

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Über die Wasserstoffgewinnung aus Kohlenoxyd und
Kalkhydrat und die Beschleunigung der
Wassergasreaktion durch Eisen**

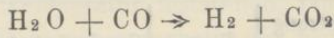
Engels, William Henry

1911

Berechnung der Zusammensetzung des Endgases für Temperaturen, die
über dem Zersetzungspunkt des Calciumhydroxydes liegen

[urn:nbn:de:bsz:31-278992](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-278992)

Wasserdampf unter Bildung von Wassergas mit einander reagieren:



Diese Reaktion verläuft stets nur bis zu einem für jede Temperatur bestimmten Gleichgewicht, das sich ausdrücken läßt durch die Gleichung:

$$K_T = \frac{(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CO})}{(\text{H}_2) \cdot (\text{CO}_2)}$$

Wenn nun, wie dies bei dem betrachteten Vorgang geschieht, die gebildete Kohlensäure durch den Kalk fortwährend bis auf einen bestimmten Partialdruck, der gleich dem Dissociationsdruck von Calciumcarbonat bei derselben Temperatur ist, aus der Gasphase entfernt wird, so muß das Kohlenoxyd so lange mit Wasserdampf sich weiter umsetzen, bis wiederum

$$K_T = \frac{(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CO})}{(\text{H}_2) \cdot p_{\text{CO}_2}} \text{ wird.}$$

Berechnung der Zusammensetzung des Endgases für Temperaturen, die über dem Zersetzungspunkt des Calciumhydroxydes liegen.

Für Temperaturen, bei welchen das Calciumhydroxyd bei dem herrschenden Druck nicht mehr beständig ist, läßt sich — ausgehend von einem Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisch konstanter Zusammensetzung — der Partialdruck des Kohlenoxydes im Endgas folgendermaßen berechnen.

Wir denken uns zu diesem Zweck die Reaktion in zwei Teile zerlegt:

- I. Erst stelle sich das Wassergasgleichgewicht ohne Kalk ein.
- II. Wir geben Kalk hinzu und lassen das Gasgemisch sich wiederum bis zum Gleichgewicht umsetzen.

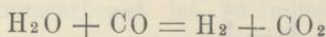
I. Die Einstellung des Gleichgewichts geschieht ohne Kalk. Gegeben ist:

- a) die Gleichgewichtskonstante K_T , die sich nach *F. Haber*¹⁾ berechnen läßt aus der Gleichung:

$$\log K_T = -\frac{2170}{T} + 0,979 \log T - \frac{1,082}{10^3} T + \frac{1,734}{10^7} \cdot T^2 - 0,02858$$

- b) die Zusammensetzung des Anfangsgases, das aus 100 . a% Wasserdampf und 100 . b% Kohlenoxyd bestehe.

Aus der Gleichung



folgt, daß die Summen der Volumen von Wasserdampf und Wasserstoff bzw. von Kohlenoxyd und Kohlensäure konstant bleiben, wie auch das Gleichgewicht liegen mag. Es ist daher

$$\begin{aligned} (\text{H}_2\text{O}) + (\text{H}_2) &= a \\ (\text{CO}) + (\text{CO}_2) &= b \end{aligned}$$

Ferner folgt aus derselben Gleichung, dass immer gleiche Mengen Wasserstoff und Kohlensäure vorhanden sein müssen, wenn wir von einem Anfangsgas ausgehen, das nur aus Kohlenoxyd und Wasserdampf besteht. Es ist also

$$(\text{H}_2) = (\text{CO}_2)$$

Schließlich muß noch

$$(\text{H}_2\text{O}) + (\text{H}_2) + (\text{CO}) + (\text{CO}_2) = 1 = a + b$$

sein, da wir unter Atmosphärendruck arbeiten, und keine Fremdgase vorhanden sind. Zur Berechnung der Gleich-

¹⁾ Z. f. ph. Ch. 68, 731 (1910).

gewichtskonzentrationen haben wir also folgende Beziehungen:

$$1. K_T = \frac{(H_2O) \cdot (CO)}{(H_2) \cdot (CO_2)}$$

Mittels

$$2. (H_2) = (CO_2)$$

ergibt dies

$$K_T (H_2)^2 = (H_2O) \cdot (CO)$$

Nun ist aber

$$3. \begin{aligned} (H_2O) &= a - (H_2) \\ (CO) &= b - (CO_2) \text{ und mittels 2. } = b - (H_2) \end{aligned}$$

somit erhalten wir

$$K_T (H_2)^2 = [a - (H_2)] \cdot [b - (H_2)]$$

Schließlich ist

$$4. a + b = 1$$

und damit

$$K_T (H_2)^2 = a \cdot b + (H_2)^2 - (H_2)$$

Damit gewinnt man zunächst (H_2) , woraus sich die Konzentrationen der übrigen Gase durch Einsetzen in die Gleichungen 2, 3 und 4 leicht berechnen lassen.

II. Einstellung des Gleichgewichtes geschieht über Kalk.

Um unter dieser Bedingung das Gleichgewicht berechnen zu können, müssen wir berücksichtigen, daß fortwährend die gebildete Kohlensäure bis auf einen von der Temperatur des Kalkes abhängigen Minimaldruck absorbiert wird, infolgedessen eine Volumenverminderung eintritt, da wir unter Atmosphärendruck arbeiten. Wir dürfen also, während wir im ersten Fall Partialdruck und Partialvolumen miteinander vertauschen konnten, jetzt nicht ohne weiteres die Partialdrucke im Gleichgewicht in Beziehung setzen zu den Partialdrucke bzw. Partialvolumen des Anfangsgases. Für das Gleichgewicht gilt wie im ersten Fall für die Partialdrucke

$$p_{H_2O} + p_{CO} + p_{H_2} + p_{CO_2} = 1,$$

während die Summe der Partialvolumen nicht mehr eins ist, sondern:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{CO}} + v_{\text{H}_2} + v_{\text{CO}_2} = v$$

Ferner ist: $v_{\text{H}_2\text{O}} = v \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$ etc.

Nehmen wir nun an, das Gleichgewicht habe sich erst ohne Kalk eingestellt, wofür sich die Gleichgewichtskonzentrationen nach der oben angegebenen Formel berechnen lassen, und geben dann Kalk hinzu, wodurch Kohlensäure absorbiert wird, so daß Kohlenoxyd und Wasserdampf sich so lange zu Wasserstoff und Kohlensäure umsetzen müssen, bis ein neues Gleichgewicht erreicht ist, in welchem der Partialdruck der Kohlensäure gleich dem Druck der Kohlensäure über Calciumcarbonat ist, so müssen die in dieser zweiten Reaktionsphase verschwundenen Volumina von Wasserdampf und Kohlenoxyd einander gleich und die Summe der Volumen von Wasserdampf und Wasserstoff konstant sein. Es gelten also folgende beiden Gleichungen:

$$1. \quad (\text{H}_2\text{O}) - v_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{CO}) - v_{\text{CO}}$$

$$2. \quad v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{H}_2} = (\text{H}_2\text{O}) + (\text{H}_2) = a$$

Ferner gilt wieder für das Gleichgewicht:

$$K_T = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

Indem wir $p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{v}$, $p_{\text{CO}} = \frac{v_{\text{CO}}}{v}$ und $p_{\text{H}_2} = \frac{v_{\text{H}_2}}{v}$

setzen, erhalten wir

$$3. \quad K_T = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{CO}}}{v_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot v}$$

Als vierte Gleichung nehmen wir

$$4. \quad v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{CO}} + v_{\text{H}_2} + v \cdot p_{\text{CO}_2} = v$$

Indem wir uns nun erinnern, daß $(\text{H}_2) = (\text{CO}_2)$ ist, also auch $(\text{CO}) + (\text{CO}_2) = (\text{CO}) + (\text{H}_2) = b$ ist, erhalten wir für die Berechnung von $v_{\text{H}_2\text{O}}$ die Gleichung:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{H}_2\text{O}) - (\text{CO})}{2} + \sqrt{\frac{K \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot a \cdot b}{1 - p_{\text{CO}_2} + K \cdot p_{\text{CO}_2}} + \frac{[(\text{H}_2\text{O}) - (\text{CO})]^2}{4}}$$

Hieraus lassen sich dann leicht v_{CO} , v_{H_2} und v und aus diesen wiederum $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO} und p_{H_2} berechnen.

Diese Ableitung gilt ohne weiteres nur für Temperaturen und Wasserdampfdrucke, die die Existenz von Calciumhydrat ausschließen. Von *J. Johnston*¹⁾ ist die Zersetzungskurve von Calciumhydroxyd bestimmt worden. Er fand, daß der Druck des Wasserdampfes über Calciumhydroxyd bei 547° C den Wert 1 Atm. erreicht. Von *H. Schottky*²⁾ wird zwar die Genauigkeit seiner Messungen angezweifelt, doch dürfen wir annehmen, daß wir uns bei 660° C sicher über der Zersetzungstemperatur des Hydroxydes befinden. Für diese Temperatur wurden die Gleichgewichtskonzentrationen für ein Anfangsgas von 82% Wasserdampf und 18% Kohlenoxyd in Tabelle II berechnet. Für den Partialdruck der Kohlensäure über Calciumcarbonat ist der von *E. H. Riesenfeld*³⁾ angegebene Wert genommen, der in neuester Zeit die Zersetzungskurve von Calciumcarbonat in guter Übereinstimmung mit *Zavrieff*⁴⁾ bestimmt hat.

1) l. c.

2) Z. f. ph. Ch. 64, 444 (1908)

3) Journ. chim. phys. VII. 561 (1909)

4) „ „ „ VII. 31 (1909)

Tabelle II.

$T = 600^{\circ}\text{C} = 873^{\circ}\text{ abs.}$	$K = 0,355 p_{\text{CO}} = 0,0121 \text{ atm.}$
I. ohne Kalk	II. mit Kalk.
$(\text{H}_2\text{O}) = 0,6548 \text{ atm.}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7749 \text{ atm.}$
$(\text{CO}) = 0,0148 \text{ „}$	$p_{\text{CO}} = 0,0012 \text{ „}$
$(\text{H}_2) = 0,1652 \text{ „}$	$p_{\text{H}_2} = 0,2164 \text{ „}$
$(\text{CO}_2) = 0,1652 \text{ „}$	$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2}} = 0,0055 = 0,55\%$

Der Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd ist durch den Bruch $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2}}$ gegeben. Er beträgt also theoretisch 0,55 %.

Die Rechnung zeigt, daß man bei 600°C einen für technische Zwecke brauchbaren Wasserstoff erhalten kann, falls sich das Wassergasgleichgewicht bei dieser Temperatur über Kalk genügend rasch einstellt.

Berechnung der Zusammensetzung des Endgases für Temperaturen, bei denen Calciumhydroxyd beständig ist.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung für Temperaturen, bei denen Calciumhydroxyd beständig ist, vorausgesetzt, daß der Partialdruck des Wasserdampfes im Anfangsgas den Dissociationsdruck des Hydroxydes nicht übertrifft. In der Gleichung

$$K_T = \frac{(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CO})}{(\text{H}_2) \cdot (\text{CO}_2)}$$

haben wir jetzt nur zwei Unbekannte, da die Konzentration des Wasserdampfes und der Kohlensäure durch den Wasser-