

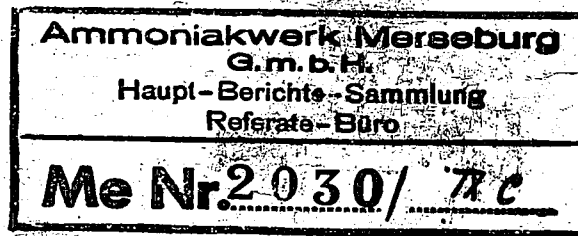
159002567

Betreff: Untersuchungen über den Kontakt: Butadien aus 1,4-
Butylenglykol.

B
14

Bericht der Herren Dr. Steinhofer und
Dr. Daumiller, Hauptlabor. Lu

vom 2. Mai 1939



Bitte zurück an
Büro Hauptlabor. Lu

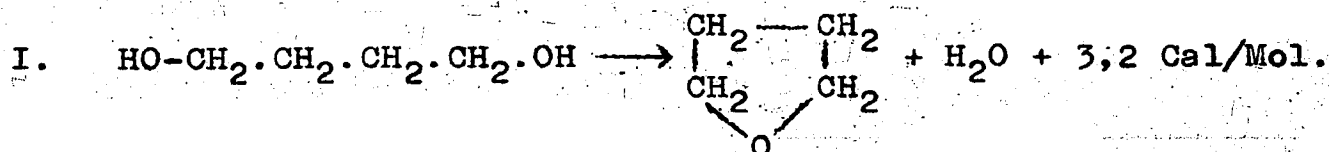
J. 8059-

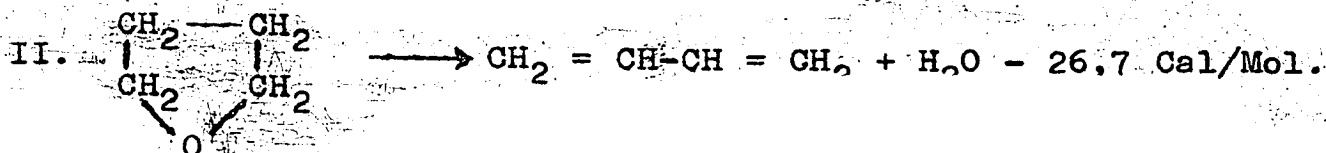
Untersuchungen über den Kontakt: Butadien aus 1.4-Butylenglykol.

Der Wasserabspaltung aus dem 1.4-Butylenglykol zum Butadien liegt der gleiche Kontakt zu Grunde, der bereits vor 11 Jahren für die Butadienfabrikation aus dem 1.3-Butylenglykol entwickelt wurde. Auch der 1.4-Kontakt ist ein Trägerkontakt, der aus Natrium-o-phosphat, Phosphorsäure und Graphitkörnern hergestellt wird, enthält aber wesentlich grössere Mengen freier Phosphorsäure.

Im folgenden werden einige Beobachtungen über diesen Kontakt beschrieben, die bei der Entwicklung des Verfahrens im Taschenmasstab (2 Liter und 30 Liter) gemacht wurden. Das Untersuchungslaboratorium Ludwigshafen analysierte für uns ca. 120 Kontaktproben; die von uns angeführten Beispiele sind also keine zufälligen Einzelwerte, sondern gut reproduzierbare Durchschnittswerte.

Der Reaktionsmechanismus der Wasserabspaltung aus 1.4- und 1.3-Butylenglykol ist ganz verschieden. Das 1.4-Butylenglykol verliert stufenweise Wasser, indem es zunächst in Tetrahydrofuran übergeht, das dann unter Ringöffnung und Wasserverlust Butadien ergibt:





Während die Bildung des Tetrahydrofurans bereits bei einmaligem Durchsatz quantitativ verläuft, wird das entstandene Tetrahydrofuran nur z.T. sofort zum Butadien umgesetzt. Es wird deshalb im Kreislauf über den Kontakt geleitet und kann dadurch die gesamte Reaktionswärme dieser stark endothermen Reaktion mit sich führen.

Verharzung:

Eine unangenehme Beobachtung, die wir zuerst machten, war die Verharzung des Kontaktes und das Verstopfen der Taschenausgänge. Diese Harze sind ungesättigte Aldehydkondensationsprodukte, die beim Erhitzen Wasser abspalten, und deren Siedepunkte zwischen 150 und 350° liegen. Ungefähr 15-20 % der Öle sind nicht destillierbar und verbleiben als schwarzer, pechartiger Rückstand.

Die monomeren Aldehyde sind Butyraldehyd und Crotonaldehyd (bzw. 2.3-Dihydrofuran). Butyraldehyd entsteht durch Isomerisation aus Tetrahydrofuran, Crotonaldehyd durch Wasserabspaltung aus Oxybutyraldehyd, der bisher als Verunreinigung zu ca. 1 % im 1.4-Butylenglykol enthalten ist. Durch diese Aldehyde trat in der 2 Liter-Tasche nach 5 - 6 Wochen eine vollkommene Verstopfung des Kontaktes ein, die einen weiteren Betrieb unmöglich macht.

Säurewanderung:

Untersucht man die Veränderungen, die der Kontakt während des Versuches erleidet, so stellt man durch Titration eine Abwanderung der freien Phosphorsäure in Richtung des Gasstroms fest.

Der Kontakt verärmt also in der Nähe des Tascheneingangs stark an Säure, während diese am Taschenausgang angereichert wird. Auch die durchschnittliche titrierbare Säuremenge im Gesamtkontakt hat abgenommen und beträgt z.B. nach 4-wöchentlicher Betriebsdauer und einer Belastung von 50 g 1.4-Butylenglykol nur noch 50% der Ausgangssäuremenge. Liter Kontakt Std.

		Ende des Versuchs % H_3PO_4	Anfang des Versuchs % H_3PO_4
Tascheneingang	I	- %	} 6,0 %
Mitte	(II	1,7 %	
	(III	2,9 %	
Taschenausgang	IV	7,4 %	

Gasstrom ↓

Diese Abnahme der titrierbaren freien Phosphorsäure beruht nicht auf einer Immobilisierung bzw. Blockierung durch Metaphosphat oder durch Addition an die ungesättigten Harze, denn auch der mit Luft bei 550° abgebrannte und darauf mit Wasserdampf bei 220° aufgeschlossene Kontakt besitzt den gleichen zu tiefen Säurewert. Die Säure ist also dem Kontakt entzogen worden und ist im Kondensationswasser nachweisbar.

Durch Modellversuche stellten wir fest, dass eine geringe Säurewanderung bereits durch Wasserdampf allein, evtl. durch mechanisches Umreißen, eintritt; einen weit stärkeren Effekt zeigten aber 1.4-Butylenglykol und Tetrahydrofuran, welche die Phosphorsäure -- in Analogie zum 1.3-Butylenglykol -- vermutlich als flüchtigen Ester binden und mitreißen.

Veränderungen in der Zusammensetzung des Salzgemisches:

Um die Veränderungen zu kontrollieren, die das Natriumphosphat-salzgemisch während der Reaktion erleidet, wurde bisher der Anteil der "gebundenen Säure" im Kontakt bestimmt. Diese wird allgemein als Gehalt an Natriumorthophosphat angesehen und beruht auf dem Laugenverbrauch des Salzgemisches vom p_H 4,3 (Methylorange) zum p_H 9,2 (Thymolphthalein). Wie aber aus dem p_H Wert der Salze hervorgeht, kann durch die gebundene Säure höchstens die Summe des vorhandenen Ortho- und Pyrophosphats ausgedrückt werden.

Um einen genauen Einblick in die Zusammensetzung des Salzgemisches zu erhalten, liessen wir unsere Kontakte auf Grund eines Berichtes der Herren Dr. WURZSCHMITT und Dr. SCHUHKNECHT (Nachweis und Bestimmung von ortho-, pyro- und meta-Phosphat nebeneinander. Lu 217, 1938) durch das Untersuchungslaboratorium Lu bestimmen. Danach wird zunächst die Summe des vorliegenden P_2O_5 , darauf ortho-Phosphat durch Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln als Phosphomolybdänsäure, und Pyrophosphat durch Titration des Zinksalzes bestimmt. Durch Subtraktion erhält man den Gehalt an löslichem Metaphosphat. Diese Methode bewies in einer grossen Anzahl von Kontaktanalysen ihre Zuverlässigkeit und wurde auch an verschiedenen zusammengestellten Salzgemischen von Ortho-, Pyro- und Metaphosphat geprüft. Die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte ist dabei sehr gut.

In welchem Zustand befindet sich nun das Natrium-o-phosphat bei unserer Reaktionstemperatur, also bei 280° ?

Die Umwandlungen, denen primäres Natriumorthophosphat mit zu-

nehmender Temperatur unterliegt, sind bereits in der älteren Literatur beschrieben. Um sie nochmals nachzuprüfen, erhitzen wir

- 1.) primäres Orthophosphat allein,
- 2.) primäres Orthophosphat + 10 % H_3PO_4 im N_2 -Strom stufenweise bis auf 400°

und liessen die jeweilige analytische Zusammensetzung bestimmen. Bei den angegebenen Temperaturen wurde jeweils 20 Stunden im N_2 -Strom gehalten.

		60°	120°	220°	280°	300°	320°	400°
NaH_2PO_4	ortho-	98	98	12	-	-	-	-
	pyro-	2	2	85	82	1,5	-	-
	metalöslich-	-	-	3	13	64	70	86
	unlösl. meta-	-	-	-	5	34,5	30	14
$NaH_2PO_4 + 10\% H_3PO_4$	ortho-	97	67	3	-	-	-	-
	pyro-	3	33	88	-	-	-	2
	metalöslich-	-	-	9	30	31	30	18
	unlösl. meta-	-	-	-	70	69	70	80

Die Daten des ersten Teils der Tabelle decken sich vollkommen mit den bekannten der Literatur. Interessant ist jedoch, dass bei 280° durch die Anwesenheit von freier Phosphorsäure wesentlich andere Verhältnisse im Salzgleichgewicht herrschen als bei reinem Orthophosphat allein.

Während primäres Orthophosphat bei 280° noch als saures Pyrophosphat vorliegt, wird bei der gleichen Temperatur durch Säurezusatz bereits ein wasserärmeres Metaphosphat gebildet, das zu

ca. 70 % in der unlöslichen Form existiert. Dieses unlösliche Metaphosphat entsteht auch bei weiterer Temperatursteigerung aus Orthophosphat allein, aber nur zu einem geringeren Prozentsatz und ist bei 400° bereits in ein lösliches Metaphosphat übergegangen. Der Verlust des Konstitutionswassers wurde jeweils als Gewichtsabnahme des erhitzten Salzes festgestellt und stimmt gut mit den analytischen Daten überein.

Nun interessierte uns die Frage, ob diese Verhältnisse auch für das auf Graphit aufgetragene Salzgemisch zutreffen. Wir untersuchten deshalb eine Reihe von Na H₂PO₄-, H₃PO₄-, Graphitkontakten, die wechselnde Säuremengen enthielten. Dabei machten wir die überraschende Feststellung, dass bereits die bei 220° getrockneten Kontakte wesentliche Mengen unlösliches Metaphosphat enthielten, im Durchschnitt lag 60 % des vorhandenen Natriumphosphates in der unlöslichen Form vor. Der Anteil des sauren Pyrophosphates betrug ungefähr 20 %.

% H ₃ PO ₄ im Kontakt	% P ₂ O ₅ im Kontakt	Ortho-% P ₂ O ₅ im Kontakt	pyro-P ₂ O ₅ im Kontakt	% im Salzgemisch	Lösliches meta-P ₂ O ₅ % im Kontakt	unlösliches meta-P ₂ O ₅ % im Kontakt	% im Salzgemisch
2,4 ^{x)}	26,0	2,9	5,6	23	1,8	15,7	65
2,9 ^{x)}	12,2	2,1	3,3	32	0,8	6,0	60
5,0	25,4	6,7	6,4	29	-	12,3	56
5,6	23,0	5,4	4,0	21	1,5	12,1	64
7,0	24,7	7,0	5,3	27	0,2	12,2	62

x) 1.3-Kontakte der Neukontaktmasse Lu.

Der Gehalt an Orthophosphat steigt mit zunehmendem Säuregehalt des Kontaktes, da ja die Phosphorsäure bei 220° in der Orthoform

durchaus beständig ist. Bemerkenswert ist, dass der 1.3-Butylen-glykol-Kontakt mit 2-3 % Säure prinzipiell die gleiche Zusammen-
setzung des Salzgemisches besitzt wie der 1.4-Kontakt.

Nach 4-wöchentlicher Versuchsdauer, während welcher wir regel-
mässig eine durchschnittliche Ausbeute von 94-95 % erzielten,
wurden die Kontakte wieder untersucht und die Zusammensetzung
des Salzgemisches erneut bestimmt. Dabei zeigte es sich, dass
die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Schichten ganz
verschieden ist.

Schich- ten	% H ₂ PO ₄ im Kon- takt	Gesamt % P ₂ O ₅ im Kon- takt	ortho- P ₂ O ₅ % im Kon- takt	pyro- P ₂ O ₅ % im Kon- takt	lösl. meta- P ₂ O ₅ % im Kon- takt	meta-P ₂ O ₅ im Kon- takt	% unlösl. im Salz- gemisch
I	-	14,1	1,2	0,8	1,8	10,3	75
II	1,7	14,0	1,2	1,0	1,8	10,0	77
III	3,9	15,5	4,3	2,5	1,3	7,4	58
IV	5,8	17,1	4,2	4,5	2,7	5,7	43
Kontakt unge- braucht	5,6	23,0	5,4	4,0	1,5	12,1	64

An der Eintrittsstelle des Gasstroms liegt ca. 75 % des vorhan-
denen Salzes als unlösliches Metaphosphat vor und nur 25 % in
der Ortho- und Pyroform. An der Austrittsstelle hingegen ist
der Gehalt an unlöslichem Salz wesentlich geringer, in dem ange-
führten Beispiel betrug er noch 43 % des Salzgemisches. Bei
manchen Versuchen befand sich in der oberen Schicht fast kein
unlösliches Metaphosphat mehr, und das gesamte Salz lag als
Ortho- und Pyrophosphat vor.

Während der Reaktion hat also in den unteren Schichten das un-
lösliche Phosphat um 10 % zugenommen, in den oberen Schichten um

20 % und mehr abgenommen. Diese Veränderungen beruhen darauf, dass der Gasstrom in den oberen Schichten reicher an Wasserdampf ist, da er noch durch die 2 Mole Reaktionswasser vermehrt wurde, und Wasserdampf bei 230° die Fähigkeit besitzt, unlösliches Metaphosphat in Ortho- und Pyrophosphat überzuführen. Dieser Einfluss des Wasserdampfes auf das Salzgemisch wurde bereits am 1.3-Kontakt beobachtet (Dr. SAURWEIN, L.K. Abteilung, 1938), jedoch ist bei unserem Verfahren dieser Einfluss des Wasserdampfes weit schwächer, weil wir als Verdünnungsmittel einen ca. 4-fachen Rücklauf an Tetrahydrofuran zur Verfügung haben.

Vergleicht man den Natriumgehalt von gebrauchten und ungebrauchten Kontakten, deren Harzbestandteile durch Abbrennen bei 550° entfernt wurden, so stellt man bei allen gebrauchten Kontakten eine Abnahme von Na und P₂O₅ fest. Durch die Reaktion wird also auch Natriumphosphat aus dem Kontakt entfernt und zwar ungefähr 20 % des vorhandenen Salzes.

Analyse eines gut arbeitenden Kontaktes.

Wie sieht nun ein Kontakt aus, der gute Ausbeuten an Butadien liefert? Zur Beantwortung dieser Frage untersuchten wir eine Taschenfüllung nach 3- bzw. 10-tägiger Betriebsdauer, also zu einer Zeit, zu welcher wir regelmässig Ausbeuten von 96,5 % erhielten.

		% H ₃ PO ₄ im Kon- takt	% P ₂ O ₅ im Kon- takt	Ortho- % P ₂ O ₅ im Kon- takt	pyro- % P ₂ O ₅ im Kon- takt	lösli. meta- % P ₂ O ₅ im Kontakt	unlösli. meta- % P ₂ O ₅ im Kon- takt	unlösli. meta- % P ₂ O ₅ im Salz- gemisch
nach 10 Tagen	I.	4,5	18,6	3,6	2,9	0,2	11,9	78
	II. Gasstrom ↓	5,2	17,1	3,4	2,6	0,4	10,7	80
	III.	4,8	20,3	3,5	2,9	0,6	13,3	79
	IV.	5,0	22,0	4,0	3,7	0,6	13,7	75
nach 3 Tagen	nicht extra- hiziert	4,0	23,2	3,9	7,3	-	12,0	60
	extra- hiziert	0,5	21,8	1,2	6,5	0,9	13,2	61

Es zeigte sich nun, dass diese gut arbeitenden Kontakte nach 3 bzw. 10 Tagen noch die gleiche Zusammensetzung des Salzgemisches besaßen wie die Ausgangskontakte, vor allem ist nach wie vor ein Gehalt von 60-80 % unlösliches Metaphosphat vorhanden. In einigen Proben wurde die Phosphorsäure durch Extraktion mit Athanol entfernt, um einen Einfluss der Säure auf das Salzgemisch während des Lösungsvorgangs auszuschalten. Wie nun die Analysen zeigten, war der Einfluss der Phosphorsäure unter den angewandten Bedingungen zu vernachlässigen, der Gehalt an unlöslichem Metaphosphat wird auch in Gegenwart von 5 % H_3PO_4 richtig angegeben.

Alle diese Ergebnisse bestätigen, dass optimale Ausbeuten bei der Dehydratisierung des 1.4-Butylenglykols zum Butadien nicht -- wie beim 1.3-Butylenglykol angenommen wird -- nur durch die Gegenwart des sauren Natriumpyrophosphats bedingt sind, sondern auf der Gegenwart des unlöslichen Metaphosphats, gemeinsam mit 10-20 % saurem Pyrophosphat, beruhen. Unerlässlich ist natürlich die Gegenwart von 4-7 % H_3PO_4 (auf Gesamtkontakt berechnet), denn wenn diese aus dem Kontakt abgewandert ist, so ist nur noch ein ganz schwacher Umsatz möglich.

Diese Ansichten konnten wir durch die Unwirksamkeit eines Kontaktes bekräftigen, in welchem sich vor und nach Gebrauch kein unlösliches Metaphosphat nachweisen liess. Auf Grund eines geringen Zusatzes von Lanthan lag fast alles Salz als saures Natriumpyrophosphat vor. Mit einem derartigen Kontakt erreicht man nur Ausbeuten bis zu 70 % Butadien. Dagegen lieferte ein Kontakt, aus welchem alles Ortho- und Pyrophosphat durch Extraktion entfernt war, noch gute Ausbeuten.

Folgerungen aus den Kontaktanalysen auf die Betriebsweise der Butadientaschen.

Die Analyse ungebrauchter sowie gut arbeitender Butadienkontakte zeigte, dass optimale Ausbeuten mit einem Kontakt erzielt wurden, welcher 60-80 % unlösliches Metaphosphat, 20-30 % saures Pyrophosphat sowie 4-7 % Phosphorsäure auf Graphitkörner aufzutragen enthielt. Während der Reaktion erfährt der Kontakt vor allem 3 Umwandlungen:

- 1.) Verharzung,
- 2.) Säurewanderung,
- 3.) Verschiebung des Salzgleichgewichtes.

Es musste nun versucht werden, diese Veränderungen zu vermeiden oder wieder rückgängig zu machen. Dies erreichten wir in der 30 Liter-Tasche durch eine periodische Umschaltung des Gasstroms. Auf diese Weise wird die sonst durch den Gasstrom bewirkte Abwanderung der Säure, sowie die Verschiebung des Salzgleichgewichtes ausgeschaltet.

Die Verharzung des Kontaktes wird verringert, wenn der Gasstrom in regelmässigen Abständen von oben nach unten durch den Kontaktraum geführt wird und die Aldehydkondensationsprodukte von der Kontaktfläche gespült werden.

Während in der 2 Liter-Tasche die Ausbeuten in der 4. Woche auf einen Durchschnittswert von 88-90 % fielen, betrug bei der 30 Liter-Tasche zur gleichen Zeit, auf Grund einer richtigen Umschaltung des Gasstroms, die Ausbeute noch 93 %.

Janniller
Heinrich