

BAG No. 1

30/4.13

V GASIFICATION

1. CONVERSION

Ammoniaklaboratorium Oppau

Herrn Dr. Hüttner z. Gehr.

Laboratoriums-Mitteilung

vom 7. April 1930

Nr. 483

Dr. Schiller:

Dr. Hüttner :

Ueber die Umsetzung höher molekularer Kohlenwasserstoffe

mit Wasserdampf.

Don 7. April 1930 2g.

Ueber die Umsetzung höher molekularer Kohlenwasserstoffe
mit Wasserdampf.

2. Weitere Versuche.

g. In folgendem sollen

Bei unseren älteren Arbeiten über die Umsetzung von
hohermolekularen Kohlenwasserstoffen wurde festgestellt, dass
Kohlen mit Wasserdampf ergab sich zunächst keine Notwendigkeit
daran, dass manche Ergebnisse nur als vorläufig zu betrachten sind
zur Beschäftigung mit dem Verhalten höher molekularer Kohlen-
und durch weitere Versuche eventuell verändert werden können.
wasserstoffe. Erst als wir versuchten, Leuchtgas bzw. Kohlen-
gas (ca. 50 % H_2 , 30 % CH_4 , 2 % C_2H_6 , u.a. ungesättigte Koh-
lenwasserstoffe, 7 % CO , 11 % N_2) nach dem Böhrenverfahren
anzusetzen, stellten wir fest, dass sich nach einiger Zeit durch
Kontakt (Gründkontakt 410) bildete. Es war nach dem Vor-
versuch festgestellt worden, dass die oben beschriebenen
Suchergebnisse wahrscheinlich, dass die ungesättigten Kohlen-
wasserstoffe in Leuchtgas Anlass zur Ausbildung geben. Wir such-
ten deshalb zunächst nach Kontakten, welche ohne Ausbildung die
Umsetzung von C_2H_6 mit Wasserdampf ermöglichen sollten. Schließ-
lich konnte aber die Ausbildung ohne Anwendung besonderer Um-
setzungskontakte vermieden werden; es genügte, das Leuchtgas
vor dem Eintritt in den Böhrenofen (bei 350°-400°) über einen
Mo-Kontakt zu leiten, welcher gleichzeitig die organischen
S-Verbindungen zum größten Teil in H_2S überführt bzw. bindet
(halbtechnische Versuche). Da dieser Kontakt aus dem Leuchtgas
in wesentlichem nur das C_2H_6 (0,1 %) entfernt, war damit
gleichzeitig der für die Ausbildung in diesem Fall verantwort-
liche Stoff gefunden.

Ausser Methan hatten wir auch bereits früher Acethan mit Wasserdampf umgesetzt und dabei festgestellt, dass sich die Kohlenwasserstoffe in gänzlich anderer Weise verhalten als Methan. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie Methan behandelt lässt.

Neue Versuche.

Die systematischen Untersuchungen über das Verhalten anderer Kohlenwasserstoffe sind jüngeren Datums und noch ziemlich unvollständig. In folgenden sollen die bis jetzt vorgenommenen Versuche kurz geschildert werden. Es muss aber betont werden, dass manche Ergebnisse nur als vorläufig zu betrachten sind und durch weitere Versuche eventuell verändert werden können. Der Grund hierfür liegt zum Teil darin, dass mehrere Tage dauernde Versuche nötig sind, um sicher festzustellen, ob ein Kontakt Russ bildet oder nicht. Ferner können die Ergebnisse durch kleine Unregelmäßigkeiten wie Bedienungsfehler und dergleichen sehr gestört werden. Ausserdem zeigen die oben geschilderten Versuche mit Leuchtgas, wie ganz kleine Mengen von Verunreinigungen in den Gasen (eventuell schwer nachweisbare Diäthyläther und dergleichen) die Ergebnisse stark beeinflussen können.

Als Kontakt wurde zunächst Grünkontakt 410 verwendet; wo dieser Kontakt nicht genügte, wurden zahlreiche andere Kontakte geprüft. Es bestätigte sich, dass ein Metall der Eisengruppe (Ni Co, Fe) zum Umsatz erforderlich ist.

Als Zusätze, welche die Neigung zur Russabscheidung vermindern, erwiesen sich besonders V_2O_5 , MnO_2 , UO_2 . Weniger geeignet waren Metalle wie Cu Pb Bi, welche zu wenig aktive Kontakte ergaben.

Versuchsordnung.

Die Versuche wurden in ~~vertikal~~ stehenden elektrisch beheizten Quarzrohren (2,5 cm i. V. und 99,50 cm Länge) vorgenommen, welche von der Mitte bis zum oberen Ende mit Kontakt gefüllt wurden (Schichtlänge des Kontakts 25-30 cm bis 99,130 cm Kontakt). Die Temperaturmessung erfolgte nahe beim unteren Ende der Kontaktschicht, Gas- und Dampfingang waren oben. Der Dampf wurde in einem elektrisch beheizten Verdampfer erzeugt. (Figur 1)

Es war durch diese Anordnung beabsichtigt, die Verwärmung des Gas-Dampf-Gemische in Kontakt erfolgen zu lassen, um möglichst dieselben Verhältnisse wie in grösseren Massstab zu erhalten. Wie es sich gezeigt hatte, verhalten sich die Kontakte nämlich anders, wenn man den oberen Teil des Rohres leer lässt, so dass das Gas dort vorgewärmt mit höherer Temperatur auf den Kontakt trifft. Die angewandte Materialwahl ist also dem Zweck der Versuche nach nicht günstig. Im Vergleich zu dem durch die Reaktion von CO_2 mit H_2 (wo keine Reaktion erfolgen kann) oder in Kontakt (wo die Reaktion schon bei tieferen Temperaturen einsetzen kann) allgemein zweckmäßiger ist, wird noch geprüft. Bei Chlorinen erwies sich (s. S. 8) das Verwärmen in Kontakt als ungünstiger.

Mit diesen Kontakten wurden u. a. folgende Versuche vorgenommen:

1) Propan (hergestellt durch Hydrieren von techn. Propylen).

Vorverkohlung: ca. 1 1/2 % Selen.

Kontakt	C_2H_4 Ltr./Std.	Wasser cm/Std.	Versuchs- dauer Stunden	Temp. ¹⁾	Russbildung
Grünkontakt 410 - Ni_2O_3 , MoO_3 Kaolin	8	70	68	600°	Spur (nach weiter von 90 Std. etwas mehr)
Ni_2O_3, V_2O_5 , Kaolin	"	"	75	700°	-
Ni_2O_3, Co_2O_3 , "	"	"	72	600°	-
Ni_2O_3, MoO_3 , "	"	"	40	700°	Spur
Ni_2O_3, UO_2 , "	"	"	37	600°	-
Co_2O_3 (konz.) Mn_2O	"	"	88	600°	Spur
Ni_2O_3, CuO , "	"	"	77	650°- 700°	Spur

1) In beiden (aus Airtel, gerollt) mit höherer Katal.
Die angewandte Wassermenge ist etwa das 6-fache der
theoretisch zur Bildung von CO nötigen. Im Vergleich zu den übri-
gen Kohlenwasserstoffen neigt Propan wenig zur Russbildung. Der ab-
geschiedene Kohlenstoff ist lockerer Russ; er fand sich nur an den
obersten Kontaktschichten.

2) Höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe (zur Vorversuche).

Pentan (aus Petroleum von Kahlbaum; erwies sich zum größten
Teil als Isopentan mit geringen Mengen der beiden
anderen Isomeren).

Kontakt	C_2H_4 Ltr./Std.	Wasser cm/Std.	Versuchs- dauer Stunden	Umsatz aus C_2H_4 %	Russbildung
Ni_2O_3, V_2O_5 Kaolin	8	85	12	600° 3 %	- ? zerfal- len
"	"	"	7	600° 4 %	-

1) Die angegebenen Temperaturen waren erforderlich zum Umsatz auf
< 1 % Kohlenwasserstoffe in Erdgas.

Die Versuche lassen die Möglichkeit offen, dass geringe Mengen Paraffin im Gasstrom enthalten sein können. Die nachher Zuerst wahrscheinlich, dass sich Daten noch ohne Schwierigkeit einsetzen lassen wird.

Hexan (n-Hexan Kohlenwasserstoff).

Propan + 7% Propylen mit Hexandampf bei 0° gesättigt.

Umsetzung bisher nicht ohne Ausbildung möglich.

Kontakte: Ni_2O_3 , V_2O_5 , Kaolin u. a. ...

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Kontakte: Ni_2O_3 + UO_2 + Kaolin.

1) Acetylen (aus Alkohol, gesättigt mit aktiver Kohle).

Ein Gemisch von 10 % C_2H_2 mit 90 % H_2 oder CH_4 .

zeigt nach 3 Tagen keine Ausbildung, wenn der Wasserdampfüberschuss etwa das 7-fache der zur CO -Bildung nötigen Menge auf die Kontakttemperatur in der obersten Schicht bereits über 300° beträgt.

Meist man das Gas in Kontakt auf, so verrusst der Kontakt an einer Stelle (etwa 10 cm von oben, wahrscheinlich einer ganz bestimmten Temperatur entsprechend). Vielleicht lässt sich auch diese Verrussung vermeiden, wenn man einen noch grösseren Wasserdampfüberschuss nimmt. Die Fragen werden z. T. noch näher nachgeprüft und die Versuche auf andere Kontakte ausgedehnt.

2) Propylen.

Bei a) Mit technischen Propylen, das bis 1 % Butadien enthält, wurden stets geringe Ausbildungen erhalten. Vermutlich sind die Diolen besonders gefährliche Ausbilden.

b) Propylen aus Isopropylalkohol gereinigt mit aktiver Kohle reigte mit 60 % H_2 , Gemisch aus gleiche Verhältnisse wie Acetylen. Die Versuche werden auch hiermit fortgesetzt.

Gasgemische.

Zahlreiche Versuche wurden mit einem Gasgemisch vorgenommen, welches in der Hauptsache aus Propylen mit etwa 7 % Butylen besteht. Daneben enthält das Gas in wechselnden Mengen Butan + Butylen.

Nachstehend eine Auswahl der längsten Dauerversuche.

Kontakt	Gas Ltr/Std.	Wasser cm/Std.	Versuchs- dauer Tage	Temp.	Russbildung
Grünkontakt 410	7	100	4	600°- 600°	etwas russ.
Ni-Oxyd V_2O_5 , Kaolin	"	"	5	700°- 750°	kein Russ.
Ni-Oxyd V_2O_5 , MgO	"	erforderlich	17 1/2	700°- 750°	oben etwas Russ.
Ni-Oxyd V_2O_5 , MgO	"	"	14	700°- 750°	"
Ni-Oxyd V_2O_5 , ThO_2	"	"	9 1/2	700°- 750°	"
Ni UO_2 , Al_2O_3	"	"	9 1/2	700°- 750°	kein Russ.

Bei allen bisher geschilderten Versuchen in kleinen Massstab wurde absichtlich ein sehr hoher Wasserdrucküberschuss verwendet, um gegen Zufälligkeiten (kleine Störungen in der Ver-

ausführung) möglichst geschützt zu sein. Auch sind die angewendeten Kontaktmengen zu gross.

Besonders zweckmässig erscheinende Kontakte wurden jedoch in dieser Katalysator noch nicht in grösserem Massstab deshalb noch in etwas grösserem Massstab mit dem annähernd richtigen Gas-Dampfverhältnis und der richtigen Raumgeschwindigkeit in einer besonderen Apparatur geprüft, um die Aktivität genauer festzustellen (elektrisch beheiztes Vig-Rehr ca. 1 m lang 1,5 cm i.W. mit angeschlossener Kühlschlange; vgl. Skizze 2) 300 cm Kontakt - Propan Propylengemisch. (ca. 7% C₃H₈)

Kontakt	Gas Ltr./Std.	Wasser-Abmessung	Versuchs-Apparat	Temp.	Kassbildung
Grünkontakt 410	40	300 cm/Std.	3 1/2	700°	an Eingang
1. Hälfte NiV ₂ O ₅ -Kaolin	40	"	6	700°-800°	an Eingang wenig Kass.
2. Hälfte Grünkontakt 410	40	"	6 1/2	700°-800°	Mitte wenig Kass.
Ni V ₂ O ₅ , MgO Kaolin	40	"	3 1/2	700°	kein Kass.

Die theoretisch erforderliche Wassermenge ist (CO-Reaktion) für 40 Liter Propan etwa 90 g. Der Wasserdampfdruck ist also etwa das 3-fache des theoretisch nötigen Wassers. Bei geringeren Wassermengen bildet sich Kass. Erhalten werden aus 40 Liter Propan-Propylengemisch ca. 300 Liter Erdgas; diese Zahl entspricht ungefähr den von uns bei Methan in Gressch angewendeten Strömungsgeschwindigkeiten [100 Ltr. Kontakt - 80 cm Erdgas (20 cm Rohre) bzw. 48 Ltr. Kontakt - 40 cm Erdgas (18 cm Rohre)]. Bei grösseren Strömungsgeschwindigkeiten bildet sich anscheinend schneller Kass, jedoch bedarf dies noch der Nachprüfung. Es ergibt sich aus den Kontakt-

versuchen, aus z. B. ein aus Ni , Uranylnitrat, Al-Hydroxyd und Kaolin hergestellter Katalysator am besten geeignet erscheint. Jedoch ist dieser Katalysator noch nicht in grösserem Massstab geprüft.

Über den Einfluss von Wasserstoff, Kohlenoxyd und S-Verbindungen sind noch Versuche in Gang. Bis jetzt war nur bei grösseren (praktisch nicht anwendbaren) Wasserstoffmengen ein günstiger Einfluss zu bemerken. S-Verbindungen verminderten manchmal die Neigung zur Russbildung, jedoch änderte sich bei anderen Versuchen nur die Abscheidungsform des Kohlenstoffs (statt lockerem Russ bildete sich festhaftende Glanz-Kohle). Auch der Einfluss der Verkockte oder Verhydrierung (analog wie bei den eingangs geschilderten Versuchen mit Leuchtgas) bleibt noch zu prüfen.

Zusammenfassung.

Es wird über die bisherigen Ergebnisse bei der Umsetzung von höher molekularen Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf berichtet. Bei der Umsetzung von Leuchtgas nach dem Röhrenverfahren trat zunächst Russbildung im Kontakt auf; wurde das Gas aber vor der Umsetzung bei 380° über einen No-Kontakt geleitet und dadurch C_2H_2 und ein Teil der organischen S-Verbindungen entfernt, so bildete sich kein Russ mehr. In diesem Fall war also eine Verunreinigung der Anlass zur Russbildung.

Höher molekulare Kohlenwasserstoffe zeigen aber auch in reiner Form zur Russabscheidung, besonders ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Acethan verhält sich praktisch wie Methan, auch Propan bildet nur wenig Russ. Kleine Mengen Pentan scheinen ebenfalls nicht zu stören, dagegen bildete n-Hexan Russ.

10 % Acetylen und Propylen in Methan (oder H_2) konnten über Ni-V-Kontakten ohne Ausbildung umgesetzt werden, wenn die Kontakttemperatur über 500° betrug und ein genügend grosser Wasserdampfüberschuss verwendet wurde.

Für Gaseinische (Propan-Propylen) erwiesen sich Ni-U-Kontakte oder Ni-V-Kontakte am geeignetsten. Ein solcher Ni-U-Kontakt wurde in grösserer Menge hergestellt und für Versuchszwecke nach Amerika geschickt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

*W. Müller
H. Müller*

