

11. August 1944
K-Abt. Dr.-Br./W.

Stand des Verfahrens zur Herstellung von Butadien

aus 1,3-Butylen glykol

Das Verfahren wird bestimmt durch folgende wesentliche Eigenschaften der Reaktion:

1. 1,3-Butylen glykol enthält 2 verschiedenwertige Hydroxylgruppen. Es ist bekannt, daß sekundäre Hydroxylgruppen sich wesentlich leichter abspalten lassen als primäre.
2. Die Reaktion ist sehr stark endotherm und verbraucht 26 Kal./Mol., wobei etwa 12 auf das sekundäre Hydroxyl und 16 auf das primäre Hydroxyl entfallen.
3. Die Reaktion läuft optimal nur in einem ziemlich eng begrenzten Temperaturbereiche, etwa 270 - 280°.
4. Die Wasserabspaltung verläuft sehr schnell, d.h. bereits in einem kleinen Teil des Kontaktvolumens vollzieht sich der Umsatz der Hauptmenge des Butols.
5. Der Kontakt wird verhältnismäßig schnell unbrauchbar durch Verschmutzung und chemische Veränderung.

Diese Eigenschaften der Reaktion sind maßgebend für die Durchführung des Verfahrens und die Konstruktion der Kontaktapparate. Zur Zeit wird im wesentlichen in 2 verschiedenen Ofensystemen gearbeitet.

I. Das Vorkontaktsystem

Aus der Erkenntnis heraus, daß sich der Umsatz in einem verhältnismäßig kleinen Teil des Kontaktes vollzieht, wobei die Wärmeanforderung in den früher vorhandenen Apparaturen nicht gedeckt werden konnte und die ersten Kontaktstufen sehr schnell unwirksam wurden, wurde in Sko (mit Dr. O. Dorre) 1939 das Vorkontaktsystem entwickelt.

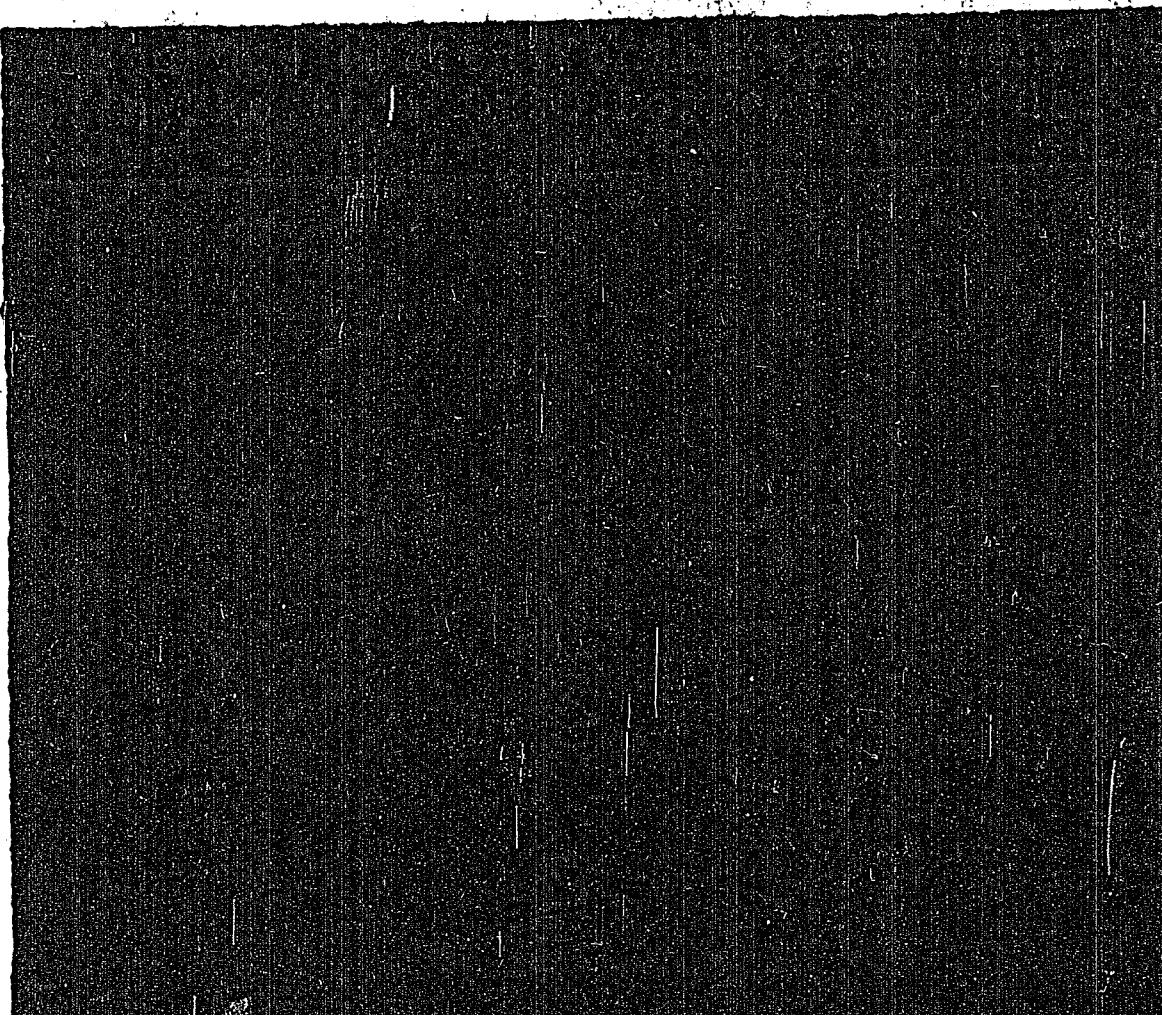


Bild 4

10.0

DATA SOURCES

8113-5

ausgetragen. Es ist eine sehr gute Sache, dass darüber
nachgedacht wird.

Der Name "Verein" ist sehr gut gewählt, da es eine gewisse Ausdehnung
der Haltung und der Ideale des Vereins zu erwarten
ist. Ich würde mich freuen, wenn der Name "Verein
für die Förderung der sozialen Arbeit" gewählt
würde, da es eine gewisse Ausdehnung der Haltung und
der Ideale des Vereins zu erwarten ist. Ich würde mich freuen,

sehr guter Kontakt erhalten. Als Träger wird heute allgemein Koks verwendet, der sich dem Graphit als gleichwertig erwiesen hat. Versuche, die Kontaktherstellung kontinuierlich zu gestalten, sehen günstig aus. Es kann noch angefügt werden, ob auf die Feinkörnigkeit der Salze noch ein richtiger Zusammensetzung größter Wert zu legen ist.

Entsprechend der Mehrwertigkeit der Hydroxylgruppen im 1,3-Butylen-glykol fallen bei der Butadienerstellung vielerlei Nebenprodukte an. Tabelle Bild 7 gibt eine Aufstellung über die bisher nachgewiesenen Stoffe.

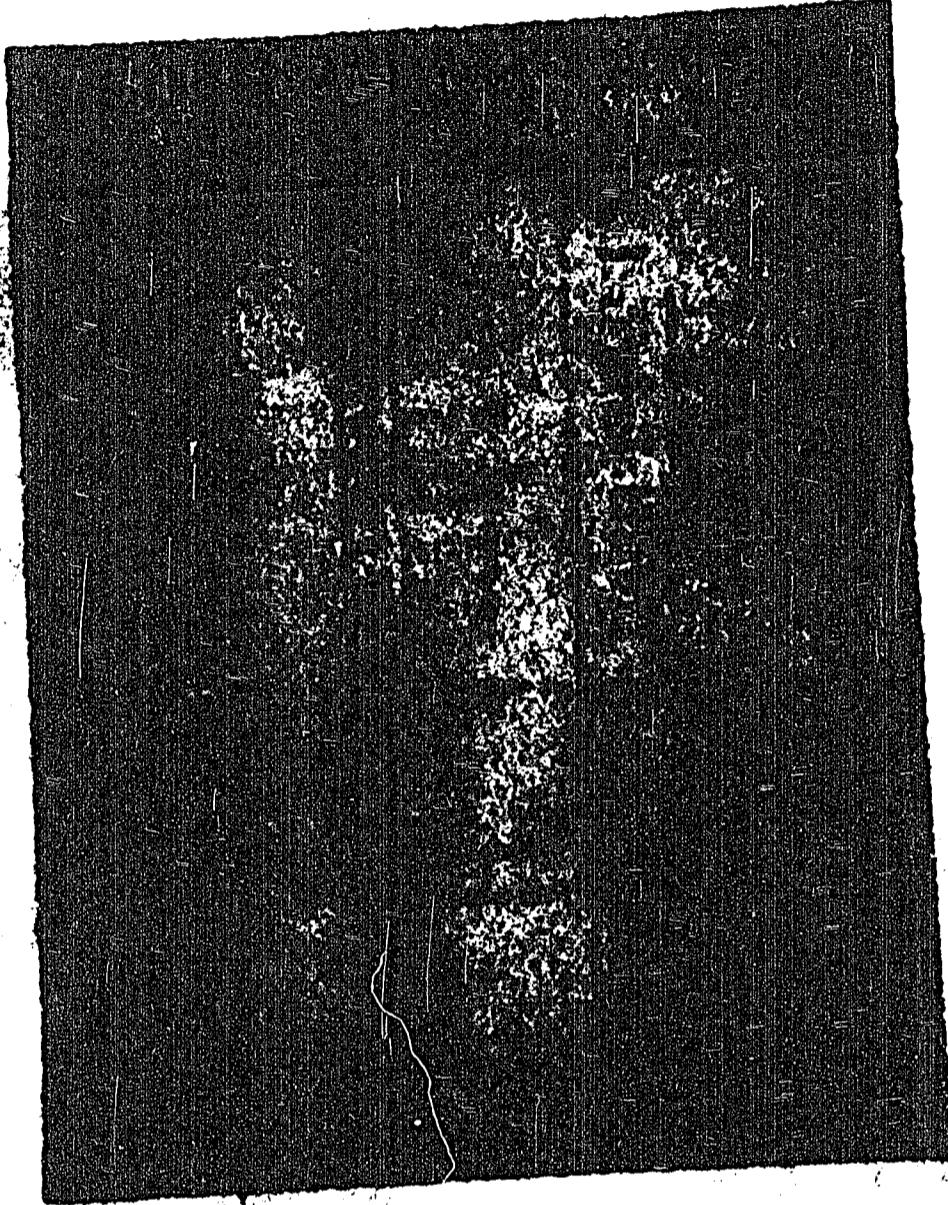


Bild 7

Die Stoffe selbst sind nach ihren Siedepunkten geordnet aufgeführt und ihre Stabilität gibt unter Berücksichtigung der Bildung von Grünzucker bei bestimmten Gemischen unter sich und mit Wasser die Lage für die Verarbeitung der Nebenprodukte. Die wichtigsten Nebenprodukte sind auschließlich Propylen

Butylen
Butyraldehyd
 α -Methyldihydroxypropan
Allylkarbinc

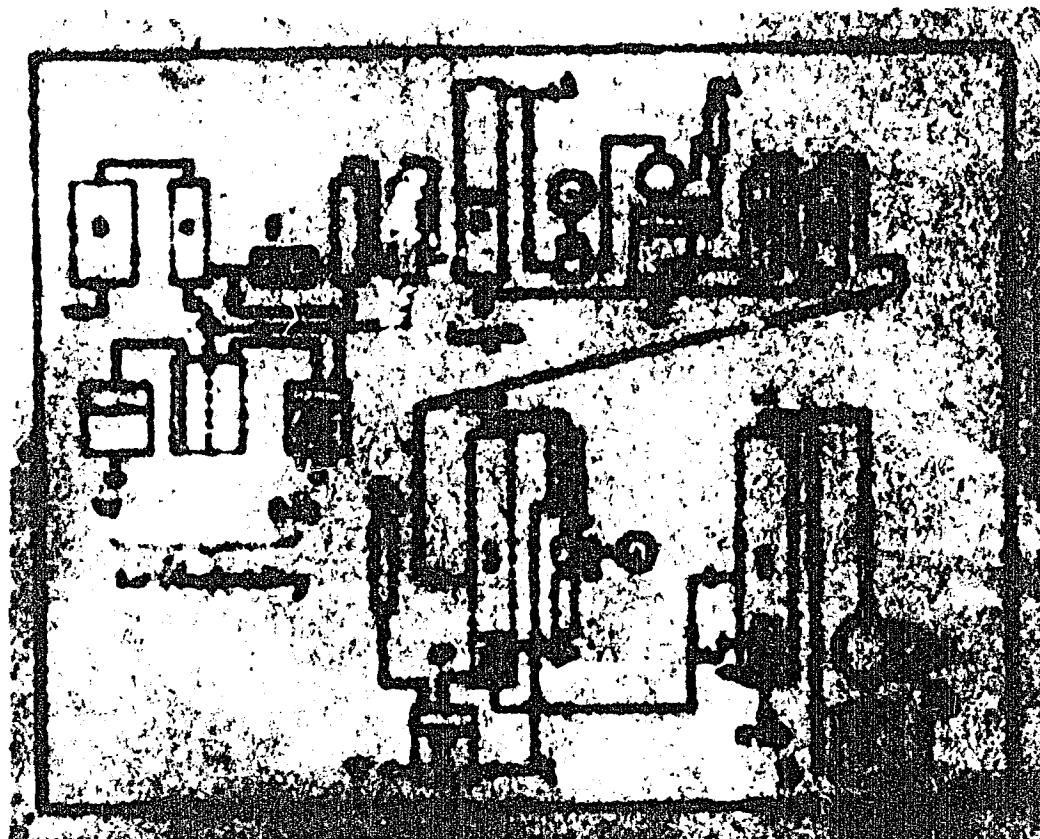


Bild 8

Es sei zum Abschluß die Aufarbeitung des Rohbutadiens kurz geschildert (Bild 8). Das der Ofen verlassende Gemisch von Butadien, Nebenprodukten und Wasser wird in einem Kühler abgekühlt, wobei die Hauptmenge der Öle und das Wasser abgeschieden und der Ölauflaufung zugeführt werden. Das Rohbutadien, das ca 90 - 93 %ig ist, wird von Nebeln erfaßt, in Kühlern auf $+1^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, um Öle und Wasser abzutrennen, dann zur Verharzung der Aldehyde mit flüssiger Kalilauge gewaschen. Dabei fällt das sogenannte "Laugeöl" an. Das Gemisch wird dann auf 4 - 5 Atm. komprimiert und verflüssigt. Zur Entfernung von Resten Aldehyd und Wasser wird über festem Ätzkali getrocknet. Hier hat HÜLS im Unterschied zu denkonkurrenz die Trennung mit Ätzkali verlassen und an Stelle davon eine seitwärtsführung durch Zugabe von Methanol erzielt. Wir haben die Ätzung mit Rücksicht auf die hohen Anforderungen, die die Produktion an Wasser-, Aldehyd- und Methanolfreiheit stellt, beibehalten, weil wir dadurch die erforderliche Sicherheit erreicht werden kann. Eine gründliche Abtrennung der Aldehyde früher so gefürchteten Peroxydbildung praktisch zum Abschluß gebracht.

Das so vorbehandelte Rohbutadien (ca 96 %ig); das noch 3 % Propylen enthält, wird in der Destillation (die Destillation wird nach dem Prinzip der Brüderkonzentration) (Kreiselpumpe) durchgeführt und führt nach folgendem Trennungsvorgang übergehende Heimpropylen wird nach Durchströmen eines Wärmetauschers auf 6 Atm. komprimiert und zur Verflüssigung (Wärmetauscher der Kühle) eingeleitet. Dabei gibt es seine Verdampfungswärme zur Beheizung des blauen Inhaltes ab. Das flüssige Propylen wird dann teils als Rücklauf wieder auf die Kühle entspannt, teils ins Tanklager abgeführt. Die Anlage arbeitet hauptsächlich automatisch mit großer Zuverlässigkeit und stellt die billigste Ausführungsform dieser Destillation dar.

Wollte man nämlich das Butadien ebenfalls drucklos ohne Brüdenkompression destillieren, so mußte man entsprechend dem tiefen Siedepunkt des Propylen (-45°) mit Tieftemperatur-Sole arbeiten, was ohne Zweifel wesentlich höhere Spesen verursachen würde. Wir sind mit diesem Säillationsverfahren so zufrieden, daß für die weiter unten zu beschreibende Neuanlage zur Aufarbeitung des Retourbutadien die Destillation auch des Butadiens nach oben geschildertem Prinzip vorgesehen ist. Dahingehende Betriebsversuche wurden bereits durchgeführt und fielen erwartungsgemäß günstig aus. Das propylenfreie Rohbutadien wird in Kolonne II drucklos unter Verwendung von Kaltesole destilliert. Gelegentlich auftretende Vereisungen in Kolonne I werden durch Einspritzung kleiner Methanolmenzen beseitigt. Dieses Methanol muß für die Zahlerbuna-Fabrikation aus dem Butadien wieder entfernt werden, was durch eine Waschung des flüssigen Butadiens mit Wasser erreicht wird.

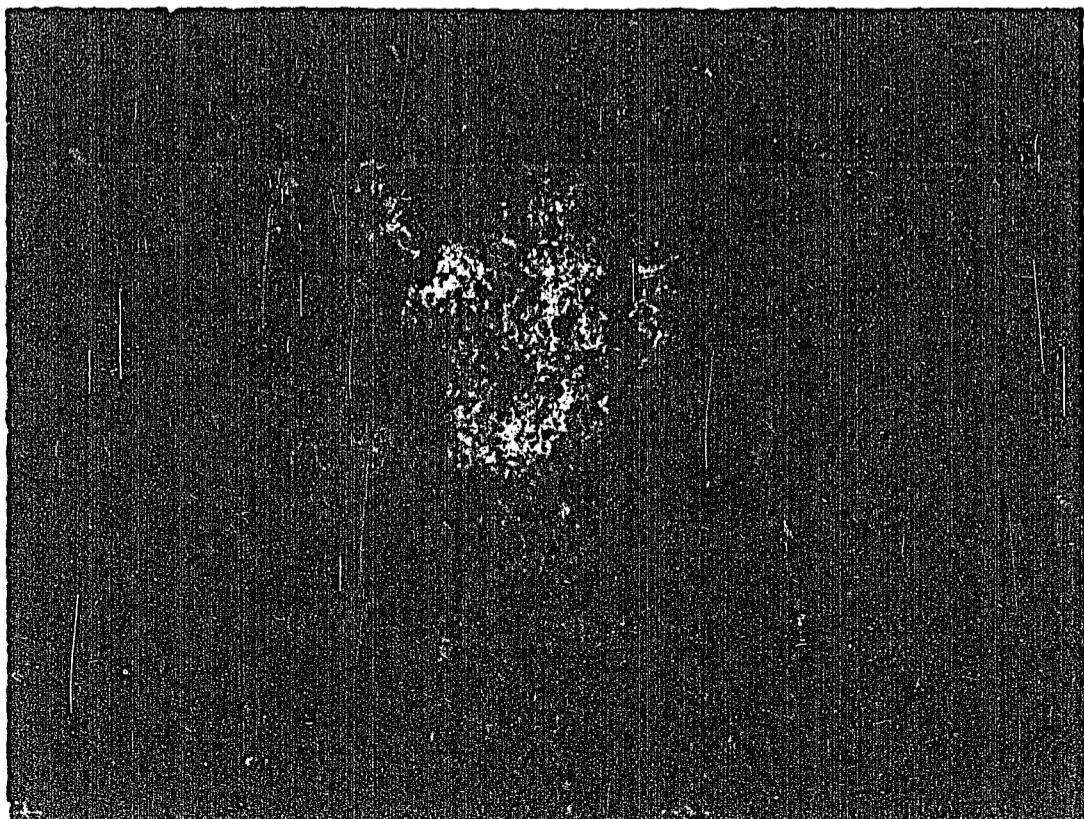
Analytische Werte:

Butadien:	99,1 % Dien
	0,1 % Propylen
	0,1 % α -Butylen
	0,1 % β -Butylen
	<0,005 % Methanol
	<0,01 % Wasser
Propylen	99,9% Sig

Der Blasenrückstand von Kolonne II, der im wesentlichen aus Allylkarbinol, Methyldihydropyran und Aldehydkondensationsprodukten besteht, wird ausgefegt und mit den übrigen ölichen Nebenprodukten aufgearbeitet.

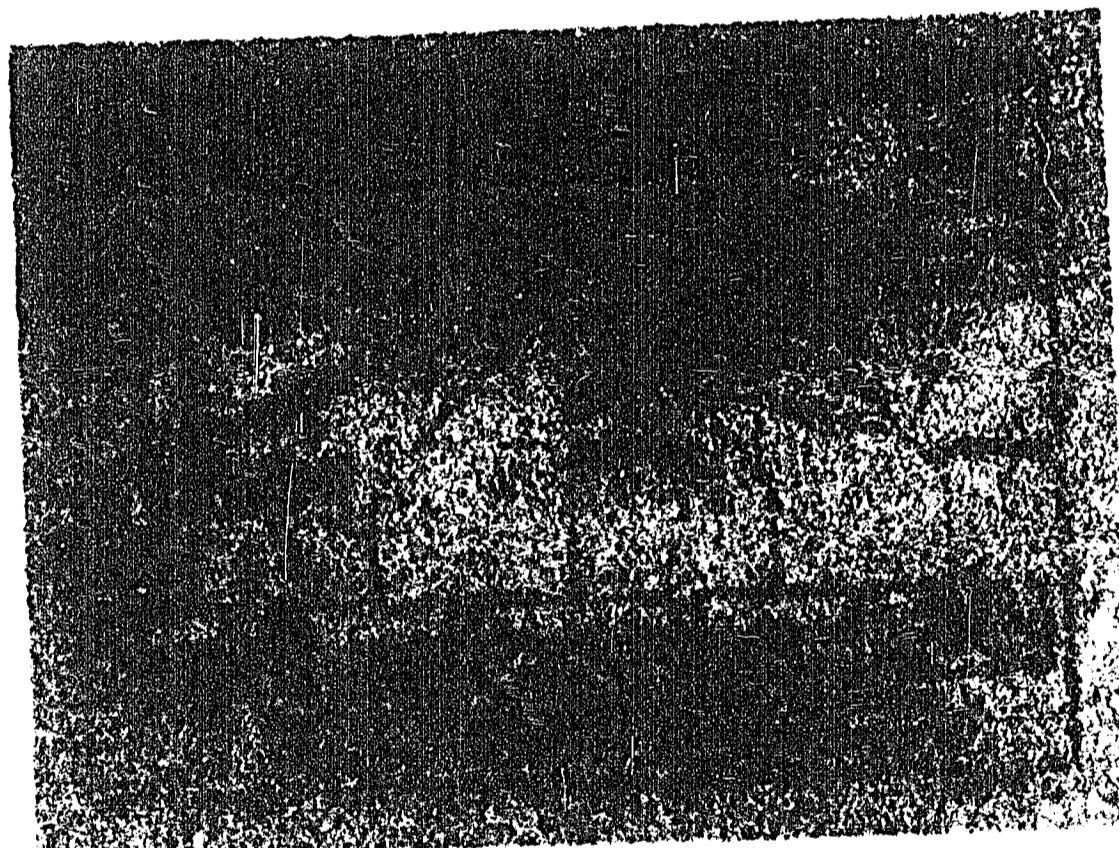
Aufarbeitung der Nebenprodukte

Beim Abkühlen der den Ofen verlassenden Reaktionsprodukte fallen eine wässrige und eine ölige Schicht an. Die wässrige Schicht enthält ca 8 % organische Sulfatanz. Die Aufarbeitung ist aus Bild 9 zu ersehen.



Wasserketogene

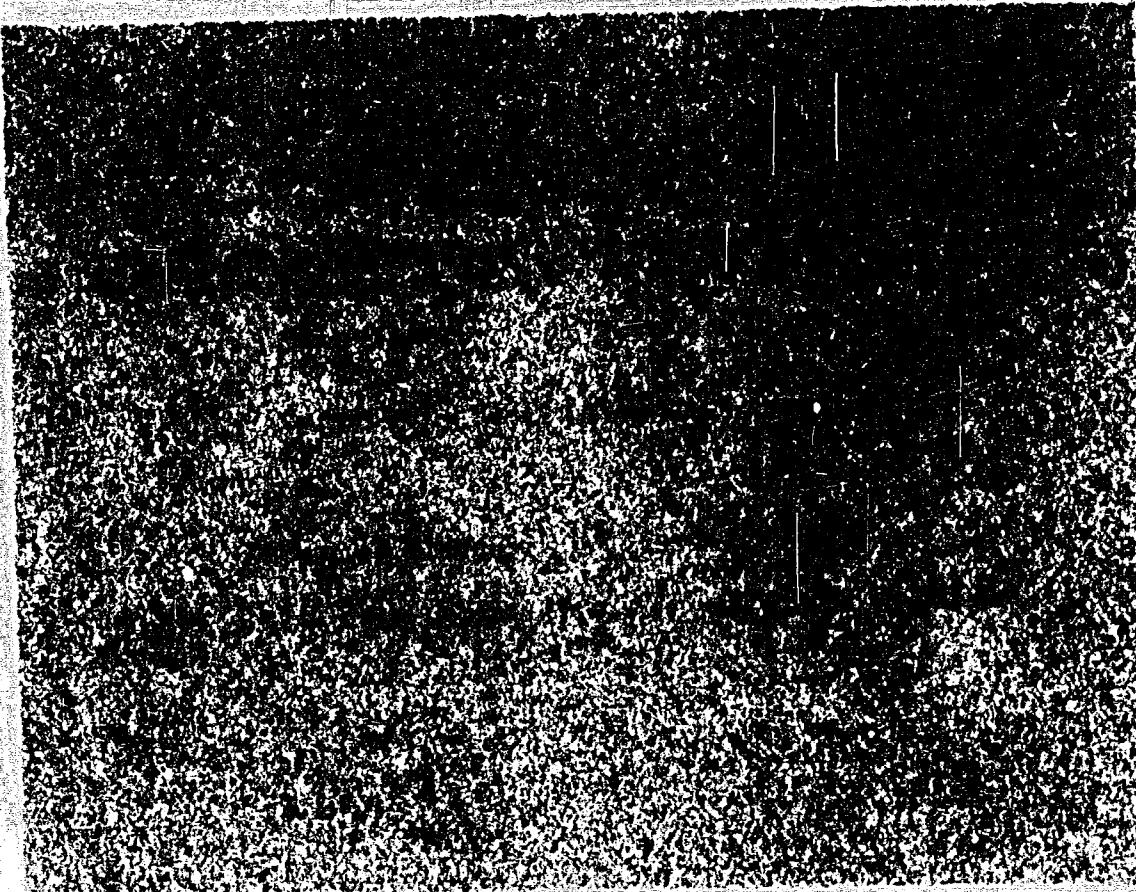
Das Rohwasser wird einer kontinuierlichen Abtrennung unter Durchströmung verschiedener Trennstufen, welche durch Flüssigkeiten von offenem "Auslauf" der zentrope Mehrstoffgehalte abgetrennt werden. Dies geschieht wieder Wasser ab, welches in die Kühleleitung fließt. Dadurch stellt ein noch schwach rücksendes Biogassubstanz dar, welche auf die Ankerheizung und geschiedenen organischen Stoffe werden. Auf diese Weise erhalten Orentihler erhaltenen Öl ("Ofenöl") verarbeitet. Das sogenannte Rohöl mit etwa 4-8 % Wasser. Diese Zusammensetzung wird nun durch diesen Wassergehalt bestimmt, ob die bereits angedeutete Bildung von Azeotropen zu erwarten ist. Bezwegen wird in einer "Auszkeilen" des Wassers kontinuierlich zentrope herabsetzt, so dass das Wasser praktisch wasserfrei ist, erhältet. Dieses Öl wird kontinuierlich aufgearbeitet. Und auf diese Weise kann man zu ersehen.



10502

bereits beschriebenen Brüderkomprässionsprinzipes ohne Nachteil an das Gemisch Butadien- α -Butylen vom α -Butylen abgetrennt, was unter normalen Destillation-Bedingungen durchaus möglich ist. Das Gemisch Butadien- α -Butylen wird in Kolonne II, die wegen ihrer Höhe (80 cm) abgeschrägt aufgestellt wird, bei schwachem Überdruck (1-2 atm) unter Verwendung von Methylamin getrennt, wobei nach unseren technischen Versuchen ein ca. 99 %iges Butadien erhalten wird, was nach einer Wasserwäsche zur Entfernung der leichten Spuren Methylamin direkt in die Polymerisation eingesetzt werden kann. Das am Kopf erhaltenen Butylen-Amingemisch wird mit Wasser aufgewaschen. Das zurückgewonnenen Amin wird nach Trocknung der Kolonne wieder zugeführt. Das Butylen ist nach unseren Versuchen etwa 70 %ig gewesen, doch dürfte die Verwendung der projektierten Kolonne eine wesentliche Steigerung der Trennscharfe bringen. Die im Schema gezeichnete 3. Kolonne ist nur als Reserve gedacht. Die Anlage ist für 2.000 Moto ausgerichtet und befindet sich z.Z. im Bau. Das Verfahren hat über seinen speziellen Zweck für uns nichts eine gewisse Zukunft, wenn es doch darum handeln sollte, Butadien-Butylen-Gemische aus anderen Butadien-Verfahren aufzuarbeiten und stellt heute das einzige großtechnische, für diesen Zweck verwendbare Verfahren dar. Die Spesen sind nach vor- sichtiger Schätzung mit etwa RM 0,04 pro kg Butadien einzusetzen.

Während der Bearbeitung dieser Fragen hat es sich gezeigt, daß dort, wo eine Zahlen-Buna-Fabrikation vorhanden ist, durch Einführung des Retourbutadiens in diese eine wesentlich einfacher grundsätzliche Aufarbeitung möglich ist. Bei dem vollständigen Butadienkreislauf in der Polymerisation mit Alkalimetall kann eine nahezu quantitative Trennung von Butadien und Butylen erreicht werden. Es wird heute in Schiphu ein Teil des Retourbutadiens bereits aufgearbeitet und es hat sich gezeigt, daß der Butadienanteil im Retourbutadien durch das laufende Bernusholen der Butylene im Ansteigen ist.



Die Ergebnisse aus Tabelle 13 noch stärker angeben über den Einfluss des Kupferzusatzes der Katalysatoren gegeben. Zusätzlich dazu über den Stand des Erfolges ist zu sagen, daß augenscheinlich eine Ausbeute von 80, - 81 % erzielt wird, die sich auf der Nebenproduktion vermeidbarer Verunreinigungen bezieht, wie sie oben dargestellt sind. Offenbar

ist dies aus den Anschichten für die Rohtarrentwicklung? Darauf sei zu sagen, d. werden wir nach völliges Verlust der alten Ofn. auf die Katalysatorenwechsel schaute, mit einer Ausbeutessteigerung von 1-2 % Ausbeuteausbautechnik können können. Es hat sich (Arbeiten des Dr. Seubert) eine ganz erstaunliche Verhinderung entwickelt. Es wurde festgestellt, daß man durch Zusatz von Wasserstoff zu den Reaktionsgasen eine erhebliche Steigerung der Ausbeute um einiges (5 % gegenüber dem bisherigen Stand) erreicht. Die Wirkung des Wasserstoffs beruht vornimlich auf der Zurückdrängung von Dehydrierungsvorgängen, die besonders bei dem intermediär gebildeten Allylcarbinol stattfinden des Crotonaldehyds führen. Dieser Crotonaldehyd ist in erster Linie für die Verhinderung und dadurch teilweise für das Unwirkbarwerden des Kontaktes verantwortlich zu machen. Bei Wasserstoffzusatz wird, wie nachgewiesen ist, die Crotonaldehydbildung weitgehend zurückgedrängt, wobei gleichzeitig die erwähnte Ausbeutessteigerung insgesamt auf Kosten der hochaledenden Nebenprodukte vor sich geht. Besondere deutlich ist dieser Effekt bei der Dehydrierung des Allylcarbinols, wo durch Wasserstoffzusatz eine Ausbeutessteigerung von 60 auf 80 % erzielt wird. Der sonst reichlich in den über vorhandene Crotonaldehyd ist dabei fast völlig verschwunden. Die Ergebnisse einer Reihe von Großversuchen haben die oben erwähnten Angaben erhärtet.

Aus Kleinversuchen hat sich eine weitere Steigerungsmöglichkeit unter gleichzeitiger Verwendung des schon länger bekannten Kupferkatalysators ergeben. Es liegen Versuche im Labormaßstab vor, daß bei gleichzeitiger Verwendung von Kupferkatalykt und Wasserstoff Konzentrationszeiten bis zu 10 Wochen bei Ausbeuten von 86 % erzielt werden. Allerdings steht der Beweis des Großversuches hier noch aus. Zweitens wird sich der günstige Einfluß des Wasserstoffs und des Kupferkontaktes, zu allen durch rein technische Maßnahmen erzielten Fortschritten, so das ohne Übertreibung Optimismus noch mit einer gewissemmaßlichen Verträglichkeit des Verfahrens rechnet werden kann.