

"THE SYNTHESIS OF H.C.<sup>3</sup> AND CHEMICALS

FROM CO AND H<sub>2</sub>"

SECTION VI

ATTACHMENT

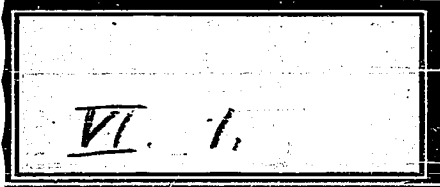
1 GERMAN DOCUMENTS

## LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2543 /0

Thema: Mitteldruck-Methanol-Synthese. /Zweistufenverfahren. I.  
Hydrierung von Ameisensäureestern.

Bearbeiter: Dr. B r e n d l e i n

Stichworte: Methanolsynthese; Hydrierung; Ameisensäureester;  
Methylformiat, Äthylformiat, Butylformiat.



### Zusammenfassung

#### I n h a l t:

- 1.) Zusammenfassung.
- 2.) Literatur.
- 3.) Frühere Arbeiten im Hieg-Laboratorium.
- 4.) Vorbemerkung zu den Hydrierungsversuchen mit Alkylformiaten bei 30 at Wasserstoffdruck.
- 5.) Beschreibung der Hydrierungsapparatur.
- 6.) Äthylformiat-Hydrierung.
- 7.) Methylformiat-Hydrierung.
- 8.) Butylformiat-Hydrierung.
- 9.) Ausblick zur Durchführung der Versuche im halbertechnischen Maßstab.

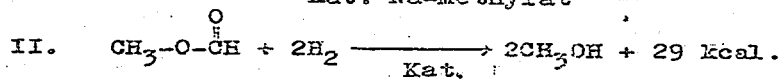
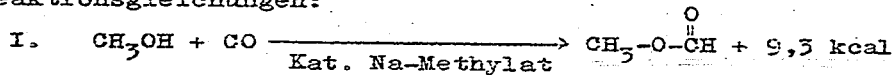
Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Dipl.-Ing. Anderson,

Dir. Dr. Roka; Dir. Dr. v. Retze; Prof. Dr. Fuchs; Dr. Schulz;  
Dr. Walter; Dr. Bugge gegen Rückgabe; Dr. Brendlein.

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir. Dr. Baerwind, (leihweise).

1.) Zusammenfassung.

Es besteht Interesse an einer Methanol-Synthese, die bei mittleren Drucken (bis etwa 40 at) durchgeführt werden kann. Um möglichst schnell zum Ziel zu kommen, dürfte es vorläufig am zweckmässigsten sein, in zwei Stufen zu arbeiten, entsprechend der beiden folgenden Reaktionsgleichungen:



Gleichzeitig läuft auch eine Versuchsreihe zur direkten Herstellung von Methanol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Drucken von ca. 30 bis 40 at.

Der vorliegende Bericht befasst sich mit der Reaktion II und gibt einen Überblick über Laborversuche, die in einer Kontaktapparatur von 150 ccm Inhalt und einem Wasserstoffdruck von 30 at durchgeführt wurden. Es wurde festgestellt, dass die Hydrierung von Alkylformiaten mit sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden kann. Ausführlicher werden Versuche mit Methylformiat beschrieben. Letzteres ist zwar weniger stabil als z.B. Äthyl- und Butylformiat, kann aber bei niedrigeren Temperaturen, z.B. bei 160°C, ebenfalls mit Ausbeuten von 95% (bezogen auf das durch Hydrierung erhaltene Methanol) hydriert werden.

Die Versuche müssten dann aus zeitlichen Gründen in dem kleinen Maßstab abgebrochen werden, obwohl bei einer weiteren Temperatursenkung auch eine noch höhere Ausbeute zu erwarten ist. Einen schnellen Überblick über die Versuchsergebnisse ergibt die Tabelle I, S. 12.

Versuche im größeren Maßstab mit einem 8 Liter Reaktionsrohr (Butanol-Apparatur) sind z.Zt. in Vorbereitung.

## 2.) Literatur.

In dem bereits abgelaufenen Patent des Dänen J.A. CHRISTIANSEN, DRP 369574 war ein Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol aus Ameisensäureestern, im besonderen Ameisensäuremethylester, geschützt, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester bei Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren besonders reduzierten Kupferoxyden unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck auf höhere Temperatur erhitzt wurden.

In der Patentschrift sind zwei Ausführungsbeispiele mit Kupferasbestkatalysator angegeben, wobei in dem ersten ein Versuch beschrieben wird, bei dem mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck bei  $183^{\circ}\text{C}$  gearbeitet wurde. In dem zweiten waren die Reaktionsbedingungen Wasserstoffdruck 31 at, Temperatur  $194^{\circ}\text{C}$ . Angeblich wurde in dem ersten Beispiel eine Ausbeute von 61,2 % und in dem zweiten eine solche von 92,8 % d.Th., bezogen auf die Ameisensäure des Esters, erhalten.

Weiterhin ist in der Literatur ein Patent der Gesellschaft für Kohletechnik bekannt, das ab 6.6.32. lief, inzwischen aber wieder gelöscht wurde.

Hier wird mit einem Kupferkatalysator gearbeitet, der aktivierende Zusätze von Chrom, Aluminium oder Gemischen der beiden enthalten muss. Der Kontakt wird auf Trägern aufgetragen und bei Temperaturen von  $300-350^{\circ}$  reduziert. Die Hydrierungstemperatur ist bei allen Versuchen  $175-185^{\circ}\text{C}$ .

Tabellarisch sind 3 Beispiele angegeben, wobei in der Rubrik "Material-Ausbeute" für die Aktivatoren  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  und  $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , die Zahlen 69%, 89,4 % und 90,5% stehen. Anscheinend sind unter Materialausbeute die Prozente erhaltener Alkohol angegeben und zwar Alkohol, der sowohl durch Hydrierung als auch durch Zersetzung erhalten wurde. Auch ist aus der Rubrik "Verlust" leider nicht zu ersehen, ob es sich lediglich um mechanischen Verlust oder um Verlust durch Zersetzung handelt.

Ohne nähere Zahlenangaben ist noch gesagt, das bei einem Betriebsdruck von 30 at nur 1-2 % Ester zersetzt werden. Die letztere Behauptung stimmt für die angewandten Temperaturen von 175-185°C nicht mit unseren neuerdings durchgeführten Versuchen, vergl. Tabelle I, S. 12, überein.

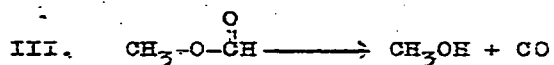
### 3.) Frühere Arbeiten im Hiag-Laboratorium.

In den Jahren 1922 und 1924 wurden 2 Arbeiten von den Herren Dr. Wiesler, Labor-Bericht Nr. 335 und Dr. Lüders, Labor-Bericht Nr. 405 durchgeführt, mit dem Zweck, die in dem Patent von CHRISTIANSEN angegebenen Versuchsdaten nachzuprüfen. In beiden Arbeiten wurde lediglich die Hydrierung von Methylformiat bei Atmosphärendruck entsprechend Ausführungsbeispiel 1 des DRP 369574 nachgeprüft und übereinstimmend festgestellt, dass die Angaben in der Patentschrift nicht zu Recht bestehen.

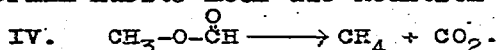
Dr. Lüders wies in seiner Arbeit durch Anwendung von Äthylformiat einwandfrei nach, dass kein Methanol bei den in der Patentschrift angegebenen Bedingungen (Beispiel 1) entsteht. Die Ameisensäure im Äthylformiat konnte auch nicht in Spuren reduziert werden. Das flüssige Reaktionsprodukt enthält ausser Äthylalkohol noch etwas Acetaldehyd. Sehr beträchtlich waren die gasförmigen Reaktionsprodukte.

### 4.) Vorbemerkung zu den Hydrierungsversuchen mit Alkylformiaten bei 30 at Wasserstoffdruck.

Setzt man voraus, dass der bei den Hydrierungsbedingungen des Methylformiates entstehende Methylalkohol nur auf die Reaktion II zurückzuführen ist, dann stammt das erhaltene Methanol zur Hälfte aus dem alkoholischen Anteil des Esters und zur anderen Hälfte aus der Ameisensäure bzw. aus dem in der 1. Stufe aufgenommenen Kohlenoxyd. Die Hydrierungstemperaturen sind aber meist schon so hoch, dass mehr oder weniger große Teile, u.U. sogar der gesamte in Reaktion tretende Ester, wieder in Methanol und Kohlenoxyd, entsprechend der Reaktion III aufgespalten wird.



Weiterhin müsste noch die Reaktion IV in Betracht gezogen werden.



Es zeigte sich jedoch, dass bei den Bedingungen der im folgenden beschriebenen Versuche auch in den Fällen höchster Ester-Zersetzung, d.h. bei den höchsten angewandten Hydrierungstemperaturen, nie Kohlendioxyd oder Methan im Abgas nachgewiesen werden konnte. Wir haben uns also nur mit dem Esterzerfall nach der Reaktion III zu befassen. Da die Hydrierungsreaktion II und die Spaltreaktion III gleichzeitig verlaufen, kann man aus dem entstandenen Methanol allein, wenn dieses in einer Ausbeute von weniger als 50% erhalten wird, nicht feststellen, ob überhaupt eine Hydrierung des Ameisensäureanteils im Methylformiat stattgehabt hatte. Ein sicheres Urteil über die Herkunft des Reaktionsmethanols gewinnt man in diesem Falle nur, wenn man ausserdem noch das entstandene Kohlenoxyd quantitativ bestimmt. Bei den jetzt durchgeführten Versuchen wurde nach diesem Prinzip verfahren, d.h. sowohl das entstandene Methanol als auch das entstandene Kohlenoxyd wurde quantitativ erfasst.

Um möglichst schnell festzustellen, ob es überhaupt gelingt, bei Ameisensäureestern die Ameisensäure selbst zu hydrieren, wurde in dem ersten mehr orientierenden Versuch nach der Methode von Dr. Lüdenverfahren und Äthylformiat zur Hydrierung angewandt.

##### 5.) Beschreibung der Hydrierungsapparatur.

Als Reaktionsrohr wurde ein mit Silber ausgekleidetes Druckrohr angewandt, das für die Hydrierversuche mit 150 ccm Kupfer-Bariumchromat-Kontakt gefüllt war. (Der gesamte Reaktionsraum beträgt 175 ccm.) Zentral in diesem Rohr befand sich ein Thermostutzen, in dem mittels einer Ziehvorrichtung ein Thermoelement auf und ab bewegt werden konnte. Das Reaktionsrohr hatte eine Länge von 40 cm und konnte mit 3 getrennten Heizkreisen elektrisch beheizt werden,

die über je  $\frac{1}{3}$  der gesamten Länge reichte. Bei allen Versuchen war es nur erforderlich, den oberen Heizkreis einzuschalten, da die Reaktionswärme ausreichte, die übrigen  $\frac{2}{3}$  des Rohres auf Temperatur zu halten. Am Kopf des Reaktionsrohres befand sich ein Verteilungsstück (T-Stück) das der Zuleitung des Esters und des Wasserstoffs diente. Der Ester wurde mit einer Hiag-Laborpumpe gefördert, während der Wasserstoff aus einer Flasche durch einen automatischen Druckregler, genau auf 30 at reduziert, in das Reaktionsrohr eintrat.

Das untere Ende des Reaktionsrohres war in der üblichen Weise mit einem Druckkühler und Abscheider verbunden. In ersterem wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und in letzterem die flüssigen Anteile von dem gasförmigen getrennt. Mittels zweier Reduzierventile konnten Abgas und Flüssigkeit abgeleitet werden.

Das Abgas passierte bei den ersten Versuchen einen Wäscher, bestehend aus einer Glasfritten-Waschflasche, **Inhalt** ca. 3 Liter und einer nachgeschalteten Waschkolonne. Bei späteren Versuchen wurde Natronlauge eines bestimmten Gehaltes vorgelegt und die Menge des im Abgas mitgeführten Esters durch erneute Titration der Natronlauge ~~am~~ Ende des Versuchs bestimmt.

Eine weitere Verbesserung der Versuchsgenauigkeit wurde schließlich dadurch erzielt, dass das Abgas zunächst durch eine auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gehaltene Kühlfalle geschickt wurde und dann erst zur Absorptionslauge gelangte.

Nachdem das Gas so vom mitgeführten Ester befreit war, gelangte es in eine Gasuhr und wurde anschliessend abgeleitet.

Die Analysenproben des Abgases wurden unmittelbar vor dem Eintritt in den Wäscher, bzw. vor dem Eintritt in die Absorptionslauge entnommen. Bei den ersten Versuchen wurden Laufproben gezogen. Bei späteren Versuchen wurde jeweils dem Abgas entsprechend ein aliquoter Teil über die ganze Versuchsdauer abgezogen und in einem Gasometer aufgefangen.

6.) Äthylformiat-Hydrierung.

Versuch 1.

Angewandt wurde 97,25 %iges Äthylformiat. Die Reaktionsbedingungen waren:

Druck 30 at; Temperatur 210°C.

Äthylformiatdurchsatz: 44,5 ccm/h; Kontaktbelastung: <sup>linal</sup> 272,5 g/l/h = 3,68 Mol/l/h.

Abgas 80 l/h; Versuchsdauer 7 Stunden.

Gasanalyse: wurde bei diesem Versuch, nicht durchgeführt.

Insgesamt wurden an Äthylformiat durchgesetzt: 312 ccm = 286 g  
97,25 %iges Produkt = 278 g 100%iges = 3,76 Mol.

Erhalten wurden: 275 g eines grünlich gefärbten Reaktionsproduktes; dieses wurde im Destillationskolben ohne Kolonne übergetrieben und daraus 270 g eines zum größten Teil zwischen 63 und 78°C siedenden Produktes erhalten. Einige ccm gingen bei noch höheren Temperaturen über.

Dichte des Reaktionsproduktes:  $D_4^{20}$  0,8000, Estergehalt: 9,7%.

249 g des destillierten Reaktionsproduktes wurden an einer 2,10 m langen mit Dephlegmator versehenen Kolonne fraktioniert destilliert. Nachdem Fraktion 1 abgetrennt war, musste die lange Kolonne mit einer kürzeren (60 cm) vertauscht werden.

Fraktionierung:

Frakt. Nr.	Temp. °C	Menge g	Dichte $D_4^{20}$	% Äthylformiat
1	55,5-64	56	0,8326	33,42
2	64 - 77	67	0,7937	0,92
3	77 - 78	70	0,7920	0
Rückstand		8		
Verlust		48 (durch Kolonnenwechsel bedingt)		



Der Rückstand wurde nochmals in einem kleinen Kölbchen destilliert. Aus Siedetemperatur und Geruch kann geschlossen werden, dass es sich hierbei hauptsächlich um Butanol handelt.

Ausbeuteberechnung:

Da bei diesem Versuch keine Gasanalyse durchgeführt wurde, auch der evtl. mit dem Abgas fortgetragene nicht umgesetzte Ester ebenfalls nicht bestimmt wurde, ist die Berechnung der Ausbeute in diesem Fall nicht ganz exakt durchzuführen.

Angewandt wurden:	3,760 Mol Ester
zurück erhalten wurden	26,2 g = 0,354 " "
in Reaktion traten	3,406 Mol Ester d.i. 90,5 % d. Angew.
Daraus hätten entstehen müssen	3,406 Mol Äthylalkohol = 157 g
	+ 3,406 Mol Methyl " = 109 g
	zusammen 266 g.

Nach Abzug des nicht umgesetzten Esters in Höhe von 26,2 g von der flüssigen Reaktionsmischung erhält man die Menge des Alkoholgemisches:

$$\begin{array}{r} 275 \text{ g} \\ - 26,2 \text{ g} \\ \hline 248,8 \text{ g} \end{array}$$

Darin sind 157 g Äthylalkohol und 248,8 g - 157 g = 91,8 g Methanol enthalten.

Die Ausbeute an Methanol beträgt demnach 84,9 % d.Th.

Infolge rein mechanischer Verluste dürfte die tatsächlich zu erwartende Ausbeute noch etwas höher sein. Auf jeden Fall wurde durch diesen Versuch gezeigt, dass die Ameisensäure im Äthylformiat unter den gewählten Versuchsbedingungen zu hydrieren ist.

## 7.) Methylformiat-Hydrierung.

### Versuche 2-7.

Angewandt wurde reines Methylformiat. Die Versuche wurden unter wechselnden Reaktionsbedingungen durchgeführt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle I, S. 12. Da die Angaben über Ausbeute leicht verschieden aufgefasst werden könnten, soll am Beispiel des Versuchs 7 eine ausführliche Berechnung auf Grund der gemessenen Versuchsdaten durchgeführt werden.

### Versuch 7.

Die Reaktionsbedingungen waren:

Druck: 30 at; Temperatur 160°C.

Methylformiatförderung: 124 ccm/h = 121 g/h = 2 Mol/h.

Kontaktbelastung: 13,43 Mol/l/h = 807 g/l/h.

Katalysator: Kupfer-Bariumchromit; bereits 60 Stunden in Betrieb gewesen, bei allen hier mitgeteilten Versuchen (auch bei der noch folgenden Versuchsreihe mit Butylformiat, die hier nur aus praktischen Gründen ans Ende gesetzt wurde).

Abgas: 229 l/h; Versuchsdauer 7,1 h.

Gesamtgas 1622 l; gesamtes über den Kontakt geleitetes Methylformiat: 831 ccm = 859 g = 14,3 Mol.

Gasanalyse: Während der gesamten Versuchsdauer wurde eine im gleichen Verhältnis zum Abgas stehende Menge Gas in einem kleinen Gasometer aufgefangen (8 l) und mit diesem Gas die Analyse durchgeführt. Es wurden weder CO<sub>2</sub> noch CH<sub>4</sub> festgestellt. Der Kohlenoxydgehalt betrug 1,5 %. Der Rest war Wasserstoff. Auf Grund der Gasanalyse berechnet sich die während des ganzen Versuchs entstandene Menge an Kohlenoxyd zu 18,65 l = 0,777 Mol = 21,8 g.

Flüssiges Reaktionsprodukt 890 g (einschliesslich 17,5 g von der Tiefkühlfalle) einer klaren farblosen Flüssigkeit.

Zur Destillation wurden angewandt: 885 g;

Destillat erhalten: 879,5 g; Siedegrenzen 63-74°C;  $D_4^{20}$  0,7918.

Rückstand: 2 g; Geruch nach Äthyl- und Butylalkohol.  
Destillationsverlust: 3,5 g.

Methylformiatgehalt im Destillat: 2,44 % = 21,5 g.

In dem Natronlaugeabsorptionsgefäß, in dem eine 3,8 %ige Natronlauge-  
lösung vorgelegt war, entsprach der Laugeverbrauch während  
des gesamten Versuchs einer Estermenge von 16,5 g.

An Methylformiat wurden zurückerhalten:  
21,5 g aus dem Reaktionsprodukt,  
16,5 g aus der Absorptionslauge  
zusammen 38,0 g = 0,634 Mol.

Es berechnet sich daraus der gesamte Umsatz an Methylformiat ein-  
schliesslich Zersetzung in Kohlenoxyd und Methanol:

859 g = 14,3 Mol angewandtes Methylformiat  
- 38 g = 0,634 Mol zurückerhaltenes Methylformiat  
821 g = 13,7 Mol umgesetztes Methylformiat, d.i. 95,7% des  
Angewandten.

Aus der Gasanalyse wurde der in Kohlenoxyd und Methanol zersetzte  
Anteil des Methylformiats zu 0,777 Mol ermittelt, d.i. bezogen auf  
das umgesetzte Methylformiat 5,66 %.

Die Ausbeute des aus der Hydrierung stammenden Methanols beträgt  
demnach:

13,7 Mol  
- 0,777 Mol =  
12,923 Mol d.i. 94,5 % d.Th.

Die prozentuale Ausbeute der Theorie an Hydrierungsmethanol, die  
identisch ist mit der prozentualen Ausbeute an Methanol, bezogen  
auf die Ameisensäure, kann auch noch auf die folgende Art berechnet  
werden:

An Methanol wurden erhalten:

868,5 g, nämlich 890 g Reaktionsprodukt  
- 21,5 g nicht umgesetztes Methylformiat.

Von dieser Menge entfällt auf Zersetzungs-methanol lt. Gasanalyse  
 $0,777 \times 32 = 24,85$  g.

Demnach sind an Hydrierungsmethanol entstanden:

$$\begin{array}{r} 868,5 \text{ g} \\ - \quad 24,8 \text{ g} \\ \hline 843,7 \text{ g;} \end{array}$$

die Hälfte dieser Menge entstammt der Ameisensäure bzw. dem Kohlenoxyd aus Stufe I, d.i. 421,9 g.

Aus 821 g umgesetztem Methylformiat hätten entstehen müssen, wenn keine Zersetzung stattgefunden hätte: 876 g, auch davon wäre die Hälfte, also 438 g, aus der Ameisensäure gekommen.

Die Ausbeute nach dieser Rechnung beträgt also 96,4 %. Beide Rechnungsarten stimmen sehr gut überein. In Tabelle I, S. 12 ist bei diesem Versuch und bei allen anderen Versuchen der Mittelwert aus den beiden Berechnungsarten angegeben.

### 8.) Butylformiat-Hydrierung.

Versuche 8 und 9 befassten sich mit der Hydrierung von Butylformiat, wobei Versuch 8 bei 20 at Wasserstoffdruck und Versuch 9 bei 30 at Wasserstoffdruck durchgeführt wurden. (Ergebnis s. Tabelle I, S. 12)

Hinsichtlich der Stabilität der Alkylformiate ist aus der Tabelle I zu entnehmen, dass Äthyl- und Butylformiat bei gleichen Temperaturen stabiler sind als Methylformiat.

Die Versuche mit Methylformiat sollen sobald wie möglich bei noch tieferen Hydrierungstemperaturen fortgesetzt werden. Auch ist noch ein Dauerversuch geplant, um die Haltbarkeit des Kontaktes zu prüfen.

### 9.) Ausblick zur Durchführung der Versuche im halbtechnischen Maßstab

Was die in Spalte 5 angegebene Kontaktbelastung betrifft, so muss hierzu festgestellt werden, dass diese Verhältnisse nicht ohne weiteres für eine größere Hydrierungsapparatur übernommen werden können, bei der die Reaktionswärme nicht so leicht abgeführt werden kann. Es ist anzunehmen, dass sich in der kleinen Labor-Apparatur die bei Versuch 7 erzielte höchste Kontaktbelastung von 13,43 Mol/l/h noch vergrößern läßt, ohne dass der Umsatz wesentlich abnimmt. Wie die

*Flüssigkeit  
 10. 10. 1930  
 10. 10. 1930*

**Tabelle I**

Vers. Nr.	Angew. Ester	Druck at	Temp. °C	Kontaktbelastg. Mol/l/h	Esterförderg. g/h	Abgas l/h	% CO im Abgas	Versuchsdauer	Ester-Umsatz einschl. Zer- setzg. in % bez. auf angew. Ester	Ester-Zer- setzg. in % bez. auf ein- gesetzt. Ester	Ausbeute an Methanol in % d. Th. bez. auf die Amei- sensäure. 8
1	Äthyl- formiat	30	210	3,68	41,0	80	-	7,0	90,5	-	85
2	Methyl- formiat	30	215	4,74	42,6	81	ca. 7 +)	5,75	97,8	34	58,4
3	"	30	200	5,42	48,8	73	9,3	7,1	97,7	35,9	62,9
4	"	30	200	4,34	39,0	83	5	8	96,3	31,6	66,2
5	"	30	180	4,41	39,8	77	3	7,75	96,3	15,2	83,5
6	"	30	160	4,34	39,0	82	1	7,5	97,4	5,4	94,5
7	"	30	160	13,43	121	229	1,5	7,1	95,7	5,7	95,5
8	Butyl- formiat	20	208	2,65	42	65	2 +)	7	87,6	15,7	80
9	"	30	200	2,94	44,7	78	1,4	7	92,8	11,1	90

+ ) Für das CO wurde bei diesen Versuchen der Mittelwert aus verschiedenen Abgasanalysen genommen; bei den anderen Versuchen sind die CO-Werte genauer, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, dass die Summe aus Spalte 11 und 12 mit größerer Annäherung 100 ergibt.

Verhältnisse jedoch bei einer größeren Apparatur aussehen, unter der Annahme, dass die Reaktionswärme nur durch den umlaufenden Wasserstoff weg geführt werden soll, zeigt die folgende überschlägige Rechnung:

Es war ursprünglich geplant, für die halbtechnischen Versuche den Crotylalkohol-Hydrierungssofen, ein Reaktionsrohr, das 10 l Kontakt fasst, zu benützen und ähnlich wie bei der Herstellung des Crotylalkohols die Reaktionswärme mit dem umlaufenden Wasserstoff abzuführen.

Angenommen es sollten 15 Mol/l/h Methylformiat in dem Hydrierungssofen gefördert werden. Bei einem Umsatz von 95% berechnet sich die frei werdende Hydrierungswärme zu 4140 kcal. Nimmt man weiterhin an, dass die Temperatur des bereits verdampften Methylformiat-Wasserstoffgemisches am Ofeneingang  $140^{\circ}$  und am Ofenausgang  $160^{\circ}$  beträgt, so ergibt sich für diese Verhältnisse eine erforderliche Wasserstoffmenge von  $703 \text{ nm}^3 \text{ H}_2 = 23,5 \text{ m}^3$  bei 30 at. Lässt man eine Temperatursteigerung innerhalb des Reaktionsrohres von  $60^{\circ}$  zu (Ofeneingang  $100^{\circ}\text{C}$ , Ofenausgang  $160^{\circ}\text{C}$ ), so werden zur Abführung der Reaktionswärme in diesem Fall  $223 \text{ nm}^3$  Wasserstoff =  $7,45 \text{ m}^3$  bei 30 at benötigt.

Die Höchstleistung unserer Gasumlaufpumpe ist aber nur 800 l/h, d.i. bei einem Druck von 30 at  $24 \text{ nm}^3$ .

Es ist leicht einzusehen, dass bei noch niedriger Temperatur am Ofeneingang unsere Gasumlaufpumpe auch nicht ausreichen würde. Andererseits darf die Eingangstemperatur nicht zu niedrig sein, da sonst der Kontakt nicht mehr anspringt.

Geht man anders vor und berechnet den Durchsatz an Methylformiat auf die höchste Leistung unserer Umlaufpumpe ( $24 \text{ nm}^3$ ), so kommt man, für den Fall, dass die Temperatursteigerung im Reaktionssofen  $20^{\circ}$  betragen soll, auf einen Umsatz von 0,3 kg/h, entsprechend 0,31 kg/h Methylformiatförderung, was einer Kontaktbelastung von 0,53 Mol/l/h entsprechen würde.

Sollte die Temperatursteigerung im Ofen  $60^{\circ}$  betragen dürfen, so käme man auf einen Umsatz von 0,92 kg/h, entsprechend 0,97 kg Methylformiatförderung mit einer Kontaktbelastung von 1,6 Mol/l/h. Diese Durchsätze sind praktisch ohne Bedeutung.

Es wurde deshalb beschlossen, die halbtechnischen Versuche in dem bekannten Butanolofen durchzuführen, der so konstruiert ist, dass die Reaktionswärme weitgehend von dem Druckwassermantel, der das Reaktionsrohr umgibt, aufgenommen werden kann.

*Brennklin*

## LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2573 /0

Thema: Mitteldruck-Methanol-Synthese. /Zweistufenverfahren. II.  
Hydrierung von Methylformiat.

Bearbeiter: Dr. Brendlein.

Stichworte: Methanolsynthese; Hydrierung; Methylformiat.

### Zusammenfassung

In dem Labor-Bericht Nr. 2543/0 wurden Versuche zur Hydrierung von Methyl-, Äthyl- und Butylformiat beschrieben und dabei festgestellt, dass die Hydrierung des Methylformiates für eine zweistufige Mitteldruck-Methanolsynthese (vergl. auch Niederschrift Nr. 1159/0) von größtem praktischen Interesse ist. Aus diesem Grunde wurde die Hydrierung von Methylformiat noch eingehender untersucht. Bei der Durchführung der folgenden Versuchsreihe wurde die gleiche Apparatur angewandt, wie im Labor-Bericht Nr. 2543 S. 5 bereits beschrieben ist; die Versuche selbst wurden ebenfalls in der dort geschilderten Weise durchgeführt, sodass auf eine nochmalige Beschreibung hier verzichtet werden kann.

Die Versuchsergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt worden und ergänzen die Tabelle I, S. 12 des Berichtes Nr. 2543/0.

Ein Überblick über das gesamte Versuchsmaterial zeigt, dass die günstigsten Bedingungen für eine Mitteldruckhydrierung offenbar bei einer Reaktionstemperatur von 160°C gegeben sind. Selbst bei einem

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler, Dipl.-Ing. Anderson,

Dir. Dr. Roka; Dir. Dr. v. Retze; Prof. Dr. Fuchs; Dr. Schulz;  
Dr. Walter; Dr. Bugge gegen Rückgabe; Dr. Brendlein.

desgl. (nur Z): Z.S.V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir. Dr. Baerwind (leihweise).



Durchsatz von 21 Mol/l Kontakt/h werden bei einem Umsatz von 95% noch Ausbeuten von 97% erhalten, und bei einem Durchsatz von 32 Mol/l Kontakt/h war die Ausbeute 95% (Umsatz 90%). Eine noch größere Kontaktbelastung war bei den Laborversuchen nicht möglich, da schon bei einer Belastung von 32 Mol/l Kontakt/h ein Temperaturanstieg auf durchschnittlich 170°C nicht zu vermeiden war, worauf auch die niedrigere Ausbeute bei diesem Versuch dem 21 Mol-Versuch gegenüber zurückzuführen ist.

Brennlein

T a b e l l e .

Vers. Nr.	Angew. Ester	Druck at	Temp. °C	Kontaktbelastg. Mol/l/h	Esterförderg. g/h	Abgas l/h	% CO im Abgas	Vers. dauer	Ester-Ums. einschl. Zersetzg. i. % bez. a. angew. Ester	Ester-Zer- setzg. in % bez. auf eingesetzt. Ester	Ausbeute an Methanol i. % d. Th. bez. auf d. Ameisensäure
			88								
10	Methyl-Formiat	30	140	6	60,8	58	1,2	8	84,5	3,4	97
11	"	30	120	6,5	65,5	68	0	7,3	75	0	100
12	"	30	160	21,3	240	201	1,2	6,5	95	2,6	96
13	"	30	170	32,3	375	278	2,8	6	89,6	5,9	95
14	"	20	162	20,1	234	190	3,4	6	92,1	7,6	92,8

## LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2656 /0

Thema: Mitteldruck-Methanol-Synthese / Zweistufenverfahren III.  
Kontinuierliche Herstellung von Methylformiat aus Methanol  
und Kohlenoxyd.  
Dr. B r e n d l e i n.  
Bearbeiter:  
Stichworte: Methylformiat,  
Methanolsynthese,  
Ameisensäureester.

### Zusammenfassung

Die kontinuierliche Herstellung von Methylformiat aus Methanol und Kohlenoxyd in Gegenwart von Natriummethylat als I. Stufe einer geplanten zweistufigen Mitteldruck-Methanolsynthese wurde im halbttechnischen Maßstab unter Verwendung eines Reaktionsturmes von 8 m Länge und 35 mm  $\varnothing$  untersucht. Nach großen anfänglichen Schwierigkeiten konnten schliesslich Versuche bis zu 10 Tage Dauer durchgeführt werden.

Neben reinem Kohlenoxyd wurde auch die Verwendung von Mischgasen für die Herstellung von Methylformiat bis herab zu 20% Kohlenoxyd bei Drucken von 30-50 at studiert. Einen schnellen Überblick über die Versuchsergebnisse gibt Tabelle 3 auf Seite 25.

Z.Zt. wird ein größerer Versuchsbetrieb in Wolfgang aufgebaut, der ca. 12-15 moto Methanol liefern wird. Im Rahmen dieses Betriebs sollen die Versuche **fort-**geführt und so ausgebaut werden, dass daraus für die Errichtung eines 1000 moto Betriebs gültige Schlüsse zu ziehen sind.

- - - - -

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler,  
Dir. Dr. Roka - Dir. Dr. v. Retze - Prof. Dr. Fuchs - Dr. Walter -  
Dr. Schulz - Dr. Bonath - TA II - Dr. Brendlein.

desgl. (nur Z): Z. S. V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir. Dr. Baerwind (leitweise)

I n h a l t s - V e r z e i c h n i s .

- I. Literaturhinweis.
- II. Diskontinuierliche Versuche.
- III. Kontinuierliche Versuche im Gegenstromprinzip (Versuche 1-3)
- IV. Kontinuierliche Versuche im Gleichstrom.
  - 1) Gemeinsame Förderung von Methanol und Natriummethylat (Versuche 4-8).
  - 2) Getrennte Förderung von Methanol und Natriummethylat; Flüssigkeitsumlauf; (Versuche 9-12).
  - 3) Versuche mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasgemischen mit 65-70% Kohlenoxydgehalt im Ausgangsgas. (Versuch 13-15).
  - 4) Versuche mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasgemischen von der Zusammensetzung des normalen Wassergases (Versuch 19a-d).
  - 5) Zusammenstellung der wichtigsten Versuche; Ausblick auf Größenverhältnisse des Reaktionsturms für 1000 moto; Natriumverbrauch.
  - 6) Die Formiatabscheidung als Ursache für die auftretenden Verstopfungen; Kaliumzusatz zum Katalysator (Versuch 16).
  - 7) Die Formiatabscheidung mittels eines gekühlten Abscheidegefäßes (Ausnützung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von Natriumformiat).

- - - - -

### I. Literaturhinweis.

In der Niederschrift Nr. 1159/0 (Mitteldruck-Methanolsynthese) S. 6-7 wurde bereits eine Literaturübersicht über die Herstellung von Methylformiat mitgeteilt. Ergänzend hierzu ist noch eine inzwischen bekanntgewordene Arbeit von J.A. CHRISTIANSEN, Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. Bd. 20, Nr. 3, S. 1-22, 1942, zu erwähnen, die sich mit der Kinetik der Methylformiatbildung aus Kohlenoxyd und Methanol befasst. Die wichtigsten Resultate der Arbeit von CHRISTIANSEN sind:

1. Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Methanol ist eine Reaktion erster Ordnung.
2. Die Geschwindigkeitskonstante wächst etwas schneller als proportional der Katalysatorkonzentration.
3. Die Gegenwart von Dioxan soll die Reaktion beschleunigen.

### II. Diskontinuierliche Versuche.

Der Vollständigkeit halber sei hier auf den diskontinuierlichen Vorversuch zurückgegriffen, dessen Ergebnis in der obengenannten Niederschrift S. 8 bereits vorweggenommen wurde.

#### Versuch.

In 100 g Methanol wurden 5,8 g Natriummetall aufgelöst und in einen Autoklaven gefüllt. Die Luft wurde mit Kohlenoxyd verdrängt und der Autoklav auf 30 at Kohlenoxyddruck aufgedrückt. Nun wurde auf 80° angeheizt, wobei jedes Mal, wenn der Kohlenoxyddruck auf 20-24 at gefallen war, erneut auf 30 at aufgedrückt wurde. Bei 80° war die Kohlenoxydabsorption schon nach kurzer Zeit zum Stillstand gekommen. Nun wurde die Heizung abgestellt und während einer Abkühlzeit von 5 Stunden, wobei die Temperatur langsam von 80 auf 29° sank, jedesmal bei 22-24 at erneut auf 30 at aufgedrückt. Der durchschnittliche Kohlenoxyddruck betrug demgemäß ca. 25-26 at. Der zeitliche Verlauf des Versuchs in Abhängigkeit von Druck und Temperatur wird durch Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Zeit in Std. u. Minuten	Enddrücke bei der an- gegeb. Zeit in at	Neuer Druck bei der ange- gegeb. Zeit in at	Druck- differenz in at	Temp. °C
00	10	-	-	20
014	10	30	-	45
020	19	30	11	63
027	20	30	10	66
033	20	30	10	70
038	19	30	11	74
042	23	30	7	78
048	23	30	7	82*)
050	23	30	7	77
053	23	30	7	70
058	22	30	8	65
060	22	30	8	63
064	22	30	8	60
069	21	30	9	55
074	19	30	11	50
079	23	30	7	48
084	22	30	8	45
089	22	30	8	44
094	22	30	8	41
099	22	30	8	39
104	23	30	7	35
109	21	30	9	35
114	21	30	9	33
119	22	30	8	35
124	24	30	6	32
129	25	30	6	30
134	24	30	6	30
139	26	30	4	30
144	24	30	6	30
149	22	30	8	29
154	24	30	6	29
159	25	30	6	29
164	25	30	6	29

+) Heizung wurde abgestellt.

Bei diesem Versuch wurden 71 g Methylformiat erhalten, was einer Ausbeute von 38 % d.Th. <sup>entspricht bezogen</sup> auf das gesamte eingesetzte Methanol.

Auf das freie Methanol (nicht durch Natriummetall in Natriummethylat umgewandeltes Methanol) bezogen war die Ausbeute 43,3 % d.Th.

Auf Grund des Ergebnisses dieses Autoklavenversuches wurde für eine kontinuierliche Arbeitsweise ein Arbeitsplan aufgestellt, der auf S. 9-11 der Niederschrift Nr. 1159/0 ausführlich beschrieben ist und hier nur kurz skizziert werden soll.

Es war beabsichtigt, in zwei Kohlenoxydabsorptionstürmen, die hintereinander geschaltet sind, aus Kohlenoxyd, Methanol und Natriummethylat, Methylformiat herzustellen, wobei Flüssigkeit und Gas im Gegenstrom geführt werden sollten. Entsprechend der gemachten Beobachtung bei dem Autoklavenversuch sollte die Kohlenoxydabsorption in dem ersten Reaktionsturm bei höherer Temperatur und kleineren Verweilzeiten, in dem 2. Reaktionsturm bei niederen Temperaturen und größeren Verweilzeiten durchgeführt werden. Durch geeignete Einstellung der Kohlenoxydgeschwindigkeit, des Methylatzulaufs, der Methylatkonzentration und der Temperatur sollte experimentell geprüft werden, ob eine kontinuierliche Methylformiatherstellung bei mittleren Drücken technisch möglich und wirtschaftlich durchzuführen ist.

### III. Kontinuierliche Versuche im Gegenstromprinzip.

Das beiliegende "Schema I" gibt einen Überblick über die auf Grund obiger Überlegungen zusammengestellte Apparatur. Auf eine ausführliche Beschreibung derselben wird hier verzichtet, da sich bald herausstellte, dass ein kontinuierliches Arbeiten nach dem Gegenstromprinzip sowohl mit zwei als auch mit einem Reaktionsturm nicht möglich ist. Zum Verständnis des Schemas sollen hier lediglich die einzelnen Apparate angegeben werden.

1. Kohlenoxyddruckflasche (Vorratsflasche)
2. Kohlenoxydtrockenturm
3. Kohlenoxyddruckregler
4. u. 5. zwei parallelgeschaltete Gasumlaufpumpen
6. Kohlenoxydvorwärmer
7. Reaktionsturm I (höhere Temperatur), 8 m lang, 35 mm  $\varnothing$ , gefüllt mit 8 mm Raschigringen
8. Kühler für Kohlenoxydgas und mitgeführtes Methylformiat und Methanol

9. Abscheider für Kohlenoxydgas und mitgeführtes Methylformiat und Methanol
10. Entspannungsgefäß für Methylformiat und Methanol
11. Kühler für Natriummethylat, Methanol, Methylformiat.
12. Abscheider für Natriummethylat, Methanol, Methylformiat
13. Entspannungsgefäß
14. Methanolbehälter
15. Wassergekühlter Rührwerksbehälter
16. Einfüllstutzen für metallisches Natrium
17. Rückflusskühler
18. Puffergefäß für Natriummethylat
19. 2 Meßbehälter zur Kontrolle der Natriummethylatpumpe.
20. Natriummethylatpumpe
21. Reaktionsturm II (niedere Temperatur) 100 mm Ø, 6 m lang gefüllt mit 10 mm Raschigringen.
22. Abscheidegefäß für die durch 21 gegangene Flüssigkeit
23. Förderpumpe, um Flüssigkeit aus 21 auf 7 aufzugeben.

} zur Herstellung  
von Natrium-  
methylat

Bei dieser Apparatur war es durch entsprechende Ventilstellung der Ventile VI bis V6 ohne besonderen Umbau möglich, den Reaktionsturm 21 auszuschalten. Davon musste sehr bald Gebrauch gemacht werden, sodass schon bei Versuch 2 und 3 nur noch mit dem Reaktions-<sup>(7)</sup>turm gearbeitet wurde.

Trotz der dadurch erzielten apparativen Vereinfachung ergaben die Versuche, dass die an sich normale Arbeitsweise im Gegenstrom - Flüssigkeitseintritt oben, Kohlenoxydeintritt unten - hier nicht anwendbar ist. Durch das im Reaktionsturm nach oben geführte Kohlenoxydgas wird bei den für die Reaktion erforderlichen Temperaturen von 70-90°C viel Flüssigkeit von dem im Turm herabfließenden Flüssigkeitsgemisch weggeführt und dadurch die Ausscheidung von festem Natriummethylat begünstigt, das nach kurzer Zeit den Durchgang im Reaktionsturm verstopfte. Sogar bei verhältnismässig geringen Gasgeschwindigkeiten von ca. 200 l/h bei 30 at, was einer linearen Gasgeschwindigkeit von etwa 6 cm/sec. entspricht, war der Reaktionsturm jeweils nach höchstens zweistündigem Betrieb verstopft.

#### IV. Kontinuierliche Versuche im Gleichstrom.

##### 1. Gemeinsame Förderung von Methanol und Natriummethylat (Versuche 4-8)

Nachdem aus den oben genannten Gründen die Versuche nach dem Gegenstromprinzip als aussichtslos angesehen werden mussten, wurde von Ver-



such 4' an bei allen folgenden Versuchen im Gleichstrom gearbeitet, d.h. Kohlenoxydgas und Natriummethylat wurden am unteren Ende des Reaktionsturmes gemeinsam eintreten lassen. Die apparative Anordnung für die Versuche 4-8 ist in "Schema II" angegeben. Das Natriummethylat wurde wie bei den Versuchen 1-3 durch Auflösen von Natrium in Methanol hergestellt, über die beiden Meßgefäße 1a und 1b der Natriummethylatpumpe 2 zugeführt und gelangte von hier über den Natriummethylatvorwärmer 3 am unteren Ende in den Reaktionsturm 4, der wie bei den vorhergehenden Versuchen mit 8 mm Raschigringen beschickt war. Ebenfalls in das untere Ende des Reaktionsturms 4 von der Gasumlaufpumpe 5a oder 5b über den Kohlenoxydvorwärmer 6 kommend, trat das Kohlenoxyd ein. Kohlenoxyd und Natriummethylat wurden entsprechend den im Reaktionsturm 4 gewünschten Temperaturen vorgewärmt. Mit dem zur Gasumlaufpumpe 5a oder 5b zurückkommenden Kohlenoxydgas wurde gebildetes Methylformiat zusammen mit Methanol in dem Kühler 7 und Abscheider 8 vom Gas getrennt und in dem Entspannungsgefäß 9 aufgefangen.

Natriummethylat zusammen mit Methanol und geringen Mengen Methylformiat sollten durch den Überlaufstutzen U dem Kühler 10, dem Druckabscheider 11 und dem Entspannungsgefäß 12 zugeführt werden. Es war geplant, das in 12 abgeschiedene Flüssigkeitgemisch in einem besonderen Aufbereitungsgang von Methylformiat zu trennen und die zurückbleibende Natriummethylatlösung wieder zu verwenden. Zum Druckausgleich mit dem Reaktionsgefäß dient die Leitung D.

In der Tabelle Nr.2 ist das Ergebnis der Versuchsreihe 4-8 zusammengefasst und wird bei der Erläuterung der einzelnen Tabellenspalten im folgenden diskutiert.

Es ist angegeben

in Spalte 1	die Versuchs-Nummer,
" " 2	die Dauer der Versuche. Schon aus diesen Daten ist der große Fortschritt dieser Versuchsreihe gegenüber den Gegenstromversuchen 1-3 zu sehen. Letztere konnten wie schon erwähnt im günstigsten Fall auf eine Versuchszeit von 2 Stunden bis zur Verstopfung des Reaktionsrohrs gebracht werden.

Tabelle 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Vers. Nr.	Dauer i. h	Temp. in °C	%Na in d. anger. Methylenat i. l/h bei 30 at	angew. Methylenat i. l/h	Umlfd. Gasmen-Ge i. l/h bei 30 at	Lineare Gasgeschw. cm/sec.	Methylenatanteil i. kg	Methylenatanteil i. kg	kg Methylenat aus Methylenatteil	kg Methylenat aus Methylenatteil	kg Methylenatteil	Leistung des Reaktionsstromes in kg Methylenat/h
4	5,5	92-82	3,2	4,1	200(6)	6	9,3	15,1	7,33	4,1	11,43	2,08
5	7	110-95	3,2	4,0	570(17)	16,5	Prod. aus 8u.9	27,9			12,15	1,74
6	11,5	92-82	2,8	3,8	570(17)	16,5	32,75	15,95	23,2	3	26,2	2,28
7	11,5	80-76	3,05	3,9	570(17)	16,5	16,9	34,1	12,25	15,32	27,57	2,4
8	2,75	90	3,7	3,7	570(17)	16,5	-	-	-	-	-	-

in Spalte 3 die Temperaturen an der Meßstelle 1 (50 cm oberhalb des Gas- und Methylateintritts) und an der Meßstelle 7 (s.Schema II).

Auf eine Mitteilung der Zwischentemperaturen von den Meßstellen 2-6 kann verzichtet werden, da diese bei der vorliegenden Versuchsreihe kontinuierlich von der Temperatur bei Meßstelle 1 auf die Temperatur bei Meßstelle 7 absinken.

in Spalte 4 der Gehalt der angewandten Natriummethylatlösung, ausgedrückt in Prozenten Natrium.

In Bezug auf den Natriumgehalt können die Versuche 4-7 als gleichwertig angesehen werden. Versuch 8 mit 5,7% Natriumgehalt war hinsichtlich der übrigen Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Gasgeschwindigkeit im Reaktionsturm und Methylatförderung als Parallelversuch zu Versuch 6 gedacht und sollte den Einfluss des Natriumgehaltes im Hinblick auf die Methylformiatleistung der Reaktionsapparatur klären. Der hohe Natriumgehalt begünstigte aber die Ausscheidung von festem Natriummethylat derart, dass nach 2,75 Stunden der Reaktionsturm verstopft war und der Versuch abgebrochen werden musste. Die beginnende Verstopfung des Reaktionsturms zeigte sich schon bald nach Versuchsbeginn und hinderte daran, den Versuch auch nur einigermaßen auf konstante Betriebsbedingungen einzustellen. Dementsprechend war auch das Ergebnis des Versuchs vollkommen irreführend und ist aus diesem Grunde hier nicht aufgeführt.

in Spalte 5 die in den Reaktionsturm geförderte Methylatlösung in l/h.

in Spalte 6 die umlaufende Gasmenge in l/h bei 30 at. Die Zahlen in Klammern bedeuten  $\text{mm}^3/\text{h}$ .

in Spalte 7 die Lineargeschwindigkeit in cm/sec.

Der Einfluss der Gasgeschwindigkeit im Reaktionsturm auf die Methylformiatleistung bezogen, ist <sup>wie</sup> aus einem Vergleich von Versuch 4 mit Versuch 6 hervorgeht, nicht so bedeutend wie man eigentlich annehmen sollte. Bei einer Steigerung der Gasgeschwindigkeit um das 2,75-fache war bei sonst nahezu gleichen Reaktionsbedingungen nur eine Leistungssteigerung von 2,08 kg auf 2,28 kg Methylformiat zu verzeichnen.

- in Spalte 8 kg Methylformiatanteil während der ganzen Versuchsdauer, d.h. die gesamte in dem Entspannungsbehälter 9 erhaltene Flüssigkeitsmenge.
- in Spalte 9 kg Methylatanteil während des ganzen Versuchs, d.h. die gesamte in dem Entspannungsbehälter 12 erhaltene Flüssigkeitsmenge.
- in Spalte 10 kg % Methylformiat im Methylformiatanteil, d.h. aus Entspannungsbehälter 9.
- in Spalte 11 kg % Methylformiat im Methylatanteil, d.h. aus Entspannungsbehälter 12.
- in Spalte 12 kg % gesamtetes Methylformiat = Summe aus Spalte 9+10.

Bei Versuch 5 trat kurz nach Beginn im Rücklaufrohr (von Ü nach Kühler 10) Verstopfung ein. Es wurden daher Methylformiatanteil und Methylatanteil gemeinsam in Entspannungsbehälter 9 erhalten und gemeinsam aufgearbeitet. Die Möglichkeit einer Beeinflussung der Leistung verglichen mit Versuch 4, 6 u. 7 muss hier in Betracht gezogen werden.

- in Spalte 13 die Leistung des Reaktionsturms von 35 mm Querschnitt und 8 m Länge mit einer Füllschicht von 7,5m. (Raschigringe 8 mm Ø) ausgedrückt in kg Methylformiat/h.

Wenn durch die vorstehenden Versuchsreihen das Problem der kontinuierlichen Methylformiatherstellung noch keinesfalls zu einem auch nur einigermaßen befriedigenden Ergebnis gebracht werden konnte - die längere Versuchszeit betrug nur 11,5 Stunden - so wurden hierbei doch wertvolle Erfahrungen gesammelt und die am günstigsten erscheinenden Reaktionsbedingungen ungefähr ermittelt.

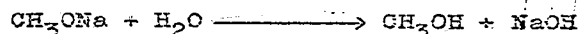
Neben den Verstopfungen im Reaktionsrohr war es bei den Versuchen 4-8 besonders schwierig, den Abfluss des sogenannten Methylatanteils in Gang zu halten. In der Überlaufleitung von Ü nach 10 (s. Schema II) traten noch häufiger als im Reaktionsrohr selbst Störungen ein, die einen Dauerbetrieb auf diese Weise unmöglich machten.

2. Getrennte Förderung von Methanol und Natriummethylat;  
Flüssigkeitsumlauf, (Versuche 9-12).

Zur Behebungen dieser Störungen wurde die bisherige Apparatur umgebaut; der sogenannte "Methylatanteil" floß bei der neuen Anordnung nicht einfach ab, sondern wurde mit Hilfe einer Pumpe (im folgenden Flüssigkeitsumlaufpumpe genannt) wieder am unteren Ende dem Reaktionsturm zugeführt. Die Verwendung einer Flüssigkeitsumlaufpumpe machte es erforderlich, dass im Reaktionsturm ein bestimmter Flüssigkeitsstand konstant eingehalten würde. Zu diesem Zweck wurde der Reaktionsturm mit einem Aufsatz versehen, in dem der Flüssigkeitsspiegel durch zwei gegenüberliegende Schaugläser zu beobachten war.

Infolge der sofortigen Wiederverwendung des "Methylatanteils" ist der Methylatkreislauf bedeutend geringer als bei den Versuchen 4-8, bei denen der in dem Entspannungsbehälter 12 abgezogene Methylatanteil ja ebenfalls als im Kreislauf befindlich angesehen werden muss. Zur besseren Dosierung des zugegebenen Frischmethylats schien es praktischer, seine Förderung von der des Methanols zu trennen.

An frischem Katalysator muss theoretisch nur die Menge zugeführt werden, die durch eingeschlepptes Wasser in Methanol und Natriumhydroxyd entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung zerlegt wird:



Das Natriumhydroxyd reagiert aber mit Kohlenoxyd weiter unter Bildung von Natriumformiat, welches sich als in der Reaktionsflüssigkeit verhältnismässig schwer lösliches Salz leicht ausscheidet und als Hauptursache für die Verstopfungen im Reaktionsturm und Leitungen angesehen werden muss. Es war deshalb bei der neuen Anordnung von Anfang an vorgesehen, einen Teil der umlaufenden Flüssigkeit abzuziehen (Abzapfkatalysator) und gesondert aufzuarbeiten, um die Anreicherung des Natriumformiat im Reaktionssystem und dessen Ausscheidung zu unterbinden. Die mit dem "Abzapfkatalysator" aus der Reaktion herausgenommene Natriummethylatlösung musste selbstverständlich dauernd durch entsprechende Dosierung des Frischmethy-

lats eliminiert werden. Im Gegensatz zu den Versuchen 4-8, bei denen an zwei Stellen Methylformiat anfiel, wird Methylformiat nun nur noch an einer Stelle bei 12 (Schema III) abgeschieden und zwar frei von Methylat, was für die Aufarbeitung ebenfalls bedeutend einfacher ist. Im einzelnen geht die Arbeitsweise bei den folgenden Versuchen aus Schema III hervor. Hierbei bedeuten die einzelnen Apparateteile:

1. Behälter für Frischmethanol
2. a+b Meßbehälter für das der Pumpe 3 zufließende Frischmethanol
3. Methanolförderpumpe.
4. Flüssigkeitsumlaufpumpe.
5. Vorwärmer für Frischmethanol.
6. Meßgefäß für Frischkatalysator (Natriummethylat).
7. Katalysatorpumpe.
8. Reaktionsturm.
9. Aufsatz auf den Reaktionsturm zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes.
10. Druckkühler für das Kreislaufgas und das mitgeführte Methylformiat-Methanolgemisch.
11. Druckabscheider für Kreislaufgas und Methylformiat-Methanolgemisch.
12. Entspannungsgefäß für Methylformiat-Methanolgemisch.
13. Kohlenoxydvorwärmer.
14. a+b. Zwei Gasumwälzpumpen.
15. Kohlenoxyddruckregler
16. Kohlenoxydtrockenturm
17. Kohlenoxydvorratsbehälter.

Die Versuche 9 und 10 hatten mehr orientierenden Charakter. Ihre Auswertung soll hier nicht besonders mitgeteilt werden, da ausserdem gerade bei diesen Versuchen Unregelmässigkeiten, die durch mehrfachen Fliegeralarm verursacht waren, hinzukamen. Immerhin konnte die Versuchsdauer trotz äusserer Schwierigkeiten bei Versuch 9 auf 48 Stunden gebracht werden, was gegen die vorhergehenden Versuchsreihe bereits eine Steigerung um das Vierfache hinsichtlich der Versuchsdauer bedeutete.

Die Ergebnisse des Versuchs 11 sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Reaktionsbedingungen:      Reaktionsdruck    30 at Kohlenoxydgas  
                                  Reaktionstemperatur    80-83°C  
                                  Flüssigkeitsumlauf    16-17 Ltr.  
                                  Gasumlauf            17 nm<sup>3</sup>/h.

Tabelle 3

1 Versuchs- Periode Nr.	2 Dauer i. h	3 Methyl- formiat in Ge- misch in kg	4 % Methyl- formiat in Ge- misch	5 kg Methyl- formiat	6 100-Umlauf i. h bei 30 at	7 Leistung d. Reak- tions- turnes i. kg Methyl- formiat PRO h	8 zugegeb. Katalys. 5,2%ig an Na i. kg	9 abge- zapft. Kata- lysat. i. kg	10 Aufarbeitung des Abzapfkatalysatos			
									a Destil- lat g	b Rück- stand g	c % Na im Rückst.	d % Na im Abzapf- katalys.
1	10	49,4	67,3	33,2	570	3,5	0,560	0,834	93,5	6	26,2	1,6
2	4,75	31,2	57,75	12,2	570	2,56	0,290	0,334	94,5	5	24,82	1,25
3	8	48,8	51,0	24,9	1000	3,12	0,614	0,820	92,5	7	17	1,2
4	12,5	40,9	41,25	16,9	570	1,35	1,190	1,09	93	6,5	11,4	0,75
5	6,5	20,2	44,9	9,6	570	1,39	0,350 +1,4 (9,5%ig)	0,330 +1,736	93	6,5	13,88	0,9
6	7,5	22,55	48,2	10,9	570	1,45	1,5 +0,455 (9,5%ig)	0,707	90	9	28,8	2,6

+) Zur schnelleren Aufkonzentrierung des Katalysators wurde bei Periode 5 u. 6 9,5%iges Methylat zusätzlich in den Reaktionssturm gegeben.

In Spalte 7 ist die Leistung des Reaktionsturms von 8 m Länge und 35 mm  $\varnothing$  angegeben. Abgesehen von Versuchsperiode 3 fällt die Leistung des Turms von Periode 1 bis Periode 4 ab, um dann gegen Versuchsende ganz langsam wieder anzusteigen. Offenbar steht diese Leistungsabnahme im Zusammenhang mit der Abnahme des Methylatgehaltes in der umlaufenden Reaktionsflüssigkeit. Durch analytische Untersuchungen des Abzapfkatalysators wurde der jeweilige Gehalt an Natriummethylat (ausgedrückt in % Natrium, Spalte 10d) ermittelt. Die Aufarbeitung des Abzapfkatalysators wurde wie folgt durchgeführt: 100 g wurden in einem 200 ccm Schliffkolben eingewogen und davon durch Erhitzen in einem Ölbad Methylformiat und Methanol bis zur Trockne abdestilliert. Das Destillatgewicht der einzelnen Aufarbeitungen ist in Spalte 12a angegeben. Der Rückstand, Spalte 12b, wurde mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und die gebildete Natronlauge titriert. In Spalte 12c ist die gesamte im Rückstand enthaltene Natronlauge ausgedrückt in % Na angegeben. Daraus berechnet sich der Natriumgehalt des Abzapfkatalysators zu den in Spalte 10d angegebenen Daten.

Eigentlich wäre als Konsequenz aus Spalte 10d zu erwarten gewesen, dass die Methylformiatleistung bei Periode 5 und noch mehr bei Periode 6 den ursprünglichen Wert von 3,3 kg/h hätte wieder erreichen oder sogar überschreiten müssen. Möglicherweise ist die Ursache dafür, dass dies nicht eintrat, in einem verminderten Kohlenoxydumlauf zu suchen. Schon bei Periode 5 machte sich die beginnende Verstopfung bereits an dem immer größer werdenden Druckunterschied zwischen Saug- und Druckstutzen der Gasumlaufpumpe bemerkbar. Durch den gegen Versuchsende ständig anwachsenden Widerstand der Apparatur dürfte die Menge des umlaufenden Gases ganz bedeutend verringert worden sein, da der Einfluss der Gasgeschwindigkeit ohnehin nicht so groß ist wie schon früher ausgeführt und durch Vergleich von Periode 2 und 3 neuerdings wieder bestätigt wurde.



Wenn bei Versuch 11 der Anschein erweckt wurde, dass die Leistungsabnahme ausgedrückt in kg Methylformiat/h mit dem geringer werdenden Methylatgehalt der Umlaufflüssigkeit zusammenhängt, so erhob sich die Frage, ob mit gleichbleibendem Methylatgehalt eine konstante Methylformiatleistung verbunden ist.

Versuch 12 sollte diese Frage klären. Die Reaktionsbedingungen waren  
Reaktionsdruck 50 at Kohlenoxyd.  
Reaktionstemp. 83-86°  
Flüssigkeitsumlauf 16-17 l/h  
Gasumlauf 17 nm<sup>3</sup>/h  
Gasgeschwindigkeit im Reaktionsturm 17 cm/sec.

Das Versuchsergebnis ist in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Um gleich zu Beginn des Versuchs 12 schon Betriebsverhältnisse zu haben, wie sie sich beim Dauerbetrieb allmählich einstellen, wurde der Reaktionsturm und die Flüssigkeitsumlaufleitungen mit der aus Versuch 11 resultierenden Umlaufflüssigkeit angefüllt, die lediglich durch Zusatz von 1 Ltr. frischer Katalysatorlösung von 9,5 % Natriumgehalt aufgebessert wurde. Die Natriumkonzentration war zu Beginn des Versuchs 12 2,5% Natrium in der Umlaufflüssigkeit.

Die gesamte Versuchszeit betrug 94 Stunden und wurde bis einschliesslich 88 Stunden Versuchsdauer in 11 gleichlangen Perioden von je 8 Stunden eingeteilt, die in Bezug auf Reaktionsprodukt und Abzapfkatalysator gesondert aufgearbeitet wurden. Abgesehen von anfänglichen Unregelmässigkeiten bei Periode 1-3 konnte von Periode 4-11 d.h. über eine Dauer von 64 Stunden der Natriumgehalt in der umlaufenden Flüssigkeit (Spalte 8d) annähernd konstant gehalten werden. In Spalte 6 sind die stündlichen Leistungen während der einzelnen Perioden eingetragen. Diese sind ebenfalls von Periode 4-11 annähernd konstant und betragen im Durchschnitt 2,4 kg Methylformiat/h bei den angewandten Reaktionsbedingungen. Damit ist die Frage, die dem Versuch 12 zu Grunde lag, im Sinne der vorausgeschickten Vermutung geklärt worden.

Tabelle Nr. 4.

1 Versuchs- Periode Nr.	2 Dauer d. Per. i. h.	3 Erhaltenes Methylfor- mat-Metha- nolgemisch i. kg	4 %methyl- format im Ge- misch	5 kg Methyl- format	6 Leistung des Reak- tionstur- mes i. kg Methylfor- mist/h	7 Abzapf- kataly- sator i. g	8 AUFARBEITUNG DES ABZAPFKATALYSATORS				
							a Destillat i. g	b Rückst. i. g	c %Na im Rückst.	d %Na im Abzapf- katalysat. i. g	e %Na im Ab- zapfkataly- sator
1	8	37,2	66,2	24,65	3,08	1384	92	7,5	24,19	1,82	25,2
2	8	29,6	56,2	16,63	2,08	1300	92,5	6,5	13,7	0,9	11,6
3	8	27,2	51,4	14,00	1,75	1030	90,5	8,5	11,82	1,0	10,4
4	8	34,0	58,75	20,00	2,5	1350	89,0	9,5	22,1	2,1	29,2
5	8	31,8	56,2	17,85	2,24	1305	88,5	9,0	20,6	1,5	24,1
6	8	32,25	55,4	17,85	2,24	1382	90,5	8,5	21,6	1,8	25,4
7	8	37,3	60,0	22,4	2,8	1398	89,5	9,2	21,6	2,0	28,0
8	8	34,5	59,5	20,45	2,56	1375	90,0	8,5	23,2	2,0	27,1
9	8	34,1	59,7	20,35	2,54	1358	89,5	9,0	24,8	2,2	30,3
10	8	34,4	60,5	20,55	2,56	1850	90,0	9,0	22,45	2,2	41,5
11	8	30,7	59,2	18,15	2,27	2074	89,0	10,0	22,4	2,2	46,5
12	6	17,3	60,02	10,4	-	-	-	-	-	-	-

Bei den Versuchen zur Herstellung von Methylformiat interessiert weiterhin die Größe des Natriumverbrauchs. Im Anschluss an die experimentellen Daten von Versuch 12 soll diese Frage hier kurz behandelt werden. Wie schon S. 11 erwähnt, ist der Natriumverbrauch von dem eingeschleppten Wasser abhängig. Mit welchem tatsächlichen Natriumverbrauch bei Berücksichtigung der üblichen Vorichtsmaßnahmen, d.h. Verwendung von trockenem Methanol und vorgeschalteten Gastrockner man praktisch rechnen muss, lässt sich aus den Daten des Versuchs 12 leicht ermitteln.

Bei den Auswertungen sollen lediglich die Perioden 1-11, d.h. eine Versuchszeit von 88 Stunden berücksichtigt werden. Während dieser Zeit wurden 19,3 kg 5%ige Methylatlösung (bezogen auf Natrium) als Frischkatalysator zugegeben. Das entspricht einer Menge von 965 g Natriummetall. Während derselben Zeit wurden 213 kg Methylformiat hergestellt. Die Natriumzugabe berechnet sich also auf rund 0,5 kg Natrium je 100 kg gebildetes Methylformiat.

Da andererseits aber im Abzapfkatalysator noch unverbrauchtes Natrium vorhanden ist, das nach geeigneter Aufarbeitung ebenfalls wieder zur Verfügung steht, ist der tatsächliche Natriumverbrauch geringer. Während der betrachteten Zeit von 88 Stunden wurden im Abzapfkatalysator 300 g berechnet als Natriummetall zurückerhalten (Summe von Spalte 8e), sodass der tatsächliche Verbrauch nur  $965 - 300 = 665$  g Natriummetall betrug, d.i. auf 100 kg Methylformiat 0,52 kg Natriummetall. Praktisch wird jedoch nicht alles im Abzapfkatalysator analytisch festgestellte Natrium durch die Aufarbeitung wiedergewonnen werden können, sodass man besser für weitere Berechnungen einen Wert von 0,4-0,5 kg/100 kg Methylformiat zu Grund legt. Diese Angaben haben selbstverständlich nur Gültigkeit für die bei Versuch 12 angewandten Reaktionsbedingungen.

### 3. Versuche mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasgemischen mit 65-70% Kohlenoxydgehalt im Ausgangsgas. (Versuch 13-15).

Die bisher durchgeführten Versuche waren auf einen späteren Betrieb zugeschnitten, der als Ausgangsgas für die Formiatherstellung reines oder doch mindestens 95%iges Kohlenoxyd verwenden sollte. Es war ge-

plant, dieses hochprozentige Kohlenoxydgas mit Hilfe des Aktivkohleverfahrens der Lurgi aus Wassergas herzustellen und den restlichen Wasserstoff zur Hydrierung des Methylformiats zu verwenden. In dieser Entwicklungsphase unserer zweistufigen Methanolsynthese traf das Angebot der Lurgi für die Gastrennung ein. Daraus ergab sich eine Belastung von  $1\frac{1}{3}$  Pfg./mm<sup>3</sup> in seine Bestandteile zerlegtes Synthesegas. Während also die direkte Methanolsynthese mit einem Rohstoffpreis von 9 Pfg./kg Methanol rechnen kann, wäre jedes kg bei der zweistufigen Synthese mit einem Plus von 3,9 Pfg. zu belasten. (vergl. Niederschrift 1241/0) Diese erhöhten Rohstoffkosten, die auf keinen Fall durch geringeren Aufwand an Apparaturen, Kompressionsarbeiten u.ägl. wett zu machen wären, veranlaßten uns nunmehr, die Methylformiatbildung auch bei Verwendung von Gasgemischen bestehend aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in den Bereich unserer Untersuchungen einzubeziehen. Wir gingen dabei schrittweise vor und führten Versuche mit fallendem Kohlenoxydgehalt im Reaktionsgasgemisch bei Drucken von 30-50 at durch. Nachdem wir auf Grund einer Arbeit von Cerasoli, G.W.B. 70, 503-510, 1927, und Angaben einschlägiger Firmen festgestellt hatten, dass es technisch möglich ist, Wassergas mit hohem Kohlenoxydgehalt herzustellen, - die Bamag und die Firma Pintsch A.G. nannten uns Kohlenoxydgehalte von 65-70% - wurde bei Versuch 13 mit einem Mischgas gearbeitet, das 67% Kohlenoxyd und 33% Wasserstoff enthielt. Bei der technischen Verwendung eines so zusammengesetzten Gases für die zweistufige Methanolsynthese ist in der ersten Stufe soviel Kohlenoxyd heraus zu nehmen, dass das Gas, bestehend aus restlichem Kohlenoxyd und Wasserstoff nach eingesehener Konvertierung gerade soviel Wasserstoff ergibt, um das in der ersten Stufe gebildete Methylformiat zu Methanol zu hydrieren. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse wurde - in vorliegendem Fall das Abgas auf 50% Kohlenoxyd und 50% Wasserstoff eingestellt.

Versuch 13. Infolge der geringen Menge des für diesen Versuch zur Verfügung stehenden Mischgases musste nach 9½-stündiger Dauer abgetrochen werden. Die Reaktionsbedingungen waren:

Druck 50 at,  
Zusammensetzung des Umlaufgases 50% CO, 50% H<sub>2</sub>  
Temperatur 85°C  
Umlaufgas 570 Ltr. bei 50 at = 28 mm<sup>3</sup>  
Flüssigkeitsumlauf 17 l/h.

Insgesamt wurden erhalten an Methylformiat-Methanolgemisch 39,1 kg mit einem Methylformiatgehalt von 62%; d.i. 24,2 kg% Methylformiat. Die stündliche Leistung des Reaktionsturms war also 2,6 kg Methylformiat.

Die Versuche 14 und 15 wurden ebenfalls mit 50% Kohlenoxyd im Umlaufgas durchgeführt. Der Reaktionsdruck betrug bei Versuch 14 40 at und bei Versuch 15 30 at.

Eine kleine Änderung bezüglich der Verwendung des Mischgases trat nur insofern ein, als nicht wie bei Versuch 13 eine Ausgangsgas-mischung von 67% Kohlenoxyd und 33% Wasserstoff angewendet wurde. Aus praktischen Gründen wurde bei Versuch 14 und 15 mittels einer eingeschalteten Wasserstoff-Flasche das Umlaufgas auf 50% Kohlenoxyd und 50% Wasserstoff eingestellt und durch Kontrollanalysen dauernd aufrecht erhalten. Es ist leicht einzusehen, dass diese Anordnung bei der angewandten Menge Umlaufgas in ihrer praktischen Auswirkung dieselbe ist, wie bei Versuch 13. Die Versuchsergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen Nr. 5 und 6 zusammengestellt.

#### 4. Versuche mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasgemischen von der Zusammensetzung des normalen Wassergases (Versuch 19a-d).

Des Zusammenhangs wegen soll hier auf Versuch 19 vorgegriffen werden, der in apparativer Hinsicht zwar analog den noch zu beschreibenden Versuchen 17 u. 18 durchgeführt wurde, was jedoch bezüglich seiner Auswertung an dieser Stelle ohne Belang ist. Wie schon oben erwähnt, ist für die Durchführung der zweistufigen Methanolsynthese bei den Versuchen in der Methylformiatstufe mit 50% Kohlenoxyd im Umlaufgas im praktischen Betrieb ein Ausgangsgas von 65-70% Kohlenoxyd erforderlich. Im Anschluss daran, war es besonders reizvoll festzustellen, wie sich die Methylformiatherstellung gestalten würde, wenn an Stelle eines besonders herzustellenden hochprozentigen Kohlenoxydgasgemisches normales Wassergas verwendet werden soll.

Tabelle 5.

1 Vers. Peri- ode Nr.	2 Dauer d. Per. in h	3 Erhalt. Methyl- formiat Gemisch in kg	4 % Methyl- formiat im Gemisch	5 kg Methyl- formiat in l/h	6 Leistung des Reak- tionsstuf- Methylfor- mats in kg Methyl/h	7 Abgezapf- ter Kata- lyseator in g	8 Anfarbeitung des Abzapfkatalysators				9 Frisch- Kataly- sator 4,9%ig	10 g Na im zu- gesetzten Frisch-Kata- lyseator	
							a Destillat in g	b Rück- stand in g	c % Na im Rück- stand	d % Na im Abzapf- kataly- sator			
1	8	39,5	63,8	25,2	3,1	2246	90	8,5	19,7	1,8	40,5	1957	96
2	8	32,7	53,2	17,4	2,2	2147	89	9,5	13,0	1,3	28,0	1957	96
3	8	33,2	52,8	17,6	2,2	2061	88,5	10,5	13,2	1,4	28,8	1960	96
4	8	37,9	55,8	21,2	2,5	2002	91,5	7,0	18,3	1,3	26,2	2600	127
5	8	33,9	58,8	20,0	2,5	2102	89,5	9	18,4	1,7	35,8	2520	123

Die Reaktionsbedingungen waren:

Druck: 40 at  
 Temperatur 63-65°C  
 Flüssigkeitsumlauf: 17 l/h.  
 Gasgemisch bestehend aus: 50 % CO und 50% H<sub>2</sub>  
 Gasumlauf: 570 l/h bei 40 at = 24 nm<sup>3</sup>/h

Tabelle 6.

1 Vers. Peri- ode Nr.	2 Dauer d. Per. in h	3 Erhalt. Methyl- formiat- Gemisch in kg	4 % Methyl- formiat im Gemisch	5 kg% Me- thyl- formiat	6 Leistung des Reak- tions- Methyl- formiat/h	7 Abgezapf- ter Kataly- sator in g	8 Aufarbeitung des Abzapfkatalysators 100 g Einwaage				9 Frisch- kataly- sator 5,0%ig	10 g Na im zu- gesetzten Frisch-Kata- ly-sator	
							a Destillat g	b Rück- stand g	c %Na im Rück- stand	d %Na im Abzapf- kataly- sator			e g Na im Abzapf- kataly- sator
1	8	25,5	50,2	12,8	1,6	2522	91,5	8,0	26,1	2,1	52,6	2165	108
2	8	31,6	54,4	17,2	2,1	2136	92,0	7,5	29,4	2,2	46,8	2205	110
3	8	31,6	57,0	18,0	2,6	2102	90	8,5	27,8	2,4	50,4	2205	110
4	8	32,3	55,0	17,7	2,2	2094	90,5	8,5	27,1	2,3	48,3	2200	110
5	8	29,9	55,0	16,5	2,1	2087	91	7,7	28,8	2,2	45,8	2193	109
6	8	30,3	55,0	16,7	2,1	2096	91	8,0	20,0	1,6	33,5	2182	108
7	8	30,9	55,0	17,0	2,1	2125	90,5	8,5	25,4	2,2	46,6	2260	113
8	8	24,8	53,4	13,2	1,7	1782	89,5	9,0	23,8	2,1	37,5	1938	97
9	8	29,1	54,0	15,7	2,0	2074	89,5	9,0	22,8	2,1	43,5	2320	118
10	8	27,8	53,6	14,9	1,9	2083	90,0	9,0	24,3	2,2	45,7	1965	98
11	6 1/2	20,8	55,0	11,4	1,8	1679	91,0	8,0	26,1	2,1	35,1	1630	82

Die Reaktionsbedingungen waren:

Druck 30 at

Temperatur 83-85°C

Flüssigkeitsumlauf: 16-17 l/h.

Gasgemisch bestchenä aus: 50 % CO und 50 % H<sub>2</sub>

Gasumlauf: 570 l/h bei 30 at = 17 nm<sup>3</sup>/h





19a	Periode	1 - 5	30 at
b	"	6 - 11	40 "
c	"	12 - 15	50 "
d	"	16 - 18	30 "

Temperatur: 83-86°C

Gasumlauf: 570 ltr. bei dem jeweiligen Druck, d.i. bei

19a+d	17	mm <sup>3</sup> /h
b	23	"
c	28	"

(s. Tabelle 7 S.24)

Bei Versuch 19 wurde der Teil d absichtlich nochmals wie der Teil a bei 30 at durchgeführt, um zu beobachten, ob das Resultat auch nach längeren Zwischenphasen reproduzierbar ist. Vergleicht man die Mittelwerte der Leistungen des Reaktionsturms (Tabelle 7, Spalte 8) von Versuch 19a mit 0,86 kg/h und 19d mit 0,8 kg/h miteinander, so stellt man eine gute Übereinstimmung der beiden Werte fest. Dabei braucht die um 0,06 kg/h höhere Durchschnittsleistung bei Versuch 19a um so weniger störend vermerkt zu werden als bei fast allen bisherigen Versuchen beobachtet werden kann, daß die Leistungen bei Versuchsanfang etwas höher sind als beim weiteren Verlauf.

5. Zusammenstellung der wichtigsten Versuche; Ausblick auf Größenverhältnisse des Reaktionsturms für 1000 moto; Natriumverbrauch.

Des besseren Überblicks wegen seien die Versuche 12-15 und 19a-d nochmals in der Tabelle 8 zusammengestellt. Dabei wurde auch der Verbrauch an Natrium übersichtlich mit aufgenommen. Die Reaktionstemperatur war bei allen Versuchen gleich und betrug 83-86°C.

(s. Tabelle 8 S.25)

Ein Vergleich der einzelnen Versuche ist am geeignetsten anzustellen durch Betrachtung von Spalte 6 Tabelle 8. Hierbei fällt bei den Versuchen 12, 15 und 19a + d, die mit derselben Umlaufgasmenge durchgeführt wurden auf, dass die Leistung mit abnehmendem Kohlenoxydpartialdruck nicht proportional sondern langsamer absinkt. Diese Feststellung beschränkt sich vorläufig nur auf die genannten Versuche und soll bei den in Vorbereitung befindlichen technischen Versuchen weiter geprüft werden.

Tabelle 7.

1 Nr.	2 Vers. Nr.	3 Dauer Peri- d. in h	4 Druck i. at	5 Erhalt. Methyl- formiat- gemisch in kg	6 %Methyl- formiat i. Gemisch	7 kg Me- thyl- formiat	8 Leistung des Reak- tionsur- mes links Methylfor- miat/h	9 Abge- zapf- ter Kata- lysa- tor in g	10 Anarbeitung des Abzapfkatalysators 100 g Einwaage					11 Frisch- kataly- sator 5,0%ig	12 Na im zuge- setzten Frisch- Kataly- sator
									a Destill- lat g	b Rück- stand g	c %Na im Rück- stand	d %Na im Abzapf- kataly- sator	e %Na im Abzapf- kataly- sator		
	1	8	30	21,2	40,8	8,8	1,1	1844	92,0	8,0	24,10	1,9	35,0	1650	82,5
	2	8	30	20,8	34,5	7,2	0,9	1851	92,0	8,0	27,2	2,2	40,7	1810	90,5
19a	3	8	30	18,7	30,0	5,6	0,7	1848	90,5	9,0	25,6	2,3	42,5	1840	92,0
	4	8	30	19,0	31,6	6,1	0,76	1836	92,5	7,0	35,0	2,5	46,0	1635	81,7
	5	10	30	25,3	33,0	8,4	0,84	1838	92,0	7,5	31,8	2,4	44,2	1955	97,7
	6	8	40	21,6	36,3	7,8	0,98	1693	91	8,5	27,2	2,3	38,9	1490	74,5
	7	8	40	22,0	40,0	8,8	1,10	1644	91	8,5	27,7	2,4	39,5	1335	66,6
	8	8	40	22,7	42,0	9,5	1,19	1605	90,5	9,0	26,5	2,4	38,5	1215	60,8
19b	9	8	40	23,0	39,0	9,0	1,12	1225	90,5	8,5	22,0	1,9	23,3	1170	58,5
	10	8	40	23,6	38,5	9,1	1,14	1110	91	8,0	26,0	2,1	23,3	1128	56,4
	11	8	40	24,4	41,5	10,1	1,27	1150	91	9,0	25,9	2,1	24,2	1118	55,9
	12	8	50	24,3	44,2	10,7	1,34	1144	92,5	7,0	28,6	2,0	22,9	990	49,5
19c	13	8	50	28,0	49,0	13,7	1,78	1214	92	7,0	26,7	1,9	22,9	1010	50,5
	14	8	50	27,9	46,9	13,1	1,64	870	92	7,0	28,8	2,0	17,4	1120	56,0
	15	8	50	26,4	46,1	12,2	1,52	1081	92	7,0	29,8	2,0	21,7	1140	57,0
	16	8	30	19,9	35,7	7,1	0,89	1081	92	7,0	29,8	2,0	21,7	1110	55,5
19d	17	8	30	18,5	32,3	5,8	0,75	1078	91,5	8,0	24,3	1,9	20,5	1130	56,5
	18	8	30	18,7	32,3	6,0	0,75	1074	91,0	8,0	25,6	2,0	20,4	1095	54,7

Tabelle 8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Vers. Nr.	Druck in at	% CO in Gas	Umlauf-Gas in ma <sup>3</sup> /h	Versuchsdauer in h	Durchschnittliche Leistung des Reaktionsapparates in kg Methylformiat/h	% Methylformiat im anfänglichen Reaktionsprodukt	Zugabe an Katalysator in g Na pro 100 kg Methylformiat	Zurück-erhaltenes Na in g im Abgasfraktionalsator bezogen auf 100kg Methylformiat	Tatsächlicher Verbrauch an Na in g pro 100 kg Methylformiat	$\bar{\mu}$ des Reaktionsapparates für 1000 mol in Stufe I in cm
✓ 12	30	100	17	94	2,4	58,55	454	141	313	119
✓ 15	30	50	17	86,5	1,94	54,32	680	284	396	132
— 19a u.d. 14	30	20	17	66	0,83	33,77	1110	492	618	203
✓ 14	40	50	22,8	40	2,5	56,8	504	157	347	117
— 19b	40	20	22,8	48	1,13	39,55	685	345	340	173
✓ 13	50	50	28	9,5	2,6	62	—	—	—	114
— 19c	50	20	28	32	1,55	46,55	429	171	258	148

Um einen Überblick über die zu erwartenden Größenverhältnisse des Reaktionsturms bei der großtechnischen Methylformiatherstellung zu geben, wurden in Spalte 10 die Durchmesser von Reaktionstürmen für eine Monatsproduktion von 1000 t Methanol nach den bisherigen Versuchsergebnissen angegeben. Bei der Berechnung wurde, wie bei den Versuchen selbst ein 8 m langer Turm zu Grunde gelegt. Die Methanolausbeute durch Hydrieren von Methylformiat (Stufe II) wurde mit 95 % angenommen. In der Praxis wird man jedoch in der 1. Stufe mit einem höheren Turm arbeiten und dementsprechend noch geringere Durchmesser der Reaktionstürme erwarten können. Da aber vorläufig noch keine Versuche vorliegen, wie die Länge des Reaktionsturms mit der Leistung zusammenhängt, wurde für die Angaben in Spalte 10 nur ein 8 m Turm zu Grunde gelegt.

Aus Spalte 8,9 und 10 geht hervor, dass der Natriumverbrauch für 100 kg Methylformiat ca. 0,5 kg betragen wird, d. s. für 100 kg Methanol 1 kg Natriummetall.

6. Die Formiatabscheidung als Ursache für die auftretenden Verstopfungen; Kaliumzusatz zum Katalysator (Versuch 16).

Bei den Versuchen bis Nr. 15 war es nicht möglich, die Versuchszeit unbeschränkt zu verlängern. Nach einer Dauer von ca. 90 Stunden oder auch schon früher traten Verstopfungen ein, die auf der Ausscheidung von Natriumformiat meist im oberen Teil des Reaktionsturms beruhten.

Das in der Umwälzflüssigkeit vorhandene Natriumformiat ist nicht kristallin. Es hat ein schleimiges Aussehen und setzt sich dementsprechend auch nur sehr langsam ab. Bei Versuch 16 war geplant, die Abscheidung des Natriumformiat mit einem geringen Zusatz von Kaliummetall evtl. durch Bildung von Mischkristallen günstig zu beeinflussen. In den Flüssigkeitsumlauf wurde ein Absatzbehälter eingebaut, in dem die Geschwindigkeit der Umlaufflüssigkeit bedeutend verringert wurde. Hier sollte sich das kristalline Natrium bzw. Natriumkaliumformiatgemisch abscheiden und mittels eines Ventils von besonders großer Durchgangsweite abgeschieden werden.

Ausser dem rein subjektiv zu bewertenden Eindruck, dass die Abscheidung des Formiats aus den einzelnen Abzapfkatalysatorproben etwas schneller erfolgte, war durch den Zusatz von Kalium wenigstens in der Menge, wie er bei Versuch 16 angewandt wurde, keine wesentliche Veränderung festzustellen. Jedenfalls trat die erhoffte Kristallabscheidung am Boden des Absitzgefässes nicht so ein, wie es gewünscht war, nämlich, dass sie als Kristallbrei hätte abgelassen werden können. Das Natriumformiat schied sich vielmehr kesselsteinartig fest an den Wänden des Absitzbehälters und der Zugangsleitung zur Flüssigkeitsumlaufpumpe ab. Infolge Verstopfung der Zugangsleitung zur Flüssigkeitspumpe musste nach 94-stündigen Betrieb abgebrochen werden.

Versuch 16. Auf eine tabellarische Zusammenstellung der einzelnen Versuchsphasen kann hier verzichtet werden. Bis auf die oben geschilderte Abänderung der Apparatur verlief der Versuch analog Versuch 15. Die Reaktionsbedingungen waren

Gaszusammensetzung	50 % Kohlenoxyd 50 % Wasserstoff
Druck	30 at
Temperatur	83-85°
Flüssigkeitsumlauf	15-17 l/h
Gasumlauf	570 l/h bei 30 at = 17 m <sup>3</sup> /h.

Als Frischkatalysator wurde eine Natrium-Kalium-Methylatlösung verwandt, die 5% Natriummetall + 0,4 % Kaliummetall enthielt. Die durchschnittliche Leistung des Reaktionsturms war 2 kg Methylformiat/h.

7. Die Formiatabscheidung mittels eines gekühlten Abscheidegefässes (Ausnützung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von Natriumformiat).

Wenn es bei Versuch 16 nicht gelungen war, das ausgeschiedene Natriumformiat als Kristallbrei abzuscheiden, so wurde doch die Erfahrung gemacht, dass sich Teile davon als feste Kruste an der erkalteten Wand des Abscheidegefässes absetzten. Dieses kesselsteinartige Absetzen sollte bei Versuch 17 noch dadurch begünstigt werden, dass das sogenannte Abscheidegefäss - es wurde eine alte 25 l fassende Gasflasche verwandt - einen Kühlmantel erhielt, wodurch die Temperatur der umlaufenden Flüssigkeit von 85°C auf 30-35° abgesenkt werden konnte

Schema IV zeigt die Apparateanordnung für diesen Versuch. Hierbei sind die Positionen 1-17 dieselben wie sie auf Seite 12 zu Schema III angegeben wurden. Weiterhin bedeuten in dem Schema:

- 18 Abscheidegefäß mit Kühlmantel
- 19 Vorwärmer für das abgekühlte umlaufende Flüssigkeitsgemisch
- 20 Kühler und Auffanggefäß für den Abzapfkatalysator
- 21 Wasserstoffdruckflasche zur Einstellung eines beliebigen Kohlenoxydwasserstoffgemisches im Gasumlauf.

Während bei den bisherigen Versuchen der Gaskühler 10 zur besseren Abstreifung des mitgeführten Methylformiat und Methanols mit Eiswasser betrieben wurde, was einer Abkühlung des Gases auf  $5^{\circ}\text{C}$  entsprach, wurde das Gas bei Versuch 17 und 18 nur auf  $20^{\circ}$  abgekühlt, um auch diese Verhältnisse für einen späteren Betrieb zu klären, bei dem keine Kühlanlage verwandt werden kann. Bei sonst gleichen Betriebsbedingungen wie bei Versuch 15 u. 16 fiel die Leistung des Reaktionssturms auf durchschnittlich 1,7 kg Methylformiat/h ab.

Wie bei Versuch 16 trat auch dieses Mal in der Zugangsleitung vom Abscheidegefäß 18 zur Flüssigkeitsumlaufpumpe 4 Verstopfung ein. Der Versuch musste deswegen abgebrochen werden.

Versuch 17. Reaktionsbedingungen.

Gaszusammensetzung: 50% Kohlenoxyd  
50% Wasserstoff  
Druck 30 at  
Temperatur  $33-86^{\circ}\text{C}$   
Gasumlauf 570 l/h bei 30 at = 17 nm<sup>3</sup>/h.  
Flüssigkeitsumlauf 15-17 l/h.  
Dauer des Versuchs 110 h.  
Leistung des Reaktionssturms 1,7 kg Methylformiat/h  
Methylformiatgehalt in der Reaktionsflüssigkeit 48 %.

Zur Behebung der Verstopfungsgefahr in der Zuleitung zur Flüssigkeitsumlaufpumpe wurde für Versuch 18 eine weitere Änderung der Versuchsvorrichtung vorgenommen, s. Schema V. Der Vorwärmer 19 wurde vor die Umwälzpumpe 4 geschaltet, sodass das aus dem Abscheidegefäß 18 heraus-

tretende Flüssigkeitsgemisch sofort wieder angewärmt wird. Infolge der Temperatursteigerung der Flüssigkeit wird die Löslichkeit des Natriumformiats in diesem Teil der Apparatur erhöht. Ausserdem wurde das Abscheidegefäß selbst um  $180^\circ$  gedreht. Dadurch wurde nur der untere Teil gekühlt und die Gefahr einer Formitabscheidung und Verstopfung am Ausgang des Gefäßes bedeutend herabgemindert..

Versuch 18. Mit Hilfe dieser Anordnung wurde erstmalig ein zehntägiger Dauerversuch durchgeführt, der leider aus Mangel an Kohlenoxyd dann unterbrochen werden musste. Die Reaktionsbedingungen waren:

Gaszusammensetzung	50 % Kohlenoxyd 50 % Wasserstoff
Druck	30 at
Temperatur	$83-85^\circ\text{C}$
Gasumlauf	$17 \text{ nm}^3/\text{h}$
Flüssigkeitsumlauf	15-17 l/h
Versuchsdauer	230 h
Durchschnittliche Leistung des Reaktionsturms	1,85 kg Methylformiat/h.
Methylformiatgehalt in der Reaktionsflüssigkeit	50%.

Auf eine tabellarische Wiedergabe der einzelnen Versuchsphasen kann hier verzichtet werden, da daraus keine besonderen Schlüsse zu ziehen sind.

Wenn durch die Apparateanordnung, wie sie zu Versuch 18 getroffen worden ist, die Versuchsdauer gegenüber den vorangegangenen Versuchen ganz erheblich vergrößert werden konnte, so scheint der Plan gelungen zu sein, die Natriumformitabscheidung an einen günstigen Ort ausserhalb des Reaktionsturms zu verlegen.

Vergleicht man andererseits die Flüssigkeitsmengen miteinander, die bei 2 analogen Versuchen im Umlauf waren, wobei bei dem einen Versuch mit Abscheidegefäß und bei dem anderen ohne Abscheidegefäß gearbeitet wurde, z.B. Versuch 15 und Versuch 18 miteinander, so ist festzustellen, dass die umlaufende Flüssigkeit bei den Versuchen

mit zwischengeschaltetem Abscheidegefäß viermal so groß war. Die Natriumformiatbildung ist bei Versuchen mit gleichen Reaktionsbedingungen gleich groß, einerlei ob mit oder ohne Abscheidegefäß gearbeitet wird. Dementsprechend müsste der Grad der Formiatabscheidung der zur Verstopfung führt, um so schneller erreicht sein, je kleiner die Flüssigkeitsmenge ist, oder anders ausgedrückt: bei einer viermal so grossen Flüssigkeitsmenge im Umlauf muss auch ohne Formiatabscheidung durch Kühlung eine längere Versuchsdauer zu erreichen sein.

Von Herrn Schmäcke wurde die Löslichkeit von Natriumformiat in Methanol für einige Temperaturpunkte bestimmt. (Vergl. Tabelle Nr. 9).

Tabelle 9

	% Na-Formiat in Lösung	100 g Methanol lösen g Na-Formiat
1.	20°C	2,92
2.	30	3,25
3.	40	3,28
4.	60	3,49

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit mit steigender Temperatur nur wenig ansteigt. Es muss deshalb vorläufig noch offen bleiben, ob die lange Versuchsdauer bei Versuch 18 auf die Abscheidung von Natriumformiat im Abscheidegefäß oder auf die größere Flüssigkeitsmenge, die im Umlauf war, zurückzuführen ist. Diese Frage soll bei dem in Vorbereitung befindlichen Versuchsbetrieb mitgelöst werden.

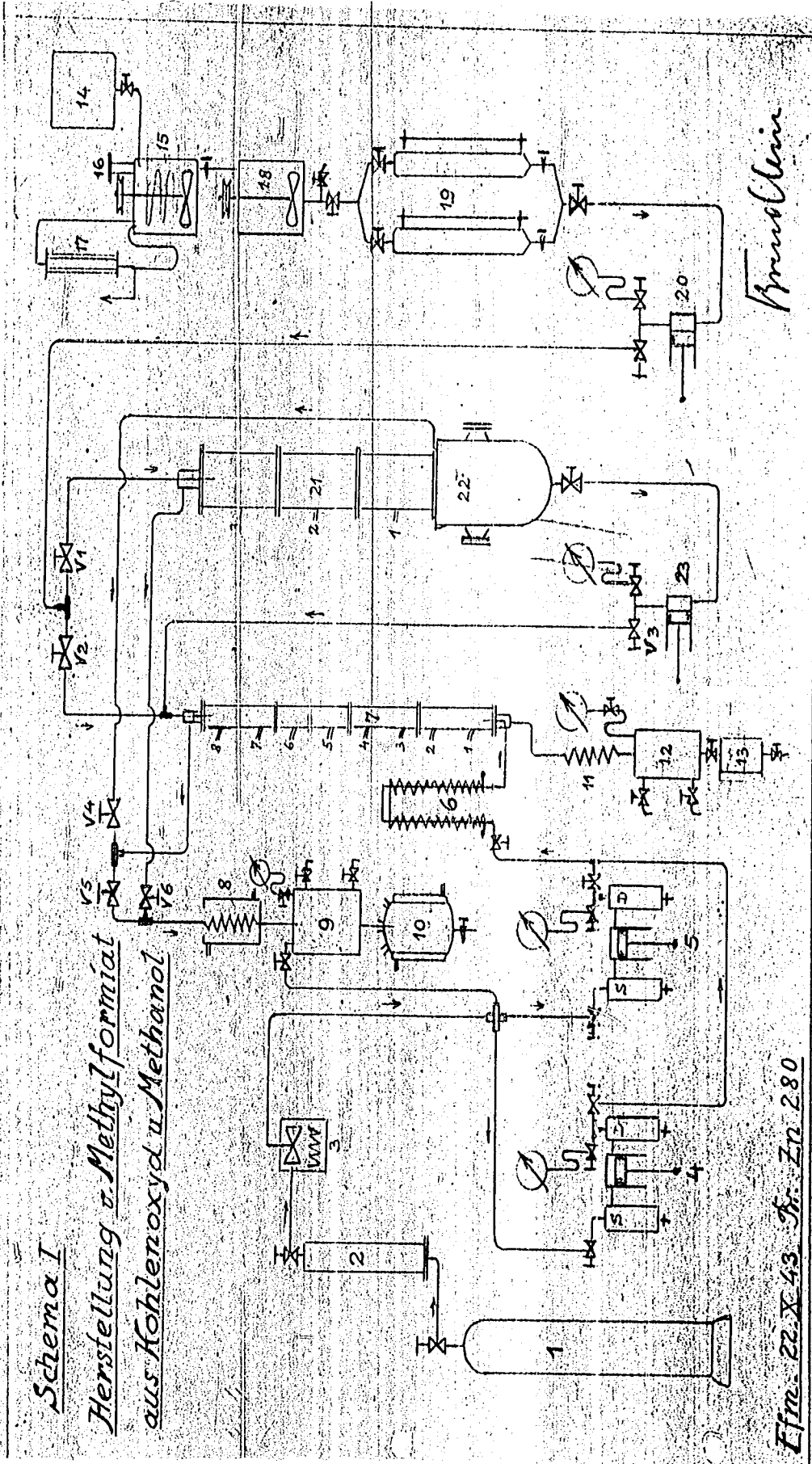
Jedenfalls konnte durch die in Vorstehendem beschriebenen Versuche gezeigt werden, dass die Herstellung von Methylformiat bei 30 at mit Gasgemischen, bestehend aus Kohlenoxyd und Wasserstoff sogar bis zu einem Kohlenoxydgehalt von 20% herab im Dauerbetrieb möglich und mit befriedigenden Umsätzen durchzuführen ist.

*Brendlein*



Schema I

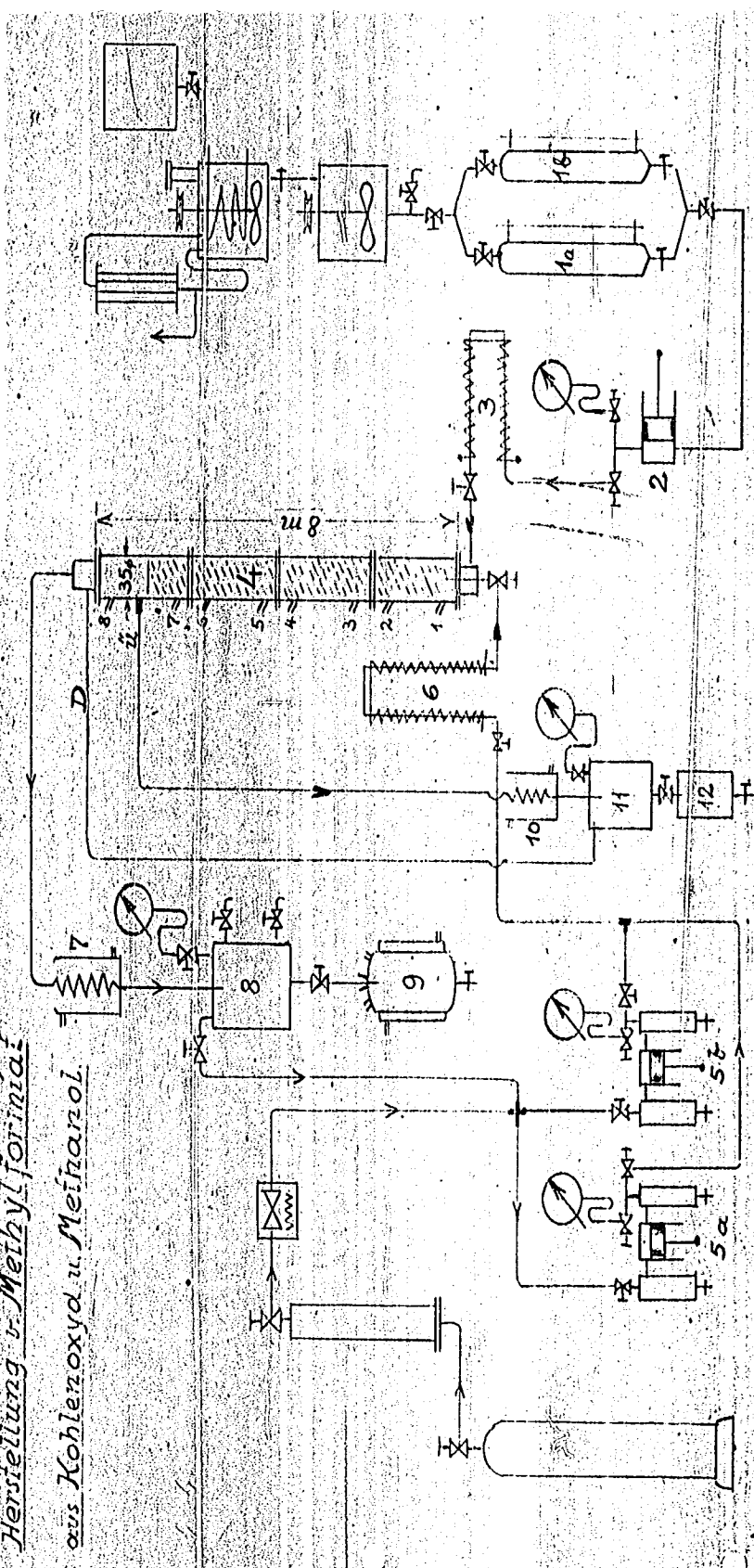
Herstellung v. Methylformiat  
aus Kohlenoxyd u. Methanol



*Grundlinie*

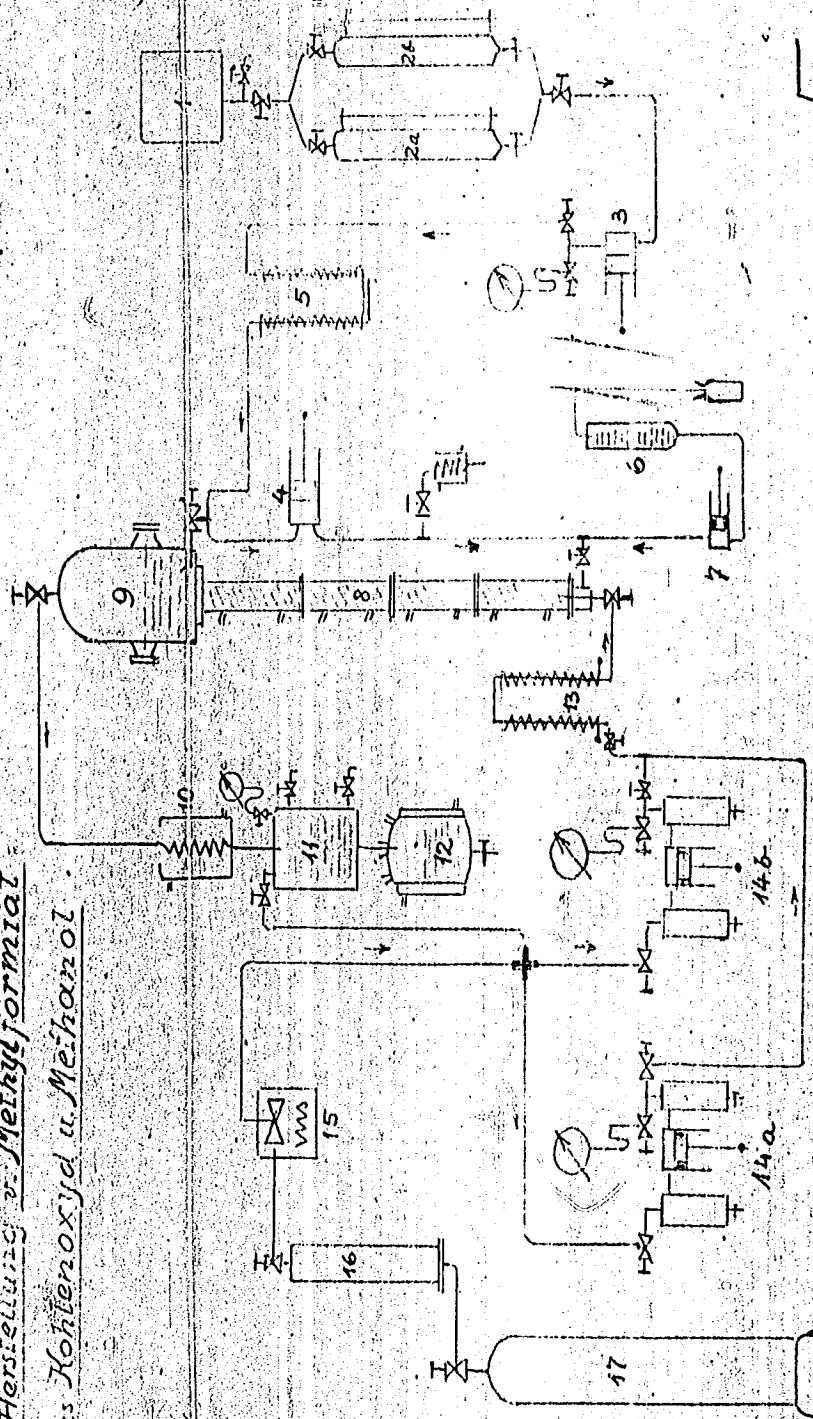
*Efm. 22 X 43. Nr. Zn 280*

Schema II  
 Herstellung v. Methylformin  
 aus Kohlenoxyd u. Methanol.



*Prüfstein*

**Schema III**  
*Herstellung v. Methylformiat  
 aus Kohlenoxyd u. Methanol*



*Prevalle*

*Ffm. 22.X.43 Jhr. Nr. 282*

Schem. IV

Herstellung v. Methylformiat  
aus Kohlenoxyd u. Methanol

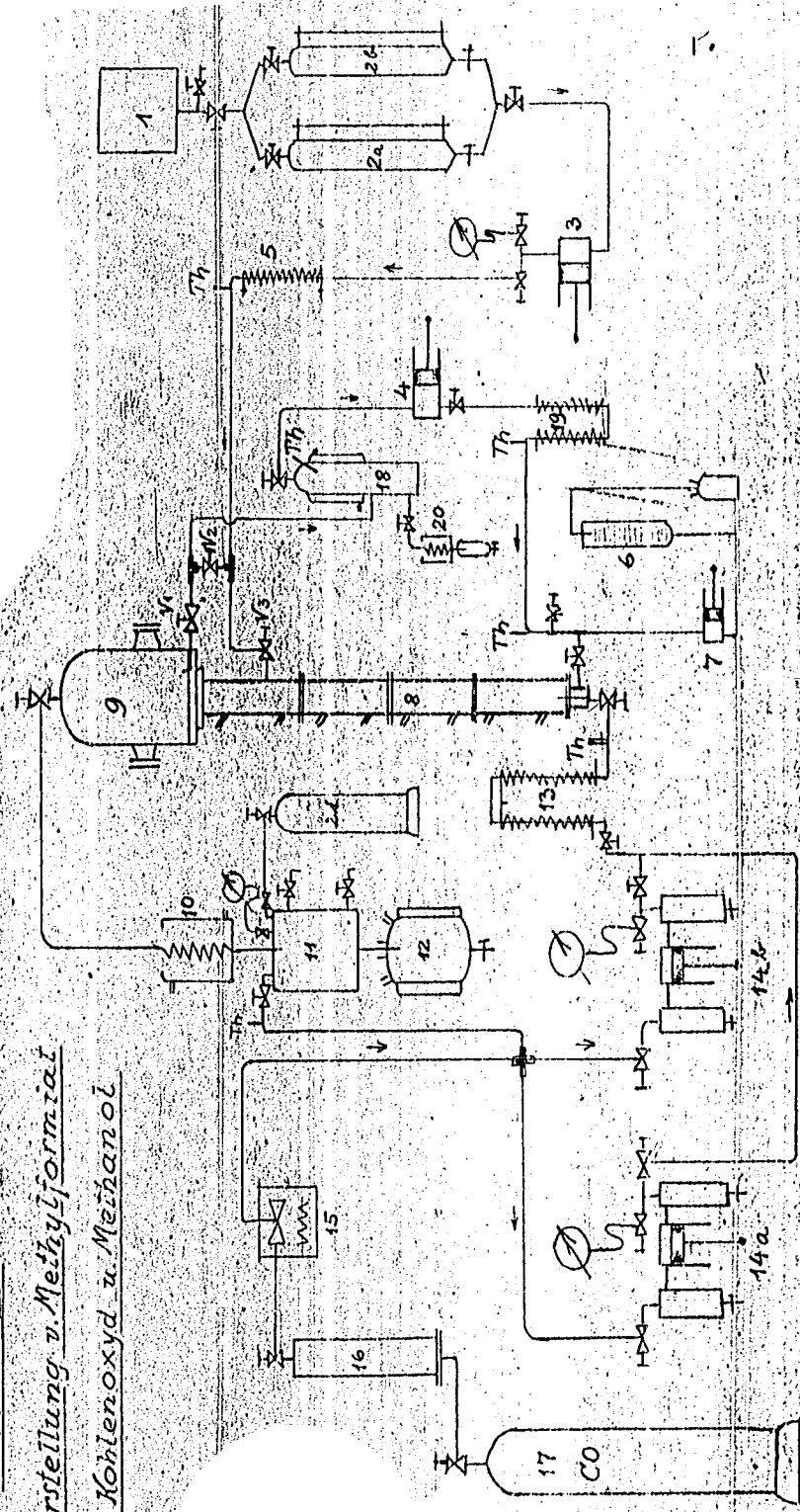
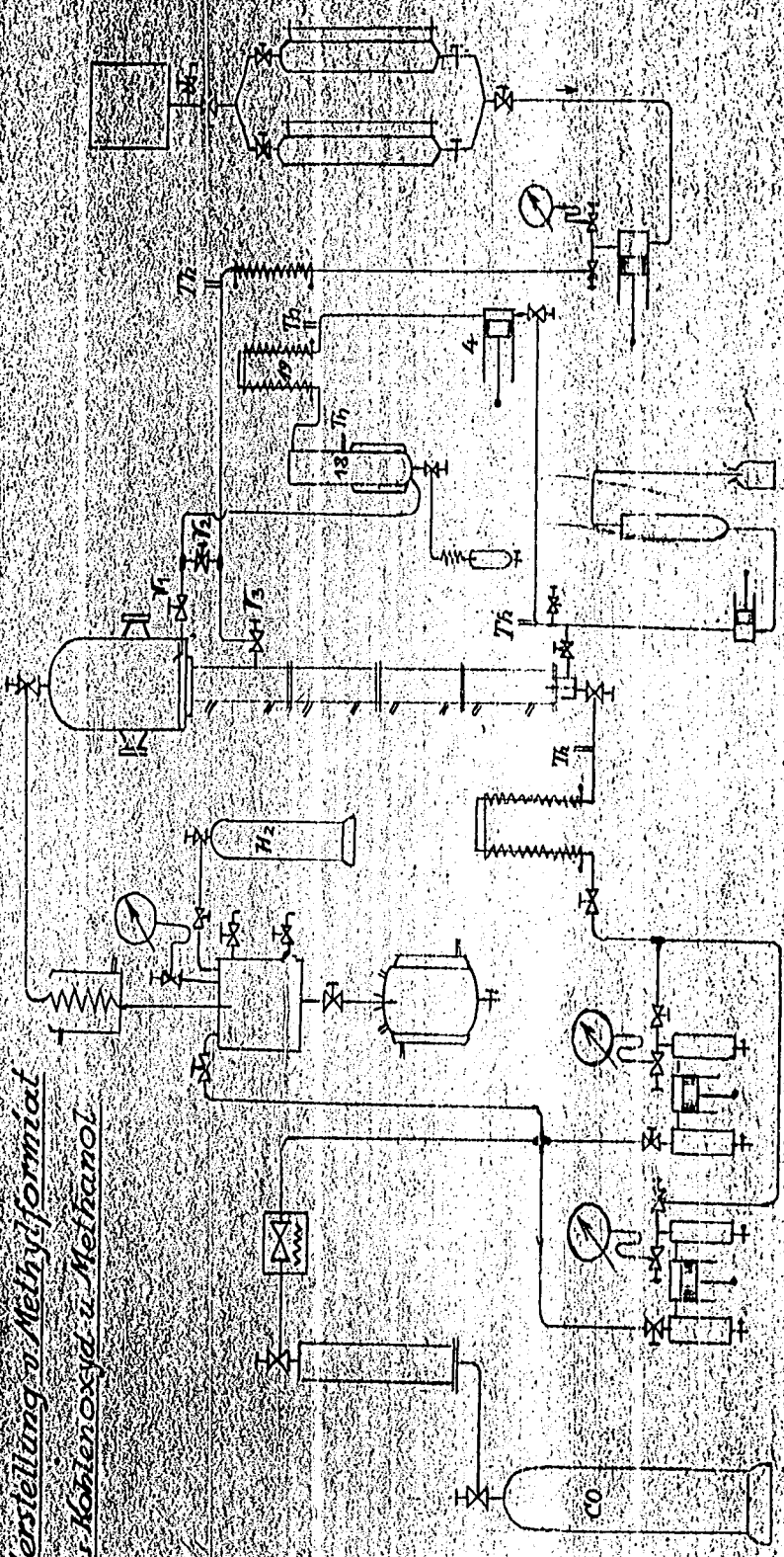


Fig. 22. I. 43. Fr. Zn 283

Formolier

Schema V

Herstellung v. Methylformiat  
aus Kohlenoxyd u. Methanol



*Hm. 22. X. 43. Nr. Zn. 284*

*Brünnlein*

Deutsche Gold- und Silber-  
Scheideanstalt vormals Roessler  
Abt. FORSCHUNG

2670/0  
Nr. ....  
Frankfurt a. M., den 18.11.1943.  
OLA 656 Dr. Erdl./Schbg.  
Lab.

## LABORATORIUMSBERICHT Nr. 2670/0

Thema: Mitteldruck-Methanolsynthese. - Zweistufenverfahren, IV.  
Hydrierung von Methylformiat (Technikums-Versuch).

Bearbeiter: Dr. Heinrich B r e n d l e i n.

Stichworte: Methanolsynthese - Hydrierung - Methylformiat - Ameisensäureester

### Zusammenfassung

Auf Grund der Laboratoriumsversuche (vergl. Laborbericht Nr. 2543/0 und 2573/0) wurde die Hydrierung von Methylformiat im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Es kam ein mit Silber plattiertes Rohr zur Verwendung, das 9 Ltr. Kontakt fasste. Dieses Rohr ist hinsichtlich seiner Abmessung so beschaffen, dass bei gewünschter Vergrößerung der Hydrierungsapparatur lediglich eine den Erfordernissen entsprechende Anzahl solcher Rohre zusammengefasst werden braucht. Die Hydrierungswärme wurde von einem Wassermantel aufgenommen. Bei den Versuchen wurden die im Laboratorium erhaltenen Ergebnisse bestätigt.

Es konnten bei einer Kontaktleistung von 21 Mol Methylformiat/Ltr. Kontakt/h ein Umsatz von 90% und eine Ausbeute von 96,3% d.Th. erhalten werden.

Bei einer Kontaktbelastung von 15 Mol Methylformiat/Ltr. Kontakt/h war der Umsatz 94 % und die Ausbeute 98% d.Th. Durch kleine apparative Abänderungen können die Ergebnisse vermutlich noch verbessert werden, was für den in Bau befindlichen Versuchsbetrieb in Wolfgang vorgesehen ist.

Verteilung: Postzimmer T. L., Dr. Schulenburg, Dr. Wiesler,

Dir. Dr. Roka - Dir. Dr. v. Retze - Prof. Dr. Fuchs - Dr. Schulz -  
Dr. Walter - TA II - Dr. Brendlein.

desgl. (nur Z): Z. S. V. Dr. v. Retze, Patent-Abt. Dir. Dr. Baerwind (leihweise).

I n h a l t.

- 1.) Zusammenfassung der Labor-Versuche.
- 2.) Übertragung der Laborversuche auf den halbertechnischen Maßstab.
- 3.) Der Hydrierungssofen.
- 4.) Die Hydrierungsapparatur.
- 5.) Versuchsdurchführung und Versuchsergebnisse.

Zu 1.) Zusammenfassung der Labor-Versuche.

Als günstigste Reaktionsbedingungen wurden bei den Laboratoriumsversuchen zur Hydrierung von Methylformiat ein Druck von 30 at und eine Temperatur von etwa 160° ermittelt. Bei einer Kontaktbelastung von 21,3 Mol/l Kontakt/h betrug die Ausbeute 96% d.Th. bei einem Umsatz von 95%.

Höhere Temperaturen sind, wie aus den Tabellen der Labor-Berichte Nr.2543/0 und 2573/0 hervorgeht, wegen der leichten Zersetzlichkeit des Methylformiats nicht angebracht. Bei niedrigeren Reaktions-temperaturen nimmt die Ausbeute zwar noch etwas zu, jedoch der Umsatz stark ab.

Eine Druckverminderung von 30 at auf 20 at, was in apparativer Hinsicht keine große Vereinfachung einbringen würde, hat bereits eine Ausbeutesabnahme von 96% auf 92,8 % zur Folge. (Vergl. Versuch 12 und 14 auf Tabelle 1 in Labor-Bericht 2573/0).

Zu 2.) Übertragung der Labor-Versuche auf den halbertechnischen Maßstab.

Bei einer Vergrößerung der Reaktionsapparatur muss im vorliegenden Fall besonders Rücksicht auf die Ableitung der Hydrierungswärme genommen werden. Diese beträgt pro Mol Methylformiat 25,8 kcal = 430 kcal/kg. Grundsätzlich stehen hier folgende Möglichkeiten der Wärmeableitung zur Verfügung:

- 1) Ableitung der Reaktionswärme durch den in Umlauf zu führenden Wasserstoff (innere Kühlung)
- 2) Ableitung der Reaktionswärme durch die Wand des Reaktionsrohres (äussere Kühlung),
- 3) Eine Kombination der unter 1) und 2) genannten Möglichkeiten.

Die Ausmasse der halbtechnischen Apparatur sollten so gewählt werden, dass einerseits wohl alle in der Praxis auftretenden Schwierigkeiten Berücksichtigung finden, andererseits aber die Mengenbewegung und Handhabung der Apparatur noch ohne allzugroßen Aufwand an Material und Arbeitskräften durchgeführt werden kann. Als geeigneter Maßstab schien deshalb die Verwendung eines Kontaktrohres von 8-10 Ltr. Inhalt.

Ein solches Reaktionsrohr von 10 Ltr. Gesamtinhalt und 9 Ltr. Kontaktraum stand von den Crotylalkoholversuchen her zur Verfügung. Hierbei hätte die Abführung der Reaktionswärme durch innere Kühlung, d.h. durch den umlaufenden Wasserstoff erfolgen müssen. Leider mussten wir vorläufig auf diese Versuche verzichten, da die Leistung unserer Gasumlaufpumpe nicht groß genug ist, um die gesamte Hydrierungswärme abzuführen. Die folgende überschlagsrechnung gibt einen Einblick über die in Umlauf zu führenden Wasserstoffmengen bei "innerer Kühlung".

Bei einer Förderung von 20 Mol Methylformiat/Ltr. Kontakt/h und einem Umsatz von 95% berechnet sich die stündlich frei werdende Hydrierungswärme zu 4400 kcal. Nimmt man an, dass mittels geeigneter Wärmeaustauscher und Vorwärmer die Temperatur des bereits verdampften Methylformiat-Wasserstoffgemischs am Ofeneingang 140°C und nach der Hydrierung am Ofenausgang 160°C beträgt, so errechnet sich für diese Verhältnisse zur Wärmeabfuhr eine Wasserstoffmenge von  $750 \text{ nm}^3/\text{h} = 25 \text{ m}^3$  bei 30 at.

Lässt man eine Temperatursteigerung innerhalb des Reaktionsrohres von 60°C zu, Ofeneingang 100°, Ofenausgang 160°, so werden zur Abführung der Reaktionswärme in diesem Fall  $240 \text{ nm}^3/\text{h} = 8 \text{ m}^3$  bei 30 at Wasserstoff benötigt. Die uns zur Verfügung stehende Gasumlaufpumpe leistet aber nur  $0,87 \text{ m}^3/\text{h}$  bei 30 at =  $26 \text{ nm}^3/\text{h}$ . Eine größere Gasumwälzpumpe, die für den Methanolversuchsbetrieb in Wolfgang vorgesehen ist, wird z.Zt. unter Verwendung des Antriebs



einer gebrauchten Vakuumpumpe gebaut. Diese Pumpe würde auch ausreichen für Versuche mit dem oben genannten 10 Ltr. Kontaktrohr, wobei die Wärme nur durch innere Kühlung abgeführt werden könnte.

Aus den im Vorstehenden geschilderten Gründen haben wir uns zunächst darauf beschränken müssen, die halbertechnischen Versuche mit einem Reaktionsrohr durchzuführen, welches in einen Druckwassermantel eingebaut war und den größten Teil der Reaktionswärme an das umgebende Wasser abzuführen gestattete. Eine kleine Menge Wasserstoff wurde ausserdem noch im Umlauf geführt, um eine bessere Wärmetübertragung und eine Verkürzung der Verweilzeit zu erzielen. Durch den Umlaufwasserstoff wurden jedoch höchstens 6-8 % der entstandenen Wärme durch innere Kühlung abgeführt.

#### Zu 5.) Der Hydrierungssofen.

Ein nahtloses Stahlrohr von 2300 mm Länge, 82 mm l.W. und 92 mm äusserem  $\varnothing$  wurde mit einem Silberrohr von 1 mm Wandstärke plattiert, mit Flanschen und Deckel versehen, wie es aus der beiliegenden Skizze Nr.1 ersichtlich ist. Entsprechend den Erfahrungen, die wir bei der Crotonaldehyd-Hydrierung zu Butanol gemacht haben, wurde 140 mm unter dem oberen Deckel beginnend ein Verdrängungsrohr eingebaut, das eine Länge von 1600 mm besaß (l.W. 26 mm, äusserer  $\varnothing$  36 mm). In dieses Verdrängungsrohr ragte eine Kapillare, durch die vorgewärmter Wasserstoff eingeführt wurde. Das Methylformiat trat in den kontaktfreien Raum oberhalb des Einhängerrohrs ein. Mittels zweier Thermostutzen, einer von oben her in den ringförmigen Kontakt Raum hineinragend und einer von unten her, der in den zylindrischen Kontaktraum eingeführt war, konnten die Temperaturen über die gesamte Kontaktlänge gut verfolgt werden. Alle Einbauten bestanden aus Silber. Die beiden Deckel waren ebenfalls auf der Innenseite galvanisch versilbert.

Auf die Flansche des Reaktionsrohres war, wie aus der Skizze hervorgeht ein größeres nahtloses Rohr aufgeschweisst. (innerer  $\varnothing$  162mm, äusserer  $\varnothing$  172 mm). Der Raum zwischen den beiden Rohren war mit Wasser ausgefüllt, das während der Reaktion einen Druck von 5 at und eine Temperatur von 150-153°C hatte. Für eine gute Zirkulation des Druckwassers war durch eine Umlaufleitung gesorgt. Eine elektrische

Heizwicklung, die am unteren Ende des Druckwassermantels angebracht war, besorgte das Anheizen zu Beginn des Versuches und hielt während des Versuches die Zirkulation des Wassers aufrecht. Abdampf wurde aus dem in die Umlaufleitung eingebauten Dampfdom entnommen und die gleiche Menge Frischwasser unterhalb des Flüssigkeitsstandes in den Dampfdom eingepumpt.

#### Zu 4.) Die Hydrierungsapparatur.

Aus dem mit einer Kühlwasserschlange ausgestatteten Hochbehälter(1) (Inhalt ca. 120 l) floss das Methylformiat über die beiden Meßgefäße 2a und 2b, die ebenfalls mit Kühlwasserschlangen versehen waren, der Flüssigkeitsförderpumpe 3 zu (vergl. Skizze 2). Sowohl der Hochbehälter 1 als auch die beiden Meßgefäße 2a und 2b waren über Aktivkohletürme entlüftet. Von der Pumpe 3 gelangte das Methylformiat direkt in den oberen Teil des Reaktionsrohres 4, vermischte sich mit dem aus dem Silbereinhängerrohr hinzukommenden Wasserstoff, wurde hier bzw. spätestens innerhalb der obersten Kontaktschicht verdampft und strömte gemeinsam mit dem Wasserstoff über den Kontakt. Hierbei wurde es je nach den Versuchsbedingungen bis zu 95 % zu Methanol hydriert. Aus dem Reaktionsrohr trat das gasförmige Gemisch, bestehend aus Methanol, einer geringen Menge nicht umgesetzten Methylformiat, Wasserstoff und dem durch Zersetzung von Methylformiat entstandenen Kohlenoxydgas in den Druckkühler 5 ein. Das Rohmethanol wurde in dem Abscheider 6 von den Gasen getrennt, über ein Feinregulierventil entspannt und der Vorlage 7 zugeleitet. Die Entspannungsvorlage 7 war geeicht, sodass der Zulauf aus 6 entsprechend der Förderung von Methylformiat gut reguliert werden konnte. Das Rohmethanol wurde in Glasballons aufgefangen. Am Druckabscheider 6 waren 2 Probierventile V1 und V2 angebracht, mit deren Hilfe der Flüssigkeitsstand in 6 kontrolliert werden konnte.

Aus dem Gasraum des Abscheiders 6 wurden die Gase dem Saugstutzen der Gasumlaufpumpe 8 zusammen mit dem vom Druckregler 9 her kommenden Frischwasserstoff zugeleitet. Vom Druckstutzen der Gasumwälzpumpe gelangten die Gase über den Aktivkohlebehälter 10, den Vorwärmer 11 durch die Gaseinleitungskapillare in das Einhängerrohr des Reaktionsrohres. 12 war eine Wasserstoff-Vorratsflasche, die

mittels Kompressor 13 aufgedrückt werden konnte.

Zu 5.) Versuchsdurchführung und Versuchsergebnisse.

Material: Als Ausgangsmaterial für die Hydrierung wurde Methylformiat angewandt, das von der Nitrit-Fabrik A.G. Köpenick stammte. Insgesamt wurden 671,5 kg Methylformiat hydriert und zwar in 2

Versuchsperioden:

- 1.) 534 kg innerhalb 66 Stunden und anschliessend daran
- 2.) ohne Versuchsunterbrechung 137,5 kg innerhalb 12 Stunden.

Katalysator: Das Hydrierungsrohr wurde mit 9 Ltr. Kupferbariumchromit-Presslingen von 8 mm  $\varnothing$  beschickt.

Druck: Der Druck betrug während der beiden Versuchsperioden 30 at.

Kontaktbelastung: Es wurden pro Liter Kontakt und Stunde gefördert:

während Periode 1	15 Mol
" " 2	21 Mol.

Reaktionstemperatur: Bei beiden Versuchsperioden trat der Wasserstoff vorgewärmt in das Einhängerrohr des Hydrierungsrofens ein. Die Skizze Nr. 3 zeigt für beide Perioden eine durchschnittliche Temperaturverteilung und zwar gelten für Periode 1 die links und für Periode 2 die rechts angeführten Temperaturdaten. Bei  $T$  ist die Eintrittstemperatur des Wasserstoffs angegeben.

Bei Periode 1 spielt sich die Hauptreaktion etwa in der Mitte und bei Periode 2 in der unteren Hälfte des Hydrierungsrohrs ab. Die Kontaktschicht für die Aushydrierung der letzten Anteile Methylformiat ist also bei Periode 1 größer als bei Periode 2, was sich hinsichtlich des Umsatzes auswirkt. (vergl. die Umsatzzahlen der beiden Perioden). Es wäre offenbar günstiger, die Hauptreaktionszone weiter in die erste Hälfte des Reaktionsrohres zu verlegen, was sicher durch geeignetes Vorwärmen des Methylformiates erreicht werden kann. Dadurch würde die Hydrierung, die etwa bei 120°C beginnt, in den Anfangskontaktschichten stärker einsetzen und besonders hohe Spitzetemperaturen innerhalb der Hauptreaktionszone, wie sie bei Periode 2

auftreten, vermieden werden. Bei dem im Aufbau befindlichen Versuchsbetrieb in Wolfgang ist deshalb ausser dem Wasserstoffvorwärmer auch ein Methylformiatvorwärmer vorgesehen.

Abgas: bei Periode 1  $25,8 \text{ m}^3 = 0,4 \text{ m}^3/\text{h}$  mit durchschnittlich  
16,1 % Kohlenoxyd,  
" " 2  $6,1 \text{ m}^3 = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$  mit durchschnittlich  
35 % Kohlenoxyd.

Umlaufende Gasmenge:  $27 \text{ nm}^3/\text{h}$  bei beiden Perioden.

Ausbeute für Periode 1:

- a) Von den angewandten 534 kg Methylformiat wurden 531,7 kg Reaktionsprodukt mit 31,6 kg nicht umgesetztem Methylformiat erhalten. Der Umsatz an Methylformiat ist  $534 - 31,6 = 502,4 \text{ kg}$ , d.i. 94 % bezogen auf das angewandte Methylformiat.

Im Abgas von Periode 1 waren  $4,14 \text{ m}^3$  Kohlenoxyd enthalten, das entspricht 5,55 kg Methanol, welches von der Zersetzung eines entsprechenden Teils Methylformiat her stammt.

An Methanol wurden erhalten  $531,7 \text{ kg} - 31,6 \text{ kg} = 500,1 \text{ kg}$ . Hierin sind 5,5 kg Zersetzungsmethanol enthalten. Aus der Hydrierung stammen demnach 494,55 kg.

Theoretisch hätten aus 502,4 kg Methylformiat 535 kg Methanol entstehen müssen.

Die Ausbeute beträgt also 92,6 % d.Th.

- b) Zur Kontrolle wurde die Ausbeute nochmals wie folgt nachgeprüft:

Angewandt waren 534 kg Methylformiat, zurückerhalten wurden 31,6 kg Methylformiat, Umsatz also  $534 - 31,6 = 502 \text{ kg}$  Methylformiat = 94 % des angewandten.

Zersetzt in Kohlenoxyd und Methanol wurden  $173 \text{ Mol} = 10,4 \text{ kg}$ , die sich auf Grund der Gasanalyse berechnen.

Von 502,4 kg Methylformiat wurden demnach 492 kg hydriert und 10,4 kg zersetzt. Die Ausbeute beträgt nach dieser Rechnung 98 % d.Th.

Bemerkung zu den beiden Berechnungen:

Normalerweise unterscheiden sich beide Rechnungsarten nur um eine Differenz von 1-2 in den angegebenen Prozentzahlen. (vergl. die entsprechenden Daten bei Periode 2 und bei den in Laborbericht 2543/0 angeführten Versuchen). Offenbar haben sich bei der Auswaage des Reaktionsproduktes Verluste eingeschlichen. Verschiedentlich musste auch in dieser Versuchsperiode die Flüssigkeitspumpe nachgesehen werden, wobei jedesmal Materialverluste eingetreten sind. Der Mittelwert aus beiden erhaltenen Daten ist 95,3%. Bei der in Periode 2 durchgeführten höheren Kontaktbelastung mit wesentlich höheren Spitzentemperaturen wird im Folgenden eine Durchschnittsausbeute von 96,3% errechnet. Daraus geht hervor, dass dem höheren Wert von 98% in diesem Fall die größere Wahrscheinlichkeit zuzusprechen ist.

Ausbeute für die Periode 2:

- a) Von den angewandten 137,5 kg Methylformiat wurden 144,6 kg Reaktionsprodukt mit 13,42 kg nicht umgesetzten Methylformiat erhalten.

Der Umsatz an Methylformiat ist  $137,5 - 13,42 = 124,08$  kg = 90,5% bezogen auf das angewandte Methylformiat. Aus diesen 124,08 kg Methylformiat hätten theoretisch 132,5 kg Methanol entstehen müssen. Insgesamt wurden an Methanol  $144,6 - 13,42 = 131,18$  kg erhalten. Hierin ist jedoch noch das von der Zersetzung eines Teils Methylformiat her stammende Methanol enthalten. Mit dem Abgas von Periode 2 wurden  $2,12 \text{ m}^3$  Kohlenoxyd abgeleitet, was einer Menge von 2,83 kg Zersetzungsmethanol entspricht. Aus der Hydrierung stammen demnach  $131,18 - 2,83 = 128,35$  kg. Die Ausbeute ist demnach 97% d.Th.

b) Kontrollrechnung.

Angewandt 137,5 kg Methylformiat,

zurückerhalten 13,42 kg Methylformiat.

Umsatz also:  $137,5 - 13,42 = 124,08$  kg = 90,5%.

Zersetzt in Kohlenoxyd und Methanol wurden nach der Gasanalyse 5,3 kg Methylformiat.

Von 124,08 kg Methylformiat wurden demnach 118,78 kg Hydriert,  
d.i. 95,6 % d.Th.

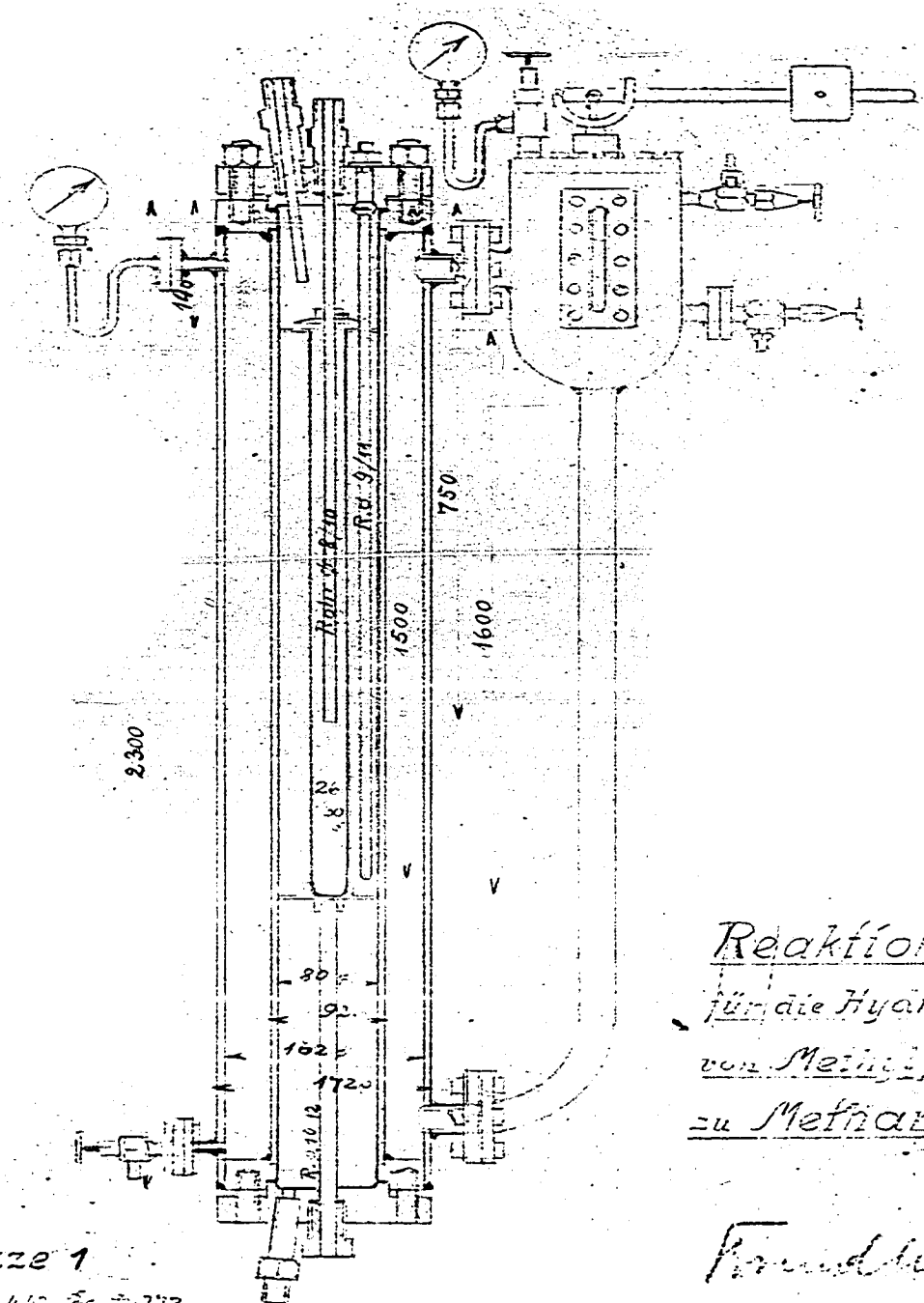
Bei Periode 2 stimmen die beiden Ausbeuteberechnungen gut überein.

Für die Methanolsynthese interessiert lediglich die Menge Methanol, die aus dem Ameisensäurerest des Methylformiats stammt. Unter Berücksichtigung des Umsatzes und der Ausbeuten wurden dementsprechend an Methanol erhalten:

bei Periode 1	430 g/l Kontakt/h
" " 2	590 g/l " /h.

Bei dem in Vorbereitung befindlichen Versuchsbetrieb in Wolfgang kann die Methanolleistung des Kontaktes sehr wahrscheinlich noch verbessert werden durch Vorwärmen des Methylformiats. Dadurch soll, wie schon erwähnt, erreicht werden, dass der Kontakt am Eingang des Hydrierungsrofens für die Hydrierung besser ausgenützt wird. Besonders hohe Temperaturspitzen werden dann in der Hauptreaktionszone vermieden werden, die Hauptreaktionszone selbst in die erste Hälfte des Hydrierungsrohres zu liegen kommen, und infolgedessen wird eine längere Kontaktschicht für die Aushydrierung der letzten Reste Methylformiat zur Verfügung stehen.

*Brennlein*

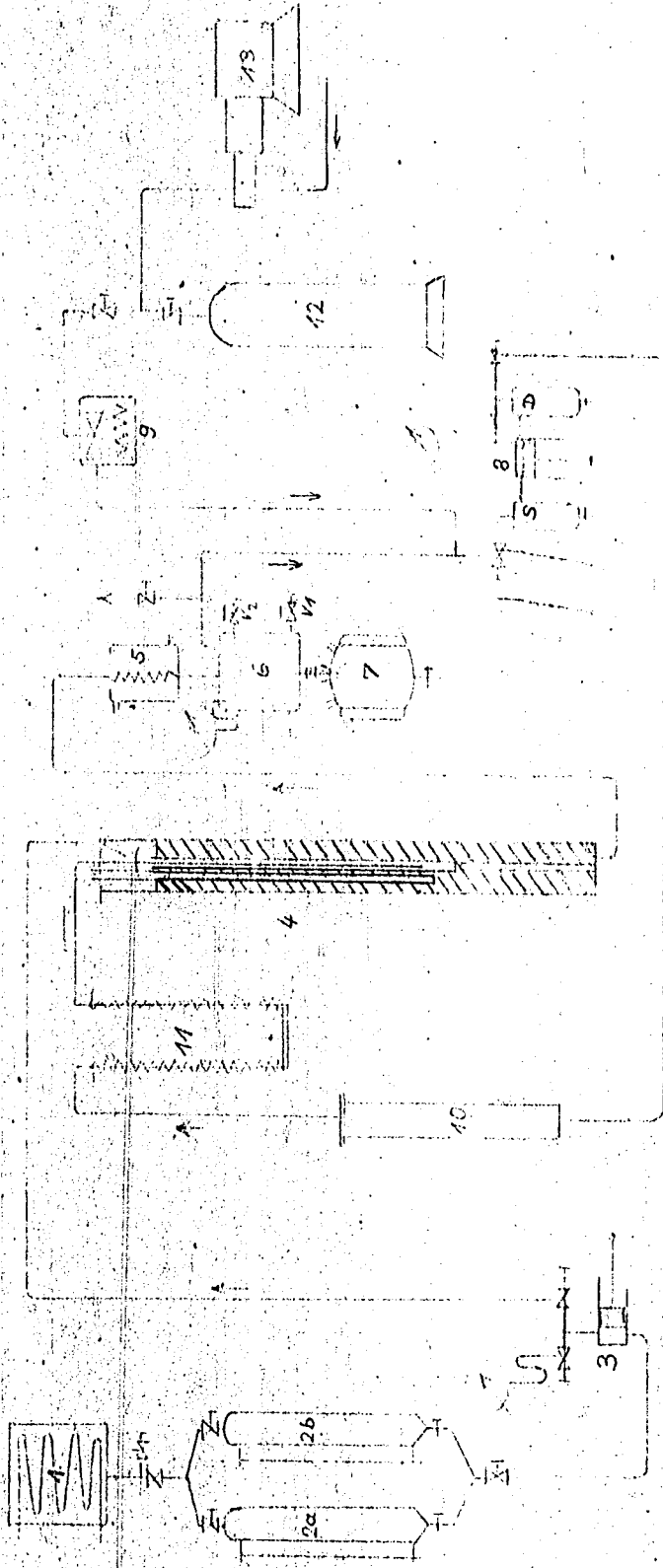


Reaktionsrohr  
für die Hydratierung  
von Methylformiat  
zu Methanol

Freundlich

Skizze 1  
 Hm. 2.440 Sp. 21272

Schema für die Hydrierung von Methylformiat zu Methanol

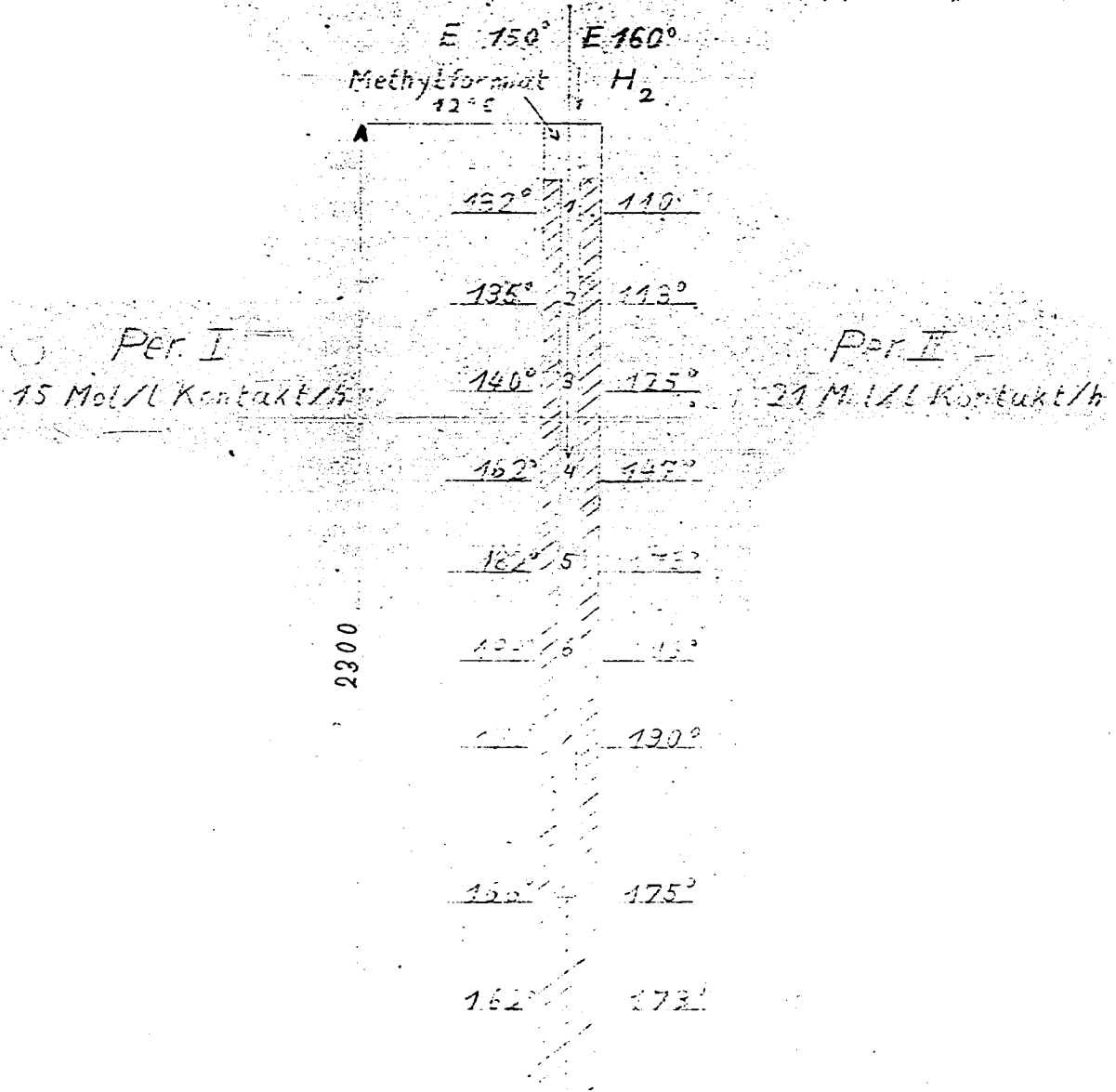


*Prüfungen*

Skizze 2:  
Ffm. 3. X. 43



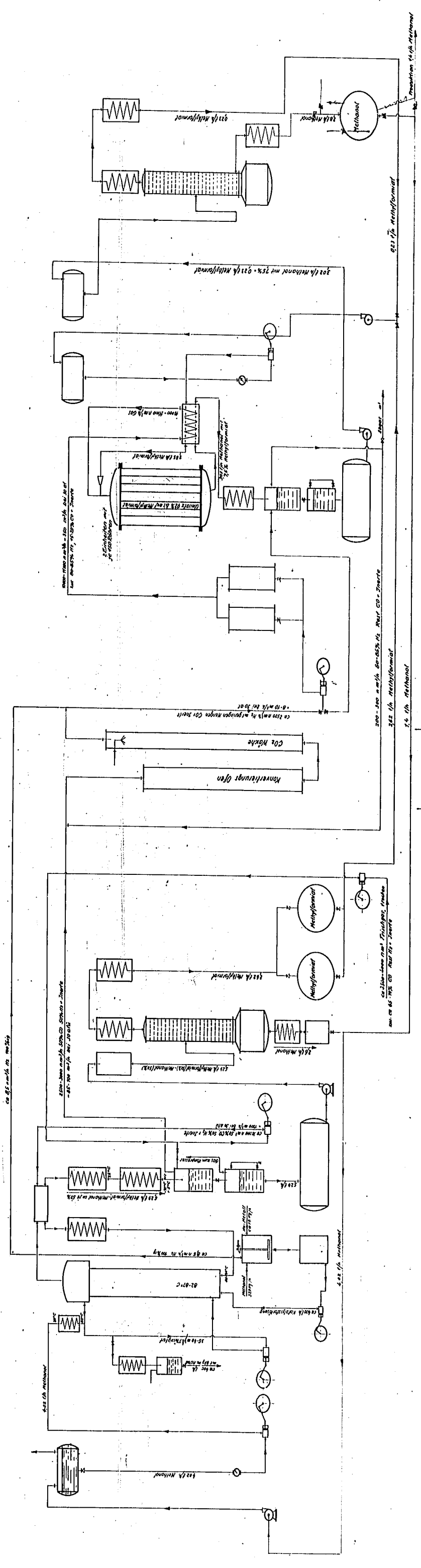
# Durchschnittstemperaturen im Reaktionsrohr



Skizze 3

Y

Brennlein



Stufe I Herstellung von Methyformiat

Konvertierung

Stufe II Hydrierung von Methyformiat

Methanol-Synthese