

Handwritten: Herrn Dr. H. Müller-Glaser, J. L.

Handwritten: M

ONIA LABORATORIUM OPAU

Labor. Bericht Nr. *1618*

5. Sept. 1940. 93.

6741

Dr. Knobloch.

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlen-
säure zu einem Gasgemisch mit CO und H₂ im Ver-
hältnis 4:5.

Zurück an
Erfinder

Handwritten: Stempel 7/1239
54 40
LA-1279

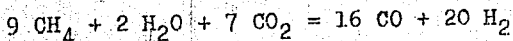
ang. G. H. F. G.

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlen-
säure zu einem Gasgemisch mit CO und H₂ im Ver-
hältnis 4:5.

Ü b e r s i c h t.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß sich Methan mit einem 100 % - Überschuß an Wasserdampf und Kohlensäure zu einem Gasgemisch mit CO : H₂ = 4 : 5 umsetzen läßt, ohne daß eine Verrußung oder ein Zerfall des Kontaktes eintritt. Die Umsetzung wurde bei verschiedenen Temperaturen (650 - 800°C) mit den Kontakten "Grünkontakt 410 und BZ 2041" durchgeführt. Beide Kontakte zeigten gleich gute Ergebnisse.

Das Gleichgewicht und die Wärmetönung der Reaktion

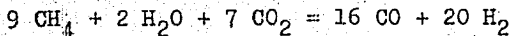


wurden aus den bekannten Gleichgewichtswerten und Wärmetönungen für das Methan-Wasserstoff-Gleichgewicht, das Generatorgasgleichgewicht und das Wassergasgleichgewicht berechnet und die log Kp-T-Abhängigkeit graphisch dargestellt.

Im Anschluß daran wurden die Umsetzungsgrade bzw. Prozentgehalte Methan im Endgas für verschiedene Temperaturen bei Umsetzung mit 100% - Überschuß an Wasserdampf und Kohlensäure berechnet. Ein Vergleich der experimentell gefundenen CH₄ - Werte im Endgas und der aus den Gleichgewichtsdaten berechneten zeigt, daß das Gleichgewicht bei den Umsetzungen erreicht wird.

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlen-
säure zu einem Gasgemisch mit CO und H₂ im Ver-
hältnis 4:5.

Die Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlensäure zu einem Gasgemisch mit CO:H₂ wie 4:5 geht nach nachstehender Summengleichung vor sich:

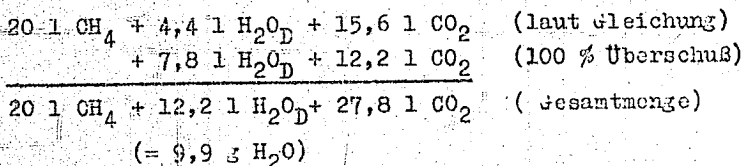


Während nun die Verwendung eines Kontaktes einen genügend schnellen Umsatz auch bei niedrigeren Temperaturen gewährleistet, muß, um bei diesen Temperaturen eine genügend weitgehende Umsetzung, also einen möglichst kleinen Gehalt an Methan im Endgas, zu erreichen, mit einem Überschuß an Wasserdampf und Kohlensäure gearbeitet werden. Um dabei das Verhältnis CO : H₂ = 4:5 im Endgas zu erhalten, müssen, da sich zwischen den Endprodukten das Wassergasgleichgewicht (Kw) einstellt, Wasserdampf und Kohlensäure im Überschuß so gewählt werden, daß $\text{H}_2\text{O}_\text{D}/\text{CO}_2 = 5/4 \text{ Kw}$ ist^x.

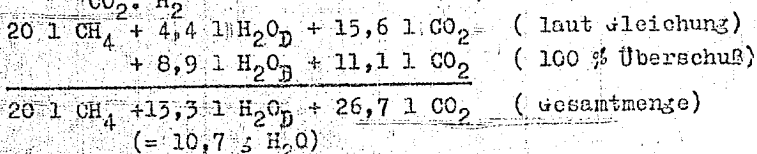
Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, experimentell zu prüfen, ob mit einem 100% Überschuß an Wasserdampf und Kohlensäure ein Endgas mit CO : H₂ = 4:5, ohne daß Verrußung oder Zerfall des Kontaktes eintritt erhalten werden kann.

Die Umsetzung muß, wie oben gesagt, mit folgenden Mengen an Wasserdampf und Kohlensäure vor sich gehen:

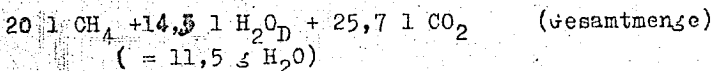
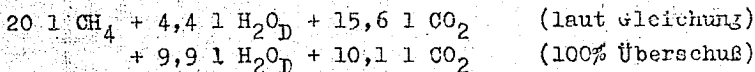
$$1) \text{ } 650^\circ\text{C} \quad \text{Kw} = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = 0,52 \quad \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = \frac{5}{4} \cdot 0,52 = 0,65$$



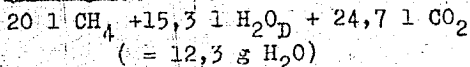
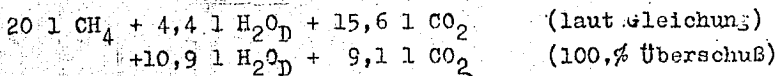
$$2) \text{ } 700^\circ\text{C} \quad \text{Kw} = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = 0,64 \quad \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = \frac{5}{4} \cdot 0,64 = 0,80$$



$$3) \text{ 750}^\circ\text{C} \quad K_w = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = 0,79 \quad H_2O/CO_2 = \frac{5}{4} \cdot 0,79 = 0,99$$



$$4) \text{ 800}^\circ\text{C} \quad K_w = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = 0,94 \quad H_2O/CO_2 = \frac{5}{4} \cdot 0,94 = 1,18$$



Im Falle reiner Ausgangsgase müßte das trockene Endgas jeweils folgende Zusammensetzung haben (völliger Umsatz vorausgesetzt):

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Endgasmenge/h	H ₂ O g/h
650°	13,2	38,6	48,2	-	92,3	6,3
700°	12,2	39,0	48,8	-	91,2	7,2
750°	11,2	39,4	49,4	-	90,2	8,0
800°	10,2	39,9	49,9	-	89,2	8,8

Es wurden jeweils 40 ccm Kontakt verwendet und zwar für Versuch I Grünkontakt 410, für Versuch II Kontakt B Z 2041, wobei 20 l CH₄ in der Stunde durchgegeben wurden (R_g = 500). Bei Versuch I wurden die für die jeweilige Temperatur in Frage kommenden Überschußmengen (noch oben) an Wasserdampf und Kohlensäure zugegeben, bei Versuch II ständig für alle Temperaturen die für Fall 3) (750°C) geltenden Überschußmengen.

Für die schwankenden Analysenwerte sind in erster Linie die Schwankungen der Heizungen an Ofen und Verdampfer verantwortlich zu machen.

Die Temperatur wurde am Ende des Kontaktes gemessen. Aus den Ver-

suchsergebnissen ergibt sich, daß mit 100 %-Überschuß an Wasserdampf und Kohlensäure, die in einem durch das Wassergasgleichgewicht bedingten Verhältnis zueinander stehen, aus Methan ein Gasgemisch mit $\text{CO} : \text{H}_2 = 4 : 5$ ohne Verrußung der Kontakte erhalten werden kann.

I

Datum	Durchsatz			Temp. °C	Endgaszusammensetzung					CO/H ₂	H ₂ g/h
	CH ₄ l/h	CO ₂ l/h	H ₂ O g/h		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂		
5.2.40	20	27,8	9,9	650	18,8	33,6	45,2	1,3	1,1	3,7/5	7,0
6.2.40	20	27,8	9,9	650	14,6	41,1	41,4	2,2	0,7	5/5	7,6
7.2.40	20	26,7	10,7	700	14,6	37,8	45,9	0,3	1,4	4,1/5	7,5
8.2.40	20	26,7	10,7	700	13,6	40,5	44,0	1,0	0,9	4,5/5	6,1
9.2.40	20	26,7	10,7	700	16,2	36,4	45,7	0,9	0,8	4/5	7,9
10.2.40	20	26,7	10,7	700	15,1	37,3	45,0	1,2	1,4	4,1/5	8,7
12.2.40	20	26,7	10,7	700	16,3	36,0	45,4	1,4	0,9	4/5	8,0
13.2.40	20	25,7	11,5	750	16,2	32,5	49,7	0,5	1,1	3,3/5	12,7
14.2.40	20	25,7	11,5	750	14,0	37,2	47,8	0,5	0,5	3,9/5	9,2
15.2.40	20	24,7	12,3	800	15,1	35,3	43,7	0,5	0,4	3,6/5	13,2
16.2.40	20	24,7	12,3	800	13,4	36,3	49,2	0,3	0,8	3,7/5	12,0
17.2.40	20	24,7	12,3	800	13,8	37,2	48,1	0,3	0,6	3,9/5	11,2
19.2.40	20	25,7	11,5	750	14,4	36,4	47,6	0,3	1,3	3,8/5	9,8

12 Tage Versuchsdauer: Kontakt nicht verrußt

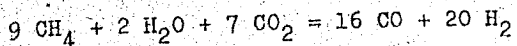
II

21.2.40	20	25,7	11,5	750	18,2	35,3	44,1	0,2	2,2	4/5	12,2
22.2.40	20	25,7	11,5	650	21,4	32,5	41,2	2,4	2,5	3,9/5	9,8
23.2.40	20	25,7	11,5	700	17,8	34,1	45,6	0,7	1,8	3,8/5	9,5
24.2.40	20	25,7	11,5	700	17,6	34,5	45,7	0,8	1,4	3,8/5	9,9
26.2.40	20	25,7	11,5	700	18,0	34,2	45,6	0,8	1,4	3,8/5	10,6
27.2.40	20	25,7	11,5	700	16,8	36,3	44,7	1,0	1,2	4,1/5	9,4
28.2.40	20	25,7	11,5	700	18,8	33,1	46,4	0,7	1,0	3,6/5	10,8
29.2.40	20	25,7	11,5	750	14,4	38,8	45,3	0,6	0,9	4,3/5	10,2
1.3.40	20	25,7	11,5	750	14,7	37,0	47,1	0,4	0,8	3,9/5	9,2
2.3.40	20	25,7	11,5	800	12,7	39,9	46,7	0,1	0,6	4,3/5	10,2
4.3.40	20	25,7	11,5	750	12,6	40,2	46,5	0,2	0,5	4,3/5	9,3
5.3.40	20	25,7	11,5	750	13,1	39,1	46,4	0,3	0,6	4,2/5	8,7
6.3.40	20	25,7	11,5	750	14,2	38,7	46,6	0,0	0,5	4,2/5	10,1
7.3.40	20	25,7	11,5	750	14,8	36,5	48,9	0,8	0,0	3,7/5	9,6
8.3.40	20	25,7	11,5	750	13,6	37,8	47,4	0,5	0,7	4/5	9,8
9.3.40	20	25,7	11,5	750	14,2	36,7	48,8	0,3	1,0	3,8/5	9,6
11.3.40	20	25,7	11,5	750	13,7	36,8	48,9	0,4	0,2	3,7/5	9,4
12.3.40	20	25,7	11,5	750	17,5	34,3	44,6	1,4	2,2	3,8/5	10,4
13.3.40	20	25,7	11,5	750	14,8	36,8	45,8	0,3	1,3	3,9/5	9,6

20 Tage Versuchsdauer: Kontakt nicht verrußt, nicht zerfallen.

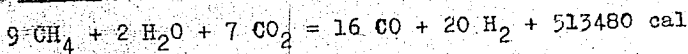
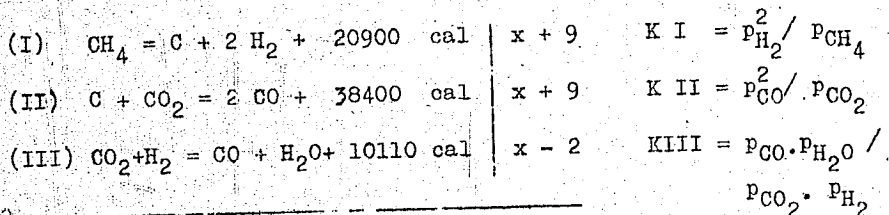
Berechnung des Gleichgewichts

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$K = \frac{P_{\text{CO}}^{16} \cdot P_{\text{H}_2}^{20}}{P_{\text{CH}_4}^9 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}^7}$$

läßt sich aus den bekannten Gleichgewichtsdaten, der unten stehenden 3 Reaktionen wie folgt berechnen:^{x)}



Es ist deshalb $K = K \text{ I}^9 \cdot K \text{ II}^9 / K \text{ III}^2$ und

$$\log K = 9 \log K \text{ I} + 9 \log K \text{ II} - 2 \log K \text{ III}$$

Die Werte der folgenden Tabelle sind entnommen:

- K I Meyer und Altmayer (Gas- und Wasserfach 52 (1909) 326)
 K II Bodmer (Monatsbulletin VI (1928) 181)
 K III Neumann und Köhler (Z. Elektrochemie 34 (1928) 218).

^x Die Reaktionsgleichungen sind durchwegs so geschrieben, daß sie endotherm erscheinen; die Gleichgewichtskonstanten so, daß die rechte Seite im Zähler erscheint.

t	K I	log K I	K II	log K II	K III	log K III	log K	T
600	1,4754	0,1682	0,1444	-0,8404	0,391	-0,4078	-5,2342	873
700	7,1479	0,8524	1,366	0,1354	0,642	-0,1925	9,2914	973
800	20,721	1,3164	8,150	0,9112	0,942	-0,0259	20,1002	1073
900	64,683	1,8107	34,52	1,5381	1,31	0,1173	29,9046	1173
1000	198,01	2,2967	115,66	2,0634	1,73	0,2380	38,7649	1273

Praktisch die gleichen Werte erhält man für log K, wenn man der Berechnung die in Reihen entwickelten Werte für log K I usw. zugrunde legt:

$$\log K I = - \frac{4050}{T} + 3,02 \log T + 0,000642 T - 4,62 \quad (1)$$

$$\log K II = - \frac{8300}{T} + 1,78 \log T - 0,000686 T + 3,876 \quad (2)$$

$$\log K III = - \frac{2232}{T} - 0,08463 \log T - 0,0002203T + 2,519 \quad (3)$$

(1) Mayer und Altmayer, Journ.f.Gasbel. 52 (1909) 194 ;

(2) Jellinek u.Diethelm, Z.f. anorg.Ch. 124 (1922) 203;

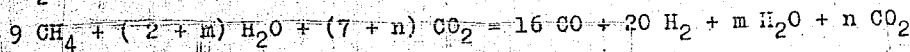
(3) Hahn, Z.f.phys. Ch. 44 (1903) 513.

$$\log K = - 106686/T + 43,37 \log T + 0,000045 T - 11,74$$

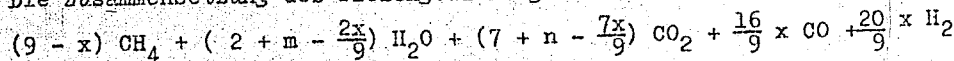
Berechnung des Umsetzungsgrades

unter Berücksichtigung eines Überschusses an H_2O und CO_2

Die Gleichung für die Umsetzung mit einem Überschuß an H_2O und CO_2 würde allgemein folgende Form haben:



Die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches wäre dann:



Die Gesamtanzahl im Gleichgewicht wäre: $18 + m + n + 2x$

Die Partialdrucke der einzelnen Komponenten des Gemisches sind:

$$p_{CH_4} = 9 - x / 18 + m + n + 2x \cdot P \text{ usw.}$$

daraus folgt:

$$K = \frac{16^{16} \cdot 20^{20}}{9^{27}} \cdot \frac{x^{36}}{(18 + m + n + 2x)^{18} (9 - x)^9 (18 + m - 2x)^2 (63 + 9n - 7x)^7} \cdot P^{18}$$

Setzt man nun $m + n = 9$ (100 % - Überschuß) und nimmt für m und n die für 750°C als mittlere Temperatur berechneten Werte ($m/n = \frac{5}{4} \cdot 0,792$), also $m = 4,48$ und $n = 4,52$ so erhält man für den Umsatzgrad folgende Werte:

t °C	869	826	804	800	768	758	738	718	694	679
x	8,99	8,97	8,95	8,94	8,90	8,82	8,64	8,50	8,10	7,50
% CH ₄ umgesetzt	99,9	99,7	99,4	99,3	98,9	98,0	96,0	94,5	90,0	83,3
% OH ₄ Endgas	0,02	0,07	0,12	0,15	0,25	0,45	0,90	1,26	2,30	3,96
% CO ₂ Endgas	9,1	9,9	10,4	10,4	11,1	11,6	12,3	13,0	14,7	16,9
% CO Endgas	40,4	40,0	39,8	39,8	39,4	39,1	38,6	38,2	36,8	35,2
% H ₂ Endgas	50,4	50,0	49,7	49,7	49,4	48,9	48,1	47,7	46,1	44,1
H ₂ O-frei Endgas / 20 l CH ₄	88,0	88,5	88,9	89,0	89,1	89,1	88,6	88,2	86,8	84,1
3 H ₂ O / 20 l CH ₄	9,7	9,1	8,8	8,7	8,3	8,1	8,0	7,8	7,4	7,4

Der Fehler, durch den diese Werte wegen Nichtberücksichtigung der Änderung des Verhältnisses von m/n mit der Temperatur und der wegen der Unvollständigkeit der Umsetzung noch verbleibenden Mengen an H₂O (= $2 - 2x/9$) und CO₂ (= $7 - 7x/9$) es müßte sein ($m + 2x/9 : (n + 7 - 7x/9) = \frac{5}{4} \cdot 0,792$) behaftet sind, ändert die Werte für den Umsatzgrad nur sehr wenig.

Zusammenfassung:

Es wurde gezeigt, daß durch Umsetzung von Methan mit einem Wasserdampf - Kohlensäuregemisch im Katalysator ein Gasgemisch mit $\text{CO} : \text{H}_2 = 4 : 5$ hergestellt werden kann.

Die Gleichgewichtskonstante und die Zusammensetzung des Endgases wurden berechnet.

K. H. H. H.

Sti

6751

