

21. August 1960
K-Abt. Dr. Br./U.

Stand. Des. Vorrichtung zur Durchführung von Dehydrierungen am 1.12.1960

Das Verfahren wird bestimmt durch folgende wesentliche Eigenschaften der Reaktion:

1. 1,3-Butylenglykol 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 28 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 Temperaturbereich; 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 in 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 Wärmeerforderung in den früher vorhandenen Apparaturen nicht gedeckt werden konnte und die ersten Kontaktschichten sehr schnell unwirksam wurden, wurde in Sko (mit Dr. O. Dörger) 1939 das Vorkontaktsystem entwickelt.

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

Stadium des Verfahrens zur Herstellung von Butadien

aus 1,3-Butylenglykol

Das Verfahren wird bestimmt durch folgende wesentliche Eigenschaften der Reaktion:

1. 1,3-Butylenglykol 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 28 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 Temperaturbereich; 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 in 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 Kontaktzonen sehr schnell unwirksam wurden, wurde in Sko (mit Dr. O. Dörner) 1939 das Vorkontaktsystem entwickelt.

In Bild 1 wird der Umsatz des Butols in Abhängigkeit von der Länge der Kontakte dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß besonders im Anfang der Kurve in ca 1/4 des Kontaktes 70 - 80 % des Butols umgesetzt werden.

Das bedeutet, daß der Katalysator unterteilt wird in einen kleinen Teil, der in einem Verhältnis zu großer Heizfläche ausreicht, und einen größeren Teil, der mit Hochdruckdampf geheizt wird. Der Vorkontakt ist von großem Nutzen. Der Vorkontakt ist, wie schon erwähnt, sehr häufig gewechselt, während der Hauptkontakt entsprechend länger halten sollte. Unsere Vorversuche über Ausbeuten bis 85 % d. Th., wobei sich zeigte, daß der Katalysator die doppelte Lebensdauer wie bisher erreichte. Der neue Katalysator, der 1941 in Schkopau in Betrieb genommen wurde, war mit 10 % des Butols mit einer angegebenen Leistung von je 250 Moto ausgestattet. Es zeigte sich nun bei der Inbetriebnahme im Sommer 1941, daß die Leistung noch Ausbeuten der Vorversuche erreicht war. Es trat ein wesentlicher Fortschritt, nämlich der Temperaturverlauf, der Fortschritte erzielten waren. Die Untersuchungen lieferten auf Grund der Versuche bei der Übersetzung der geometrischen Verhältnisse der Versuchsanlage, die der Vorversuch wurde, auf Grund der Versuche sehr schnell in der Versuchsanlage, wie die Tabelle 2 zeigt, genau in der Fall war.

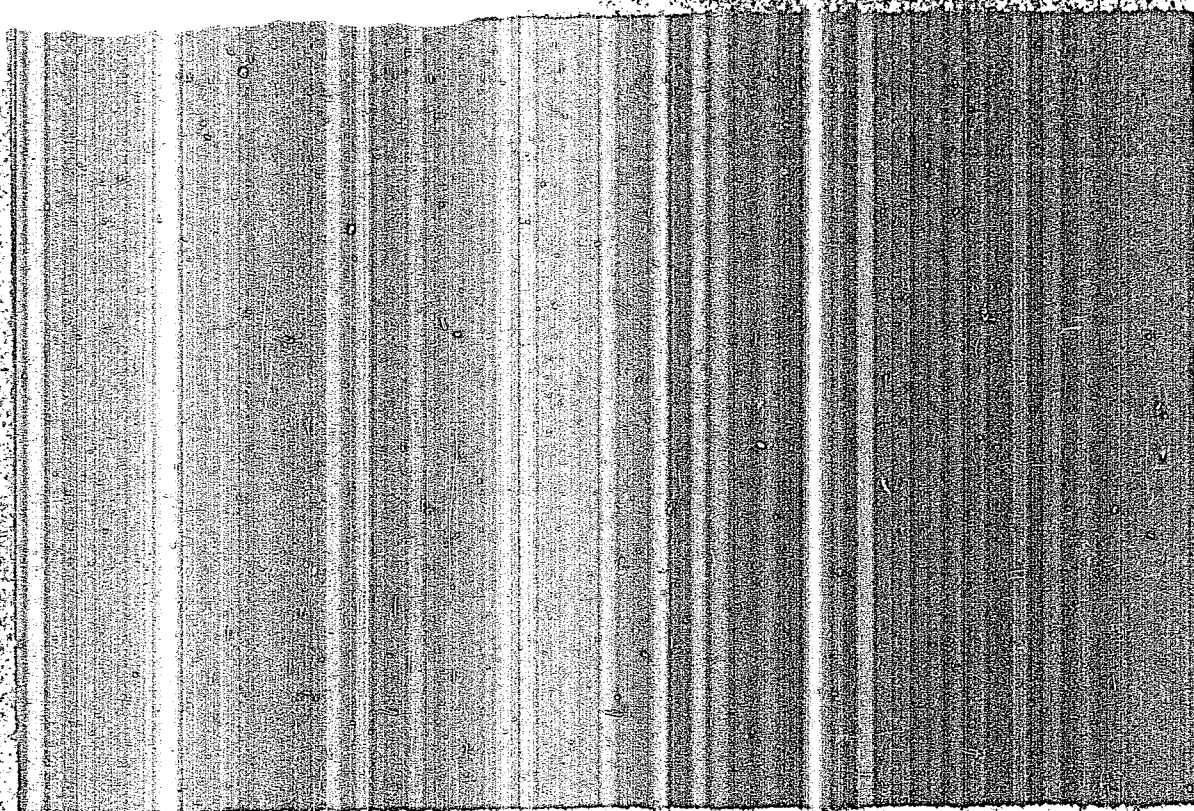
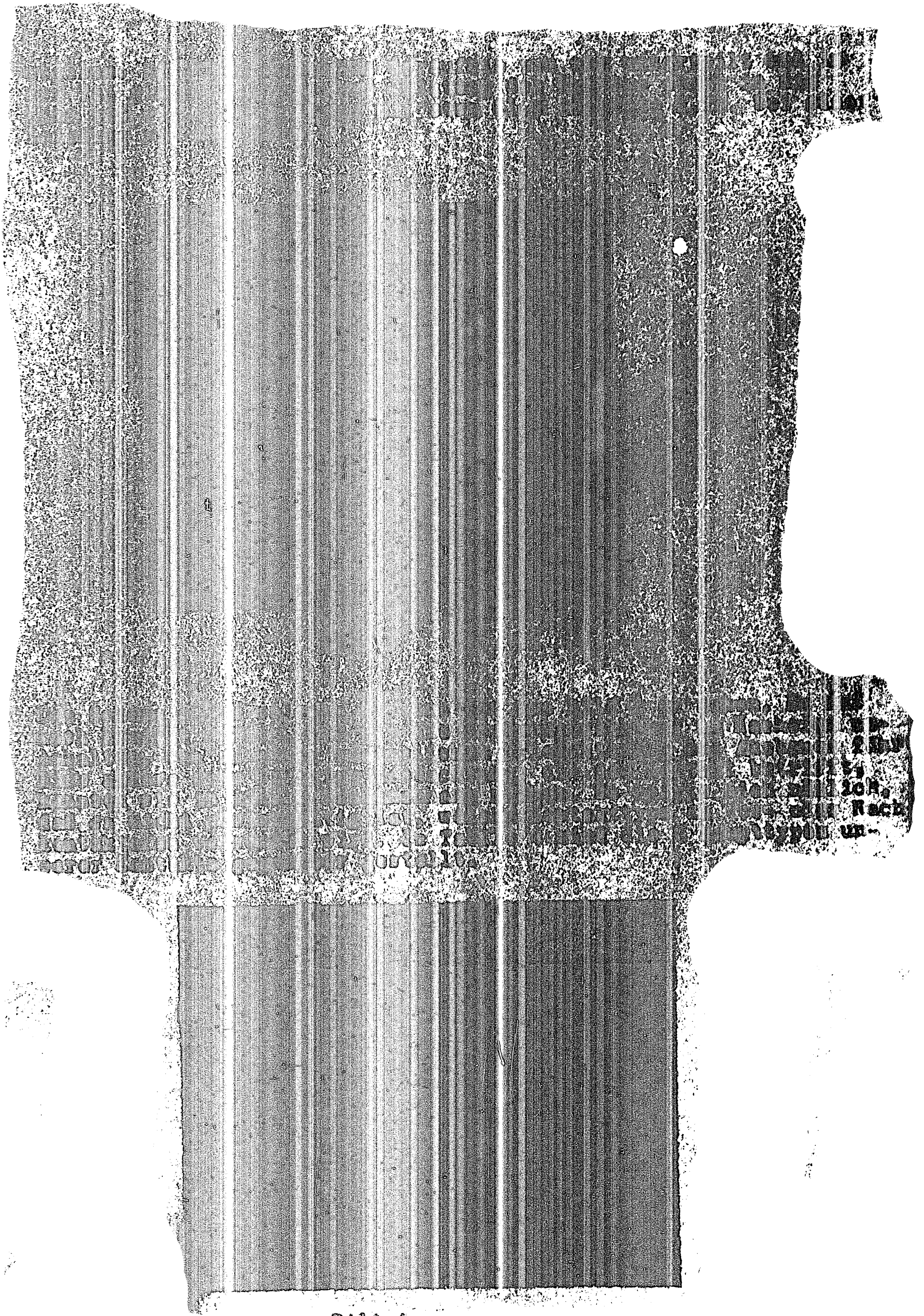


Bild 2

Das bedeutet, daß die "Querschnittbelastung" erheblich größer wie früher geworden war. Es ergab sich als Folgerung, daß zu den angegebenen wesentlichen Eigenschaften der Reaktion noch eine neue, nämlich die von uns benannte "Querschnittbelastung", dazukam. Man kann einem gewissen Kontaktquerschnitt nur eine gewisse, möglichst kleine Butolmenge zum Umsatz zuführen, wenn man lokale Überlastungen vermeiden will. Zur gleichen Zeit hatte man gute Erfolge durch die Unterteilung des Butols in kleine Teile bei den alten Sanger-Katalysatoren erzielt. Diese Tatsache mußte auf das Vorkontaktstadium übertragen werden. Der Zustand der Versuchsanlage wieder her-



...ungesetzlich
...sehr günstig
...Lebensdauer
...heute den Vor-
...Mittel

...Büchse-Zufuhr zum
...das eine Un-
...Führung brin-
...liegen an.
...Ofen nach den
...gebaut und
...Ausbau bei rund
...von den Erkenntnis-
...eine in der
...eine weitere Ver-
...von Einleitungen mit
...auch ein. Es sollte sich
...schlecht ausgeführte
...von früheren Un-
...erfolgreich wurde
...bei
...Büchse-Zufuhr
...als
...wurden.

...Kontrollen
...ein
...eines
...Voraussetzung
...letzte
...die Schutz

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

1. **Verfahren**
 2. **Material**
 3. **Geräte**
 4. **Methoden**
 5. **Ergebnisse**
 6. **Diskussion**
 7. **Fazit**
 8. **Literatur**
 9. **Anhang**
 10. **Index**
 11. **Abbildung**
 12. **Tabelle**
 13. **Formel**
 14. **Grafik**
 15. **Diagramm**
 16. **Skizze**
 17. **Zeichnung**
 18. **Bild**
 19. **Foto**
 20. **Video**
 21. **Audio**
 22. **Text**
 23. **Diagramm**
 24. **Skizze**
 25. **Zeichnung**
 26. **Bild**
 27. **Foto**
 28. **Video**
 29. **Audio**
 30. **Text**
 31. **Diagramm**
 32. **Skizze**
 33. **Zeichnung**
 34. **Bild**
 35. **Foto**
 36. **Video**
 37. **Audio**
 38. **Text**
 39. **Diagramm**
 40. **Skizze**
 41. **Zeichnung**
 42. **Bild**
 43. **Foto**
 44. **Video**
 45. **Audio**
 46. **Text**
 47. **Diagramm**
 48. **Skizze**
 49. **Zeichnung**
 50. **Bild**
 51. **Foto**
 52. **Video**
 53. **Audio**
 54. **Text**
 55. **Diagramm**
 56. **Skizze**
 57. **Zeichnung**
 58. **Bild**
 59. **Foto**
 60. **Video**
 61. **Audio**
 62. **Text**
 63. **Diagramm**
 64. **Skizze**
 65. **Zeichnung**
 66. **Bild**
 67. **Foto**
 68. **Video**
 69. **Audio**
 70. **Text**
 71. **Diagramm**
 72. **Skizze**
 73. **Zeichnung**
 74. **Bild**
 75. **Foto**
 76. **Video**
 77. **Audio**
 78. **Text**
 79. **Diagramm**
 80. **Skizze**
 81. **Zeichnung**
 82. **Bild**
 83. **Foto**
 84. **Video**
 85. **Audio**
 86. **Text**
 87. **Diagramm**
 88. **Skizze**
 89. **Zeichnung**
 90. **Bild**
 91. **Foto**
 92. **Video**
 93. **Audio**
 94. **Text**
 95. **Diagramm**
 96. **Skizze**
 97. **Zeichnung**
 98. **Bild**
 99. **Foto**
 100. **Video**
 101. **Audio**
 102. **Text**
 103. **Diagramm**
 104. **Skizze**
 105. **Zeichnung**
 106. **Bild**
 107. **Foto**
 108. **Video**
 109. **Audio**
 110. **Text**
 111. **Diagramm**
 112. **Skizze**
 113. **Zeichnung**
 114. **Bild**
 115. **Foto**
 116. **Video**
 117. **Audio**
 118. **Text**
 119. **Diagramm**
 120. **Skizze**
 121. **Zeichnung**
 122. **Bild**
 123. **Foto**
 124. **Video**
 125. **Audio**
 126. **Text**
 127. **Diagramm**
 128. **Skizze**
 129. **Zeichnung**
 130. **Bild**
 131. **Foto**
 132. **Video**
 133. **Audio**
 134. **Text**
 135. **Diagramm**
 136. **Skizze**
 137. **Zeichnung**
 138. **Bild**
 139. **Foto**
 140. **Video**
 141. **Audio**
 142. **Text**
 143. **Diagramm**
 144. **Skizze**
 145. **Zeichnung**
 146. **Bild**
 147. **Foto**
 148. **Video**
 149. **Audio**
 150. **Text**
 151. **Diagramm**
 152. **Skizze**
 153. **Zeichnung**
 154. **Bild**
 155. **Foto**
 156. **Video**
 157. **Audio**
 158. **Text**
 159. **Diagramm**
 160. **Skizze**
 161. **Zeichnung**
 162. **Bild**
 163. **Foto**
 164. **Video**
 165. **Audio**
 166. **Text**
 167. **Diagramm**
 168. **Skizze**
 169. **Zeichnung**
 170. **Bild**
 171. **Foto**
 172. **Video**
 173. **Audio**
 174. **Text**
 175. **Diagramm**
 176. **Skizze**
 177. **Zeichnung**
 178. **Bild**
 179. **Foto**
 180. **Video**
 181. **Audio**
 182. **Text**
 183. **Diagramm**
 184. **Skizze**
 185. **Zeichnung**
 186. **Bild**
 187. **Foto**
 188. **Video**
 189. **Audio**
 190. **Text**
 191. **Diagramm**
 192. **Skizze**
 193. **Zeichnung**
 194. **Bild**
 195. **Foto**
 196. **Video**
 197. **Audio**
 198. **Text**
 199. **Diagramm**
 200. **Skizze**
 201. **Zeichnung**
 202. **Bild**
 203. **Foto**
 204. **Video**
 205. **Audio**
 206. **Text**
 207. **Diagramm**
 208. **Skizze**
 209. **Zeichnung**
 210. **Bild**
 211. **Foto**
 212. **Video**
 213. **Audio**
 214. **Text**
 215. **Diagramm**
 216. **Skizze**
 217. **Zeichnung**
 218. **Bild**
 219. **Foto**
 220. **Video**
 221. **Audio**
 222. **Text**
 223. **Diagramm**
 224. **Skizze**
 225. **Zeichnung**
 226. **Bild**
 227. **Foto**
 228. **Video**
 229. **Audio**
 230. **Text**
 231. **Diagramm**
 232. **Skizze**
 233. **Zeichnung**
 234. **Bild**
 235. **Foto**
 236. **Video**
 237. **Audio**
 238. **Text**
 239. **Diagramm**
 240. **Skizze**
 241. **Zeichnung**
 242. **Bild**
 243. **Foto**
 244. **Video**
 245. **Audio**
 246. **Text**
 247. **Diagramm**
 248. **Skizze**
 249. **Zeichnung**
 250. **Bild**
 251. **Foto**
 252. **Video**
 253.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

und ist wie in einigen dafür
und bringt etwa 75 qqr davon:

Das Hauptziel der Arbeit ist die Erreichung der besten Arbeitsleistung. Die Arbeiter sollen durch die Arbeit ihre Fähigkeiten und Fertigkeiten ausbilden und ihre Arbeitskraft einsetzen. Die Arbeit soll die Arbeiter zu einem guten Menschen machen, der seine Pflichten erfüllt und seine Arbeit mit Interesse und Engagement ausführt. Die Arbeit soll die Arbeiter zu einem guten Menschen machen, der seine Pflichten erfüllt und seine Arbeit mit Interesse und Engagement ausführt.

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

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

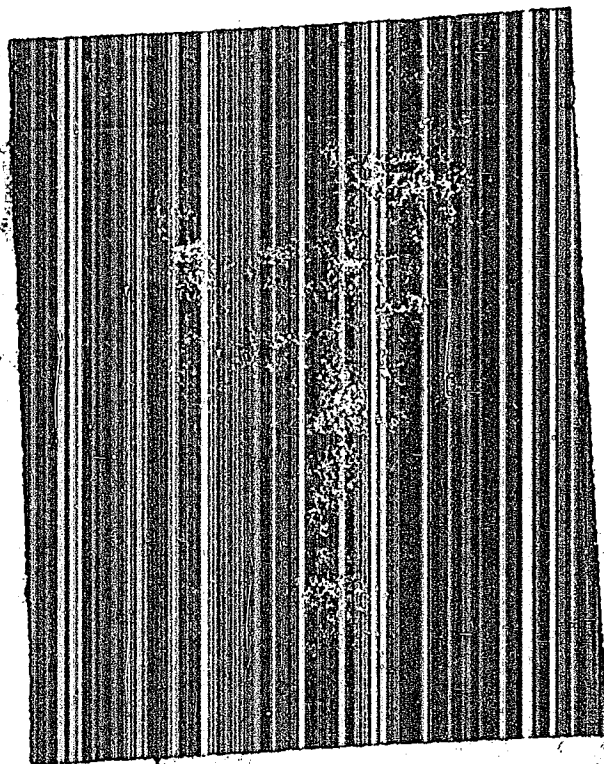


Bild 7

Die Stoffe selbst sind nach ihren Siedepunkten geordnet aufgeführt und ihre Antriebskraft gibt unter Berücksichtigung der Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter 1 atm und mit Wasser die Grundlage für die Aufarbeitung der Nebenprodukte. Als wichtigste Nebenprodukte sind anzunehmen:

Propylen
Butylene
Butyraldehyd
4-Methylpent-2-en
Allylkarbene

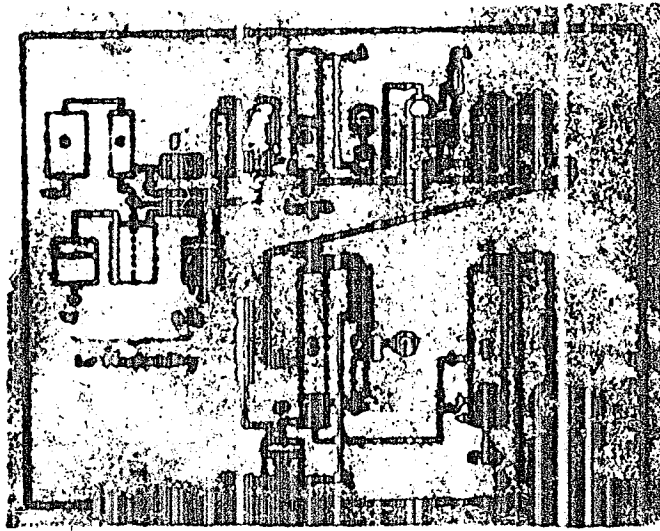


Bild 8

Es sei zunächst die Aufarbeitung des Rohbutadiens kurz geschildert (Bild 8). Das aus dem Ofen verlassende Gemisch von Butadien, Nebenprodukten und Wasser wird in einem Kühler abgekühlt, wobei die Hauptmenge der Öle und das Wasser abgeschieden und der Ölaufarbeitung zugeführt werden. Das Rohbutadien, das ca 90 - 93 %ig ist, wird von Gebläsen erfaßt, in Kühlern auf $+10^{\circ}$ 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 Ätzmittel getrocknet. Hier hat Huls im Unterscheid zu Schkopau die Trocknung mit Atzkali verlassen und an Stelle davon eine weitreichende Reinigung durch Zugabe von Methanol erzielt. Wir haben die Ätzung mit Rücksicht auf die hohen Anforderungen, die die Produktion an Wasser-, Aldehyd- und Methanolfreiheit der Butadien stellt, beibehalten, weil nur dadurch die erforderliche Reinigung erreicht werden kann. Diese gründliche Abtrennung der Aldehyde früher so gefürchtete Peroxybildung praktisch zum Verschwinden gebracht.

Das so vorbehandelte Rohbutadien (ca 96 %ig); das noch 1 % höher siedenden Nebenprodukten noch 3 % Propylen enthält, wird in Kolonne 1 vom Propylen getrennt. Die Destillation wird nach dem Prinzip der Brüdenkompression (Ärmofunk) durchgeführt und verläuft nach folgendem Schema: Das übergehende Neopropylen wird nach Durchströmen eines Wärmeaustauschers auf 6 Atm. komprimiert und zur Verflüssigung in den unteren Körper der Kolonne eingeleitet. Dabei gibt es seine Verdampfungswärme zur Beheizung des Blaseninhaltes ab. Das flüssige Propylen wird dann teils als Rücklauf wieder auf die Kolonne entspannt, teils im Tanklager abgeführt. Die Anlage arbeitet halt automatisch mit großer Zuverlässigkeit und stellt die billigste Ausführungsform dieser Destillation dar.

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

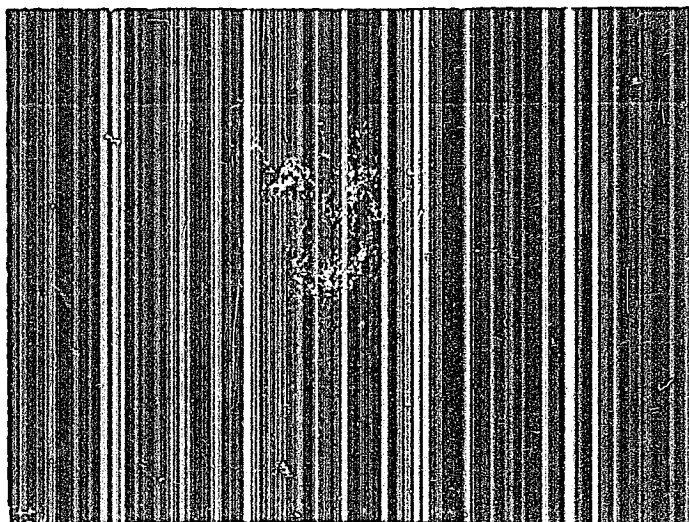
Analytische Werte:

Butadien:	99,1 % Dien
	0,1 % Propylen
	0,1 % α -Butylen
	0,1 % β -Butylen
	0,001 % Methanol
	0,01 % Wasser
Propylen	99,95 %ig

Der Blasenrückstand von Kolonne II, der im wesentlichen aus Allylkarbinol, Methylidihydropyran und Aldehydkondensationsprodukten besteht, wird ausgegast und mit den übrigen flüchtigen Nebenprodukten aufgearbeitet.

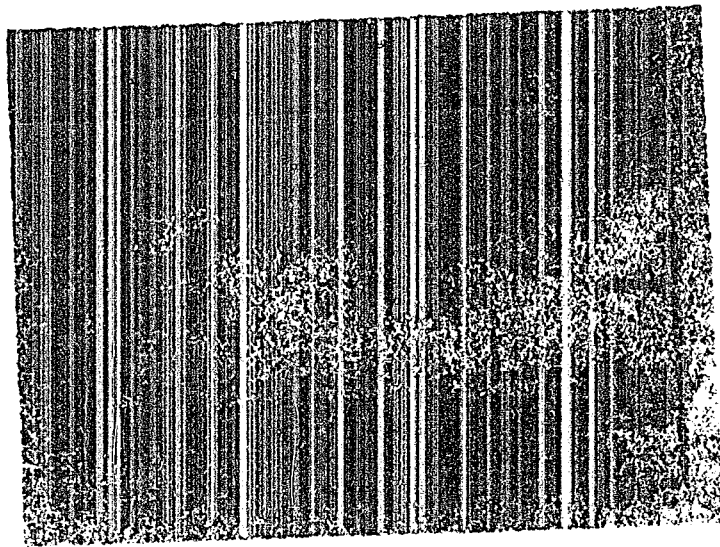
Aufarbeitung der Nebenprodukte

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



Wasserkolonne

Das Rohwasser wird einer kontinuierlichen Erhitzung ausgesetzt, so unter Durchströmen verschiedener Zergewichte, welche durch Einblasen von offener Dampf, die azetropen Mehrstoffgemische abgetrennt werden. Das sich wieder Wasser ab, welches in die Kolonne, abzug stellt ein noch schwach riechendes Wasser, sehr Substanz dar, welches auf die Zerkohaltung, verschiedenen organischen Stoffe werden, die in der Öfenkühler erhaltenen Ölen ("Öfenöl") vermischt, die sogenannte Rohöl mit etwa 6 - 8 % Wasser. Die Bildung würde nun durch diesen Wassergehalt, in der bereits angedeuteten Bildung von azetropen Gemischen werden. Derwegen wird in einer "Auskreiselung" das Wassers kontinuierlich azetrop herausgezogen, was praktisch wasserfrei ist, erhalten. Dieses wird kontinuierlich aufgearbeitet. Das Aufarbeiten ist zu sehen.



in eine beschriebenen Erdölkompressionspumpe, es wird ein Gemisch Butadien α -Butylen vom 8-Butylen abgetrennt. Das Gemisch Butadien α -Butylen wird in Kolonne II, die wegen ihrer Größe nicht abgetrennt aufgestellt wird, bei gewöhnlichem Überdruck (10-15 atm) unter Verteilung von Wasser abgetrennt, wobei nach unseren bisherigen Versuchen ein Teil dieses Butadien erhalten wird, das zur einer Wasserwäsche zur Entfernung der letzten Spuren Butadien in die Polymerisation eingesetzt werden kann. Das im Kopf verbleibende Butylen-Amingemisch wird mit Wasser abgewaschen. Das vorliegende Gemisch 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 Treibschärfe bringen. Die im Schema gezeichnete 3. Kolonne ist nur als Reserve gezeichnet. Die Anlage ist für 2.000 Mole Butadien und Butylen pro Tag im Tag. Das Verfahren hat über seinen speziellen Zweck für uns hinaus eine gewisse Zukunft, wenn es auch dann handelt 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 vorläufiger Schätzung mit etwa RM 0,04 pro kg Butadien einzukalkulieren.

Während der Bearbeitung dieser Fragen hat es sich gezeigt, daß dort, wo eine Zahlen-Buna-Fabrikation vorhanden ist, durch Einsetzen des Retourbutadiens in diese eine wesentlich einfachere gründliche Aufarbeitung möglich ist. Bei dem vollständigen Butadienmangel in der Polymerisation mit Alkalimetall kann eine exakte quantitative Trennung von Butadien und Butylen erzielt werden. Es wird heute in Schkopau ein Teil des Retourbutadiens bereits aufgearbeitet und es hat sich gezeigt, daß der Butadienspiegel in Retourbutadien durch das laufende Herausheben der Butylene im Ansteigen ist.

