

Temperaturregelung von Hochdruckautoklaven bei exothermen Chargenprozessen*

Von R. ANGST

Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, Dottikon

Einleitung

In der Hochdrucktechnik ist die Tendenz nach kontinuierlicher Betriebsweise chemischer Reaktionen unverkennbar. Der Hochdruckchemiker verwendet zwar Schüttel- und Rührautoklaven als «Reagenzgläser» zur Abklärung der Arbeitsbedingungen und des Reaktionsverlaufes, um dann aber in einem recht frühen Stadium der technischen Entwicklung in Kleinapparaten nach dem Riesel- oder Sumpfverfahren zu

arbeiten. Für größere Produktionen unter hohen und höchsten Drucken kommt nur die kontinuierliche Arbeitsweise in Frage, die auch – außer dem Anfahren – regeltechnisch leicht beherrscht werden kann.

Dennoch gibt es eine Vielzahl von Druckreaktionen in flüssiger Phase, bei denen eine chargenmäßige Beschickung von Autoklaven zweckmäßig, zum Teil sogar unumgänglich ist. So werden z. B. in der Chemie der Pharma- und der Zwischenprodukte mit ihren verschiedenartigsten Reaktionen und den oft wechselnden Fabrikationen auch für größere Ansätze *Rührautoklaven* für mittlere und hohe Drucke verwendet.

* Vortrag gehalten am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, Zürich.

Exotherm verlaufende Druckreaktionen

Betrachten wir eine Reihe von Druckreaktionen mit Wasserstoff und Kohlenoxyd, so fällt uns auf, daß alle diese Prozesse exotherm mit zum Teil beachtlich hohen Wärmetönungen verlaufen.

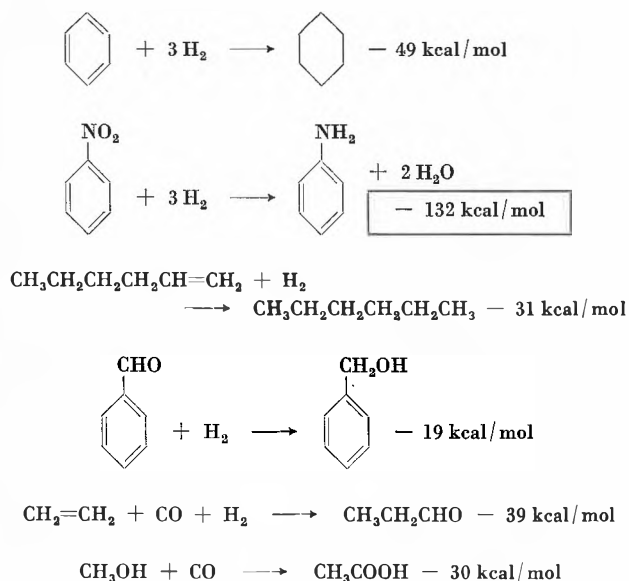


Abb. 1. Reaktionsenthalpien 25°C/1 atm

Als Modellreaktion betrachten wir im folgenden die stark exotherme, äußerst spontan ablaufende katalytische Hydrierung von *Nitrobenzol* zu Anilin. Diese Reaktion soll in flüssiger Phase durchgeführt werden. Dabei werden Nitrokörper und aufgeschlämmter Katalysator unter Wasserstoffdruck erhitzt, bis die exotherme Reaktion eintritt. Zur Abführung der auftretenden Reaktionswärme wird anschließend gekühlt.

Die wesentlichen Faktoren für den Ablauf der Hydrierung, d. h. die maßgebenden Parameter für die *Reaktionsgeschwindigkeit*, sind:

- Aktivität und Menge des Katalysators
- Wasserstoffdruck
- Stofftransport zum Katalysator (Tourenzahl des Rührers)
- Lösungsmittel (Löslichkeit des Wasserstoffs, Lösevermögen für Edukt und Produkt; hydrophile Lösungsmittel verhindern ein Abscheiden von flüssigem Wasser im Katalysator)
- Reaktionstemperatur und Abführung der Reaktionswärme

Obwohl es interessant wäre, auf die Einflüsse aller Prozeßvariablen einzugehen, betrachten wir lediglich die *Temperatur*, welche uns vom regeltechnischen Standpunkt aus besonders beschäftigt.

Der Temperaturverlauf während des Prozesses ergibt folgendes Bild:

1. Phase: Aufheizen bis zum Reaktionsbeginn (linearer Temperaturverlauf)
2. Phase: Auswertung der Reaktionswärme zum Aufheizen bis zum Sollwert (progressiver Temperaturverlauf)
3. Phase: Abführen der Reaktionswärme (etwa 2000 kcal/min) durch Kühlung
4. Phase: Nach beendeter Reaktion auf dem Sollwert halten (nachrühren)
5. Phase: Kühlen der Charge

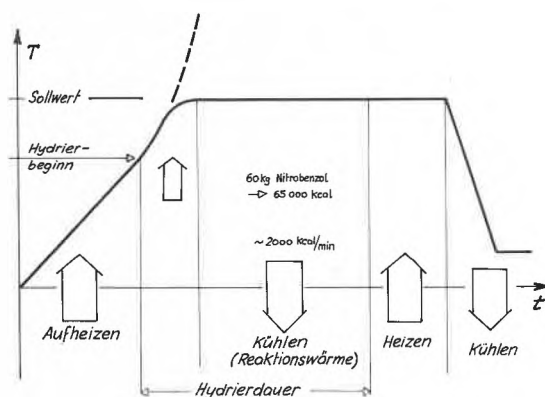


Abb. 2. Temperaturverlauf einer katalytischen Hydrierung

Temperaturregelung

Es ist von größter Bedeutung, daß die Temperatur während der Reaktion beherrscht und innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden kann.

Ein spontaner Reaktionsablauf ist notwendig, da bei kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten unerwünschte harzartige Nebenprodukte auftreten.

Eine Temperaturerhöhung hat eine wesentliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, die im Extremfall zu einem explosiven Zerfall des noch nicht umgesetzten Nitrokörpers führen kann.

Bei zu hohen Reaktionstemperaturen können Nebenreaktionen auftreten. Bekannt ist z. B. die Alkylierung von primären Aminen, wenn in alkoholischen Lösungen gearbeitet wird.

Schließlich muß großer Wert darauf gelegt werden, daß der erforderliche Temperaturwechsel im Heiz- und Kühlsystem schonend vorgenommen wird, da durch die auftretenden *Wärmespannungen* Materialschäden im Autoklavenkörper auftreten können.

Es ist somit verständlich, daß die Temperaturregelung am Autoklaven nicht der menschlichen Unzulänglichkeit überlassen wird, sondern daß man danach trachtet, diese Aufgabe einem Regler zu übertragen.

Als wir begannen, uns mit dem Problem der Temperaturregelung an Autoklaven näher zu befassen, konnten wir bereits auf praktische Erfahrungen mit Kaskadenregelungen an emaillierten Pfadler-Rührwerkesseln zurückblicken. Ferner konnten wir aus den grundlegenden Überlegungen und Berechnungen von ROTH

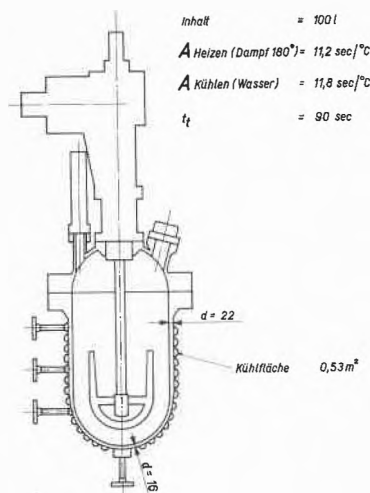


Abb. 3. 100-Liter-Versuchsautoklav mit regeltechnischen Daten

SCHAEER, WOHLER und FRANK¹ praktischen Nutzen ziehen.

Regelversuche am Rührautoklaven

Für unsere Versuche benützten wir einen 100-Liter-Rührautoklaven aus 18/8-Stahl und ermittelten zunächst die regeltechnischen Daten.

Aus den Daten ist ersichtlich, daß es sich um ein schwer lösbares Problem handelt, denn bekanntlich ist ein flacher Temperaturanstieg und eine kleine Totzeit in bezug auf leichte Regelbarkeit günstig.

Die ersten Versuche mit einfachen PI- und PID-Reglern wie auch von Kaskadenreglern und Reglern mit Strukturumschaltung waren erfolglos, bis eine Hilfsregelgröße einbezogen wurde. Den Hydrierbeginn und damit die exotherme Reaktion erkennt man an der Wasserstoffaufnahme. Wir verwendeten daher einen Wasserstoff-Durchflußmengenmesser, der in Verbindung mit einem Schnapprelais die Stelldruckzuluft absperrt und damit das Dampfventil bei Hydrierbeginn, d. h. weit unter dem Sollwert, schließt.

Zwei pneumatische Regelventile sind in Sequenzschaltung angeordnet. Zunächst wird bei großer Regelab-

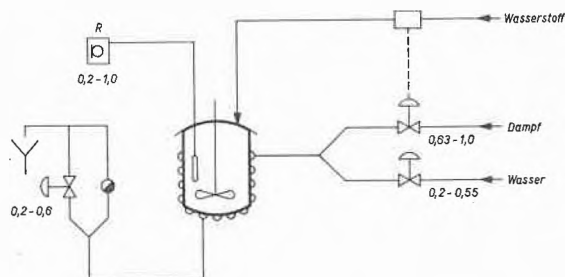


Abb. 4. Schaltbild pneumatische Temperaturregelung 100-Liter-Versuchsautoklav

weichung der Autoklav mit Direktampf aufgeheizt. Bei Hydrierbeginn, d. h. wenn der Wasserstoff-Mengenschreiber einen gewissen Wert anzeigt, wird das Dampfventil über ein Schnapprelais geschlossen. Dieses Schließen der äußeren Heizquelle geschieht weit unter dem Sollwert. Die durch die exotherme Reaktion freierwende Wärme bewirkt nun ein rasches Ansteigen bis zum gewünschten Sollwert. Ist dieser erreicht, so bewirkt der Regler die Zuführung des nötigen Kühlwassers. Gleichzeitig wird ein Überlaufventil geöffnet, welches den Kondensatpf umgeht.

Die mit der Versuchsanlage erzielten Effekte zeigen die registrierten Temperaturverläufe der Versuchsscharen.

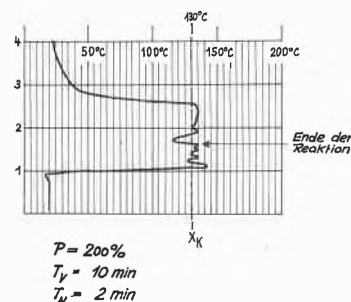


Abb. 5. Temperaturdiagramm

Für eine weitere Verbesserung der Regelung war die Überlegung maßgebend, daß der hohe Anlaufwert, hervorgerufen durch die exotherme Reaktion in Verbindung mit der langen Totzeit, am unbefriedigenden Ergebnis maßgeblich beteiligt sind. Für die geplante Temperaturreglereinrichtung an einem 1000-Liter-Rührautoklaven haben wir daher folgende Anordnungen vorgesehen:

Um Überhitzungen an der Autoklavenwand zu verhindern, wird mit Hilfe eines pneumatischen Dampfdruckreduzierventils (V 1) der Netzdampfdruck von 12 atü auf einen Wert reduziert, der annähernd der Sollwerttemperatur entspricht. Beim Aufheizen wird der reduzierte Dampf in ein Wasserzirkulationssystem eingespritzt. Über einen Überlauf im Expansionsgefäß und einen Kondensatpf kann das überschüssige Wasser abfließen. Das pneumatische Dampfreglerventil wird geschlossen (V 2), sobald eine gewisse Menge Wasserstoff aufgenommen wird (Hydrierbeginn). Um eine möglichst intensive und rasche Kühlung zu erreichen, ist im Innern des Autoklaven eine Kühlschlange angebracht, welche durch ein pneumatisches Kühlwasserventil (V 3) beschickt wird. Bei großer Regelabweichung, d. h. wenn die Innenkühlung noch nicht genügt, wird ein Dreiwegventil (V 4) umgesteuert, so daß das Kühlwasser nach Verlassen der innern Kühlschlange noch durch die außen aufgeschweißten Halbrohre fließt. Dazu wird das Wasserzirkulationssystem mit Hilfe eines Auf/Zu-Ventils (V 5) unterbrochen und die Umwälzpumpe ausgeschaltet. Über ein Bypaß-Ventil (V 6) fließt das Kühlwasser direkt in die Kanalisation.

¹ Neue Technik 4 (1962) 3-33.

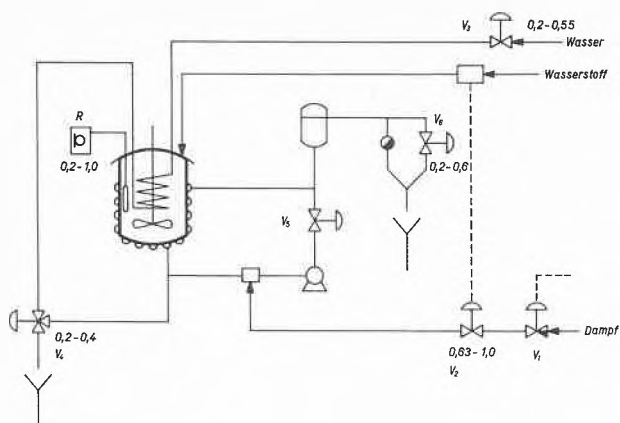


Abb. 6. Schaltbild projektierte Regelung 1000-Liter-Autoklav

Sicherheitsvorrichtungen

- Die Kühlventile sind im drucklosen Zustand offen, so daß bei Ausfall der Steuerdruckluft der Autoklav gekühlt wird.
- Ein in der Steuerdruckleitung eingebautes Magnetventil in Verbindung mit dem Schaltschütz des Rührmotors, verhindert, daß der Autoklav bei stillstehendem Rührwerk aufgeheizt werden kann.

Bei Überschreiten des Sollwertes um 10°C ertönt ein akustisches Alarmzeichen, zugleich wird die Wasserstoffzufuhr abgesperrt und damit die exotherme Reaktion zum Stillstand gebracht. Diese Sicherheitsvorkehrung spricht auch an, wenn infolge Kühlwasserausfall die Reaktionswärme nicht mehr abgeführt wird.