

Verteilung:  
Dir. Dr. Roke,  
Dir. Dr. v. Netze,  
Prof. Dr. Fuchs,  
Dr. Brendlein.

Frankfurt a. M., d. 14. Febr. 1944  
Dr. F. /H.

VI. 4.

Betr.: Methylformiat aus Methanol und Kohlenoxyd  
unter Verwendung CO-haltiger Gase.

In einer Notiz vom 15.12.43 erörterte ich meinen Vorschlag, bei der zweistufigen Methanolsynthese das Methylformiat aus Methanol und normalem Synthesegas (1/3 CO, 2/3 H<sub>2</sub>) in der Weise herzustellen, dass das CO mittels der Methanol-Katalysator-Lösung unter Bildung von Methylformiat möglichst weitgehend aus dem Gasgemisch absorbiert wird, derart, dass das verbleibende Restgas ohne weitere Vorbehandlung unmittelbar zur Hydrierung des Methylformiates verwendet werden kann. Ausgehend von den Zahlenunterlagen des Laborberichtes 2556 (Dr. Brendlein) wird nachstehend berechnet, welche Verhältnisse bei dieser Arbeitsweise zu erwarten sind.

Ausgangspunkt der Berechnungen ist Tabelle 8 des erwähnten Berichts. In Spalte 6 ist die Leistung des 3 m hohen Reaktionssturms von 35 mm Durchmesser (Rauminhalt ca. 7,7 Liter) angegeben. Nach Christiansen (vergl. Lab. Ber. 9:3) ist die Methylformiatbildung eine Reaktion erster Ordnung, die Reaktionsgeschwindigkeit demgemäß unter vergleichbaren Bedingungen einfach proportional der herrschenden CO-Konzentration. Da die Katalysator-Konzentration bei den Versuchen der Tabelle praktisch gleich war (ca. 2% im "Absorptionskatalysator"), desgleichen die Temperatur (83-86°C), so müssten die Werte der Spalte 6 nach Division durch den jeweiligen mittleren CO-Partielldruck in et einen konstanten Wert K (die stündliche Leistung je 7,7 Liter Reaktionsraum und ein et CO-Partielldruck) ergeben.

Berechnung der mittleren Gaszusammensetzung im Reaktionsraum.

$C_0$  = CO-Konzentration bei Eintritt der Gase in den Reaktionsraum

$C_e$  = " " " Austritt " " aus dem " "

$C_m$  = mittlere CO-Konzentration im Reaktionsraum.

Da, nach Christiansen, die Abnahme der CO-Konzentration in jedem Punkte des Reaktionsraumes proportional der jeweiligen CO-Konzentration ist, so gilt für die Konzentrationsabnahme  $dc$  beim Durchströmen der unendlich kleinen Raumschicht  $dv$

$$-\frac{dc}{dv} = kc, \text{ daraus } dv = \frac{-dc}{k \cdot c}$$

Integriert man diese Differentialgleichung und berücksichtigt, dass für  $v = 0$   $c = c_0$  wird, so ergibt sich zwischen  $c$  und  $v$

die Beziehung

$$kv = \ln \frac{c_0}{c} \text{ bzw. } c = c_0 \cdot e^{-kv}$$

Die mittlere Konzentration  $c_m$  zwischen  $v = 0$  und  $v = v$  (oder  $kv = 0$  und  $kv = kv$ ) ergibt sich hieraus zu

$$c_m = \frac{-1}{kv} \int_0^{kv} c_0 \cdot e^{-kv} \cdot d(-kv)$$

$$c_m = \frac{c_0}{kv} (e^{-kv} - 1) \text{ bzw. da } kv = \ln \frac{c_0}{c}$$

$$c_m = \frac{c_0 - c}{\ln \frac{c_0}{c}}$$

des austretenden Gases  
Wird die CO-Konzentration mit  $c_e$  bezeichnet, so gilt entsprechend

$$c_m = \frac{c_0 - c_e}{\ln \frac{c_0}{c_e}}$$

Falls ohne Gasumwälzung gearbeitet wird, ist  $c_0$  mit der Frischgaszusammensetzung  $c_f$  identisch. Wird, wie bei den Brendlein'schen Versuchen, Gas umgewälzt, so gilt

$$c_0 = \frac{c_f + n \cdot c_e}{n + 1}$$

wenn der Frischgasmenge mit der Konzentration  $c_f$  das  $n$ -fache an Umlaufgas mit der Konzentration  $c_e$  hinzugefügt wird.

Es bezeichnet:

$f$  = Frischgasmenge in  $\text{nm}^3/\text{h}$

$r$  = Restgasmenge " "

$g$  = CO-Verbrauch " "

$m$  = Kg Methylformiat/h (Tabelle 8, Spalte 6)

Es ergibt sich:

$$g = 22,4 \cdot \frac{m}{100} = 0,373 \cdot m$$

$$r = f - 0,373 \cdot m$$

$$f = \frac{37,3 \cdot m - 0,373 \cdot m \cdot c_e}{c_f - c_e}$$

Werden die c-Werte jeweils unter den gleichen Druckbedin-  
gungen gemessen, so können sie in Vol.-% ausgedrückt werden.  
Die Tabelle 8 des Labor-Berichtes lässt sich nun wie folgt  
ergänzen:

Vers. Nr.	$c_f$ Vol.-%CO. 1.)	$c_e$ Vol.-%CO. 2.)	$f$ mm <sup>3</sup> /h	$n_f$ 3.)	$n$ 4.)	$c_o$ Vol.-%CO.	$c_m$ Vol.-%CO.
12	100	100	0,895	17	19,0	100	100
15	67	50	2,13	17	7,99	51,9	50,8
19a. u. d.	45	20	0,97	17	17,5	21,4	20,7
14	67	50	2,76	22,8	18,25	51,8	50,9
19b	45	20	1,35	22,8	16,95	21,4	20,7
13	67	50	2,86	28	9,8	51,5	50,7
19c	45	20	1,85	28	13,1	21,5	20,7

- 1.) dem Labor-Bericht entnommen
- 2.) Spalte 3, Tab. 8
- 3.) " 4 "
- 4.)  $n = \frac{nf}{f}$

Berechnung des mittleren CO-Partialdruckes  $p_{CO}$  und der Leistungs-  
konstanten K. (CH<sub>3</sub>OH-Partialdruck bei 33-35°C 2 at.)

Vers. Nr.	$\frac{at}{p_{Ges.}}$ $p_{Ges.}$	$p_{Gas}$	CO- Vol.-% $c_m$	$\frac{at}{p_{CO}}$ $p_{CO}$	mg/h	$K = \frac{n}{p_{CO}}$
12	30	28	100	28	2,4	0,086
15	30	28	50,8	14,2	1,94	0,137
19a. u. d.	30	28	20,7	3,8	0,83	0,143
14	40	38	50,9	18,8	2,5	0,133
19b	40	38	20,7	7,9	1,13	0,143
13	50	48	50,7	24,4	2,6	0,106
19c	50	48	20,7	9,9	1,55	0,157
im Durchschnitt :						0,129 ===== =====

K ist die Leistung des Versuchsreaktionsturms von 7,7 Liter Rauminhalt, ausgedrückt in kg Methylformiat je Stunde und je st CO. Sehr konstant ist K bei den mitgeteilten Versuchen allerdings nicht; bei den Versuchen mit geringen CO-Gehalten ist K gerade am grössten. Die Schwankungen von K dürften jedoch kaum mit dem CO-Gehalt zusammenhängen, sondern vielmehr mit der wechselnden Methanol- und Methylformiat-Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit. Bei den Versuchen 12-15 betrug der Methylformiatgehalt ca. 50-60% und war wesentlich grösser als bei den Versuchen 19a-d. Geht man nach meinem Vorschlag dazu über, sehr hohe Methanol- und Katalysator-Konzentrationen anzuwenden und nur etwa 7% Methylformiat in der Reaktionsflüssigkeit zuzulassen, so wird, wenn man mit einer durchschnittlichen Reaktionsturm-Leistung von  $K = 0,129$  rechnet, dieser Wert bestimmt nicht zu hoch gegriffen sein.

Erforderlicher Reaktionsraum für 1 kg Methylformiat/h.

Bezeichnet man den mittleren CO-Partielldruck mit  $p_{CO}(st)$  so ergibt sich nach Vorstehendem der zur Herstellung von 1 kg Methylformiat/h erforderliche Reaktionsraum  $v$  zu:

$$v = \frac{7,7}{K \cdot p_{CO}} = \frac{7,7}{0,129 \cdot p_{CO}} = \frac{60}{p_{CO}} \text{ Liter.}$$

Leitet man normales Synthesegas mit  $c_p = 37\%$  CO ohne Gasumwälzung (also  $c_o = c_p$ ) durch den Reaktionsturm, so lässt sich nach Obigen der erforderliche Reaktionsraum für 1 kg Methylformiat/h und beliebige CO-Konzentrationen im Restgas ( $c_e$ ) leicht berechnen, z.B. für  $p = 30$  at bzw.  $p_{gas} = 28$  at wird  $v = ca. 210/c_m$ , wenn  $c_m$  die mittlere CO-Konz. in Vol. bedeutet:

$c_e$	5	4	3	2	1	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	Vol. % CO
$c_m$	14,8	13,7	12,6	11,1	9,15	7,75	7,38	6,97	6,54	5,67	"
$p_{CO}$	4,15	3,84	3,52	3,11	2,53	2,17	2,06	1,95	1,83	1,59	at
$v$	14,4	15,6	17,0	19,3	23,4	27,6	29,1	30,3	32,8	37,7	Liter

Begnügt man sich mit 0,5% CO-Gehalt im Restgas, so würde für 1000 kg Methylformiat/h ein Reaktionsraum von 27,6 m<sup>3</sup>, d.i. bei 1,2 m Ø, ein Reaktionssturm von ca. 25 m Höhe benötigt.

Zu beachten ist, dass diese Berechnungen auf dem aus den Labor-Versuchen ermittelten K-Wert basieren. Bei diesen Labor-Versuchen war der Reaktionssturm mit Flüssigkeit gefüllt, durch welche das Gas hindurchperlte. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sicherlich umso grösser, je grösser die Berührungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit ist. In dieser Beziehung dürfte ein mit Füllkörpern beschickter Reaktionssturm, in welchem die Flüssigkeit in dem Gas- bzw. Dampfraum herunterfliesst, wohl wirksamer sein. Die Be-

Berührungsfläche in der Raumeinheit, z.B. cbm, hängt dabei von Form und Grösse der Füllkörper ab, sodass exakte Voraussetzungen nicht ohne weiteres möglich sind. Man müsste die Leistungskonstante K für die gewählte Füllkörpersorte in einem Versuchsrohr in folgender Weise ermitteln:

Man verwendet ein Rx mit den Füllkörpern beschicktes Rohr von einigen m Länge, und etwa des Durchmessers, der für die spätere technische Durchführung in Betracht kommt. Man leitet unter den Reaktionsbedingungen die dem Querschnitt angemessene Menge Gasgemisch und Katalysatorlösung durch das Rohr und ermittelt die CO-Konzentrationen am Gas-ein- und austritt. Nach den mitgeteilten Formeln ist dann die mittlere CO-Konzentration und die Leistungskonstante K des Versuchsrohres und hieraus das erforderliche Reaktionsvolumen bzw. die Reaktionssturmhöhe, um auf eine beliebige CO-Endkonzentration zu kommen, leicht zu berechnen.

Obige Überlegungen gelten gleichgültig, ob Flüssigkeit und Gas im Gegenstrom oder im Gleichstrom geführt werden. Mein Vorschlag, das Gegenstromverfahren anzuwenden, hängt, wie sich aus dem Schema ergibt, mit der geplanten Aufarbeitung des Katalysats zusammen.

Bemerkungen zur Frage der Gasumwälzung.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass eine Gasumwälzung grundsätzlich unzweckmässig ist, wenn aus einem Gasgemisch ein Bestandteil herausgewaschen werden soll. Durch die Umwälzung verringert sich infolge Verdünnung des Frischgases mit dem Restgas die durchschnittliche mittlere Konzentration und damit die Absorptionsgeschwindigkeit, d.h. der erforderliche Reaktionsraum wird grösser. In welchem Umfang dieser Verdünnungseffekt eintritt, mag folgendes Rechnungsbeispiel zeigen:

		I.	II.	III.
CO-Gehalt im Frischgas	$c_f$	67	45	33
CO- " " Restgas	$c_e$	50	20	0,5
C s) <u>ohne Gasumwälzung</u>				
CO-Gehalt bei Eintritt i. d. Reakt. Turm	$c_o$	67	45	33
mittlerer CO-Gehalt im " "	$c_m$	55,0	31,0	7,75
b) <u>mit Gasumwälzung; n = 10</u>				
CO-Gehalt bei Eintritt i. d. Reakt. Turm	$c_o$	51,5	22,3	34,6
mittlerer CO-Gehalt im " "	$c_m$	50,7	21,7	1,77

Die Gasumwälzung ist also umso schädlicher, je grösser der (gewünschte) Konzentrationsunterschied zwischen Frischgas und Restgas ist. Um Falle III. müsste bei 10facher Gasumwälzung der Reaktionsraum 4,4 mal so gross als ohne Gasumwälzung gemacht werden, um zur gleichen Endkonzentration zu gelangen. Auch diese Überlegungen gelten sowohl für Gleich- als auch Gegenstrom.

gez. Dr. Pohl