

Bag 3041

270000578

Target No 30/4.02 27

Lenna

(J. Farben)

GASIFICATION

1945

270000579

1535

Platz

Die Umsetzung von Methan mit  
Wasserdampf und Kohlensäure zu  
Synthesegas.

I. Teil: Gleichgewichtsberechnungen.

270000580

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

## **Berichte**

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
  2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
  3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
  4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
  5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
- Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

**Haupt-Berichte-Sammlung**  
Referate-Büro Tel. 9461.

270000581

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laborbericht Nr. *1535*  
Dr.Pl./Ws. 12.8.1938.

*Leina 3. R.*

*Ar* *Jo*  
*hno*

Dr. Platz:

Die Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlensäure zu Syn-  
these gas

I. Teil: Gleichgewichtsberechnungen

Ammoniakwerk Merseburg  
G.m.b.H.  
Haupt-Berichte-Sammlung  
Referate-Büro  
  
Me Nr. *1045 / I-d*

~~Zurück an  
Stickstoffbucherei Op.~~

270000582

3041-30/4.02-27

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

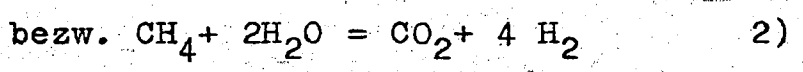
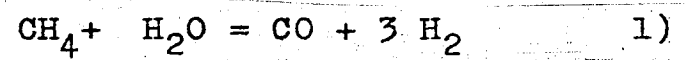
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. Haupt-Berichte-Sammlung Referate-Büro	Laborbericht Nr. .... Dr. Pl./Ws. 12.8.1938.
Me Nr. 1945 / Id	

Die Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlensäure zu Synthesegas

I. Teil: Gleichgewichtsberechnungen

Die Umsetzung von Methan mit Wasserdampf zu Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff ist bekanntlich die Grundlage eines technischen Verfahrens zur Wasserstoffgewinnung. Das Methan setzt sich dabei nach den Gleichungen

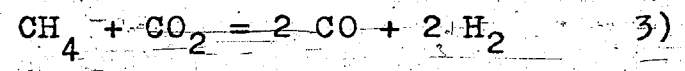
*Original*



zu einem Gemisch von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> um. Diese Reaktionen führen bei hohen Temperaturen über Katalysatoren zu einem Gleichgewicht zwischen Ausgangs- und Endprodukten, dessen Lage bereits verschiedentlich berechnet wurde, z.B. von W.Klempt und F. Brodkorb<sup>1)</sup>, Neumann<sup>2)</sup> und Padovani<sup>3)</sup>. Diese Autoren gingen bei ihren Berechnungen so vor, daß sie für die Teilreaktionen 1) und 2) die Gleichgewichtskonstanten nach dem Massenwirkungsgesetz formulierten

$$K_p' = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} ; \quad K_p'' = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^4}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}$$

und die Reaktion rein schematisch auf verschiedene, gut untersuchte Einzelreaktionen zurückführten. Aus den experimentell bestimmten Konstanten für die Methandissoziation, die Boudouardreaktion und das Wassergasgleichgewicht lassen sich danach in bekannter Weise die Konstanten K<sub>p</sub>' und K<sub>p</sub>'' berechnen. Padovani hat außerdem noch für die Reaktion



das Gleichgewicht berechnet, da er auch schon experimentell die

1) W.Klempt u. F.Brodkorb, Ber.Ges.Kohlentechn. 3, 211 (1930).  
 2) Neumann, Z.Elektr. 34, 218 (1928).  
 3) Padovani, Chim. & Ind. 32, 517 (1934).

Möglichkeit geprüft hat, Methan mit  $H_2O + CO_2$  zu einem Gemisch von  $H_2$  und  $CO$  im Verhältnis 2:1 <sup>m</sup> zusetzen, nach der Gleichung

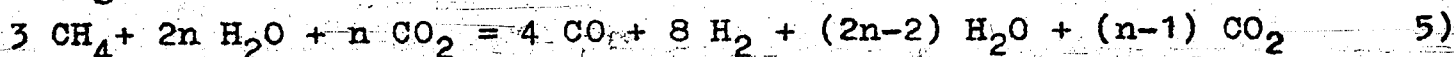


Bei dem Vergleich der bezeichneten mit den erfahrungsmäßigen Werten muß man in Betracht ziehen, daß bei niederen Temperaturen unter  $600^\circ$  das Methan sich hauptsächlich nach Gleichung 2 umsetzt, bei höheren Temperaturen über  $1000^\circ$  dagegen nach Gleichung 1. In dem dazwischen liegenden Gebiet  $600-1000^\circ$ , das gerade technisch interessant ist, überlagern sich beide Reaktionen, so daß man bei vollständigem Umsatz des Methans mit Wasser Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nebeneinander erhält, wie es das Wassergasgleichgewicht bei der betreffenden Temperatur gerade ausdrückt. Man hat es aber in der Hand, durch Hinzufügen von Kohlendioxyd den Gehalt der Ausgangsgase an Kohlenoxyd bis zum Verhältnis  $CO : H_2 = 1 : 2$  zu erhöhen.<sup>4)</sup> Die hierzu nötige Menge  $CO_2$  läßt sich berechnen, indem man in die Wassergasformel

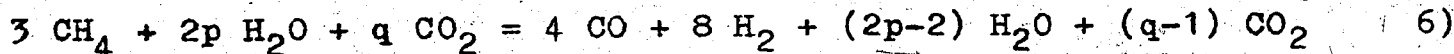
$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$$

das Verhältnis  $CO : H_2 = 1:2$  einführt. Z.B. bei  $\sim 820^\circ$  ist  $\frac{p_{H_2O}}{p_{CO_2}} = 2$

( $K_p 820^\circ = 1$ ). Bei  $\sim 820^\circ$  müssen also die überschüssigen Mengen  $H_2O$  und  $CO_2$  sich wie 2:1 verhalten, und die Methankonvertierung folgt dann der Gleichung



Bei abweichenden Temperaturen verschiebt sich das Verhältnis  $p_{H_2O} : p_{CO_2}$  im Überschuß, z.B. hat man bei  $600^\circ$  weniger  $H_2O$ , dafür mehr  $CO_2$ , bei  $1000^\circ$  ist es umgekehrt. Die Umsetzungsgleichung verallgemeinert sich dann zu



4) Laborbericht Dr. Schiller Nr. 1448 vom 21. Oktober 1936.

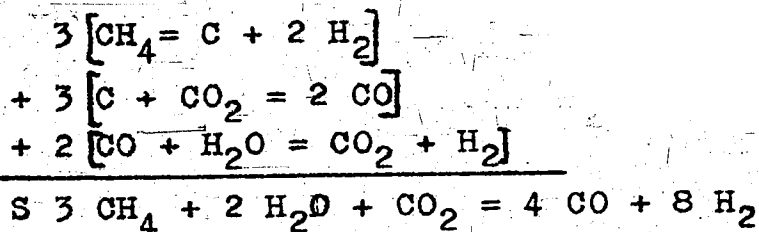
Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten ist der jeweilige Überschuß von  $H_2O + CO_2$  gleichgültig, weil er auf beiden Seiten der Gleichung steht und wegfällt. Infolgedessen haben Gleichung 5 und 6 dieselbe Konstante wie Gleichung 4:

$$K_p = \frac{p_{CO}^4 \cdot p_{H_2}^8}{p_{CH_4}^3 \cdot p_{H_2O}^2 \cdot p_{CO_2}} \quad 7)$$

Diese Konstante ist weiter unten auf dreierlei Weise berechnet worden, nämlich 1) auf Grund experimenteller Daten einfacherer Reaktionen, 2) mit Hilfe der Nernst'schen Näherungsgleichung und 3) nach der Formel von Einstein-Eucken. Im Anschluß an die erste Berechnung wurde noch der Umsetzungsgrad bei verschiedenen Temperaturen, Drucken und Überschüssen ausgerechnet. Im letzteren Fall, mit Überschuß von  $H_2O + CO_2$ , wurde nach Gleichung 5 statt nach Gleichung 6 gerechnet auch bei höheren oder tieferen Temperaturen als  $820^\circ$ . Das bringt einen Fehler in die Berechnung, vereinfacht sie aber sehr wesentlich. Man kann jedoch leicht abschätzen, daß die Genauigkeit noch groß genug ist, insofern der Methanumsatz in erster Linie durch den Temperaturgang der Methandissoziation beeinflusst wird.

#### 1. Berechnung von $K_p$ aus den Konstanten einfacherer Reaktionen.

Die Gleichung 4 läßt sich als Folge verschiedener einfacher Reaktionen darstellen:



Die Einzelreaktionen haben folgende Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{p1} = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \quad K_{p2} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \quad K_{p3} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$$

Die Konstante der Gleichung 4 ist entsprechend:

$$K_{p_4} = \frac{p_{CO}^4 \cdot p_{H_2}^8}{p_{CH_4}^3 \cdot p_{H_2O}^2 \cdot p_{CO_2}} \quad 7)$$

Durch Kombination dieser drei Gleichungen erhält man die gesuchte Konstante:

$$K_{p_4} = K_{p_1}^{-3} \cdot K_{p_2}^{-3} \cdot K_{p_3}^{-2} \quad 8)$$

Für  $K_{p_1}$ ,  $K_{p_2}$  und  $K_{p_3}$  haben wir die Werte von Nitzschmann, Chem. Met. Zeitschrift "Die Metallbörse" 1928, Nr. 73, 75, 77, Bodmer Schweizer Monatsbulletin 1926, 203, Neumann loc. cit. eingesetzt.

Die berechneten Werte von  $K_{p_4}$  enthält Tabelle 1, Spalte I (siehe auch Kurve I).

Temp.	I	II	III
650°	1,88.10 <sup>1</sup>	3.10 <sup>2</sup>	9.55
750°	2,26.10 <sup>5</sup>	4.10 <sup>6</sup>	1,55.10 <sup>5</sup>
850°	9,37.10 <sup>8</sup>	1.10 <sup>10</sup>	5,50.10 <sup>7</sup>
900°	1,75.10 <sup>10</sup>	4.10 <sup>11</sup>	6,12.10 <sup>9</sup>
1000°	8,56.10 <sup>12</sup>	2.10 <sup>14</sup>	2,24.10 <sup>12</sup>

Zur Berechnung des Umsetzungsgrades leiten wir aus Gleichung 5 die Molzahlen und die Partialdrucke der Reaktionsteilnehmer ab. Z.B. sind von 3 Molen  $CH_4$ , die eingesetzt wurden, im Gleichgewicht noch X Mol vorhanden,  $(3-X)$  Mol haben reagiert und  $2/3 (3-X)$  Mol  $H_2O$  und  $1/3 (3-X)$  Mol  $CO_2$  sind dadurch verschwunden,  $4/3 (3-X)$  Mol  $CO$  entstanden usw. Auf diese Weise sind die Werte der Tabelle 2 berechnet.



Tabelle 2 Molzahlen		
	anfangs	im Gleichgewicht
CH <sub>4</sub>	3	X
H <sub>2</sub> O	2 n	2n + 2/3 X - 2
CO <sub>2</sub>	n	n + 1/3 X - 1
CO	0	4/3 (3-X)
H <sub>2</sub>	0	8/3 (3-X)

Gesamtmolzahl:  $M = 3n - 2x + 9$

Die Partialdrücke der Komponenten sind

$$\frac{\text{Einzelmolzahl } i \cdot \text{Gleichgewicht}}{M} P$$

wobei P der Gesamtdruck ist. Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in Gleichung 7 und einiges Umformen erhält man:

$$K_{p4} = \frac{2^{30} (1 - 1/3 X)^{12} P^6}{X^3 (n + 1/3 X - 1)^3 (3n - 2 X + 9)^6} \quad 9)$$

Diese Gleichung haben wir für  $n = 1, 2$  und  $6$ , ferner für  $P = 1$  und  $10$  At. ausgewertet, indem wir für X willkürliche Werte annehmen, daraus  $K_{p4}$  berechneten und die zugehörigen Temperaturen aus Tabelle 1 ermittelten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten (siehe auch Kurvenblatt)

Tabelle 3

X	Me- than- um- satz %	Gleichgewichtstemperaturen						CH <sub>4</sub> -Gehalt u. CO <sub>2</sub> -Gehalt d. H <sub>2</sub> O-freien Endgases					
		P = 1 At.			P = 10 At.			n = 1		2		6	
		n = 1	2	6	n = 1	2	6	CH <sub>4</sub> %	CO <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
1	66,7	675°	570°	530°	830°	720°	680°	10,7	3,6	8,6%	10,4%	6,4%	29,9
0,6	80,0	730	650	570	900	800	720	6,4	2,1	4,9	9,8	3,7	29,7
0,2	93,3	820	700	640	>1000	870	790	1,7	0,6	1,6	7,9	1,2	29,6
0,1	96,7	885	735	650	>1000	920	800	0,8	0,3	0,8	7,8	0,6	29,4
0,05	98,3	950	760	675	>1000	960	825	0,4	0,1	0,4	7,7	0,3	29,4
0,02	99,2	>1000	835	700	>1000	1000	870						
0,01	99,7	>1000	865	730	>1000	>1000	900						

2. Berechnung von  $K_{p_4}$  nach der Nernst'schen Näherungsgleichung

Über Methode und Zahlenwerte siehe Küster-Thiel, letzte Auflage. Die Gleichung lautet

$$\log K_{p_4} = \frac{-157\,900}{4,57 \cdot T} + 10,5 \log T + 8,9$$

Die Ergebnisse sind in Tab.1, Spalte II enthalten (Kurve II).

3. Die Berechnung von  $K_{p_4}$  nach der Gleichung von Einstein-Eucken.

Es handelt sich dabei um die Auswertung folgender Formel für  $K_{p_4}$ :

$$\log K_{p_4} = \frac{-W_0}{4,573 \cdot T} + \frac{\Delta \sum C_{p_0}}{1,986} \log T + \frac{1}{4,573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta \sum C_s dT + J_k$$

Die Bedeutung der einzelnen Größen ist die übliche. Man vergleiche z.B. A. Eucken, "Grundriß der phys. Chemie".

Die von uns benutzten Zahlenwerte für die Bildungswärmen, chem. Konstanten und spezifische Wärmen zeigt Tabelle 4.

	Bildungswärme bei 25° 5)	Chem. Konstante 6)	$C_p$ 6)
CH <sub>4</sub>	18,0 K cal	-1,879	$\frac{8}{2} R + 6 S \left(\frac{2000}{T}\right) + 3 S \left(\frac{4350}{T}\right)$
H <sub>2</sub> O	57,85" "	-1,78	$\frac{8}{2} R + S \left(\frac{2260}{T}\right) + S \left(\frac{5000}{T}\right)$
CO <sub>2</sub>	94,20" "	+0,83	$\frac{7}{2} R + 2 S \left(\frac{970}{T}\right) + S \left(\frac{1720}{T}\right) + S \left(\frac{3400}{T}\right)$
CO	26,5 " "	+0,157	$\frac{7}{2} R + S \left(\frac{3100}{T}\right)$
H <sub>2</sub>	-	-3,357	$\frac{7}{2} R + S \left(\frac{6100}{T}\right)$

Die Wärmetönung der Reaktion  $3 \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 4 \text{CO} + 8 \text{H}_2$  berechnet sich aus den einzelnen Bildungswärmen zu

$$W_{250} = 157\,900 \text{ cal}$$

$$\text{bzw. } W_0 = 146\,850 \text{ cal.}$$

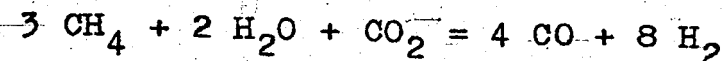
5) Landolt-Börnstein.

6) A.Eucken, Grundriß d.phys.Chemie, 4.Auf

Die Ergebnisse der Berechnung zeigt Tabelle 1, Spalte III (siehe auch Kurve III).

Zusammenfassung:

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



wurde für 650 - 1000° berechnet, indem diese Reaktion auf einfache, experimentell gut untersuchte Reaktionen zurückgeführt wurde. Ferner wurde die Gleichgewichtskonstante nach der Nernst'schen Näherungsgleichung und nach der Gleichung von Einstein-Eucken berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den Werten der Einstein-Eucken'schen Gleichung und der experimentell gesicherten ist gut, während die Näherungsgleichung wenig befriedigende Resultate gibt. Aus den experimentell gesicherten Konstanten wurde der Umsetzungsgrad für verschiedene Überschüsse von  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  und für 1 und 10 At. Druck berechnet. Die Ergebnisse lassen sich auch auf die Umsetzung von Methan mit Sauerstoff anwenden.

Platz

lll

