns ge- lungen, durch Verbesserung der Kontakt- und Rauchgasverteilung und durch Kontakttrocknung die Dehydriertemperatur zu erniedrigen. Der Säureverbrauch in der Anlage fiel dadurch auf 20%. Bei der jetzigen Fahrweise entstehen in der Dehydrierung noch etwa 0,5% Butadien, d. s. 2,5 - 3%, bezogen auf die Olefine. Seit einigen Monaten wird der Säureverbrauch bei 20% gehalten.

Nachdem es eindeutig erwiesen war, dass das im Dehydriergas vor- handene Butadien den Säureverbrauch stark erhöht, wurde versucht, das Butadien selektiv herauszuhydrieren. Es gelang im Kleinver- such mit Hydrierkontakten bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck, das Butadien in Gegenwart von C₄-Olefinen bis zu Butylen zu hydrieren. Im Kleinversuch selektiv nachhydrierte Dehydriergase ergaben in der Alkylierstufe einen Säureverbrauch von 10 - 15%. Die drucklose Hydrierung der Dehydriergase wurde auch im Gross- versuch studiert. Leider gelang es nur bei niedrigen Gasbelastun- gen, einen Teil des Butadiens zu entfernen. Der Säureverbrauch konnte dabei nur um 5 - 8% gesenkt werden. Da die drucklose Hydrierung einen erheblichen Einsatz an Hydrierkontakt er- fordern würde, versuchten wir gegenwärtig, die Nachhydrierung unter Druck durchzuführen. Ein technischer Versuch wird in den

Abhängigkeit der Oktanzahl von der Größe des Rührers. Betriebsversuch Me 1000



Ammoniakwerk Merseburg

Geschäftlich mit beschränkter Haftung
Laua-Werke (Kern, Merseburg)

Waldmann

368 A4 (210x297 mm)

Bild 7

050

2810432

28.10.45

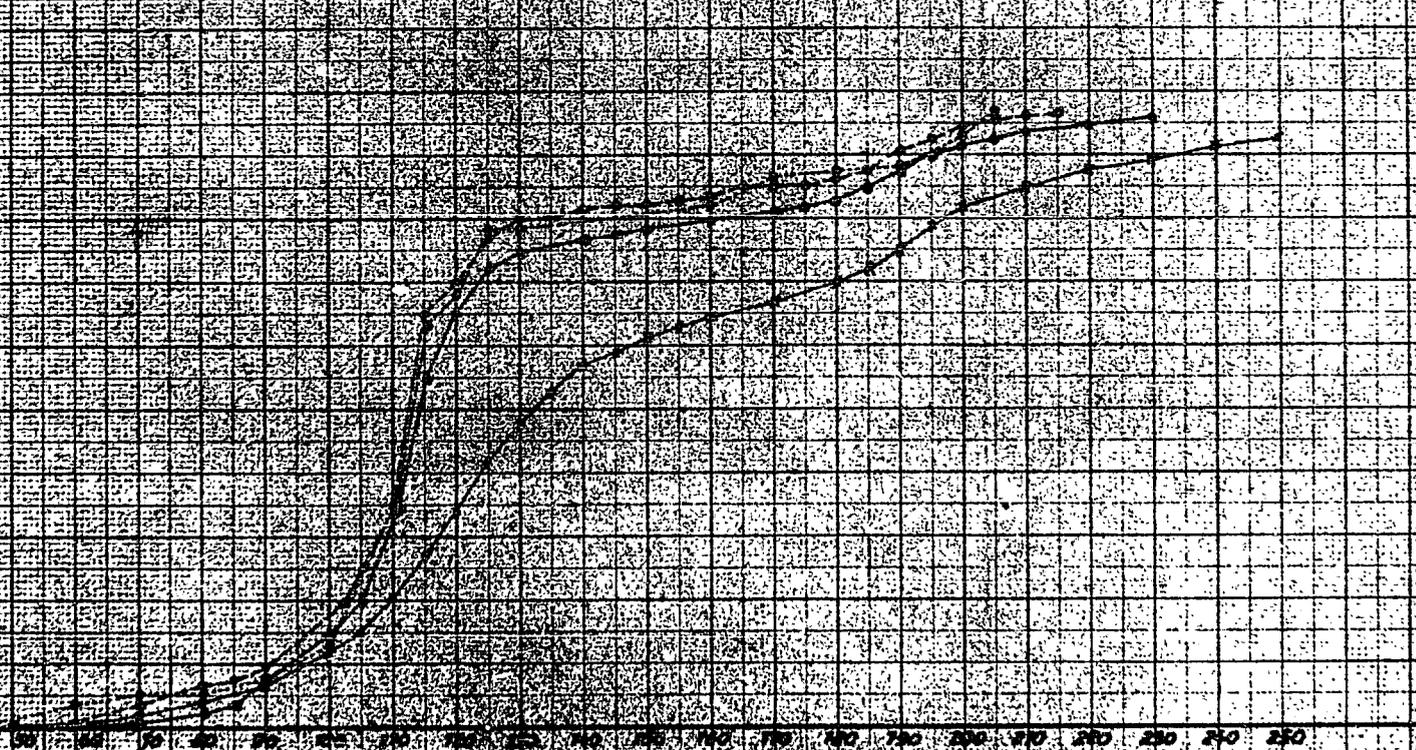
12. April 1927

081

Rührzeit des Niedereinsatzes (Kohlensäureabsorption) des S.T. 120 von der Rührgröße.

Kohlensäure		Sauerstoff		Rührgröße:	
Rührzeit (min)	45 - 50	Rührzeit (min)	45 - 50	1200 mm	1
Beobachtung	20-25 Minuten	Rührzeit (min)	45 - 50	600 mm	2
Rührgeschwindigkeit	120 U/min	Rührzeit (min)	45 - 50	300 mm	3
		Rührzeit (min)	45 - 50	150 mm	4
		Rührzeit (min)	45 - 50	75 mm	5
		Rührzeit (min)	45 - 50	37.5 mm	6
		Rührzeit (min)	45 - 50	18.75 mm	7

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100



Kohlensäureabsorption

Ammoniakwerk Merseburg
Gedruckte mit beschriebener Faltung
Lohn-Weite (Kohlensäureabsorption)

Bild 2

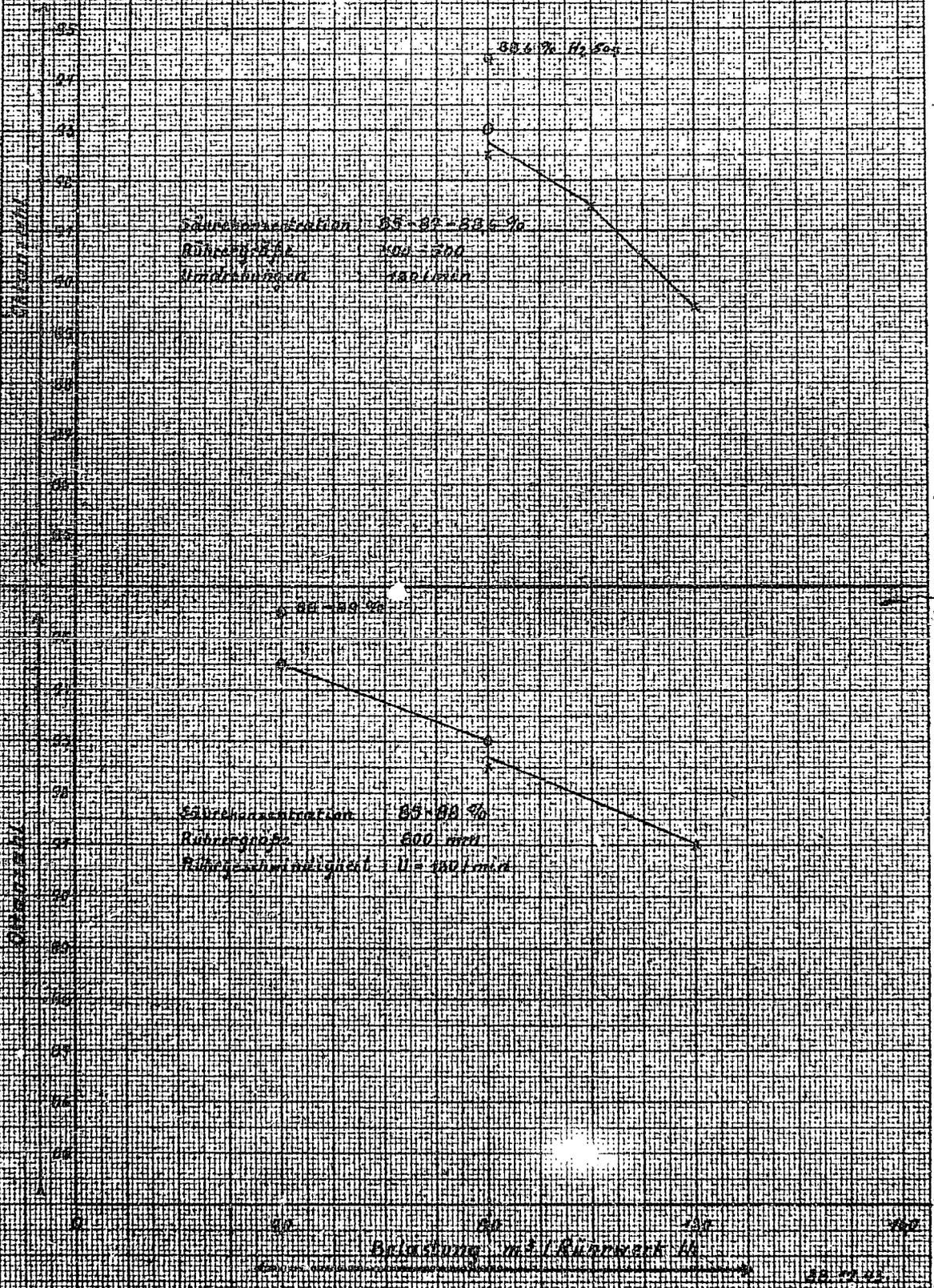
081

Sr 707243

34 1/2 A 4 (210 x 287 mm)

12.11.06

Abhängigkeit der Oktanzahl von der Belastung
 Betriebsversuch Nr. 1070



19 April 1944

083

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leima-Weile (Kreis Merseburg)
3411/44 (310x297 mm)

Änderungsverlauf des Siedeverlaufes (Kolonnendestillation) des ET 120 von der Belastung in der Filtrierung

Grunddaten
Feuchtekonzentration: 24,95 %
Rührgeschwindigkeit: 24,720/min

Variablen
Rührwerk: B, Belastung: 20, Rührgröße: 800 mm
Rührwerk: B, Belastung: 12,0, Rührgröße: 800 mm

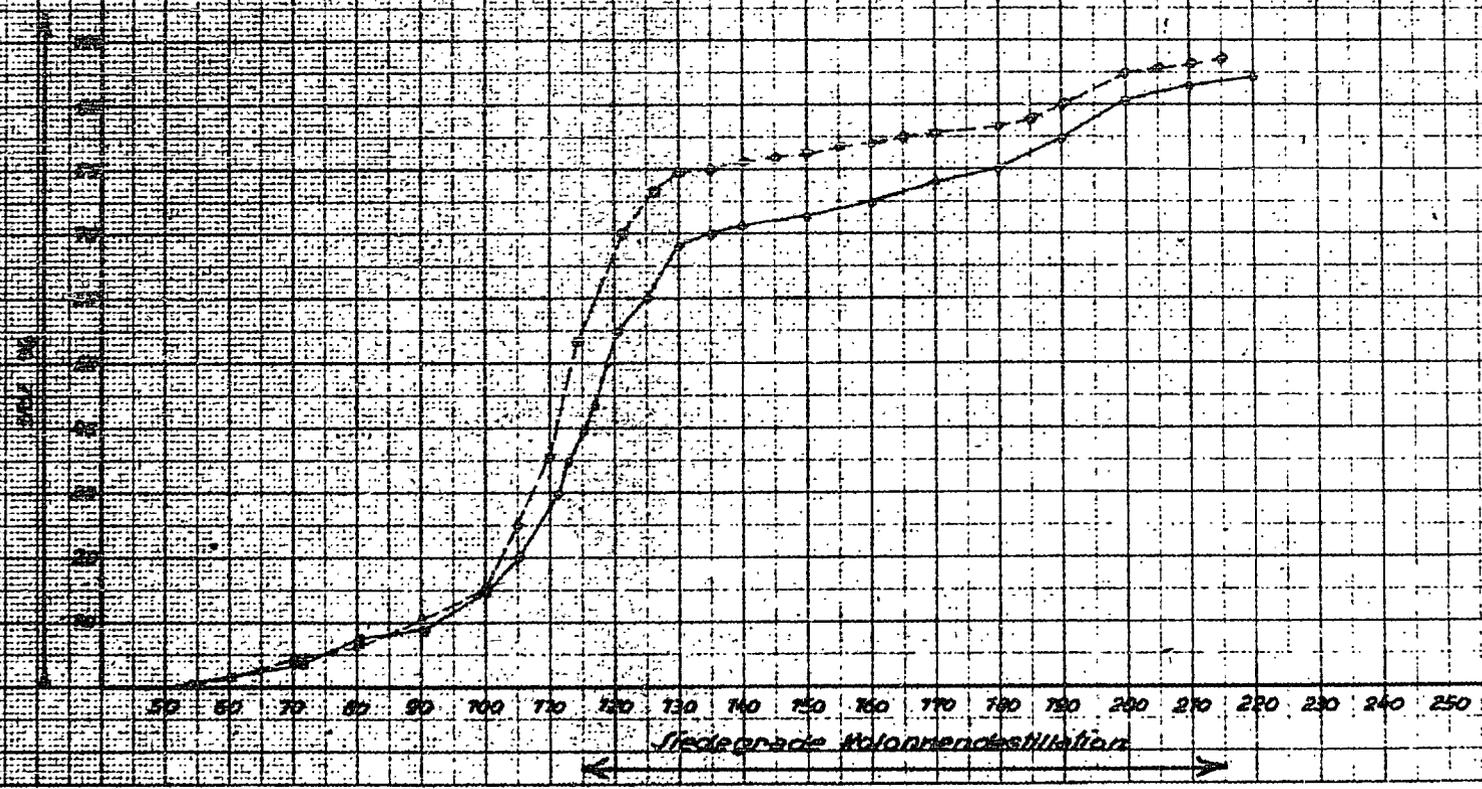


Bild 4

083

SM: 701243 z

1-1-36

nächsten Wochen durchgeführt werden. Wenn es gelingt, das Butadien in der Produktionsanlage selektiv aufzuhydrieren, so wäre eine weitere Möglichkeit gegeben, den Säureverbrauch zu erniedrigen.

Bei der Dehydrierung bilden sich auch geringe Mengen hochsiedender Öle aromatischen Charakters; auf die gebildeten Olefine bezogen etwa 1,0 Gew.%. Diese Aromaten gelangen mit den C₄-Produkten in die Alkylierung. Da der Verdacht bestand, dass auch diese Aromaten den Säureverbrauch beeinflussen könnten, wurden diese Produkte in der Grossanlage vorübergehend durch Einschaltung einer Destillationskolonne entfernt. Die verflüssigten Dehydrierprodukte wurden in einer aus dem T 52-Verfahren freigewordenen Kolonne destilliert und die Aromaten im Sumpf der Kolonne abgezogen. Der Säureverbrauch blieb jedoch unverändert.

Im Hinblick auf den hohen Säureverbrauch wurden in der Anlage eine Reihe von Grossversuchen durchgeführt. Es wurden Versuche zum Studium des Einflusses

- a) der Grösse des gewählten Rührers,
- b) der Belastung der Alkylierung
- c) der Rührgeschwindigkeit

durchgeführt.

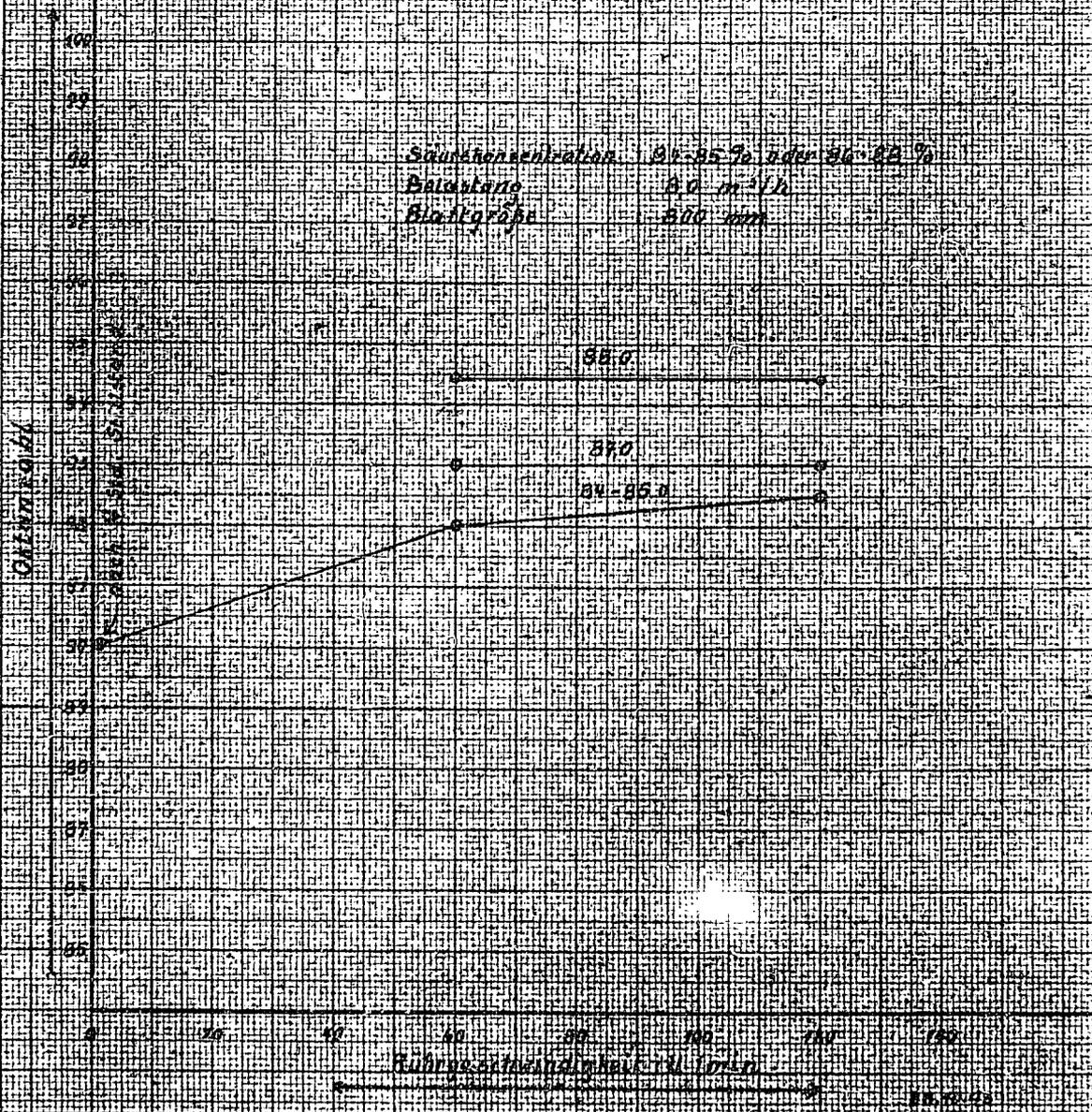
Auf Grund der halbtechnischen Versuche, die zur Planung der jetzigen Produktionsanlage führten, war eine Rührergrösse von 800 mm Durchmesser gewählt worden. Bei den Untersuchungen wurde die Rührergrösse von 400 mm bis 1200 mm variiert. Die besten Ergebnisse wurden bei 800 mm erzielt. Bei den gewählten Bedingungen lag die O.Z. bei 92,5 - 92, bis 120° gingen in der Kolonne 70% des Alkylates über.

Vergrösserung des Blattrührers auf 1200 mm verschlechterte die Produktqualität erheblich. Die O.Z. Zahl fiel auf 90, der Siedeverlauf wurde so schlecht, dass bis 120° nur noch 35% übergangen. Verkleinerung des Rührers bis auf 500 mm brachte keine Verschlechterung der Produkteigenschaften, erst bei 400 mm trat eine geringe Verschlechterung ein. (Siehe Bild 1 und 2.)

Änderung der Belastung der Rührwerke.

Es wurden Belastungen 4,0, 8,0 und 12,0 m³/h/Rührwerk gefahren. Mit steigender Belastung sinkt die O.Z., und die Produktzusammensetzung verschlechtert sich. Z.B. beträgt die O.Z. bei 4-facher Belastung 94,5 und fällt bei 12-facher Belastung bis auf 91. Bei der Belastung 8,0 m³/h/Rührwerk, wie sie der Anlage zugrunde gelegt ist, beträgt bei der gefahrenen Säurekonzentration von nur 85 - 88% die O.Z. noch 93,0. (Siehe Bild 3 und 4.)

Abhängigkeit der Oktanzahl von der Rührgeschwindigkeit
 Betriebsversuch Me 1000



Abhängigkeit des Siedeverlaufes des ET 120 von der Rührergeschwindigkeit

Konstante:
 Sättigungskonzentration: 85 g/l
 Beladung: 20 ml/l Rührwerk
 Rührergröße: 500 mm

Variabel:
 Rührwerk 5 → $\omega = 120$ /min
 Rührwerk 7 → $\omega = 60$ /min
 Rührwerk 3 → $\omega = 3$ nach 6 Stunden

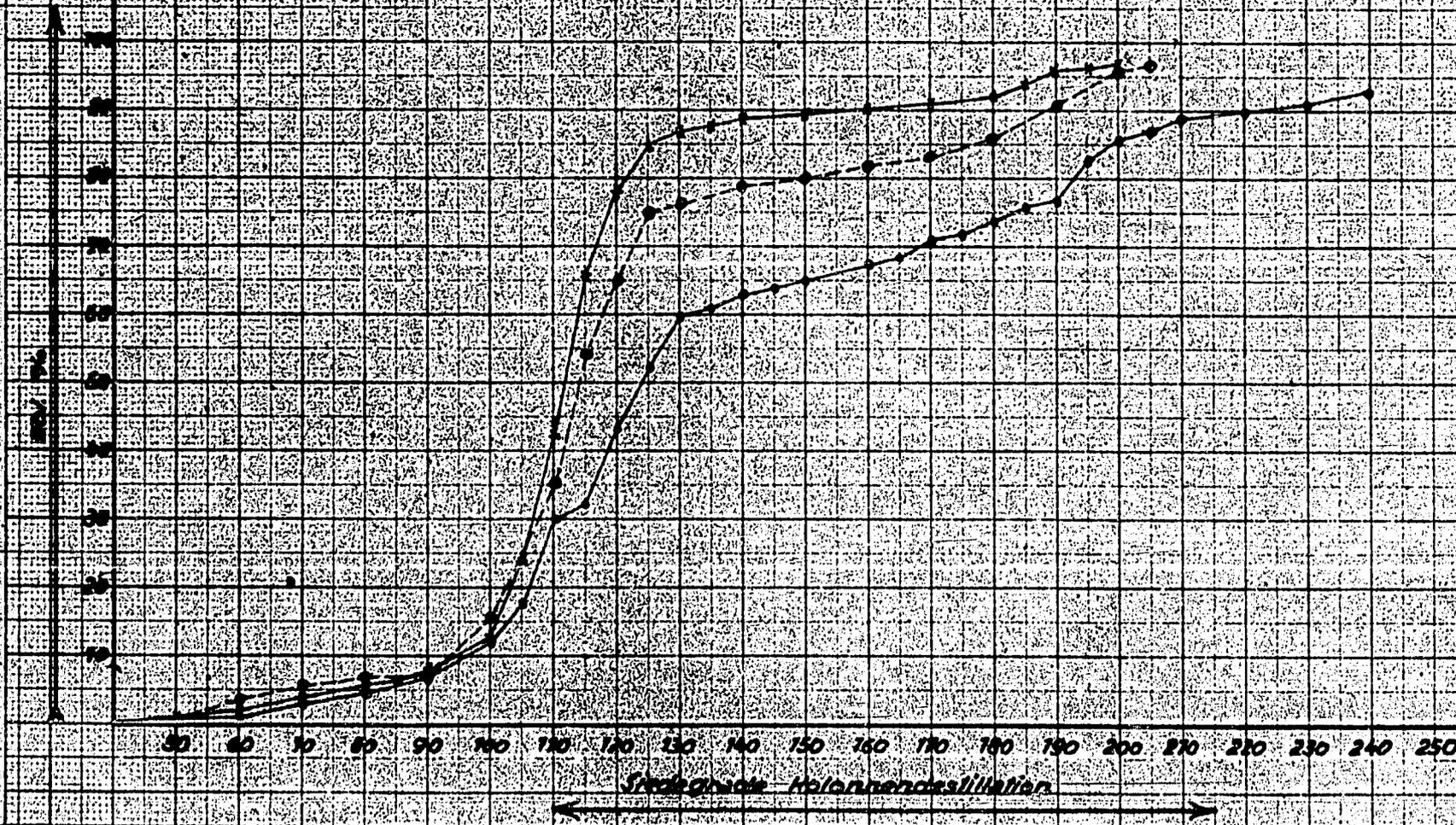


Bild 5 086

SK 701243

Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna - Weiße Elster - Merseburg

241/2 A4 (210/297 mm)

Die Rührgeschwindigkeit wurde von 120 U/min bis 0, d.h. bis zum völligen Stillstand des Rührers variiert. Mit steigender Rührgeschwindigkeit steigt die O.Z.. Im Bereich von 60 - 120 ist die Änderung jedoch ganz unwesentlich. Dagegen fällt die O.Z. bei völligem Abstellen des Rührers, d.h. bei Rührgeschwindigkeit 0 stark ab. Nach 4-stündigem Stillstand wurden O.Z. von nur 90 festgestellt. Ähnlich verhält sich die Produktzusammensetzung. Die besten Werte liegen bei 120 U/min; bis 120° gehen in der Kolonne 80% des Alkylates über.

Nach 4-stündigem Abstellen des Rührers war die Produktanalyse sehr schlecht, bis 120° gingen nur noch 43% des Alkylates über. Steigerung der Rührgeschwindigkeit über 120 U/min dürfte keine Verbesserungen ergeben.

Zusammenfassung der Grossversuche.

Die Grossversuche in der AT-Anlage haben gezeigt, dass die günstigsten Ergebnisse mit Rührern von 800 mm und bei Rührgeschwindigkeiten von 120 U/min erzielt wurden. Die Auslegung der Anlage mit der Belastung von 8,0 m³/h/Rührwerk ergab ebenfalls befriedigende Resultate. Steigerung der Belastung bis auf 12,0 m³/h führt zur Verschlechterung der Produktqualität. Die bei der Planung auf Grund der halbtechnischen Versuche zugrunde gelegten Grössen entsprechen im wesentlichen den optimalen Bedingungen.

Weiterhin wurde der Einfluss des S-Gehaltes der techn. Butane auf den Säureverbrauch untersucht.

Versuchsbedingungen und Ergebnisse.

Der S-Gehalt der in der AT-Anlage verarbeiteten Butane beträgt max. 30 - 40 mg org.S/m³ Gas; der S-Gehalt im n-C₄H₁₀ liegt nach den gefundenen Werten etwas höher als im i-C₄H₁₀. Der org. S wird in der Dehydrierstufe der Anlage teilweise zu H₂S reduziert.

Auf Grund der Ergebnisse von Kleinversuchen wurde versucht, durch Einbau von NaOH-Waschen den organ.S und den H₂S zu entfernen. Es wurden 3 Grossversuche gefahren:

- 1.) Waschversuch mit 15 - 20 %iger NaOH in der Gasphase
- 2.) Waschversuch mit 15 - 20 %iger NaOH in flüssiger Phase bei 30° und 3 - 4 atü
- 3.) Waschversuch mit 15 - 20 %iger NaOH in Flüssigphase bei 5° und 0,3 - 0,5 atü.

Die Grossversuche ergaben folgende Resultate: In allen Fällen wurde das n-C₄H₁₀ - n-C₄H₈-Gemisch mit 15 - 20 %iger NaOH behandelt. Der erste Grossversuch wurde in Gasphase ausgeführt. Um in der Produktionsanlage schnell zu einem Ergebnis zu kommen, wurde der Filterbau der T 52-Anlage als Laugewäsche umgebaut. Das Dehydriergas wurde mit 120 m³/h 15 - 20 %iger NaOH gewaschen. Der Wascheffekt war gut.

Das Ausgangsgas der Laugewäsche gab mit Pb-Azetatpapier keine Färbung mehr. Der Schwefelwasserstoff wurde restlos ausgewaschen. Der Versuch wurde 14 Tage gefahren. Das Ergebnis war negativ. Der Säureverbrauch lag unverändert zwischen 27 - 30%. Nach 14 Tagen wurde die Wäsche wieder abgestellt. Der Säureverbrauch in der Alkylierung blieb unverändert bei 27 - 30%.

Die weiteren Grossversuche wurden in flüssiger Phase durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die in der AT-Anlage vorhandene Reservelaugewäsche so geschaltet, dass das $n-C_4H_{10} - n-C_4H_8$ -Gemisch in flüssiger Phase gewaschen werden konnte. Die Wäsche erfolgte mittels Umlaufpumpe und Orificemischer sehr intensiv bei $30^\circ C$. Jedoch bleibt der H_2SO_4 -Verbrauch während der Versuchszeit unverändert bis 30%. Als letzter Grossversuch wurde noch das $n-C_4H_{10} - n-C_4H_8$ -Gemisch in 2 umgebauten Rührwerken mit 15 - 20%iger NaOH bei $5^\circ C$ und 0,5 atü in Flüssigphase behandelt. Das Produkt wurde dann wie bei der Alkylierung mit dem Rührer innig vermischt und die NaOH umgepumpt. Nach den S-Bestimmungen sank der Gesamtschwefelgehalt von 1,3 mg S/100 g (d.s. 34 mg S / m³ Gas) im Eingang auf 0,85 mg S/100 g (22 mg S / m³ Gas) im Ausgang. Eine Erniedrigung des Säureverbrauches trat nicht ein. Der Säureverbrauch betrug unverändert 30 Gew. %. Die Versuche liefen mehrere Wochen.

Zusammenfassung:

Die in der Anlage durchgeführten Grossversuche ergaben einwandfrei, dass der Einbau von Laugewaschen, sowohl in Flüssig-, als auch in Gasphase den Säureverbrauch in der Alkylierung nicht beeinflusst. Es kann angenommen werden, dass die geringen Mengen der vorhandenen S-Verbindungen von max. 30 - 40 mg S / m³ Gas ohne Einfluss auf den Verlauf der Alkylierung sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Es steht heute eindeutig fest, dass der Säureverbrauch in erster Linie von der Dehydrierung abhängt. Um den Säureverbrauch in der Anlage auf ca. 20/ zu halten sind folgende Massnahmen erforderlich:

- 1.) Änderung der Rauchgasverteilung und Kontaktverteilung nach den bereits geschilderten Methoden (Siehe Referat Nr. 2).
- 2.) Trocknung des Kontaktes.
- 3.) Verhinderung der Überdärterung des Kontaktes, d.h. der Kontakt muss nach ca. 300 Stunden aus dem Kreislauf entfernt werden.

Die zur Alkylierung angewandte Säure muss 96 - 98%ig sein. Die Säure wird bis zu einer scheinbaren Konzentration von 88 - 90% heruntergefahren, d.h. die zur Aufarbeitung gehende Säure enthält 88 - 90% H_2SO_4 , 4% H_2O und 5 - 6 % organ. Substanz. Wie schon früher berichtet, kann mit einer 96 %igen H_2SO_4 noch gut alkyliert werden. Die Produktqualität sinkt jedoch mit fallender Säurekonzentration. Die O.Z. nimmt ab.

<u>Säurekonzentration</u>	<u>O.Z.</u>
92	95
88	93 - 94
85	93
82	92
80	unter 92

Es treten stärkere Nebenreaktionen auf, es bilden sich leichter und höher siedende Produkte. Zum Beispiel stieg der Gehalt an hochsiedenden Produkten mit 83 - 85%iger Säure von 1 - 2%, bei 90% der Säure bis auf 5 - 8%. Weiterhin bilden sich ungesättigte Produkte. Die Jodzahlen stiegen in der Anlage bei Säurekonzentration von 83 - 85 über 5g/100 g. Die vom RLM geforderten Reinheitsgrade können dann nicht mehr eingehalten werden. Es ist wichtig, die Säurekonzentration nicht unter 88% absinken zu lassen.

Hinsichtlich des Säureverbrauchs war nach den bisherigen Betriebserfahrungen kein Unterschied, ob mit 98 %iger Säure bis 92% oder mit 96 %iger Säure bis 90% gefahren wird.

Wie bekannt, wurde das Anfahren der AT-Anlage so vorgenommen, dass vorerst die Dehydrierung noch mit $i-C_4H_{10}$ betrieben wurde. Die bei der Alkylierung mit $i-C_4H_8$ erhaltenen Produkte waren von vorzüglicher Qualität. Die O.Z. betragen 96,5 bis 97,0; Vorlauf und Nachlauf entstanden praktisch nicht. Allerdings hatte die Säure noch 95% und der $i-C_4H_{10}$ -Spiegel lag bei 70 - 80 Vol.%. Auch die nach dem Umstellen der Dehydrierung anfangs erhaltenen Mischalkylate aus $i-C_4H_8$ und $n-C_4H_8$ waren von vorzüglicher Qualität. O.Z. 96 - 96,5; die Säurekonzentration lag allerdings noch sehr hoch bei 93 - 95% und die $i-C_4H_{10}$ Konzentration betrug 55 - 65%.

Reaktionsbedingungen der Alkylierung.

Von grösster Wichtigkeit ist hier der Isobutanspiegel in der Alkylierung. Grundsätzlich gilt die Regel, je höher der $i-C_4H_{10}$ -Spiegel, desto niedriger der Säureverbrauch, desto besser die entstandenen Produkte.

Der $i-C_4H_{10}$ -Spiegel in der Alkylierung darf nicht unter 45 Vol.% absinken. Die Butantrennungsdestillation muss stets so betrieben werden, dass diese Bedingungen eingehalten wird. Im normalen Betrieb sind im Rührwerk folgende Verhältnisse erforderlich:

45 - 50 Vol. %	$i-C_4H_{10}$
12 - 15 Vol. %	Alkylat
2 - 3 Vol. %	C_3
1 - 2 Vol. %	C_5
Rest	$n-C_4H_{10}$

Entscheidend ist jedoch nur der $i-C_4H_{10}$ -Spiegel. Ein höherer Gehalt an C_3 oder C_5 -Kohlenwasserstoffen bringt keine Nachteile, solange der $i-C_4H_{10}$ -Spiegel 45 % beträgt. Weiterhin soll das Verhältnis der Säure : K.W. im Rührwerk 50 : 50 sein. Verschiebt sich dieses Verhältnis zu Gunsten der Säure, dann steigt der Säureverbrauch.

Destillationsanlage.

Über die Destillationsanlage, insbesondere über die bei uns durchgeführten Vergleiche der Raschigring- und Glockenbodenkolonne zur Trennung von Butan ist schon im letzten Erfahrungsaustausch berichtet worden. Dazu ist nichts Neues zu berichten. Schwierigkeiten sind durch die Bildung von SO_2 in der Destillation aufgetreten. In der Alkylierstufe entstehen besonders bei niedrigen Säurekonzentrationen Schwefelverbindungen, die sich in der Laugewäsche nicht neutralisieren lassen. In der Vordestillation werden diese bei der hohen Temperatur von $170 - 180^\circ$ im Verdampfer aufgespalten und das entstandene SO_2 geht mit über Kopf und gelangt mit dem Butan in die Butantrennung und Propankolonne. Weiterhin wird auch in den Benzinkolonnen, in der Redestillation und in der Vorlaufkolonne nochmals SO_2 gebildet. Mit dem im Produkt vorhandenen Wasser bildet sich schweflige Säure und es treten Korrosionen auf, wenn das SO_2 nicht rechtzeitig neutralisiert wird. Wir hatten aus diesen Gründen in der Anlage anfangs Korrosionen an Reglern, Kondensatoren usw. Um das SO_2 zu neutralisieren, wurde 1 - 2 %ige Natronlauge eingespritzt. Jedoch gelang es nur, die Sumpfprodukte zu neutralisieren. Völlig beseitigt wurde das SO_2 erst nach Einspritzen von Ammoniak.

Es werden

0,3 - 0,4 hg/h in die Vordestillation

0,1 hg/h in die Redestillation

Ammoniak eingespritzt. Die Produkte werden dadurch schwach ammoniaklich, und die Korrosionen haben aufgehört. Leider treten jetzt Versetzungen mit $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_3$ in der Anlage besonders an den Reglern auf. Gelegentlich müssen auch Kondensatoren und Vorheizler umgestellt und gereinigt werden.

Betriebsschwierigkeiten mit dem Butan von Wesseling und Brück.

Der hohe Gehalt an C_3 , 10 - 12%, führte zu einer Erhöhung des C_3 -Spiegels in der gesamten Anlage. Die Propankolonne war nicht in der Lage, die grossen Propanmengen zu entfernen. Der $i-C_4H_{10}$ -Spiegel in der Alkylierung fiel von 45 Vol.% auf 36 - 38 %. Dadurch stieg der Säureverbrauch bis auf 25%; die Produktionsqualität ging zurück.

AI 241/Erf.
Dr. KÖ/Pz.

Referat Nr. 6

Noch grösser waren die Störungen durch den S-Gehalt des
Brüxer C_4H_{10} , der vorübergehend auf

13 - 14 mg S / 100 g C_4H_{10}

anstieg. In der Folge traten starke Verstopfungen an den
Vorheizern und Kondensatoren auf.

C₅-Gehalt und Vorlauf.

Bei niedriger Säurekonzentration bilden sich C_5 - C_7 Kohlen-
wasserstoffe. Die C_5 Kohlenwasserstoffe gehen in der Vor-
destillation nur teilweise in das Benzin, obwohl im Rücklauf-
verhältnis von 1 : 0,8 gefahren wird. Ein Teil geht mit in
das Butan und damit in die Isoanlage und Dehydrierung, ohne
dass jedoch bisher Störungen auftraten. Die im Benzin vor-
handenen Spuren C_4 , C_5 - C_7 Kohlenwasserstoffe wurden bei
3,5 - 4 atü Betriebsdruck in Vorlaufkolonne herausdestil-
liert. Wird die Säurekonzentration bei 90% gehalten, dann
fällt fast kein Vorlauf an.

Wir konnten für mehrere Wochen die Nachstabilisierung ganz
stilllegen, ohne dass der Siedepunkt des Endproduktes unter
80° abfiel.