

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.



...eines echten Kontaktes, sondern als  
...in der Ferne...  
...Bei ungetragener Belastung...  
...bei geringer Belastung...  
...steigender Belastung...  
...auch gleichzeitig...  
...oder...  
...sodass eine...  
...Höhe ist an dem Ofen an allen Stellen gleich.

Mit anderen Worten: es herrscht unter dem Kontaktkorn eine ideale Arbeitstellung.

Bei 1,3 Butolverfahren sind diese Erscheinungen nicht vorhanden. Jedes Kontaktkorn ist ein Moloch, der nicht genug Butol bekommen kann und sich dabei verbrennt. Jede Steigerung der Butolzufuhr beantwortet der Kontakt mit einem rasanten Abfall der Temperatur an der Eintrittsstelle des Butols, ohne dass eine wesentliche Verschiebung der Temperaturlage in Richtung der Strömung eintritt. Die Zufuhr 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 von 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 Tellerschlangen nach dem Sangerhausener Prinzip, allen seinen bekannten Mängeln und seiner zunächst nicht ausnutzbaren Wärmekapazität. Diese Mibstände zu beseitigen, war die Arbeit von fast 10 Jahren.

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



Verfahren erweist sich als Gruppe I bezeichnet wird und die andere, die nötige Reaktionstemperatur an allen Stellen des Kontaktvollebens aufzutreiben. Letztere fassen wir zusammen in die Gruppe II.

Wir wollen bei dieser Betrachtung alle diejenigen Nebenreaktionen chem. Natur, die als Folge dieser fehlerhaften Eigenschaften des Rutadientkontaktes 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 Rutols. Der Gedanke war, auch die an der Austrittsstelle des Ofens liegende größere Masse des Kontaktes zur Arbeit heranzuziehen. Es hätte also ein Ofen dessen Fahrdauer 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 Rutadien aber ausbeutemäßig war die Auswirkung un wesentlich.

Eine andere Neuerung, die in die Gr. I gehört sind Versuche den Teil des Kontaktes, der sich verharzt 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. Drelich in Ia unternommen. So entstand der sogenannte Mittelofen. In einem kleinen Modell schien die Sache nicht aussichtslos zu verlaufen, bei einem größeren wannen jedoch die Schwierigkeiten, weil die Verharzung des Kontaktes denselben in dem Ofen unbeweglich machte.

Diese Idee, den verharzten Kontakt herauszuschaffen und durch einen neuen zu ersetzen, ist dann später in einer anderen, noch komplizierteren Form in Schöpsen wieder aufgenommen worden. In Schöpsen ist eine noch kompliziertere Vorrichtung geschaffen, Schöpsen geht davon aus, daß der Ofen ein bestimmtes Gewicht an Rutol verträgt, an welchem Punkt er verharzt zu werden beginnt. Das Gewicht des Ofens wird durch die Zufuhr des Rutols nur solange konstant gehalten, bis er ein bestimmtes Gewicht erreicht hat. Bei diesem Punkt wird der Ofen umgedreht, so daß das Rutol nach unten fließt und die Verharzung beginnt. Bei diesem Punkt wird der Ofen wieder umgedreht, so daß das Rutol nach oben fließt und die Verharzung wieder beginnt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der Ofen ein bestimmtes Gewicht erreicht hat. Die Verharzung des Kontaktes ist also jeweils die Folge einer bestimmten



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

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

Übrigens hat ein Vorschlag Tellerachlangen mit einer separaten Hochdruckdampfanlage anstelle des Sangerhausener Heizprinzips zu Beginn bereits im Februar 1937 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. An der Fahrweise wurde zunächst nichts geändert, d. h. das Butol trat entweder von unten oder von oben in den Reaktionsraum. Die glatte erscheinende Arbeitsweise dieses Systems hat wohl veranlasst einen Teil seiner Patrimonien 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 den Gedanken ausgehend, daß die Phosphorsäurewanderung eine Funktion 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 sozusagen mit Butol hinter ihr her läuft um ihr Gelegenheit zu neuer Veresterung zu geben. Fernerhin konnte eine sonnenmäßige Entlastung des Kontaktes indirekt eine Verbesserung der Temperaturlage, also der Gr. II entsprechend, eintreten. Die praktische Ausführungsform war die bekannte Unterteilung der Butolzufuhr in mehrere Zyklen in verschiedenen Höhen 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 monatlang der Bedarf von 100 t Butadien gedeckt werden, während vorher ein zweiter kleinerer Ofen hierzu mit einspringen mußte. Diese Methode wurde dann von Hülse übernommen und in größeren Aggregaten weiter entwickelt. Die Unterteilung hat uns sicher einen Schritt vorwärts gebracht.



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

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

Wir bekamen in Wülz als erste einen Hochkontaktöfen mit 20 cm Kontaktweite in die Finger und machten sofort einen derartigen Versuch. Leider nicht mit dem erwarteten Erfolg. Der Ofen stieß auch bei geringer Belastung wieder ab, nach der oben geschilderten Eigenart des Kontaktes dürfte dies eigentlich nicht der Fall sein. Eine Folge einer evtl. ungeschlossenen Unterteilung konnte auch nicht vorliegen, denn es blieb sich gleich ob diese eingeschaltet war oder nicht. Bei genauer Betrachtung der Bauweise der Ofen, die mit 160 senkrecht stehenden Röhren für Hochdruckdampf ausgerichtet sind, konnte die Möglichkeit eines Schlupfes durch den Zwischorraum an der Außenwand der Röhre und nur diese nur mit ihren Spitzen berührenden Kontaktkörper gegeben sein. Der Schlupf dürfte beim Hintereinanderschalten zweier Ofen sich nicht bemerkbar bzw. nicht sichtbar sein, weil der Hochschaltöfen kaum etwas zu leisten hat und die geringe Menge Dampf die der erste Ofen abstößt 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 Heizrohre zurückzukehren, um den Kontakt durch den ganzen Ofenquerschnitt eine schlupffreie Anordnung zu geben.

Dagegenüber standen jedoch Bedenken in Bezug auf die Leistungsfähigkeit des Schlangentellersystems von dem eines auf Hochdruckdampf geschaltet worden war. Auch Schkoppe 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 Tellerofen Schlangenrohre mit einer Länge von 59 m. Kondensierender Dampf wird mit steigender Länge des Rohres ein sich immer mehr verdickender Kondensatfilm bilden, der den Wärmetransport



abrennt. Bei der geringen Weisung der Rohre wird auf die Länge gehen des Kondensat nur sehr langsam abfließen. Möglichst kurze Dampfwege, möglichst klarer und rascher Kondensatablauf bei möglichst geringster Bildung eines Kondensatfilms, und möglichst guter Wärmebeaufschlagung der Wandkoran des Kontaktraums, 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 Rohrbohrern, 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 Dampfzufuhrstutzen und Kondensatablaufstutzen zusammen montiert. Die Horden sind gegen den Kondensatabfluss etwas geneigt.

Der erwartete Heizeffekt ist auch eingetreten. Der Ofen zeigte bisher eine noch nicht dagewesene Temperaturkonstanz 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 Taschenversuches bei derzeit gegebener Kontaktqualität.

Vergleicht man die Leistung eines Ofens alter Konstruktion Jüngerhausener Bauart ohne Unterteilung der Butolkaufte mit dem jetzigen System und Unterteilung der Butolkaufte so lieferte bei gleicher Kontaktfüllung der erste bei 77 bis 78 % Ausbeute 136-140 t Butadien, der Letztere bei 84 % ca. 210 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 Mils 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 aufzuweisen zu können, durchkreuzt worden ist.

Die beigefügte Tabelle gibt einen Vergleich aller in Hils u. St. laufenden Systeme über das ganze Jahr 1943. Die Zahlen sind nur relativ zu werten. 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, Yernar den Zwang wegen Kontaktmangels die Öfen länger als sie eigentlich vertragen können in Gang zu halten mit nachfolgenden erschwertem Kontaktaufbau etc.

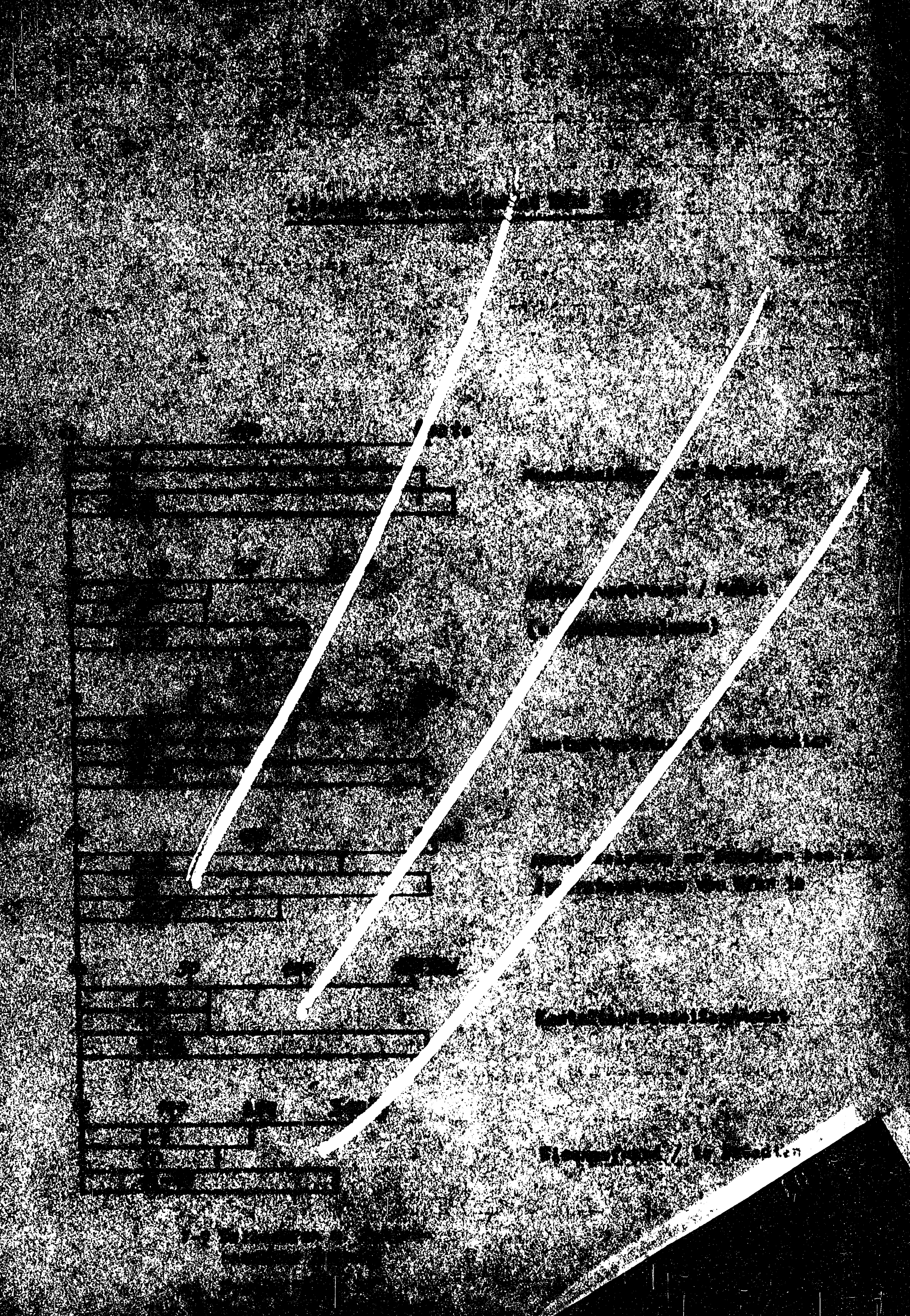
Der Vergleich fällt jedenfalls zu Gunsten des Ofens 10 aus. Die apparative Seite bei der 1. Butoldehydratisierung ist jetzt als gelöst zu betrachten. Das System des Ofens 10 wird auch bei anderen endothermen Gasreaktionen deren Wärmeverbrauch durch kondensierenden Niederdruck- bis Höchstüberdruck aufgebracht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

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

Die Blickrichtung der Weiterarbeit bei der Butoldehydratisierung ist jetzt klar vorgezeichnet. Sie hat sich jetzt ganz demjenigen Kontakt angeschlossen, der wie ein echter Kontakt nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles mit besten Umsätzen anspricht. Ein verheißungsvoller Anfang ist in Schko. mit dem gekupferten Kontakt gemacht worden. Sie weiterhin in Hils auf der Basis des sauren Satriumphosphats mit nur wasserlöslichen Komponenten, also ohne unlöslichen Schlamm. In Kleinen hat dieser Kontakt in der Tasche bereits Ausbeuten von über 90 % geliefert.

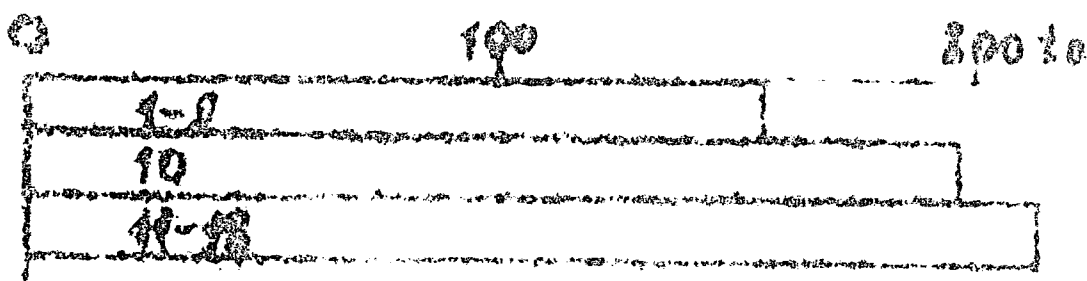
*Paulsen*



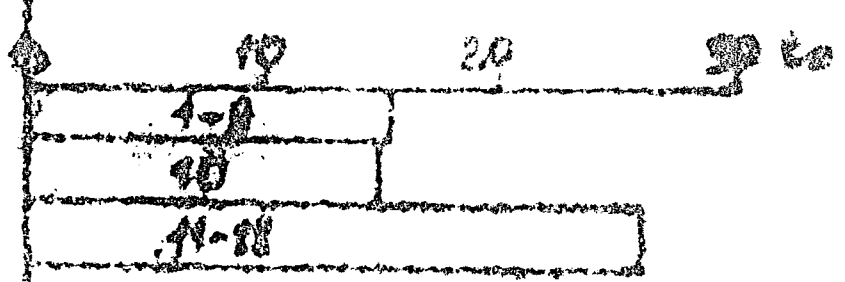




Belastung der Betriebsanlagen 1958

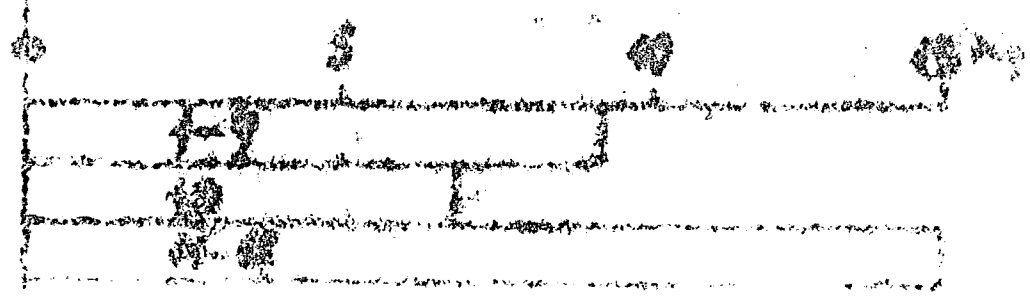


Monatsleistung an Betriebsanlagen

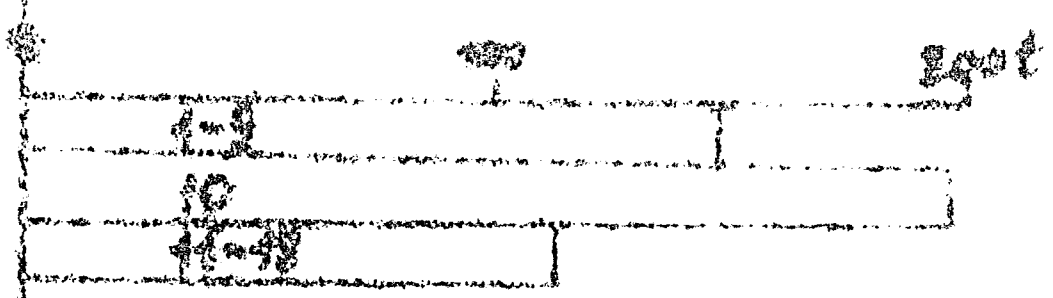


Kontaktverbrauch / Monat

(= Apparatvolumen)

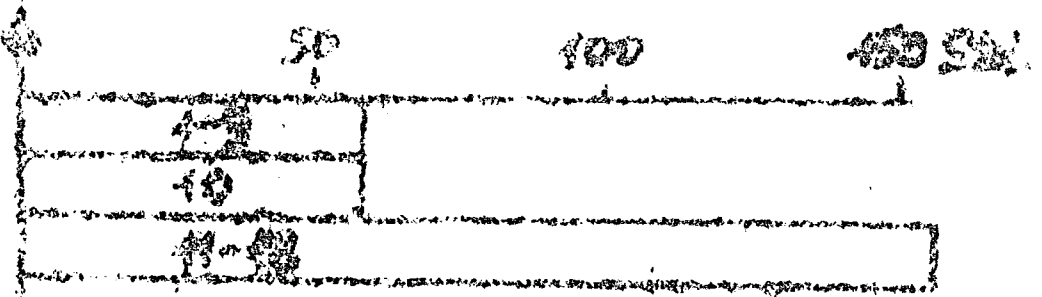


Kontaktverbrauch % kg Betriebsanlagen

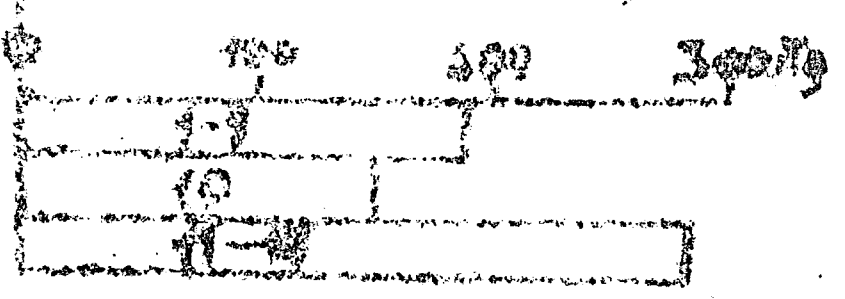


Monatsleistung an Betriebsanlagen bez. d. R.

Apparatvolumen von 1000 kg



Kontaktverbrauch % kg Betriebsanlagen



Kontaktverbrauch % kg Betriebsanlagen

1-9: In Klassen u. Anlagen  
 10: In Klassen u. Anlagen  
 11-12: In Klassen u. Anlagen

1012



