

41. Untersuchungen zur Umwandlung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in Methan bei erhöhtem Druck.

Von Franz Fischer und Helmut Pichler.

	Seite
Einleitung	386
Versuchsanordnung	386
Hydrierung des im Kokereigas enthaltenen Kohlenoxyds zu Methan	386
Umwandlung des Kohlenoxyds eines kohlenoxydreichen Mischgases zu Methan	387
Einfluß verschiedener Stoffe auf die Bildung von Methan	388
Reduktion von Kohlensäure zu Methan	388
Hydrierung von Magnesit	389
Zusammenfassung	389

Vor einiger Zeit haben wir über Arbeiten berichtet¹⁾, die sich mit dem „Einfluß des Druckes auf einige Umsetzungen des Wassergases“ befassen. Es wurde die vorhandene Literatur weitgehend berücksichtigt und u. a. die Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ behandelt. Dieses liegt bei Atmosphärendruck bei hohen Temperaturen (900°) vollständig auf der Kohlenoxydseite, bei niedrigeren Temperaturen (400°) auf der des Methans. Druckverminderung bringt, wie dies auch theoretisch ermittelbar ist, eine Verschiebung nach der rechten Seite, während hoher Druck das Gegenteil, nämlich Methanbildung auch bei 600–700° noch bewirkt.

In vorliegender Arbeit sind einige Versuche zusammengestellt, bei welchen Kohlenoxyd bzw. Kohlensäure bei hohen Drucken in Methan umgewandelt wurde, bei Temperaturen, bei welchen Kohlenoxyd bei Atmosphärendruck auch theoretisch nicht mehr restlos in Methan umgewandelt werden kann. Die Abb. 6 der genannten Veröffentlichung zeigte, in welchem Maße der Druck mit der Temperatur gesteigert werden muß, wenn man ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch in Methan und Kohlensäure umwandeln will. Das Arbeiten bei hohen Temperaturen könnte den Vorteil besitzen, daß man zur schnellen Gleichgewichtseinstellung keine oder aber weniger empfindliche Katalysatoren verwenden könnte, als bei der normalen Temperatur von rund 300°.

Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in einem V₂A-Stahlrohr von 2 m Länge und 1,5 cm lichter Weite ausgeführt. Es ruhte zur Beheizung in einem 1,5 m langen elektrischen Ofen. Bei einer Reihe von Versuchen war das Rohr mit Stoffen gefüllt, welche die Umsetzung katalytisch beeinflussen sollten. Die Temperaturmessung erfolgte außen am Metallrohr mit Platin-Platin-Rhodium-Thermoelementen.

Die Gase, deren Kohlenoxyd in Methan umgewandelt werden sollte, wurden auf Stahlflaschen aufgepreßt und aus diesen für die Versuche entnommen.

Hydrierung des im Kokereigas enthaltenen Kohlenoxyds zu Methan.

Tafel 1 bringt Versuche, bei welchen Kokereigas (2,2 % CO₂; 1,8 % s. K. W.; 0,7 % O₂; 4,9 % CO; 55,2 % H₂; 24,0 % CH₄; 0,0 % C₂H₆; 11,2 % N₂) bei 70–80 at Druck und 700° erhitzt wurde.

¹⁾ Brennstoff-Chem. 12, 365 (1931) da. Bd. Nr. 40.

Tafel 1. Anfangsgas: Kokereigas; Druck 70—80 at; Temperatur 700°.

1/Std.	Zeit Std.	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂
0	3	0,0	0,2	0,5	1,5	39,6	44,4	0,0	13,8
1	1	2,1	0,3	0,3	3,3	47,9	32,6	0,5	13,0
1	18	0,0	0,0	0,2	0,6	37,7	47,3	0,0	14,2
5	5-5	0,7	0,0	0,0	3,5	49,5	33,3	1,2	11,8

Bei Versuch 1 wurde mit ruhendem Gas, bei Versuch 2 und 3 mit 1 1/2 Stde., bei Versuch 4 mit 5 1/2 Stde. (hinter der Apparatur entströmendes Reaktionsgas) gearbeitet. In der Spalte Zeit ist die Versuchsdauer angegeben, nach welcher die Gase zur Analyse entnommen wurden. Aus der Tafel ist die Zusammensetzung der Reaktionsgase zu ersehen. Bei Versuch 1 sind Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Bildung von Methan verschwunden. Diese Umwandlung ist bei Versuch 3 am vollständigsten. Bei Versuch 4, bei 5 1/2 Std. Gasdurchsatz ist sie noch nicht beendet.

Die Versuche zeigen, daß bei der Verwendung hoher Temperaturen und der dann durch die Gleichgewichte bedingten hohen Drucke Kohlenoxyd und Kohlensäure auch ohne Verwendung aktiver Katalysatoren zu Methan hydriert werden können.

Umwandlung des Kohlenoxyds eines kohlenoxydreichen Mischgases zu Methan.

Tafel 2 bringt Versuche analog jenen der Tafel 1. Das zur Umsetzung gelangende Gas war ein Gemisch von Kokereigas und Wassergas im Verhältnis 1:1. Der Kohlenoxydgehalt betrug 21—22%. Die Versuche 2 und 3 wurden mit ruhendem Gas, Versuch 1 mit 1/2 1/2 Std.

Tafel 2. Anfangsgas: Kokereigas + Wassergas (1:1); Anfangsdruck 80 at; Temperatur 700°.

1/Std.	Zeit Std.	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂
1/2	18	3,4	0,0	0,2	10,4	12,0	52,8	3,6	17,6
0	3,3	4,8	0,4	0,3	13,9	23,8	44,0	0,0	12,8
0	60	0,0	0,0	0,2	1,2	16,6	62,0	0,0	20,0

Durchsatz ausgeführt. Bei Versuch 3 wurden bei 200° 80 at Mischgas aufgepreßt. Während der 20 Minuten dauernden Anheizung auf 700° stieg der Druck auf 114 at, um dann während der 60-Stunden des Versuches bis auf 42 at abzufallen. Da die abgelesene Temperatur der Höchsttemperatur entsprach, die beiden Enden des Druckrohres aber sich auf Zimmertemperatur befanden, darf die Druckänderung nicht als Maß für die Umsetzungen herangezogen werden. Auch bei den Versuchen mit kohlenoxydreichem Anfangsgas wurde entsprechend dem vorhandenen Wasserstoff, im leeren Druckrohr das Kohlenoxyd zu Methan hydriert. Neben den Reaktionsgasen entstand eine alkalische wäßrige Flüssigkeit mit phenolartigem Geruch.

Einfluß verschiedener Stoffe auf die Bildung von Methan.

Tafel 3 bringt eine Versuchsreihe, bei welcher die Umsetzungen in Anwesenheit verschiedener Stoffe durchgeführt wurden.

Tafel 3.

Nr.	Füllung	at	Temp.	Zeit	l/Std.	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂
1	NH ₃ -K.	100	700	3,3	0	8,4	0,1	0,2	15,9	22,6	39,7	—	13,1
2	Silicagel	80	700	1	3	6,6	0,0	0,5	14,4	45,5	22,9	0,5	9,6
3	"	80	750	3	3	9,4	0,0	0,5	10,3	33,9	33,8	0,0	12,1
4	"	80	750	27	3	9,2	0,0	0,0	10,6	31,2	37,8	0,0	11,2
5	"	80	650	29	3	9,6	0,0	0,5	10,5	30,9	37,0	0,0	11,5
6	Drahtstifte	75	730	3	3	5,4	0,0	0,5	7,4	36,7	35,5	0,9	13,6
7	"	75	660	5	3	7,3	0,0	0,3	8,1	34,0	37,9	0,0	12,4
8	"	75	700	20	3	5,9	0,0	0,0	7,5	23,2	50,0	0,0	13,4
9	Bauxit	65	700	3	3	19,4	0,0	0,2	14,8	42,4	9,6	0,0	13,6
10	"	65	700	5	3	19,4	0,0	0,4	4,7	42,3	22,7	0,8	9,7
11	"	65	700	21	3	14,9	0,0	0,0	5,9	51,6	19,0	1,0	7,6
12	"	65	700	27	3	14,4	0,0	0,4	5,8	35,5	33,3	0,0	10,6
13	"	65	700	48	3	14,3	0,3	0,4	7,0	33,6	32,7	0,0	11,7
14	Silberasbest	70	500	3	3	4,3	0,1	0,2	21,8	49,6	13,6	2,4	8,0
15	"	70	500	5	3	5,7	0,0	0,1	19,7	48,1	15,7	2,2	8,5
16	"	70	600	—	3	10,3	0,1	0,0	12,1	40,3	26,3	1,5	9,4
17	"	70	700	—	3	11,6	0,0	0,2	9,8	30,1	38,7	0,0	9,6
18	Mo	70	600	—	3	15,1	0,2	0,0	2,1	20,0	50,3	0,0	12,3
19	"	70	700	—	3	14,6	0,1	0,0	3,5	28,3	42,4	0,0	11,1
20	"	70	600	—	1	1,7	0,5	0,0	0,4	38,6	46,8	0,0	12,0
21	"	70	600	—	3	1,6	0,1	0,1	1,5	—	—	—	—

Bei Versuch 1 war das Rohr mit einem Eisenkontakt gefüllt, wie er für die Synthese von Ammoniak verwendet wird. Des weiteren wurden Silicagel, Eisendrahtstifte, Bauxit, auf Asbest niedergeschlagenes Silber und Molybdän in Pulverform auf ihre Eignung als Reaktionsbeschleuniger untersucht. Das Anfangsgas enthielt bei den Versuchen 1—19 2 % Kohlenensäure, 22—24 % Kohlenoxyd und 52—55 % Wasserstoff neben Methan und Stickstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit war 3 l/Std., die Temperaturen betragen 500—700°. Bei den Versuchen 1—17 konnte keine nennenswerte katalytische Begünstigung der Methanbildung festgestellt werden. Bei Verwendung von Silber ist die Bildung von Äthan zu erwähnen. Am günstigsten waren die Ergebnisse derjenigen Kontaktversuche, bei denen Molybdän Verwendung fand. Bei Versuch 20 und 21 enthielt das Anfangsgas 1—2 % Kohlenensäure, 16 % Kohlenoxyd und 67 % Wasserstoff. Bei 600° und 70 at wurden bei 3 l/Std. im Endgas noch 1,5 % Kohlenoxyd und bei 1 l/Std. nur mehr 0,4 % Kohlenoxyd gefunden. Die Geschwindigkeit der Methanbildung ist nicht wesentlich größer als bei den Versuchen im leeren Rohr.

Reduktion von Kohlenensäure zu Methan.

In das V₂A-Rohr wurden 30 at Kohlenensäure und 128 at Wasserstoff gepreßt. Der Anfangsdruck bei Zimmertemperatur betrug also 150 at. Nach 1 Stunde Anheizen war die Temperatur 600°, der Druck 300 at.

Es wurde nun 16 Stunden diese Temperatur beibehalten, in welcher Zeit der Druck auf 85 at (bei 600°) abfiel. Das Reaktionsgas wurde abgelassen, in einem Gasometer aufgefangen und analysiert. Es setzte sich zusammen aus 2,6 % CO₂, 0,1 % sKW., 0,0 % O₂, 8,0 % CO, 13,7 % H₂, 60,2 % CH₄, 0,0 % C₂H₆ und 15,4 % N₂.

Der größte Teil der angewandten Kohlensäure wurde in Methan umgewandelt.

Hydrierung von Magnesit.

Das V₂A-Rohr wurde mit erbsengroßen Magnesitkörnern gefüllt, 150 at Wasserstoff aufgepreßt und auf 600° erhitzt. Nach 1 Stunde betrug der Druck 255 at. Entsprechend den Umsetzungen fiel der Druck langsam ab. Nach 45 Stdn. betrug er noch 210 at. Das hierauf abgelassene Reaktionsgas enthielt 41,6 % CO₂, 0,0 % sKW., 0,3 % O₂, 30,3 % CO, 11,0 % H₂, 8,0 % CH₄, 1,7 % C₂H₆ und 7,1 % N₂. Der angewandte Wasserstoff genügte nicht für die Hydrierung der gesamten Kohlensäure des Magnesits. Er wurde jedoch wie bei den Kohlenoxyd- und Kohlensäure-Wasserstoffversuchen für die Bildung von Kohlenwasserstoffe verwendet. Das Endgas enthielt außer Methan auch Äthan. Die beiden Gase bildeten sich ungefähr im Verhältnis 5 : 1.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß Kohlenoxyd und Kohlensäure bei hohen Temperaturen und Drucken auch ohne Anwendung aktiver Katalysatoren in Methan umgewandelt werden.

Mülheim-Ruhr, 1931.