

1948

1948

1948

1948

1948

1948

1948

12. Juli 1944
I/273/H

Über die Hülser Butadienöfen

In Hülse ist ein Butadienofen ausgebildet worden, von dem anzunehmen ist, daß seine Ausführungsform auf lange Zeit die endgültige sein wird. Die Entwicklungsgeschichte dieses Ofens steht in engem Zusammenhang mit den Eigenschaften des Butadienkontaktes und mit den Erfahrungen die an Öfen anderer Art gemacht worden sind. Das Thema sollte besser lauten "Kampf gegen zwei Fehler des Butadienkontaktes."

Im Laufe der Zeit ist der erste nur zum Teil ausgeräumt, der zweite aber durch die neue Konstruktion völlig beseitigt worden. Hierbei liegen die Ansatzpunkte zur Änderung der Verhältnisse nicht in einer Änderung des Kontaktes, sondern nur in der Anpassung an dessen Charakter durch technische Änderungen der Ofensysteme und der Fahrweise.

Welches sind nun die Fehler des Kontaktes?

Der erste Fehler ist die schon von Dr. Reppe erkannte und erklärte Instabilität des Butadienkontaktes, die in der Bildung eines Butolphosphorsäureesters begründet liegt, dessen Entstehung und Zerfall zeitlich und räumlich nicht zusammenfallen und äußerlich als Phosphorsäureabwanderung zu erkennen ist.

Der zweite Fehler, der den ersten auch indirekt beeinflusst, liegt in dem Verhalten des Butadienkontaktes sich gegenüber der Endothermie nicht so wie ein echter Kontakt zu verhalten. Was hierunter zu verstehen ist, wird vielleicht an folgenden Vergleich klar werden.

Ein echter Kontakt ist vergleichbar mit einem überschlächtigen Mühlrad. Es bewegt sich langsam, wenn wenig Wasser von obenher in die Tröge läuft. Je mehr Wasser zuläuft, umso schneller wird es gedreht bis die max. Drehgeschwindigkeit dem optimalen Arbeitsaufnahmevermögen der Mühle entspricht. Noch mehr Wasser schießt über das Rad hinaus und läuft ungenutzt ab. In die Kontaktsprache übersetzt ist dies nichts anderes als die geläufigen Ausdrücke für Raum - Zeit - Ausbeute und Querschnittbelastung. Überschreiten diese ihren optimalen Wert, so stößt der echte Kontakt unverändertes Ausgangsmaterial ab.

Das ist ein echter Kontakt, der sich in der
Tatsache in der Verschiebung der Temperaturlage
bei andauernder Belastung, die sich
zeigt, nicht bei geringer Belastung an der Eintrittsstelle des
Eintr. in den Ofen in Richtung der tieferen Temperatur
beweist. Bei steigender Belastung verschiebt sich der Verlauf
nicht, aber er geht auch gleichzeitig in die Länge. Dieser
Verlauf von Verschiebung - oder Verschiebung lässt sich der Wärme-
kapazität ausgleichen, sodass eine nahezu gerade Linie entsteht.
Die Temp. Höhe ist in dem Ofen an allen Stellen gleich.

Mit anderen Worten: es herrscht unter dem Kontaktkern eine
ideale Arbeitsteilung.

Beim 1,3 Butolverfahren sind diese Erscheinungen nicht vor-
handen. Jeder Kontaktkern ist ein Moloch, der nicht genug Butol be-
kommen kann und sich dabei verbrennt. Jede Steigerung der Butolzufuhr
beantwortet der Kontakt mit einem rapiden Abfall der Temperatur an
der Eintrittsstelle des Butols, ohne dass eine wesentliche Verschie-
bung der Temperaturlage in Richtung der Strömung eintritt. Die Zu-
fuhr von Wasserdampf als Verdünnungsmittel hilft hier nur wenig und
hat außerdem aus anderen Gründen ihre Grenze.

Wir müssen den Butadienkontakt für das 1,3 Verfahren in seiner
jetzigen Form nicht als einen echten Kontakt auffassen, sondern als
ein chem. Reagenz.

Die einseitige Blickrichtung auf die Eigenschaften eines
echten Kontaktes, zu dem wir den Butadienkontakt glaubten rechnen
zu können, war der Fehlschluss unter dem die Entwicklung des 1,3
Butolverfahrens jahrelang gelitten hat. Die erste Folge hiervon
war eine vom Konstr. Büro entworfene Apparatur mit zwar richtig
errechneten Wärmekapazitäten für eine geforderte Belastung, aber
leider auf das gesamte Kontaktvolumen bezogen, was bei einem echten
Kontakt ja nicht ist. Entstand der erste Butadienofen mit
Telleranordnungen nach dem Gangerhausener Heizprinzip, allen seinen
bekannten Nachteilen und seiner zunächst nicht ausnutzbaren Wärme-
kapazität. Diese Mißstände zu beseitigen, war die Arbeit von fast
10 Jahren.

Nach den obengenannten zwei Grundfehlern die der Kontakt auf-
wies, bewegten sich die Bemühungen diese zu ändern zunächst in zwei
Richtungen, die eine in der Richtung, die mit der Phosphorsäure-

Wendung zwischen, abgibt und als Gruppe I bezeichnet wird und die andere, die nötige Reaktionstemperatur an allen Stellen des Kontaktvolumens aufzutreiben. Letztere fassen wir zusammen in die Gruppe II.

Wir wollen bei dieser Betrachtung alle diejenigen Nebenerscheinungen chem. Natur, die als Folge dieser fehlerhaften Eigenschaften des Butadienkontaktes auftreten, wie Verharzung, Entstehungsursache der Nebenprodukte, Kontaktschwierigkeiten, Kontaktaufarbeitung usw. beiseite lassen und nur die techn. Änderungen betrachten.

Zur Gruppe I gehört als erste Änderung die Umschaltung eines Ofens auf periodisch wechselseitige Zufuhr des Butols. Der Gedanke war, auch die an der Austrittsstelle des Ofens liegende größere Masse des Kontaktes zur Arbeit heranzuziehen. Es hätte also ein Ofen dessen Fahrtime 3 Wochen betrug 6 Wochen laufen müssen, unter der Voraussetzung, daß der nicht arbeitende Kontaktteil unverändert bleiben würde. Dies war jedoch nicht der Fall und hat chemische Gründe. Der Umschaltofen lieferte zwar eine etwas erhöhte Menge Butadien aber ausbeutemäßig war die Auswirkung un wesentlich.

Eine andere Massnahme, die in die Gr. I gehört sind Versuche den Teil des Kontaktes, der sich verbraucht hat - und das ist ja der geringste Teil -, aus dem Ofen herauszuschaffen und ihn durch einen neuen zu ersetzen. Diese Versuche liegen schon weiter zurück und wurden von Herrn Dr. Breich in Ia unternommen. So entstand der sogenannte Mittelofen. An einem kleinen Modell schien die Sache nicht aussichtslos zu verlaufen, bei einem größeren wuchsen jedoch die Schwierigkeiten, weil die Verharzung des Kontaktes denselben in dem Ofen unbeweglich machte.

Diese Idee, den verbrauchten Kontakt herauszuschaffen und durch einen neuen zu ersetzen, ist dann später in einer anderen und glücklicheren Form in Schkopps wieder aufgenommen worden, in Gestalt der umschaltbaren Vertikalöfen. Schkopps ging hierbei von dem richtigen Erkenntnis aus, daß der derzeitige Butadienkontakt für seine Zeit noch eine große Leistung verrichtet, im abschließenden Stadium aber rascher zu verrotten. Es lag also darauf zu, einen Teil des Kontaktes nur solange laufen zu lassen wie er bei regelmäßiger Belastung gerade noch gute Kräfte leisten bringt, ihn dann abzubauen und zu erneuern. Der gegen das Ende der Laufperiode durchgeführte Teil des Kontaktmaterials soll von einem Vertikalofen abgebaut werden. Es entsteht also jeweils ein Vertikalofen und der

Kontaktöfen während ein zweiter Vorkontaktöfen in der Zwischenzeit im Einsatz bereit steht.

Gleichzeitig verbesserte Schkopau bei dieser Gelegenheit das System durch Übergang von der Sangerhausener Anlage auf kondensierenden Hochdruckdampf, also eine Änderung die in die Gr. II gehört.

Übrigens hat ein Vorschlag Teller-schlangen mit einer separaten Hochdruckdampf-Anlage anstelle des Sangerhausener Heizprinzips zu Beginn bereits im Februar 1957 vom Konstr. Büro Lu in einer Zeichnung vorgelegt. Weshalb man diesen Gedanken nicht weiter verfolgt hat, entzieht sich meiner Kenntnis. Die Öfen in Italien sollen so gebaut werden sein.

Der Effekt durch die gesteigerte Wärmekapazität war unverkennbar. Die Temperaturen lagen schon bedeutend besser vor allem was den Hochkontaktöfen betrifft. In der Fahrweise wurde zunächst nichts geändert, d. h. das Butol trat entweder von unten oder von oben in den Reaktionsraum. Die günstig erscheinende Arbeitsweise dieses Systems hat Huls veranlaßt einen Teil seiner Fabrikation ebenfalls nach diesem Prinzip auszubauen.

Eine grundsätzlich andere Abänderung als die obengeschilderte und die ebenfalls der Gruppe I zugehört, wurde wieder seitlich früher in Lu unternommen. Von dem Gedanken ausgehend, daß die Phosphorsäurewanderung eine Fraktion der Belastung ist, müßte es möglich sein diese dadurch zu verringern, indem man die Belastung senkt. Gleichzeitig wurde nach der Möglichkeit gesucht, die abgewanderte Phosphorsäure dadurch in den Arbeitsprozeß wieder einzuspeisen, indem man zusammen mit Butol hinter ihr her läuft um ihr Gelegenheit zu einer Veresterung zu geben. Fernerhin konnte eine sonenmäßige Entlastung des Kontaktes indirekt eine Verbesserung der Temperaturlage, also der Gr. II entsprechend, eintreten. Die praktische Ausführungsform war die bekannte Unterteilung der Butolaufuhr in mehrere Zuluße in verschiedener Höhe des Ofens. Auch hier war der Effekt unverkennbar. Es gelang in 4 Unterteilungen die Leistungen eines Ofens von 9 oben der vorher 63 t in der Periode gemacht hatte auf 100 und darüber zu steigern unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute auf 80 % gegenüber vorher 77 %. Mit einem solchen Ofen konnte monatelang der Bedarf von 100 moto Butadien gedeckt werden, während vorher ein zweiter kleinerer Ofen hierzu mit einspringen mußte. Diese Methode wurde dann von Huls übernommen und in größeren Aggregaten weiter entwickelt. Die Unterteilung hat uns sicher einen Schritt vorwärts gebracht.

Schkopau setzte dann später an seinen Vorkontaktöfen die Unterteilung ebenfalls ein, was eine Ausbeute und Leistungsteigerung zur Folge hatte.

In Verbindung mit dem alten Ofensystem jedoch und dem Wunsch einen noch größeren Austrag zu erzielen genügte die Wärmekapazität der Sangerhäuser Anlage nicht mehr den Wünschen. Der Übergang von der Sangerhäuser Heizung auf Hochdruckdampf wie sie Schkopau vorgenommen hatte, erschien uns als die gegebene Richtung, indem wir uns durch Koppelung eines Hochdruckdampf-Ofens mit Unterteilung einer gesteigerten Erfolg versprochen.

Wir wollten die Hülle als erste einen Hochkontaktöfen mit 20 ohm Kontaktwiderstand in die Finger und konnten sofort einen derartigen Versuchsfeld derart mit dem erwarteten Erfolg. Der Ofen sollte auch bei geringer Belastung sofort ab- und nach der oben geschilderten Eigenart des Kontaktes hätte dies eigentlich nicht der Fall sein. Eine Folge einer evtl. unsachverhaltenden Unterteilung konnte auch nicht vorliegen, denn es blieb sich gleich ob diese eingeschaltet war oder nicht. Bei geringer Belastung lag der Beweis der Ofen, die mit 150 senkrecht stehenden Röhren für Hochdruckdampf ausgerichtet sind, konnte die Möglichkeit eines Schlupfes durch den Leinwandraum an der Außenwand der Röhre und der diese nur mit ihren Spitzen berührenden Kontaktkörner gegeben sein. Der Schlupf bedeutete beim Hintereinanderschalten zweier Öfen sich nicht auswirken bzw. nicht sichtbar sein, weil der Hochschaltöfen kaum etwas zu leisten hat und die geringe Menge Dampf die der erste Ofen abtötet von diesem verhältnismäßig sehr großen Kontaktvolumen verarbeitet wird.

Das war jedenfalls unsere Ansicht. Sie war aber die Ursache nach einer Änderung zu suchen, und unter Vermeidung des Schlupfes, zur horizontalen Anordnung der Heizröhre zurückzukehren, um den Kontakt durch den ganzen Ofenquerschnitt eine schlupffreie Anordnung zu geben.

Dagegenüber standen jedoch Bedenken in Bezug auf die Leistungsfähigkeit des Schlangenteilersystems von dem eines auf Hochdruckdampf geschaltet worden war. Auch Schkopau hat dies vor längerer Zeit versucht und genau wie wir keine sich wesentlich auswirkende Verbesserung der thermischen Kraft, die von dem Hochdruckdampf zu erwarten gewesen wäre, festgestellt.

Wir haben in dem Telleröfen Schlangenrohre mit einer Länge von 59 m. Kondensierender Dampf wird mit steigender Länge des Rohres einen sich immer mehr verdickenden Kondensatfilm bilden, der den Wärmeübertrag

abbrennt. Bei der geringen Weisung der Rohre wird auf die Länge gesehen das Kondensat nur sehr langsam abfließen. Möglichst kurze Dampfwege, möglichst kleiner und rascher Kondensatablauf bei möglichst geringster Bildung eines Kondensatfilms, und möglichst guter Wärmebeaufschlagung der Wandflächen des Kontaktraumes, die der Tellerofen nicht zu liefern imstande war, war die Aufgabe die für die Gestaltung eines neuen Ofens zu stellen war. Die Lösung liegt bei Ofen 10.

Ein Rohrring mit Rohrschman, der Dampftritt an der Schnittstelle der längsten Sehne mit dem Ring. Der Kondensatabfluss an der gegenüberliegenden Stelle. Das Ganze ist eine Horde. Die erforderliche Anzahl derselben wird durch Aneinanderschweißen der Dampfführungstutzen und Kondensatabflusstutzen zusammen montiert. Die Horden sind gegen den Kondensatabfluss geneigt.

Der erwartete Bineffekt ist auch eingetreten. Der Ofen zeigte bisher eine noch nicht dagewesene Temperatur Konstanz bei völlig gleichbleibender Temperaturlage, sowohl in der Höhe als auch in der Breite. Sie liegt an allen Stellen des Ofens bei voller Belastung innerhalb eines $\frac{1}{2}$ Milli-Grades.

Dass ein solcher Ofen ein besseres Ergebnis als die vorherigen haben mußte, ist erwartungsgemäß auch eingetreten. Es konnte aber andererseits wiederum nicht besser sein als das Resultat eines guten Versuchsvorganges bei derart gegebener Kontaktfläche.

Vergleicht man die Leistung eines Ofens mit der Konstruktion Lungenhauserer Bauart ohne Unterteilung der Butoleklänge mit dem jetzigen System und Unterteilung der Butoleklänge so lieferte bei gleicher Kontaktfüllung der erste bei 77 die 78 % Ausbeute 136-140 t Bitadien, der Letztere bei 84 % ca. 200 t. Dieses Resultat bezieht sich auf mehrere Fahrperioden in diesem Jahr. Aber hierbei hinkt der Vergleich ganz wesentlich zu Ungunsten des neuen Ofens, weil die Leistung des alten Ofens noch das Resultat eines ungestörten Friedensbetriebes gewesen ist, während wir in Müll noch nicht das Glück hatten auch nur eine einzige Fahrperiode ohne erhebliche Störungen durch äußere Einflüsse durchzustehen. Nur in 2 Fällen ist es geglückt, die ersten 16-18 Tage ohne solche Störungen den Ofen laufen zu lassen. Die gemessene Ausbeute für diese Zeit lag etwa bei 87 %. Leider kam dann wieder irgendein Rückschlag, sodaß der Wunsch mit exakten Ausbeute und Leistungszahlen aufweisen zu können, durchkreuzt worden ist.

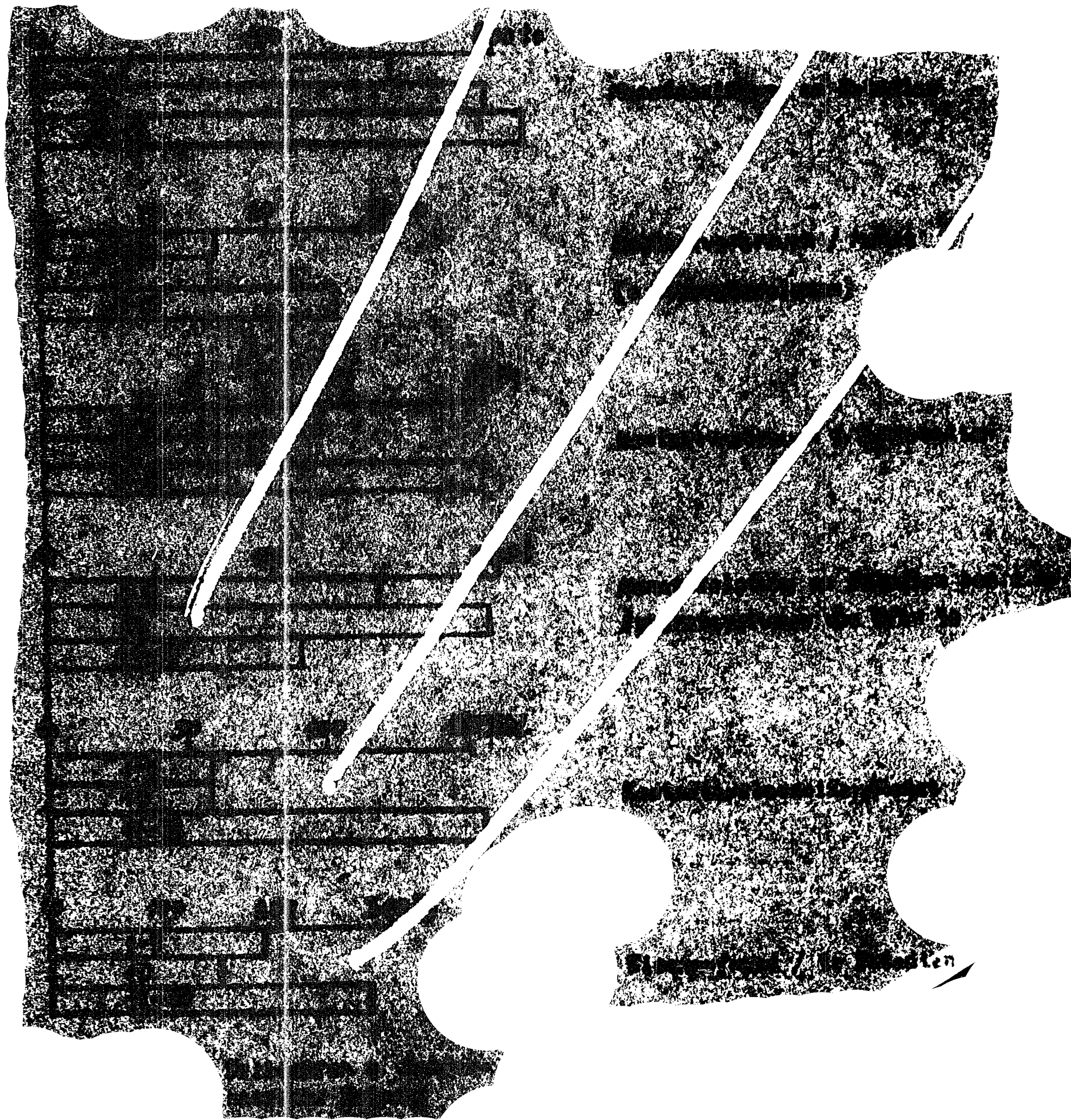
Die beigelegte Tabelle gibt einen Vergleich aller in Hils s.St. laufenden Systeme über das ganze Jahr 1943. Die Zahlen sind nur relativ zu setzen. Sie enthalten den Einfluss aller Störungen unter denen alle Öfen gleichzeitig zu leiden hatten, wie mehrmaliges, zum Teil in der Nacht nicht immer sachgemäßes durchgeführtes Abstellen, plötzliches Vor- und Zurückfahren ohne Rücksicht auf die Laufzeit, Veranlassung wegen Kontaktmangels die Öfen länger als sie eigentlich vertragen können in Gang zu halten mit nachfolgenden erschwerenden Kontaktausbau etc.

Der Vergleich fällt jedenfalls zu Gunsten des Ofens 10 aus. Die apparative Seite bei der 1. Autoldehydratisierung ist jetzt als gelöst zu betrachten. Das System des Ofens 10 wird auch bei anderen endothermen Gasreaktionen deren Wärmeverbrauch durch kondensierenden Niederdruck- bis Hochdruckampf aufgebracht werden kann, von Nutzen sein.

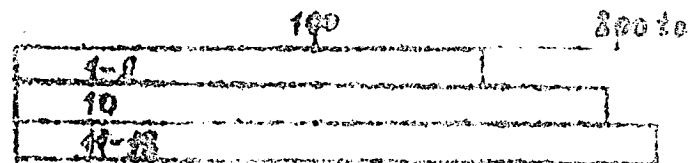
Die günstige Leistung dieser Anordnung hat zu weiteren Überlegungen geführt, wie das alte System mit den Wellerschlangen ohne einen Neuanfang auf die Wirkungsweise des Ofens 10 zu bringen ist. Die beigegebenen Zeichnungen erläutern dieses.

Die Blickrichtung der Weiterarbeit hat zur Autoldehydratisierung ist jetzt klar vorgezeichnet. Sie hat sich jetzt ganz derjenigen Kontakt annähernd, der wie ein echter Kontakt nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles mit besten Resultaten anspricht. Ein verheißungsvoller Anfang ist in Schko. mit dem gekupferten Kontakt gemacht worden. Die weiteren in Hils auf der Basis des sauren Satriumphosphats mit nur wasserlöslichen Komponenten, also ohne wasserlöslichen Sal. In Kleinen hat dieser Kontakt in der Tasche bereits Ausbeuten von über 90 % geliefert.

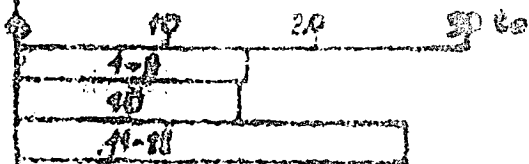
Paul W.



Belastung der Detektoren im Jahr 1999

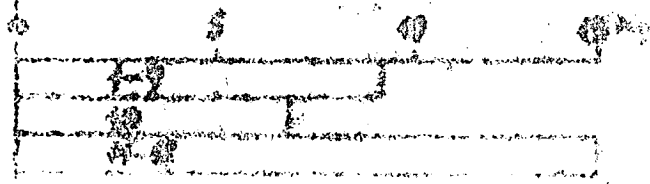


Minutabelastung an Detektoren

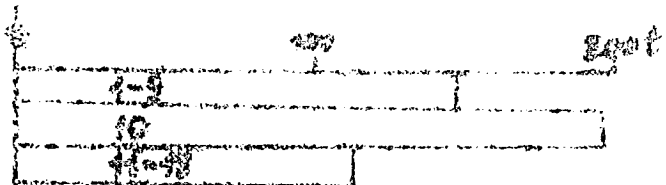


Kontaktverbrauch / Monat

(+ Apparatelöschung)

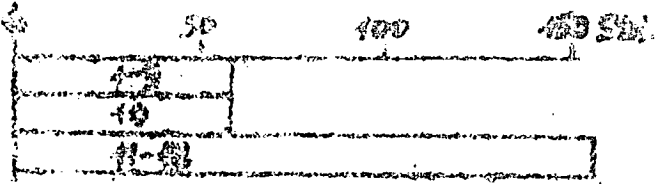


Kontaktverbrauch % bzgl. Detektoren

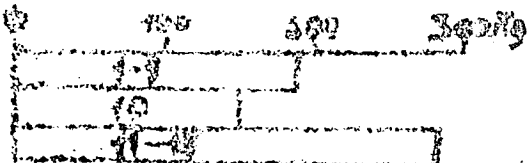


Minutabelastung an Detektoren in Einheiten

Apparatelöschung von 0 bis 10



Kontaktverbrauch in Einheiten / Monat

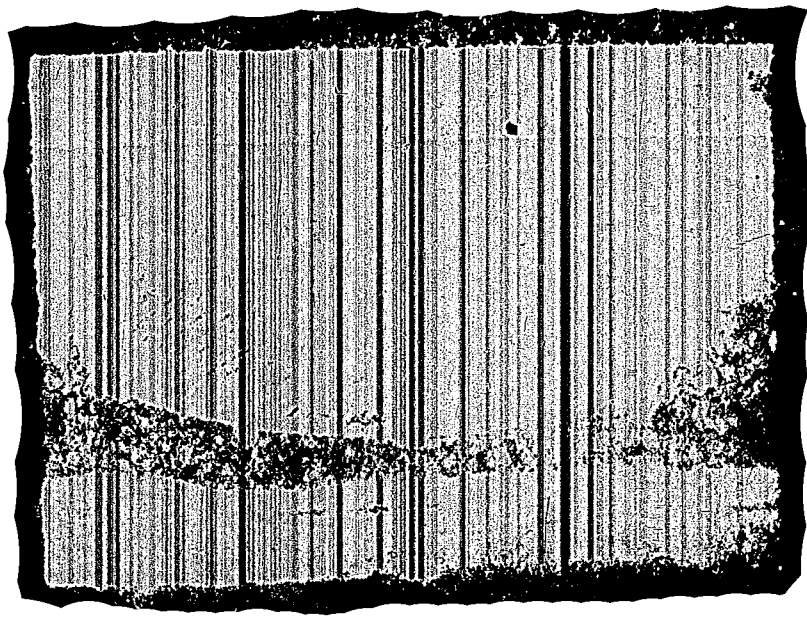


Minutabelastung in Einheiten / Monat

1-9 Detektoren u. Zangen-
Kontaktbelastung

10 Detektor "Gitter 70"

11-13 Detektor "Gitter 70"



10/1/57

