

Referat Nr. 4.

Referent: Dr. Hüttner, Pölitz.

Thema: Materialfragen in der Dehydrierung.

Bei der Planung der T 52-Anlage waren für alle Konstruktionsteile, die mit Butan über 380° in Berührung kommen, Siromalstähle mit 8 - 28% Chromgehalt, für Teile, die heissen Rauchgasen ausgesetzt sind (Nebenöfen, Luftvorwärmer), solche mit 3 - 8% Chromgehalt gewählt worden. Beim Butan sollte hierdurch mit Sicherheit eine Verrußung, bei den Rauchgasen eine übermässige Verzunderung vermieden werden. Da die hochlegierten Stähle infolge starker Versprödung insbesondere an Schweißstellen sehr zu Brüchen neigen, Ersatz schwierig zu beschaffen ist und schliesslich eine Chromersparnis bei Neuanlagen anzustreben war, wurde in Laboratoriums- und Betriebsversuchen eingehend geprüft, wie weit sich die obengenannten Materialien durch Eisen oder wenigstens niedrig prozentige Legierungen ersetzen lassen.

1.) Materialien für Butan.

Besonders eingehend wurde laboratoriumsmässig das Verhalten von Eisen gegenüber Iso- und Normal-Butan studiert. Hierzu wurden entsprechende Proben in ein Quarzrohr eingehängt, das sich in einem elektrischen Ofen befand, und Butan übergeleitet. Verwendet wurden die uns zur Verfügung stehenden technischen Butane mit etwa folgender Zusammensetzung:

	<u>i-Butan</u>	<u>n-Butan</u>
% $i-C_4H_{10}$	96,6	8,2
% $n-C_4H_{10}$	3,1	81,8
% C_3H_8	0,2	0,0
% C_5H_{12}	0,0	6,1

Da sowohl bei der Zersetzung des Butans zu Butylen wie beim restlosen Zerfall in Russ Wasserstoff frei wird, wurde das Ausgangsgas durch ein Analysengerät (Wärmeleitfähigkeitsapparat) geschickt, das besonders empfindlich auf Wasserstoff reagiert. Das Gerät gestattete noch den Nachweis von 0,1 Vol.% Butan, die zu Butylen dehydriert sind oder von

0,02 Vol.-% Butan, die in Russ zerfallen sind. Die Versuche wurden im allgemeinen so durchgeführt, dass der Ofen bei einem Gasdurchgang von 5 ltr. Butan/h (20°C) langsam bis auf 590° hochgeheizt wurde. Die Ofentemperaturen und die Wasserstoffkonzentration registrierte ein Multithermograph, sodass nachträglich zu jeder Temperatur der Wasserstoffgehalt im Ausgangsgas abgelesen werden konnte.

Die Versuche wurden mit i-Butan begonnen. Das Gas strich über ein Stück verrostetes Eisenrohr, dessen Oberfläche 105 cm^2 betrug. Bei 500° trat die erste messbare Zersetzung des Butans ein, die mit zunehmender Temperatur immer heftiger wurde, wie sich aus dem Wasserstoffgehalt im Ausgangsgas schliessen ließ. Bei 595° enthielt das Gas 15% Olefine und ca. 13% Wasserstoff. Das Verhältnis Olefine zu Wasserstoff glich etwa 1 : 1, deutete weniger auf eine Russbildung als auf eine reine Dehydrierung hin. Das ausgebaute Rohr zeigte in der Tat keinerlei Russansatz.

Bei Normal-Butan trat ebenfalls keine Verrussung ein, der Olefin- und Wasserstoffgehalt lag jedoch wesentlich niedriger als beim Isobutan.

Daraufhin wurde das verrostete Eisenrohr durch ein blankgeschabtes ersetzt. Ein Unterschied konnte nicht beobachtet werden. Selbst eine Vergrößerung der Oberfläche des Eisens auf 600 cm^2 - das Rohrstück war durch 300 dünne verrostete Eisendrähte ($0,5\text{ mm } \varnothing$) ersetzt - blieb ohne Einfluss.

Zum Schluss wurde das Gas durch das leere Quarzrohr geleitet. Die Wasserstoffkonzentration war wieder dieselbe wie im 1. Versuch. Es handelte sich als um eine rein thermische Dehydrierung, die durch Eisen in keiner Weise katalytisch beeinflusst wird. Selbst nach Tagen trat bei konstant gehaltener Temperatur kein Abklingen der Reaktion ein.

Mitunter konnte bei Temperaturen von $590 - 600^{\circ}$, sowohl bei Iso- wie bei Normalbutan an Eisen ein gänzlich anderes Bild beobachtet werden. Ohne ersichtlichen Grund stieg die Wasserstoffkonzentration plötzlich sehr stark an, während der Olefingehalt sehr stark absank. Beim Ausbau des Rohrstückes zeigte sich eine starke Verrussung im Innern des Rohres.

Der Russ wurde aus dem Rohr entfernt und für sich erneut bei 595° der Einwirkung von Butan ausgesetzt. Der Russ machte sich nicht bemerkbar. Es trat weder eine stärkere Dehydrierung noch eine weitere Russbildung ein. Eine Autokatalyse von seiten des Russes scheint nicht vorzuliegen. Ob der freiwerdende Wasserstoff das Eisen aktiviert und dieses aktivierte Eisen die Russbildung hervorruft, konnte experimentell noch nicht geprüft werden.

Beim n-Butan ist die C-H-Bindung stabiler. Um das Verhalten der Butane zu vergleichen, muss man aber Strukturanalysen machen, sonst erhält man ja nur etwas über das Verhalten der C-H-Bindung und das n-Butan erscheint dann natürlich stabiler, zumal ohne Kontakt doch die Krümmung in Betracht zu ziehen sind. Am

Das Eisenrohr, aus dem der Russ grob-mechanisch entfernt war, wurde wieder mit n-Butan in Berührung gebracht, dem jetzt jedoch 0,5 Vol.-% H₂S beigemischt war. Es trat bei 595° keine weitere Russbildung² ein. In einem anderen Falle konnte bei 595° die eingesetzte Verrussung durch Zugabe von 0,5 Vol.-% H₂S nach 5 Stunden wieder vollständig zum Erliegen gebracht werden.

Neben das Eisenrohr wurde in einem weiteren Versuch Reinigungsmasse 5063 geschichtet. Obwohl der Kontakt durch die Normal-Butan-Dehydrierung bei 590° stark verrusst war, hatte die Verrussung nicht auf das Eisen übergegriffen.

Ferner wurden in ähnlicher Weise bei 620-640°, also Temperaturen, bei denen Eisen bereits mit Sicherheit verrusst, das nur 3% Chrom enthaltende FF3-Material sowie der chromfreie Silizium-Titan-Stahl TS 53 im Vergleich zu Sicromal 8 und Quarz gegen Normalbutan untersucht. Setzt man die Verrussung von Eisen gleich 100, so ergeben sich etwa folgende Verrussungszahlen:

	<u>Zusammensetzung</u>					<u>Zunderfestigkeit</u>
	<u>%C</u>	<u>% Mn</u>	<u>% Si</u>	<u>% Ti</u>	<u>%Cr</u>	
Quarz geschmolzen	1					
Sicromal 8	3					
FF3	4-5	0,1	-	1	-	3
TS53	80-90	0,1	0,5	0,4-0,7	0,4-0,7	750
Eisen	100					580

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man für heisses Butan nehmen kann:

für Temperaturen bis gegen 520°	Eisen
" " von 520-600°	Material mit 3% Chrom
" " " 600°	Material mit 8% Chrom

Im Hinblick auf die Dehydrieröfen heisst das, dass aus Sicromal 8 nur noch die Röhrenbündel hergestellt werden müssen. Für die bisher mit Sicromal plattierten Böden der Röhrenbündel, die Schlitzrohre und das Röhrenbündel des dem Ofen zunächst liegenden Wärmeaustauschers ist zweckmässig Material mit 3% Chrom zu wählen. Alle übrigen Butan führenden Teile des Ofens, insbesondere die Zuleitungen bis zu den Röhrenbündeln, können aus Eisen bestehen. Die Öfen wurden bei uns vor etwa einem Jahr unter Fortlassen des Spitzen- und Schlangenvorwärmers (beide hatten Schlangen aus Sicromal 8 bis 12) in diesem Sinne umgebaut, wodurch sich erhebliche Vereinfachungen und damit wesentlich höhere Betriebssicherheit ergaben. Eine Verrussung ist nirgends eingetreten. 1)

1) In der anschliessenden Diskussion wurde von den Leunaer Herren mitgeteilt, dass inzwischen auch in Leuna einige Zuleitungen zu den Öfen aus Eisen eingebaut wurden und auch beim Normal-Butan keine Verrussung eingetreten ist.

Zu bemerken ist noch, dass das ausgemauerte leere Gehäuse des früheren Schlangenvorwärmers als Staubabscheider für das heisse Produktgas vor den Vorwärmern hergerichtet wurde. Es wird wöchentlich etwa 1 ltr. Kontaktstaub abgezogen. Hierdurch wurde der früher beobachtete, auf Verschmutzung und teilweise Versetzung zurückzuführende Rückgang der Wirksamkeit der Austauscher weitgehend aufgehoben. Die Temperaturen haben sich seit Juli v. Js. praktisch nicht mehr verändert. Ferner können die bisher vor dem Wärmeaustauscher angeordneten Siebe wegfallen, da Kontaktpillen, die aus irgendeinem Grunde in die untere Ringleitung gelangen, in diesem Staubabscheider mit herausgefangen werden.

II. Materialien gegen Rauchgase.

a) Luftvorwärmer.

Bei der ursprünglichen Konstruktion der Luftvorwärmer wurde das Rauchgas auf Temperaturen von etwa 200-250° abgekühlt. Hierdurch trat bei dem in unserem Heizgas vorhandenen Schwefelgehalt von ca. 2 gr/m³-5 eine starke Abscheidung von saurem Eisensulfat auf, die zur Verstopfung und Zerfressung der Bündel führte. Der Luftvorwärmer musste also so umkonstruiert werden, dass das Rauchgas mit etwas über 300° abgeht, da erfahrungsgemäss bei diesen Temperaturen unter unseren Verhältnissen keine Abscheidung mehr auftritt. Dabei setzten wir uns zum Ziel, die Konstruktion so zu wählen, dass zugleich die Rohrwandtemperatur trotz der Rauchgastemperatur von ca. 580° nirgends wesentlich höher als etwa 400° liegt. Der gesamte Luftvorwärmer kann dann aus Eisen bestehen, während bisher im heissesten Teil FF3-Material verwendet worden war. Die Lösung gelang durch Kombinieren eines Gleichstrom- Austauschers (ca. 25 qm) mit nachgeschaltetem Gegenstrom- Austauscher (ca. 180 qm). Der erste so umgebaute Luftvorwärmer ist seit dem 1.7.1943 in Betrieb. Die übrigen folgten bis Anfang September. Da sich bisher weder Änderungen im Druckabfall noch in den Temperaturen gezeigt haben, ist zu schliessen, dass weder Abscheidungen von saurem Eisensulfat noch Korrosionen aufgetreten sind.

b. Nebenöfen.

Unsere aus Sicromal 8 gefertigten Streckmetall- Einsätze besaßen teilweise zu weite Öffnungen, sodass viel Kontakt hindurch fiel. Da Ersatz nicht zu beschaffen war, mussten wir uns zunächst durch Umkleiden der Einsätze mit Siebgewebe aus Eisendraht helfen. Auch vollständige Einsätze aus Eisenblech mit Längs- oder Querschlitzen wurden ausprobiert. Die Verzunderung des Eisens hielt sich dabei besonders bei den Blechen in durchaus erträglichen Grenzen. Bei dem Drahtgewebe trat eine Verdickung der Drähte durch Bildung einer Oxydschicht ein. Es zeigte sich aber ganz allgemein, dass sowohl bei Drahtgewebe wie bei Längs- oder Querschlitzen eine verhältnismässig rasche Verstopfung der Öffnungen durch Verkleben mit Kontaktpillen und Staub eintritt, was bei Streckmetall infolge der eigentümlichen

Ausbildung der rhombenförmigen und schuppenartigen Ausbildung der Öffnungen nicht der Fall ist. Da Sioromal 8, wie erwähnt, nicht schnell genug zu beschaffen war, haben wir uns Streckmetall-Einsätze aus dem Silizium-Titan-Stahl TS53 herstellen lassen, der bis etwa 580° zunderfest sein soll. Diese Einsätze haben sich bisher gut bewährt und zeigten nach 3 Monaten eine nur ganz geringe Verzunderung an den heissesten Stellen. Nach dem oben Gesagten genügt es übrigens wahrscheinlich vollständig, nur den oberen, am stärksten beanspruchten Teil der Einsätze (etwa 1,5 m) aus TS53 herzustellen und für den unteren Teil Streckmetall aus Eisen zu nehmen.

III. Ergebnis.

Durch die geschilderten Vereinfachungen ist nicht nur die Beschaffung von Ersatzmaterial wesentlich erleichtert worden, sondern auch die Betriebssicherheit der Anlage erheblich gestiegen. Der Erfolg spiegelt sich darin wieder, dass im Jahre 1942 7 500 Schlosserstunden / Monat, in letzter Zeit nur noch ca. 3 000 Schlosserstunden in der Dehydrierung nötig waren, während die Anlage gleichzeitig in den letzten Monaten um 100% überlastet werden konnte.