

Methan - Spaltung  
( Versuche zur Restgas-Verwertung )

I N H A L T .

	Seite
I. Grundlagen der Methan - Spaltung	1
II. Beispiele für Spaltungs - Anlagen (Keppers, Banag)	1
III. Versuche zur Methan - Spaltung im Winkler-Generator.	2

Skizze 1 : Verfahrensschema für Methan - Spaltung .	
2 : Versuchsdüse Winkler - Generator Böhlen.	
3 : Versuchsanordnung zur Methan - Konvertierung im Winkler - Generator 3.	

## I. Grundlagen der Methan - Spaltung.

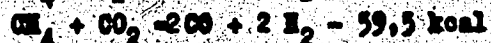
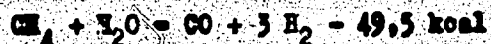
Die Spaltung von Methan hat in Hinblick auf die Verwertung des bei der Benzol-Synthese anfallenden Restgases Bedeutung. In End-  
ergebnis soll aus dem Methan und seinen ebenfalls in Restgas  
enthaltenen Homologen der am Kohlenstoff gebundene Wasserstoff  
zurückgewonnen werden. Dies ist auf Grund folgender Reaktionen  
möglich:

- 1.) Thermische Spaltung in Ruß und Wasserstoff.



Temperaturen 900-1400°.  
Herstellung von Ruß  
und unreinem Wasser-  
stoff in Amerika.

- 2.) Umsetzung mit Wasserdampf oder Kohlenäure.



Ohne Kontakt Tempera-  
turen über 1200° C, mit  
Nickelkontakten Tem-  
peraturen von  
600 - 750° C.

- 3.)  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2 + 8,5 \text{ kcal}$



## II. Beispiele für Methan - Spaltungsanlagen.

Zur Verarbeitung von 4000 m<sup>3</sup>/h Restgas wurden Angebote von den  
Firmen Koppers und Bannag eingeholt.

Das Koppersverfahren nimmt die Methan- Spaltung mit Wasserdampf  
thermisch in Cowpers vor, während die Bannag das I.G. Verfahren  
angeboten hat, welches mit Kontakten in Spaltöfen arbeitet. Einen  
schematischen Überblick über die Verfahren gibt die Skizze Nr. 1.  
Nachfolgend sind die beiden Angebote gegenübergestellt:

Beispiele für Methan - Spaltungsanlagen.

Nach den Unterlagen von		Koppers		Bomag-Bagnig	
Verfahren		thermisch in Cowpers		am Kontakt in Spaltöfen	
<b>Verarb. Leistung : Menge</b>	$\text{m}^3/\text{h}$	4000	4000		
	/24h	96000	96000		
<b>Analyse <math>\text{H}_2\text{S}</math></b>	%	0,05	-		
$\text{CO}_2$	"	0,6	-		
$\text{CO}$	"	1,0	1,0		
$\text{H}_2$	"	34,35	34,6		
$\text{CH}_4$	"	36,0	36,2		
$\text{H}_2\text{N}_2$	"	14,2	14,3		
$\text{C}_2\text{H}_6$	"	5,7	5,8		
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	"	2,1	2,1		
$\text{H}_2$	"	6,0	6,1		
<b>Org.S.</b>	$\text{mg}/\text{m}^3$	200	200		
<b>Erhalt. Spaltgas: Menge</b>	$\text{m}^3/\text{h}$	15 000	15 000		
	/24h	360000	360000		
<b>Analyse <math>\text{H}_2\text{S}</math></b>	%	0,01	-		
$\text{CO}_2$	"	5,0	7,3		
$\text{CO}$	"	10,0	15,0		
$\text{H}_2$	"	73,91	74,1		
$\text{CH}_4$	"	1,0	2,0		
$\text{H}_2$	"	2,00	1,6		
<b>Anlagenbauteile:</b>					
1.) Spaltanlage		2 Cowper, 2 Regeneratoren, Gasreinigung Schalthaus, Scherstein		1 Spaltofen Abteilrichtungen, Kontaktschichtstein	
2.) Entschweflungsanlage (Org.S)		nicht notwendig		Reisreinigung am Sinkoxyd	
3.) Generatoranlage zur Reingaserzeugung		4 Generatoren, Brennstofftransport		notwendig, nicht angeboten.	
4.) Kühlwasser-Rückgewinnung mit Kläranlage		Kühlwasser Kläranlage, Kühlturm		nicht angeboten, für Reingaserzeugung notwendig ?	
5.) $\text{CO}$ - Konvertierung		nicht angeboten, da Anlage vorhanden.		Ofen, Verdampfer, Kühler	

Firma	Koppers	Benzag-Mogin		
<b>Anlagekosten RM:</b>				
1. Spaltenanlage Kontakt	1 400 000	900 000		
2. Entschneflungsanlage (geschätzt)	-	49 000		
3. Generatoren	380 000	250 000		
4. Kühlwasser-Rückgewinnung	180 000	380 000 (nicht a. gebeten)		
5. CO-Konvertierung Kontakt	-	60 000 (geschätzt)		
6. Montage, Bauarbeiten, Fundamente, Anstrich, Elektr. Einrichtungen	-(in 1.-4.)	200 000		
		77 000		
		300 000 (geschätzt)		
<b>Anlagekosten RM:</b>				
ohne CO-Konvertierung	1 960 000	1 939 000		
(mit CO-Konvertierung)		(2 216 000)		
<b>Betriebsmittel je 24 Stunden:</b>				
	Mengen	RM	Mengen	RM
Braunkohlensche (30%ische + Wasser) 8,50 RM/t	90 t	765.--	78 t	663.--
Fremddampfbesug 1,25 RM/t	100 t	125.--	ca 50 t	62,50
Kraftstren 0,015 RM/kwh	7800 kwh	117.--	ca 1200 kwh	180.--
Speisewasser 0,12 RM/m <sup>3</sup>	170 m <sup>3</sup>	20,40	144 m <sup>3</sup>	17,30
Frischwasser 0,02 RM/m <sup>3</sup>	500 m <sup>3</sup>	10.--	ca. 600 m <sup>3</sup>	12.--
Kontakt f. Spaltung etwa 2 RM/kg	-	-	4,8 kg	9,60
Löhne 8 RM/je Mann	24 Mann	192.--	21 Mann	168.--
Betriebskontrolle	20% d. Löhne	38.--	20% d. Löhne	33.--
Unterhaltung, Reparatur, Schmiermaterial	-	110.--	-	110.--
<b>Betriebskosten je 24 Stunden</b>		1377,40		1255,40
<b>Zusammenstellung:</b>				
	RM./je 1 m <sup>3</sup> Spaltmas mit rund 74% Wassergehalt			
Betriebskosten	0,383		0,349	
Amortisation und Verzinsung (15%) 30e Betriebslage/Jahr	0,248		0,245	
<b>Gesamtkosten ohne Berechnung des Restgases</b>	0,63		0,59	

Der Vergleich der Angebote von Koppers und Benzag ergibt für die Erzeugungskosten von 1 m<sup>3</sup> Spaltgas mit rund 74 % Wasserstoff etwa den gleichen Preis, in Falle Koppers 0,63 Pfg, bei Benzag 0,59 Pfg.

Das Spaltgas enthält noch 15 - 18 % Kohlenoxyd und müsste der normalen Produktion vor der Wassergas - Konvertierungs - Anlage (Bau 7) zugeführt werden.

### III. Versuchs zur Methan - Spaltung im Winkler-Generator.

Das in Böhlen überschüssige Restgas wird zur Zeit an die ASW geliefert. In den Jahren 1939 und 1940 wurden daher Versuche zur Verwertung des Restgases im Winkler-Generator durchgeführt. Nach den Angaben von Leuna wird die Methan-Konvertierung im Winkler-Generator (Asche als Katalysator) erst über 1000°C merkbar und erst über 1100°C deutlich.

#### Versuchsanordnung.

Für die Versuche in Böhlen wurde daher die Einführung des Methans in den Gasraum durch die Oberdüsen vorgeschlagen, da die Einführung durch die Hilgasstutzen keine Ergebnisse erzielt hatte. Nach dem Vorschlag von Leuna wurde die in der Skizze 2 dargestellte Düse für die Versuche benutzt, d.h. wurden 16 der normalen Oberdüsen (d.h. jede zweite) gegen die neuen Düsen ausgetauscht.

Ein Schema der gesamten Versuchsanordnung gibt die Skizze 3. Das Restgas für den Versuch wurde von der Leitung zur ASW abgenommen, über einen Entwässerungsstoppfen an dem neben dem Generator 3 aufgestellten Gebälge geführt und über eine Vorlage in die Ringleitung mit den 16 neuen Oberdüsen geleitet. Bei der Umstellung von Normal- auf Versuchs-Betrieb wurden zunächst die 16 neuen Nischdüsen geöffnet und dann die vorher in Betrieb befindlichen 16 normalen Oberdüsen geschlossen, so dass das mit Sauerstoff und Wasserdampf gemischte Restgas aus 16 Düsen gleichmäßig von allen Seiten in den Generator-Gasraum strömte und je nach den Versuchsbedingungen einer Temperatur von etwa 900 - 1000°C ausgesetzt wurde..

#### Durchgeführte Versuche.

Das zur Verfügung stehende Restgas war äusserst unterschiedlich in der Zusammensetzung, besonders in Gehalt von CH<sub>4</sub> und Kohlenoxyd als auch in Stickstoff, der als lästiges Inertgas die Gasqualität stark verschlechterte. Das Restgas hatte an den Versuchstagen die in der Zahlentafel 1 angegebene Zusammensetzung.

Zahlentafel 1  
Restgas - Analysen.  
-----

Datum		1.8.39	17.8.39	18.8.39	6.9.39	26.4.40	29.4.40	1.5.40
CO <sub>2</sub>	%	7.7	5.4	3.4	5.8	1.6	0.8	1.6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	"	0.4	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
O <sub>2</sub>	"	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Datum	3.9.39	17.9.39	18.9.39	6.9.39	26.4.40	29.4.40	3.5.40
CO	4,6	1,4	2,0	6,4	0,8	1,2	3,6
H <sub>2</sub>	22,8	38,8	36,6	21,0	18,4	21,8	15,6
CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>							
O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> etc.	36,8	47,8	48,2	45,6	73,4	64,2	70,8
H <sub>2</sub>	27,7	4,8	9,8	20,2	5,8	12,0	8,0

Die Dauer der Versuche lag zwischen 2 und 24 Stunden und richtete sich nach dem Betriebsbelangen, da das Gas in die Produktion gefahren wurde. Dies hatte andererseits den Vorteil, dass die praktische Auswirkung der Versuche auf die Wasserstoffherzeugung sofort studiert werden konnte. Während der Wintermonate wurden wegen des strengen Frostes keine Versuche durchgeführt.

Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen gefahren und zwar steigend von 880° bis 1060° an der Generatorkuppel. Die Temperaturen im Gasraum betragen dabei 840 bis 940° C.

Das Restgas konnte wegen der wenig günstigen Ergebnisse nur in geringen Mengen zugesetzt werden, und zwar betrug die Menge 580 bis 840 m<sup>3</sup>/h. Von der Produktion des Generators 3 waren das 2,6 bis 4,9%. Da zwei Generatoren in Betrieb waren, war der Anteil an der Gesamtproduktion entsprechend geringer. Vor dem Eintritt in den Generator wurde das Gas mit dem Sauerstoff und Dampf gemischt und zwar immer so, dass einerseits die vorgesehenen Generator-Temperaturen erreicht wurden und andererseits Überschuss an Sauerstoff und Dampf gegenüber den theoretischen Mengen vorhanden waren. Eine Übersicht über die Versuchsbedingungen gibt die Zahlentafel 2.

**Zahlentafel 2.  
Versuchs-Bedingungen.**

Datum	3.9.39	17.9.39	18.9.39	6.9.39	26.4.40	29.4.40	30.4.40	3.5.40
Versuchsdauer Stunden	4 <sup>10</sup>	19 <sup>15</sup>	24	5 <sup>40</sup>	2 <sup>15</sup>	6 <sup>10</sup>	7 <sup>30</sup>	5
Temp. Kuppel °C	910	880	880	925	980	1005	1060	1060
Gasraum °C	940	910	910	925	840	880	925	925
Grunde °C	865	855	840	880	880	880	880	880

Datum	1.8.39	17.8.39	18.8.39	6.9.39	26.4.40	29.4.40	30.4.40	3.5.40
Belastung Generator 1 m <sup>3</sup> /h -	-	-	-	12 900	-	-	-	-
2 Wasser -	-	12 100	11 200	-	13 900	15 400	14 300	13 900
3 Gas	21 900	15 700	16 400	14 500	16 300	17 200	17 000	17 200
Restgas- zusatz Gene- rator 3 m <sup>3</sup> /h	580	580	800	500	800	800	840	840
	2,6	3,5	4,9	3,4	4,9	4,7	4,9	4,9
Anteil des Versuchsgene- rators an der Gesamtproduktion %	100	37	60	53	54	53	54	55

#### Versuchsergebnisse.

Trotz der geringen Restgasmenge wurde eine ungenügende Methan-Konvertierung erreicht. Der Gehalt an Methan im normalen Betrieb lag beim Generator 3 bei 1,0 - 1,3%. Der Gehalt an Stickstoff bei 0,4 - 0,8%. Bei den Versuchen unter 1000° C Kuppeltemperatur lag der Gehalt an Methan im Endgas bei 2,3%, bei den Versuchen über 1000° bei den normalen Werten von 1,0 - 1,3%. Bei den letzten Versuchen lag auch der Stickstoffgehalt in erträglichen Grenzen, nämlich zwischen 0,4 und 0,6%, während er bei den ersten Versuchen nicht unter 1% zu liegen kam.

Das in Generator 3 anfallende Gas mischte sich auf den normalen Produktionsweg mit dem Gas des zweiten in Betrieb befindlichen Generators, wodurch wieder eine Verbesserung des Gesamt-Wassergases erzielt wurde. Trotzdem wirkten sich die Versuche auf die Wasserstoff-Reinheit derart aus, dass nur an einem Versuchstag die normale Wasserstoffreinheit von 97,0 - 97,1% H<sub>2</sub> und 2,4 - 2,6% CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> erreicht wurde. An den anderen Versuchstagen wurde ein Wasserstoff mit nur 95,2 - 96,9% H<sub>2</sub> erreicht. Das spezifische Gewicht des Wasserstoffes war entsprechend hoch. Normalerweise liegt es bei 0,112 - 0,118, bei den Versuchen stieg es auf 0,123 - 0,130. In der Zahlentafel 3 sind die Rehwassergas-Analysen von Generator 3 und die Wasserstoffqualitäten an den einzelnen Versuchstagen zusammengestellt.

**Zahlentafel 1.**

**Rehwassergas- und Wasserstoff-Analysen.**

Datum	5.8. 39	20.8. 39	18.8. 39	6.9. 39	26.4. 40	29.4. 40	30.4. 40	3.5. 40	Normal
Rehwassergas									
CO <sub>2</sub> %	24,0	23,8	24,0	25,2	27,0	26,5	26,2	22,8	
CO%	29,3	28,2	27,3	26,2	24,8	27,2	30,3	31,5	
H <sub>2</sub> %	43,9	44,5	43,9	44,7	44,4	44,4	42,0	44,1	
CH <sub>4</sub> %	1,6	2,1	3,0	2,3	2,8	1,3	1,0	1,2	1,0-1,3
H <sub>2</sub> S	1,2	1,4	1,6	1,2	1,0	0,6	0,5	0,4	0,4-0,9
Reinwasserstoff									
CO <sub>2</sub> %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	
CO%	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	
H <sub>2</sub> %	96,7	96,5	95,2	96,8	96,9	96,5	97,0	96,9	97,0 -97,1
CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	2,9	3,0	4,4	2,8	2,6	2,8	2,5	2,6	2,4-2,6
spez.Gew.	0,124	0,125	0,130	0,125	0,126	0,130	0,123	0,123	0,112 -0,118

**Ergebnis.**

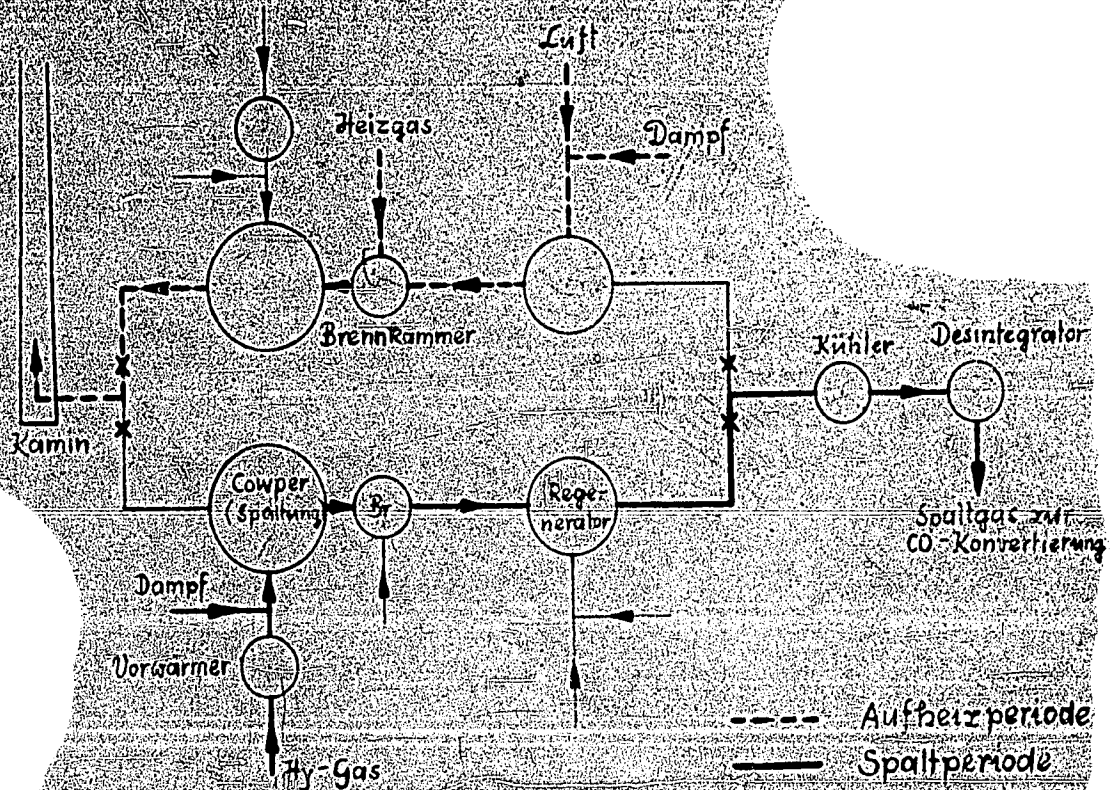
Der Einfluss der Versuche auf die normale Wasserstoffqualität war deutlich zu erkennen. Es hat sich herausgestellt, dass für die Restgasverwertung im Winkler-Generator- auch ganz geringer Mengen - hohe Temperaturen über 1660°C erforderlich sind, wie sie im Winkler-Generator auf die Dauer nicht gefahren werden können, besonders nicht in Kühlen wegen der stark zur Verschlackung neigenden Grude. Ausserdem hat sich der hohe und stark schwankende Stickstoffgehalt des Restgases als sehr störend erwiesen.

gez. Hausmann

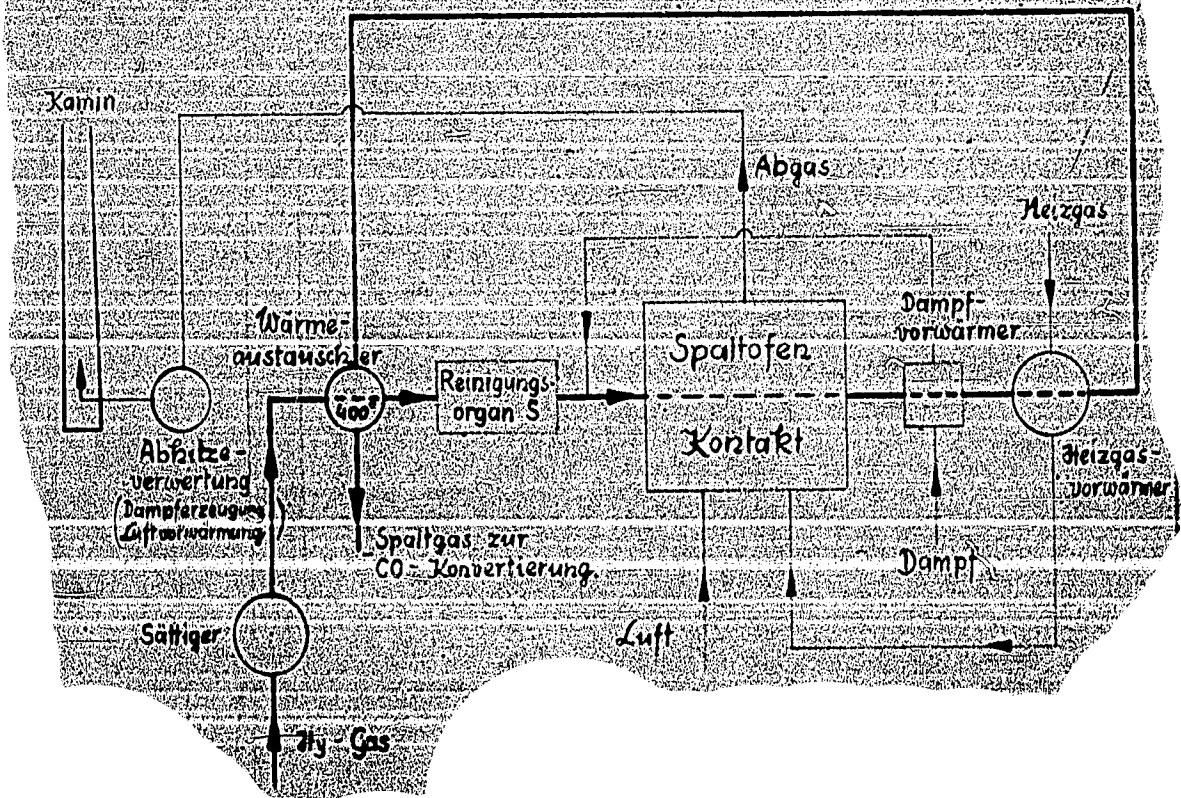


# Verfahrensschemen für Methanspaltung.

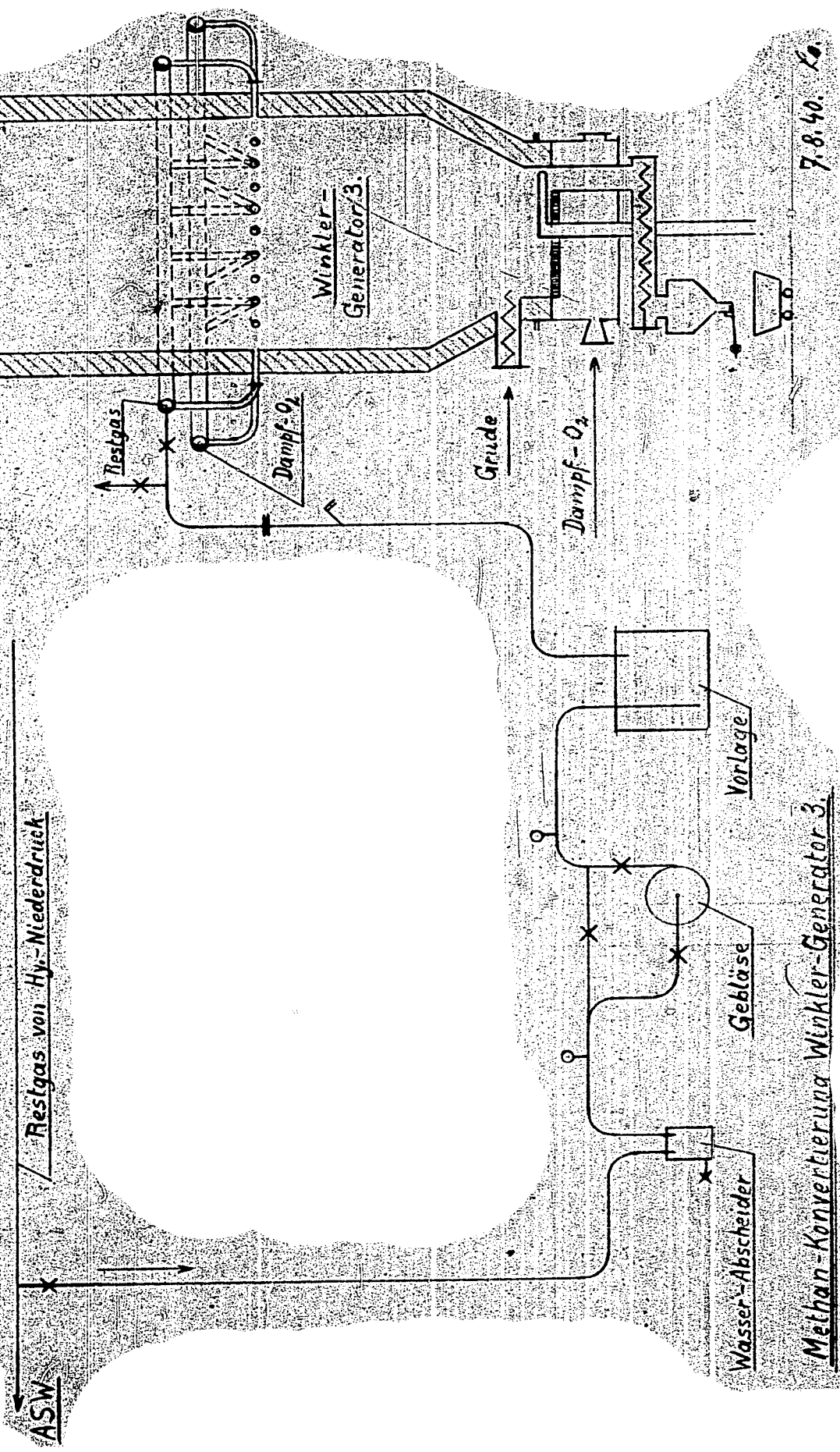
## Koppers-Verfahren



## J.G.-Verfahren (Bamaq)







Methan-Konvertierung Winkler-Generator 3.

7.8.40. Ka

Sh 10

