

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

Stand 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. Dorrer) 1939 das Vorkontaktsystem entwickelt.

sehr guter Kontakt erhalten. Als Träger wird heute allwiegend Koks verwendet, der sich dem Graphit als gleichwertig erwiesen hat. Versuche, die Kontaktherstellung 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.

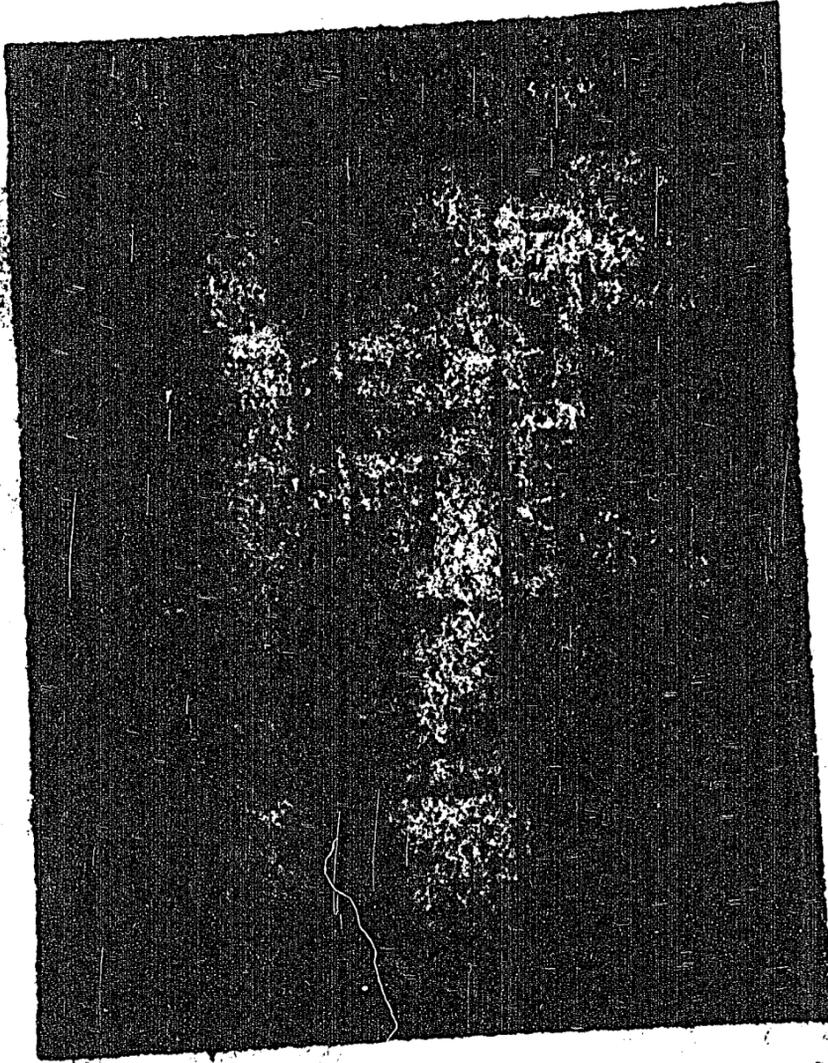


Bild 7

Die Stoffe selbst sind nach ihren Siedepunkten geordnet aufgeführt und ihre Reihenfolge gibt unter Berücksichtigung der Bildung von verschiedener artigen Gemischen unter sich und mit Wasser die Grundlage für die Aufarbeitung der Nebenprodukte. Als wichtigste Nebenprodukte sind anzunehmen:

- Propylen
- Butylene
- Butyraldehyd
- α -Methyldihydropyran
- Allylkarbinol

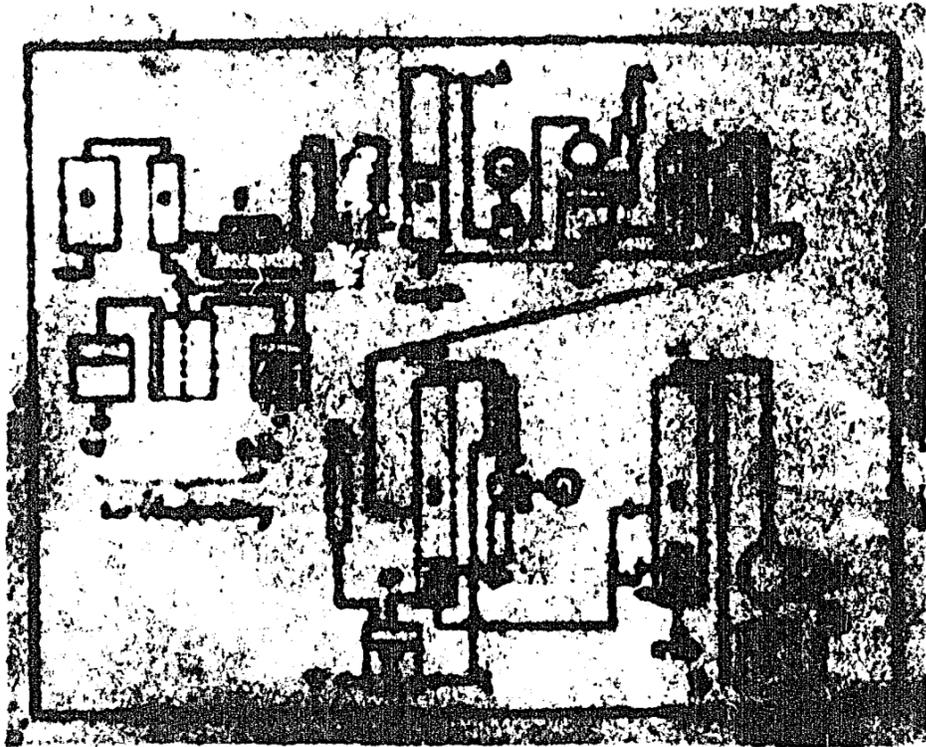


Bild 8

Es sei zunächst 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 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 Ätzkalk getrocknet. Hier hat Hülse in Unterschnitt zu den Kopfen die Trennung mit Atzkali verlassen und an Stelle davon eine seitliche Verbindung durch Zugabe von Methanol erzielt. Wir haben die Ätzkalkung mit Rücksicht auf die hohen Anforderungen, die die Fabrikation an Wasser-, Aldehyd- und Methanolfreiheit der stellt, beibehalten, weil nur dadurch die erforderliche Qualität erreicht werden kann. Diese gründliche Abtrennung der Aldehyde die früher so gefürchtete Peroxybildung praktisch zum Verschwinden gebracht.

Das so vorbehandelte Rohbutadien (ca 96 %ig); das noch 1 % höher siedender Nebenprodukte und noch 3 % Propylen enthält, wird in Kolonne 1 vom Propylen getrennt. Die Destillation wird nach dem Prinzip der Brüdenkompression (Ärmepumpe) durchgeführt und liefert nach folgendem Schema: Die übergehende Reinpropylen wird nach Durchströmen eines Wärmeaustauschers auf 6 Atm. komprimiert und zur Verflüssigung in den Wärmekörper 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 ins Tanklager abgeführt. Die Anlage arbeitet halt automatisch mit großer Zuverlässigkeit und stellt die billigste Ausführungsform dieser Destillation dar.

Vollte 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 Destillationsverfahren so zufrieden, daß für die weiter unten zu beschreibende Neuanlage zur Aufarbeitung des Retortbutadiens die Destillation auch des Butadiens nach oben geschildertem Prinzip vorgesehen ist. Dahinreichende Betriebsversuche wurden bereits durchgeführt und fielen erwartungsgemäß günstig aus. Das propylenfreie Retortbutadien wird in Kolonne II drucklos unter Verwendung von Kaltesole destilliert. Gelegentlich auftretende Verunreinigungen in Kolonne I werden durch Einspritzung kleiner Methanoldosen beseitigt. Dieses Methanol muß für die Zahlenbuna-Fabrikation aus dem Butadien wieder entfernt werden, was durch eine Wäsche des flüssigen Butadiens mit Wasser erzielt wird.

Analytische Werte:

Butadien:	99,1 %	Dien
	0,2 %	Propylen
	0,3 %	α-Butylen
	0,3 %	β-Butylen
	<0,001 %	Methanol
	<0,01 %	Wasser
Propylen	99,9 %	sig

Der Blasenrückstand von Kolonne II, der im wesentlichen aus Allylkarbinol, Methyl-dihydropyran und Aldehydkondensationsprodukten besteht, wird ausgegast und mit den übrigen öligen 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.

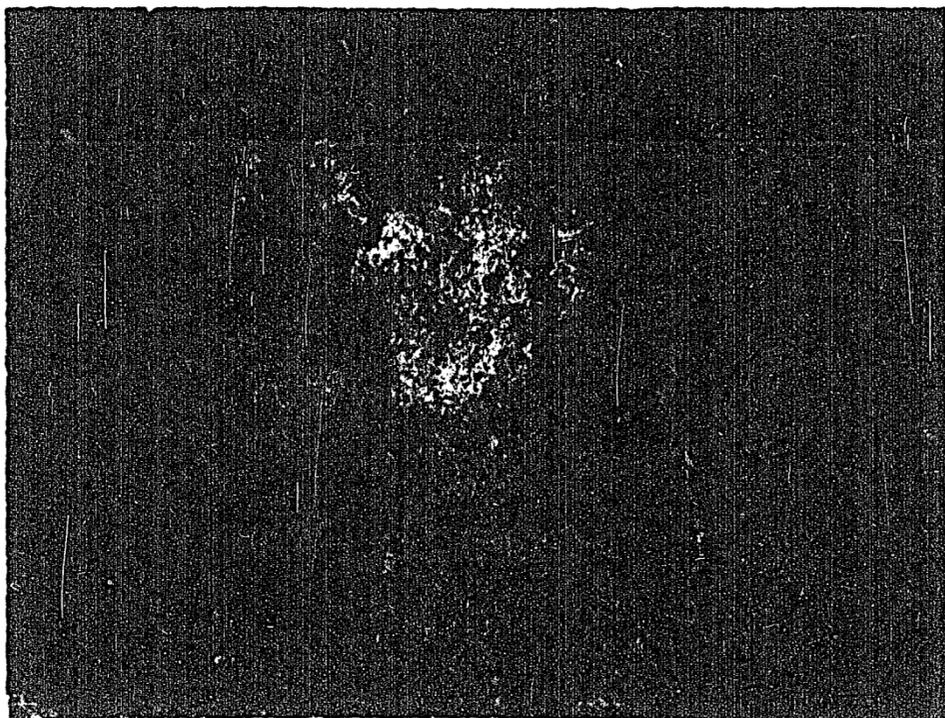
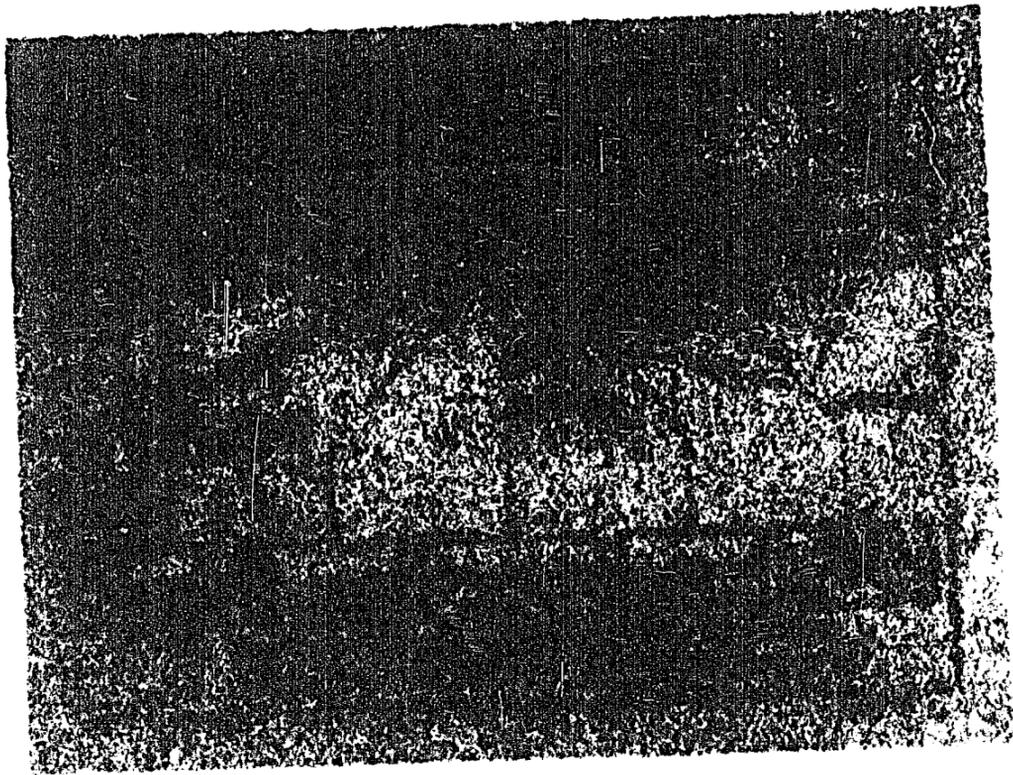


Bild 9

1050

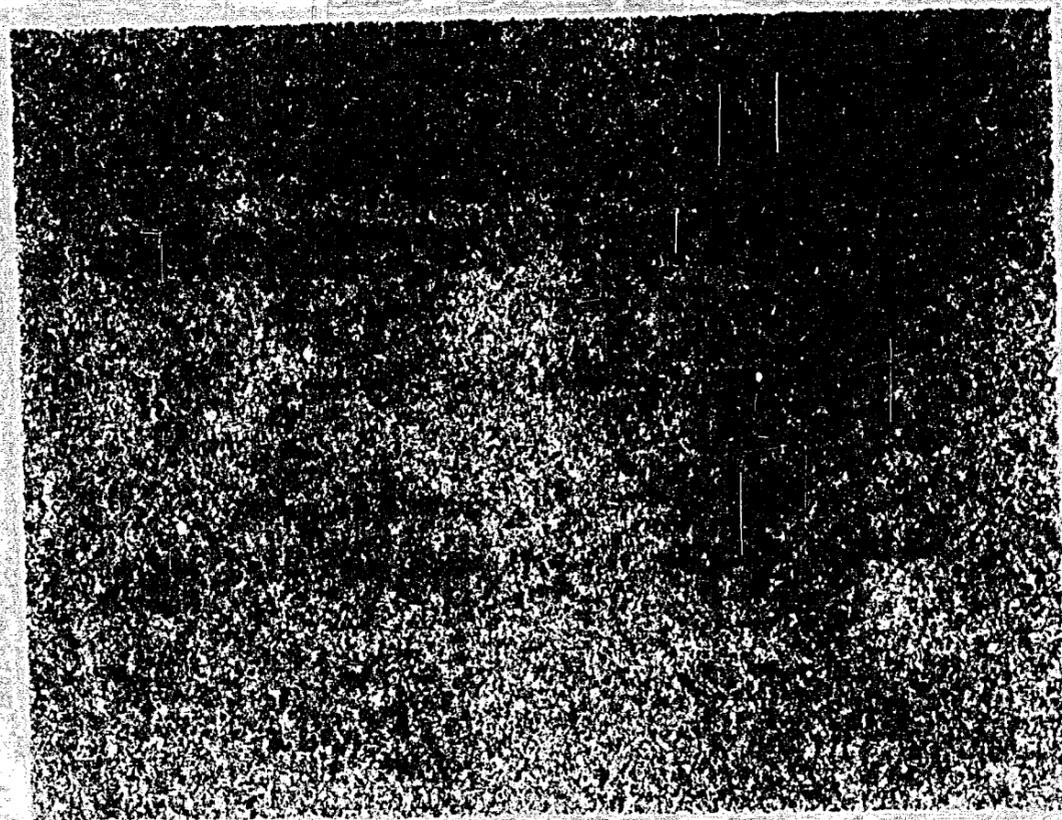
Wasserkolonne

Das Rohwasser wird einer konstanten Wärmegrad unter Durchströmen verschiedener Substanzen, welche durch Einblasen von offener Luft in eine azetropische Mehrstoffgemische abgetrennt werden. Es scheidet sich wieder Wasser ab, welches in die Kolonne abwärts stellt ein noch schwach riechendes, wasserhaltiger Substanz dar, welches auf die Zersetzung verschiedener organischer Stoffe werden. In einem Ofenkühler erhaltenen Ölen ("Ofenöl") verbleibt sogenannte Rohöl mit etwa 6 - 8 % Wasser. Die Bildung wie nun durch diesen Wassergehalt in der bereits angedeuteten Bildung von Azetropen zu werden. Derwegen wird in einer "Azetropen" des Wassers kontinuierlich azetrop herausgeholt, was praktisch wasserfrei ist, erhalten. Das Rohöl wird kontinuierlich aufgearbeitet. Das Rohöl wird zu 25. gesehen.



bereits beschriebenen Brüdenkompressionsprinzipes ohne Methylamin das Gemisch Butadien- α -Butylen vom β -Butylen abgetrennt, was unter normalen Destillationsbedingungen durchaus möglich ist. Das Gemisch Butadien- α -Butylen wird in Kolonne II, die gegen ihrer Höhe (80 cm) abgebrochen aufgestellt wird, bei schwachem Überdruck (1-2 at) unter Verwendung von Methylamin getrennt, wobei nach unseren technischen Versuchen ein ca 99 %iges Butadien erhalten wird, was nach einer Wasserwäsche zur Entfernung der letzten Spuren Methylamin direkt in die Polymerisation eingesetzt werden kann. Das am Kopf erhaltene Butylen-Amingemisch wird mit Wasser ausgewaschen. Das zurückgewonnene 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 Tonne ausgelegt und befindet sich z.Zt. im Bau. Das Verfahren hat über seinen speziellen Zweck für uns hinaus eine gewisse Zukunft, wenn es sich 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 vorsichtiger 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 Einsetzen des Retourbutadiens in diese eine wesentlich einfachere gründliche Aufarbeitung möglich ist. Bei dem vollständigen Butadienumsatz in der Polymerisation mit Alkalimetall kann eine nahezu 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 Butadienpiegel in Retourbutadien durch das laufende Herausholen der Butylene im Ansteigen ist.



Zum Schluss seien auf Tabelle 13 noch einige Angaben über den Energieverbrauch des Destillierverfahrens gegeben. Zusammenfassend über den Stand des Verfahrens ist zu sagen, daß augenblicklich eine Ausbeute von 50 % - 61 % erzielt wird, die sich aus der Nebenproduktverwendung der verschiedenen Ofensysteme, wie sie oben skizziert wurden, ergibt.

Sie sind nun die Ausichten für die Weiterentwicklung? Darauf ist zu sagen: 1. werden wir nach völliger Uebernahme der alten Ofen auf die Destillierweise, mit einer Ausbeutesteigerung von 1-2 % aussteuern können. Es hat sich (Arbeiten mit Dr. Schöblig) eine ganz andersartige Verfahrensweise entwickelt. Es wurde nämlich gefunden, daß man durch Zusatz von Wasserstoff zu den Reaktionsgasen eine erhebliche Steigerung der Ausbeute um mindestens 5 % gegenüber dem bisherigen Stand erzielt. Die Wirkung des Wasserstoffs beruht vornehmlich auf der Zurückdrängung von Dehydrationsvorgängen, die besonders bei dem intermediär gebildeten Allylcarbinol zum Auftreten des Crotonaldehyds führen. Dieser Crotonaldehyd ist in erster Linie für die Verharzung und dadurch teilweise für das Unwirkbarwerden des Kontaktes verantwortlich zu machen. Bei Wasserstoffgegenwart wird, wie nachgewiesen ist, die Crotonaldehydbildung weitgehend zurückgedrängt, wobei gleichzeitig die erwähnte Ausbeutesteigerung im wesentlichen nur auf Kosten der hochsiedenden Nebenprodukte vor sich geht. Besondere deutlich ist dieser Effekt bei der Dehydratisierung des Allylcarbinols, wo durch Wasserstoffgegenwart eine Ausbeutesteigerung von 60 auf 80 % erzielt wird. Der sonst reichlich in den Ölen vorhandene Crotonaldehyd ist dabei fast völlig verschwand. 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 Kupferkontaktes ergeben. Es liegen Versuche im Labormaßstab vor, daß bei gleichzeitiger Verwendung von Kupferkontakt und Wasserstoff Kontakttemperaturen bis zu 10 Wochen bei Ausbeuten von 88 % erzielt werden. Allerdings steht der Beweis des Großversuches hier noch aus. Zweifellos würdigt sich der günstige Einfluß des Wasserstoffs und des Kupferkontaktes, zu allen durch rein technische Maßnahmen erzielten Fortschritten, so daß ohne übertriebenen Optimismus noch mit einer ganz erheblichen Verbesserung des Verfahrens gerechnet werden kann.