

3439 - 30/501 - 54

(1000)

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Oberhausen-Holtien

22. Februar 1939.

Streng vertraulich.

Azetylen-Verfahren nach Fischer-Ruhrchemie.

Das Verfahren der Herstellung von Azetylen aus Methan oder methanhaltigen Gasen ist von Geheimrat Professor Dr. Fischer und seinen Mitarbeitern im Laboratorium erfunden und von der RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT in halbttechnischem Maßstab entwickelt worden. Eine grosstechnische Anlage ist im Bau.

Es besteht darin, dass Methan oder die methanhaltigen Gase auf ca. 1.400° C unter Anwendung eines gewissen Vakuums erhitzt werden. Bei dieser Temperatur bildet sich aus Methan Azetylen und Wasserstoff.

Die Reaktionsöfen werden mit Gas geheizt. Es kann dabei Methan, Fremdgas oder ein Teil des Restgases des Verfahrens nach Herausnahme des Azetylens benutzt werden. Eine Methan- oder Fremdgasfeuerung kommt in Frage, wenn der Wasserstoff des Endgases anderweitig günstig verarbeitet werden kann. Wenn die Öfen mit Restgas beheizt werden, bleiben ca. 50 % desselben für besondere Zwecke beispielsweise Hydrierzwecke zur Verfügung.

Die Apparatur, in welcher die Reaktion sich vollzieht, ist sehr einfach und die Bedienung ist vollautomatisch eingerichtet. Das Verfahren ist besonders dort wirtschaftlich, wo der anfallende Wasserstoff für andere Zwecke verwendet werden kann, beispielsweise zur Hydrierung des Azetylens zu Äthylen oder der aus Azetylen hergestellten Produkte (Azetaldehyd zu Äthylalkohol) oder auch bei der Herstellung von Ammoniak und dergleichen.

Gehalte an schweren Kohlenwasserstoffen, wie Äthan und Propan, bis etwa 10 % stören nicht, sondern wirken ausbeuteerhöhend. CO_2 , CO , N_2 und H_2 wirken als Ballastgase in grösseren Mengen verteuern. Ein CO_2 -Gehalt der Gase erfordert besondere einfache Massnahmen bei der Gewinnung des Azetylens aus den Reaktionsgasen.

Das Verfahren besteht aus zwei Stufen:

Die erste Stufe ist die Hochtemperatur-Umwandlung des Methans zu Azetylen.

Die zweite Stufe ist die Auswaschung des Azetylens aus den Reaktionsgasen und der Konzentrierung zu Reinzetylen.

In gewissen Fällen wird es möglich sein, auf die zweite Stufe zu verzichten und das Reaktionsgas der Hochtemperatur-Umwandlung direkt zu verarbeiten.

Es wird im folgenden mit 97 %-iger Reinheit des Methans gerechnet sowie mit einer Tageserzeugung von 6.000 m³ reinem Azetylen in 24 Stunden. Es wird mit 330 Arbeitstagen pro Jahr gerechnet. Es werden täglich benötigt ca. 27.500 m³ Gas von der oben erwähnten Qualität. Es werden ca. 55.000 m³ azetylenhaltiges Reaktionsgas per Tag mit folgender Analyse erhalten:

CO ₂	0,4 %
C ₂ H ₂	11,0 %
H ₂	79,1 %
CH ₄	5,1 %
N ₂	4,1 %
C ₄ H ₂ etc.	ca. 0,3 %

I.) Im Falle der Herstellung von Reaktionsgas mit ca. 11 % Azetylen ohne Konzentrierung ergibt sich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aus folgenden Angaben:

- 1.) Die Anlagekosten betragen nach deutschen Verhältnissen ca. 360,- pro Jahrestonne Azetylen.
- 2.) Der Methanbedarf beträgt 3,9 m³ 97 %-iges Methan je kg Azetylen.
- 3.) Der WE-Bedarf beträgt ca. 9.000 Cal. je kg Azetylen.
- 4.) Der Kraftbedarf beträgt ca. 2,1 bis 2,3 kWh je kg Azetylen.
- 5.) Der Wasserbedarf beträgt 1,5 m³ Rückkühlwasser von 25° C je kg Azetylen.

Nach Verwertung des Azetylens verbleiben pro kg Azetylen 6,5 bis 7 m³ Endgas mit ca. 86 % Wasserstoff für beliebige Verwendungszwecke zur Verfügung.

II.)

Wünscht man das Azetylen in reinem Zustande zu verwenden, so ist es notwendig, eine von der RUHRCHEMIE ausgearbeitete besondere Konzentrierungs-Anlage zu erstellen. Bei der Konstruktion der Konzentrierungs-Anlage muss besonders die Abtrennung der kleinen Mengen stark ungesättigter zur Harzbildung neigenden Kohlenwasserstoffe, wie Diazetylen, Allen u.s.w. berücksichtigt werden. Der technische Erfolg hängt daher ganz von der Wahl geeigneter Arbeitsbedingungen und Absorptionsmittel ab. Die Wirtschaftlichkeitsgrenze ist bei einer etwa 90 %-igen Ausbeute an Reinazetylen. Das anfallende Azetylen kann auf über 99 % Reinheit gebracht werden. Die Reinheit des durch das RUHRCHEMIE-Verfahren hergestellten Azetylens ist so gross, dass selbst mit den besten analytischen Methoden die vorerwähnten ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht mehr nachweisbar sind.

Die folgenden Angaben sind bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung der Gesamtanlage zur Herstellung von reinem Azetylen zu Grunde zu legen. Die Kosten sind auf Basis einer Ausbeute von 6.000 m^3 Azetylen pro Tag berechnet.

- 1.) Die Anlagekosten betragen nach deutschen Verhältnissen $\text{RM } 480,-$ pro Jahrestonne Azetylen. (Eine Anlage zur Herstellung von $6.000 \text{ m}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$ in 24 Stunden kostet nach deutschen Verhältnissen ca. $\text{RM } 1.100.000,-$.)
- 2.) Der Methanbedarf beträgt $4,35 \text{ m}^3$ 97 %-iges Methan je kg Azetylen.
- 3.) Der WE-Bedarf beträgt ca. 10.000 cal. je kg Azetylen.
- 4.) Der Kraftbedarf beträgt $5,1 \text{ kWh}$ je kg Azetylen.
- 5.) Der Wasserbedarf beträgt 2 m^3 Rückkühlwasser von 25° C je kg Azetylen.

Es ist besonders zu berücksichtigen, dass das Endgas im Falle der Gewinnung von Reinazetylen mit ca. 12 atm. Druck zur Verfügung steht, was für viele Zwecke z.B. Hydrierung besonders wertvoll ist.

Für Reparaturkosten einschliesslich Erneuerungen des die Azetylenbildung katalytisch begünstigenden speziellen Ofenfüllmaterials sind 6 % der Gesamtanlagekosten pro Jahr einzusetzen. Für Arbeitslöhne sind im ersten Falle 3 Mann pro Schicht und im zweiten Falle 4 Mann pro Schicht erforderlich.

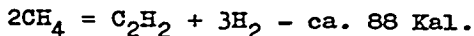
19. Juli 1938.

Acetylen-Herstellung aus Methan nach Geheimrat Fischer
und Ruhrchemie

Beschreibung des Verfahrens.

A) Erzeugung eines 10 - 11 %-igen Acetylgases.

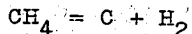
Das von Herrn Geheimrat Fischer und Mitarbeitern gefundene Verfahren basiert auf der Umsetzung des Methans zu Acetylen bei hoher Temperatur und möglichst hohem Vakuum. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



und verläuft als endotherme Reaktion bei hohen Temperaturen. Da sich das Volumen verdoppelt, wird die Gleichgewichtslage unter Anwendung von Vakuum nach der gewünschten Reaktion hin verschoben. Weiter hat das Vakuum die Aufgabe, die Polymerisation des entstehenden Acetylens, die durch Druck begünstigt wird, zu verhindern.

Auf Grund dieser Bedingungen wurde von uns ein Regenerativsystem mit 2 Öfen entwickelt, die abwechselnd hoch erhitzt, evakuiert und mit Methan zur Durchführung der eigentlichen Reaktion beschickt werden. Die regenerativ arbeitenden Öfen sind vakuumdicht, zum Teil aus zunderfestem Material, mit luftgekühlten Mänteln ausgerüstet und mit hoch feuerfesten Steinen ausgemauert.

Neben dieser Reaktion, an welcher sich ca. 45 % des eingesetzten Methans beteiligen, werden weitere 45 % nach der Gleichung



gespalten, wobei der Kohlenstoff sich als festhaftender Überzug auf dem Gitter des Ofens aus Aluminiumoxydspezialsteinen niederschlägt.

Das Füllmaterial des Regenerators musste entsprechend diesen beiden Reaktionen entwickelt werden.

1513

Die erste Reaktion verlangt eine grosse, aktive Oberfläche mit einer guten Wärmeleitfähigkeit, um die gespeicherte Wärme aus der Heizungsperiode im Innern des Materials rasch in das Gas gelangen zu lassen.

Dagegen musste weiter berücksichtigt werden, dass die Kohlenstoffabscheidung nach der zweiten Gleichung nur in solchem Umfang auftritt, dass keine störende Russabscheidung an den Flächen der Formkörper möglich ist. Eine gewisse Menge abgeschiedenen Kohlenstoffs stört nicht, sondern ist im Gegenteil ein wertvolles Heizmaterial, das besonders an den wichtigsten Stellen für eine genügend hohe Erhitzung sorgt. Im übrigen erfolgt die Beheizung durch jedes beliebige Heizgas, und zwar von oben nach unten; die Verbrennungsgase geben ihre Wärme an das Kühlmaterial ab und verlassen den Ofen am unteren Ende. Demgegenüber wird das Methan in entgegengesetzter Richtung eingeleitet, sodass also während der Reaktionsperiode die Gegenstromwirkung ausgenutzt wird. Die Verbrennungsgase passieren einen Rauchgasgegenstromvorwärmer und geben so den Grossteil der Wärme an die Verbrennungsluft ab, welche ihrerseits vor Eintritt in den Brenner noch eine gewisse Abkühlung des Ofenmantels besorgt.

Die Heizperiode dauert jeweils ca. 1 Minute; hierauf erfolgt die Schliessung und Öffnung der verschiedenen Ventile in der bestimmten Reihenfolge, bis der Eintritt für das Methan freigegeben wird.

Die Reaktionsperiode dauert ebenfalls 1 Minute. Dadurch ist es möglich, die Vakuumaschine weitgehendst gleichmässig zu belasten. Die Schaltung der nötigen Ventile erfolgt automatisch über eine zentrale Schaltstelle, durch welche die Gewähr für die Einhaltung der genauen Reaktions- und Heizungsperioden gegeben ist, was natürlich notwendig ist, um eine optimale Ausnutzung des Methans zu erreichen. Die Umsteuerventile mussten für diesen Zweck neu entwickelt werden, um ein schnelles Öffnen und Schliessen bei geringem Strömungswiderstand zu erreichen und ausserdem eine genügende Dichtigkeit zu gewährleisten. Die Dichtung erfolgt durch Dampf, die Anpressung durch Flüssigkeitsdruck mittels eigenem Schaltorgan.

1014

Das Reaktionsgas wird unmittelbar nach dem Ofen durch Einspritzung von Wasser abgeschreckt, passiert einen Skrubber, der ebenfalls mit Wasser berieselt wird und gelangt von dort direkt in die Vakuummachine. Die Abfuehrung dieser Wassermenge erfolgt am besten automatisch durch Schaffung der noetigen Gefuehlshoehe.

Es besteht auch die Moeglichkeit, die Kuehlung nicht mit Wasser, sondern mit anderen Kuehlmitteln durchzufuehren und so die Wasserverdampfung bzw. die Auffsaetigung der duennen Gase zu vermindern.

Je nach der Groesse der Anlage ist ein Turbosauger oder eine Vakuummaschine am Platz. Es ist auch moeglich, die Vakuummaschine direkt mit einem Kompressor zu verbinden, wenn das erhaltene 10 - 11 %-ige Azetylengas in einer anschliessenden Druckwasserwaesche weiter aufkonzentriert werden soll.

Das anfallende Endgas nach einer solchen Waesche genuegt auch, um den Waermebedarf zu decken, der fuer die Aufheizung der Ofenfuellungen noetig ist.

B) Druckwasserwaesche zur Gewinnung eines 99 %-igen Azetylens aus den Ofengasen.

Das den Ofen verlassende 10 - 11 %-ige Azetylengas enthaelt neben 77 % Wasserstoff, etwas Methan und Stickstoff, 0,3 % Diazetylen. Die Entfernung des Diazetylens macht verhaeltnismaessig grosse Schwierigkeiten. Bei dem Druckwasserwaschverfahren gelingt die Abscheidung durch Ausnutzung der etwa faenfmal groesseren Loeslichkeit des Diazetylens gegenueber Azetylen durch die Vorschaltung eines Vorwaschturmes. Die auf 10 bis 12 ata komprimierten Ofengase passieren einen ersten Waschturm, in welchen ca. 20 bis 30 l/Nm³ eingesetzten Gases aufgegeben werden. Diese Wassermenge nimmt das Diazetylen praktisch quantitativ aus dem Gas, neben ca. 20 % des Azetylens; in einem nachgeschalteten Waescher wird diese Azetylenmenge, entspannt, mit azetylenfreiem Restgas wieder ausgewaschen und zurueckgefuehrt, sodass mit dem diazetylenhaltigen Wasser kein Azetylen verloren geht.

1915

Dieses Belüftungsgas wird neu komprimiert und erhöht durch seinen Gehalt an Azetylen jenen des ursprünglichen Reaktionsgases.

Nach dieser Entfornung des Diazetylens erfolgt die Absorption in der Hauptwäsche unter gleichem Druck durch Beriesolung mit ca. 120 l/Nm³ Gas. Es gelingt hierbei, das Azetylen bis zu über 95 % aus dem Gas zu entfernen.

In diesem Waschwasser lösen sich aber auch die anderen Gase, wie Kohlenäure, Methan, Wasserstoff und Stickstoff etc., ihrem Partialdruck entsprechend. Zur Entfernung dieser Gase wird das Wasser nochmals in einem Turm entspannt und mit reinem Azetylen in kleiner Menge durchspült. Hierbei treibt das Reinazetylen die gelösten Verdünnungsgase bis auf gewisse Mengen Kohlenäure aus dem Wasser aus. Dieses Azetylen mit den ausgetriebenen Mengen Wasserstoff, Stickstoff, Methan etc. wird ebenfalls zurückgeführt und im Kreislauf wieder komprimiert.

Aus dem Wasser wird durch Zerstäubung im Vakuum das Azetylen in grosser Reinheit erhalten. Auch nur Spuren von Diazetylen liessen sich selbst mit feinsten Methoden nicht nachweisen.

Das vom Azetylen befreite Wasser wird zurückgeführt und vorteilhaft zur Einspritzung der Reaktionsgase unmittelbar nach dem Ofen verwendet. Infolge des ausserordentlich niedrigen Partialdruckes des Azetylens an der Einspritzstelle nach dem Ofen tritt eine praktisch restlose Befreiung des Waschwassers vom Azetylen ein, sodass die Waschanlage weitgehend verlustfrei arbeitet.

Die beigelegte Tabelle gibt eine Übersicht über die Hauptanforderungen des Verfahrens. Je nach dem geplanten Verwendungszweck ist fallweise zu entscheiden, ob eine besondere Waschung vorgenommen werden muss und ob man tatsächlich bis auf 99 %-iges Azetylen gehen soll. Die Waschung selbst verbraucht verhältnismässig viel Kraft, sodass je nach den vorliegenden örtlichen Verhältnissen immer noch geprüft werden muss, ob die von uns entwickelte Auswaschung mit Wasser richtig ist, oder ob nicht eine direkte Verwendung des verdünnten Azetylens möglich ist, natürlich unter Gewinnung des Wasserstoffs. Die Herstellung des verdünnten Azetylens beansprucht nur 2,8 kWh/m³ C₂H₂.

10/16

Zusammenstellung der Hauptaufwendungen für 1 m³ Azetylen.

- a) Azetylenprozess bis zu 10 - 12 %-igem Gas.
- b) Auswaschung mit Wasser unter Druck.
- c) Gesamtaufwendung Azetylen 99 %-ig

CH ₄ 90 %-ig	5,5 m ³	5,5 m ³
Methan oder Heizgas	11 - 12 000 Cal.	11 - 12 000 Cal.
Kraftbedarf in kWh	2,8	6
Wasserbedarf -	3,2	2,5 m ³ Rückkühlwasser
Löhne für 3 Mann pro Schicht	15 %	15 % hiervon Frischwasser
Anlagekosten für 3 000 m ³ Azetylen/24h	800 000,--	15 % hiervon Frischwasser
Anlagekosten für 6.000 m ³ Azetylen/24h	1,250 000,--	

Endgasenfall (ca. 86 %-iger Wasserstoff) Gutschrift für Endgaswasserstoff ca. 8 m³ unter 10 atü