

Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der endothermen Umsetzung von Benzinkohlenwasserstoffen mit Wasserdampf im Röhrenreaktor*

Von HANS DERINGER

Leiter des Wissenschaftlichen Institutes der Heinrich Koppers GmbH, Essen (BRD)

Professor August Guyer gewidmet

Summary

In the steamreforming of naphtha in externally heated tubes, gases with different compositions of carbon dioxide, carbon-monoxide, hydrogen, and methane are formed, depending on the naphtha feed.

The following can be determined by measuring probes in a test reactor:

- The primary reformed products of naphtha and steam are carbon dioxide and hydrogen due to the initial high steam surplus, referred to the gas formed at the onset.
 - If naphtha conversion velocity is known, semi empirical kinetic equilibrium curves for components H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 can be calculated.
- Practical measurements of concentrations follow the tendency of these curves with larger or smaller deviations. With the catalyst on hand and the selected temperature gradient an accelerated steam conversion combined with increased

hydrogen and carbon monoxide-carbon dioxide production can be observed at the beginning.

- Over the whole range of the reactor the equilibrium temperature for the Boudouard reaction equivalent to quotient P_{CO}^2/P_{CO_2} remains behind the effective temperature i. e. the formation of carbonblack is not possible.
- Under the described conditions the reaction heat requirement is always positive. Peaks in the heat requirement occur at the inlet and outlet of the reactor.

1. Einleitung

Die Umsetzung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf wird heute auf breiter Basis zur Erzeugung von Stadtgas und Ferngas sowie von Synthesegasen verschiedenster Art durchgeführt.

Bei Temperaturen zwischen 350 und 820 °C und Drücken bis zu 40 atm erfolgt die Reaktion über Nickel- oder Kobaltkatalysatoren zu Gasgemischen, bestehend aus

* Eingegangen am 14. April 1967.

Kohlenoxiden, Wasserstoff, Methan und Wasserdampf unterschiedlicher Zusammensetzung.

Während die Spaltung von niederen Kohlenwasserstoffen, wie Erdgas und Flüssiggas, sehr bald zur technischen Reife gelangte, stellten sich dem Einsatz von Benzinkohlenwasserstoffen bis zu einem Siedende von etwa 220°C vermehrte Schwierigkeiten entgegen. Die wachsende Kenntnis der Vergiftungserscheinungen an Spaltkatalysatoren führte zu der heute allgemein üblichen hydrierenden Vorbehandlung der Einsatzkohlenwasserstoffe und einer intensiven Entfernung der Schwefelverbindungen. Gleichzeitig wurde auch der Speisewasserqualität sowie dem Wasserdampf volle Aufmerksamkeit geschenkt.

Bei der Erzeugung von heizwertreichen Gasen, d. h. Gasen mit hohem Methananteil, wird die Anwendung hoher Drucke und niedriger Temperaturen erforderlich. Das Verhältnis von eingesetztem Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffen wird mit Vorteil möglichst niedrig, im Idealfall beim theoretischen Minimum gehalten. Diese notwendige Wahl extremer Parameter stellt an die Aktivität der hierzu verwendbaren Katalysatoren spezifische Anforderung. Anhand von Untersuchungsergebnissen an einem geeigneten Katalysator soll Einblick in den Ablauf der Spaltreaktionen gewonnen werden.

2. Theoretische Betrachtungen

2.1. Das Reaktionssystem

Der Umsatz von Methan mit Wasserdampf nach den Gleichungen (21-2) und (21-3) bildet ein völlig reversibles Reaktionssystem, das durch äußere Einflußnahme, wie Änderung von Temperatur, Druck und Verhältnis der Einsatzstoffe zu den Produkten oder Edukten hin, in weitem Bereich verschoben werden kann.

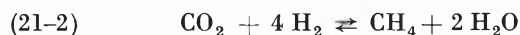
Bei der Spaltung von Benzinkohlenwasserstoffen nach den Gleichungen (21-1) bis (21-3) überlagert sich jedoch den reversiblen Gasphasenreaktionen die irreversible Umsetzung des Benzins. Bei den unter Abschnitt 1 beschriebenen Reaktionsbedingungen liegen in allen Fällen im thermodynamischen Gleichgewicht höhere Kohlenwasserstoffe praktisch nicht mehr vor.

Reaktionsgleichungen

Benzinumsatz (irreversibel)



Methanbildung bzw. Spaltung (reversibel)



Wassergasreaktion (reversibel)



Boudouard-Reaktion (Kriterium für rußfreie Spaltung)



Zwei Kriterien zur störungsfreien Umsetzung von Benzinkohlenwasserstoff mit Wasserdampf ohne Ausscheidung von festem Kohlenstoff sind maßgebend:

- Die Aktivierung des Wasserdampfes an der Oberfläche des Katalysators muß bei solchen Temperaturen schon ausreichend sein, die eine reine Dehydrierung der Benzinkohlenwasserstoffe noch nicht ermöglichen. Die gegenteilige Erscheinung wird allgemein beobachtet bei Katalysatoren mit ungeeigneter Zusammensetzung, bei mit Schwefel vergifteten Katalysatoren, bei Katalysatoren mit zu niedriger Aktivität aus Gründen ungenügender Oberfläche oder aktiver Komponente und bei Überbelastung unter besonderen Umständen. Das Resultat ist Crackrußabscheidung.
- Der Wasserdampfüberschuß¹ und der Ablauf der Teilreaktionen (21-1) bis (21-3) soll derart sein, daß stets ein Kohlendioxidüberschuß vorherrscht, so daß sich die Boudouard-Reaktion (21-4) nur gegen Kohlendioxid, jedoch in Ermangelung an freiem Kohlenstoff nicht einspielen kann. Wir befinden uns damit im Gebiet Kohlenstoff-ungesättigter Gase².

2.2. Gleichgewichte

Entsprechend den Einsatzverhältnissen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Benzin-Wasserdampf-Gemisch stellt sich unter definierten Druck- und Temperaturbedingungen bei genügender Verweilzeit im Reaktor das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Komponenten CO₂, CO, H₂, CH₄ und H₂O ein.

Einige Analysen für im Gleichgewicht befindliche Gase sind in Tabelle 22-1 dargestellt.

Tabelle 22-1

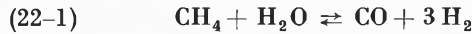
Einsatz:	Benzin 1 kg	C	1,570 Nm ³	
		H ₂	4,832 Nm ³	
	Dampf 2,5 kg	O ₂	1,555 Nm ³	
	Druck 25 ata			
Temperatur °C	CO ₂ Vol.-%	CO Vol.-%	H ₂ Vol.-%	CH ₄ Vol.-%
300	22,7	-	2,2	75,1
400	22,8	0,1	7,8	69,3
500	22,5	0,8	18,9	57,8
600	21,1	3,2	33,1	42,6
700	17,1	8,9	47,3	26,8

Im durchströmten, von außen beheizten Reaktionsrohr eines Benzinspaltofens, das mit möglichst hoher Raumgeschwindigkeit belastet werden soll, verläuft die irreversible Benzinumsetzung mit endlicher Reaktionsgeschwindigkeit über eine längere Zone der Katalysator-

¹ KURT VON KESSEL, *Über die Erzeugung von Stadtgas unter Druck aus flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen nach dem Koppers-Kontaly-Verfahren*, Internationales Symposium über die Probleme der Druckgaserzeugung, Prag 1966, Beitrag Nr. 22.

² HANS DERINGER sen., *Die Gleichgewichtszusammensetzung von Spalt- und Vergasungs-Gasen*, Schweizerischer Verein von Gas- und Wasserfachmännern, Zürich 1965.

schicht. Im Gegensatz zur Methan- oder Erdgasspaltung, bei welcher der Methangehalt am Eintritt des Reaktors stets einen endlichen Wert besitzt und sich im Verlaufe der Reaktion von oben kommend dem theoretischen Gleichgewicht nähert, muß sich bei der Benzinspaltung mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur erst Methan neben H₂, CO₂ und CO bilden, um sich nachträglich bei weiterem Verlauf der Reaktion mit steigender Temperatur entsprechend Gleichung (21-2) oder (22-1)



wieder zu Kohlenoxiden und Wasserstoff umsetzen.

Wird eine Reaktorzone in der Nähe des Eintritts der Reaktionspartner betrachtet, wo noch ungespaltene Benzinteile vorliegen, so können die entstandenen Gaskomponenten CO₂, CO, H₂ und CH₄ nur soviel Kohlenstoff enthalten, wie dem Umsatz des Benzines in Gas an der betreffenden Stelle entspricht. Diese Komponenten stehen dadurch mit einem weitaus größeren Wasserdampf zum Kohlenstoffverhältnis über die Gleichgewichte in Beziehung, als bei völliger Umsetzung der Benzinkohlenwasserstoffe zu den Gaskomponenten an derselben Stelle entsprechen würde. Abhängig von der Geschwindigkeit der Benzinumsetzung lassen sich somit für die reversiblen Anteile im Gas die örtlich möglichen Gleichgewichtszusammensetzungen entsprechend den herrschenden Temperaturen und Drucken ermitteln. Diese Werte besitzen jedoch nur Gültigkeit für einen gleichartigen Katalysator nämlicher Aktivität, gleiche Katalysatorbelastung und gleiche Wärmezufuhr während des Prozesses. Im folgenden wollen wir diese Werte als kinetische Gleichgewichtswerte bezeichnen.

Die Betrachtung der kinetischen Gleichgewichtskonstanten für die Grenzbedingungen am Eintritt des Reaktors führen für das Wassergasgleichgewicht (21-3), das Methangleichgewicht (22-1) und das Boudouard-Gleichgewicht (21-4) zu folgenden Grenzwerten:

$$\lim K_{pW} = \lim \frac{(\text{CO}_2) \cdot (\text{H}_2)}{(\text{CO}) \cdot (\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{\delta(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2)}{\delta(\text{CO}_2)} + \frac{\delta(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2)}{\delta(\text{H}_2)}}{\frac{\delta(a \cdot \text{CO})}{\delta(\text{CO})}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \rightarrow 0 \\ \text{H}_2 \rightarrow 0 \\ \text{CO} \rightarrow 0 \\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow a \end{array} \right\} \text{Benzinumsatz} \rightarrow 0$$

$$(22-2) \quad \lim K_{pW} = \frac{(\text{H}_2) + (\text{CO}_2)}{a} = 0$$

und

$$\lim K_{pM} = \lim \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{\delta(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3)}{\delta(P_{\text{CO}})} + \frac{\delta(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3)}{\delta(P_{\text{H}_2})}}{\frac{\delta(a P_{\text{CH}_4})}{\delta(P_{\text{CH}_4})}}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{CO}} \rightarrow 0 \\ P_{\text{H}_2} \rightarrow 0 \\ P_{\text{CH}_4} \rightarrow 0 \\ P_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow a \end{array} \right\} \text{Benzinumsatz} \rightarrow 0$$

$$(22-3) \quad \lim K_{pM} = \frac{P_{\text{H}_2}^3 + 3 P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{a} = 0$$

sowie

$$\lim K_{pB} = \lim \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{\frac{\delta(P_{\text{CO}}^2)}{\delta(P_{\text{CO}})}}{\frac{\delta(P_{\text{CO}_2})}{\delta(P_{\text{CO}_2)}}$$

$$\begin{array}{l} P_{\text{CO}} \rightarrow 0 \\ P_{\text{CO}_2} \rightarrow 0 \end{array}$$

$$(22-4) \quad \lim K_{pB} = \frac{2 P_{\text{CO}}}{1} = 0$$

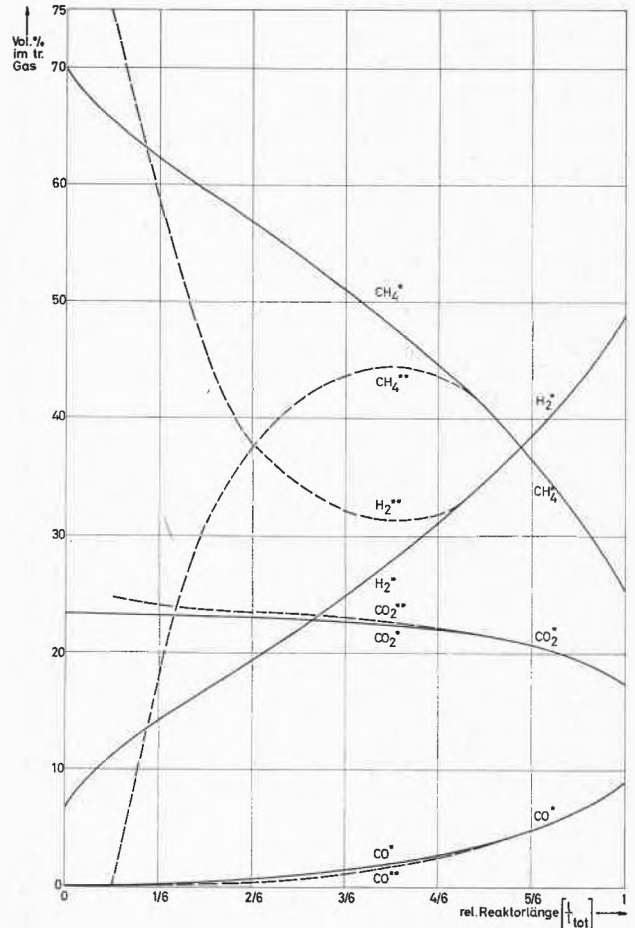


Abb. 22-1. Konzentrationen im trockenen Gas bei der Einstellung des thermodynamischen (*) und kinetischen (**) Gleichgewichtes

In Abb. 22-1 bzw. 34-3a und 34-3b ist für folgende Betriebsverhältnisse die thermodynamische wie auch die kinetisch mögliche Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Katalysatorschichtlänge für trockenes bzw. feuchtes Gas aufgezeichnet.

Betriebsverhältnisse

Druck	28 ata
Benzineinsatz	1 kg/h · Liter Katalysator
Wasserdampfeinsatz	2,685 kg/h · Liter Katalysator
entsprechend:	
Menge C	1581,8 Nl/h · Liter Katalysator
Menge H ₂	5033,0 Nl/h · Liter Katalysator
Menge O ₂	1669,8 Nl/h · Liter Katalysator
Eintrittstemperatur	390 °C
Austrittstemperatur	711 °C

Den Werten wurde eine in den Abbildungen 34-1, 34-3b und 34-4 dargestellte, empirisch ermittelte Benzinumsatzkurve zugrunde gelegt, die entsprechend dem in Abb. 34-5 aufgezeichneten Temperaturverlauf t_{eff} praktisch erreicht wurde. An der Stelle im Reaktor, wo die Benzinumsatzkurve völlig beendet ist, fallen die thermodynamischen und die kinetischen Gleichgewichtskonzentrationen notwendigerweise auf denselben Werten zusammen. Definitionsgemäß werden beim Benzinumsatz Null die Konzentrationen von CO_2 , CO , H_2 und CH_4 im feuchten Gas auch Null. Die Wasserdampfkonzentration erreicht bei den Benzinspezifikationen entsprechend Tabelle 31-1 ihren Grenzwert von 0,9376, das Benzin von 0,0624.

Die kinetischen Gleichgewichtskonzentrationen des feuchten Gases zeigen ein recht unterschiedliches Verhalten zu den rein thermodynamisch berechneten Werten, wie aus den Abbildungen 34-3a und 34-3b ersichtlich ist.

Beim Kohlenmonoxid weicht die Kurve vom gemeinsamen Nullpunkt zuerst nach negativen Werten ab, um sich anschließend wieder der thermodynamischen Kurve anzuschmiegen.

Die Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen steigen vom Nullpunkt sukzessive bis zum Endwert des thermodynamischen Gleichgewichtes an, wobei sie in ihrem Verlauf stets unterhalb der thermodynamischen Kurve bleiben.

Vom Nullpunkt kommend verläuft die kinetische Wasserstoffkonzentration anfänglich unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtslinie, schneidet dieselbe sodann und nähert sich anschließend von höheren Werten kommend wieder dem gemeinsamen Punkt bei vollendetem Benzinumsatz.

Der Wasserdampf fällt von seiner definierten Anfangskonzentration kontinuierlich bis zu seinem Zusammenfallen mit der thermodynamischen Gleichgewichtslinie, ohne dieselbe vorher an einem Punkte zu schneiden.

Ein Vergleich dieser halbempirischen, kinetischen Gleichgewichtskurven mit tatsächlich gefundenen Analysen erlaubt, Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf zu ziehen.

3. Praktische Versuche

3.1. Aufgabestellung und Betriebsbedingungen

Unter einem Druck von 28 ata, ausgehend von einem Benzin der Analyse, entsprechend Tabelle 31-1, soll bei einem Dampf-Benzin-Verhältnis von 2,685 kg/kg ein Gas vom Brennwert $H_o = 4200 \text{ kcal/Nm}^3$ erzeugt werden. Die Katalysatorbelastung soll dabei 1 kg Einsatzbenzin/h Liter Katalysator betragen. Die Reaktionstemperatur soll dabei möglichst linear vom Eintritt des Reaktors bis zum Austritt ansteigen. Die Eintrittstemperatur ist auf 390°C festzulegen.

Zu ermitteln ist die während des Reaktionsablaufes entstehende Gasmenge und deren Zusammensetzung sowie der damit verbundene Wärmebedarf in einzelnen Teilabschnitten des Reaktorrohres.

Tabelle 31-1

Einsatzbenzin (Zusammensetzung)			
Butan		0,039	Gew.-%
Pentan		13,509	„
iso C ₆		7,579	„
n-Hexan		11,735	„
iso C ₇		0,366	„
Cyclopentan		0,487	„
iso C ₇		2,558	„
Methylcyclopentan		7,066	„
n-Heptan		8,223	„
Cyclohexan, iso C ₈		6,380	„
iso C ₈		6,411	„
Methylcyclohexan		4,436	„
n-Octan		4,770	„
iso C ₉		3,108	„
Benzol		2,481	„
iso C ₉		5,691	„
n-Nonan		4,518	„
iso C ₁₀		1,150	„
Toluol		2,662	„
iso C ₁₀		3,027	„
Äthylbenzol		0,417	„
p-Xylol		0,339	„
m-Xylol		1,179	„
iso C ₁₁		0,060	„
o-Xylol		0,593	„
iso-Propylbenzol		0,107	„
n-Propylbenzol		0,107	„
p-m-Äthyltoluol		0,348	„
Mesitylen		0,121	„
o-Äthyltoluol		0,078	„
Pseudocumol		0,455	„
Mittleres Molekulargewicht	M_G	95,15	kg/kMol
Mittleres Molvolumen	V_M	21,16	Nm ³ /kMol
Normgewichte	γ_N	4,496	kg/Nm ³
Spezifisches Gewicht flüssig	γ_{fl}	706	kg/m ³
Brennwert	H_o	11 230	kcal/kg
Volumen Kohlenstoff	V_C	1,5818	Nm ³ /kg
Volumen Wasserstoff	V_H	1,6934	Nm ³ /kg
C-Gehalt	$100 \cdot X_C$	84,77	Gew.-%
H-Gehalt	$100 \cdot X_H$	15,23	Gew.-%

3.2. Apparatur und Meßmethode

Die in Abb. 3.2-1 schematisch dargestellte Versuchsanlage zeigt den elektrisch beheizten Röhrenreaktor (4) mit Überhitzer und Mischzone (3) im oberen Teil sowie einer Katalysatorauflageschüttung aus inertem Material im Unterteil. Zentral im Reformrohr war eine bewegliche Meßsonde (6) mit einer Probeentnahmestelle (12) angebracht. Die mit der Sonde starr verbundenen Thermoelemente (7) befanden sich an der Entnahmestelle (12) und um die halbe bzw. ganze Reaktorlänge davon entfernt innerhalb der Sonde. Die gesamte Beheizung war in zehn gleichlange Zonen eingeteilt, wobei für die Überhitzung (3) zwei Zonen, für den Reaktor (4) sechs Zonen und austrittsseitig wieder zwei Zonen verwendet wurden.

Die Edukte wurden mittels Stickstoffdruck aus Vorratsbehältern über die Mengenregler (18) und (19) den Verdampfern (1) und (2) und sodann dem Überhitzer (3) und dem Reaktor (4) zugeführt. Die Hauptmenge der erzeugten Gase verließ den Reaktor am unteren Ende. Nach Kühlung und Kondensation (8) sowie Abscheidung (9) der kondensierbaren Anteile wurde das Gas am Druckhalteventil (10) entspannt und über eine Gasuhr (11) abgeleitet. Sowohl Gas wie Kondensat wurden gemessen.

Ein kleiner Teilstrom wurde über die Probeentnahmestelle (12) der Sonde (6) während der Versuche auf verschiedenen Höhen in der Katalysatorschicht entnommen und nach oben,

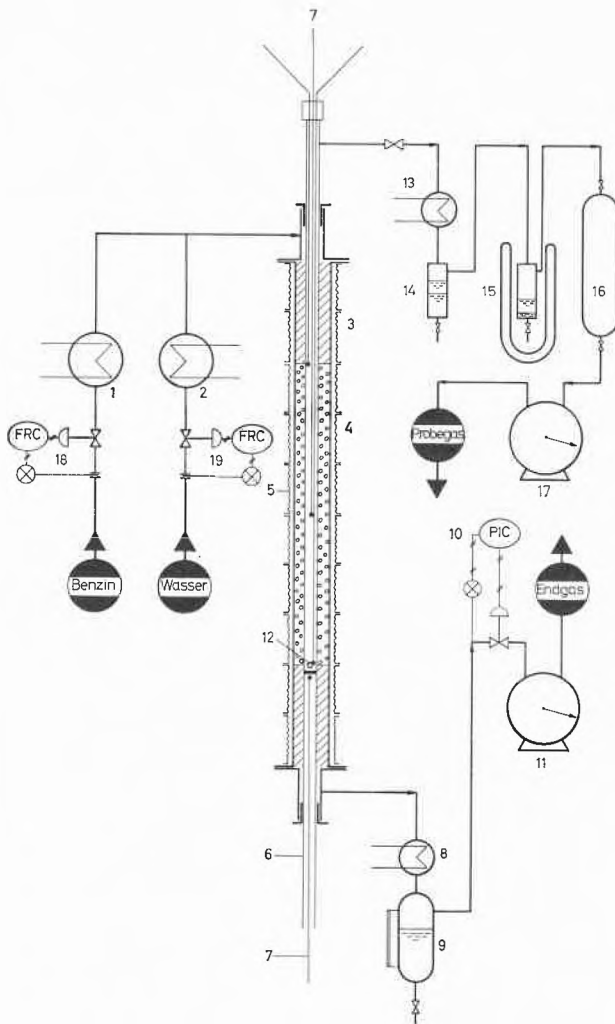


Abb. 32-1. Versuchsapparatur. 1, 2 Verdampfer, 3 Überhitzer, 4 Reaktor, 5 elektrische Beheizung (zehn Zonen), 6 bewegliche Meßsonde, 7 Thermoelemente, 8 Kühler, 9 Kondensatabscheider, 10 Druckregler, 11 Endgasmesser, 12 Probenahmestelle, 13 Probekühler, 14 Probekondensatabscheider, 15 Tiefkühlfalle, 16 Gasprobenflasche, 17 Probegasmesser, 18, 19 Einsatzmengenregler

zu kälteren Reaktionszonen, hin abgeleitet. Dampf- und Benzinanteile wurden bei Atmosphärendruck im Kühler (13) kondensiert und im Abscheider (14) gesammelt. Eine Nachkühlung (15) erfaßte die Restfeuchte und leichtsiedenden Benzinanteile bis zu einem Taupunkt von -70°C . Anschließend wurde eine Gasprobenflasche (16) und ein Gasmesser (17) durchströmt. Das Probenahmesystem (13) bis (17) wurde vor jedem Versuch mit reinem Stickstoff gespült, um bei geringen Durchflußmengen, besonders bei Messungen im Eintrittsteil des Reaktors, eine Korrektur der Gasanalyse mittels des Stickstoffes vornehmen zu können.

Eine Verfälschung der Probeanalyse durch das Abziehen über rückläufige Temperaturen im Sondenrohr konnte nicht beobachtet werden, wenn die Probenahme mit einer Geschwindigkeit von mehr als 34 Nl/h Gas und Dämpfe erfolgte. Analysen von gleichzeitig mit dem Endgas entnommenen Proben am Katalysatoraustritt zeigten Abweichungen, die im Fehlerbereich der angewandten Analytik lagen.

Eine gaschromatographische Untersuchung der Benzinkondensate bei den verschiedenen Probenahmestellen zeigte mit zunehmender Benzinumsetzung eine Anreicherung der ein-

fachen Aromaten einerseits und eine solche der Normalparaffine mit $n < 7$. Durch diese Disproportionierung änderte sich das originale C/H-Verhältnis des Kohlenwasserstoff-Gemisches relativ wenig. Das spezifische Gewicht des Kondensates bei etwa 50% Benzinumsatz zeigte einen Anstieg von etwa 0,5%.

3.3. Meßresultate

Die Meßresultate sind in der Tabelle 33-1 zusammengefaßt. Die Mittelwerte mehrerer Einzelmessungen sind auf einen Einsatz von 1 kg Benzin pro Stunde umgerechnet in Tabelle 33-2 eingetragen.

Der Auswertung wurden diese gemittelten Daten zugrunde gelegt.

3.4. Auswertung

In Abb. 34-1 sind die entstandenen Gasmengen in Abhängigkeit von der relativen Reaktorlänge aufgezeichnet. Es läßt sich daraus erkennen, daß der Umsatz des Benzines mit dem Wasserdampf erst bei etwa 1/12 der Reaktorlänge beginnt. Die Anspringtemperatur liegt entsprechend t_{eff} der Abb. 34-5 bei ungefähr 435°C . Die Umsetzung des Benzines ist nach 8/12 bis 9/12 der Reaktorlänge praktisch beendet, also im Bereich von 585 bis 608°C . Von da bis zum Austritt aus dem Katalysator verläuft eine reine Methanspaltung.

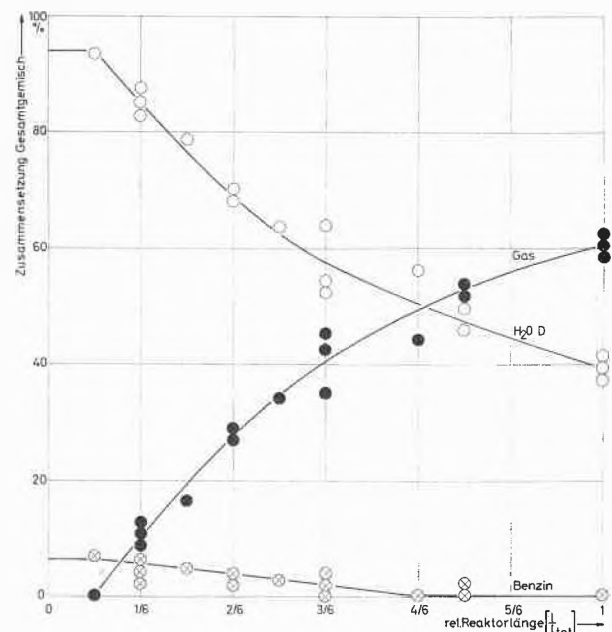


Abb. 34-1. Gemessene Anteile Benzindämpfe-Wasserdampf-Spaltgas in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

Abb. 34-2 zeigt die Änderung der trockenen Gasanalyse in Abhängigkeit von der Reaktorlänge. Die primären Produkte sind Wasserstoff und CO_2 , da das wasserdampfabhängige Boudouard-Gleichgewicht nur dann gegen Null strebt, wenn CO Null wird. Die Wasserstoffkonzentration sinkt anfänglich rasch ab, durchläuft ein Minimum von etwa 34 Vol.-% bei beendetem

Tabelle 33-1. Meßresultate

Versuchs-Nr.		5	4	6	14	16	3	13	17	2	8	12	18	1	9	11	19	7	10	15	20
Probenahmestelle	(l/l _{tot})	1/12	2/12	2/12	2/12	3/12	4/12	4/12	5/12	6/12	6/12	6/12	8/12	9/12	9/12	9/12	10/12	12/12	12/12	12/12	12/12
Wassermenge	(g/h)	825	827	821	848	833	829	852	835	828	825	860	827	827	824	873	828	825	839	849	828
Benzinmenge	(g/h)	311	314	312	308	306	314	308	310	316	314	311	309	319	313	313	310	313	308	306	307
Eintrittstemperatur	(°C)	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390
Austrittstemperatur	(°C)	720	702	715	715	715	707	720	715	710	707	713	713	700	712	690	710	712	708	707	717
Betriebsdruck	(ata)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
<i>Meßsondenentnahme:</i>																					
Wasserdampf	(Nl/h)	31,09	33,58	34,82	29,84	32,96	22,39	22,39	18,66	27,98	6,84	13,68	13,68	11,19	8,08	—	—	—	625,5	631,8	609,5
Benzin	(Nl/h)	2,197	1,255	2,089	1,868	2,041	0,706	1,020	0,707	0,628	0,157	0,314	0	0	0,079	—	—	—	0	0	0
Trockenes Gas	(Nl/h)	0	4,55	4,43	2,39	6,86	8,84	9,09	9,90	20,9	3,73	11,44	10,72	11,15	9,42	—	—	—	957,0	963,8	944,0
Temperatur	(°C)	423	459	471	490	520	495	511	528	548	530	552	600	612	600	613	646	712	708	707	717
<i>Gasanalyse (Vol.-%):</i>																					
CO ₂		—	19,9	22,7	20,8	—	20,7	22,2	22,2	20,6	21,7	21,0	21,3	21,5	20,7	20,3	20,3	16,5	16,9	16,6	—
C ₂ H ₄		—	0,2	0,1	0,2	—	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	—
CO		—	0,5	0,2	0,7	—	1,4	1,3	1,9	1,9	1,4	1,6	3,2	3,1	3,4	3,2	4,8	9,8	9,1	9,3	—
H ₂		—	62,9	64,1	59,2	—	48,7	49,1	40,7	36,8	38,9	39,0	36,0	34,6	35,1	35,4	38,6	48,1	48,3	48,5	—
CH ₄		—	16,5	12,9	19,1	—	29,2	27,3	35,1	40,5	38,0	38,2	39,3	40,7	40,7	41,0	36,2	25,6	25,7	25,6	—

Tabelle 33-2. Gemittelte Meßwerte

Meßstelle	(l/l _{tot})	0	1/12	2/12	3/12	4/12	5/12	6/12	7/12	8/12	9/12	10/12	11/12	1
<i>Gasanalyse (Vol.-%):</i>														
CO ₂		—	24,50	21,80	21,50	21,40	21,30	21,20	21,10	21,00	20,85	20,30	19,25	16,80
C ₂ H ₄		—	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	0,10	0,05	0,00
CO		—	0,00	0,45	0,70	1,00	1,30	1,65	2,05	2,55	3,25	4,80	6,80	9,45
H ₂		—	75,30	63,30	55,40	48,90	42,90	38,20	35,20	34,25	35,00	38,40	43,00	48,40
CH ₄		—	0,00	14,25	22,20	28,50	34,30	38,75	41,45	42,00	40,75	36,40	30,90	25,35
Brennwert H ₀	(kcal/Nm ³)	—	2327	3333	3858	4269	4648	4940	5118	5156	5074	4802	4471	4179
<i>Mengen je kg Benzin:</i>														
Dampfkondensat	(Nm ³)	3,340	3,340	3,163	2,964	2,796	2,655	2,527	2,413	2,307	2,210	2,128	2,059	2,004
Benzin kondensat	(Nm ³)	0,222	0,222	0,204	0,176	0,142	0,107	0,072	0,040	0,016	0	0	0	0
Trockenes Gas	(Nm ³)	0	0	0,363	0,740	1,116	1,441	1,727	1,994	2,232	2,456	2,663	2,870	3,065
Temperatur	(°C)	390	435	463	484	503	523	543	564	586	608	636	668	711
<i>Gleichgewichtsannäherungen (°C):</i>														
t _M - t _{eff}	(grd)	—	— 708	35	48	49	42	29	16	9	6	6	6	2
t _W - t _{eff}	(grd)	—	∞	90	36	16	14	12	10	9	9	8	9	12
t _B - t _{eff}	(grd)	—	— 708	— 32	— 22	— 18	— 16	— 14	— 14	— 14	— 15	— 16	— 17	— 18
Wärmebedarf ΔH _{ges}	(kcal/kg)	0	98	347	535	663	749	813	885	936	977	1000	1223	1565
Δ(ΔH _{ges})/1/12	(l/l _{tot})	—	98	249	188	128	86	69	67	51	41	23	223	342

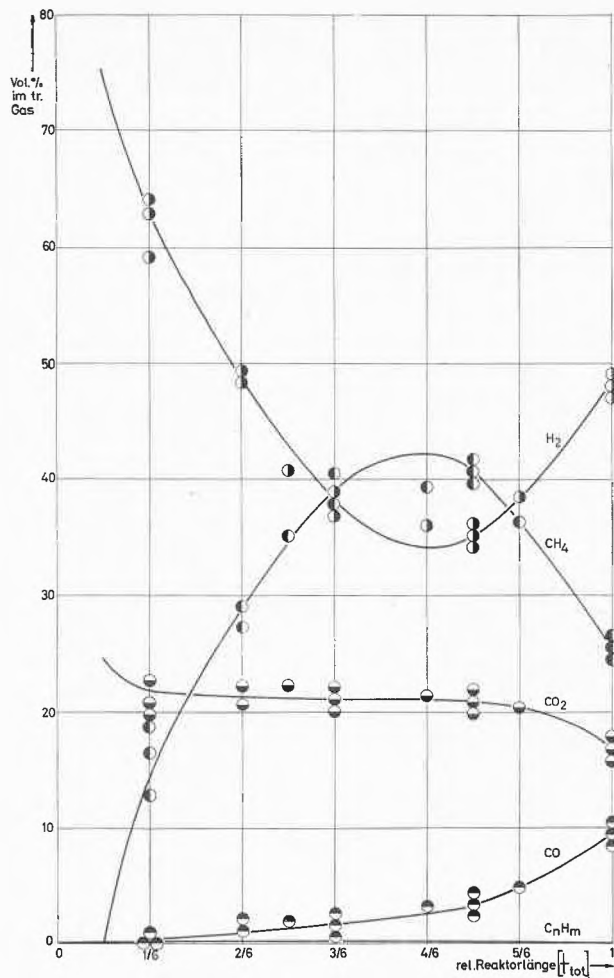


Abb. 34-2. Gemessene Anteile CO_2 , CO , H_2 , CH_4 im trockenen Spaltgas in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

Benzinumsatz und steigt dann mit zunehmender Methanspaltung wieder an.

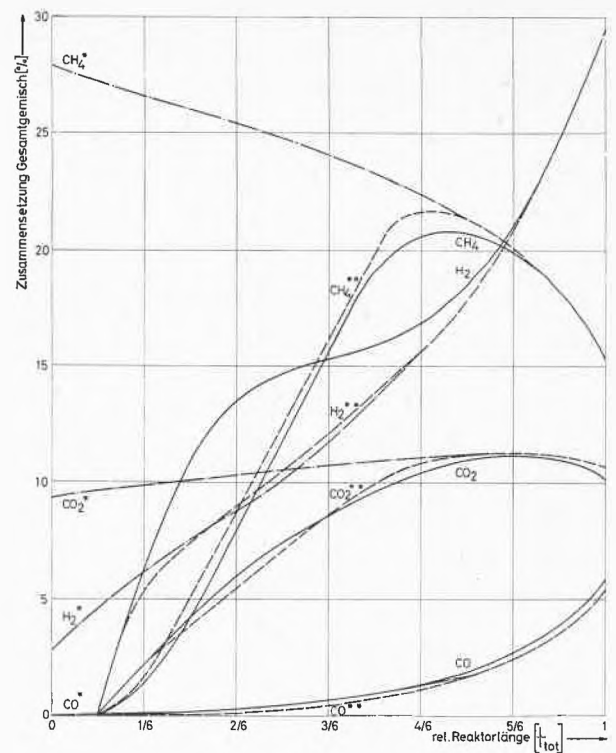
Die Grenzwerte für einen Benzinumsatz gegen Null liegen bei 75,43 Vol.-% H_2 und 24,57 Vol.-% CO_2 .

Die Kohlendioxidkonzentration fällt anfänglich gering ab, bleibt sodann bis zum vollendeten Benzinumsatz praktisch konstant und fällt im Bereich der Methanspaltung und Rückkonvertierung nochmals.

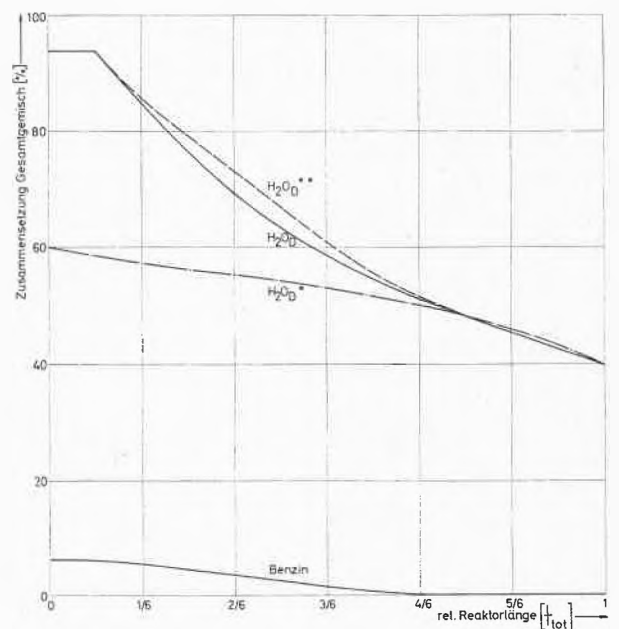
Der Methananteil steigt sehr rasch mit beginnender Benzinspaltung von 0 Vol.-% bis zu einem Maximum von etwa 42 Vol.-% und wird anschließend durch Spaltung mit Wasserdampf hauptsächlich zu Kohlenoxid und Wasserstoff wieder vermindert. Die Kohlenoxidkonzentration steigt mit beginnender Benzinspaltung erst langsam an, um im Gebiete der Methanspaltung eine steilere Zunahme zu erfahren.

Intermediär gebildete schwere Kohlenwasserstoffe, die gaschromatographisch zum überwiegenden Anteil als Äthylen identifiziert wurden, übersteigen kaum 0,2 Vol.-%. Sie verschwinden im Endgas praktisch vollständig.

In den Abbildungen 34-3 a und 34-3 b sind die auf feuchtes Gas bezogenen Gasanalysen zusammen mit den



34-3 a



34-3 b

Abbildungen 34-3 a und 34-3 b. Thermodynamische, kinetische und effektive Konzentrationen der Edukte und Produkte in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

kinetisch und thermodynamisch möglichen Konzentrationen in Funktion der Reaktorlänge aufgetragen.

Überschnidungen der thermodynamischen und kinetischen Gleichgewichtskonzentrationen, wie sie in Abbildung 34-3 a für Wasserstoff ersichtlich sind, bedeu-

ten lediglich, daß an den Schnittstellen für die vollständige wie für die teilweise Benzinumsetzung die gleiche Konzentration der betrachteten Komponente resultiert. Alle übrigen Konzentrationen sowie die absolut erzeugte Gasmenge haben völlig unterschiedliche Werte.

Die Abweichungen der effektiv gemessenen bzw. daraus gemittelten Konzentrationen von den kinetisch möglichen lassen aus den Abbildungen 34-3b und 34-3a erkennen, daß für die primäre irreversible Benzinspaltung stets mehr Wasserdampf umgesetzt wird, als die Gasphase für die Einstellung des kinetischen Gleichgewichtes benötigen würde.

So ist z. B. der Wasserdampfumsatz bei 2/6 der Reaktorlänge um etwa 3,9% zu groß. Dies hat zur Folge, daß etwa 21,7% mehr trockenes Gas entsteht, als dem kinetischen Gleichgewicht entsprechen würde. Das Gas wird somit an der Stelle wesentlich reicher an Wasserstoff und Kohlenoxiden als an Methan. Der zu Gas umgesetzte Kohlenstoff bleibt jedoch erhalten entsprechend der Voraussetzung eines bestimmten Benzinumsatzes an der entsprechenden Stelle.

Es ist angebracht, an dieser Stelle die Zuverlässigkeit der einzelnen Meßgrößen kritisch zu betrachten.

Relativ genau konnten Wasserdampfkondensat und trockene Gasmenge ermittelt werden. Bedeutend ungenauer sind die Benzinkondensatmengen und Gasanalysen von Kohlenoxid und Kohlendioxid. Kleine absolute Fehler im CO-Gehalt ergeben große Fehler in der Wassergasgleichgewichtskonstanten. Fehlmessungen von CO₂, verursacht durch große physikalische Löslichkeit im Wasserdampfkondensat sowie im Benzinkondensat, ergeben eine grobe Verfälschung der Sauerstoffbilanz. Die absolute Temperaturmessung muß mit einem Fehler von mindestens ± 10°C anberaumt werden.

Es wirken sich die erwähnten Fehler auf folgende Kurven aus:

thermodynamische Gleichgewichte:

Temperaturmeßfehler,

kinetische Gleichgewichte:

Temperaturmeßfehler und
Benzinumsatzmeßfehler,

effektive Werte:

Benzinumsatzmeßfehler,
Analysefehler und
Längenfehler der Sondeneinstellung.

Aus diesen Überlegungen läßt sich eine eindeutige positive Abweichung nur von der Wasserstoffkonzentration und eine negative Abweichung von der Wasserdampfkonzentration feststellen. Der Kurvenverlauf für die CO₂-Konzentration ist fraglich, insbesondere dürften bis zum vollständigen Benzinumsatz keine Schnittpunkte mit der kinetischen Gleichgewichtskonzentrationskurve auftreten. Aus Gründen der Sauerstoffbilanz müßten die tatsächlichen Werte oberhalb der kinetischen Kurve liegen.

Die Abweichungen vom möglichen kinetischen Methanisierungs-, Wassergas- und Boudouard-Gleichgewicht lassen sich am klarsten erkennen, wenn die den zugehörigen Molenbrüchen entsprechenden Gleichgewichtstemperaturen mit der effektiven Temperatur verglichen werden.

In Abb. 34-5 sind für die genannten Molenbrüche die zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen über der Reaktorlänge aufgetragen.

Die Gleichgewichtstemperatur für den Quotienten des Wassergases ist am Eintritt

$$\frac{CO_2 \cdot H_2}{CO \cdot H_2O} = 0 \text{ bzw. } t_{W\text{eff}}^* = \infty^\circ C.$$

Der Wert sinkt anfänglich sehr steil ab und verläuft dann wieder ansteigend, ungefähr parallel der effektiven Temperaturkurve mit einer Annäherung von etwa 10°C.

Der Quotient für das Methanisierungsgleichgewicht am Eintritt ist

$$\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = 0 \text{ bzw. } t_{M\text{eff}}^* = 0^\circ K.$$

Die Gleichgewichts-Temperatur-Kurve steigt im ersten Teil sehr steil an, schneidet die effektive Temperaturkurve und erreicht einen maximalen Abstand von etwa +50°C nach 1/3 des Reaktors. In der Folge verringert sich dann der Abstand zwischen den Kurven wieder, um im letzten Drittel der Katalysatorschicht mit einer positiven Differenz von etwa 6°C parallel zur Kurve t_{eff} zu verlaufen.

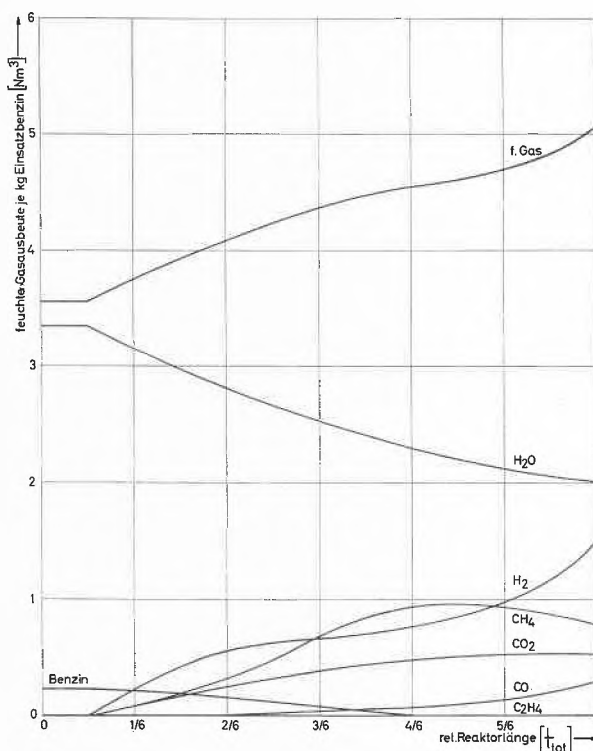


Abb. 34-4. Effektive Gasmengen der Edukte und Produkte pro 1 kg Einsatzbenzin in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

Der Quotient für das Boudouard-Gleichgewicht ist am Eintritt des Reaktors

$$\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 0 \text{ bzw. } t_{B \text{ eff}}^* = 0^\circ K.$$

Auch hier ist anfänglich mit steigendem Benzinumsatz ein steiler Anstieg der Gleichgewichts-Temperatur-Kurve zu beobachten. Die Kurve nähert sich dann von unten auf einem Minimalabstand von 14°C der effektiven Temperatur an der Stelle, wo der Benzinumsatz abgeschlossen ist, um sich dann wieder langsam von ihr zu entfernen.

Abb. 34-4 zeigt abschließend die erzeugten Gasvolumen nach Komponenten unterteilt bzw. die mit Fortschreiten der Reaktion abnehmenden Edukte.

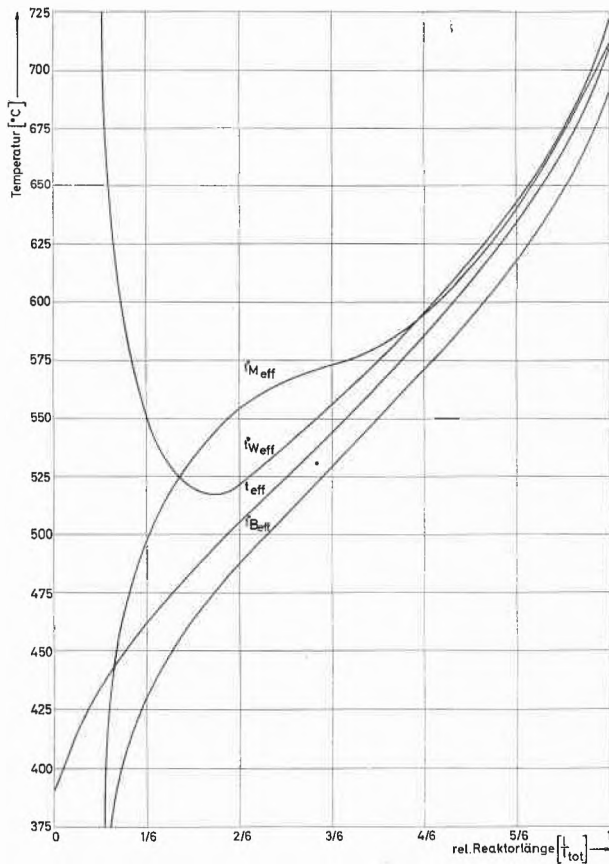


Abb. 34-5. Gleichgewichtstemperaturen für die Quotienten der Wassergas-, Methanisierungs- und Boudouard-Reaktion und effektive Betriebstemperatur in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

In Abb. 34-6 ist der Wärmebedarf für die Umsetzung von 1 kg Benzin mit 2,685 kg Wasserdampf in Abhängigkeit von der Reaktorlänge aufgetragen.

Im Gegensatz zum Weg entlang des thermodynamischen Gleichgewichtes werden beim effektiv beobachteten Prozeßablauf mit dem vorliegenden Katalysator keine exothermen Bereiche und auch keine autothermen Bedingungen durchlaufen. Die Reaktion verbraucht

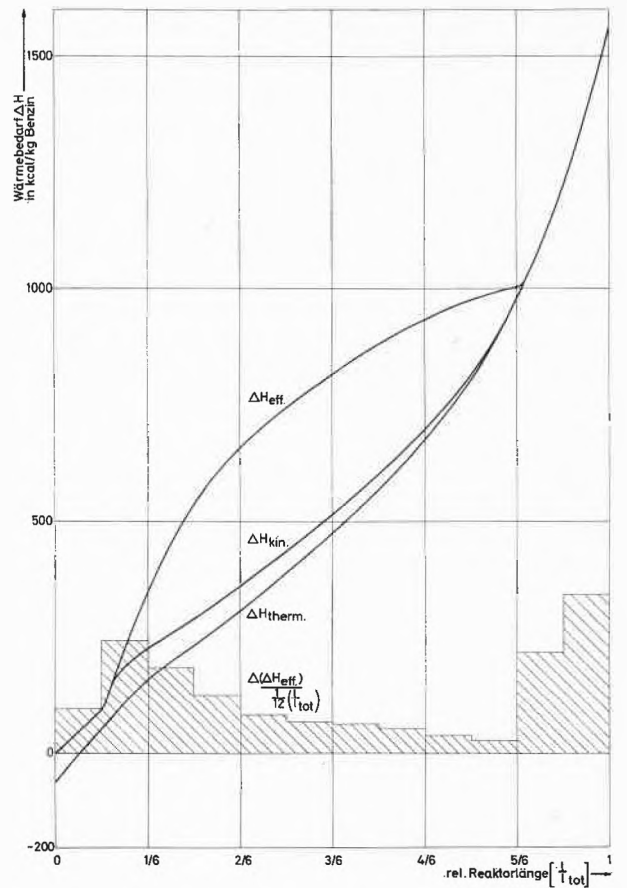


Abb. 34-6. Wärmebedarf der Benzinspaltung mit Wasserdampf bei der Einstellung des thermodynamischen und kinetischen Gleichgewichtes sowie beim effektiven Reaktionsablauf in Abhängigkeit von der Reaktorlänge

stets Wärme. Der gesamte Wärmebedarf bleibt, selbstverständlich unabhängig vom beschrittenen Weg, derselbe.

Da die Wärme von außen durch die Reaktorwand zugeführt werden muß, ist es für die Wahl der Beheizung,



Abb. 34-7. Spaltanlage zur Erzeugung von Reinwasserstoff aus Benzin. Rechte Bildseite: Spaltofen; linke Bildseite: zweistufige CO₂-Wäsche mit Stripper

d. h. der Brenneranordnung und deren Kapazität, von Bedeutung, den Wärmebedarf in einzelnen Reaktorabschnitten zu kennen.

Zudem liegt eine Begrenzung im maximal zulässigen Wärmezufuß und der maximal zulässigen Rohrwandtemperatur der Reaktorrohre vor.

Der örtliche Wärmebedarf entspricht der ersten Ableitung der ΔH_{eff} -Kurve nach der Länge, d. h. je steiler die ΔH_{eff} -Kurve ansteigt, um so höher wird der örtliche Wärmebedarf. Für Abschnitte von je 1/12 der

Reaktionsrohrlänge ist der Wärmebedarf als Blockdiagramm in Abb. 34–6 eingetragen. Der Bedarf ist beim Anspringen der Reaktion in den ersten Blockabschnitten und beim Spalten der Methananteile im letzten Reaktorabschnitt am höchsten. Dazwischen wird ein Minimum an der Stelle erreicht, wo der Benzinumsatz abgeschlossen ist.

Den Herren der Geschäftsleitung der Heinrich Koppers GmbH danke ich für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse.