6945

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1646

11. März 1941

Herrn Dr. Friederici

z. K.

Dr. Knebloch:

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf unter Druck.

540 ✓
IA 1391

Zurück an Stückstellenbereich Op.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU 11. März 1941 / Dr.Kno/Gb

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf unter Druck.

Übersicht.

Da Wasserstoff bezw. H_2-CO-Gemische vielfach unter erhöhtem Druck verwendet werden, wurde bereits früher die Frage erörtert, ob es zweckmäßig sei, die Herstellung solcher Gase bezw. Gasgemische aus Kohlenwasserstoffen bereits unter mäßig erhöhtem Druck (ca. 10 Atm.) durchzuführen. Besonders waren in Amerika die St.O.C. (O.Z.6654) und auch die Kellog Co. an einer solchen Arbeitsweise interessiert, letztere im Zusammenhang mit der Durchführung der Fischer-Synthese bei Mitteldruck auf Basis von Erdgas. Auch in Deutschland wird bei Durchführung der Fischer-Synthese in einigen Anlagen erhöhter Druck verwendet und es ist daher von Interesse, ob die Restgase, in denen niedermolekulare Kohlenwasserstoffe angereichert sind, ohne Entspannung durch Umsetzung mit Wasserdampf regeneriert werden können.

gez. G. Wietzel

Führt man die Spaltung bei Außenheizung durch, so kann man mit Rücksicht auf die Haltbarkeit und Festigkeit der Nichrothermstähle die Temperatur nicht beliebig steigern; andererseits liegt aber bei höherem Druck das Gleichgewicht für die Bildung von H_2, CO und CO_2 aus Kohlenwasserstoffen + H_2O_D bei niedrigen Temperaturen ungünstiger, so daß höhere Temperaturen Vorteile bringen. Arbeitet man mit direkter Heizung, also durch partielle Verbrennung des zu spaltenden Gases mit Sauerstoff, so werden die apparativen Schwierigkeiten geringer (die Durchführung dieses Verfahrens ist deshalb bei erhöhtem Druck bereits wiederholt vorgeschlagen worden (z.B. Schw.Pat. 124 134, D.R.P. 613507 und auch A.P. 1 090 434).

Für beide Ausführungsformen ist eine genaue Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse wichtig. Aus diesem Grunde wurden zunächst die Gleichgewichtsverhältnisse in Abhängigkeit von Temperatur und H_2O_D-Zusatz rechnerisch erfaßt.

Dann wurden Versuche unternommen, indem die Spaltung vom CH_4 mit H_2O_D zu H_2, CO und CO_2 in einem kleinen elektrisch beheizten Versuchsrohr bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen H_2O_D-Zusätzen und Raumgeschwindigkeiten durchgeführt wurden, wobei die errechneten Gleichgewichtswerte bestätigt wurden.

Berechnung des Gleichgewichtes der Umsetzung von Methan mit Wasserdampf unter Druck (10 at.)

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

$CH_4 + H_2O_D = CO + 3\ H_2 - 49.200$ kcal/kmol.

Der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante lautet:

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p^3_{H_2}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}.$$

Im Falle eines Überschusses an H_2O_D würde, wenn n den Überschuß von H_2O_D bedeutet, die Umsetzungsgleichung lauten:

$CH_4 + (1 + n)\ H_2O_D = CO + 3\ H_2 + n\ H_2O_D$.

Der Umsetzungsgrad x berechnet sich dafür folgendermaßen:

Mole	CH_4	H_2O_D	CO	H_2	Gesamtmolzahl
Ausgangsgemisch	1	1+n	0	0	2 + n
Gleichgewichtsgemisch	1 − x	1+n−x	x	3x	2 + n + 2x
Partialdruck 1. Gleichgewicht	$\frac{1-x}{2+n+2x} \cdot P$	$\frac{1+n-x}{2+n+2x} \cdot P$	$\frac{x}{2+n+2x} \cdot P$	$\frac{3x}{2+n+2x} \cdot P$	

Es wird also $K_p = \frac{27x^4}{(2+n+2x)^2(1-x)(1+n-x)} P^2$, woraus sich die x-Werte berechnen lassen. Die Auswertung wurde graphisch vorgenommen. Um die wirklichen Werte für CO, H_2, CO_2 und H_2O_D zu erhalten, muß berücksichtigt werden, daß sich ja zwischen diesen Komponenten noch das der jeweiligen Temperatur entsprechende entsprechende Wassergasgleichgewicht nach $CO + H_2O_D = CO_2 + H_2 + 10110$ kcal/kmol einstellt, was in der Berechnung der Endgaszusammensetzung berücksichtigt wurde.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in den Tafeln 1 und 2 graphisch dargestellt. Tafel 1 zeigt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der Reaktion von der Temperatur und den Prozentgehalt des trockenen Endgases an CH_4 in Abhängigkeit von der Spalttemperatur für verschiedenen Überschuß an H_2O_D. Tafel 2 zeigt für drei Temperaturen (750° C, 800° C und 900° C) in Abhängigkeit vom H_2O_D-Überschuß die prozentuelle Zusammensetzung des trockenen Spaltgases, die Menge trockenen Spaltgases je Mengeneinheit zugeführten CH_4 und die Menge H_2O je Ltr. trockenen Spaltgases.

Zur Durchführung der Versuche wurde ein Rohr aus NCT_3 von 22 mm Durchmesser und 210 cm Länge, Wandstärke 4 mm, in das der Kontakt BZ 2041 (Ni-MgO-Kaolin-Zement) eingebaut wurde, verwendet, das mit Sättiger,

Kühler und Wasserabscheider verbunden war, wie die Tafel 3 im einzelnen zeigt.

Die Durchführung der Versuche ist in folgendem beschrieben.

Apparatur (s.Taf.3).

Die Versuchsapparatur wird jeweils mit N_2 durchgespült und dann der Kontakt mit H_2 bei ca. 400° C reduziert (Leitung 1 mit Meßscheibe 3). Nach der Reduktion wird der Ofen auf die Umsetzungstemperatur aufgeheizt und dann auf CH_4 umgestellt, das durch die Leitung 2 (mit Meßscheibe 4) zugeführt wird (jeweils 100 Ltr. CH_4/h, 1 atm.) Das Gas geht zuerst in den Sättiger 5, wo es den zur Umsetzung nötigen H_2O_D aufnimmt. Der Sättiger wird elektrisch geheizt; mit dem Thermoelement 7 wird die Wandtemperatur des Sättigers, mit dem Thermomotor 8 die Wassertemperatur gemessen. Das Schauglas 6 ermöglicht die Kontrolle des Wasserspiegels, dessen Höhe durch Regulierung der Tropfgeschwindigkeit (beobachtbar durch das Schauglas 9) des aus dem Vorratsbehälter 10 zufließenden Wassers konstant gehalten wird.

Nach Aufnahme der entsprechenden Wassermenge strömt das Gas in den Spaltofen, vor dessen Eingang ein Manometer zur Druckkontrolle angebracht ist. Der Spaltofen besteht aus einem Nichrothermrohr 13, in dem der Kontakt 14 untergebracht ist und das vom Heizkörper 12 umgeben ist. Die Wandtemperatur des Spaltofens 13 wird durch die Thermoelemente 16 - 18 kontrolliert, die Kontakttemperatur durch die Thermoelemente 15 und 19, von denen ersteres die Temperatur in der Mitte, letzteres die am Ende des Kontaktes feststellt.

Das Spaltgas durchströmt nach Ofenausgang den Kühler 20 und den Abscheider 21. Aus dem Abscheider tropft das Wasser ständig so ab, daß ein durch das Schauglas 22 kontrollierbares, konstantes Wasserniveau eingehalten wird (wird dagegen das Wasser in bestimmten Intervallen abgelassen, kommt es bald zu einer Verrußung des Kontaktes, da wegen der plötzlichen Entspannung das Gas den Sättiger zu schnell durchströmt und nicht genügend Wasserdampf mitnimmt.) Nach dem Abscheider strömt das Spaltgas am Manometer 23 vorbei durch einen Strömungsmesser 24, der die Konstanthaltung des Druckes erleichtert, und durch eine Gasuhr 25 in die Abgasleitung.

Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuche wurden mit großem Wasserdampfüberschuß und größerer Kontaktmenge durchgeführt, um ohne Verrußung und Zerfall des Kontaktes eine den Gleichgewichtsverhältnissen entsprechende Umsetzung zu bekommen.

Katalysator: BZ 2041, 200 ccm, 100 Ltr. CH_4/h, 10 at. (s.Tab.1)
Der Versuch lief 14 Tage, ohne daß der Kontakt Verrußung oder Zerfall zeigte; die erhaltenen CH_4-Werte im Endgas entsprechen den berechneten. Die ersten acht Tage wurde der Versuch bei 800° C gefahren, die weiteren 6 Tage bei 750° C.

Ein weiterer Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen (200 ccm BZ 2041; 100 Ltr. CH_4/h, 10 at.), jedoch mit kleinerem Wasserdampf-Überschuß gefahren, um zu sehen, ob man auch mit einem ca. 100%-Überschuß an H_2O_D (wie bei der Spaltung unter normalem Druck) rußfreien, dem Gleichgewicht entsprechenden Umsatz erhalten kann. Der Versuch zeigte, daß man auch mit ca. 100%-Wasserdampfüberschuß einen dem Gleichgewicht entsprechenden CH_4-Gehalt des Spaltgases ohne Verrußung des Kontaktes erhalten kann. Der Versuch lief 19 Tage, davon die ersten 5 Tage bei 800° C, die weiteren Tage bei 700° C; die letzten 3 Tage betrug der H_2O_D-Überschuß 150% (n = 1,3) (s.Tab.2).

Ein Versuch, der mit großem H_2O_D-Überschuß (n=6) und kleinerer Kontaktmenge (100 ccm BZ 2041; 100 Ltr. CH_4/h, 10 at.) durchgeführt wurde, zeigte, daß der CH_4-Gehalt des Spaltgases viel zu hoch war, daß also die Spaltung unvollständig blieb; wegen des großen H_2O_D-Überschusses war die Raumgeschwindigkeit zu hoch.

Es wurde deshalb der Wasserdampfüberschuß verringert (n = 0,9), worauf der CH_4-Gehalt des Spaltgases dem Gleichgewicht entsprach. (s.Tab.3).

In einem weiteren Versuch wurde nun mit kleinem Wasserdampfüberschuß und kleiner Kontaktmenge gearbeitet. (50 ccm BZ 2041, 100 Ltr. CH_4/h; 10 at.). Der Versuch lief 3 Tage ohne Störung, die CH_4-Werte im Spaltgas entsprachen dem Gleichgewicht, Verrußung trat nicht ein (siehe Tab. 4), während, wie Vorversuche gezeigt haben, im Falle zu geringen Wasserdampfüberschusses sofort starke Verrußung und vollständiger Zerfall des Kontaktes eintrat, sodaß nach ~1/2 Tag der Ofen völlig verstopft war.

Zusammenfassung.

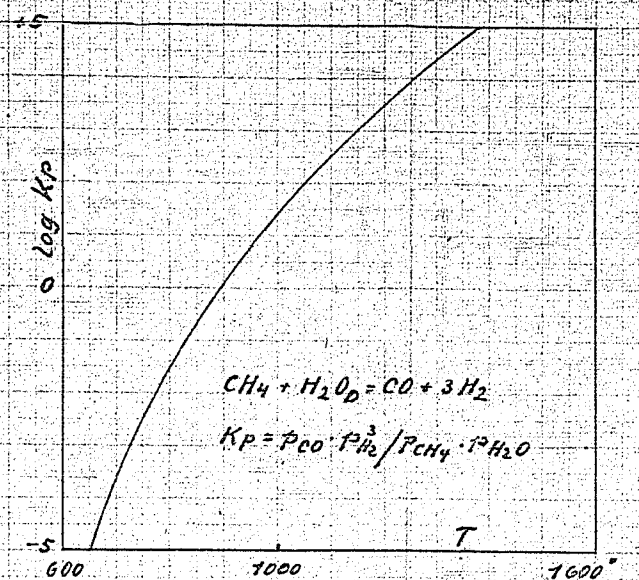
Methan läßt sich mit Wasserdampf unter Druck (10 Atm.) ohne Verrußung oder Zerfall des Kontaktes unter Erhaltung eines dem Gleichgewicht entsprechenden CH_4-Gehaltes des Spaltgases bei großer Raumgeschwindigkeit und 100 % - Wasserdampfüberschuß (RG 2000, n = 1) umsetzen.

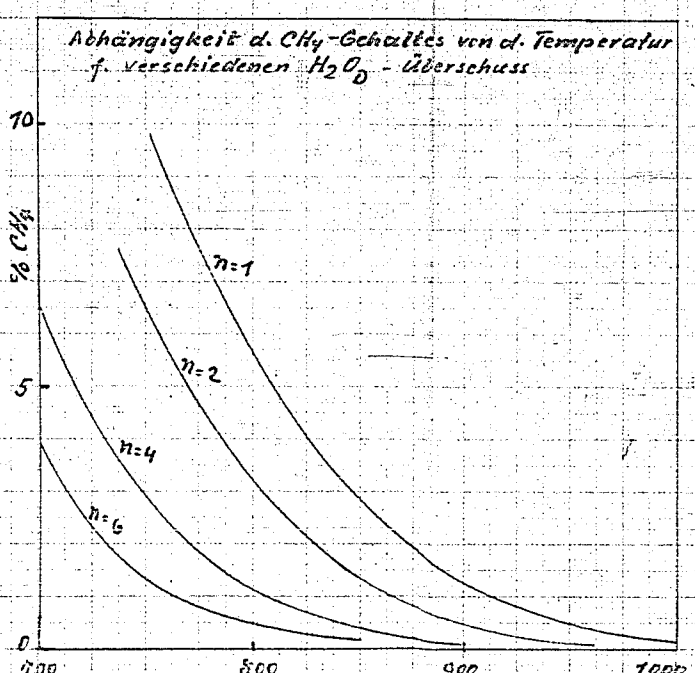
Die Berechnung zeigt, daß man bei ~900° C und n = 1 (100 % H_2O_D-Überschuß) ein Spaltgas mit ~1% CH_4 erhalten kann.

Die Versuche wurden in der Zeit vom Oktober bis Dezember 1940 neben anderen Arbeiten in der Gruppe Dr. Schiller ausgeführt.

Tafel 1

6951



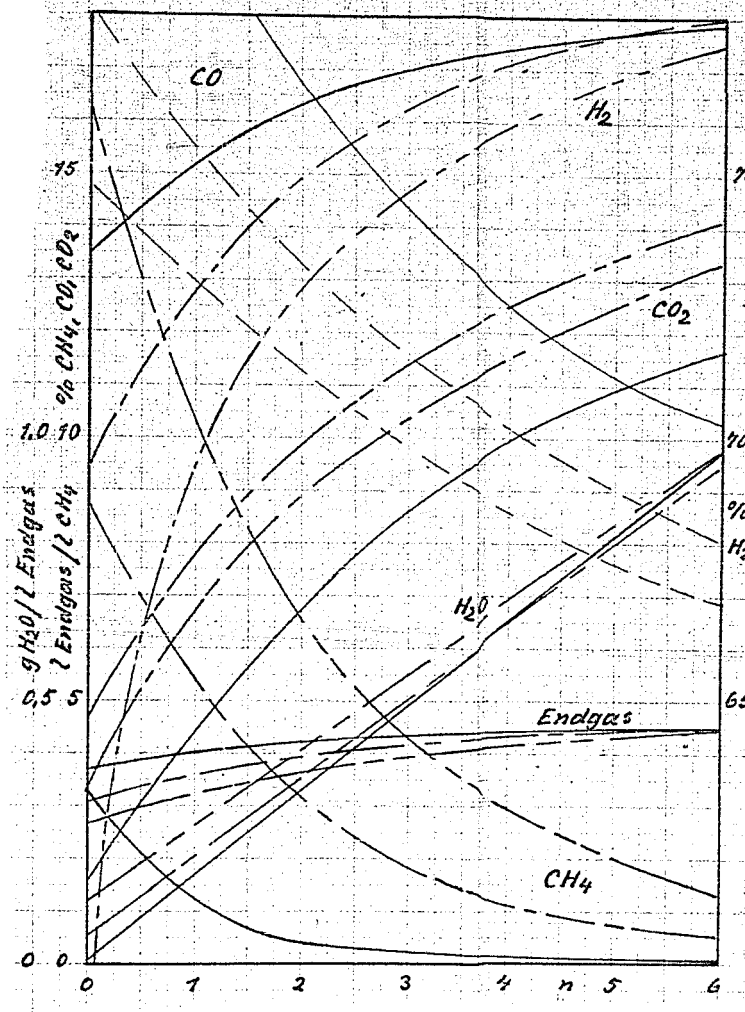


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

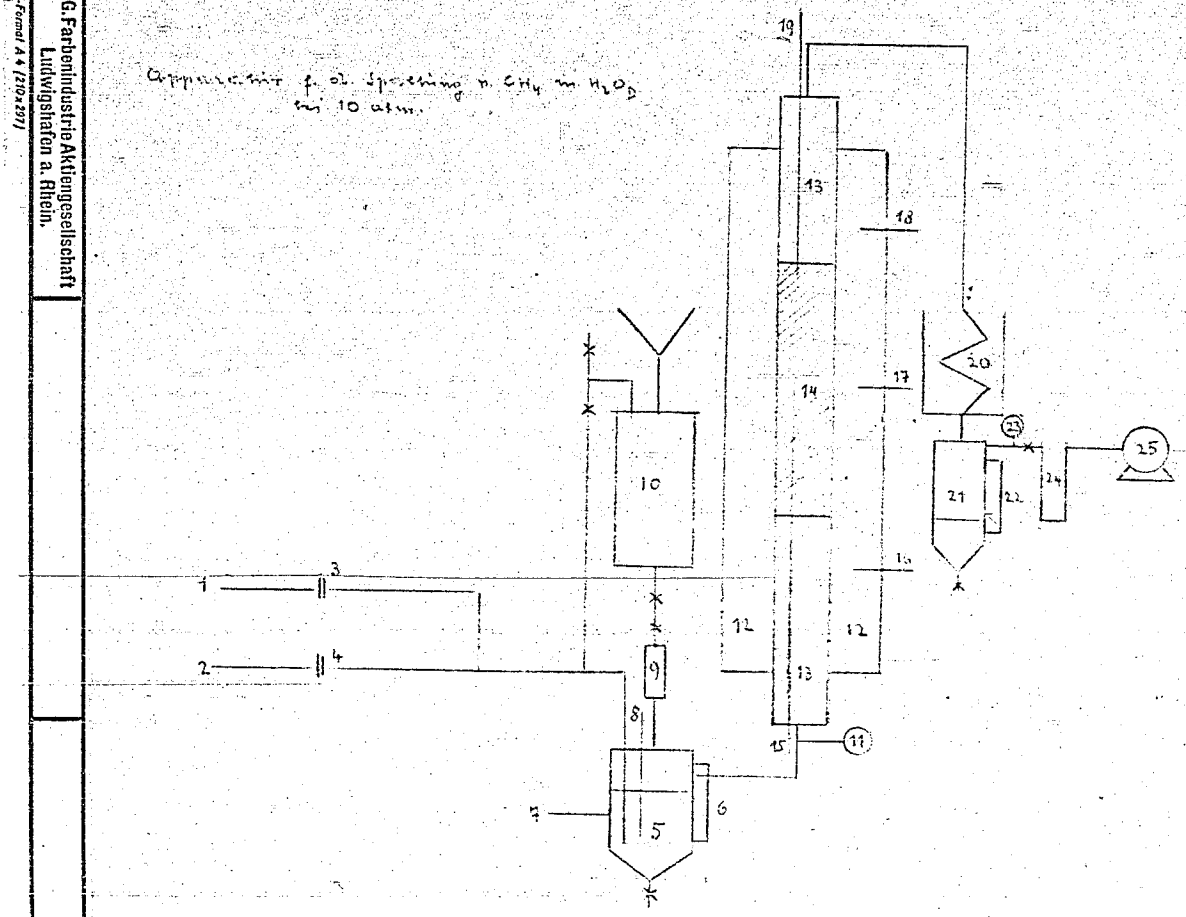
Tafel 2

Abhängigkeit d. CH_4-Gehaltes u.s.w. vom H_2O_D-Überschuß f. verschiedene Temperaturen.

6952



Apparatur f. ob. Spaltung v. CH_4 in H_2O_D
bei 10 atm.



Tafel 3

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A 4 (210x297)

Tabelle 1

Katal. B 7 2041 200 ccm, 100 l/h CH_4; 10 at.

Tage	°C	Endgas CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Endgasmenge l/h	H_2O i. Endgas g/h	H_2O g/l Endg.	n
1	800	12,2	9,1	72,4	0,6	5,7	357	455	1,28	>6
3	800	11,6	12,1	71,1	0,4	2,8	397	447	1,13	>6
4	800	9,1	11,9	74,5	0,4	4,1	402	405	1,0	>6
5	800	8,0	10,6	76,2	0,6	4,6	398	355	0,89	5,6
6	800	9,6	10,9	75,4	1,0	3,1	400	310	0,78	4,8
7	800	6,6	8,5	78,6	1,0	5,3	425	340	0,8	5,0
8	800	8,8	10,5	75,1	0,8	4,8	440	372	0,85	5,3
Mittel	800	9,4	10,5	75,0	0,7	4,3	405	383	0,95	6,0
9	750	11,0	7,9	75,5	1,7	3,9	430	345	0,80	4,7
10	750	10,8	7,5	75,8	1,1	4,8	415	362	0,87	5,2
11	750	11,4	6,9	76,1	1,1	4,5	380	335	0,87	5,2
12	750	11,0	7,4	74,8	2,2	4,6	390	360	0,92	5,6
13	750	11,3	7,4	74,9	1,3	5,1	400	335	0,84	5,0
14	750	10,9	6,3	75,7	1,8	5,3	410	330	0,80	4,7
Mittel	750	11,1	7,2	75,5	1,5	4,7	404	347	0,86	5,1

Katalysator fest, rußfrei

Tabelle 2

Katal. B 7 2041 200 ccm 200 l/h CH_4; 10 at

Tage	°C	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Endgas l/h	H_2O i. Endg. g/h	H_2O g/l Endg.	n
1	800	6,6	13,5	74,9	2,7	2,3	400	138	0,35	2,0
2	"	7,3	14,9	73,8	2,2	1,8	375	160	0,43	2,5
3	"	8,3	12,6	77,3	0,7	1,1	338	215	0,64	3,9
4	"	9,0	11,8	76,8	0,5	1,9	380	200	0,53	3,2
5	"	11,5	8,5	77,1	0,5	2,4	320	258	0,81	5,0
Mittel	800	8,5	12,3	75,9	1,3	1,9	363	194	0,55	3,3
6	750	9,6	7,4	78,1	0,6	4,3	315	280	0,89	5,4
7	"	11,3	8,4	77,0	0,4	2,9	335	248	0,74	4,4
8	"	9,7	9,4	76,7	0,5	3,7	325	255	0,78	4,6
9	"	9,8	10,6	74,9	1,0	7,7	350	240	0,69	4,0
10	"	9,8	10,5	74,5	3,5	1,7	335	198	0,59	3,3
13	"	8,7	10,3	74,7	3,9	2,4	355	212	0,67	3,8
14	"	8,3	11,1	74,8	4,3	1,5	322	188	0,58	3,2
15	"	8,0	10,0	74,0	5,5	2,5	300	135	0,45	2,3
16	"	8,0	11,2	72,1	6,6	2,1	340	132	0,39	1,9
17	"	6,8	13,1	71,3	7,2	1,6	312	98	0,31	1,3
18	"	4,8	13,2	70,2	9,8	2,0	322	100	0,31	1,3
19	"	5,1	13,5	69,7	9,7	2,0	300	93	0,31	1,3
Mittel	750	8,3	10,8	74,0	4,4	2,5	326	182	0,56	3,0

Katalysator fest, rußfrei

Tabelle 3

Katal. B 7 2041, 100 ccm 700 l/h CH_4, 10 at.

Tage	°C	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Endgas l/h	H_2O i. Endg. g/h	H_2O g/l Endg.	n
1	800	11,9	3,6	62,6	17,6	3,3	251	529	2,9	>6
2	800	4,5	16,1	72,0	6,0	0,4	390	75	0,19	0,9

Katalysator fest, rußfrei

Tabelle 4

Katal. B 7 2041 50 ccm 100 l/h CH_4, 10 at.

Tage	°C	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Endgas l/h	H_2O i. Endg. g/h	H_2O g/l Endg.	n
1	750	4,4	7,4	77,2	6,5	4,2	332	187	0,56	3,9
2	750	7,0	12,6	70,0	8,2	2,2	325	110	0,34	1,6
3	750	4,2	15,4	70,0	8,1	2,3	325	90	0,29	1,2
Mittel	750	5,2	11,9	72,6	7,6	2,9	327	129	0,39	1,9

Katalysator fest, rußfrei.