

Betreff: Versuche über die Methanbildung aus Wassergas mit B.-S.Kontakt aus Op.97.

Klasse.....

Patent:

Abteilung.....

Bericht de Herr n Dr. Lohmeyer

Nr.

vom 19. Juli 19 40.

2168-30/4.03-76

Gesehen vom Abteilungsvorstand

Gesehen von der Direktion

Zirkuliert in folgenden
Abteilungen

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Herrn Dir. Dr. Müller-Gunrad			
Herrn Dr. Glöth			
Herrn Dr. Hödler			
Herrn Dr. Lohmeyer			
Herrn Dr. Linckh			
4 Reserve			

Aufzubewahren im Archiv des.....

Eingegangen beim Archivar.....

Laufende Nr. des Archivs.....

Oppau, den 19. Juli 1940/Le.

Versuche über die Methanbildung aus Wassergas

mit B.-S.Kontakt aus Op.97.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Gloth wurden im Labor der Gasfabrik Versuche gemacht, die Aufklärung geben sollten über das Mindestverhältnis von CO zu H₂, welches bei der Methanbildung aus Wassergas eingehalten werden muss, um eine Kontaktverrußung sicher zu vermeiden. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, ob es für die Methansynthese schädlich sei, wenn das Wassergas noch die geringen Mengen organischen Schwefel enthalte, die noch nach der Passierung der Schwefelreinigung darin enthalten sind.

Der B-S-Kontakt hatte nach der Analyse des analytischen Labors Op.94 folgende Zusammensetzung:

NiO	34,87 %
Al ₂ O ₃	0,30 %
Fe ₂ O ₃	0,10 %
CaO	1,20 %
MgO	14,26 %
SO ₃	0,08 %
Gesamt-S	0,03 %
CO ₂	28,00 %
Alkalien	0,04 %
Glühverlust	49,20 %

Das zu den Versuchen benutzte Wassergas wurde der allgemeinen Leitung von entschwefeltem Mischgas in Op.299 entnommen. Es hatte in den drei Monaten der Versuchsdauer folgende prozentuale Durchschnittszusammensetzung:

	Januar	Februar	März
CO ₂	4,2	4,5	4,7
CO	39,2	38,3	38,9
H ₂	35,2	36,0	35,4
CH ₄	0,2	0,2	0,2
N ₂	21,2	21,0	20,8

Das Gas enthielt nur Spuren von H₂S, jedoch wechselnde Mengen von organischem Schwefel, der an einzelnen Tagen bis zu 0,6 g S/Nm³ stieg, da die Kokgasfabrik zeitweilig wegen Kalkmangels mit Gipszuschlag gearbeitet hatte. Vom 7. März ab wurde statt mit Mischgas mit Nullgas gefahren, welches 0,2 g organ.S/Nm³ enthielt. Die prozentuale Zusammensetzung des Nullgases war im März durchschnittlich:

CO ₂	4,8
CO	39,9
H ₂	53,3
CH ₄	0,2
N ₂	1,8

Um die letzten Spuren von H₂S zu entfernen, wurde das Gas durch Türme, die mit Bayer-Masse beschickt waren, geleitet. Der organische Schwefel wurde mittels Türmen, die mit F- und M-Kohle gefüllt waren, entfernt.

Um verschiedene CO Verhältnisse im Mischgas zu erhalten, wurde Elektrolytwasserstoff aus Bomben ^{H₂} zugemischt.

als Versuchsapparatur wurde diejenige benützt, die in der Braunschweigfabrik Op.97 zur Prüfung ihrer B-S-Kontakte benützt wird. Die Versuchsbedingungen waren anfangs die gleichen wie in Op.97:

Reduzierung des Kontaktes mit
Elektrolytwasserstoff bei 400° C;
Methansynthese bei 350° - 370° C.

Die Mischung der Gaskomponenten erfolgte durch Zusammenführung von Mischgas und Wasserstoff in einem Dreiwegstück vor der Entschwefelung durch die Türme mit Bayermasse und Aktivkohle. Die

Mengenmessung der Komponenten erfolgte durch geeichte Kapillarströmungsmesser. Die Versuchsanordnung ist in der Skizze 1 schematisch dargestellt.

Als Kontaktbelastung wurde anfänglich die gleiche gewählt, wie die im Labor Op.97 bei der Prüfung von B-S-Kontakten gebräuchliche, nämlich:

126 ltr. Gas/ 50 cm³ Kontakt und Stunde bei einer Körnung des Kontaktes von 2-5 mm. Das „Gas“ in Op.97 besteht aus Elektrolyt H₂ und CO im Verhältnis 20:1. Da das benützte Porzellanrohr 24 mm lichte Weite hatte, betrug also die Strömungsgeschwindigkeit des Gases ca. 10 cm/sek.

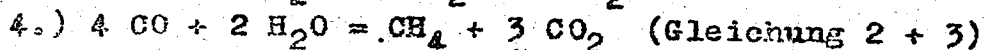
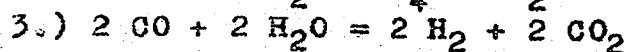
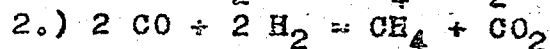
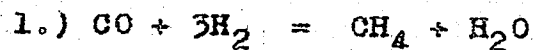
Die Vorversuche ergaben folgendes:

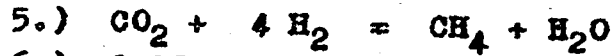
- 1.) Wurde Mischgas (ohne H₂Zusatz) methanisiert, so resultierte ein Gas von folgender Zusammensetzung:

CO ₂	35,5 %
CO	0,2 %
H ₂	0,0 %
CH ₄	29,4 %
N ₂	34,9 %

Der Wasserstoff war vollkommen zur Methanisierung verbraucht, der dabei verbliebene CO-Rest war mit dem im Gase enthaltenen und dem bei der Methanisierung gebildeten Wasserdampf zum Teil konvertiert und zum Teil mit dem Konversions-H₂ methanisiert worden. Ausserdem trat eine so starke Ver-
russung des Kontaktes ein, dass der Ofen am dritten Tage ver-
stopft war.

Da bei der Methansynthese folgende Reaktionen stattfinden können:





so müsste aus dem ursprünglichen Mischgas theoretisch folgende Gaszusammensetzung des „methanisierten“ Gases erhalten werden:

Mischgas	Vol.-%	Methanisierung nach		Methanisiertes Gas
		Gleichung 2	Gleichung 4	
		Vol.-Teile	Vol.-Teile	Vol.-%
CO ₂	4,2	4,2	21,8	38,3
		$\frac{17,6}{21,8}$ Vol.	$\frac{3,0}{24,8}$ Vol.	
CO	39,2	Rest 4,0 Vol + H ₂ O Dampf		0
H ₂	35,2	0	0	0
CH ₄	0,2	$\frac{17,6}{17,8}$ Vol.	$\frac{17,8}{18,8}$ Vol.	29,0
N ₂	21,2	21,2 Vol.	21,2 Vol.	32,7

+) Feuchtigkeit des nicht getrockneten Gases.

Gefunden wurde also:

	statt theoretisch	durch die Analyse
CO ₂	38,3 Vol.-%	35,5 Vol.-%
CO	0,0 "	0,2 "
H ₂	0,0 "	0,0 "
CH ₄	29,0 "	29,6 "
N ₂	32,7 "	34,9 "

Da der Stickstoffgehalt zu hoch und der CO₂-Gehalt zu niedrig gefunden wurde, so müsste auch noch C-Abscheidung stattgefunden haben. Dieses ergibt sich auch aus der C-Bilanz: Statt 67,3 Vol.-Teile mit je 1 C Atom/Molekül in 100 Teilen Ausgangsgas wur-

den nur 65,1 Vol.-Teile mit je 1 C Atom/Molekül erhalten. Wie schon gesagt, war denn auch der Ofen am dritten Tage verstopft infolge Russabscheidung. Die Methansynthese hatte derart nachgelassen, dass das Ausgangsgas kurz vor der Ofen-Verstopfung folgende Zusammensetzung hatte:

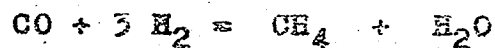
CO ₂	13,7	Vol.-%
CO	31,4	"
H ₂	14,5	"
CH ₄	11,2	"
N ₂	29,2	"

- 2.) Um die Russabscheidung zu verhindern, wurde Wasserdampf zugesetzt. Da nach Vorversuch 1 sich beim Mischgas 3 Vol.-Teile CO mit H₂O umzusetzen haben, so ergibt sich bei 126 Ltr/Std. Gasdurchgang, dass 3,8 Ltr.CO/Std. mit H₂O umgesetzt werden müssen; dies entspricht einem Wasserverbrauch von ca. 3,1 g H₂O/Std. Es wurde zu dem Versuche - entsprechend den bei einer normalen Konvertierung angewendeten dreifachen theoretischen Wasserdampfmenge - ca. 10 g H₂O-Dampf/Std. zugesetzt. Die Analysen des Ausgangsgases ergaben folgende prozentuale Gaszusammensetzung:

Mischgas	Ausgangsgas am			
	1.Tag	2.Tag	3.Tag	4. Tag
CO ₂ 4,2 %	33,2	35,7	24,1	15,8
CO 39,2 "	1,5	1,3	1,5	1,0
H ₂ 35,2 "	3,3	4,9	21,4	57,0
CH ₄ 0,2 "	25,7	25,9	17,2	9,5
N ₂ 21,2 "	36,3	32,2	25,8	16,7

Nach 4 Tagen hatte die Methanbildung so stark abgenommen und der Ofenwiderstand so zugenommen, dass der Versuch abgebrochen werden musste. Der Kontakt war verrusst.

- 3.) Um die Methanisierung in der Hauptsache nach Gleichung 1 (S. 3)



verlaufen zu lassen und um zu sehen, ob bei einem Verhältnis $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$ keine Kontaktverrussung auftritt, wurde dem Mischgas Elektrolyt-H₂ zugesetzt, aber ohne Dampfzusatz gefahren; das Gas wurde vorher mit CaCl₂ getrocknet.

Das Eingangs-Gas hatte folgende prozentuale Zusammensetzung:

CO ₂	2,0	} Die Gaszusammensetzung schwankte während des Versuches in mässigen Grenzen; der CO-Gehalt stieg jedoch nicht über 20 % und der H ₂ -Gehalt fiel nicht unter 60 %.
CO	20,2	
H ₂	66,4	
CH ₄	0,2	
N ₂	11,2	

Das Ausgangsgas hatte nach der Methanisierung folgende prozentuale Zusammensetzung:

	1.Tag	3.Tag	5.Tag	7.Tag	9.Tag	11.Tag	Theoretische Zusammensetzung
CO ₂	4,6	7,8	10,2	10,2	8,2	34,8	5,1
CO	3,1	3,6	3,4	5,0	4,8	1,2	0
H ₂	25,7	47,6	38,0	40,8	40,1	15,4	14,7
CH ₄	44,4	18,2	23,0	22,2	22,8	12,4	51,8
N ₂	22,2	22,8	25,4	21,8	24,1	36,2	28,4

Am zwölften Tage war der Ofen infolge Russabscheidung verstopft. Da sich noch erhebliche Mengen CO und H₂ im Ausgangsgase zeigten, so war bei dem Versuche die Gasgeschwindigkeit zu gross gewesen.

Aus diesen Vorversuchen ergibt sich folgendes:

1.) Bei der Methanisierung von Mischgas mit B-S-Kontakt findet wenn nicht genügend H₂ vorhanden ist, neben der Methanisierung von CO und H₂ auch eine Konvertierung von CO mit dem bei der Methanisierung gebildeten H₂O statt. Gleichzeitig erfolgt Russabscheidung, die zwar durch Wasserdampfzusatz verringert, aber nicht gänzlich vermieden werden konnte.

2.) Auch beim Verhältnis $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$ findet noch geringe Kontaktverrussung statt, wenn das Gas noch ausserdem CO₂ enthält. Denn

dieses CO_2 wird nach Gleichung 5 (S.3)



auch zu Methan reduziert und infolge H_2 -Mangels tritt dann C-Abscheidung ein.

Der H_2 -Gehalt muss also, um Verrussung sicher zu vermeiden, mindestens betragen:

die dreifache Menge des CO-Gehaltes plus
der vierfachen Menge des CO_2 -Gehaltes.

3.) Die Kontaktbelastung: 50 cm^3 Kontakt und 126 Ltr. Mischgas/Std. ist im vorliegenden Falle zu hoch. Die Verweilzeit ist zur Umsetzung zu kurz, da die Kontaktbelastung nicht von der Gasmenge selbst, sondern von dem Gehalt an CO + CO_2 abhängt. Bei der B-S-Kontaktprüfung in Op.97 wird, da das Gas ca. 5 % CO enthält, der Kontakt mit 6 Ltr. CO/Std. belastet, beim Versuch 3 dagegen aber mit 28 Ltr. (CO+ CO_2)/Std.

Bei dem nun folgenden Hauptversuch wurde der Kontakt geringer belastet und zwar wurde bei 100 cm^3 Kontaktfüllung mit 65 Ltr. Gas/Stde. gefahren. Das Gas war mit H_2 gemischt, sodass ein Verhältnis von $\frac{\text{CO}}{\text{H}_2} = \frac{1}{3}$ und von $\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2} = \frac{1}{4}$ dergestalt eingehalten

wurde, dass höchstens ein H_2 -Überschuss, aber niemals zu wenig H_2 , vorhanden war. Das Gas enthielt ca. 21 % (CO+ CO_2). Die Kontaktbelastung betrug also stündlich ca. 14 Ltr. (CO + CO_2)/ 100 cm^3 Kontakt.

Dieser Versuch läuft ununterbrochen seit dem 5. Januar 1940; also bis jetzt $\frac{1}{4}$ Jahr. Die Methanbildung nahm in dieser Zeit nicht ab; Russabscheidung trat nicht ein. Die Umsetzung von CO und CO_2 zu Methan erfolgt zu 98-100 %. Ein geringer CO oder CO_2 -Gehalt des Ausgangsgases (ca. 0,2 %) konnte durch Nachverbrennung in einem nachgeschalteten Ofen restlos zu Methan reduziert werden. Der Versuch läuft noch weiter, jedoch seit Anfang März statt mit Mischgas mit entschwefeltem Nullgas, da die Leitungen aus betrieblichen Gründen umgeschaltet wurden. Es wurden

folgende Resultate erhalten:

Eingangsgaszusammensetzung
vor der Methanisierung:

Mischgas + H ₂	
CO ₂	2,0 %
CO	18,8 "
H ₂	67,8 "
CH ₄	0,2 "
N ₂	11,0 "

Nullgas + H₂

CO ₂	1,6 %
CO	22,3 "
H ₂	74,5 "
CH ₄	0,1 "
N ₂	0,4 "

Ausgangsgaszusammensetzung
nach der Methanisierung:

CO ₂	0,0 %
CO	0,0 "
H ₂	17,2 "
CH ₄	53,0 "
N ₂	29,8 "

CO ₂	0,2 %
CO	0,0 "
H ₂	5,2 "
CH ₄	92,8 "
N ₂	1,8 "

Hierbei ist zu bemerken, dass für Nullgas die stündliche Belastung entsprechend dem höheren (CO + CO₂) Gehalt (ca. 24 % statt 20 %) auf 55 Ltr./Std. herabgesetzt werden müsste, um 98-100 %ige Methanbildung zu erzielen.

Um Klarheit über die Zusammensetzung der methanisierten Gase zu erhalten, die bei verschiedenen $\frac{CO}{H_2}$ Verhältnissen des Mischgases erhalten werden, wurden diese errechnet. Sie sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in der Skizze 2 graphisch dargestellt; in der gleichen Tabelle wurden die unteren Heizwerte mit verzeichnet und die entstehenden Wärmeverluste. Diese wurden in Skizze 3 dargestellt mit Angaben, wieviel Mischgas methanisiert werden muss, um 1 cbm „methanisiertes Gas“ zu erhalten.

Neben diesen Versuchen wurde noch der Einfluss von Spuren anorganischen und organischen Schwefels, wie sie im Mischgas enthalten sind, auf den Kontakt untersucht. Die Versuche ergaben folgendes:

-/-

1.) Selbst geringste Spuren von H_2S vergiften den Kontakt; der Kontakt hält den Schwefel vollkommen zurück, sodass im Ausgangsgas kein H_2S mehr nachweisbar ist.

2.) Der im Mischgas enthaltene organische Schwefel wird von dem Kontakt ebenfalls vollkommen zurückgehalten, sodass im Ausgangsgas weder H_2S noch organischer Schwefel nachweisbar ist. Erst wenn die Methanumsetzung erheblich nachgelassen hat infolge von Kontaktvergiftung, tritt im Ausgangsgas Schwefel auf und zwar nicht als organischer Schwefel, sondern als H_2S . Setzt der Kontakt praktisch nicht mehr um, so erscheint der Schwefel im Ausgangsgas wieder in organischer Form, nur ein geringer Teil - wohl in Folge von thermischer Zersetzung - ist in H_2S umgewandelt.

Der im Kontakt zurückgehaltene Schwefel liegt fast ausschliesslich als Sulfid-S vor und betrug nach der Analyse des Analyt.Labors.Op.!

94:

S (gesamt)	: 5,12 %	Davon:
Sulfat-S	: 0,37 %	
Sulfid-S	: 5,61 %	
S organ.	: 0,14 %	

Bei dem vorstehenden S-Gehalt des Kontaktes war die Methanbildung aus CO und H_2 auf ca. 2 % des Sollwertes zurückgegangen.

Die ersten Spuren von H_2S traten im Ausgangsgas auf, als die Methanumsetzung bis auf ca. 5 % des Sollwertes abgefallen war.

Schon nach kurzer Zeit trat auch organischer Schwefel im Ausgangsgas auf. Danach passierte das Gas den Ofen fast unverändert. Es wurden nur noch 0,8 % Methan gebildet (statt 92,8 % CH_4). Der S-Gehalt des Ausgangsgases betrug:

4,2 mg anorgan.S u. 13,5 mg organ.S/ Nm^3 ;

während im Eingangsgas ca. 0,1 g organ.S/ Nm^3 enthalten war. Hier wurde der Versuch abgebrochen und der Schwefel im Kontakt bestimmt. Das Ergebnis war das vorstehende.

Der Zeitpunkt des Auftretens von S im Ausgangsgas in Abhängigkeit

von der Methanumsetzung ist in Skizze 4 dargestellt.

Zusammenfassung.

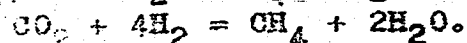
Bei den Versuchen, welches $\frac{CO}{H_2}$ Verhältnis bei der Methanisierung von Wassergas bzw. Mischgas mit B-S-Kontakt einzuhalten ist, um eine Russabscheidung sicher zu vermeiden, wurde gefunden:

1.) Für die Russabscheidung ist nicht nur das $\frac{CO}{H_2}$ Verhältnis zu beachten, sondern auch das $\frac{CO_2}{H_2}$ Verhältnis.

2.) Es findet keine Russabscheidung mehr statt, wenn das Verhältnis $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$ und das Verhältnis

$$\frac{CO_2}{H_2} = \frac{1}{4} \text{ ist:}$$

entsprechend den Umsetzungsformeln:



3.) Bei einem Verhältnisse $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{1}$ bis $\frac{1}{3}$ trat Russabscheidung auf, die durch H_2O Dampfzusatz fast ganz zu verhindern war.

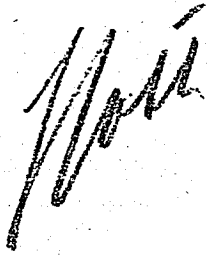
4.) Bei einem Verhältnis $\frac{CO}{H_2}$ unter $\frac{1}{1}$ war stets starke Russabscheidung vorhanden, die auch durch H_2O -Dampf nicht verhindert wurde.

5.) Bei einem Verhältnis von $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$ und $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{1}{4}$ wurde der B-S-Kontakt bis heute 1/4 Jahr gefahren. Er läuft z.Zt. noch in unverminderter Güte weiter. Der Umsatz ist 99-100 %. Ein geringer CO und CO_2 -Gehalt im Ausgangsgas kann durch Nachverbrennung restlos entfernt werden.

6.) Die Belastung des Kontaktes richtet sich nach dem CO und CO_2 -Gehalt des Gases. Bei einer stündlichen Belastung von ca. 15 ltr. $(CO + CO_2)/100 \text{ cm}^3$ Kontakt = wobei das Verhältnis von

$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = \frac{1}{10}$ war - wurde 99-100 %ige Methanbildung erreicht.

- 7.) Das Gas muss vollkommen S-frei sein. Auch Spuren organischen Schwefels vergiften den B-S-Kontakt. Wenn S-haltiges Gas verwendet wird, so tritt im Ausgangsgas erst dann S auf, wenn die Methanumsetzung auf ca. 5 % des Sollwertes gefallen ist. Sämtlicher S ist bis dahin vom Kontakt in Form von Sulfid S zurückgehalten worden.



J. V. Hodler

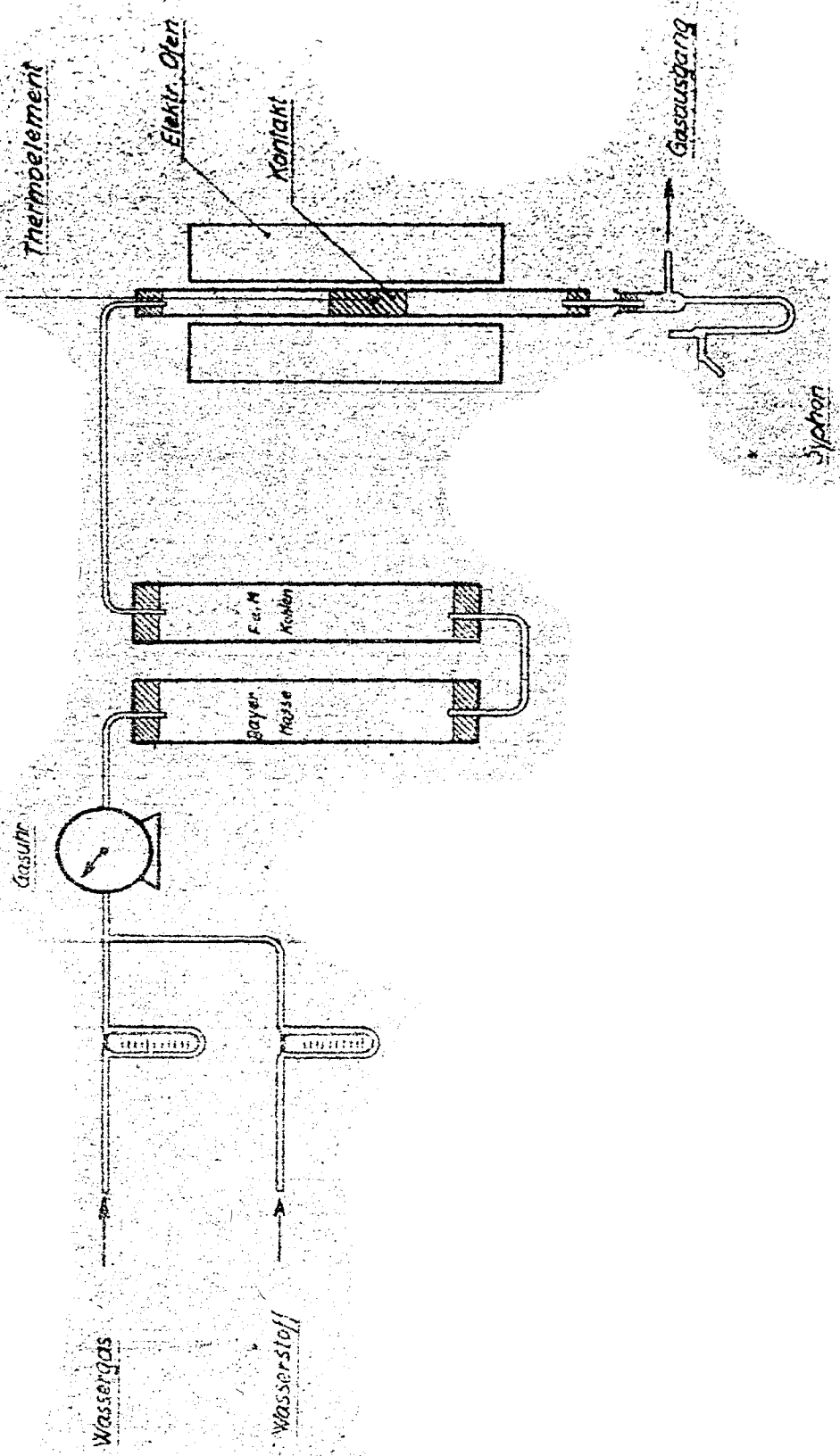
Anlagen:

Tabelle 1.

CO H ₂ Verhältnis	Gaszusammensetzung vor der Methanisierung						Gaszusammensetzung nach der Methanisierung						Mischgas- menge, die 1 Nm ³ me- thanisier- tes Gas ergeben Nm ³	Wärme- inhalt, der Misch- gasen- aus vorste- hender Spalte Cal.	Wärme- verlust bei Her- stellung von 1 Nm ³ methanis. Gas Cal.	
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H _u /Nm ³	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H _u / Nm ³				Cal
	%	%	%	%	%	Cal	%	%	%	%	%	%				Cal
Mischgas (ursprüng- lich)	4,2	39,2	35,2	0,2	21,2	2106	38,3	-	-	29,0	32,7	2480	1,543	3250	770	
CO:H ₂ = 1:1	4,0	37,7	37,7	0,2	20,4	2125	36,7	-	-	30,6	32,7	2616	1,605	3411	795	
1:2	2,9	27,4	54,8	0,1	14,8	2244	21,6	-	-	45,7	32,7	3907	2,212	4956	1049	
1:3	2,3	21,5	64,5	0,1	11,6	2316	6,5	-	-	60,8	32,7	5199	2,817	6521	1322	
1:3,33	2,1	19,7	67,5	0,1	10,6	2339	-	-	-	67,3	32,7	5754	3,077	7197	1443	
1:4	1,9	17,7	70,8	0,1	9,5	2364	-	-	25,7	50,0	24,3	4935	2,544	6015	1080	
1:5	1,6	15,0	75,0	0,1	8,3	2390	-	-	48,7	34,5	16,8	4202	2,060	4924	722	
1:6	1,4	13,0	78,4	0,1	7,1	2417	-	-	60,8	26,4	12,8	3820	1,805	4363	543	
1:7	1,2	11,5	81,0	0,1	6,2	2439	-	-	68,7	21,1	10,2	3570	1,647	4018	448	
1:20	0,2	4,6	92,0	-	3,2	2503	-	-	90,9	6,1	3,0	2858	1,182	2958	100	

+) Entspricht einem Verhältnis von $\frac{CO}{H_2} = \frac{1}{3}$ + $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{1}{4}$.

++) Entspricht dem $\frac{CO}{H_2}$ -Verhältnis, bei dem der B-S-Kontakt in Op.97 geprüft wird.

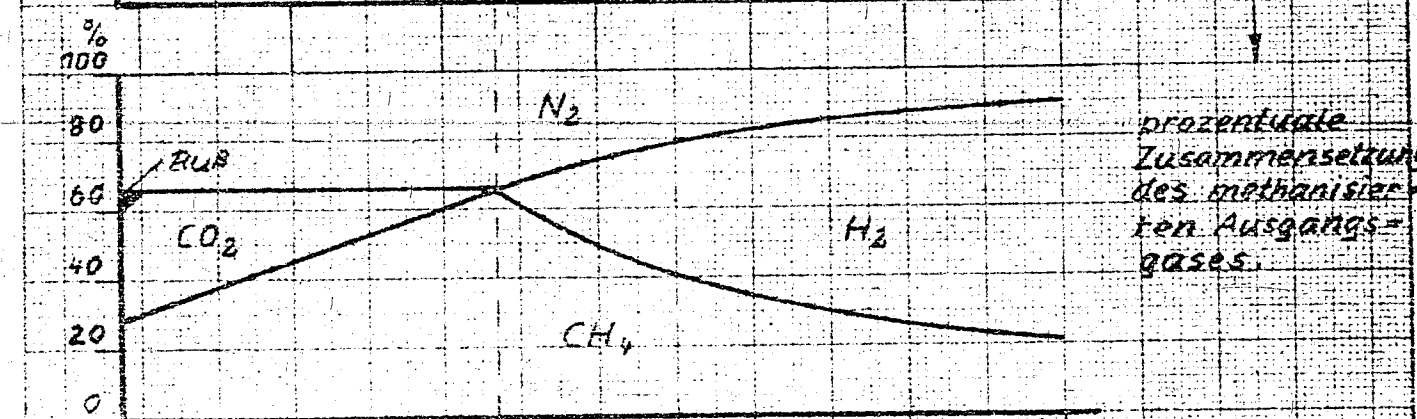
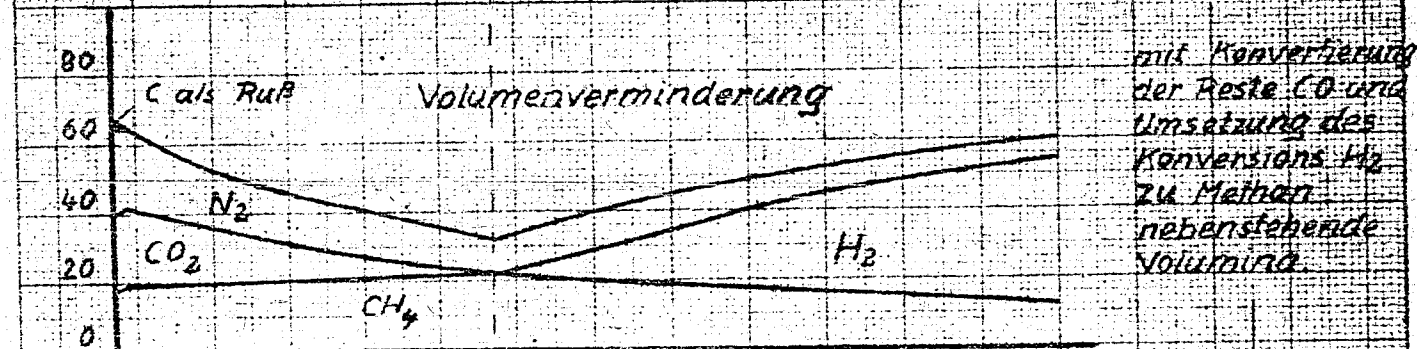
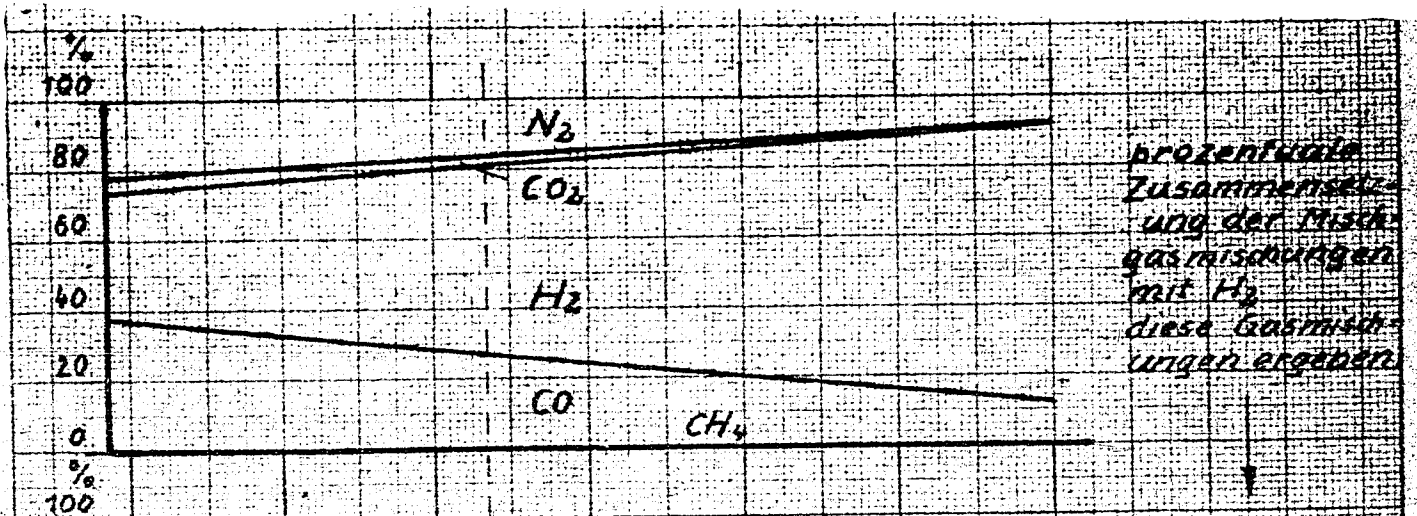


I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 Tag: 22. 8. 1920. Name: Schöpfung

Moßst.

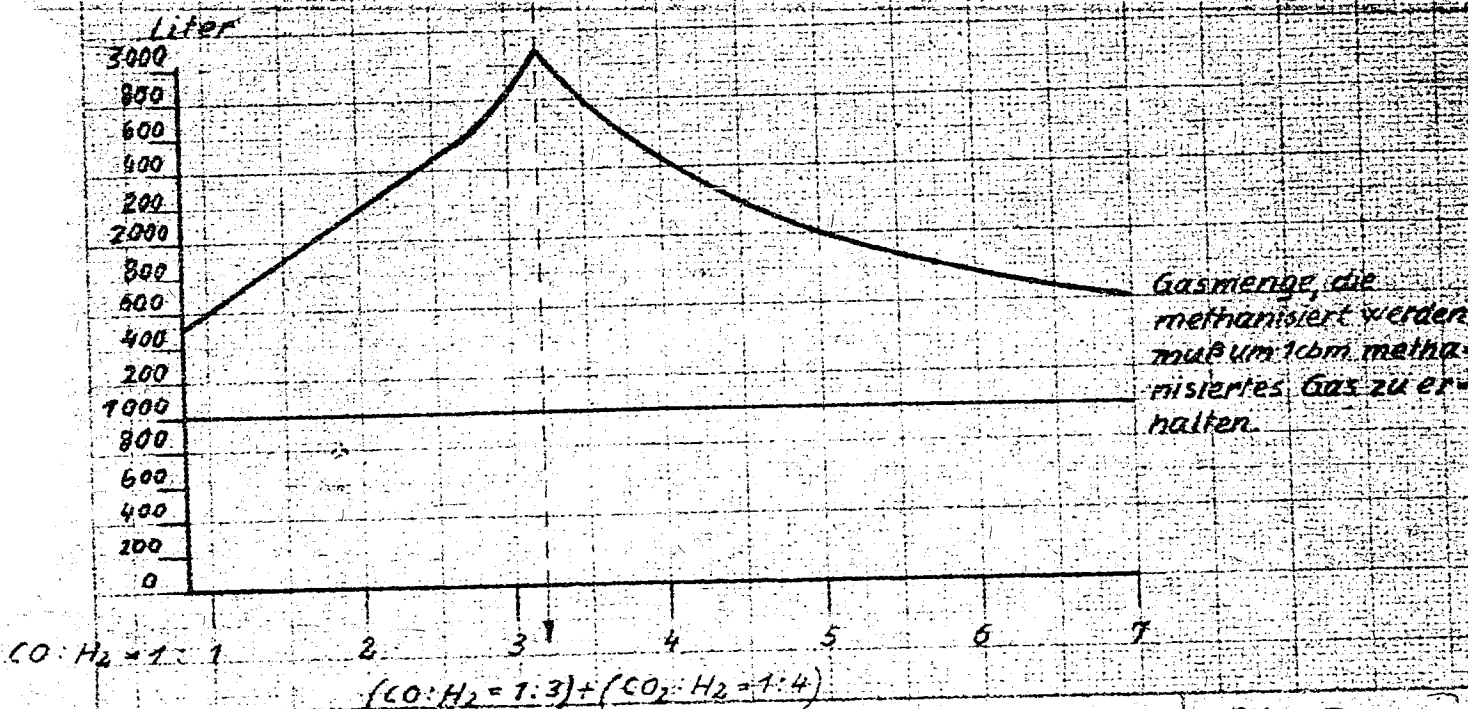
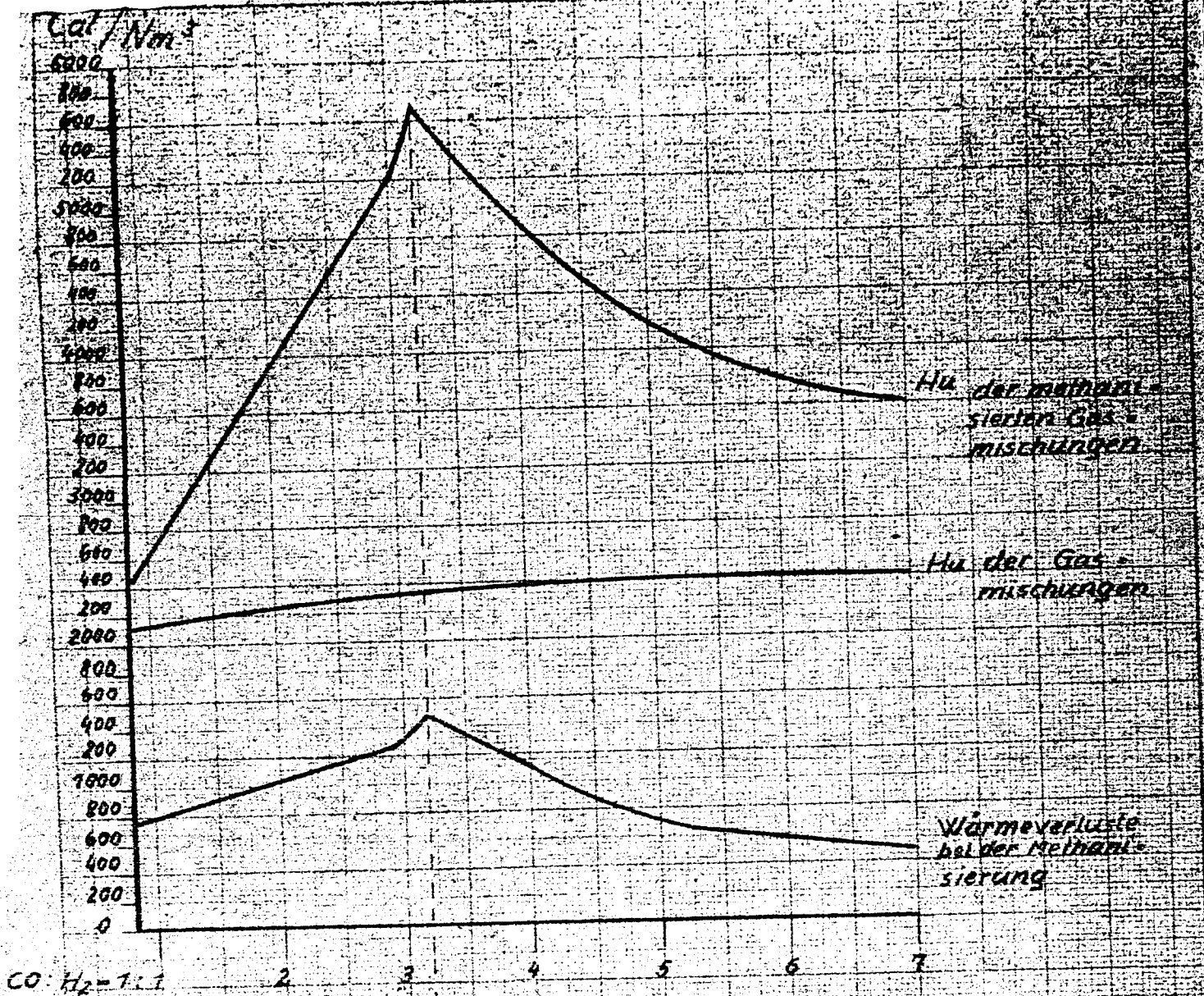
Urheberrechtsschutz nach DIN 34

SK 1



CO : H₂ = 1 : 1

$$(CO : H_2 = 1 : 3) + (CO_2 : H_2 = 1 : 4)$$

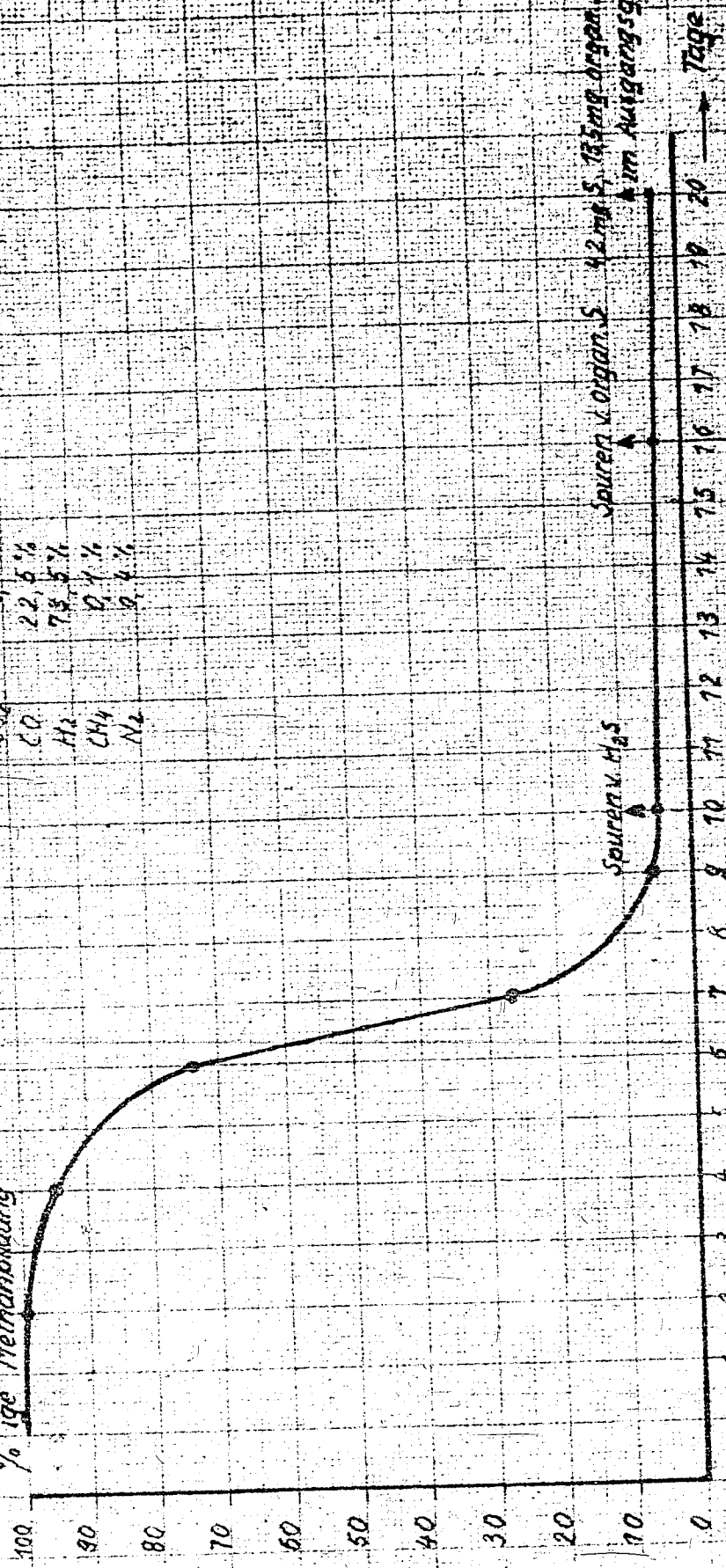


SK. 3

Kontaktbelastung: 4.5 Ltr. Mischgas / 100 cm³ Kontakt / Stunde

CO₂ 24%
 CO 22.5%
 H₂ 7.5%
 CH₄ 0.1%
 N₂ 0.4%

% ige Methanbildung



Laufzeit des Reaktions