

6861

AMMONIAKL-BORATORIUM OPPAU

Laborbericht Nr. 1624

2. Oktober 1940. Dr. Kno/Gz.

*Klausur Chemie, Lausee 2 P. 14.10.40  
20.3.41*

Dr. Knobloch.

Umsetzung von Methan zu Gasgemischen mit CO  
und H<sub>2</sub> in den Verhältnissen 1:1, 1,5:1 und 2:1

340  
IIA-7284

*Stoß 7/1984*

Zurück an  
Stückstoffwerke Op.

*gez. S. Wic*

Umsetzung von Methan zu Gasgemischen mit CO und H<sub>2</sub> in den Verhältnissen 1 : 1, 1,5 : 1 und 2:1.

Übersicht.

Zur Durchführung der Fischer-Synthese an Eisenkatalysatoren werden CO - H<sub>2</sub> - Gemische im Verhältnis  $> 1 : 2$  verwendet. Da von verschiedenen Seiten angefragt wurde, ob sich Rohgase der Fischersynthese bzw. Endgas mit Kohlensäure und Wasserdampf zu Gasgemischen mit CO : H<sub>2</sub>  $> 1 : 2$  umsetzen lassen, wurden entsprechende Versuche durchgeführt.

Methan läßt sich mit Kohlensäure allein nicht störungsfrei umsetzen; der Umsatz ist schlecht und der Kontakt zerfällt. Dagegen läßt sich Methan mit Kohlensäure und Wasserdampf im Überschuß störungsfrei zu Gasgemischen mit CO und H<sub>2</sub> in den Verhältnissen 1:1 und 1,5:1 umsetzen, der Umsatz ist gut und der Kontakt bleibt fest und rußfrei.

Weiter wird gezeigt, daß sich Methan auch ohne Wasserdampfbzusatz mit Kohlensäure umsetzen läßt, wenn die anderen Komponenten des Wassergasgleichgewichtes (CO und H<sub>2</sub>) in solcher Menge zugegen sind, daß sich der zur Umsetzung des Methans nötige Wasserdampf in genügender Menge am Kontakt bilden kann.

Es lassen sich so selbst Gasgemische mit CO : H<sub>2</sub> = 2 : 1 ohne Störung herstellen.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen ist die Umsetzung von Abgasen der Fischer-Synthese in größerem Maßstab geplant.

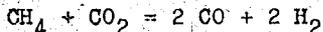
Umsetzung von Methan zu Gasgemischen mit CO  
und H<sub>2</sub> in den Verhältnisse 1:1, 1,5:1 und 2:1.

Nach Versuchen, die zeigten, daß sich Methan mit Kohlensäure und Wasserdampf im Überschuß (100%) zu einem Gasgemisch mit CO : H<sub>2</sub> = 4 : 5 ohne Störungen umsetzen läßt (Labor.Bericht 1.618), wurde versucht, Gasgemische mit einem noch höheren Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis herzustellen.

## Iv

Umsetzung von Methan mit Kohlensäure ohne Wasserdampfzusatz.

Es wurde zuerst einmal versucht, ob sich Methan mit Kohlensäure allein ohne Wasserdampfzusatz ohne Störung nach der Gleichung



umsetzen läßt.

Die Versuchsbedingungen waren: 20 l CH<sub>4</sub>/h + 40 l CO<sub>2</sub>/h (also 100 % Überschuß), 40 cm Kontakt "BZ 2041", 750°C (gemessen am Kontaktende).

Nach 1 Tag war der Kontakteingang bereits zu einem grauschwarzen Pulver zerfallen.

Eine Endgasanalyse (1<sup>h</sup> nach dem Anfahren) ergab folgende Werte für das trockene Endgas:

CO<sub>2</sub> 16,20 % CO 49,20 H<sub>2</sub> 33,30 CH<sub>4</sub> 1,00 N<sub>2</sub> 0,30

Das Kondenswasser betrug in der Stunde : 2,8 g.

Wie man sieht, läßt sich Methan mit Kohlensäure allein nicht störungsfrei umsetzen, da einmal der Umsetzungsgrad bereits am Anfang schlechter ist, als bei der Umsetzung mit Kohlensäure + Wasserdampf, andererseits der Kontakt sehr bald zerfällt.

## II.

Umsetzung von Methan mit Kohlensäure und Wasserdampf zu einem Gasmisch mit  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ .

Wie nachfolgende Berechnung zeigt, wurden die zugesetzten Mengen an  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_D$  so gewählt, daß auf  $1 \text{ m}^3$  trockenes Endgas  $120 \text{ g}$  Kondenswasser entfielen.

Ausgangsgas	Endgas	
$\text{CH}_4$ 94,0 l	1,0 l 0,21 %	für $750^\circ\text{C}$ mit $K_w = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = 0,8$
$\text{H}_2$ 1,2 "	187,1 " 40,17 "	
$\text{CO}$ 1,0 "	187,1 " 40,17 "	
$\text{CO}_2$ 0,0 "	86,8 " 18,63 "	
$\text{N}_2$ 3,8 "	3,8 " 0,82 "	
100,0 l	465,8 l 100,00 %	
$\text{H}_2\text{O} + 69,4 \text{ l}$	69,5 l = 55,9 g	d.h. $120,0 \text{ g H}_2\text{O} / \text{m}^3$ Endgas
$\text{CO}_2 + 179,9 \text{ l}$		

Es sind also auf 100 l Methangas obiger Zusammensetzung 179,9 l  $\text{CO}_2$  und 69,4 l  $\text{H}_2\text{O}_D$  zuzufügen, um bei  $750^\circ\text{C}$  ein Endgas obiger Zusammensetzung mit  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$  und  $120 \text{ g H}_2\text{O}$  auf  $1 \text{ m}^3$  trockenes Endgas zu bekommen.

Die entsprechenden Werte für  $20 \text{ l CH}_4/\text{h}$  sind:

$\text{CO}_2$ 36 l/h	$\text{H}_2\text{O}_D$ 11,2 g/h	Endgas (trocken) 93 l/h
		Kondenswasser 11,2 g/h

Versuchsbedingungen: 20 l CH<sub>4</sub>/h + 36 l CO<sub>2</sub>/h + 11,2 g H<sub>2</sub>O/h  
bei 750°C (gemessen am Kontaktende) über Kontakt "BZ 2041".

Tag	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O g/h	Endgas l/h	CO/H <sub>2</sub>
1.	20,8	38,7	38,2	0,9	1,4	10,9		1/1
2.	19,7	41,3	37,5	0,3	1,2	8,5	85,2	1,1/1
3.	20,6	39,0	38,1	0,9	1,4	11,8		1/1
5.	21,3	39,2	37,8	0,5	1,2	11,8		1/1
6.	20,7	39,9	37,8	0,4	1,2	11,8		1,1/1
7.	20,1	39,9	38,9	0,7	1,3	11,5		1/1
8.	19,1	39,8	39,2	0,6	1,3	10,6	98,7	1/1
10.	19,6	38,5	40,2	1,0	0,7	11,2		1/1
12.	25,0	34,8	37,4	0,6	2,2	11,7	89,9	0,9/1
13.	20,4	39,0	39,9	0,4	0,3	11,0		1/1
14.	19,4	41,7	38,2	0,6	0,1	11,4		1,1/1
16.	20,8	36,7	41,8	0,5	2,2	10,0		0,9/1
17.	23,5	37,4	34,5	0,8	3,8	9,1	86,5	1,1/1
19.	23,1	38,7	34,5	0,6	3,1	9,8		1,1/1
20.	10,0	41,7	39,0	0,6	0,7	9,9	77,9	1,1/1
Mittel	20,9	39,0	38,1	0,6	1,4	10,7	87,6	1/1

Kontakt rußfrei und fest.

Die Umsetzung von Methan zu einem Gasgemisch mit CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1 mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>D</sub> ist also ohne Schädigung des Kontaktes und unter Erreichung niedriger CH<sub>4</sub>-Gehalte im Endgas möglich.

### III.

Umsetzung von Methan mit Kohlensäure und Wasserdampf zu einem Gasgemisch mit CO : H<sub>2</sub> = 1,5 : 1.

Ebenso wie im Falle II wurden laut folgender Berechnung die zugesetzten Mengen an CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>D</sub> so gewählt, daß auf 1 m<sup>3</sup> trockenes Endgas 120 g Kondenswasser entfallen.

Ausgangsgas		Endgas		
CH <sub>4</sub>	94,0 l	2,0 l	0,4 %	für 750°C mit $K_w = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = 0,8$
H <sub>2</sub>	1,2 "	148,0	28,4 "	
CO	1,0 "	222,2	42,6 "	
CO <sub>2</sub>	0,0 "	145,8 "	27,9 "	
N <sub>2</sub>	3,8 "	3,8 "	0,7 "	
	100,0 l	521,8 l	100 %	
H <sub>2</sub> O +	40,5 l	77,7 l	= 62,5 g	d.h. 120,0 g H <sub>2</sub> O/m <sup>3</sup> Endgas
CO <sub>2</sub> +	275,0 l			

Es sind also auf 100 l Methangas obiger Zusammensetzung 275,0 l CO<sub>2</sub> und 40,5 l H<sub>2</sub>O<sub>D</sub> zuzufügen, um ein Endgas obiger Zusammensetzung mit CO : H<sub>2</sub> = 1,5 : 1 und 120 g H<sub>2</sub>O auf 1 m<sup>3</sup> trockenes Endgas zu erhalten.

Die entsprechenden Werte für 20 l CH<sub>4</sub>/h sind:

CO <sub>2</sub>	55 l/h	H <sub>2</sub> O <sub>D</sub>	6,5 g/h	Endgas (trocken)	104 l/h
				Kondenswasser	12,6 g/h.

Versuchsbedingungen: 20 l CH<sub>4</sub>/h + 55 l CO<sub>2</sub>/h + 6,5 g H<sub>2</sub>O<sub>D</sub>/h bei 750°C (gemessen am Kontaktende) über Kontakt "BZ 2041".

Taz	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O g/h	Endgas l/h	CO/H <sub>2</sub>
1.	29,8	41,6	27,9	0,4	0,3	12,2	102,9	1,5/1
2.	28,6	42,2	28,4	0,4	0,4	11,0	106,0	1,5/1
4.	29,6	41,8	27,9	0,4	0,3	11,6	104,0	1,5/1
5.	31,4	41,2	26,6	0,4	0,4	13,5	103,8	1,5/1
6.	30,1	43,3	25,4	0,8	0,4	12,4	102,3	1,7/1
Mittel	29,9	42,0	27,2	0,5	0,4	12,0	103,8	1,5/1

Kontakt rußfrei und fest.

Die Umsetzung von Methan zu einem Gasgemisch mit CO : H<sub>2</sub> = 1,5 : 1 mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>D</sub> ist also ohne Schädigung des Kontaktes und unter Erreichung niedriger CH<sub>4</sub>-Gehalte im Endgas möglich.

IV.

Umsetzung eines  $\text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{CO} - \text{N}_2$  - Gemisches mit Kohlensäure.

Im Zusammenhang mit der Aufgabe, Abgase der Fischersynthese mit Kohlensäure und Wasserdampf zu Gasgemischen mit  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1,5 : 1$  umzusetzen, zeigte es sich in gewissen Fällen, daß, falls man auf einen Gehalt von  $120 - 150 \text{ g}$  Wasser pro  $\text{m}^3$  Endgas rechnet, fast kein Wasserdampf zugesetzt werden darf, um ein Gasgemisch mit obigem  $\text{CO}/\text{H}_2$  - Verhältnis zu erhalten.

Um die Durchführbarkeit der Umsetzung in solchen Fällen festzustellen, wurde ein Gasgemisch, das in eine Stahlflasche abgefüllt worden war, verwendet.

Ausgangsgas	Endgas			
$\text{CO}_2$ 0,0 l	78,7 l	35,0 %	für $750^\circ\text{C}$ mit $K_w = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = 0,8$	
$\text{CO}$ 6,9 "	76,5 "	34,0 "		
$\text{H}_2$ 58,5 "	50,9 "	22,6 "		
$\text{CH}_4$ 15,9 "	0,4 "	0,2 "		
$\text{N}_2$ 18,7 "	18,7 "	8,2 "		
100,0 l	225,2 l	100,0 %		
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 132,8 \text{ l}$	42,0 l	= 33,8 %	d.h. $150 \text{ g H}_2\text{O}/\text{m}^3$ Endgas	

Es sind also auf 100 l des Ausgangsgases obiger Zusammensetzung  $132,8 \text{ l CO}_2$  und  $3,4 \text{ l H}_2\text{O}$  zuzufügen, um ein Endgas obiger Zusammensetzung mit  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1,5 : 1$  und  $150 \text{ g H}_2\text{O}$  auf  $1 \text{ m}^3$  trockenes Endgas zu erhalten ( $120 \text{ g H}_2\text{O}$  pro  $\text{m}^3$  Endgas konnten nicht erhalten werden, da eine Berechnung zeigte, daß in diesem Falle allein durch die Umsetzung mehr  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht).

Die entsprechenden Werte für  $20 \text{ l}$  Ausgangsgas/h sind:

$\text{CO}_2$ 26,6 l/h	$\text{H}_2\text{O}$ 0,5 g/h	Endgas (trocken) 45 l/h
		Kondenswasser 6,8 g/h

Versuchsbedingungen: 750°C, Kontakt "BZ 2041" und 20 l Ausgangsgas/h

Tag	CO <sub>2</sub> l/h	H <sub>2</sub> O <sub>D</sub> g/h	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O g/h	Endgas l/h	CO/H <sub>2</sub>
1.	29,0	-	37,7	36,7	17,5	0,0	8,1	7,6	43,2	2,1/1
2.	26,6	0,6	34,8	36,6	21,3	0,0	7,3	7,6	43,2	1,7/1
3.	26,6	0,6	35,6	34,6	22,5	0,0	7,3		44,5	1,5/1
4.	26,6	0,6	35,3	35,0	22,4	0,0	7,3			1,6/1
5.	26,6	0,6	35,1	35,1	22,3	0,0	7,5	5,6	46,2	1,6/1
6.	29,0	-	39,1	34,5	18,6	0,0	7,8		45,4	1,9/1

Kontakt rußfrei und fest.

Wie der Versuch zeigt, läßt sich ein CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub> - CO - N<sub>2</sub> - Gemisch ohne Schädigung des Kontaktes mit sehr gutem Umsatz zu Gemischen mit CO : H<sub>2</sub> = 1,5 : 1 und selbst mit CO : H<sub>2</sub> = 2 : 1 umsetzen unter Zufügung von CO<sub>2</sub> ohne H<sub>2</sub>O<sub>D</sub> oder mit nur geringen Mengen H<sub>2</sub>O<sub>D</sub>.

Es ist geplant, die Umsetzung von Abgasen der Fischersynthese in Ruhland in größerem Maßstab durchzuführen.

Die Versuche zeigen, daß sich Methan mit einem Überschuß an Kohlensäure und Wasserdampf ohne Störung zu Gasgemischen mit CO:H<sub>2</sub> = 1:1 und CO : H<sub>2</sub> = 1,5 : 1 umsetzen läßt. Dabei wurde der Überschuß an Kohlensäure und Wasserdampf so gewählt, daß nach der Umsetzung 120 g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> Endgas vorhanden waren.

Versuche, Methan mit Kohlensäure allein umzusetzen, schlugen fehl; schon nach einem Tag wurde Zerfall des Kontaktes und schlechter Umsatz festgestellt.

Wie der Versuch IV zeigt, läßt sich Methan auch ohne Wasserdampfzusatz mit Kohlensäure umsetzen, wenn die beiden Komponenten CO und H<sub>2</sub> des Wassergasgleichgewichtes in ausreichender Menge zugegen sind. Es stellt sich in diesen Fällen am Kontakt sofort das Wassergasgleichgewicht ein und mithin die nötige Menge H<sub>2</sub>O<sub>D</sub>.

In unserem Falle:

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>D</sub>	
Vor dem Kontakt	29,0	1,4	11,7	3,2	3,7	0,0	1/h
Am Kontakt	21,4	9,0	4,1	3,2	3,7	7,6	"

Es sind also für die Umsetzung des Methans mehr als 100 % Überschuß an H<sub>2</sub>O<sub>D</sub> am Kontakt vorhanden.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß sich Methan bei 750°C mit Wasserdampf und Kohlensäure im Überschuß am Kontakt "BZ 2041" ohne Störung und mit geringem Methangehalt im Endgas zu Gemischen mit  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$  bzw.  $1,5 : 1$  umsetzen läßt.

Weiters wurde gezeigt, daß sich Methan auch ohne Zugabe von Wasserdampf bei Gegenwart der drei anderen Komponenten des Wassergasgleichgewichtes ohne Störung und mit geringem Methangehalt im Endgas bei 750°C am Kontakt "BZ 2041" umsetzen läßt, wobei z.B. ein Gasgemisch mit  $\text{CO} : \text{H}_2 = 2 : 1$  erhalten werden kann.

*Kunze*

*6/11*