

Bur Johann K. Materna z. Holzwald
Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht

1488

vom 2. Juni 1936

1089

Dr. Sachsse

Über die Reaktion von Wasserdampf mit
Kohlenwasserstoffen

Über die Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen.

Über die Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Katalysatoren liegen umfangreiche Erfahrungen vor, deren Ergebnis zeigt, daß man meistens Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf ohne Verrufung des Katalysators zu Kohlenoxyd und Wasserstoff bei etwa 700° im technischen Maßstab umsetzen kann¹⁾. Diese Versuche sagen jedoch nichts darüber aus, ob die Kohlenwasserstoffe auch in Abwesenheit von Katalysatoren homogen mit Wasserdampf reagieren können. Nun tritt bei den unvollständigen Verbrennungen ein Gemisch von Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen auf, und es besteht die Frage, wie weit dieser Wasserdampf die Kohlenwasserstoffe, hier meist unerwünscht, zersetzt. Es besteht ebenfalls eine unerwünschte Reaktionsmöglichkeit zwischen Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen beim Abschrecken derselben durch Einspritzen von Wasser.

Um einen Beitrag zur Klärung dieser Fragen zu geben, wird im folgenden über Versuche berichtet, die die Reaktion von Wasserdampf mit Methan, Äthan, Propan, Äthyl^{Acetylen} und Kohlenstoff zum Gegenstand haben. Untersucht wurde bei hohen Temperaturen, über 800°, in Abwesenheit von Katalysatoren. Es werden weiterhin die entsprechenden Gleichgewichte auf Grund neuerer Daten berechnet.

Das Resultat der Untersuchung sei vorweggenommen:

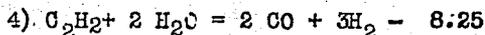
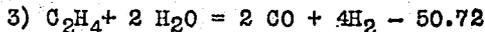
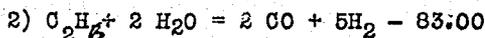
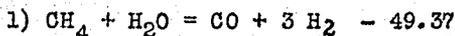
Eine homogene Reaktion zwischen den einzelnen Kohlenwasserstoff-

1) Siehe die Ammonlaborberichte von G. Wietzel, Hennicke und Schiller, Ber. Nr. 242, 719, 1086, 819, 826, 1100 u. a.

fen und Wasserdampf konnte in keinem Falle festgestellt werden. Es ergibt sich vielmehr mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Kohlenwasserstoffe zunächst unter Rußabscheidung zerfallen, und daß sich der Ruß sekundär mit Wasserdampf zu Kohlenoxyd und Wasserstoff umsetzt. Jedonfalls wirkt der Wasserdampf in keinem Falle auf die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe beschleunigend ein, es konnte im Gegenteil ein deutlich hemmender Einfluß des Wasserdampfes festgestellt werden.

Gleichgewichtsberechnungen.

Folgende Gleichgewichte wurden berechnet beziehungsweise nachgerechnet:



Die Resultate für die Reaktionen 1), 2), 3) und 5) sind in Figur 1 - 4 dargestellt. Auf eine analoge Darstellung des Gleichgewichtes 4) wurde verzichtet, da dasselbe von Zimmertemperatur an aufwärts ganz auf der Kohlenoxydseite liegt. Schon bei 25° C beträgt der Acetylengehalt nur noch etwa 1 %. Entsprechend dem endothermen Charakter der Reaktion verbessert sich der Acetylengehalt noch mit fallender Temperatur, aber erst bei -150° sind 21 % C₂H₂ im Gleichgewicht vorhanden. Dieser Befund zeigt, daß es nicht möglich ist, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Acetylen herzustellen; Hodwall ¹⁾, der über die Gewinnung von einigen

1) Hodwall Z. phys.Chem. Bd.30, 280, 1935.

Prozenten C_2H_2 aus CO und H_2 über Nickelkontakten bei etwa 300° berichtet, muß sich bezüglich dieser Ausbouts geirrt haben.

Die Reaktion von Propan mit Wasserstoff wurde mangels geeigneter Daten nicht berechnet, es läßt sich jedoch auch ohne Rechnung sagen, daß die Kurve ähnlich der Äthan-Wasserstoffkurve verläuft, im ganzen bei tieferer Temperatur, und zwar zwischen der Äthan-Wasserstoffkurve und der Äthylen-Wasserstoffkurve.

Bei den übrigen Gleichgewichten ließ sich die Rechnung exakt durchführen, die Unsicherheit bezüglich der prozentualen Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches beträgt nur wenige Prozente. Die erforderlichen Daten für Kohlenstoff, Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen sind im Bericht 1416 ausführlich diskutiert. Auch die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen auf Grund der freien Bildungsenergie wurde hier in der gleichen Weise durchgeführt, wie dort beschrieben. Für die freie Energie von CO wurden die Werte von Clayton und Giauque¹⁾ verwendet, für die von Wasser die Daten von Gordon²⁾.

Nachdem die Rechnungen gezeigt haben, daß in allen Fällen bei hohen Temperaturen Kohlenoxyd-Wasserstoff thermodynamisch stark begünstigt ist gegenüber dem Kohlenwasserstoff-Wasserdampf-gemisch, wurden weiterhin Versuche zur Kinetik dieser Reaktion bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Katalysatoren ausgeführt.

1) Clayton und Giauque Journ. Am. chem. Soc. 54, 2610, 1932.

2) Gordon, J. Chem. Phys. 2, 65, 1934.

Kinetische Versuche zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen
mit Wasserdampf.

Es wurden die Zerfallprodukte ermittelt, die bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart und Abwesenheit von Wasserdampf entstehen. Das Gasgemisch wurde zu diesem Zwecke durch ein, in einem elektrischen Ofen befindliches Pythagorasrohr geschickt. Die Temperatur wurde bei den Versuchen so hoch wie möglich gewählt, die obere Grenze ist durch die Verstopfung des Rohres gegeben. Die Beimischung von Wasserdampf geschah in der Weise, daß der Kohlenwasserstoff vor Eintritt in den Ofen durch ein auf 80° gehaltenes Gefäß mit Wasser strömte. Mit Stickstoff durchgeführte Leerversuche ergaben, daß das so hergestellte Reaktionsgemisch ca. 30 % Wasserdampf enthält.

Einen Überblick über die Resultate gibt Tabelle 1. Die Versuche ergaben zunächst, daß der Wasserdampf in keiner Weise die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe beschleunigt. Ja, das Gegenteil ist der Fall. Die Temperatur, bei der sich das betreffende Rohr nach etwa 5 Minuten verstopft, konnte in Gegenwart von Wasserdampf beträchtlich in die Höhe gesetzt werden (um 40° bis 70° bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen). Das zeigen z.B. die am Acetylen und Äthylen gewonnenen Zahlen der Tabelle 2. Auch der Restgehalt an Kohlenwasserstoffen ist in Gegenwart von H₂O unter sonst gleichen Bedingungen häufig größer, wie Tabelle 1 zeigt.

Zum Teil mag für die Erscheinung die Tatsache verantwortlich sein, daß im Gemisch mit Wasserdampf der Partialdruck des Kohlenwasserstoffes geringer ist. Auf keinen Fall kann aber der Verdünnungseffekt die größere Beständigkeit der Kohlenwasser-

stoffe ausschließlich erklären, da die Verdünnung die Zeit bis zur Verstopfung um Größenordnungsmäßig 30 % verlängern kann, eine Temperatursteigerung von 50° entspricht aber einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches. Es ergibt sich also die Tatsache, daß die Anwesenheit von Wasserdampf einen hemmenden Einfluß auf die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen ausübt.

Aus Tabelle 1 ersieht man weiterhin, daß der Wasserdampf erst in Reaktion tritt, wenn der Kohlenwasserstoff schon weitgehend zerfallen ist. Bei den Temperaturen, bei denen der Zerfall einsetzt, bei denen Wasserstoff im Reaktionsgas auftritt, und gleichzeitig Rauchbildung und Rußabscheidung merkbar wird, ist Kohlenoxyd im Endgas in der Regel noch kaum nachweisbar.

Diese Tatsachen legen folgenden Mechanismus nahe:

Der Kohlenwasserstoff zerfällt zunächst unter Abscheidung von Ruß. Mit diesem Ruß reagiert der Wasserdampf sekundär unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Gleichgewichtskurve ^{Fig. 5} zeigt, daß diese Reaktion in unserem Temperaturgebiet möglich ist.

Mit Hilfe dieser Vorstellung kann man nun auch die hemmende Wirkung des Wasserdampfes auf den Zerfall verstehen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Kohlenwasserstoffzerfall (wenigstens in Rohren aus keramischem Material) autokatalytisch ist, in dem Sinne, daß der zunächst abgeschiedene Kohlenstoff den weiteren Zerfall katalysiert. Indem der Wasserdampf die ersten Spuren des sich abscheidenden Kohlenstoffes verzehrt, wird die Rohrwand länger kohlenstofffrei gehalten, und dadurch die katalytische Zersetzung des Kohlenwasserstoffes unterdrückt.

Zur Prüfung dieser Vorstellung wurde Acetylen sowie Äthylen

mit Wasserdampf gemeinsam zersetzt, und nach einiger Zeit, ohne Unterbrechung des Versuches der Kohlenwasserstoff durch Stickstoff ersetzt. Reagiert der Wasserdampf wirklich mit dem Kohlenstoff an der Wand, und nicht mit dem Kohlenwasserstoff, so sollte auch in Abwesenheit des Kohlenwasserstoffes die Bildung von Kohlenoxyd mit dem an der Wand einmal vorhandenen Kohlenstoff noch eine Zeitlang vonstatten gehen. Tabelle 3 zeigt das Resultat dieses Versuches. Beim Stickstoffversuch findet sich etwas weniger Kohlenoxyd im Endgas. Aber der Unterschied ist nicht sehr groß, und erklärt sich wahrscheinlich schon allein durch die Tatsache, daß keine kontinuierliche Kohlenstoffnachlieferung vorhanden ist, sodaß die Wand an Kohlenstoff verarmt. Allenfalls könnte man noch annehmen, daß der Kohlenstoff im statusnascenti reaktionsfähiger ist, als nach einiger Alterung an der Wand. Erheblich kann jedoch der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit auf keinen Fall sein, da sonst eine sehr viel stärkere Verminderung der Kohlenoxydkonzentration bei Abwesenheit des Kohlenwasserstoffes eintreten sollte. Auch zeigt sich hier kein Unterschied im Verhalten von Acetylen und Äthylen, obwohl der abgeschiedene Kohlenstoff ein verschiedenes Aussehen bei den beiden Kohlenwasserstoffen hat. Der des Acetylens ist ganz locker, rußartig, der des Äthylens ist fester, mehr graphitisch. Bezüglich der Reaktionsfähigkeit findet sich hier jedoch kein wesentlicher Unterschied.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Bildung von Kohlenstoff in der Regel schneller von statton geht, als der Verzehr durch den Wasserdampf. Für die katalytische Einstellung der Eingangs berechneten Gleichgewichte bei tieferen Temperaturen wird es also

wesentlich sein, daß die kohlenstoffverzehrende Reaktion am Katalysator schnell oder gleichschnell von statton geht, als die kohlenstoffbildende. Entsprechend der besonderen Natur des Katalysators kann hier, im Gogonsatz zu den Verhältnissen in keramischem Material, der Kohlenstoff^{auch} in besonderer Form, adsorptiv gebunden, als Carbid oder sonst wie vorliegen.

Zusammenfassung.

Die Reaktion von Wasserdampf mit Methan, Äthan, Propan, Äthylen und Acetylen wird experimentell zwischen 800° und 1300°C in Abwesenheit von Katalysatoren untersucht. Die entsprechenden Gleichgewichte werden thermodynamisch berechnet. Es ergibt sich, daß der Wasserdampf mit den Kohlenwasserstoffen homogen überhaupt nicht reagiert. Die Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff geht vielmehr in der Weise von statton, daß der Kohlenwasserstoff zunächst unter Rußabscheidung zerfällt, und daß der Ruß sekundär mit dem Wasserdampf Kohlenoxyd und Wasserstoff bildet.

Es zeigt sich ferner, daß der Zerfall der Kohlenwasserstoffe durch die Anwesenheit von Wasserdampf gehommt wird. Da der beim Zerfall entstehende Kohlenstoff die weitere Zersetzung der Kohlenwasserstoffe stark katalysiert, läßt sich der Einfluß des Wasserdampfes in der Weise verstehen, daß der sich bildende Ruß sofort bei der Entstehung durch Wasserdampf wieder verzehrt wird, so daß bei Anwesenheit von Wasserdampf die Rohrwand bis zu höheren Temperaturen kohlenstofffrei bleibt.

Hans Sachs

Die Arbeit wurde im April und Mai 1936 in der Gruppe Dr. Klein durchgeführt.

Ke.

Tabelle 1.

1097

Nr.	Substanz	Rohrdurchmesser mm	Durchsatz Ltr./Std.	Temperatur °C	Endgaszusammensetzung					Ausgang Ltr./Std.
					C ₂ H ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	Rest	
1	CH ₄	3	50	1260	2,2	0	0	12,8	85	50
2	CH ₄	3	50	1325	5,6	0	0	43,4	51	76
3	CH ₄ + H ₂ O	3	50	1260	1	0	0	6	93	60
4	CH ₄ + H ₂ O	3	50	1325	3	0	2,2	19,8	75	66
5	C ₂ H ₆	3	70	1212	12,6	22,2	0	49,2	18,8	140
6	C ₂ H ₆	3	70	1324	16,4	8,2	0	59,4	16	162
7	C ₂ H ₆ + H ₂ O	3	70	1212	13,4	22,4	1,6	46,4	16	102
8	C ₂ H ₆ + H ₂ O	3	70	1324	18,6	8,4	2,0	57,8	13,2	204
9	C ₃ H ₈	3	100	1316	10	25,0	0	41,4	21,8	234
10	C ₃ H ₈	3	50	1244	14,8	8,6	0	53,2	22,2	116
11	C ₃ H ₈ + H ₂ O	3	50	1179	9,2	28,4	0,6	31,8	29,2	132
12	C ₃ H ₈ + H ₂ O	3	50	1260	15,4	13,4	0,4	45,8	25,2	132
13	C ₃ H ₈ + H ₂ O	3	50	1308	14,8	6,2	0,4	55,0	17,4	132
14	C ₂ H ₂ + H ₂ O	6	50	1010	7	0	5,2	--	--	--
15	C ₂ H ₄	4	80	1146	13,0	22,6	0	45,8	19,6	--
16	C ₂ H ₄ + H ₂ O	4	80	1195	17	25,4	1,8	--	--	--

T a b e l l e 2.

und Äthylen
Zersetzung von Acetylen im Pythagorasrohr.
3 mm Ltr.W. 40 cm Heizzone.

	Strömungs- geschwindgkt.		Temperatur, bei der nach 5-10 Minuten Verstopfung des Rohres eintritt.
Acetylen	200 Ltr./Std.	ohne H ₂ O	993°
		mit "	> 1073°
	75 Ltr./Std.	ohne H ₂ O	870°
		mit "	1010°
Äthylen	80 Ltr./Std.	ohne H ₂ O	1146°
		mit "	1212°

T a b e l l e 3.

Bildung von CO aus C und H₂O in Gegenwart von Kohlenwasser-
stoffen und in Abwesenheit derselben in einem verrosteten
Pythagorasrohr.

Eingangsgas	Durchsatz Ltr./Std.	Temperatur	% CO im Endgas
10% C ₂ H ₂ 60% N ₂ 30% H ₂ O	50	1010°	5,2
70% N ₂ 30% H ₂ O	50	1010°	3,2
70% C ₂ H ₄ 30% H ₂ O	80	1195°	1,8
70% N ₂ 30% H ₂ O	80	1212°	1,4

la.

hemundiret



1099

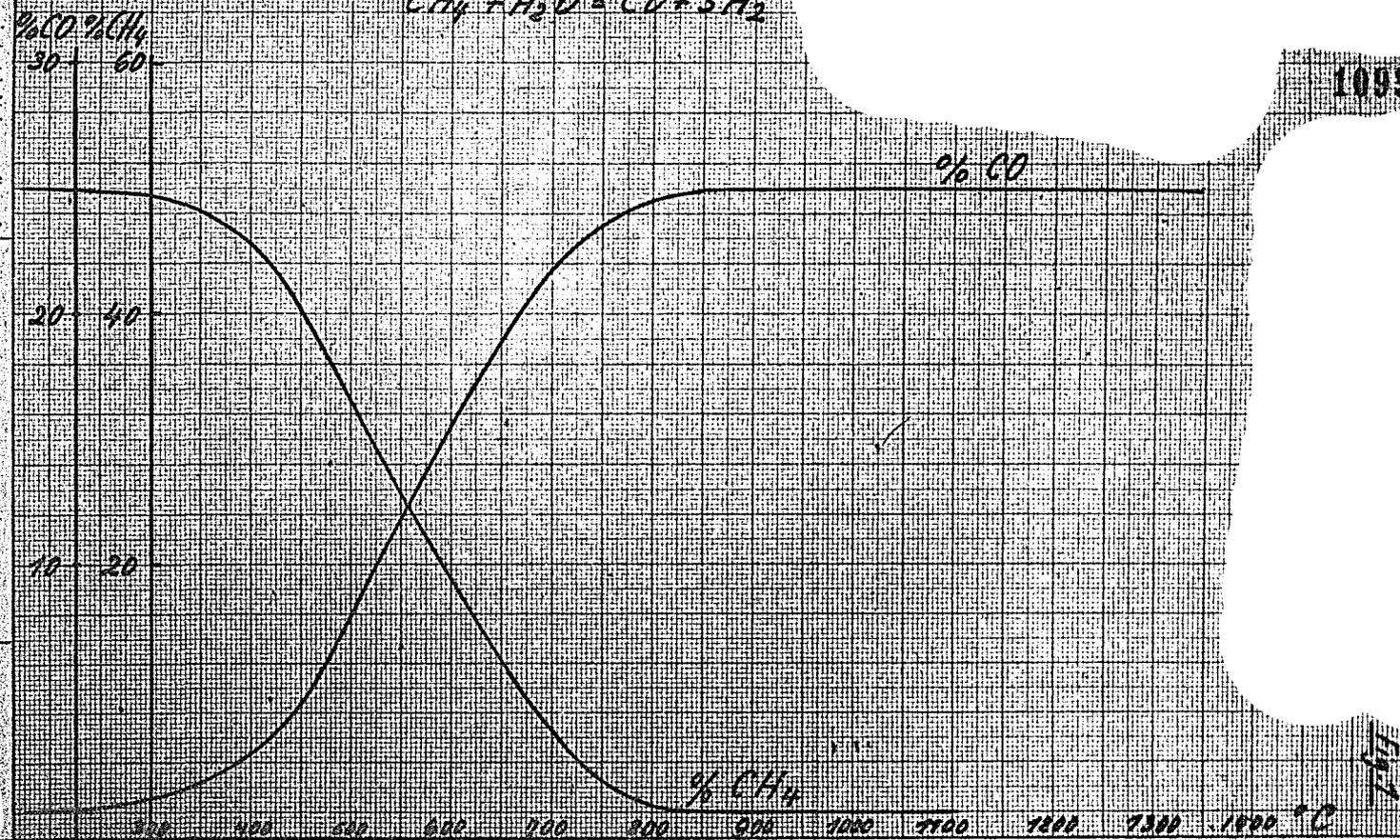


Fig 7

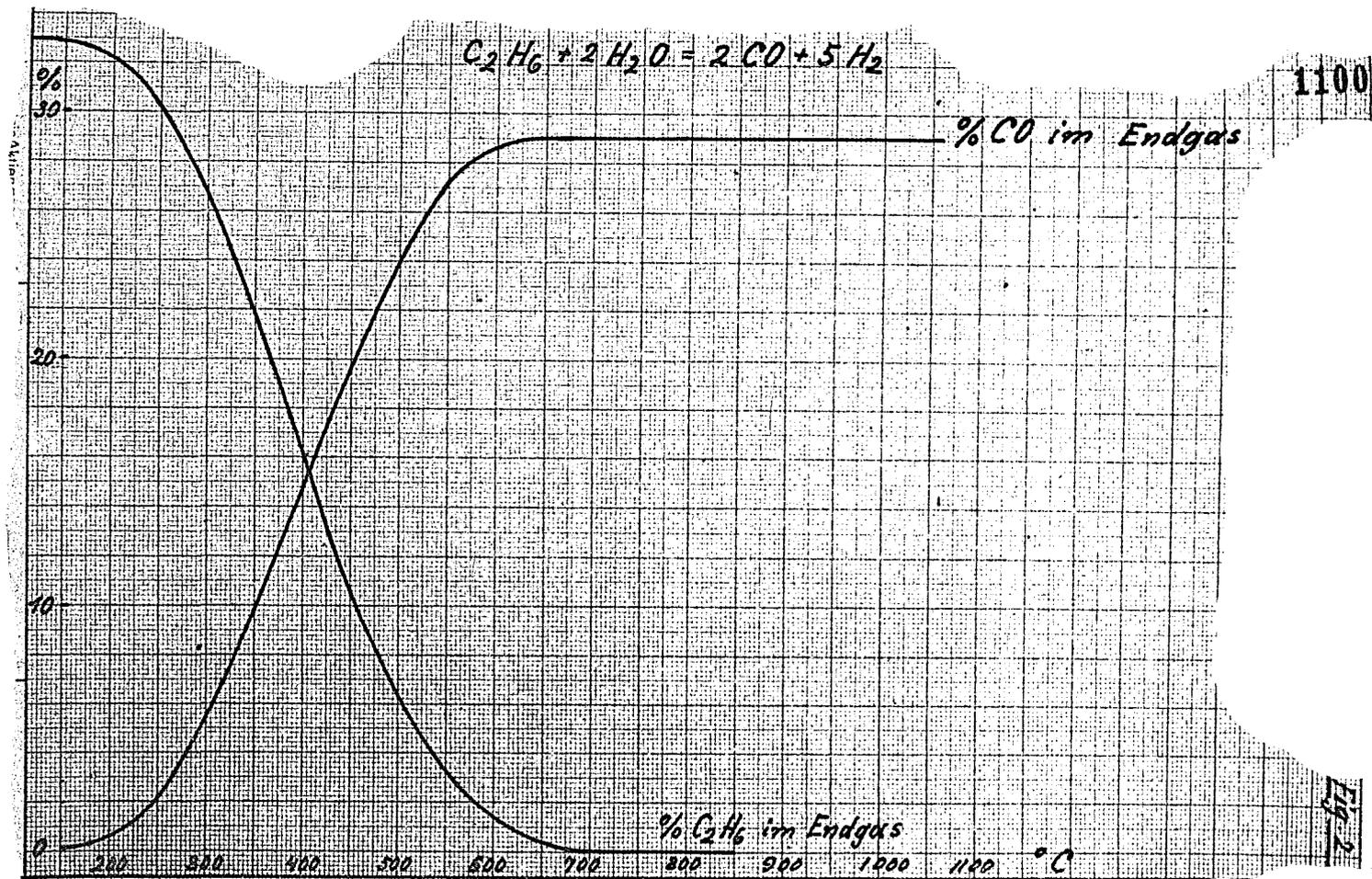
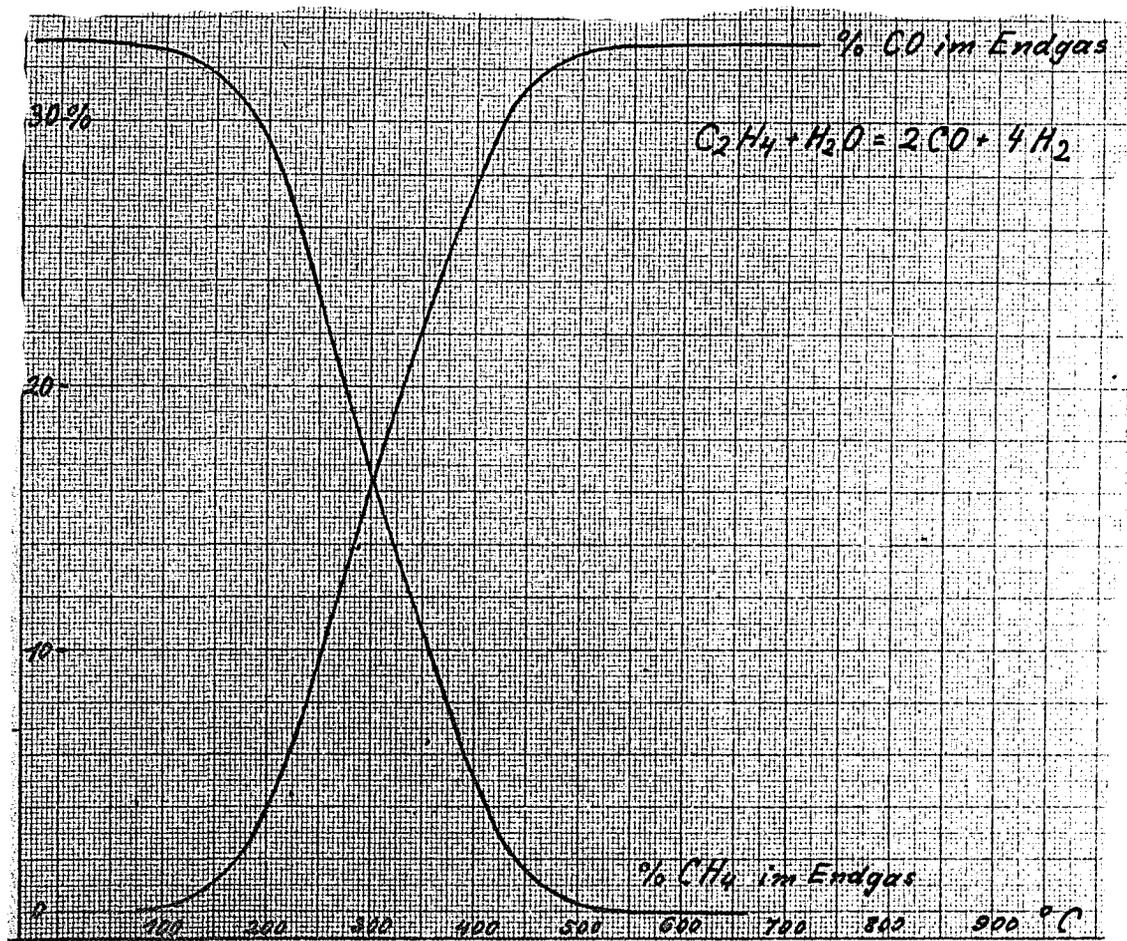
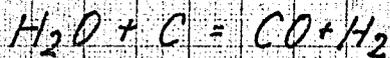


Fig. 2



1101

Fig. 3



50% CO im Endgas

40

30

20

10

300

400

500

600

700

800

900

1000

1100

1200

°C

Fig. 4

