

3616/2

Oberhausen-Holten, den 4. Juni 1936

700075

Herrn Professor Dr. Martin,
Herrn Direktor Alberts,
Herrn Direktor Kelting

00173

is besonders!

Betr.: Aufspaltung des Endgases der
Fischer-Benzol-Synthese.

Zusammenfassung.

Auf Grund der vorliegenden Versuche lassen sich zwei Verfahren angeben, nach denen die Methanabspaltung im F.-Endgas, das 40 % CO_2 enthält, durchgeführt werden kann.

- 1) zweistufiges Verfahren bei hohen Temperaturen ohne Katalysatoren.

Erste Stufe: Aufsättigung des Endgases bei etwa 55° mit Wasserdampf und Spaltung bei 1400°C in leerem Rohr. Raumgeschwindigkeit (R.G.) etwa 2500. Zusammensetzung des Spaltgases 17 % CO_2 , 38 % CO , 34 % H_2 .

Zweite Stufe: Konvertierung des Spaltgases aus der 1. Stufe ohne weiteren Wassereinsatz bei 500°C über Fischer-Feinreinigungsmasse. R.G. etwa 400.

Das Spaltgas nach der 2. Stufe enthält etwa 25-27 % CO_2 , 20 % CO und 40 % H_2 .

- 2) Einstufiges Verfahren bei 700°C über Katalysatoren.

Aufsättigung des Endgases bei etwa 75°C mit Wasserdampf und Spaltung bei 700°C über Nickel-Magnesiumkontakten. R.G. etwa 600.

Zusammensetzung des Spaltgases wie im 1. Fall nach Stufe II.

Das Methan wird in beiden Fällen zu etwa 90 % aufgespalten.

Die Beheizung, die im Versuchs-ofen elektrisch war, wird im Großbetrieb zweckmäßig mit Gasfeuerung erfolgen, im Falle 1 in einem regenerativ beheizten Ofen, im Falle 2 in einer kontinuierlich betriebenen Ofenbatterie mit Gasfeuerung. Als Baumaterial kommen für den katalytischen Prozess

legierte Stähle in Frage, die bei 700-800°C genügend temperaturlbeständig sind.

Für das katalytische Verfahren, das gegenüber dem Hochtemperatur-Verfahren den Vorteil hat größerer Einfachheit besitzt, falls es auch im Großen bei 700°C durchgeführt werden kann, ist noch zu klären, wie hoch die Wandtemperatur bei verschiedenen Rohrdurchmessern gehalten werden muß, damit in der Mitte des Rohres eine Temperatur von 700°C herrscht. Einige von uns in dieser Richtung unternommene Versuche mit Rohrdurchmessern von 30 mm ergaben, daß für diese Rohrweite bereits eine Erhöhung von etwa 60°C ausreichte. Weitere Versuche mit größeren Rohrdurchmessern sollen noch ausgeführt werden.

Anfaltung des Endgases der Fischer-Brenninsynthese.

Einführung.

Im folgenden werden Versuche beschrieben, die zur Anfarbeitung des in der 1. Stufe der Fischer-Synthese anfallenden Endgases unternommen wurden. Die Bearbeitung erfolgte vielfach unter Teilnahme von Herrn Direktor Keltling.

Dieses Endgas hat bei Auswaschung der bei der Konvertierung anfallenden Kohlensäure etwa folgende Zusammensetzung

CO ₂	CnHm	O ₂	CO	H ₂	CnH _{2n+2}	H ₂	C-Zahl
16,6	0,9	0,5	15,0	34,8	15,9	16,3	1,27

Wird die bei der Konvertierung gebildete Kohlensäure nicht ausgewaschen, so enthält das Gas nach der 1. Stufe etwa 40 % Kohlensäure; die Zusammensetzung ist dann folgende

CO ₂	CnHm	O ₂	CO	H ₂	CnH _{2n+2}	H ₂	C-Zahl
40,8	0,6	0,4	10,7	24,7	11,3	11,4	1,27

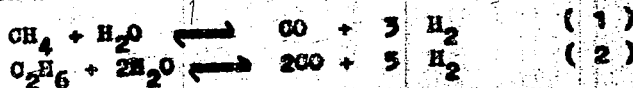
Die C-Zahl von 1,27 bedeutet, daß 27 % der gesättigten KW-Stoffe (CnH_{2n+2}) als Äthan vorliegen, in unseren Fällen also

$$15,9 \% \text{ CnH}_{2n+2} = 4,3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 11,6 \text{ CH}_4$$

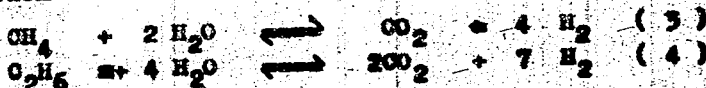
$$\text{und } 11,3 \% \text{ CnH}_{2n+2} = 3,1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 8,2 \text{ CH}_4$$

Die Anfarbeitung muß so geleitet werden, daß die im Endgas enthaltenen ges. KW-Stoffe mit Wasserdampf und Kohlenoxyd aufgespalten werden und das Spaltgas Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthält.

Methan und Äthan reagieren mit Wasserdampf bezeichnend im Sinne folgender Reaktionsgleichungen



Bei großem Wasserdampfüberschuss oder tiefen Temperaturen kann auch statt Kohlenoxyd, Kohlendioxyd gebildet werden



Bei Vermeidung eines zu großen Wasserdampfüberschusses reagieren Methan und Äthan nur nach (1) und (2), d.h. bei der Methanspaltung mit Wasserdampf allein entsteht ein Gasgemisch, das Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa in Verhältnis 1 : 3 enthält.

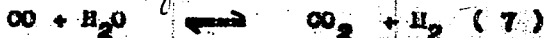
Es ist nun möglich, dieses für die Weiterverarbeitung des Spaltgases ungünstige $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis zu verschieben, wenn es gelingt, Methan und Äthan mit der im Endgas vorhandene Kohlensäure in Reaktion zu bringen. Methan und Äthan reagieren mit CO_2 nach folgenden Gleichungen



Dabei entsteht ein Gasgemisch, das Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa in Verhältnis 1 : 1 enthält.

Auf Grund der Reaktionsgleichungen (1), (2), (5) und (6) kann man vorausberechnen, in welchem Ausmaß die Wasserdampf- und die Kohlensäurespaltung eintreten müssen, um zum gewünschten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis zu gelangen. Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, daß es durch entsprechende Wahl des Wasserdampfzusatzes möglich ist, das vorberechnete Umsetzungsverhältnis zu erreichen und ein Spaltgas zu erzeugen, das Kohlenoxyd und Wasserstoff in Verhältnis 1 : 2 enthält.

Die Versuche haben weiterhin die überragende Bedeutung des Wassergasgleichgewichtes



ergeben. Im Gegensatz zur CH_4 -Spaltung, die bei den katalysatorlosen Umsetzungen bei 1400° nicht mit den theoretisch berechneten Gleichgewichtskurven in Einklang zu bringen ist, - er ist immer soviel Methan im Spaltgas-, ist das Wassergasgleichgewicht in fast allen Fällen erreicht und verursacht bei Spaltung CO_2 -freier Gase die Bildung von Kohlensäure. Dadurch ist es möglich den erforderlichen Wasserdampfzusatz im voraus zu berechnen.

Die Umsetzung der gen. KV-Stoffe kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen, man kann das Methan bei $500-1000^\circ\text{C}$ über Katalysatoren aufspalten oder ohne Katalysatoren bei Temperaturen über 1000°C , etwa $1550-1800^\circ\text{C}$, arbeiten. Die katalytische Spaltung des Methans, vor allem im Endgas

ist von Glund und Mitarbeitern (s. Berichte der Gesellschaft für Kohletechnik III Bd., S., 211) ausführlich bearbeitet worden. E. Fischer hat die CO_2 -Spaltung von Methan untersucht (vgl. Brennstoffchemie 9(1928)99) (und Hawk, Golden, Stern und Fiedner, Ind. anal. Eng. Chem. 24(1932) 25) und bei uns ist die katalytische Spaltung von Äthylen und Methan (Äthylen-, Methanfraktion) mit Wasserdampf und Kohlensäure ebenfalls bearbeitet worden (vgl. Bericht Dr. Velds, Dr. Grims vom 4.9.1931). Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor, daß man das Methan mit Wasserdampf und Kohlensäure bei $800-1000^\circ\text{C}$ restlos in CO-H_2 -Gemische umwandeln kann; dabei verläuft die CO_2 -Spaltung meist etwas träger als die Wasserdampfspaltung. Die katalysatorlose Umsetzung des Methan ist bisher nur wenig untersucht worden, da man infolge der Reaktionsfähigkeit des Methan sehr hohe Temperaturen anwenden muss. Über das H.E.C.-Kuhlmann-Verfahren besitzen wir keine Unterlagen. Eigene Untersuchungen im Rahmen der Methan-Sauerstoff-Wasserdampf-Versuche haben ergeben, daß Reinemethan bei 1300° und großen Wasserdampfüberschuss nur zu 30 % aufgespalten wird.

Bei den erwähnten Arbeiten über Methanspaltung ist stets mit Wasserdampf oder mit Kohlensäure gearbeitet worden, während es sich im vorliegenden Falle um eine gemeinsame Umsetzung handelt. Unsere Versuche ergeben, daß die gemeinsame Umsetzung einen erheblichen Vorteil gegenüber reiner Wasserdampf- oder reiner Kohlendioxydspaltung bedeutet. In ersten Falle wird auch bei hohen Temperaturen durch Einstellung des Wassergleichgewichtes stets Kohlendioxyd gebildet, was durch primären Zusatz von CO_2 verhindert wird und im zweiten Fall ist die Aufspaltung stets mit Kohlenstoffabscheidung verbunden, (vgl. Tabelle 3/ Versuch 6 und 12) die durch geringen Dampfzusatz vermieden werden kann. Ein weiterer Vorteil besteht in der besseren Aufspaltung des Methan bei Mischumsetzung gegenüber reiner Wasserdampfspaltung. Diese Gesetzmäßigkeit geht soweit, daß bei den einzelnen Versuchen mit steigendem Wasserdampfzusatz auch ein Ansteigen der Restmethanmenge eintritt.

Vermessungsergebnisse.

Wir haben die Versuche mit und ohne Katalysatoren durchgeführt. Die Versuche mit Katalysatoren hatten vor allen

den Zweck, die untere Temperaturgrenze für die Methanspaltung festzulegen. Die Versuchsanordnung unterschied sich in beiden Fällen nicht wesentlich. In Fig. 1 ist die Anordnung für die Spaltung im leeren Rohr wiedergegeben. Das uns zur Verfügung stehende Fischer-Endgas enthielt 16,6 % CO_2 , mußte also für die Versuche mit hohem CO_2 -Gehalt mit reiner Kohlensäure gemischt werden. Die Zumischung des Wasserdampfes erfolgte durch Auf sättigung in entsprechend erhitztem Wasser, wobei die Temperatur des Wassers durch einen Temperoregulator konstant gehalten würde. Das Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse hatte einen Durchmesser von 6 mm. Die Beheizung erfolgte in einem Silitstabofen mit einer Heizlänge von 55 cm. Der Reaktionsraum hatte demnach einen Inhalt von $15,5 \text{ cm}^3$. Die Temperatur wurde mit Pt/Pt-Rh- Thermoelementen gemessen. Durch Messung des Gasstromes vor und hinter dem Reaktionsrohr wurde die Expansion bestimmt, aus der die Gasbilanzen berechnet wurden.

Die Anordnung der Katalysatorversuche unterschied sich von der in Fig. 1 dargestellten lediglich durch eine andere Ausbildung des Reaktionsraumes. Das Reaktionsrohr bestand aus einem senkrecht stehenden Pythagorasrohr von 30 mm Durchmesser und 465 mm Heizlänge. Zur Heizung war das Rohr direkt mit Widerstandsdraht bewickelt. Die Temperatur wurde mitten im Rohr, innerhalb der Katalysatorschicht, gemessen. Die Kontaktschicht hatte eine Länge von 400 mm. Der Reaktionsraum wurde bei den einzelnen Versuchen durch Ausmessung der Strecke konstanter Temperatur bestimmt. Da die Aufheizung mit größer werdender Strömungsgeschwindigkeit anstieg, wurde der Reaktionsraum im gleichen Ausmaß kleiner.

Der Kontakt bestand aus einer Mischung von Nickel und Magnesiumoxyd auf Sillimanit (s. Bericht Dr. Volde, Dr. Grimme 4.9.1931). In einzelnen wurden verwendet

44 g Nickelnitrat = 8,9 g Ni

10 g Magnesiumnitrat = 1,0 g Mg = 1,36 g MgO

100 g Sillimanit (1-5 mm Körnung, hergestellt aus gebrannten Steinen für Acetylen-Olemben)

Die Nitrate wurden in üblicher Weise in Wasser gelöst und mit dem Sillimanit eingedampft. Die trockene Masse wurde auf etwa 400°C erhitzt zum Vertreiben der Nitrate und bei $300 - 400^\circ\text{C}$ in H_2 -Strom reduziert.

1. Versuche ohne Katalysatoren in leeren Rohr.

a) Kohlenstoff- und Umsatzbilanzen.

Einige Vorversuche im leeren Rohr wurden mit CO₂-freiem Koksgas mit Zumischung von Wasserdampf unternommen. Sie ergaben, daß bei 1400° und Wasserdampfüberschuß nur ein sehr ungenügender Anteil des Methan umgesetzt wurde; von dem umgesetzten Methan erschien auch ein Teil als Kohlendioxyd, dessen Bildung durch die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes bedingt war. Beispielsweise wurde folgendes gefunden:

Durchsatz: 15 l Koksgas/h

Temperatur: 1400°

Dampfmischung: 1 Vol. Dampf auf 1 Vol. Koksgas
(Dampfättigung bei 8200)

Expansion: 85 %

		Gas-Zusammensetzung.							
		CnHm	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂	C-Zahl	
Endgas	CO ₂	4,3	0,5	0,0	11,1	71,6	3,7	8,8	1,0
Koksgas	-	-	1,1	0,5	4,6	53,6	28,4	11,8	1,06

Umsatz		
Rest CH ₄	CH ₄ zu CO	CH ₄ zu CO ₂
23 %	50 %	27 %

Die Umsatzrechnung ergibt, daß nur 77 % des Methan umgesetzt wurden, und daß von umgesetzten Methan 35 % zu CO₂ und H₂ reagierten. Diese CO₂-Bildung läßt sich vermeiden, wenn man dem Koksgas Kohlensäure in genügender Menge, d.h. etwa 15-20 % Zumischt, wie aus den Versuchsdaten Tabelle 1a-c hervorgeht. Die Strömungsgeschwindigkeit ist, auf das Methan bezogen, größer, trotzdem ist der Gesamtumsatz bei gleichem Wasserdampfgehalt besser geworden.

Der Kohlensäuregehalt des Spaltgases ist erheblich niedriger als im Ausgangsgas, da ein Teil des Methan nach R(5) mit CO₂ reagiert hat. Die dadurch bedingte Umwandlung des CO₂ in CO steigt mit abnehmendem Wasserdampfumsatz parallel damit wird auch der Gesamtumsatz größer. Diese für die Methanspaltung im katalysatorlosen Rohr allgemein gültige Regel findet ihre Erklärung in folgender Überlegung: Besieht man den Methangehalt des Spaltgases, der zwischen 1,8 und 4,0 % schwankt auf das 1400° C heiße Spaltgas-Dampfgemisch,

Durchschrift

so ergibt sich ein konstanter Methangehalt von etwa 1,0-1,2%

Das Methan-Wasserdampf- und Methan-Kohlensäuregleichgewicht liegt oberhalb 1000°C bei Überschuss von H₂O bzw. CO₂ vollständig auf Seiten von CO und H₂, so daß nur Spuren CH₄ - unter 0,1% - im Endgas vorhanden sein dürften. Der Methan-Restgehalt von etwa 1% im Spaltgas-Dampfgemisch, der sich bei allen Versuchen, auch mit Fischer-Endgas, wieder findet, ist durch die mangelhafte Reaktionsfähigkeit des Methan in Abwesenheit von Katalysatoren verursacht. Im Gegensatz dazu hat sich das Wassergasgleichgewicht auch in allen späteren Versuchen vollkommen eingestellt, z.B. ergibt die Rechnung für Versuch 5

$$K_{\text{Wassergas}} = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = 2,8$$

während nach P. Dolch, "Das Wassergas" S.25 für 1400°C

$$K_p = 2,9 \text{ berechnet}$$

und $K_p = 2,5$ beobachtet sind.

Die Übereinstimmung der Konstante des Wassergasgleichgewichtes ergibt auch zweifellos, daß das Gasgemisch auf 1400°C aufgeheizt war.

Die mit Fischer-Endgas mit 16 und mit 40% CO₂ ausgeführten Versuche bestätigen die bei Kokgas gefundenen Gesetzmäßigkeiten, so daß sie gemeinsam abgehandelt werden können (Tabelle 2a-d, 3a-d). Aus den Tabellen 2 a und b, 3a und b sind die Versuchsdaten und die erhaltene Endgas-Zusammensetzung zu entnehmen. Im CO-Gehalt ist das Endgas wie bei der kalorimetrisch bestimmte C₂H₂-Menge in Höhe von 0,06 - 0,5% mit enthalten. Zu den Umsatzrechnungen wurde C₂H₂ wegen seiner geringen Menge nicht zum herangezogen.

Die Umsatzberechnungen (Tabelle 2c, 2d) ergaben für die Versuche mit 16,6% CO₂, daß eine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, in den gemessenen Grenzen, nicht besteht (s. 2d), so daß die vorhandenen Versuchsdaten, für Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 10 und 40 l/h gemittelt wurden. Für 40% CO₂ wurde eine, wenn auch geringe, Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit festgestellt, so daß die beiden Versuchsreihen 15 l/h und 25 l/h einzeln aufgeführt werden mußten.

Am Beispiel soll die Methode der Umsatzrechnung erläutert werden:

Versuch 3 bei 16,6 % CO₂ (Tabelle 2)

Expansion : 46 %

Dampfmischung: 0,445 Vol Dampf auf 1 Vol Gas
(70°C Dampfsättigung)

In 100 Vol Teilen Ausgangsgas sind enthalten

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
16,6	15,0	34,8	11,6	4,3

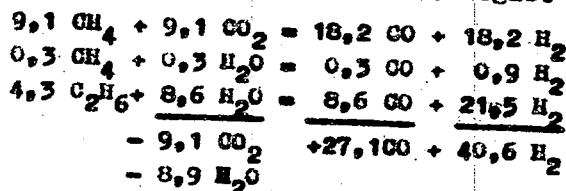
In 146 Vol. Teilen Spaltgas sind enthalten

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
7,5	40,6	78,4	2,2	-

Dannach verschwunden bzw. neugebildet

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
-9,1	+25,6	+43,6	-9,4	-4,3

Nach Reaktion (1), (2) und (5) ergibt sich



Verschwunden	9,4 CH ₄	9,1 CO ₂
	4,3 C ₂ H ₆	8,9 H ₂
neu gebildet	27,1 CO	40,6 H ₂

Die durch das Reaktionsschema sich ergebenden Umsatzzahlen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den im Experiment gefundenen.

Die Berechnung der Wassergaskonstante erfolgt unter Beachtung des Wasserdampfüberschusses:

Dampfeinsatz	44,5 Vol. Teile auf 100 Teile Gas
Verbrauch	8,9 " "
Dampfüberschuss	35,6 Vol. Teile
Spaltgas	146 " "
Heißgas	181,6 Vol. Teile

In Prozenten sind im Heißgas enthalten

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
4,1	22,4	43,2	1,2	19,6

$$K_P = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = \frac{22,4 \cdot 19,6}{4,1 \cdot 43,2} = 2,48$$

Die Umsatzgleichungen im Schema können nur als Summenformeln gewertet werden und sagen nichts über den primären Reaktionsvorgang aus. Beispielsweise kann das Methan auch primär vollkommen mit Wasserdampf reagiert haben und der entstandene H₂ hat mit CO₂ zu CO und H₂O reagiert. Bei der Summierung ergibt sich dann auch der gleiche Umsatz. In jedem Falle läßt sich aber durch eine derartige Umsatzrechnung feststellen wie sich der verschiedene Wasserdampfgehalt bei der CH₄-Spaltung auswirkt. In diesem Sinne sind auch die in 2c und 2d berechneten Zahlen aufzufassen. Die in 2d angegebenen Versuche zeigen untereinander gute Übereinstimmung. Irgend ein Gang läßt sich bei keiner Umsatzzahl feststellen. Demgegenüber ist in 2c ein deutlicher Gang festzustellen. Der Methanumsatz steigt mit fallendem Wasserdampfumsatz, in gleicher Richtung steigt die umgesetzte Kohlensäure an; ebenso wird mit fallendem Wasserdampfgehalt immer mehr R.(5) vor R.(1) bevorzugt, so daß der CO-Gehalt der Spaltgase ansteigt. Dem scheinbaren Gang der Wassergaskonstante möchten wir keine besondere Bedeutung beimessen, da er, wie aus 2d hervorgeht, praktisch innerhalb der Schwankungsbreite eines einzelnen Versuches liegt, und in 2c bei den etwas abweichenden Proben 1 und 4 nur je 1 Versuch gemacht worden war.

Für die Versuche mit 40 % CO₂ muß das Reaktionsschema etwas erweitert werden. Der hohe CO₂-Gehalt verursacht bei geringen Dampfumsätzen eine zunehmende Wasserrückbildung infolge Einstellung des Wassergasgleichgewichtes. R.(7) läuft von rechts nach links ab und bewirkt erhöhte CO-Bildung und Zunahme des Wasserdampfgehaltes. Bei den Versuchen ohne Primär-Wasserdampfumsatz ist diese Reaktion besonders bevorzugt.

An einem Beispiel soll auch dieses Schema erläutert werden:

Versuch 4 25 1/h (Tabelle 3)

Expansion 20 %. Dampfmischung: 0,445 Vol. auf 1 Vol. Gas
(Sättigungstemp. 70°C)

In 100 Vol. Teilen Ausgangsgas bzw. in 120 Vol. Teilen
Endgas sind enthalten:

	Ausgangsgas	Endgas	Differenz
CO ₂	40,7	19,2	-20,5
CO	10,7	45,2	+34,5
H ₂	24,8	41,9	+17,1
CH ₄	8,2	1,5	-6,9
C ₂ H ₆	3,1	-	-3,1

Nach R (5), (6) und (7) ergibt sich

6,9 CH ₄	+	6,9 CO ₂	=	13,8 CO	+	13,8 H ₂
3,1 C ₂ H ₆	+	6,2 CO ₂	=	12,4 CO	+	9,3 H ₂
7,5 H ₂	+	<u>7,5</u> CO ₂	=	<u>7,5</u> CO	+	<u>7,5</u> H ₂
		20,6		33,7		15,6

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Umsatzschema ist gut.

Berechnung der Wassergas-Konstante.

Dampf-Einsatz	44,5 Vol. Teile	auf	100 Teile Gas
" Bildung	<u>7,5</u> "	"	" "
Dampfmenge im Spaltgas	52 "	"	" 120 Teile Spaltgas
Spaltgas	<u>120</u> "	"	"
Heißgas	172 "	"	"

In Prozenten ^{Fig. 4} im Heißgas enthalten

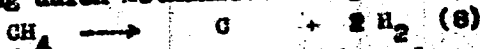
CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
11,2	26,3	24,4	0,8	30,2

$$K_p = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = \frac{26,3 \cdot 30,2}{11,2 \cdot 24,4} = 2,91$$

Die Umsatzahlen ergeben wieder den bei 20 beobachteten Gang: Besserung des Umsatzes und stärkeres Hervortreten der Methan-Kohlensäure-Reaktion bei abfallendem Wasserdampfgehalt; in gleicher Richtung entsprechender Anstieg der Kohlenoxyd-Gehalte im Endgas. Die Unterschiede zwischen den Versuchen bei 15 und 25 l/h sind gering; bei der kleineren Strömungsgeschwindigkeit ist ein etwas stärkeres Hervortreten

der Kohlensäurereaktionen zu beobachten und ein besserer Um-
satz. Die beiden Mittelwerte der Wassergaskonstante liegen
innerhalb der Schwankungsbreite der Bestimmung.

Die Versuche mit trockenen Gasen wurden gesondert
zusammengefaßt (Tabelle 3 d), weil sie aus verschiedenen
Gründen bemerkenswert sind. Besonders Auffällig ist die
starke C-Abscheidung, die bei dem Experiment auftritt. Eine
geringe C-Bildung wird bei allen Versuchen beobachtet, sie
bleibt aber auch bei geringem Wassergasumsatz (s.B. 0,245 Vol.
pro Vol. Gas, 60°Sättigung) so klein, daß sie
bei der Methanbilanz nicht erscheint. Der Kohlenstoff wird
z.T. auch nicht aus dem Methan stammen, sondern von Zersetzung
der unges. KW-Stoffe herrühren. Bei den Trockengasversuchen
muß die C-Bildung durch Methanzersetzung



beim Reaktionsschema in Ansatz gebracht werden, um Rechnung
und Experiment in Einklang zu bringen.

Diese Methanzersetzung in trockenen Gasen ist auch
von anderer Seite schon beobachtet worden. (vgl. DRP 522564,
584775). In den angegebenen Patentschriften wird die bei der
Umsetzung von CH_4 mit O_2 beob. C-Abscheidung durch Zutritt von
Wasserdampf verhindert. Bei früheren Versuchen haben wir diese
stabilisierende Wirkung von Wasserdampf nicht in diesem Aus-
maß gefunden.

In Reaktionsschema wurde die C-Abscheidung infolge
Methan-Zersetzung eingesetzt, weil eine zweite Reaktion,
nach der C-Bildung eintreten kann $2\text{CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$ nicht
abläuft. Wir haben die CO -Zersetzung experimentell geprüft,
dabei ergab sich, daß reines, trockenes CO bei 1400° nicht
zersetzt wird. Die C-Bildung muß daher von Methan bzw.
Äthan ihren Ausgang nehmen.

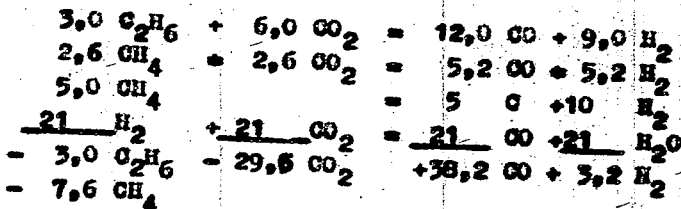
Als Beispiel für die trockenen Gase wird der Versuch
mit 15 l/h durchgerechnet.

Expansion: 0 %

Deher Differenz zwischen Endgas und Ausgangsgas (auf 100 l
bezogen)

CO_2	CO	H_2	CH_4	$\text{C}_{2,6}$
-29,6	+36,9	+3,5	-7,6	-3,0

Nach R (5), (6), (7) und (8) ergibt sich



Die Übereinstimmung zwischen Reaktionschema und Experiment ist gut.

Berechnung der Wassergaskonstante.

Dampf	21 Vol. Teile			
Spaltgas	100 " "			
Heißgas	121 Vol. Teile			
In Prozenten sind in Heißgas enthalten				
CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
9,3	39,1	25,3	0,4	17,4

$$K_p = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = \frac{39,1 \cdot 17,4}{9,3 \cdot 25,3} = 3,13$$

Nach diesem Schema ergeben sich, wie üblich, die Umsatzzahlen in Tabelle 3d. Der Methan-Restgehalt steigt mit der Strömungsgeschwindigkeit in geringem Umfang an, die übrigen Zahlen lassen keinen Gang erkennen. Die große Bedeutung des Wassergasgleichgewichtes erhellt aus den vorliegenden Versuchen besonders schön, da durch die Gleichgewichtsbedingung zwischen CO₂, CO, H₂ und H₂O eine außerordentlich starke Wasserbildung verursacht wird; etwa 70-75 % des umgesetzten CO₂, das sind etwa 50 % des eingesetzten Sauerstoffes, reagieren mit Wasserstoff zu Kohlenoxyd und Wasserdampf; dabei wird fast der gesamte neu gebildete Wasserstoff verbraucht. Die Wassergaskonstante ist praktisch konstant, unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, ein Zeichen, daß sich immer konstante Verhältnisse eingestellt haben.

b) Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis.

Das Verhältnis des Kohlenoxyd zum Wasserstoff im Spaltgas ist abhängig von den mit Wasserdampf bzw. Kohlenoxyd reagierenden Anteilen des Äthan, dergestalt, daß mit steigendem H₂O-Dampf-Umsatz der H₂-Gehalt zunimmt. Da in gleicher Richtung der Gesamtumsatz schlechter wird, ergibt

sich z.B. für Ausgangsgase mit 40 % CO_2 , das bei $\text{CO} : \text{H}_2$ -
Verhältnissen von 1 : 2 der Gesamtumsatz nur etwa 80 %
beträgt. Im einzelnen wurde gefunden bei

Koksgas- CO_2 -Mischungen (20 % CO_2)

12 % Rest-Methan bei $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$

Endgas mit 16,6 % CO_2

13 % Rest-Methan bei $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$

Endgas mit 40 % CO_2 (25 l/h)

20 % Rest-Methan bei $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$

Dagegenüber steigt der Gesamtumsatz auf 90 % und mehr, wenn
das Methan im wesentlichen mit CO_2 reagiert, d.h. bei geringen
 H_2O -Zusätzen. Dabei erhält man aber Spaltgas, die Kohlenoxyd
und Wasserstoff etwa im Verhältnis 1 : 1 enthalten und nur
durch Konvertierung in einer zweiten Stufe bei etwa 500° auf
die gewünschte Zusammensetzung gebracht werden können. Eine
kleine Überschlagsrechnung ergab, daß bei einem Primär-
Wasserdampfumsatz von 0,3 - 0,35 Vol. pro Vol.Gas (65° Sätti-
gung) der Überschussdampf des Spaltgases gerade ausreichte,
um bei 500° nur so viel CO umzusetzen, das ein Spaltgas II
resultierte mit Kohlenoxyd zu Wasserstoff im Verhältnis 1:2.
Die Rechnung wurde für die 2. Stufe unter der Voraussetzung
durchgeführt, daß sich das Mischgewicht zwischen CO , CO_2 ,
 H_2 und H_2O einstellte.

Wir haben entsprechende Versuche mit 40 % CO_2 enthal-
tendem Endgas durchgeführt und dabei als Konvertierungskata-
lyse Fischer-Feinreinigungsmasse verwendet, die sich bestens
bewährte. Wir möchten in diesem Zusammenhang vernebeln,
auch für die Wassergas-Konvertierung Fischer-Feinreinigungsmas-
se auszuprobieren, die unter Umständen eine weitere S-Reini-
gung erübrigte. Die Versuchsanordnung für die 2 stufige
Spaltung war folgendermaßen:

An Stelle des Kühlers hinter dem Reaktionsrohr in Fig. 1
wurde ein zweites indirekt beheiztes Rohr von 20 mm ϕ und
360 mm Heizstrecke (100 cm³ Kontaktraum) angeschlossen, das
mit Fischer-Feinreinigungsmasse (Körnung 3-5 mm) gefüllt war.
Die Temp. wurde draußen am Rohr gemessen. Durch entsprechen-
de Isolierung wurde verhindert, daß sich zwischen den beiden
Öfen Wasserdampf niederschlug.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. In

700089001437

Einklang mit der Rechnung konnte die gewünschte Konvertierung in der 2. Stufe bei 500-550°C glatt durchgeführt werden; das Verhältnis von CO : H₂ bei 65° Sättigung wurde experimentell zu 1 : 2,06 gefunden. Das Wassergasgleichgewicht hat sich demnach eingestellt. In Übereinstimmung damit findet man für die Konstante

$$K_{\text{Wg}} = 0,23 - 0,33 .$$

Ein Wert, der nach der theor. Kurve für das Wassergasgleichgewicht (Neumann-Kohler, Z.f. Elektrochemie 34 (1928), 216) einer Temperatur von 515 - 570°C entspricht.

Während der Konvertierung steigt der CO₂-Gehalt des Spaltgases wieder auf 26 - 27 % an, so daß im fertigen Synthesegemisch nur 60-65 % CO + H₂ enthalten sind. Die Verringerung des CO₂-Gehaltes im fertigen Gemisch kann durch Auswaschung der Kohlensäure oder durch Zufügung von reinem Wasserstoff erreicht werden.

Eine dritte Möglichkeit zu einem CO₂-armen Synthesegas zu gelangen besteht darin, daß man den 40 % CO₂ enthaltenden Fischer-Endgas ein CO₂-armes, methanhaltiges Gas, beispielsweise Kokogas, vor der Umsetzung zuzusetzt. Durch entsprechende Wahl des Mischungsverhältnisses und der Dampfmenge kann man zu einem Synthesegas mit beliebigem CO₂-Gehalt kommen. Dabei steigt aber, wenn man zu kleinen CO₂-Gehalten gelangen will, die Gasmenge sehr erheblich an.

Wir haben einige Versuche über die Zuzusatzung von Kokogas gemacht (Beispiel s. Tabelle 5a-c, Fig 2) und dann durch Rechnung die Abhängigkeit des CO₂-Gehaltes vom Mischungsverhältnis Fischer-Endgas zu Kokogas ermittelt (Fig. 3, 4 Tabelle 6). Die Tabellen 5a-c ergeben das gleiche Bild wie die früheren Tabellen 2, 3, so daß sich eine nähere Übereinstimmung erübrigt. Beachtenswert ist wieder die gute Übereinstimmung der Konst. des Wassergasgleichgewichtes. In Fig. 2 ist auf der Abszisse der Quotient H₂/CO und auf der Ordinate der CO₂-Gehalt des Spaltgases aufgetragen. Die beiden Versuchsergebnisse ergaben für den Quotienten H₂/CO = 2,0

1) bei 62,5 % Fischer-Endgas 9,0 % CO₂

2) " 71,5 % " 13,5 % CO₂

In beiden Fällen beträgt die Expansion etwa 40 %, so daß

- 1) 140 l Spaltgas auf 62,5 l F.-Endgas kommen. Vol. Verm. 273%
2) 140 l " " 71,5 l " " " 196%

Da auch die Umsetzung der Kokogas-Fischer-Endgas-Mischungen mit Wasserdampf nach dem bekannten Schema sich vollziehen (s. 5c), kann man für beliebige Mischungen sowohl den CO_2 -Gehalt des Spaltgases bei bekanntem $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis berechnen, als auch den Überschuss-Dampf und damit die Primär-Dampfzugabe ermitteln. Ein Beispiel für die Mischung 1 : 1 ist in Tabelle 6 durchgerechnet. Für das Wassergasgleichgewicht ist die Konstante K_p zu 2,9 angesetzt in Übereinstimmung mit dem in Tabelle 5c berechneten Mittelwert.

Die berechneten CO_2 -Gehalte des Spaltgases sind in Fig. 3 in Abhängigkeit vom Gehalt an Fischer-Endgas in der Mischung und in Fig. 4 in Abhängigkeit von der Volumenvermehrung dargestellt. Der CO_2 -Gehalt fällt mit steigender Kokogasmenge rasch ab, gleichseitig steigt aber die Spaltgasmenge so erheblich an, daß das Verfahren unwirtschaftlich wird, da die Gasmenge für die 2. Stufe der Fischer-Synthese etwa von gleicher Größenordnung wird wie die Primärgasmenge. Beispielsweise erhält man für 5 % CO_2 im Spaltgas etwa 84 % $\text{CO} + \text{H}_2$ und eine Vol.-Vermehrung auf 273 %. Dabei werden für 100 l Fischer-Endgas aus der 1. Stufe 100 l Kokogas benötigt. Mit 273 l Synthesegas geht man in die 2. Stufe und erhält bei 70 % Kontraktion etwa 80 l Endgas, während man nach der 1. Stufe 100 l erhalten hatte. Man müßte noch eine 3. Stufe anschließen und verbraucht im Endeffekt mehr Kokogas als an Primärgas eingesetzt wurde.

2. Katalysator - Versuche.

Zur Untersuchung der bekannten Wirkung von Katalysatoren auf die Methanspaltung wurden die zur Hochtemperatur- Umsetzung benutzten Pythagorasrohre (6 mm ϕ) mit Nickellösung getränkt. Dadurch wurde erreicht, daß die Methanspaltung bereits bei etwa 1100° zu 90 % eintrat. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich aber heraus, daß es schwierig war reproduzierbare Werte zu erhalten, da die Katalysatorrohre verschiedene unzureichende Aktivität hatten. Wir stellten daher einen Nickel-Magnesiumkontakt mit Sillimannit als Trägermaterial her (Vorschrift siehe Versuchsanordnung Seite 6) und leiteten das Gas-Dampfgemisch bei verschiedenen Temperat-

turen, darüber. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7a, b zusammengestellt. Die Gasanalysen (7 b) zeigen, daß bereits bei 700°, bis zu Raumgeschwindigkeiten von 600, etwa 85 bis 90 % des Methan umgesetzt werden. Das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 2 läßt sich durch Variierung der Dampfzugaße ebenso gut einstellen wie bei den 1400°-Versuchen (s. z. B. Probe 7); dabei ist dann der CO₂-Gehalt des Spaltgases wieder 26-27 %. Die Konstante des Wassergasgleichgewichtes wurde für einige Versuche bei 700° berechnet. Der Mittelwert liegt bei 0,71, während nach Neumann (s. P. Dolch, Wassergas S. 25) der theor. Wert für 700° bei 0,64 und bei 750° bei 0,77 liegt. Das Wassergasgleichgewicht hat sich demnach auch bei 700° vollständig eingestellt. Im Gegensatz zu den Versuchen im leeren Rohr ist bei 700° auch das Rest-Methan mit Wasserdampf im Gleichgewicht nach R(1).



$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Für Probe 8 (676°) wurde gefunden

$$K_p = 0,243$$

während die theor. Gleichgewichtswerte (s. Abhandlungen der Kohlentechnik III, Bd. S.222)

$$\begin{aligned} &\text{für } 650^\circ \text{ bei } K_p = 0,278 \\ \text{und} &\quad \quad \quad \text{für } 675^\circ \quad \quad K_p = 0,123 \text{ liegen.} \end{aligned}$$

Das Ziel der vorliegenden Arbeit, das Methan im Reaktionsgas aufzuspalten, läßt sich auch über Katalysatoren bei technisch brauchbaren Temperaturen erreichen.

18 Anlagen.

Där. i. V.

Neumann Neumann

Umsetzung von Kokogas mit CO_2 und H_2O

Strömungsgeschwindigkeit : 19 l Kokogas / h

5 l Kohlendioxid / h

Temperatur im Ofen: 1400°C

Aufenthaltsdauer : 0,25 sec.

Nr.	Expansion in % auf Kokogas + CO_2 bez.	Wasserdampf- sättigung bei °C	Verhältnis Wasser- Dampfmenge
1	35	89	2,0 : 1
2	40	85	1,32: 1
3	40	80	0,88: 1
4	42	75	0,61: 1
5	45	70	0,445: 1

Tabella 1 b

Gasanalyse an 1a

Nr.	CO_2 %	Calin %	O_2 %	CO %	H_2 %	CH_4 u. Am. %	H_2 %
Ausgangs- gas	21,3	0,7	1,0	4,6	42,6	18,2	11,6
1	12,6	0,6	0,2	16,0	37,6	4,0	9,0
2	10,0	0,7	0,2	19,6	37,7	3,0	8,5
3	8,2	0,7	0,3	22,8	36,8	2,8	8,4
4	6,4	0,6	0,2	25,3	37,3	2,0	8,2
5	5,3	0,7	0,3	26,7	36,4	1,8	8,8

Tabella 1 c

Nr.	Rest CH_4	Umsetz CH_4 an CO	CO_2 an CO
1	28	72	20 %
2	22	76	36 %
3	20	80	46 %
4	15	85	57 %
5	14	86	63 %

Umsetzung von Fischer-Nadgas (16,6 % CO_2) mit H_2O
bei 1400°C

Strömungsgeschwindigkeit 10-40 l/h

Aufenthaltsdauer 0,15 - 0,65 sec

Nr.	Expansion in %	Dampfzättigung bei °C	Verhältnis $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$ Gemenge
1	50	80	0,88 : 1
2	48	75	0,61 : 1
3	46	70	0,445 : 1
4	46	65	0,327 : 1

Tabella 2 b

Gasanalysen an 2 a

Nr.	CO_2	CO	O_2	CO	H_2	CH_4 -Kmm.	H_2	$\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$
Anfangsg.	16,6	0,9	0,5	15,0	34,0	15,9	16,5	1,07
1	7,2	0,6	0,2	25,7	53,2	2,2	10,9	
2	6,3	0,6	0,2	26,3	54,1	1,9	10,6	
3	5,1	0,6	0,3	27,7	53,6	1,3	11,2	
4	4,0	0,8	0,3	27,7	54,0	1,3	11,7	

100094

00142

Tabelle 2 c

Umsatzberechnungen für 2a und 2b

Nr.	Rest CH ₄	CH ₄	ml CO	%CO ₂	ml CO	von ungee.		K _p (Wärmeng.)
						CH ₄ mit ml CO H ₂ O R(5)(6)A(7)(2)	mit ml CO H ₂ O R(5)(6)A(7)(2)	
1	16 %		84		35	34	66	3,4
2	14		86		44	42	58	2,75
3	11		89		55	50	50	2,45
4	11		89		64	58	42	2,15

Tabelle 2 A

(Vsm. siehe 2 a)

Er.	Str.G. 1/h	Expansion	Dampfenttigng bei	Verhältnis K ₂ K ₁
1	15	48 %	75°	0,51 : 1
2	25	51	75	0,51 : 1
3	30	48	75	0,51 : 1

Gas - Analysen

	CO ₂	CO	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂
1	6,8	0,7	0,2	25,9	54,6	2,1	9,7
2	5,6	0,5	0,2	27,2	55,6	1,8	11,1
3	6,5	0,5	0,2	26,2	54,0	1,9	10,7

Unsaure.

Er.	Rest CH ₄	CH ₄ aus CO	CO ₂ aus CO	von unges. H ₂		K ₂ K ₁
				mit CO ₂	mit H ₂ O	
1	15 %	65 %	79 %	38 %	62 %	2,35
2	15	67	49	46	54	2,00
3	14	66	48	40	60	2,50

100095

1943

Tabelle 3 a

3000.96
1244

Ersetzung von Fischer - Kalgas (40 % CO₂) mit
H₂O bei 1400°C

Strömungsgeschwindigkeit 25 l/h

Nr.	Expansion	Dampf.	Verhältnis Zinn Zinn Zinn
1	37 %	90°	2,75 : 1
2	34	85	1,52 : 1
3	27	80	0,88 : 1
4	20	70	0,445 : 1
5	19	60	0,245 : 1
6	5 % Kontr. trocken		-
Strömungsgeschwindigkeit 15 l/h			
7	37	90	2,25 : 1
8	30	85	1,52 : 1
9	25	80	0,88 : 1
10	20	70	0,445 : 1
11	19	60	0,245 : 1
12	0 %	trocken	

300002 00145

Gasanalysen zu 3 a
Strömungsgeschwindigkeit 25 l/h

	CO ₂	CO	O ₂	H ₂	CH ₄	N ₂
Ausg. 1	40,6	0,7	0,4	10,7	24,9	11,3
1	28,4	0,2	0,3	18,1	42,5	8,2
Ausg. 2	40,8	0,6	0,4	10,7	24,7	11,3
2	23,5	0,2	0,4	25,1	40,3	8,6
Ausg. 3	41,3	0,6	0,4	10,6	24,6	11,1
3	22,1	0,5	0,3	28,4	38,0	8,8
Ausg. 4	40,7	0,7	0,4	10,7	24,8	11,3
4	16,0	0,4	0,2	37,7	34,9	9,7
Ausg. 5	39,4	0,7	0,4	10,9	25,4	11,5
5	14,3	0,5	0,2	39,4	34,8	9,7
Ausg. 6	40,3	0,7	0,4	10,7	25,0	11,3
6	10,8	0,5	0,4	46,1	29,1	12,2

Strömungsgeschwindigkeit 15 l/h

Ausg. 7	42,6	0,6	0,4	10,3	24,1	10,9
7	28,6	0,3	0,2	20,4	40,5	0,5
Ausg. 8	44,0	0,6	0,3	10,1	23,5	10,6
8	23,6	0,4	0,2	28,0	37,8	9,0
Ausg. 9	40,3	0,7	0,4	10,7	25,0	11,3
9	20,3	0,3	0,2	29,4	39,0	9,5
Ausg. 10	43,2	0,6	0,3	10,2	23,8	10,8
10	18,3	0,4	0,3	38,2	36,3	8,2
Ausg. 11	43,0	0,6	0,3	10,3	23,9	10,8
11	14,8	0,5	0,3	42,1	32,5	8,8
Ausg. 12	40,8	0,7	0,4	10,6	24,8	11,2
12	11,2	0,6	0,2	47,3	28,2	12,0

700098

001446

Umsatzberechnungen für 3 a und 3 b

Strömungsgeschwindigkeit 25 l/h

Nr.	Rest CH ₄	CH ₄ zu CO ₂	CO ₂ zu CO ₂	vom unges. mit CO ₂	CH ₄ mit H ₂ O	vom unges. mit CH ₄	CO ₂ mit H ₂	K Wassergera
				R(5)(6)	R(7)(2)	R(5)(6)	R(7)	
1	22	78	-	-	100	-	-	2,54
2	17	83	20	69	31	100	-	2,53
3	17	83	28	100	-	100	-	2,56
4	9	91	51	100	-	64	36	2,90
5	9	91	57	100	-	60	40	2,27
6	6	94	72	100	-	siehe besondere Umsatzrechnung		3,27

Mittelwert : 2,61

Strömungsgeschwindigkeit 15 l/h

7	15	85	8	32	68	100	-	2,77
8	10	90	28	100	-	100	-	3,18
9	11	89	34	100	-	93	7	2,64
10	3	97	45	100	-	69	31	2,43
11	9	91	52	100	-	86	44	2,58
12	4	96	73	100	-	siehe besondere Umsatzrechnung		3,15

Mittelwert: 2,79

Umsetzung von Fischer-Edgas (40 % CO₂)
bei 1400°C ohne Wasserdampfzusatz
bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten

Strömungsgeschw.	15 l/h	25 l/h	40 l/h
Expansion	0	5 % Kontr.	0

Gas-Analysen

Str.G. l/h		CO ₂	CnHm	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂	C-Zahl
15	Ausg.	40,8	0,7	0,4	10,6	24,8	11,2	11,3	1,27
	Endg.	11,2	0,5	0,2	47,3	28,2	0,5	12,0	
25	Ausg.	40,3	0,7	0,4	10,7	25,0	11,3	11,6	1,27
	Endg.	10,8	0,5	0,4	46,1	29,1	0,9	12,2	
40	Ausg.	41,4	0,6	0,4	10,5	24,6	11,1	11,4	1,27
	Endg.	12,0	0,6	0,2	48,5	26,5	1,0	11,2	

Umsatzrechnungen

Str.G.	CH ₄ Rest zu CO	CO zu CO	von unges. CO ₂ mit H ₂	von eing. CH ₄ herv. zu CH ₄	von Ges.G (CO ₂ , CO, CH ₄) herv. zu CO	X Wassergas	
15	4	96	73	71	35	8	3,13
25	6	94	72	74	42	9	3,27
40	7	93	71	71	35	8	3,20

Tabelle 5

2-stufige Spaltung

1. Stufe 1400°C leeres Rohr
 2. " 500-550°C Katalysator-Rohr (Fischer-Feinreinigungsschicht)

Primärdampf 0,245 Vol (60°) 1. Probe
 0,327 Vol (65°) 2. "

Strömungsgeschwindigkeit : 40 l/h

Expansion : nach Ofen I 20 % (1. und 2. Probe)
 " " II 30 % (1. und 2. ")

Dampf- sättigung	Spalt- gas	CO ₂	CO	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂	CO:H ₂
60°	Ofen I	15,8	0,4	0,4	40,0	32,0	1,4	10,0	1:0,80
60°	" II	25,8	0,2	0,3	24,0	40,3	1,0	8,4	1:1,58
65°	" I	17,0	0,4	0,2	37,6	35,8	1,4	9,6	1:0,90
65°	" II	26,8	0,2	0,4	20,5	42,2	1,2	8,7	1:2,06

Tabelle 5 a

10010

001449

Umsetzung von Fischer-Endgas (40 % CO₂) in Mischung mit
Koksgas bei 1400°C

Mischung 62,5 % Fischer-Endgas
37,5 % Koksgas

Strömungsgeschwindigkeit 40 l/h (25 l Fischer-Endgas
15 l Koksgas)

Nr.	Expansion	Dampfättigung bei °C	Verhältnis Dampfmenge
1	51	90 (89,5)	2,25: 1
2	45	85 (84,5)	1,32: 1
3	42	80	0,88: 1
4	30	70	0,445: 1
5	28	60	0,245: 1

Tabelle 5 b

Gasanalysen zu 5 a

Nr.	CO ₂	CO	O ₂	SO	H ₂	CH ₄	H ₂	S-Wert
Ausg. 1	24,3	0,8	0,5	8,2	37,4	16,0	12,8	1,14
1	14,2	0,6	0,3	19,0	55,9	2,0	8,0	
Ausg. 2	24,3	0,8	0,5	8,2	37,4	16,0	12,8	
2	12,0	0,3	0,2	25,0	55,0	1,3	8,2	
Ausg. 3	23,8	0,8	0,6	8,2	37,4	16,0	13,2	
3	9,5	0,5	0,2	25,3	54,0	0,8	9,7	
Ausg. 4	25,4	0,8	0,2	8,0	37,4	16,0	12,2	
4	6,8	1,0	0,2	30,0	51,5	1,3	9,2	
Ausg. 5	24,6	0,7	0,5	8,6	37,4	15,9	12,3	
5	5,0	0,6	0,2	32,2	51,2	1,3	9,5	

700102
001450

Tabelle 5c

Umsetzung zu 5a und 5b

Hr.	Methan Rest zu CO	CO ₂ zu CO	von unges. mit CO ₂	CH ₄ mit H ₂ O	von unges. mit CH ₄	CO ₂ mit H ₂	K _p Faktor
1	16	89	3	5	95	100	3,15
2	10	90	28	43	57	100	2,85
3	6	94	43	60	40	100	2,78
4	9	91	65	100	-	100	3,00
5	9	91	74	100	-	90	2,57
Mittelwert							2,93

Berechnung des CO_2 -Gehaltes des Reaktionsgases bei Mischung
von 50 % Fischer-Endgas
50 % Koks gas

für ein $\text{CO} : \text{H}_2$ -Verhältnis von 1 : 2

1) Zusammensetzung der beiden Ausgangsgase

	CO_2	CO	O_2	CO	H_2	CH_4	H_2	C-Zahl
F.-Endgas	40,0	0,7	0,4	10,8	25,1	11,4	11,6	1,27
Koks gas	-	1,3	0,6	5,1	55,5	23,3	14,2	1,02

(Koks gas vom Kompr.Haus nach CO_2 -Mische)

2) Zusammensetzung der Mischung

	CO_2	CO	O_2	CO	H_2	CH_4	H_2	C-Zahl
F.-Endgas 50 l =	20,0	0,4	0,2	5,4	12,6	5,7	5,8	
Koks gas 50 l =	-	0,6	0,3	2,5	27,8	11,7	7,2	

Mischung in % CO_2 20,0 CO 1,0 O_2 0,5 CO 7,9 H_2 40,4 CH_4 17,4 H_2 13,0

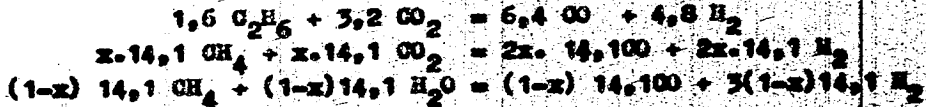
Unter Berücksichtigung der C-Zahlen der Komponenten ergibt sich für die Mischung C-Zahl = 1,09

d.h. 1,6 % C_2H_6 15,8 % CH_4

Bei 90 %igen Methanumsatz (C_2H_6 als 2 CH_4 gerechnet) bleiben Rest 1,7 l CH_4 auf 100 l Mischung

Es werden umgesetzt 1,6 l C_2H_6
14,1 l CH_4

Da das Reaktionsschema nur eine Summenformel darstellt, wird angenommen, daß das C_2H_6 vollständig mit CO_2 reagiert und von CH_4 der Anteil x; dann ergibt sich folgendes Schema



$\text{CO} : \text{H}_2$ verhält sich wie 1 : 2 d.h.

$$\frac{6,4 + 2x \cdot 14,1 + (1-x) 14,1 + 7,9}{4,8 + 2x \cdot 14,1 + 3(1-x) 14,1 + 40,4} = \frac{1}{2}$$

$$12,8 + 56,4 x + 28,2 = 28,2x + 15,8 =$$

$$4,8 + 28,2x + 42,3 = 42,3 x + 40,4$$

$$42,3 x = 87,5 - 56,8$$

$$x = 0,726$$

d.h. 10,2 l CH_4 reagieren mit CO_2
und 3,9 l " " " " H_2O

Dannach ergibt sich



Das Reaktionsgas in 1 setzt sich zusammen aus

CO ₂	CnHn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂	Gesamt
6,6	1,0	0,5	38,6	77,3	1,7	15,0	130,6

in 2 ergibt sich

4,8	0,7	0,4	27,9	55,7	1,2	9,3	
-----	-----	-----	------	------	-----	-----	--

Berechnung des Wasserdampfüberschusses

$$K_p = \frac{CO - H_2O}{CO_2 - H_2} = 2,9 = \frac{38,6 - H_2O}{6,6 - 77,3}$$

Wasserdampf-Überschuss = 38,3 l

" -Verbrauch = 5,9 l

" -Einsatz = 42,1 l

100 l Mischgas enthalten 42 l Wasserdampf d.h. Sättigungstemp. = 69°

700105
001453

Umsetzung von Fischer-Endgas mit Wasserdampf über
Nickel-Magnesium-Kontakt.

Nr.	l/h	Raumge- schwin- digkeit	Expansion	Temp. Ofen	Dampf- sätti- gung	Verhältnis Dampf:Gasmenge
1	40	230	37	1100	80	0,88 : 1
2	40	230	37	1000	80	0,88 : 1
3	40	230	52	1000	90	2,25 : 1
4	40	230	54	900	90	2,25 : 1
5	40	230	58	800	90	2,25 : 1
6	40	230	32	800	61,5	0,267 : 1
7	40	230	48	704	79,5	0,85 : 1
8	40	230	33	676	60	0,245 : 1
9	60	600	31	722	61	0,258 : 1
10	60	600	31	698	60	0,245 : 1
11	80	1150	28	700	60	0,245 : 1
12	100	1600	28	700	60	0,245 : 1

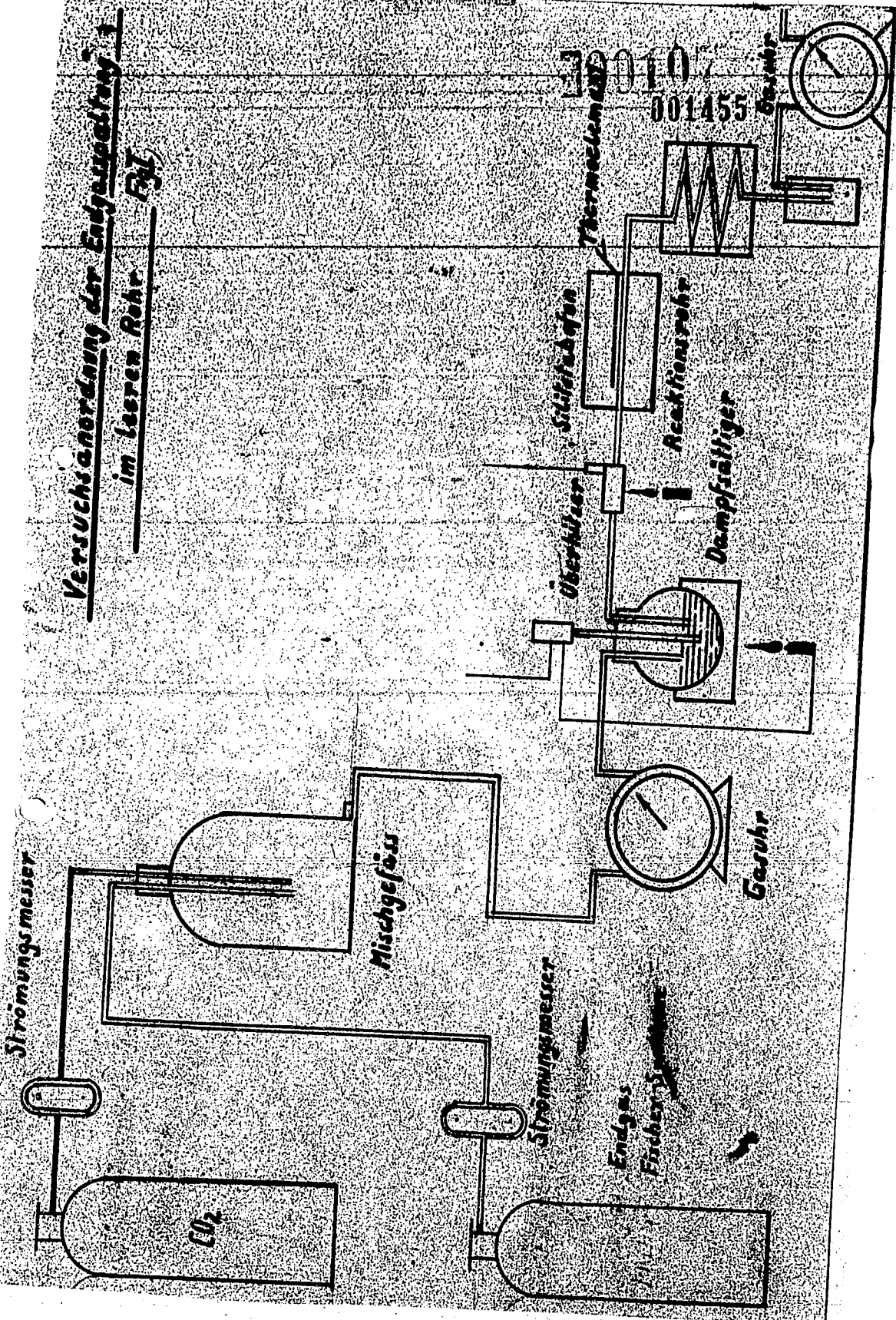
Tabelle 7 b

700106001454

Gasanalysen an 7 a

Ex.	CO ₂	CO ₂ in	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ C-2. Rest	CH ₄ 2
Ans. 1,2,3	41,7	0,6	0,4	10,5	24,4	11,1	11,5	1,27
1	21,2	0,3	0,2	28,6	40,8	0,3	8,6	5
2	22,5	0,2	0,3	28,0	40,3	0,3	8,4	5
3	28,8	0,2	0,2	17,6	45,2	0,2	7,8	2
Ans. 4,5,6,7,8	41,1	0,6	0,4	10,6	24,7	11,2	11,4	1,27
4	29,3	0,2	0,3	15,4	46,8	0,0	8,0	-
5	31,2	0,0	0,2	12,6	48,3	0,1	7,6	1
6	18,8	0,3	0,3	33,2	38,2	0,4	8,8	4
7	27,2	0,0	0,3	18,3	45,2	0,8	8,2	8
8	22,3	0,2	0,2	28,3	38,6	1,4	9,0	13
Ans. 9-11	40,8	0,7	0,4	10,7	24,8	11,2	11,4	1,27
9	23,0	0,1	0,3	24,8	43,0	0,6	8,2	6
10	21,4	0,4	0,4	29,3	38,1	1,4	9,0	13
11	24,1	0,3	0,3	27,3	36,8	2,4	8,8	21
12	22,5	0,2	0,3	27,2	36,2	3,2	10,4	29

Versuchsordnung der Entgasungsfähigkeit
im leeren Rohr FAL



Abhängigkeit der CO_2/H_2 - Verhältnisse vom CO_2 - Gehalt
 des Spaltgases für verschiedene Mischungen
 Fischer - Erdgas: Koksgas

71,5 % Fischer - Erdgas 28,5 % Koksgas
 62,5 % " " 37,5 % "

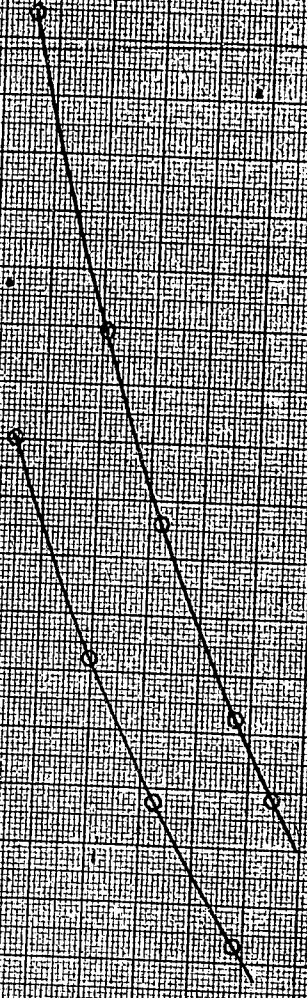
Fig. 2
 CO_2 - Gehalt im Spaltgas

18
16
14
12
10
8
6
4
2
0

10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30

Quotient $\frac{H_2}{CO_2}$

3003795
 001482



18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

Abhängigkeit des CO_2 -Gehaltes im Spaltgas

von Mischungsverhältnis
Fluder-Endgas zu Kohlen-
steinen CO_2 -K. nach Versuch
im Spaltgas
1 gemessene Werte

% CO_2 im Spaltgas

100 % Fischer-Endgas in der Mischung

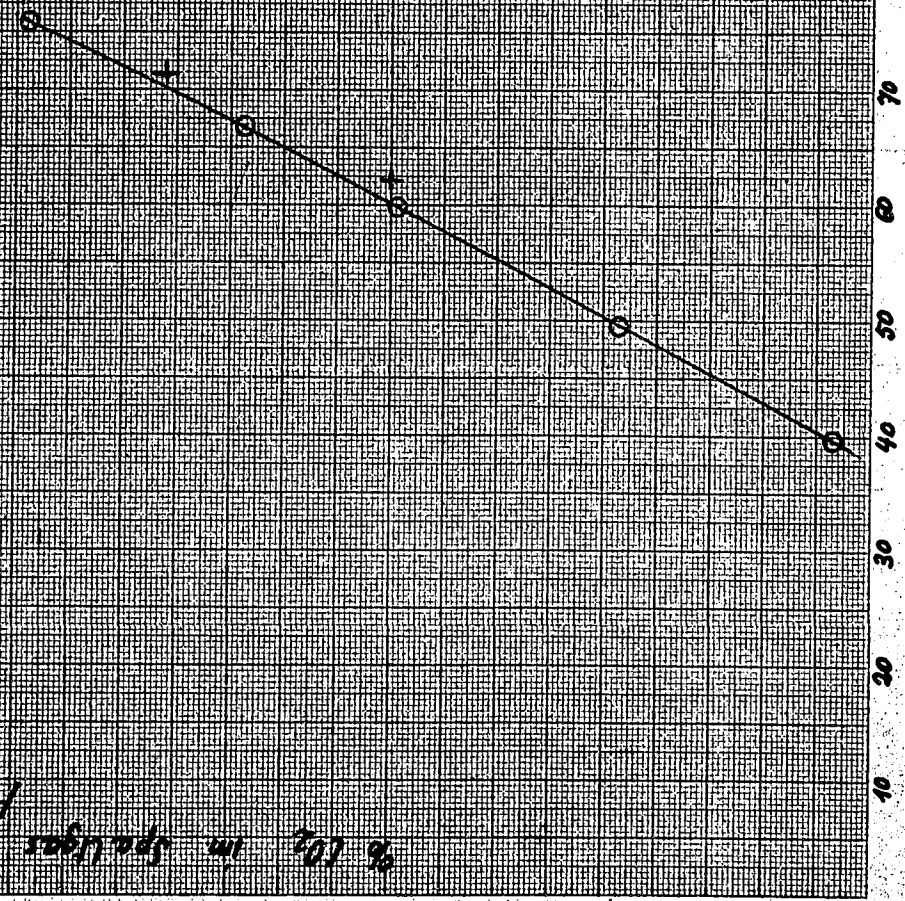
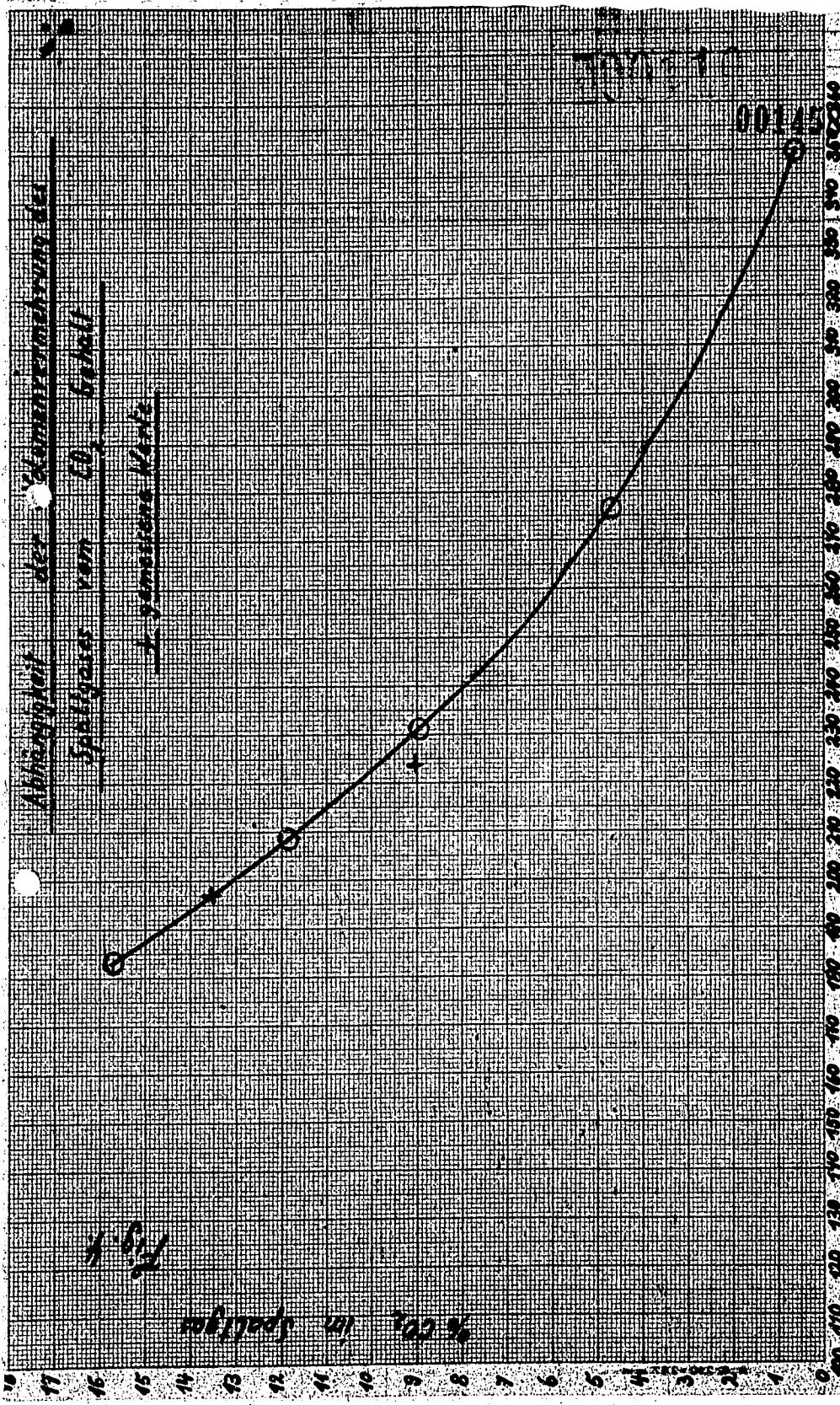


Fig. 3



Abhängigkeit der Kohlensäuremehrerung des Spaltgases vom CO₂ Gehalt
 x gemessene Werte

Fig. 4

% CO₂ in Spaltgas

Volumenvermehrung in l nach Umsetzung mit Wasserdampf bezogen auf 100l Fischer - Endgas