

110  
G. NATTA e R. PIONTELLI

---

# Sull'utilizzazione del metano per la produzione di idrogeno



*Estratto dalla Rivista "La Chimica e l'Industria,,*

Anno XIX - APRILE 1937 - XV - pag. 177

MILANO  
VIA S. PAOLO, 10

## Sull'utilizzazione del metano per la produzione di idrogeno

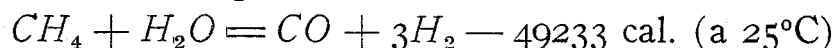
La letteratura dei brevetti è ricca di procedimenti atti alla produzione di idrogeno o di miscele di  $CO$  e  $H_2$  per decomposizione termica del metano (da solo o in presenza di vapore acqueo o di  $CO_2$  [1]).

Si tratta però di processi endotermici, che richiedono una somministrazione di calore a temperature alte, superiori agli  $800^\circ C$ , che rendono relativamente poco economici i procedimenti, per la loro bassa resa termica e per l'usura dei materiali.

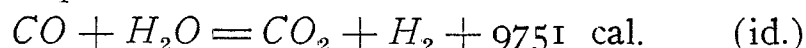
L'aggiunta di aria al metano per pareggiare, mediante una parziale combustione del gas, il bilancio termico delle reazioni chimiche di decomposizione, introduce una percentuale notevole di  $N_2$  nei gas prodotti, che li rende inadatti per la produzione di idrogeno puro o di gas da utilizzarsi per certe sintesi chimiche. Un metodo molto semplice per risolvere il problema potrebbe logicamente risultare dall'aggiunta di ossigeno al metano o alla miscela di questo con vapore. Dal lato economico, il problema diventa veramente interessante solo ora che è possibile produrre l'ossigeno in grandi impianti, con i nuovi perfezionamenti dei processi Linde-Fränk1, a prezzi estremamente bassi [2].

La reazione di crackizzazione del metano con ossigeno puro presenta però alcune difficoltà di attuazione. Infatti la temperatura risulta molto difficilmente regolabile; piccoli eccessi di  $O_2$  causerebbero temperature elevatissime, tali da compromettere la resistenza dei materiali impiegati nelle camere di reazione. Viceversa un difetto di ossigeno causerebbe la separazione di  $C$  elementare.

Tali inconvenienti possono venire attenuati per aggiunta di vapore acqueo, il quale, sia per la sua capacità termica, sia per la reazione endotermica :



e per quella esotermica :



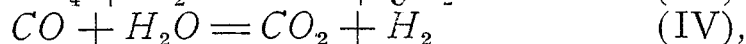
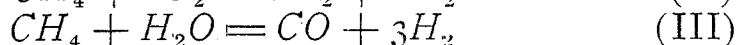
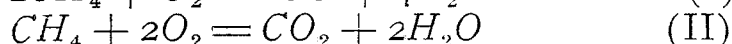
agisce da volano termico sul sistema.

Abbiamo perciò ritenuto interessante, anche per l'importanza pratica del problema, di studiare le condizioni di equilibrio teoricamente raggiungibili partendo dal sistema  $CH_4 - O_2 - H_2O$ .

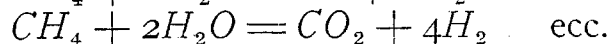
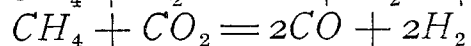
Abbiamo limitato lo studio a quelle condizioni di temperatura ( $800-1400^\circ\text{C}$ ), nelle quali l'equilibrio risulta facilmente e rapidamente raggiunto, anche in assenza di particolari catalizzatori. Tali temperature non implicano difficoltà eccessivamente gravi per la realizzazione industriale del procedimento e consentono, in pratica, velocità di reazione così alte, che i risultati dei calcoli termodinamici (anche per il fatto che le proprietà termiche dei componenti sono ben note) possono venir accettati senza timore che differiscano in modo rilevante dalla realtà. I calcoli sono stati estesi sino ad una temperatura limite inferiore di  $800^\circ\text{C}$ , sebbene le ipotesi di calcolo, per quanto riguarda la scomparsa del metano ed il raggiungimento dell'equilibrio, a tale temperatura non corrispondano ad una approssimazione così soddisfacente come alle più alte temperature da noi considerate, le quali sono anche preferibili per ragioni inerenti alla pratica attuazione dei procedimenti.

#### Determinazione delle composizioni di equilibrio.

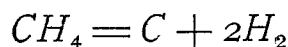
Tra le reazioni possibili si possono considerare come indipendenti le seguenti :



mentre le reazioni :



corrispondono ad equilibri concatenati ai precedenti. La reazione :

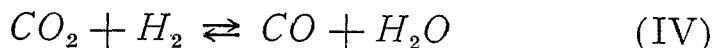


può essere trascurata non verificandosi praticamente quando si operi in presenza di una sufficiente quantità di vapore acqueo e di ossigeno. Le reazioni di dissociazione del vapore acqueo, del  $CO_2$ , e dell'idrogeno sono pure da trascurarsi nelle condizioni considerate; così le reazioni di formazione di altri composti organici (\*).

La possibilità che rimanga del metano indecomposto è da prendere in considerazione solo alle temperature più basse. Le condizioni di equilibrio danno, ad es. ad  $800^\circ C$ , per un rapporto molare iniziale  $CH_4:H_2O=2:1$  che corrisponde a condizioni tra le più sfavorevoli (sotto questo riguardo) un tenore finale di  $CH_4$  di circa il 2,3%. D'altra parte già a  $900^\circ$ , per lo stesso rapporto iniziale, si ha un tenore di circa il 0,2%. Risulta perciò giustificato trascurare la presenza di metano dopo la reazione.

### Impostazione dei calcoli termodinamici.

A pressione atmosferica, e nell'intervallo di temperatura considerato ( $800-1400^\circ C$ ), i prodotti di reazione, con approssimazione più che sufficiente per la pratica, sono costituiti da  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ , le cui proporzioni relative sono, ad ogni temperatura, rette dalle condizioni di equilibrio del gas d'acqua:



Facendo riferimento ai numeri  $n$  di grammo moleco-

(\*) Per agevolare la discussione dei vari equilibri, e giustificare le ipotesi precedenti, si riportano le espressioni delle diminuzioni di energia libera [3], corrispondenti alla formazione dei diversi composti dagli elementi, a pressione atmosferica, in funzione di  $T$  (temperatura assoluta). Da esse si ottengono, per somma algebrica, le espressioni relative a tutte le reazioni considerate, e dividendo per  $4,575 T$  si deduce il logaritmo decimale delle corrispondenti costanti di equilibrio nelle cui espressioni le pressioni parziali in atmosfere dei *prodotti* della reazione compaiono al numeratore:

$$\left. \begin{aligned} H_2 + \frac{1}{2} O_2 &= H_2O ; -\Delta F^\circ = 57120 - 2,75 T \ln T + \\ &\quad + 0,00075 T^2 + 6,65 T \\ C_{gr} + \frac{1}{2} O_2 &= CO ; -\Delta F^\circ = 27070 + 2,05 T \ln T - \\ &\quad - 0,00225 T^2 + 0,2 \times 10^{-6} T^3 + 7,92 T \\ C_{gr} + O_2 &= CO_2 ; -\Delta F^\circ = 942110 - 0,30 T \ln T - 0,0003 T^3 - \\ &\quad - 0,05 \times 10^{-6} T^3 + 7,92 T \\ C_{gr} + 2 H_2 &= CH_4 ; -\Delta F^\circ = 15320 - 11,00 T \ln T + \\ &\quad + 0,0058 T^2 - 0,5 \times 10^{-6} T^3 + 50,94 T \end{aligned} \right\}$$

le dei diversi composti, ed attribuendo alla miscela iniziale la composizione seguente :

$$n_{CH_4} = 1 \quad ; \quad n_{O_2} = a \quad ; \quad n_{H_2O} = b \quad ,$$

la miscela finale conterrà, per ogni grammo molecola di  $CH_4$  di partenza, i seguenti numeri di grammo molecole dei gas prodotti :

$$n'_{H_2O} = \beta \quad ; \quad n'_{CO} = \gamma \quad ; \quad n'_{CO_2} = \delta \quad ; \quad n'_{H_2} = \eta,$$

cioè avrà la seguente composizione percentuale molare :

$$H_2O = \frac{\beta}{\beta + \gamma + \delta + \eta} \text{ ecc.}$$

Le variabili  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$  dipendono da  $a$ ,  $b$  e dalla temperatura, alla quale si suppone raggiunto l'equilibrio. Esse sono anzitutto legate tra di loro dall'isoterma della reazione (IV) :

$$K = \frac{\gamma \beta}{\eta \delta} \quad (A)$$

e, in secondo luogo, dalle equazioni dei bilanci degli elementi (Carbonio, Ossigeno, Idrogeno), esprimenti l'eguaglianza tra le loro quantità iniziali e finali :

$$1 = \gamma + \delta \quad (B) \text{ (bilancio del carbonio)}$$

$$a + \frac{b}{2} = \frac{\beta}{2} + \frac{\gamma}{2} + \delta \quad (C) \text{ (bilancio dell'ossigeno)}$$

$$2 + b = \beta + \eta \quad (D) \text{ (bilancio dell'idrogeno).}$$

Mediante le relazioni (A), (B), (C), (D) è possibile esprimere  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$  in funzione di  $a$  e  $b$  e quindi, prefissata la composizione iniziale (cioè i valori di  $a$  e  $b$ ), determinare la composizione di equilibrio per ogni data temperatura finale.

Per ottenere praticamente miscele, aventi la composizione così determinata, è però necessario regolare il bilancio termico del processo, determinando, caso per caso, il calore che deve essere ceduto o sottratto alla miscela, in modo che la temperatura alla quale si stabilisce l'equilibrio sia effettivamente quella preventivata. Per lo svolgimento dei calcoli, si è pertanto ritenuto conveniente introdurre, come relazione supplementare, l'equazione del bilancio termico, scritta per una condizione praticamente realizzabile. In questo modo si rende dipendente anche una delle variabili  $a$  e  $b$ , cioè la scelta della

composizione iniziale rimane solo in parte arbitraria; ma i risultati ottenuti assumono soltanto in questo modo un reale interesse pratico. L'equazione del bilancio termico non è altro che la traduzione analitica del principio della conservazione dell'energia e si può impostare, ad esempio, supponendo di far avvenire a 25°C la trasformazione chimica che porta dalla composizione iniziale a quella finale, e scrivendo che il calore sviluppato nella reazione (somma algebrica dei calori  $q$  di formazione dagli elementi a 25°C e a pressione atmosferica), insieme a quello scambiato con l'ambiente, va speso a riscaldare la miscela (nella sua composizione finale) da 25°C alla temperatura alla quale si ammette che si stabilisca l'equilibrio. Poichè si suppone che la pressione rimanga sempre di una atmosfera, il calore assorbito corrisponderà all'aumento del contenuto termico ( $\Delta H$ ) delle molecole presenti nella miscela finale, nel passaggio da 25°C alla temperatura di equilibrio a pressione atmosferica. Indicando con  $Q$  il calore di preriscaldamento (da 25°C alla temperatura iniziale effettiva della miscela di partenza), diminuito di quello ceduto all'ambiente (per dispersioni termiche), l'equazione del bilancio termico assume la forma generale:

$$\gamma (q_{CO} - \Delta H_{CO}) + \delta (q_{CO_2} - \Delta H_{CO_2}) + \beta (q_{H_2O} - \Delta H_{H_2O}) - b q_{H_2O} - q_{CH_4} - \eta \Delta H_{H_2} + Q = 0.$$

Nella impostazione dei calcoli si è considerata la condizione adiabatica, cioè si è posto  $Q = 0$ , supponendo che il calore di reazione venga interamente impiegato per il raggiungimento della temperatura finale. Ciò può facilmente realizzarsi in pratica qualora le perdite (per irraggiamento ecc.), variabili caso per caso, vengano compensate con un adatto preriscaldamento della miscela gassosa (in parte già ottenuto con l'impiego di vapore a 100°, anzichè a 25° come supposto nei calcoli). Si è anche ammesso che le condizioni di equilibrio corrispondano alle temperature di calcolo. In pratica, è possibile ottenere questo, qualora i gas uscenti dalla camera di reazione vengano rapidamente raffreddati (ad esempio utilizzandoli per produrre vapore di ricupero).

Con procedimento analogo, ed in base alle stesse ipotesi, si sono calcolate anche le composizioni di equilibrio (sempre per l'intervallo di temperatura 800-1400°C) corrispondenti a miscele iniziali  $CH_4 - CO_2 - O_2$  (\*\*).

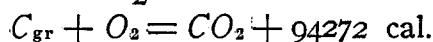
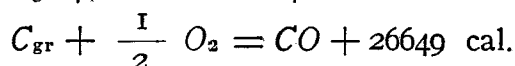
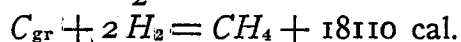
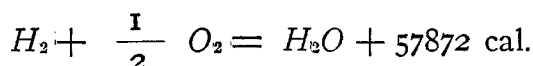
(\*\*) DATI TERMOCHIMICI: Per i calori di formazione si sono

## Discussione dei risultati.

Il diagramma ternario della fig. 1 esprime le composizioni delle miscele iniziali  $CH_4 - O_2 - H_2O$  che permettono di ottenere temperature di reazione comprese tra  $800$  e  $1400^\circ C$ . La presenza di vapore acqueo agisce da regolatore termico. Infatti, ad esempio, per il 20% di vapore acqueo iniziale i rapporti molari  $CH_4 : O_2$ , per le temperature di  $1000-1200^\circ C$ , devono risultare rispettivamente 1,54 e 1,46; mentre per il 70% di vapore acqueo, tali rapporti devono essere 1,07 e 0,90. L'aggiunta di vapore aumenta però il consumo di ossigeno. I consumi di ossigeno e di vapore, e le composizioni di equilibrio della miscela finale, per i diversi casi considerati, risultano dai diagrammi della fig. 2, nei quali si sono rappresentati i numeri di grammo molecole dei diversi composti nelle diverse condizioni, riferiti ad una di  $CH_4$  nella miscela iniziale, adottando come variabile indipendente (sulle ascisse) il numero  $b$  di grammo molecole di vapore nella miscela iniziale. Il diagramma ternario della fig. 3 ed i diagrammi della fig. 4 forniscono i corrispondenti risultati relativi alle miscele iniziali  $CH_4 - CO_2 - O_2$ .

Il  $CO_2$  esercita un'azione regolatrice analoga a quella prodotta dal vapore acqueo, e consente di ottenere rapporti  $CO : H_2$  superiori a quelli che si ottengono usando  $H_2O$ , che possono risultare preferibili qualora i

adottati i seguenti valori [4] (riferentisi agli elementi presi a  $25^\circ C$  ed alla pressione di 1 atmosfera):



Per la costante dell'equilibrio del gas d'acqua, e per i calori molari, si sono adottate le espressioni seguenti [3], che forniscono risultati in buon accordo con le migliori determinazioni sperimentali (termochimiche dirette, e spettroscopiche [5]):

$$\log_{10} K = \frac{-2190}{T} + 0,201 \log_{10} T - 0,000393 T + 5,46 \times 10^{-8} T^2 - 2,9792$$

$$C_p \text{ cal/Mole} \left\{ \begin{array}{ll} H_2 & 6,70 + 0,0007 T \\ O_2 = CO & 6,50 + 0,0010 T \\ H_2O & 7,20 + 0,0027 T \\ CO_2 & 7,40 + 0,0066 T - 1,50 \times 10^{-6} T^2 \end{array} \right.$$

gas prodotti debbano venire utilizzati in certe sintesi chimiche.

Per la produzione di idrogeno, è possibile convertire il  $CO$  presente nei gas mediante reazione con vapore acqueo, in presenza di catalizzatori. A temperature inferiori ai  $500^{\circ}C$ , e con catalizzatori adatti, la conversione può essere effettuata senza che avvenga la reazione di sintesi del metano. L'impianto di conversione risulta notevolmente semplificato rispetto agli impianti normali, in quanto non occorre alcun preriscaldamento dei gas

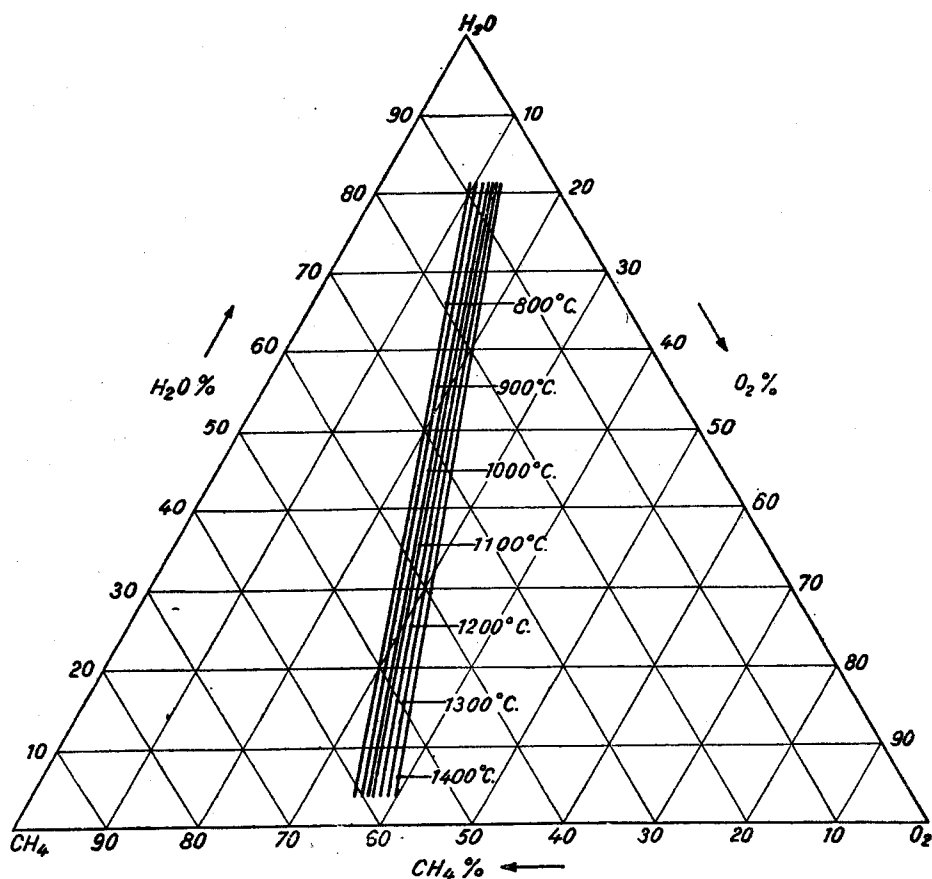


Fig. 1 - Composizioni delle miscele iniziali  $CH_4 - H_2O - O_2$ , alle quali corrispondono temperature d'equilibrio da  $800$  a  $1400^{\circ}C$  (percentuali molari).

prima della reazione, ma piuttosto un raffreddamento, data la loro alta temperatura dopo la reazione preliminare e la esotermicità della reazione.

Per le miscele prodotte partendo da  $CH_4 - H_2O - O_2$ , la quantità di idrogeno ottenibile nei diversi casi considerati è rappresentata (sempre in funzione della quantità iniziale di vapore) nella fig. 5, dove è pure indicato il consumo di ossigeno, la quantità di vapore occor-



rente per la conversione a 400°C (espressa come percentuale aggiunta al gas secco) (\*\*\*) , e la quantità di vapore esistente nella miscela (pure espressa allo stesso modo).

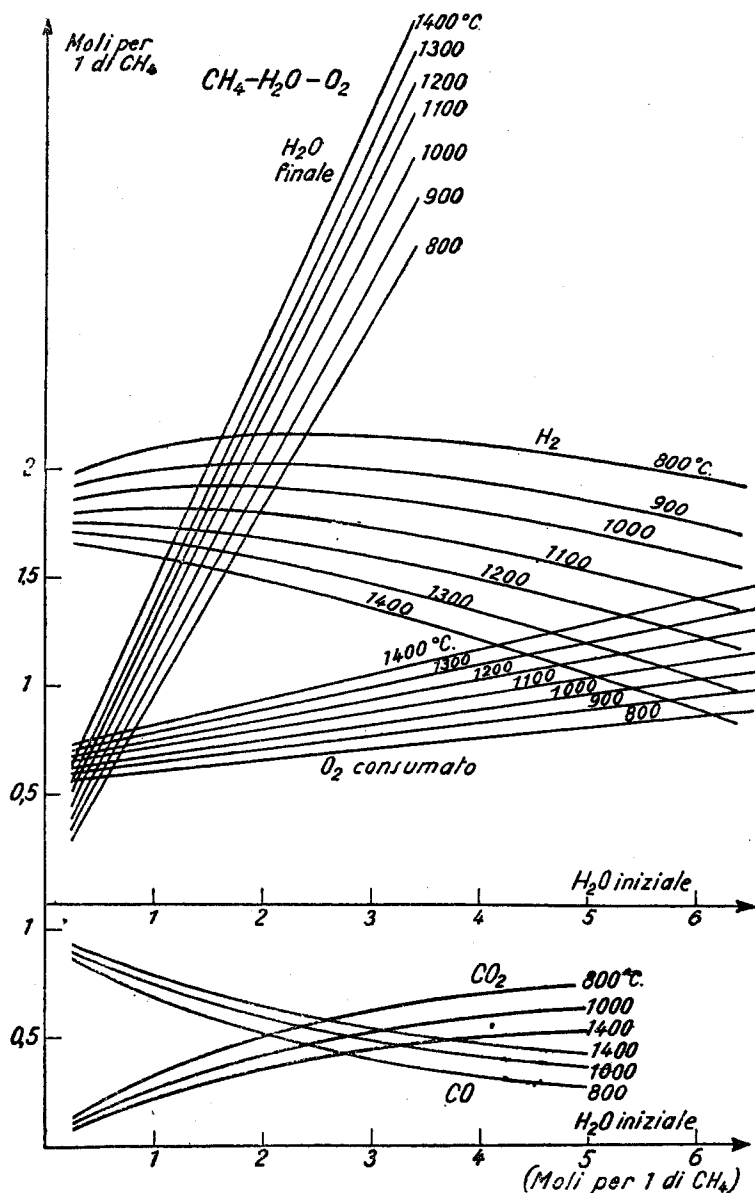


Fig. 2 - Composizioni di equilibrio (da 800 a 1400°C) ottenibili partendo da miscele  $CH_4 - H_2O - O_2$

(\*\*\*) Per il calcolo dei risultati della conversione si è supposto che venga raggiunto l'equilibrio del gas d'acqua a 400°C in modo che rimanga un contenuto di  $CO$  nel gas secco del 2%, determinando (secondo l'isoterma di equilibrio) la quantità di vapore acqueo occorrente, espressa come percentuale aggiunta al gas secco. Nelle condizioni in cui la quantità di vapore presente è risultata superiore a quella occorrente per spingere la conversione fino a ridurre il  $CO$  al 2%, si è calcolata la quantità di  $CO$  di equilibrio, e se ne è dedotta quella dell' $H_2$  ottenibile.

Il contenuto in  $CO$  e in  $H_2$  dei gas li rende adatti, dopo eliminazione parziale o totale di  $CO_2$ , per alcune sintesi organiche. Per la sintesi dell'alcool metilico, il problema può essere risolto non eliminando totalmente il  $CO_2$  dal gas ottenuto, ma lasciandone una proporzione tale che:

$$n_{H_2} = 2n_{CO} + 3n_{CO_2}$$

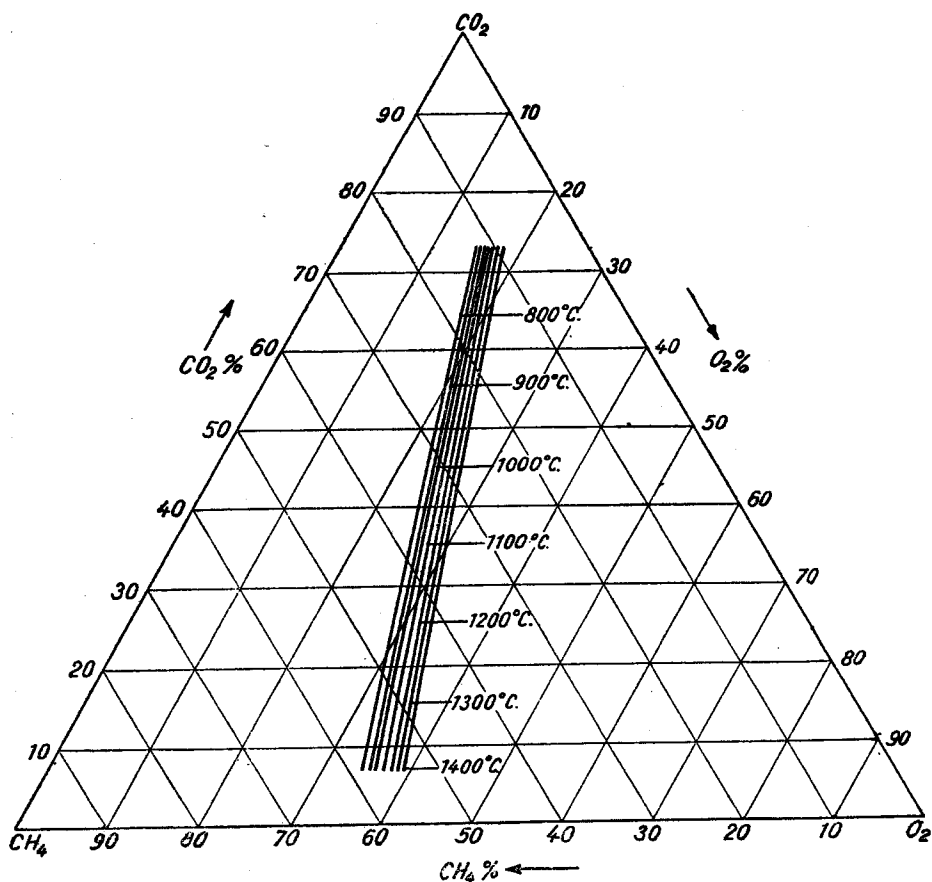


Fig. 3 - Composizioni delle miscele iniziali  $CH_4 - CO_2 - O_2$ , alle quali corrispondono temperature di equilibrio da 800 a 1400°C

Il quantitativo di alcool metilico teoricamente ottenibile nei diversi casi considerati è rappresentato (sempre per sistemi iniziali  $CH_4 - H_2O - O_2$ , ed in funzione della quantità iniziale di vapore) dalla fig. 6.

Sempre partendo da miscele  $CH_4 - H_2O - O_2$ , è possibile ottenere un gas contenente  $CO$  e  $H_2$  nel rapporto molare 1 : 2, quale occorre, ad esempio, per la sintesi del metanolo e per quella della benzina di Fischer. Nella tabella seguente sono raccolte, per le temperature da 1000° a 1400°C, le composizioni iniziali che permettono di realizzare questa condizione, e le corrispon-

denti composizioni finali (tutte espresse mediante le percentuali molari dei diversi composti).

TABELLA I.

Miscela iniziale				Miscela finale			
T °C	CH <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> O %	O <sub>2</sub> %	CO %	H <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	CO <sub>2</sub> %
1000	57.1	7.2	35.7	29.5	59.0	8.8	2.7
1100	54.1	10.8	35.1	28.1	56.3	12.6	3.0
1200	48.9	18.1	33.0	26.1	52.2	18.0	3.7
1300	42.0	27.3	30.7	23.3	46.5	26.0	4.2
1400	37.0	33.4	29.6	20.5	41.0	33.4	5.1

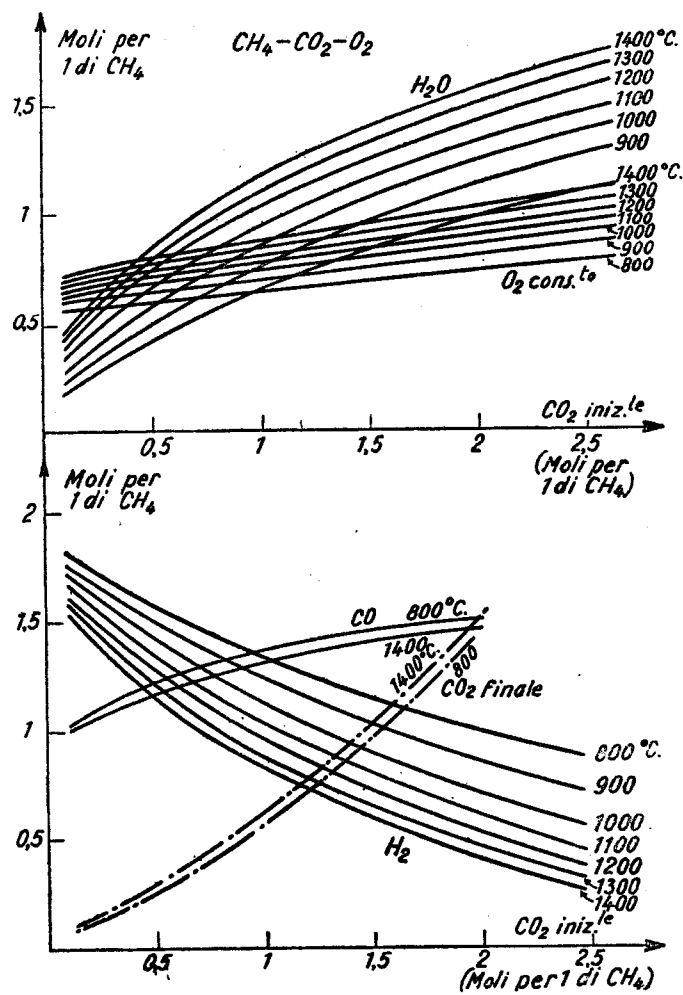


Fig. 4 - Composizioni di equilibrio (da 800 a 1400°C) ottenibili partendo da miscele CH<sub>4</sub> - CO<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> (percentuali molari).

Per ottenere un gas contenente  $CO$  e  $H_2$  nel rapporto molare 1 : 2, partendo da miscele iniziali più ricche in vapor acqueo, si può mescolare ad esse una determinata quantità di  $CO_2$ . Questa può provenire dagli

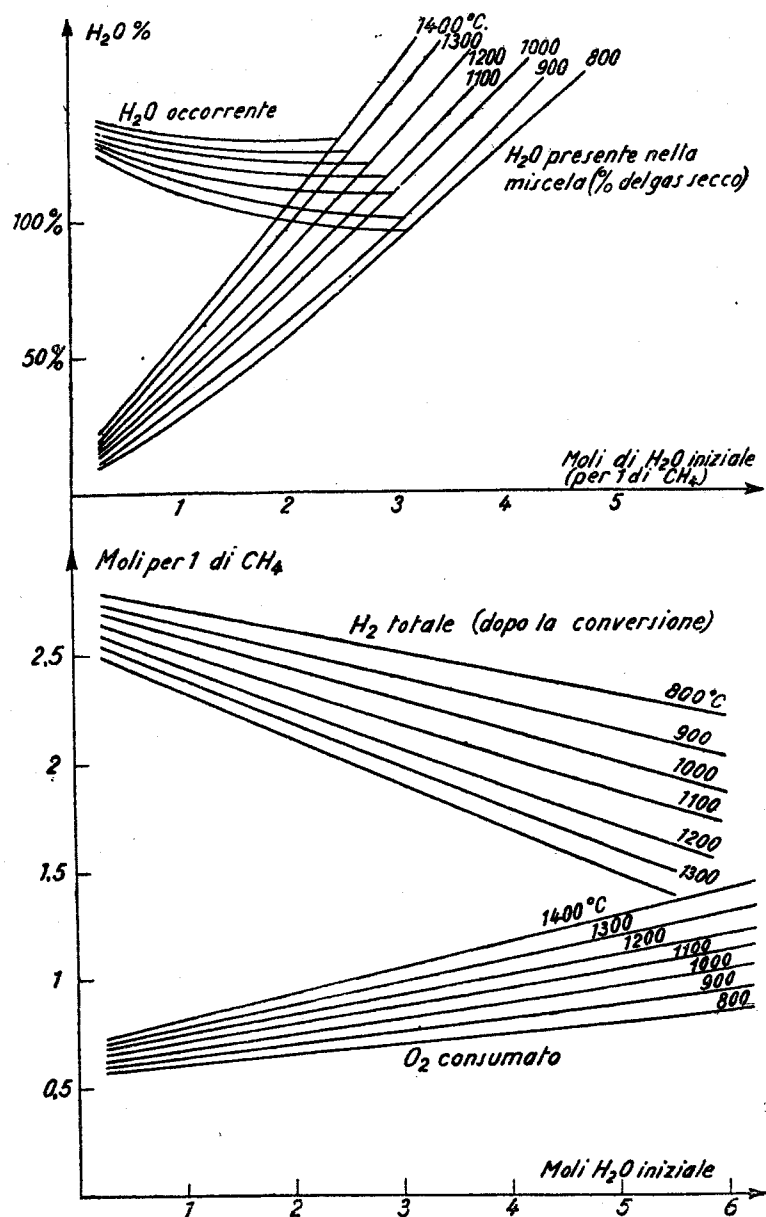


Fig. 5 - Idrogeno ottenibile per conversione catalitica a  $400^\circ C$  di miscele provenienti dal sistema  $CH_4 - H_2O - O_2$ ; ossigeno consumato nel processo di combustione parziale; vapore acqueo occorrente per la conversione.

stessi apparecchi di lavaggio (con acqua sotto pressione) usati per eliminare il  $CO_2$  dalle miscele finali. A titolo di esempio, si sono studiate le condizioni di equilibrio a  $1000^\circ C$  delle miscele provenienti dal sistema iniziale  $CH_4 - CO_2 - H_2O - O_2$ , introducendo la con-

dizione supplementare che nella miscela finale il rapporto molare  $H_2 : CO$  risulti uguale a 2 (fig. 7).

Dai diagrammi rappresentati nelle figure 4 e 5 risulta, ad esempio, che, utilizzando i gas prodotti per combustione incompleta di 1 m<sup>3</sup> di  $CH_4$  a 1000°C, è possibile ottenere:

1° - mediante conversione catalitica a 400°C, una quantità di idrogeno di m<sup>3</sup> 2,7, con un consumo complessivo di vapore (nella miscela iniziale e nella conver-

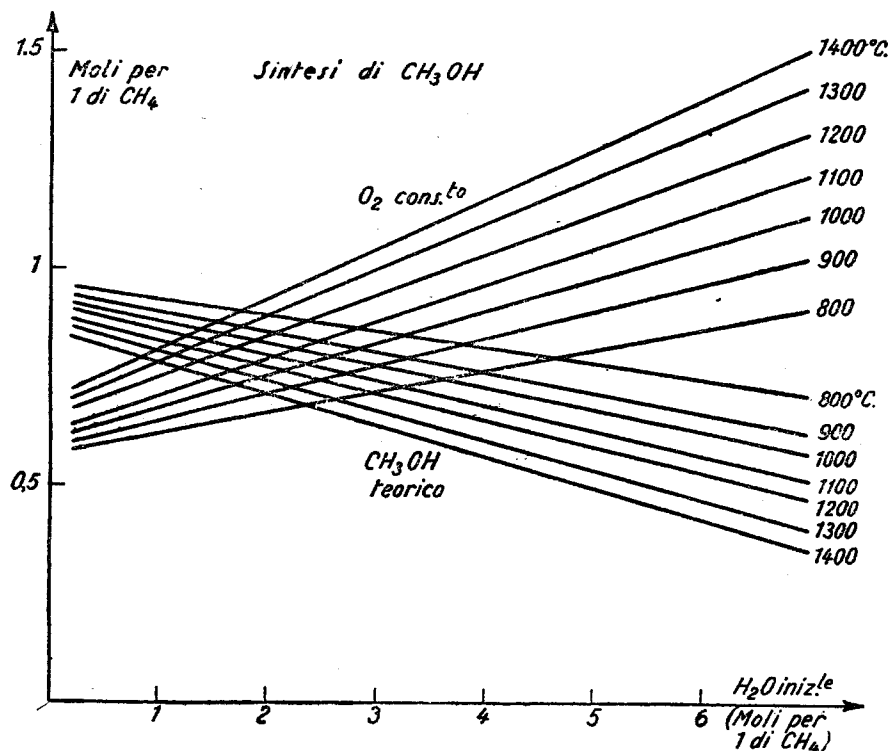


Fig. 6 - Alcool metilico teoricamente ottenibile dalle miscele provenienti dal sistema  $CH_4 - H_2O - O_2$ ; ossigeno consumato nel processo di combustione parziale.

sione) di kg 1,05, ed un consumo di ossigeno di m<sup>3</sup> 0,23 per m<sup>3</sup> di  $H_2$  prodotto.

2° - mediante sintesi, una quantità teorica di alcool metilico di kg 1,28, con un consumo di vapore di kg 0,16 (nella miscela iniziale), e di m<sup>3</sup> 0,48 di ossigeno, per kg di  $CH_3OH$  prodotto.

Questi risultati dimostrano la possibilità di utilizzare gas naturali o gas di distillazione, ricchi in metano, per la produzione di idrogeno o di miscele  $CO + H_2$  con processi catalitici estremamente semplici e con consumi di ossigeno che non risultano economicamente proibitivi, purchè si possa produrre l'ossigeno occorrente in unità di capacità produttiva sufficientemente grande.

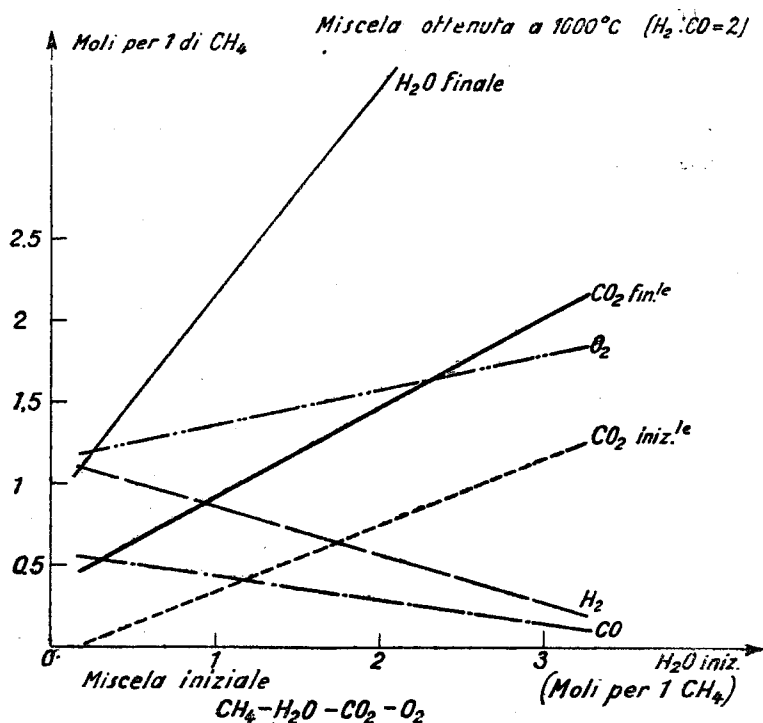


Fig. 7 - Composizioni ottenibili a 1000°C partendo da miscele  $CH_4-CO_2-H_2O-O_2$  (colla condizione  $H_2:CO=2$ ).

### Riassunto.

E' stata studiata la combustione incompleta di  $CH_4$ , in presenza di  $CO_2$  e di  $H_2O$ , a temperature tra 800 e 1400°C. Per i sistemi ternari  $CH_4-H_2O-O_2$  e  $CH_4-CO_2-O_2$ , sono state determinate le composizioni finali di equilibrio teorico in funzione di quelle iniziali, per le quali la temperatura di equilibrio (supponendo la reazione adiabatica) risulta compresa tra 800 e 1400°C.

Per il sistema  $CH_4-H_2O-O_2$  sono state determinate:

1° - Le condizioni per le quali è possibile ottenere nei gas finali un rapporto molare  $H_2:CO=2$ , adatto per certe sintesi chimiche.

2° - Le quantità di metanolo teoricamente ottenibili per sintesi dai gas prodotti (determinando i consumi di ossigeno e di vapore nel processo primario di combustione parziale del metano).

3° - Le quantità teoriche di idrogeno ottenibili per conversione catalitica a 400°C delle miscele prodotte (valutando i consumi di ossigeno e di vapore).

I risultati ottenuti sono stati raccolti in diagrammi che permettono di determinare le condizioni più favorevoli per una pratica utilizzazione del metano per gli scopi indicati.

E' stato inoltre studiato il sistema quaternario  $CH_4-CO_2-H_2O-O_2$ , a  $1000^\circ C$ , per le condizioni che permettono di ottenere un rapporto  $H_2 : CO = 2$ .

Roma-Milano, marzo 1937-XV.

G. NATTA e R. PIONTELLI

### BIBLIOGRAFIA

- [1] C. CANDEA-KHUN: *Chimie et Industrie*, n° speciale, p. 866 (1933); A. PARIS: *Chimie et Industrie* 31, 411, (1934); PADOVANI: « Studi e ricerche sui combustibili » - Vol. I-II-III; PINCASS: « Industr. Herstell. von Wasserstoff », Leipzig, 1933; TAYLOR: « Industr. Hydrogen », New York, 1921; MATIGNON-SEON: *Compt. rend.*, 195, 1345 (1932); LAUPICHLER: *Chem. Met. Eng.* 43, 122, (1936); STORCH H.-GOLDEN: *Ind. Eng. Chem.* 25, 768 (1933); KARZHAVIN: *Ind. Eng. Chem.* 28, 1042 (1936); HAWK-STORCH-FIELDNER, *Ind. Eng. Chem.* 24, 23 (1932).
- [2] P. DOLCH, *Chem. Zeitung* 59, 1024 (1935).
- [3] CHIPMAN, *Ind. Eng. Chem.* 24, 1013 (1932).
- [4] ROSSINI, *Bureau of Stand. J. of Res.* 6, 1049 (1930).
- [5] BRYANT, *Ind. Eng. Chem.* 23, 1019 (1931).