

# Zur Kälteanwendung in der chemischen Industrie

Prof. Dr. Wolfgang Fratzscher

Vortrag anlässlich der Historikertagung 2008 – Gemeinschaftsveranstaltung des HKK und der DKV Senioren vom 12. – 14.06.08 in Halle/Saale

## **Einführung**

Aufgabe der chemischen Industrie ist die Stoffwandlung auf der Grundlage physikalischer und chemischer Prozesse. Diese Prozesse besitzen im Allgemeinen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Temperaturerhöhungen bedeuten häufig eine Intensitätssteigerung. Deshalb ist der Energie- und speziell der Wärmeverbrauch der chemischen Industrie sehr hoch.

Andererseits ist die chemische Industrie am flüssigen Zustand wegen der hohen Dichte und an speziellen Phasenübergängen wegen der damit verbundenen Änderung der Zusammensetzung und der Struktur von Gemischen interessiert. Zur Erreichung solcher Zustände kann der Einsatz von Kälte sinnvoll und wirtschaftlich sein. Das führt dazu, dass die Kälteerzeugung im Durchschnitt ca. 5 % des Energieeinsatzes eines Chemiebetriebes betragen kann. Es lassen sich 2 Bereiche unterscheiden: der Bereich der Anwendung üblicher Kälteverfahren und der Bereich der Tieftemperaturtechnik.

Im Vortrag werden zunächst einige Verfahren benannt, die durch Kälteanwendung geprägt sind. Dann wird an Beispielen auf die Größenordnung des Kältebedarfes und die Versorgungsstruktur eingegangen. Als ein spezielles Problem wird der Kältetransport vorgestellt, der in der Vergangenheit eine wesentliche Bedeutung gehabt hat. Am Beispiel der Luftzerlegung und der Ethylengewinnung werden einige Probleme der Tieftemperaturtechnik besprochen. Diese Verfahren sind Paradebeispiele für die Integration von Kältetechnik und Verfahrenstechnik.

## **Beispiele der Kälteanwendung**

Zur Einführung einige Beispiele der Kälteanwendung in der chemischen Industrie:

1. Der flüssige Zustand ist wegen seiner hohen Dichte technisch aus vielerlei Gründen für die chemische Industrie interessant. Deshalb haben Verfahren zur Gasverflüssigung eine große Bedeutung. Liegt die kritische Temperatur des zu verflüssigenden Stoffes oberhalb der Umgebungstemperatur, so ist eine Verflüssigung durch Druckerhöhung möglich, liegt sie darunter, so muss auf jedem Fall eine Abkühlung erfolgen, die einen entsprechenden Kälteeinsatz erfordert. Aber auch im ersten Fall kann gegenüber der Druckerhöhung oder auch in Verbindung mit ihr aus wirtschaftlichen und Sicherheitsgründen ein Kälteeinsatz sinnvoll sein. Als Beispiele sind die Verflüssigung von Chlor und Kohlendioxid genannt. Flüssiges Chlor benötigt man für den Transport und zur Reinstherstellung, Kohlendioxid z.B: zur Herstellung von Trockeneis. Außerdem sind noch Luft und Erdgas aufgeführt, deren Verflüssigung in den Bereich der Tieftemperaturtechnik fällt. Flüssige Luft benötigt man zu Experimentierzwecken und selbst zur Tiefkühlung. Flüssiges Erdgas eignet sich wegen des geringen Volumens zum Transport mittels Tankern über das Meer.

2. Phasenänderungen von Gemischen sind mit Änderungen der Zusammensetzung verbunden und eignen sich deshalb für ihre Trennung. Um in den Temperaturbereich der interessierenden Phasenänderung zu gelangen, ist oftmals auch ein Kälteeinsatz notwendig. Beispiele hierfür

finden sich bei der Rückgewinnung von Lösungsmitteln, so z.B. bei der Abtrennung von Dämpfen aus der Luft bei der Ölextraktion, bei der Filmherstellung und bei der Sprengstoffproduktion u.a.m. Alternativen hierzu findet man in Adsorptionsprozessen. Auch die Gewinnung von Salzen aus der Mutterlauge ist repräsentativ für derartige Verfahren. Die Salzgewinnung aus dem Meerwasser oder die Glaubersalzgewinnung in Kalibetrieben oder Kupferhütten können als Beispiele genannt werden. Ein weiteres Beispiel ist die Entparaffinierung des Erdöls bei der Raffination. Das Ziel ist dabei die Entfernung der Paraffine, um ihren Ausfall bei der Anwendung von Derivaten des Erdöls bei tiefen Temperaturen zu vermeiden. Historisch interessant ist, dass Linde angeregt durch diese Aufgabe seine bahnbrechenden Entwicklungen und Erfindungen fand.

Aus der Erdölverarbeitung kann als weiteres Beispiel die Ethylengewinnung genannt werden. Sie stellt eine rektifikatorische Tieftemperaturzerlegung dar. Da Ethylen einer der wichtigsten Ausgangsstoffe für die Erzeugung von Kunststoffen ist, hat dieses Verfahren gegenwärtig eine große wirtschaftliche Bedeutung. Auch in der Gasindustrie findet man viele Beispiele für die Anwendung von Kälte. Das beginnt schon bei Verfahren zur Trocknung feuchter Luft, geht über die Auskondensation leichter flüchtiger Bestandteile von Koksofengasen bis zur Abscheidung von Verunreinigungen wie Teer, Benzol, Ammoniak und zur Gewinnung leichter Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff. Derartige Verfahren gewinnen in der jüngsten Zeit im Zusammenhang mit der energetischen Verwendung von Biomasse erneutes Interesse. Einzuordnen ist hier auch die Erdgaszerlegung über die Verflüssigung in LNG (Methan, Ethan) und LPG (Propan und höhere Kohlenwasserstoffe) sowie die mögliche Abtrennung von Helium und Wasserstoff als weitere Beispiele aus der Tieftemperaturtechnik. Und schließlich muss an dieser Stelle noch auf die Luftzerlegung hingewiesen werden. In Linde-Fränk-Anlagen wird durch rektifikatorische Trennung Sauerstoff und Stickstoff erzeugt. Den Stickstoff benötigt man z.B. für die Ammoniaksynthese, den Sauerstoff für die Stahlindustrie, für bestimmte Schweißverfahren und auch für die Raumfahrt. Schließlich werden auf diesem Wege auch Edelgase wie z.B. Argon erzeugt.

Noch einige weitere Beispiele, die insbesondere in der modernen chemischen Industrie zunehmende Bedeutung erlangt haben. Das sind viele Verfahren der Polymerisation, der Herstellung von Polymeren. Der Polymerisationsprozess ist im starken Maße durch die Temperaturführung beeinflussbar, da hierdurch die Länge und die Vernetzung der Polymere gesteuert werden kann. Das spielt z.B. eine Rolle in der Viskose- oder Kunstseidenindustrie, bei der der Reifungsprozess maßgebend für die Struktur der Fäden und damit für deren Anwendungseigenschaften ist. Auch zur Vermeidung von Temperaturerhöhungen im Verlaufe des Verarbeitungsprozesses wird Kälte benötigt. Charakteristisch ist auch der Einsatz der Kälte in der Elaste-, Kautschuk- und Kunstgummiindustrie. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um die Polymerisation von Butadien. So können allein durch die Temperaturführung die Eigenschaften der Polymerisationsprodukte so beeinflusst werden, dass sich das Verhalten von Sommer- und Winterreifen unterscheidet.

Auch in der Filmindustrie oder bei der Herstellung moderner Informationsaufzeichnungsmaterialien ist der Einsatz von Kälte erforderlich. Da die Herstellung von einzelnen Schichten ein strenges Zeitregime voraussetzt. Außerdem werden in diesen Industriebetrieben spezielle Klimaanlage eingesetzt, da für die Produktion absolute Staubfreiheit gefordert werden muss.

Schließlich sind der Vollständigkeit halber noch zwei Bereiche aufgeführt, die gleichfalls einen bestimmten Kältebedarf in den Chemiebetrieben aufweisen. Das sind die Laboratorien für die Analytik und die Forschung und die Messtechnik im weitesten Sinn aber insbesondere die Warten, die nicht nur wegen der Beschäftigten sondern vor allem wegen der Temperaturkonstanz der Messgeräte den Einsatz von Klimaanlage notwendig machen.

## Kältebedarf ausgewählter Produktionsprozesse

Nach dem qualitativen Überblick über die Möglichkeiten des Kälteeinsatzes in der chemischen Industrie einige Zahlenangaben über den Kältebedarf und die erforderlichen Temperaturen. Es handelt sich hier um Verfahren, die in einem Chemiebetrieb zu finden sind, der Kautschuk und Elaste herstellt. Die Angaben beziehen sich auf ältere Anlagen. Heute ist die Anlagenleistung größer und damit die erforderliche Kälteleistung absolut sicher größer aber spezifisch gewöhnlich kleiner. Früher wurden Leistungssteigerungen über eine Erhöhung der Anzahl der Produktionsanlagen vorgenommen. Eine Vorstellung von den notwendigen absoluten Kälteleistungen lässt sich ermitteln, wenn berücksichtigt wird, dass die Jahresleistungen verschiedener Produkte in der Größenordnung von hunderttausenden Tonnen liegen können.

Richtwerte für den spez. Kältebedarf ausgewählter Produktionsprozesse ( einschließlich Verluste )		
Produkt	Temperatur [°C]	spez. Bedarf [kcal/t]
Acrylsäure	0	167 000
Acrylsäureäthylester	0	600 000
A P T	- 20	1 200 000
Asym. Dichloräthylen	0	440 000
Äthylacetat	- 7	245 000
Äthylenoxid	- 20	400 000
Buna S 4 T	- 20/-10	600 000
Butadien	- 20	290 000
Butadienrückgewinnung	- 20	90 000
Chloräthan	- 20	22 000
Chlormethan	- 20	136 000
Essigsäureanhydrid	- 20	450 000
ND-Polyäthylen	- 15	260 000
Polypropylen	- 20	33 000
Propylenoxid	- 20	140 000
1,4 cis Polybutadien	- 20	325 000
P V C	+ 5	400 000
Styrol	- 20	17 000
Vinylacetat	- 20	186 000
Vinylchlorid Druckdest.	0	86 000
Normaldest.	{ - 40	180 000
	{ 0	20 000

## Kälteeinsatzstruktur und Temperaturen

+ 5 bis + 10°C	: für Klimaanlage, Kühlprozesse in den Sommermonaten, Polymerisationsanlagen zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute, Trocknungsanlage u.a.
-10 bis - 25°C	: Kondensation verschiedener Produkte, Dephlegmatorbeaufschlagung, Restgaskühlung, Schockpolymerisation
-35 bis - 50°C	: Kondensation bei hohen Inertanteilen, Restgaskondensation, Nachkühler

Diese Aufstellung soll einen Überblick über die Organisation und die Struktur des Kälteeinsatzes in einem Chemiebetrieb vermitteln. Die Angaben sind wiederum auf einen Chemiebetrieb bezogen, der Kunststoffe und im wesentlichen Kautschuk und Elaste herstellt. Es soll deutlich werden, dass sich bei diesen Verfahren der Übergang von der Kühlung zum Kälteeinsatz kontinuierlich vollzieht und deshalb natürlich auch vom Jahresgang abhängig ist. Wenn die Produktion es erlaubt, lässt sich bei Ausnutzung des Jahresganges nicht unerheblich Energie einsparen. Die angegebene Struktur prägt die Kälteversorgung eines Chemiebetriebes im Rahmen der gesamten Energiewirtschaft und deren Organisation.

## Kälteerzeugungsverfahren

Kühlprozesse:

$t \leq t_u$  Frisch-, Rückkühlwasser, Luftkühlung

$t \approx t_u$  Kaltwasser

$t \approx 0^\circ\text{C}$  Natureis, Kunsteis

Kältemischungen:

bis  $-22^\circ\text{C}$  Wasser mit Salzen oder Säuren

bis  $-40^\circ\text{C}$  Salze mit Säuren

bis  $-46^\circ\text{C}$  Schnee oder Eis mit Salzen oder Säuren

bis  $-55^\circ\text{C}$  eutektische Salze oder Eis

$-79^\circ\text{C}$  Trockeneis ( $\text{CO}_2$ )

$0^\circ\text{C}$  Verdunstungskühlung, bis  $-55^\circ\text{C}$  Verdunstungskühlung versch. Flüssigkeiten

Kaltdampfanlagen

-  $30^\circ\text{C}$  einstufig

-  $80^\circ\text{C}$  zweistufig

-  $130^\circ\text{C}$  dreistufig

Kaltgasanlagen

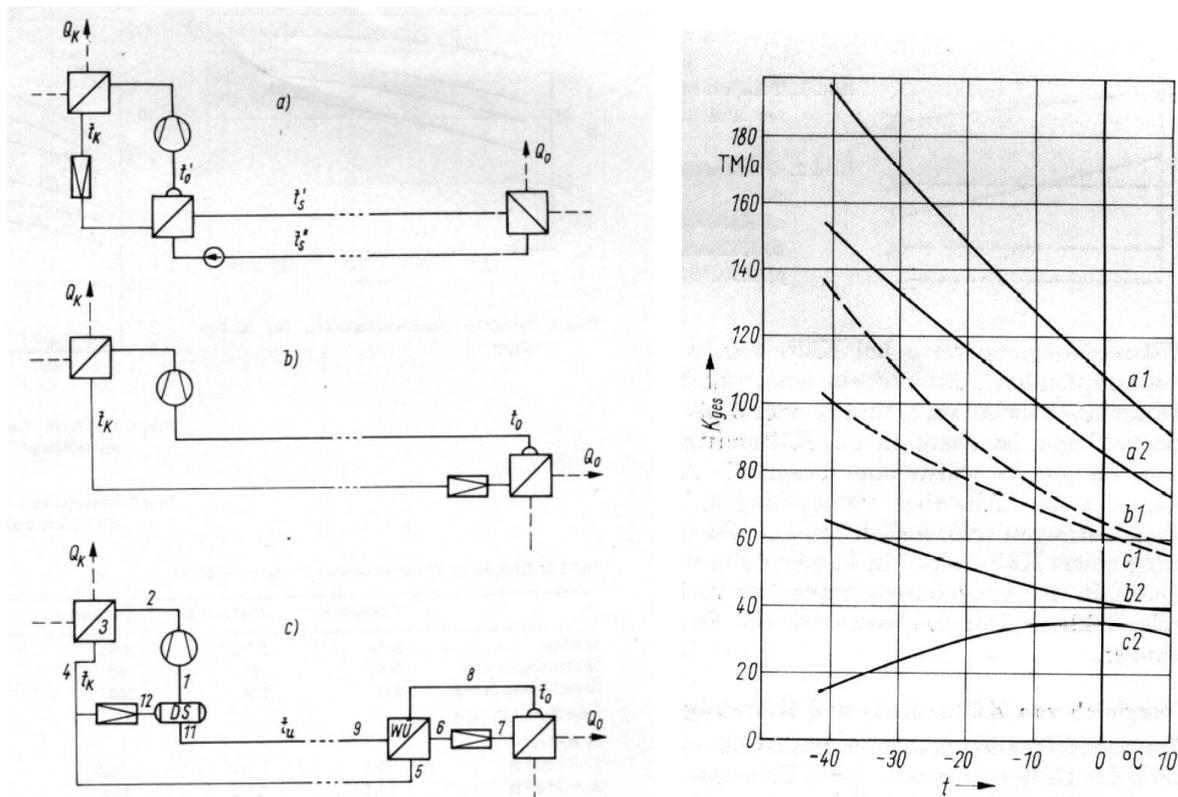
-  $100^\circ\text{C}$  Luft

-  $200^\circ\text{C}$  andere Gase

Aus der vorgestellten breiten Palette der qualitativen und quantitativen Anforderungen heraus finden sich in einem Chemiebetrieb letztendlich alle bekannten Kälteerzeugungsverfahren im Einsatz. Zur Illustration sind sie in der angegebenen Tabelle zusammengefasst. So finden sowohl die offenen Verfahren mit einem entsprechenden Stoffverbrauch als auch die Kreisprozesse mit dem zugeordneten Energieverbrauch Anwendung. Bekanntlich dienen die Kreisprozesse der Grundlastdeckung und die offenen Verfahren von der Benutzungsdauer her der Deckung von Kältebedürfnissen, die energetisch in den Bereich der Spitzenlast

eingordnet werden können. Die Chemiebetriebe verfügten früher über große eigenständige Eisfabriken, so z.B. in Wolfen und in Schkopau. Die Kälteanlagen befanden sich zwar in der räumlichen Nähe der Produktionsanlagen, waren aber dem Bereich der Energiewirtschaft bzw. der Energetik zugeordnet. Für die Realisierung der Kühlprozesse sind gewöhnlich zentrale Kaltwassersätze in den Betrieben vorhanden. Die Kälteanlagen repräsentieren ca. 4 bis 8 % des gesamten Energieverbrauches eines Chemiebetriebes. Die Größenordnungen der Leistungen der Kälteanlagen liegen im Megawattbereich.

## Kältetransport



Zum Abschluss dieses Einblickes in die klassische Kältetechnik eines Chemiebetriebes soll noch ein spezielles Beispiel vorgestellt werden. Da in den 50er und 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Produktionsanlagen aus heutiger Sicht relativ geringe Leistungen erbrachten, waren für größere Jahresleistungen mehrere Anlagen parallel zu schalten. Das betraf auch die Kälteanlagen, die jeweils einer Produktionsanlage zugeordnet waren. Daraus ergab sich die Frage, ob nicht aus den verschiedensten Gründen eine Zentralisation der Kälteanlagen sinnvoll sein könnte. Für die Lösung des damit verbundenen Problems war eine Auseinandersetzung mit den Möglichkeiten des Kältetransportes erforderlich. Für eine Zentralisation sprachen eine Reihe von möglichen Vorteilen wie eine Kostendegression, der Einsatz von Turboverdichtern, die Verminderung des Energie- und Platzbedarfes, die Möglichkeiten der Kopplung mit anderen Energieumwandlungen u.a. Als Nachteil war der Aufbau und der Betrieb von Kältenetzen zu sehen. Der Kältetransport kann als Kälteträgertransport (a) oder als Kältemitteltransport erfolgen. Beim Kälteträgertransport ist das Transportmittel stofflich vom Arbeitsmittel der Kälteanlage getrennt. Dafür sprechen ein durchsichtiger Aufbau des Netzes, eine gute Regelbarkeit und Probleme der Sicherheit. Für den Kältemitteltransport, d.h. für die unmittelbare Verwendung des Arbeitsmittels der Kälteanlage als Transportmittel, sprechen der Einsatz von Rohrleitungen mit geringerem Durchmesser, der teilweise Wegfall der Isolierung und der Einsatz der direkten Verdampfung beim Verbraucher. Für diesen Fall wurden 2 Varianten untersucht: die Hinleitung des

Kältemittels bei der Kühltemperatur (b) und die Hinleitung des Kältemittels bei Umgebungstemperatur (c), was den Wegfall der Isolierung und die Verdampfung beim Verbraucher ermöglichte. Als Ergebnis einer Untersuchung ist ein Kostenvergleich für eine Kälteleistung von 1 Gcal/h (ca. 1 MW) und eine Transportentfernung von 1 000 m angegeben. Die Absolutwerte der Kosten sind natürlich heute nicht mehr gültig, aber vielleicht gelten noch die Tendenzen und Relationen.

Auf der Grundlage derartiger Untersuchungen ist ein Projekt für die Zentralisation der Kälteversorgung eines Chemiebetriebes in den 70er Jahren ausgearbeitet worden. Die Zentrale sollte mit Turboverdichtern und mit Ammoniak als Transportmedium arbeiten. Damit sollte eine Kälteversorgung bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgesichert werden. Das Projekt fiel aber dann finanziellen Engpässen zum Opfer. Die heutige Größenordnung der Produktionsanlagen erfordern die unmittelbare Integration der Kälteanlage und machen Transportaufgaben der angegebenen Art überflüssig.

## Tieftemperaturtechnik

### Produktion in Deutschland

**2006:** Sauerstoff 3 120 Mt

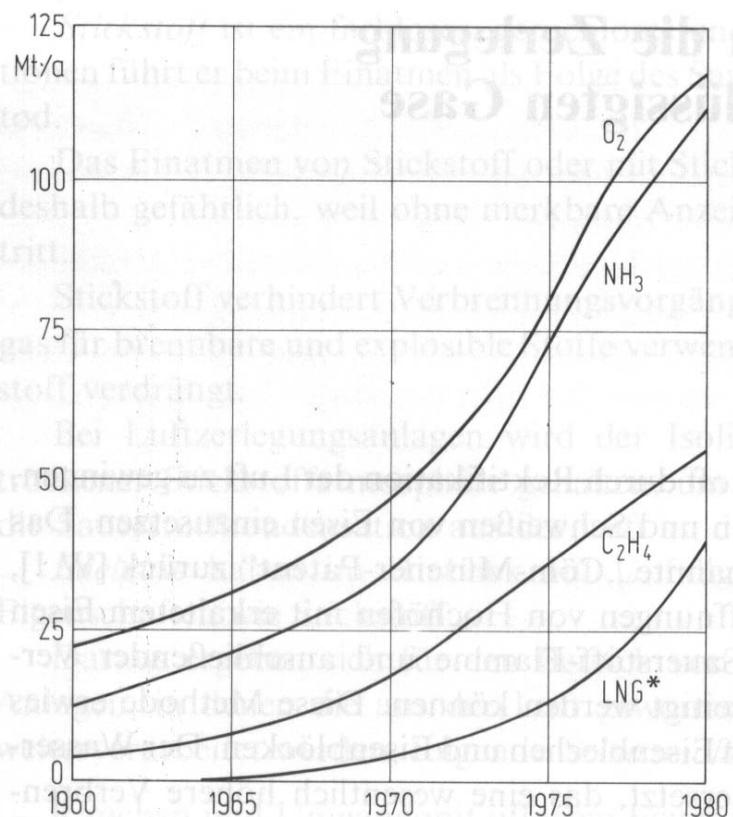
Ammoniak 2 717 Mt

Ethylen 5 133 Mt

Zum zweiten großen und eigenständigen Komplex der Kälteanwendung in der Chemieindustrie – der Tieftemperaturtechnik – einige Bemerkungen. Der Bereich lässt sich kennzeichnen durch die Kälteerzeugung zwischen  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Kälteleistungen, die in der Größenordnung von 100 MW liegen können. Diese Dimensionen erfordern eine eigenständige theoretische Aufarbeitung und vor allem eine selbständige technische Konzeption. Nicht umsonst hat Rudolf Plank in seinem Handbuch der Kältetechnik diesem Gebiet

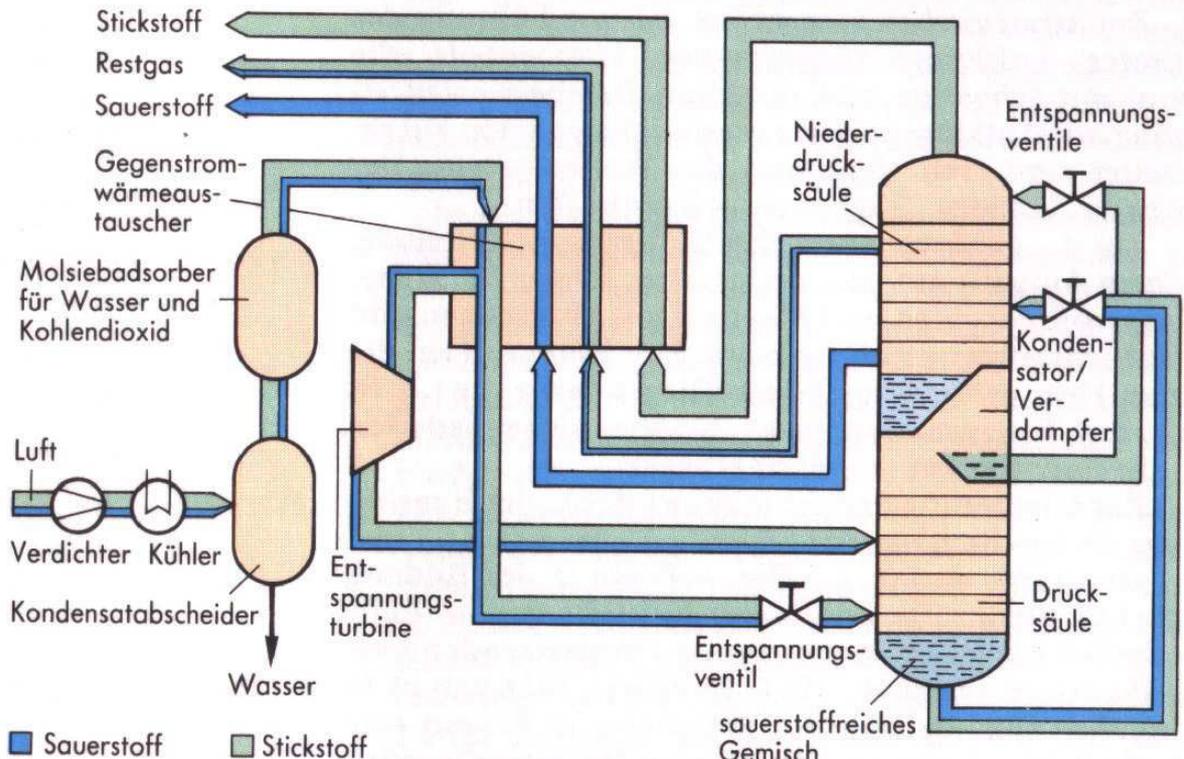
einem eigenen Band zur Verfügung gestellt, der in seiner zweiten Auflage von Hausen unter Mitarbeit von Linde, einem Enkel von Carl Linde, bearbeitet wurde und in den 90er Jahren erschienen ist. In dieses Gebiet fallen Technologien zur Luftverflüssigung und –Zerlegung, zur Erdgasverflüssigung und –Zerlegung, zur Ethylengewinnung und zur Wasserstoffherstellung. Die Produktionskapazitäten, die hinter diesen Technologien stehen, zeigen das Diagramm aus der Anfangszeit der Entwicklung und die heutigen Quantitäten in Deutschland. Die Entwicklung in der 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts war demnach außerordentlich rasant. An ihr war die Firma Linde in hervorragendem Maße beteiligt.

Dieses Gebiet stellt ein Paradebeispiel der Einheit von Kältetechnik und Verfahrenstechnik dar. Das Ergebnis dieser Einheit ist die Tatsache, dass das energetische Niveau der in diesem



Bereich eingesetzten verfahrenstechnischen Prozesseinheiten oftmals höher ist als das der Anlagen, die oberhalb der Umgebungstemperatur arbeiten.

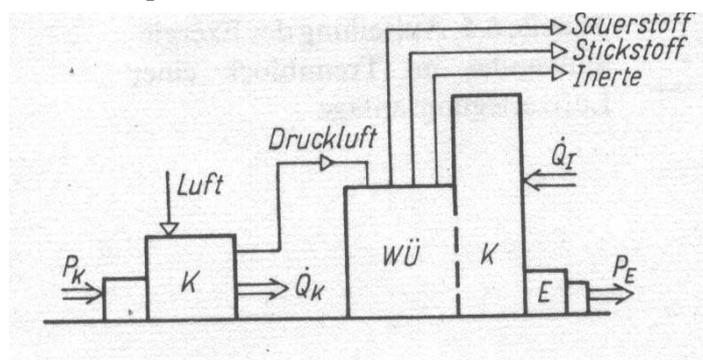
## Luftzerlegung



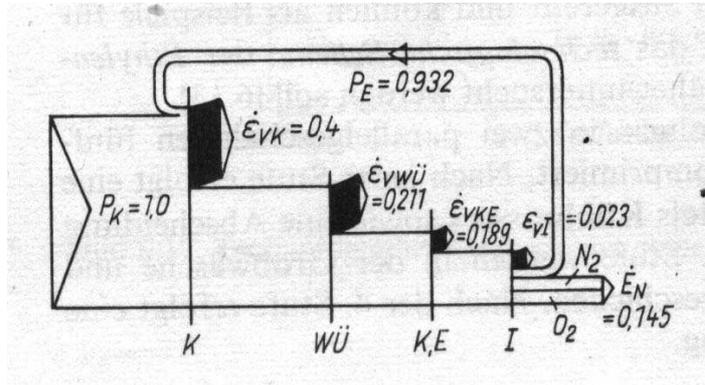
Als ein Beispiel aus der Tieftemperaturtechnik soll etwas näher auf die Luftzerlegung eingegangen werden. Die Technologie stammt von Linde. Auf dem Bild ist eine schematische Darstellung und ein technologisches Schaltbild wiedergegeben. Letzteres ist dem Brockhaus entnommen.

Das Prinzip der Luftzerlegung besteht in der rektifikatorischen Trennung der Luft im flüssigen Zustand. Die Siedetemperatur liegt zwischen  $-191,0\text{ °C}$  und  $-193,9\text{ °C}$ . Zur Entspannung in das Nassdampfgebiet wird der Joule-Thomson-Effekt eingesetzt. Linde wusste auch damals schon, dass die Entspannung über eine Expansionsmaschine mit Arbeitsleistung thermodynamisch günstiger ist. Es gab aber zu dieser Zeit noch keine Schmierstoffe, die die Laufeigenschaften von Kraft- und Arbeitsmaschinen bei derartig tiefen Temperaturen gewährleisten könnten. Das war nicht zuletzt der Grund, weshalb Linde sich auch mit der Entparaffinierung des Erdöls beschäftigte.

Die Luftzerlegungsanlage besteht aus dem Kompressionsteil K, dem Trennteil T und dem Wärmeübertragungsteil WÜ, der im Gegenstrom die komprimierte Luft abkühlt. Manchmal ist auch noch ein Entspannungsteil E mit einer Expansionsmaschine vorhanden. Im Grunde genommen dient die Luftzerlegungsanlage einer Energieumwandlung. Es wird die über den Verdichter zugeführte mechanische Energie in Konzentrationsenergie von Sauerstoff und Stickstoff umgewandelt. Die Trennarbeit beträgt  $0,3238\text{ kWh/kmol}$  Luft. Hätte man geeignete semipermeable Wände zur Verfügung, wäre dieser Betrag als



Verdichtungsarbeit aufzuwenden. Tatsächlich beträgt in der Luftzerlegungsanlage der Aufwand etwa das Zehnfache und mehr. Über die Verlustverteilung gibt die Exergiebilanz Auskunft, die gleichfalls im Bild angegeben ist. Danach erweist sich der Kompressor als die Hauptverlustquelle und nicht der im engeren Sinn verfahrenstechnische Teil der Anlage!



Mit Anlagen dieser Art kann Sauerstoff und Stickstoff beliebiger Reinheit hergestellt werden sowie flüssige Luft und über eine weitere Seitenkolonne auch Argon.

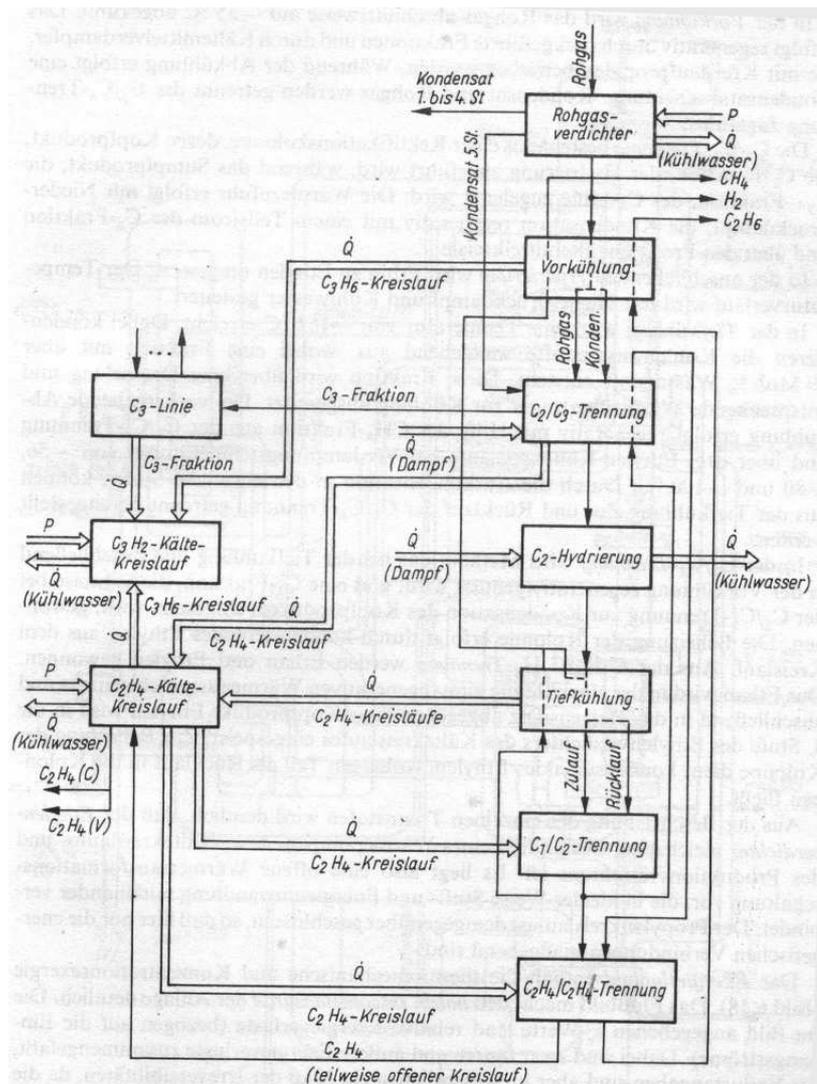
## Ethylengewinnung

Als ein zweites Beispiel aus dem Bereich der Tieftemperaturtechnik soll die Ethylengewinnung vorgestellt werden. Ethylen ist der wichtigste Ausgangsstoff für die Herstellung thermoplastischer Kunststoffe aus Polyethylen.

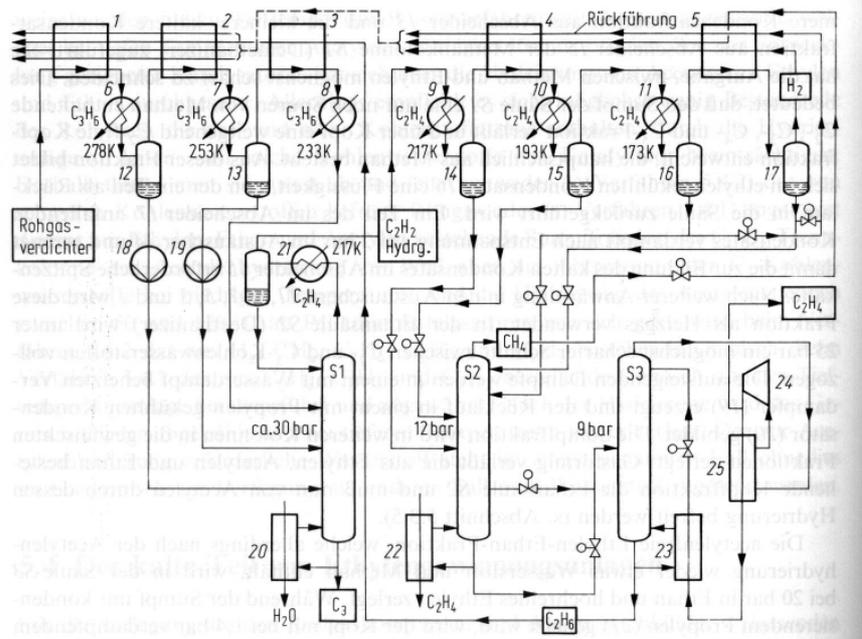
Ethylen wird bei tiefen Temperaturen durch rektifikatorische Trennung von Spaltgasen gewonnen. Diese Gase entstehen durch die Spaltung schwerer Kohlenwasserstoffe und enthalten eine Reihe leichter Kohlenwasserstoffe.

Im Bild ist eine schematische Darstellung und ein technologisches Schaltbild angegeben. Die wichtigsten Prozessstufen sind zunächst eine Vorkühlung bis auf  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  mittels eines  $\text{C}_3$  - Kühlkreislaufes und dann die  $\text{C}_2/\text{C}_3$  - Rektifikation. Danach ist eine  $\text{C}_2$  - Hydrierung zur Erzeugung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  angeordnet. Über die Tiefkühlung bis auf  $-152\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die regenerativ durch Wärmeübertragung und mittels dreier Ethylenkreisläufe erfolgt, wird der Stoffstrom dann der rektifikatorischen Trennung der  $\text{C}_1/\text{C}_2$  - Fraktionen zugeführt.

Es sollen an dieser Stelle nun nicht die technologischen Einzelheiten weiter verfolgt werden. Vielmehr soll mit dem Schaltbild verdeutlicht werden, dass diese Art der Rektifikation einen exergetischen Wirkungsgrad



von 15 % besitzt und das ist etwa der doppelte Wert üblicher Destillationsanlagen, die oberhalb der Umgebungstemperatur arbeiten! Dieses ist auf die optimale Abstimmung von Kälte- und Verfahrenstechnik zurückzuführen, im konkreten Fall auf die gestufte Energiezufuhr zu den Rektifizierkolonnen.



Mit anderen Worten: Das Niveau der Energiewirtschaft der Kälteversorgung ist höher als das der Wärmeversorgung.