

Joseph H. Lütkeberg
18 *U*

900000359

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht

vom 21. Oktober 1936.

FT

Nr. *1448*

Joseph H. Lütkeberg - Lütkeberg

M

Dr. Schiller:

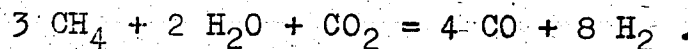
Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und
Kohlensäure zu einem Gasgemisch aus $H_2 + CO$
im Verhältnis 2 : 1.

Den 21. Oktober 1936.

 Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlensäure

 zu einem Gasgemisch aus H₂ u. CO im Verhältnis 2:1.

Zur Methanolsynthese oder zur Herstellung von Benzin nach Fischer wird ein Gasgemisch benötigt, welches Wasserstoff und Kohlenoxyd im Verhältnis 2:1 enthält. Um ein solches Gasgemisch aus Methan herzustellen, müßte man zur Umsetzung ein Gemisch aus H₂O und CO₂ verwenden nach folgender Gleichung



Da sich aber zwischen den Endprodukten das Wassergasgleichgewicht ($K = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2}$) einstellt, muß (bei Temperatur unter 800°) ein entsprechender CO₂-Ueberschuß vorhanden sein; ferner ist ein Ueberschuß an Wasser und Kohlensäure aus zwei weiteren Gründen nötig, nämlich um bei tieferen Temperaturen (600-800°) eine genügend vollständige Umsetzung des Methans zu erreichen (Methangleichgewicht) und ferner - auch bei höheren Temperaturen - um ein Verrußen der Kontakte zu vermeiden. Man wird diesen Ueberschuß (Summe von CO₂+H₂O) zunächst nicht geringer wählen als bei der Umsetzung von Methan mit Wasserdampf allein, nämlich 100 % der zur Umsetzung nach obiger Gleichung verbrauchten Mengen. Um das richtige Verhältnis CO:H₂ = 1:2 zu erhalten, muß das Verhältnis von $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2}$ im Ueberschuß passend gewählt werden:

Bei restloser Umsetzung des Methans müßte das Endgas folgende Zusammensetzung haben:

Fall I	29,6 % CO, 59,3 % H ₂ , 11,1 % CO ₂
" II	30,3 % CO, 60,7 % H ₂ , 9,0 % CO ₂
" III	30,8 % CO, 61,7 % H ₂ , 7,5 % CO ₂ .

Die Berechnungen I und II wurden den Versuchen zugrunde gelegt.

Es wurden jeweils 40 ccm Kontakt angewendet, bei Ofen I Grünkontakt 410, bei Ofen II Kontakt 2041. Durch Ofen I wurden pro Stunde 20 l CH₄, 17 l CO₂ und 20 ccm Wasser durchgeschickt, beim zweiten Ofen pro Stunde 20 l CH₄ mit 15 l CO₂ und 20 ccm Wasser. Wie die Versuchsergebnisse (Tabelle I u. II) zeigen, wurden die errechneten Analysenwerte ungefähr erreicht. Allerdings erwies es sich, daß die Wasserzuführung mit Hilfe elektrisch beheizter Verdampfer nicht genügend konstant erfolgte. Ob aber das starke Schwanken des CO- und CO₂-Gehaltes im Endgas allein darauf zurückzuführen ist, bleibt unsicher. Vielleicht waren auch örtliche Temperaturschwankungen im Kontakt dafür verantwortlich. Immerhin zeigten die Versuche, daß es ohne Schwierigkeiten möglich ist, ein Gasgemisch der geforderten Zusammensetzung herzustellen und daß bei 100 % Ueberschuß der Umsetzungsmittel keine Verrußung der Kontakte eintritt.

Weitere Versuche müßten in etwas größerem Maßstab ausgeführt werden und es wäre auf sehr genaue Einstellung der Dampfmenge zu achten, ferner müßten die Teile des Kontakts, die zuletzt mit dem Gas in Berührung kommen, auf möglichst konstanter Temperatur gehalten werden.

Zusammenfassung.

Durch Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlensäure über Katalysatoren kann ein Gemisch von CO und H₂ im Verhältnis 1:2 hergestellt werden. Die anzuwendenden Mengen CO₂ und H₂O können mit Hilfe der Konstanten des Wassergasgleichgewichts vorausberechnet werden.

Müller
SW

Datum	Durchsatz			Temp. °C	Analyse des Endgases					
	CH ₄ l/St.	CO ₂ l/St.	H ₂ O ccm/St.		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O ccm/St.
<u>Ofen I 40 ccm Kontakt 410.</u>										
22.8.	20	17	20	700	10,6	35,4	52,6	0,4	1,0	11-12
23.8.	20	17	20	700	10,8	31,0	57,4	0,4	0,4	11-12
24.8.	20	17	20	700	11,0	31,4	56,2	0,0	1,4	12,7
25.8.	20	17	20	700	13,0	30,4	55,0	1,2	0,4	13,2
26.8.	20	17	20	700	13,8	35,0	49,4	0,6	1,2	11,0
27.8.	20	17	20	700	16,7	30,3	50,5	2,5	0,0	12,0 +)
28.8.	20	17	20	750	16,2	27,4	52,4	3,0	1,0	12,0 +)
29.8.	20	17	20	800	12,6	27,4	58,8	0,4	0,8	13,0
30.8.	20	17	20	800	12,4	28,8	57,6	0,4	0,8	12-13
31.8.	20	17	20	800	12,0	31,0	55,6	0,4	1,0	12,0
1. 9.	20	17	20	800	13,4	29,0	56,2	0,6	0,8	12,0
2. 9.	20	17	20	750	13,0	30,6	54,6	0,6	1,2	13,0
3. 9.	20	17	20	750	13,2	26,2	59,0	0,6	1,0	11-12
4. 9.	20	17	20	750	13,0	28,9	56,1	1,4	0,6	12,6

13 Tage Versuchsdauer: Kontakt nicht verrußt.

+) Ursache für die schlechtere Umsetzung war nicht zu ermitteln.

Ofen II 40 ccm Kontakt 2041.

19.8.	20	15	20	700	12,8	27,8	58,4	0,2	0,8	11,0
20.8.	20	15	20	750	11,6	29,0	57,8	0,6	1,0	11-12
21.8.	20	15	20	750	13,0	28,4	56,4	0,6	1,6	12,7
23.8.	20	15	20	750	14,6	28,4	52,0	3,0	2,0	12-13
24.8.	20	15	20	800	13,2	30,2	53,4	2,0	1,2	15,0
25.8.	20	15	20	800	13,4	33,0	51,0	1,8	0,8	13-14
26.8.	20	15	20	800	11,2	31,0	56,0	1,0	0,8	12,0
27.8.	20	15	20	800	12,6	31,4	53,2	2,0	0,8	12-13
28.8.	20	15	20	800	13,1	29,7	54,7	2,2	0,3	11,0
29.8.	20	15	20	800	13,2	29,0	54,6	2,2	1,0	12,0
30.8.	20	15	20	800	12,2	31,0	53,8	1,8	1,2	12,0
31.8.	20	15	20	800	13,0	33,4	51,0	1,6	1,0	13,0
1. 9.	20	15	20	800	9,4	30,8	58,8	0,4	0,6	12-13
2. 9.	20	15	20	800	12,0	32,6	53,4	0,6	1,4	12,0
3. 9.	20	15	20	800	11,2	28,6	58,4	0,8	1,0	11,0
4. 9.	20	15	20	800	10,2	30,1	59,4	0,3	0,0	11,0

16 Tage Versuchsdauer: Kontakt nicht verrußt.