

I. G. Ludwigshafen

Betreff: Endkreislaufschaltung für die Methanolsynthese unter Klasse

Ausnutzung der KW-Synthesegasanlage.

Abteilung:

Patent:

Mellmann

Nr.

Bericht der Herren Dr. Steinheil u. Dr. Graßhof, Op.

vom 29. November 1943

*1. Aufzeichnung in Dr. Steinheil
v. 17.11.43 im Alt-Archiv
unterschl. aufgeführt*

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden
Abteilungen

| Empfänger | Eingang | Weiter | Unterschrift |
|--|---------|--------|--------------|
| Herrn Dir. Dr. Müller-Gunradi | | | |
| " Dr. Göggel | | | |
| " " Dürr | | | |
| " " Bossert | | | |
| " " [REDACTED] | | | |
| " " Graßhof | | | |
| " " Steinheil | | | |
| " Obering. Giehne | | | |
| " Dr. Mayer | | | |
| " Obering. Ruarberg | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Aufzubewahren im Archiv des

Eingegangen beim Archivar

Laufende Nr. des Archivs

Oppau, den 29. November 1943.

Endkreislaufschaltung für die Methanolsynthese unter
Ausnutzung der KW-Synthesogasanlage.

Die Erzeugung von Methanol aus dem Entspannungsgas der Butylfabrik ist von Dr. Bossert durch Kleinversuche geprüft worden, ¹⁾ die eine möglichst vollständige Ausnutzung des Butylentspannungsgases zum Zwecke hatten. - Die Auswertung der im Kleinversuch (Kilofen) gewonnenen Erkenntnisse im technischen Maßstab unterblieb damals.

Der Plan wurde in veränderter Form d.h. unter Beibehaltung der normalen Kreislaufentspannung in die K.W.-Synthesogasanlage mit einem in der Zeit vom 3. - 9.11.43 durchgeführten Großversuch wieder aufgegriffen, weil er beachtliche Vorteile für die Butylsynthese versprach.

Butyl- und Methanolkreislauf in Op.37 wurden dazu druckseitig verbunden, die Entspannung aus dem Butylkreislauf und die Methanolfrischgasleitung geschlossen. (Anl.1). Das Frischgas für Butyl- und Methanolsynthese trat gemeinsam in den Butylkreislauf ein. In die KW-Synthesogasanlage wurden zunächst 7000 m³/Std. aus dem Methanolkreislauf entspannt, entsprechend einer Entspannung von 6000 m³/Std. aus dem Butyl- und 1000 m³/Std. aus dem Methanolkreislauf vor der Umstellung. Da sich hierbei der CO-Gehalt des Methanolkreislaufs zu hoch, auf etwa 22% einstellte, wurde die Entspannung auf 3000 m³/Std. zurückgenommen und 4000 m³/Std. zusätzlich aus dem Butylkreislauf in Op.633 entspannt, wodurch die Leistung des 1200er-Ofens ebenfalls gesteigert wurde. Dies ist leistungs- und bedienungsmäßig günstiger als eine zusätzliche Entspannung aus dem Butylkreislauf in Op.37, wie sie teilweise während der Versuche vorgenommen wurde, denn man erhält die größte Gesamtleistung, wenn das Verhältnis Entspannung/Produktion in beiden Butylkreisläufen etwa gleich groß ist. Da bei Endkreislaufschaltung aus dem Butylkreislauf Op.37 etwa 11 000 m³/Std. für die Methanolsynthese entnommen wird, ist es in den meisten Fällen am günstigsten, Op.633 möglichst viel Entspannung zukommen zu lassen.

Die neue Fahrweise bietet Vorteile in Bezug auf die chemischen Reaktionsvorgänge, die Leistungsfähigkeit der Butylfabrik und die Betriebsführung.

A. Günstige Ergänzung der Reaktionen in beiden Kreisläufen.

- 1.) Im Butylkreislauf wird der H₂- und CO-Teildruck erhöht (Anl.2), damit auch die Rohölmenge.
- 2.) Der CO₂-Gehalt im Butylkreislauf wird gesenkt. Damit wird die Wassergasreaktion und dadurch wiederum die Entfernung von Reaktionswasser aus dem Kreislauf verstärkt, die Bildung höherer Alkohole begünstigt.

¹⁾ Bericht Dr. Bossert I. Teil vom 6.10.39
II. " " 1942.

- 3.) Im Methanofen wird, wie schon bekannt war, ein Teil des CO_2 unter Umkehrung der Wassergasreaktion in CO und H_2O umgesetzt. (Diese Betrachtungsweise ist sicher richtiger als die summarische Annahme einer Methanolbildung aus CO_2 und 3H_2 .) Man schiebt also bei der Endkreislaufschaltung unter für beide Kreisläufe günstiger, - gegenläufiger Ausnützung der Wassergasreaktion das Reaktionswasser aus dem Butyl- in den Methanolkreislauf, wo es ohne merklichen Nachteil für die Synthese ist und mit dem Rohmethanol abgeschieden wird.
- 4.) Die Methanolbildung im Methanolkreislauf, vermutlich nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$,¹⁾ wird durch den erhöhten Wassergehalt zurückgedrängt. Bei der großen Entspannung und der raschen Durchströmung durch den Ofen ist sie so klein, daß sie innerhalb der Fehlergrenze der Analysen liegt.
- 5.) Aus diesen Gründen wird im Gegensatz zu den Kleinversuchen der CO - und H_2 -Teildruck im Methanolkreislauf nicht gesenkt gegenüber der Fahrweise mit getrennten Kreisläufen. Die Rohmethanolherzeugung nahm sogar bei den Versuchen etwas zu, was jedoch durch den erhöhten Wassergehalt ungefähr ausgeglichen werden dürfte.

B. Leistungssteigerung der Butylfabrik.

Das schematische, auf den Versuchsergebnissen aufgebaute Beispiel der Anl. 2 gibt eine übersichtliche Darstellung der Möglichkeiten, die die neue Fahrweise bietet. Dabei sind mittlere spezifische Gewichte eingesetzt (Frischgas 0,45; Butylentspannung 0,50 bei 6000, 0,48 bei 10 700, 0,52 bei 3500 $\text{m}^3/\text{Std.}$ Entspannung; Methanolentspannung 0,45; Abgas aus Rohöl und Rohmethanol 1,25, 55 m^3 aus 1 m^3 Produkt.) Die Zunahme der Rohölherzeugung bei Steigerung der Entspannung auf das 1,7 fache ist zu 10% angenommen. Dies ist vom jeweiligen Betriebszustand der Öfen abhängig. Die C_4 -Erzeugung dürfte im allgemeinen um mehr als 10% ansteigen. Die Leistung des Methanofens wird als unverändert betrachtet.

Fall a: stellt ein Beispiel für den bisherigen Zustand dar. Die Endkreislaufschaltung kann nach 2 Richtungen ausgewertet werden:

Fall b: Ist die Butylfabrik an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit und steht genügend Frischgas oder Einspritzmethanol zur Verfügung, so erreicht man bei gleicher Gesamtentspannung und bei einer Zunahme des Frischgasverbrauches um etwa 11% eine Erhöhung der gesamten Rohölherzeugung um etwa 10%. Die Entspannung in Op. 633 wird dabei von 6000 auf 10 000 $\text{m}^3/\text{Std.}$ erhöht.

Fall c: Bei Gasangel läßt sich ohne Verminderung der Gesamterzeugung der gesamte Frischgasbedarf um etwa 14% senken, wobei die Entspannung von 15 000 auf 6500 $\text{m}^3/\text{Std.}$ zurückgenommen wird. Dadurch wird wiederum die KN -Synthese für 6500 $\text{m}^3/\text{Std.}$ Entspannungsgas und dessen nochmalige Kompression für die NH_3 -Synthese gespart. Die Zunahme der Erzeugung wird durch Rücknahme der Entspannung in Op. 633 ausgeglichen.

Diese beiden Grenzfälle zeigen die großen Vorteile der Endkreislaufschaltung und die gute Anpassungsfähigkeit an die Erfordernisse des Betriebs.

C. Vereinfachung der Betriebsführung.

- 1.) Durch Änderung der Entspannung aus dem Methanolkreislauf läßt sich der CO -Gehalt dort einfacher und zuverlässiger regeln als bisher. Anlage 1 zeigt die Zusammenhänge. Damit wird sowohl die bisherige Einstellung des CO -Spiegels im Methanolkreislauf mit Rein- CO als auch die in Erwägung gezogene Einstellung mit

¹⁾ Bericht Dr. Steinheil vom 1.11.45.

Mullrohrgas überflüssig. Die unangenehme Abhängigkeit von anderen Betrieben entfällt. Der Kreislaufführer braucht nur den CO-Gehalt im Butylkreislauf sauber zu halten, dann ändert sich bei gleichbleibender Entspannung auch der CO-Gehalt im Methanolkreislauf nicht.

- 2.) Da das Frischgas nicht mehr auf den tieferen CO-Gehalt des Methanolkreislaufs abgestimmt werden muß, kann die Konvertierung unmittelbar den CO-Spiegel für den Butylkreislauf in Op.37 einstellen. Damit wird Rein-CO gespart und für andere Zwecke frei gemacht.
- 3.) Der CO-Gehalt im Butylkreislauf kann ohne Rein-CO-Zumischung gesteigert werden. Wegen des verneinten Durchsatzes steigt nämlich der CO-Gehalt im Butylkreislauf bei gleichbleibendem CO-Gehalt des Frischgases von selbst an, auch wenn dieser wegen der Schwierigkeiten der Kontaktwasserstofffabrik nicht weiter gesteigert werden kann. Damit steigt der C₄-Gehalt des Rohöls. ¹⁾
- 4.) Da die Druckseite beider Kreisläufe in Op.37 verbunden ist, stellt sich hier immer derselbe Druck ein. Der Druck braucht deshalb nur an einer Stelle gehalten zu werden. Beim Fahren mit verschiedener Druckdifferenz in beiden Kreisläufen ist keine Frischgasdrosselung mehr erforderlich.
- 5.) Die Fahrweise in Op.37 wird vereinfacht: Es ist nur eine Frischgasleitung und im allgemeinen nur eine Entspannung geöffnet (Vorteil bei Luftangriffen). Letztere wird nur wenig zur Einstellung des CO-Gehalts im Methanolkreislauf verändert, sodaß Op.37 ruhiger führt als bisher. Die Anpassung an den Frischgaszugang und an die Leistungsfähigkeit der KW-Synthese übernimmt Op.633.

B. Beschaffenheit des Endkreislauf-Methanols.

Diesen erheblichen Vorteilen steht die Verschlechterung des Rohmethanols entgegen. Die Kleinversuche von Dr. Boscort ergaben Bromzahlen von 30 bis 60 je nach dem Kohlenoxydgehalt des Kreislaufgases, und Wassergehalte von 12 bis 19 Gew.%. Z.B. wurde bei einem Kohlenoxydgehalt von 15,3% ein Methanol mit der Bromzahl 47 und einem Wassergehalt von 13,5 Gew.% erhalten. Beim Großversuch stieg die Bromzahl, die bei normaler Fahrweise des Ofens C16 etwa 8 betrug, nach der Umstellung auf 45 bis 50 bei 3000 m³/Std. Entspannung (14% Kohlenoxyd im Kreislauf), auf etwa 70 bei 7000 m³/Std. Entspannung (22,5% Kohlenoxyd im Kreislauf). Der Wassergehalt erhöhte sich von etwa 7,5 auf 11 bis 13,5 Gew.%.¹⁾

Während bei den vorliegenden Großversuch die Bromzahlen den erwarteten Wert hatten, zeigten die Extrakte unterschiedliche Werte. Das Methanol aus dem Kleinversuch mit der Bromzahl 47 enthielt 1,5 Gew.%, das Methanol aus dem Großversuch mit der Bromzahl 50 jedoch 3,2 Gew.% Gesamtextrakt, wobei unter Gesamtextrakt derjenige Extrakt zu verstehen ist, der durch Extraktion mittels Pentan unter Kaliumkarbonatzusatz erhalten wurde.²⁾ Man kann nun bei der Extraktion auch so vorgehen, daß man zunächst ohne Zusatz das Methanol erschöpfend mit Pentan extrahiert und dann erst mit neuem Pentan eine Extraktion unter Kaliumkarbonatzusatz vornimmt. Man erhält so zwei Extrakte (Extrakt I und II), die zusammen den Gesamtextrakt ergeben. Das Methanol aus dem Kleinversuch mit der Bromzahl 47 enthält 0,75 Gew.% Extrakt I und 0,77 Gew.% Extrakt II, das Methanol aus dem Großversuch mit der Bromzahl 50 2,67 Gew.% Extrakt I und 0,49 Gew.% Extrakt II. Der Extrakt I stellt diejenigen Verunreinigungen des Methanols dar, die auch in der projektierten Extraktionsanlage in Op.557 entfernt wird, da dort auch nur mit Pentan ohne Zusatz gearbeitet werden wird. Die Verunreinigungen, die dem Extrakt II entsprechen und hauptsächlich aus höheren Alkoholen bestehen, müssen durch Rektifikation entfernt werden. Da diese bei beiden Methanolen in fast gleicher Menge vorhanden sind, dürfte also das vorliegende Endkreislaufmethanol sich durch Extraktion und nachfolgende Destillation

1) Artemotiv Dr. Steinheil vom 29.11.43

2) Bericht Dr. Graßhof vom 1.11.38 und 10.10.40.

genau so leicht im Reine Methanol weiter zu lassen wie das Methanol der Versuchsanlage von Dr. Bossert, von dem dies bereits nachgewiesen wurde¹⁾.

Daß in Endkreislaufmethanol wesentlich mehr Verunreinigungen vorhanden sind als in normalen Rohmethanol dürfte seinen Grund darin haben, daß in Butylkreislauf gasförmige Stoffe vorhanden sind, die sich mit Kohlenoxyd umsetzen. Hierfür spricht die Beobachtung, daß die Menge an Verunreinigungen mit steigendem Kohlenoxydgehalt zunimmt. Das Vorhandensein von gasförmigen Stoffen wie Isobutyl, Propyl war bereits nachgewiesen worden²⁾. Daß der hohe Stickstoffgehalt nicht schadet, ist mehrfach festgestellt worden (Kleinversuche, Waldenburg, Heydebreck). Nachdem beim Großversuch noch mehr Verunreinigungen als bei den Kleinversuchen erhalten wurden, war zu prüfen, ob nicht flüssige Stoffe übergezogen würden, da keine Abscheideflasche am Übergang vom Butyl- in den Methanolkreislauf eingebaut war. Dem wurde vorübergehend dadurch abgeholfen, daß die Entspannung aus dem Butylkreislauf über das Druckventil der leer mitlaufenden Umlaufpumpe 3 durch deren geeignet gedrosselten Umgang in die Saugleitung des Methanolkreislaufs gegeben wurde. So waren die Druck- und Saugflasche der Pumpe als Abstreifer eingeschaltet. Durch diese Flaschen strömten dabei nur etwa 12 000 m³/Std. Gas, viel weniger als durch die Produktionsflaschen der Kammern oder durch die Flaschen der in Betrieb befindlichen Umlaufpumpen, die Abscheidung hätte also bemerkbar sein. Ergebnis: Die Bronnzahl änderte sich nicht, auf diesem Wege ist also keine merkliche Verbesserung zu erwarten.

Bei dem 6 Tage dauernden Versuch zeigte sich keine bleibende Schädigung des Methanolkontakts. Die Bronnzahl fiel schon 1 Stunde nach der Trennung der Kreisläufe von 40 auf 25, nach 2 Stunden auf 12,0 und nach 3 Stunden auf 8,9, womit die Verhältnisse vor dem Versuch wieder erreicht waren.

Zusammenfassung.

Die im vorstehenden Bericht behandelte Methanolherzeugung im Endkreislaufschaltung hat die folgenden Vorteile:

- 1.) Günstige Ergänzung der Reaktionen in beiden Kreisläufen,
- 2.) Leistungssteigerung der Butylfabrik.
- 3.) Vereinfachung der Betriebsführung,
- 4.) Einsparung von Holz - CO.

Ein großer Nachteil jedoch ist das Absinken der Methanolqualität (d.h. in erster Linie zu hohe Bronnzahl): Aber auch dieser Nachteil kann beseitigt werden, wenn das so erzeugte Methanol nach dem Extraktionsverfahren von Dr. Grasshof gereinigt wird. Damit rückt diese Anlage in den Mittelpunkt der vorrangigen Arbeiten. Die einzige uns bekannte Möglichkeit, sowohl die Leistungsfähigkeit der Butylfabrik zu erhöhen und ohne irgend welche zusätzlichen Arbeiten zu steigern, oder bei Verzicht auf weitere Steigerung Gasfabrik, Kontaktwasserstoff und Gaskompressoren zu antauchen, ist in die Fertigstellung dieser bereits in Angriff genommenen Anlage verbunden. Dies würde auch der Methanol-Destillation, zugute kommen, deren Vorlaufkolonne dadurch für andere Zwecke frei werden würde.

Die Fertigstellung der Extraktionsanlage ist deshalb mit allen Mitteln zu beschleunigen.

M. H. H. H.
K. H. H. H.

¹⁾ Arternotiz Dr. Grasshof vom 7. 3. 45 "Herstellung von Reine Methanol aus Endkreislaufmethanol".

²⁾ Labor. Mitt. Nr. 75 von Dr. Zähler, 29. 7. 36.

Mittelwerte aus den Verbrennungsanalysen des Betriebs.

9000000357

| | CO ₂ | CO | H ₂ | CO+H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | H ₂ |
|--|--|----|----------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|----------------|
| Methanol-Kreislauf Op. 37. | Kreisläufe getrennt | | | | | | |
| | 1. - 2.11.43 | | | | | | |
| | Entspannung 2500 m ³ /h Endkreislaufschaltg. 6. - 8.11.43 | | | | | | |
| Butyl-Kreislauf Op. 37 | Entspannung 3000 m ³ /h | | | | | | |
| | Kreisläufe getrennt | | | | | | |
| | 1. - 2.11.43 | | | | | | |
| Entspannung 7000 m ³ /h Endkreislaufschaltg. 6. - 8.11.43 | | | | | | | |
| Entsp. a. Meth. Kreislauf 3000 m ³ /h. a. Butyl. - Kreislauf. 4000 m ³ /h. | | | | | | | |

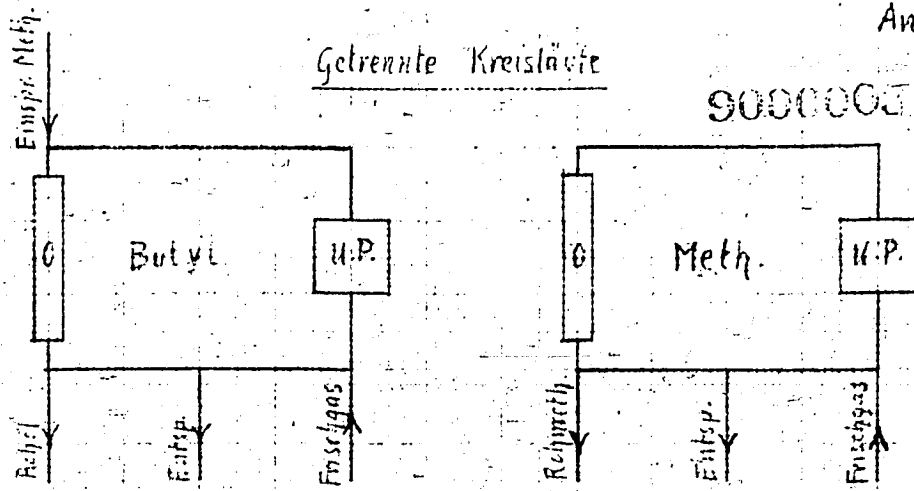
Beispiel für die Leistungssteigerung der Butylfabrik bei Endkreislaufschaltung.

| Gesamtwerte für Butyl- u. Methanolsynthese | | Butyl Op. 37 | | | | Butyl Op. 633 | | | | Methanol Op. 37. | | | | |
|--|-------------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|-------------------------------|--|---|-----------------------------------|---------------|------------------------|
| Frischgas m ³ /Std. | Entspannung m ³ /Std. | Produktion Butylol Rohmethanol Tato | Frisch- gas m ³ /h | Methanol m ³ /h | Ent- span- nung m ³ /h | Rohöl Abgas m ³ /h | Rohöl kg/h | Frisch- gas m ³ /h | Methanol m ³ /h | Entspann- ung m ³ /Std. | Methanol Abgas m ³ /Std. | Frischgas m ³ /Std. | Rohöl kg/h | Rohmethanol kg/Std. |
| a) 44 500 | 13 000 | 445 | 18 000 | 6,0 | 6000 | 500 | 9270 | 18 000 | 6,0 | 6 000 | 210 | 8 500 | 9 270 | 3 120 |
| b) 49 500 (+11%) | 13 000 | 490 (+10%) | 25 000 | 6,0 | [10700] | 560 | 10200 | 24 500 | 6,0 | 10 000 | 210 | [10 700] | 10 200 | 3 120 |
| c) 58 200 (+14%) | 6 500 | 445 | 25 000 | 6,0 | [10700] | 560 | 10200 | 15 200 | 6,0 | 3 500 | 210 | [10 700] | 8 350 | 3 120 |

Anlage 2.

Getrennte Kreisläufe

900000358



Endkreislaufschaltung

