

2744-30/5.01-27

Dr. Gr./K.-

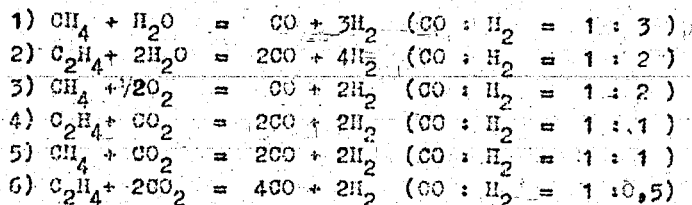
Oberhausen-Holz

(2)

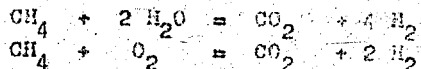
Vgl. Teil 1

Betr.: Versuchsbericht August 1931/  
Versuche über partielle  
Oxydation von Methan.

Für die in Aussicht genommenen Hochdruckversuche mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen weitgehend die Frage der Herstellung dieser Ausgangsgase zu studieren. Für die Versuche wird es wünschenswert sein, die verschiedenen variable Verhältnisse von Kohlenoxyd zu Wasserstoff einstellen zu können. Diese Möglichkeit ist gegeben durch die teilweise Umsetzung von Methan und Äthylen mit Wasserdampf, Kohlenensäure oder Sauerstoff nach folgenden Reaktionen:



Abgesehen davon, daß der weitgehende Verlauf dieser Reaktion nach Richtung der rechten Seite abhängig von unterschiedlichen Gleichgewichtsbedingungen und von der Wahl geeigneter Katalysatoren ist, können die Gewinnung von Kohlenoxyd und Wasserstoff gestört werden durch eine Reihe von Nebenreaktionen. Es sind dies 1) das Generatorgleichgewicht  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ , 2) das Wassergasgleichgewicht  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , 3) die Reaktion  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ . Endlich kann ein Überschuss an Wasserdampf oder an Sauerstoff zur Bildung von Kohlenensäure an Stelle von Kohlenoxyd führen:

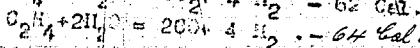
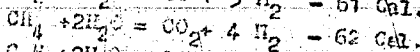
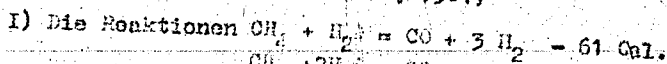


Die überaus reichliche Zahl der Veröffentlichungen, welche die Theorie, die Laboratoriums- oder die technische Durchführung aller angeführten Reaktionen behandeln, gelten zum größten Teil für die Verhältnisse der reinen Gase. (vgl. die Zusammenstellung v. Fischer & Tropsch Br. Ch. 1928, 38) Für Gasgemische von Wasserstoff und Methan neben Kohlenoxyd, wie sie im Koks gas vorliegen, sind die theoretischen

Probleme und ihre technische Durchführung in jüngster Zeit eingehend im Wassergasbericht der Gesellschaft F. K. T. dargestellt. Im Anhang wird ein Auszug aus diesem Bericht gegeben.

Als Ausgangsgas zur Kohlenoxyd-Wasserstoffbereitung kommen für uns die Fraktionen der Kokegastrenner, in Frage. Da für diese an schweren Kohlenwasserstoffen reichen Gasgemische die Umsetzungen mit Wasserdampf, Kohlensäure oder Luft zu Wassergas nicht beschrieben sind, erschien es lohnend, entsprechende Versuchsreihen durchzuführen.

An diese Reaktionen schloss sich organisch eine näher untersuchung der von Gehele und Fischer und Dr. Fichter angegebenen Umsetzung des Methans mit kleinen Sauerstoffmengen zu Kohlenoxyd und Wasserstoff einerseits und Äthylen andererseits an. (Brennstoff Chemie 1930, S. 501)



Für sämtliche Versuche über die Umsetzung von Methan mit Wasserdampf wurde als Ausgangsgas eine Äthylenfraktion verwendet von der ungefähren Zusammensetzung:

$\text{C}_2\text{H}_4$	=	17,0 %
$\text{C}_2\text{H}_6$	=	0,1 %
$\text{CO}$	=	2,3 %
$\text{H}_2$	=	3,5 %
$\text{CH}_4$	=	72,8 %
$\text{H}_2$	=	4,3 %

### Katalysator.

Zur Durchführung der Methan-Wassergasreaktion ist die unbedingte Notwendigkeit der Anwendung von Katalysatoren seit langem bekannt. Auch in ~~einigen~~ Versuchen mit Äthylenfraktionen war es gelungen, sehr viel Wassergasbildung zu beobachten gewesen, selbst dann nicht, wenn der mit Volumenvergrößerung verlaufenden Reaktion durch Anwendung hohen Vakuums Voranschub geleistet wurde.

Als Katalysator wurde zunächst Nickel verwendet. Nickelnitrat wurde auf Quarzstückchen niedergeschlagen, darauf geglüht bis zur Vertreibung der Nitrose und im  $\text{H}_2$  Strom bei ca.  $400^\circ$  reduziert. Die Ergebnisse waren wenig günstig, wahrscheinlich weil das Nickel auf der glatten Oberfläche des Quarzes nicht haften blieb und dadurch dem Gas nicht genügend Ober-

fläche bot. Starke Kohlenstoffabscheidung, hauptsächlich aus dem Zerfall des Äthylens herrührend trat schon bei tiefen Temperaturen 400 - 600° ein. Um größere Oberflächen zu schaffen wurden Tonscherben als Trägermasse für das reduzierte Nickel verwandt. Die Umsetzung besserte sich dadurch erheblich. Kohlenstoffabscheidung wurde aber auch hier beobachtet im Einklang mit den Angaben im Wasserstoffheft ( S.239).

Trotzdem wurden die ersten Versuche mit Nickel auf Tonscherben durchgeführt. Die Kohlenstoffabscheidung wird zwar in erster Linie von den Tonscherben verursacht, die aber durch ihre Formbeständigkeit als Trägermaterial besondere Vorzüge hatten.

Zur Vermeidung der Kohlenstoff-Abscheidung beim Wasserdampfumsatz stehen zwei Wege zur Verfügung:

- 1) Der Zuschlag von Katalysatoren, die die Reaktion  $C + H_2O = CO + H_2$  begünstigen.
- 2) Die Wahl von Trägermassen, die dank ihrer chemischen und physikalischen Beschaffenheit keine C-Abscheidung verursachen.

Für Nr.1) scheint Magnesiumoxyd besonders wirksam zu sein (vgl. Wassergasheft S.240). Es wurde mit gutem Erfolg in den späteren Versuchen angewandt.-

Für Nr.2) wird im Wassergas-Heft R-Schabotte von wanger-Spandau empfohlen. Als Ersatz dafür wählten wir körnigen Sillimanit. Die beiden MgO-Ni-Kontakte auf Sill ( I. 100 g Sillimanit + 10 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 10 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sillimanit + 44 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 10 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ) die untersucht wurden, zeichneten sich durch besonders geringe Kohlenstoffabscheidung aus.

Versuchsordnung.

Der Kontakt lag in einem Quarzrohr von 15 cm l. Ho in einem Silitstabofen von 70 cm konstanter Heizlänge an 1200° geheizt werden konnte. Vor Eintritt in das Reaktionsgefäß trat das Anfangsgas durch einen Strömungsmesser und ein Thermometer und mischte sich darauf mit der zur gewählten Umsatzmenge notwendigen Wasserdampfmenge. Zu diesem Zweck wurde durch einen Kochkolben mit Wasser geleitet, der in konstanter Temperatur erwärmt werden konnte. Hatte das Wasser passiert, so strömte es noch durch ein Abwehrgefäß für mitgerissene Wassertropfen. Erst am Ausgange

scheiders wurde die Temperatur des Gasstromes gemessen. Die prozentuale Umsetzung der Mischung Gas-Wasserdampf ergab sich aus dieser Temperatur nach der Tabelle der Sättigungsdrücke des Wassers zwischen 50 und 100°. Die Multiplikation des Sättigungsdrucks mit dem Faktor 1/760 ergibt den jeweiligen Partialdruck des Wasserdampfes im Gasgemisch. Für die Versuche mit 50 % bis 66,6 % Wasserdampf neben 50 % bzw. 33 % Prekitions-gas kamen so die Temperaturen 82 - 89° in Betracht.

Hinter dem Ofen wurden die Reaktionsgase zur Abscheidung überschüssigen Wasserdampfes intensiv gekühlt und ihre Menge zur Bestimmung der eingetretenen Expansion durch eine Gasuhr gemessen. Das Endgas zur Analyse wurde nach der Kühlung vor Eintritt in die Uhr gezogen.

#### Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse bei der Einwirkung wechselnder Mengen Wasserdampf auf das Äthylen-Methan-Gemisch sollen an Hand der Versuchsprotokolle (s. Anlage 1 + 2) erläutert werden. Der Grad der gewünschten Umsetzung wurde im allgemeinen an der bei der Reaktion auftretenden Volumenvermehrung bezogen auf das Anfangsgas gemessen. Wenn die Reaktion vollständig in Richtung der  $CO - H_2$ -Bildung verläuft, so müßte eine Volumenvermehrung um das Vierfache (für Reini-methan) bis Sechsfache (für Reines-Äthylen) eintreten. Wir haben bestenfalls Expansionen bis zum fünffachen Volumen feststellen können. (vgl. Anlage 1a) Dass die Expansion als Maß für den Umsatz gelten kann, zeigen die Zahlen, die man bei der Analyse der Reaktionsgase erhält (vgl. Anlage 1b). Die umgesetzten Kohlenwasserstoffmengen laufen mit der Expansion völlig parallel.

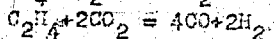
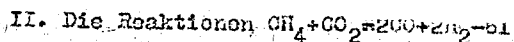
Ganz allgemein steigt die zu  $CO$  und  $H_2$  umgesetzte Gasmenge mit der Temperatur an, so daß bei ca. 1200° für die verwendeten Aufenthaltsdauern und Katalysatoren die Umsetzung praktisch vollständig ist. In den Kurvenblättern 4 und 5 sind als Mittel aller Versuche mit Wasserdampf die erreichten Methan- und Äthylenumsätze in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten kurvenmäßig eingetragen. Für Methan ergibt sich die merkwürdige Tatsache daß die umgesetzte Menge von 900° an abwärts so stark zurück geht, daß ein Knickpunkt in der Kurve auftritt. Der Vergleich mit der rot gezeichneten theoretischen Gleichgewichtskurve zeigt, wie mangelhaft über den angewandten Katalysator bei Temperaturen von 500-900° die Gleichgewichtseinstellung ist.

Die Wirksamkeit der verschiedenen angewandten Katalysatoren in diesem Temperaturgebiet zeigte gewisse Unterschiede. Während Illinit als Trägermaterial, wie schon erwähnt, die geringste Kohlenstoffabscheidung verursacht, erreicht der Methansatz zu Kohlenoxyd in Gegenwart des Ton-scherbenkatalysators die höchsten Werte. Anlage 3 bringt einen Vergleich der mit den verschiedenen Katalysatoren in CO ungesetzten Methanmengen. Bei 1000° besteht kein wesentlicher Unterschied, dagegen ist ein solcher von 900° an abwärts deutlich zu erkennen.

#### Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Umsatzkurven 4 + 5 lassen eine verhältnismäßig geringe Abhängigkeit des Umsetzungsgrades von der Strömungsgeschwindigkeit erkennen. Das Kontaktvolumen im 15 cm weiten Quarzrohr betrug durchschnittlich 100 ccm, die Strömungsgeschwindigkeiten auf das Anfangsgas-Volumen ohne Berücksichtigung des Wasserdampf-Volumen bezogen lagen zwischen 5 + 10 Liter pro Stunde, so daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von 50 bis 1000 Ltr. in Betracht kamen.

Zur Feststellung des Einflusses der Wasserdampfmenge auf die Methanspaltung wurde über einen Ni-Tonscherben-Katalysator bei verschiedenen Temperaturen Fraktionsgas geleitet und dieses das 1- und ca. 7-9-fache derjenigen Wasserdampfmenge zugesetzt, welche theoretisch zur Umwandlung des gesamten vorhandenen Methans und Äthylens nach der Gleichung  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$  erforderlich wäre. In Anlage 2, in der eine Zusammenstellung dieser Versuche gegeben wird, fällt die Abhängigkeit des Kohlensäuregehaltes von der Temperatur des eintretenden Gases und damit im Zusammenhang von der Wasserdampfmenge auf, und zwar steigt der Kohlensäuregehalt des Gases mit der Wasserdampfmenge an im Einklang mit der Theorie, des Methan-Wasserdampf-Gleichgewichtes. Auffällig ist nur, daß eine Erhöhung der Wasserdampfmenge nicht unbedingt eine Verbesserung des Methansatzes bedingt, wie nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten wäre. Vielleicht ist die größere Verdünnung des Gases und die dadurch bedingte geringere Berührungsmöglichkeit mit dem Kontakt die Erklärung für dieses unerwartete Verhalten.

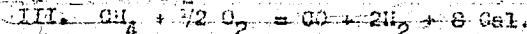
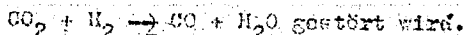


als Ausgangsgas für alle Versuche zur Spaltung von Kohlen-

Wasserstoffen mit Kohlensäure dienen Äthylenreiche Gase von ungefähr folgender Zusammensetzung.

CO <sub>2</sub>	=	0,9
CH <sub>4</sub>	=	25-29
O <sub>2</sub>	=	0,3
CO	=	1,5
H <sub>2</sub>	=	1,5
CH <sub>4</sub>	=	59-65
N <sub>2</sub>	=	2,5

Die Apparatur und die Katalysatoren waren die gleichen wie bei den Wasserstoffversuchen, nur wurde an Stelle des Wasserdampfholboms ein Mischrohr angebracht, in dem sich die gemessenen Gasströme von Äthylenfraktion und Kohlensäure mischten. Die Versuchsergebnisse sind in Anlage 2 a, b, c dargestellt. Bei Anwendung gleicher Mengen an Äthylenfraktion und an Kohlensäure müßten bei rastloser Umsetzung nach obenstehenden Gleichungen eine Volumenverdoppelung eintreten. Wir erhielten jedoch bei gleichem Verhältnis von Gas und Kohlensäure bei Temperaturen von 1000 - 1200° erhebliche Kohlenstoffabscheidung, die umso mehr in den Hintergrund gedrängt wurde je größer der Kohlensäureüberschuss war. Unterhalb 900° war bei Raumgeschwindigkeiten des Gasgemisches von 500 bis 1000° der Methanumsatz sehr unvollkommen, während die Äthylenspaltung noch quantitativ verlief. Für den schlechten Methanumsatz mit Kohlenoxyd trotz verhältnismäßig hoher Temperatur scheinen die benutzten Nickel-Katalysatoren verantwortlich zu sein. Bei gleichen und tieferen Temperaturen und ähnlichen Raumgeschwindigkeiten konnten Fischer und Tropach (Zr.Ch. 1928, S. 39) mit Nickel-Aluminiumoxyd-Mischkatalysatoren viel bessere Methanumsätze durch Kohlensäure erzielen. Das Reaktionsgas aus unseren letzteren genannten Versuchen zeichnet sich durch sehr hohe Kohlenoxydgehalte aus, die viel höher als die mit Wasserdampf oder Wasserstoff erreichten CO-Konzentrationen liegen. Die Wasserstoffmenge bleibt zum Teil erheblich hinter der Kohlenoxydmenge zurück, da einmal die Äthylenspaltung Kohlenoxydüberschuss liefert und ferner die Proportionalität von Wasserstoff und Kohlenoxyd bei der Methanspaltung durch Nebenreaktionen nach der folgenden Gleichung



Nach der Kohlenoxydbildung mit Hilfe von Wasserdampf und Kohlensäure wurde als dritte Reaktion die Oxydation des Methans mit ungenügenden Mengen Sauerstoff zu Kohlenoxyd über den alten Kontakten in einigen Nachversuchen untersucht. Die Reaktion unterscheidet sich von den früheren durch ihre positive Wärmezirkung. Der Katalysatorraum wird dabei vom Anfang bis zum Ende als gemessene oder noch höhere Temperatur besitzen während bei den früheren Reaktionen wegen ihres stark endothermen Charakters in der ersten Hälfte des Reaktionsraumes wesentlich niedrigere Temperaturen als die ausser gemessene Endtemperatur zu vermuten waren.

Die Versuche wurden mit Methanfraktion folgender Zusammensetzung durchgeführt.

CO <sub>2</sub>	=	0,0 %
CH <sub>4</sub>	=	1,9 %
O <sub>2</sub>	=	0,0 %
CO	=	0,0 %
H <sub>2</sub>	=	3,2 %
CH <sub>4</sub>	=	64,9 %
N <sub>2</sub>	=	15,3 %

Auf die Untersuchung des Sauerstoff-Äthylens-Umsatzes wurde verzichtet.

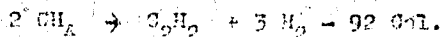
Der Sauerstoff durfte erst innerhalb des beheizten Kontaktraumes mit dem Anfangsgas vermischt werden, da bei der Mischung vor dem Ofen leicht Explosionen auftreten. Zur Anwendung kamen 100 ccm des Füllmanitkontaktes. Die Versuchsergebnisse sind in der Anlage 5 zusammengestellt. Sämtliche Versuche wurden bei 1000° und bei einem Methandurchsatz von 50 Liter/Stunde durchgeführt, während der Sauerstoffumsatz variiert wurde. Die Veränderung der Sauerstoffaufnahme wurde so vorgenommen, daß zuerst sehr viel weniger Sauerstoff vorhanden war, als der Bildung von CO und H<sub>2</sub> entspricht; dann wurde die O<sub>2</sub>-Menge vergrößert und beim letzten Versuch verhielt sich Methan : Sauerstoff wie 10 : 6, während 10 : 5 der theoretischen Sauerstoffbildung entspricht. Aus der Kohlenstoffbilanz der Gasanalysen geht hervor, daß bei 1000° Ofentemperatur Kohlenstoffabscheidung stattfindet, wenn die Sauerstoffmenge unter dem theoretischen Verhältnis liegt. Wird dann Sauerstoff in höheren als dem theoretischen Verhältnis zugeführt, so wird der vorher abgeschiedene Kohlenstoff in Kohlenoxyd umgewandelt.

Die Gasanalysen deuten darauf hin, daß der gesamte Sauerstoffüberschuß zur Verbrennung des Kohlenstoffs verbraucht wird. Erst nach dessen Entfernung liefert der Sauerstoffüberschuß Sauerdampf.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Methan-Sauerstoffverhältnisses wurde absichtlich so niedrig gewählt, daß die Raumgeschwindigkeit ca. 500 - 1000 betrug. Die Verbrennung verläuft zwar bei wesentlich höheren Durchströmungen noch glatt, doch ändert sich bei extremer Steigerung das Bild der Gesamtreaktion, wie die folgenden Versuche zeigen.

#### IV. Partielle Verbrennung des Methans unter gleichzeitiger Bildung von Acetylen.

Die Verbrennung des Methans mit ungenügenden Mengen Sauerstoff unter den vorbeschriebenen Versuchsbedingungen verläuft allein in Richtung der Wasserstoffbildung. Liegt die Sauerstoffmenge unter den für die Wasserstoffreaktion theoretischen Verhältnis, so trat unter dem Einfluss der hohen Temperatur als zweite Reaktion ein Zerfall des Methans unter Kohlenstoffabscheidung auf. Eine dritte Reaktion, die unter gewissen Versuchsbedingungen bei der partiellen Methanverbrennung möglich ist, ist die Umwandlung eines Teils des Methans in Acetylen entsprechend der Gleichung



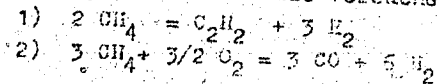
Für diese Acetylenbildung bei gleichzeitiger partieller Oxydation des Methans sind nach Fischer und Fiedler hohe Temperaturen über  $1100^\circ$  äußerst kurze Erhitzungsdauern und Abwesenheit von großen Oberflächen erforderlich. Zum Studium dieser Reaktion wurde in den früher benutzten Ofen an Stelle des Katalysatorrohres ein Reaktionsrohr aus Platin mit von 3 mm Lichterweite ohne Kontaktfüllung eingebaut, das auf Temperaturen über  $1000^\circ$  erhitzt wurde. Als Anfangsgas diente rein Methan mit einem Sauerstoffgehalt von 1,8%. Die Mischung des Sauerstoffs im Reaktionsraum selber war bei der geringen Größe des Reaktionsraumes nicht mehr notwendig. Aus dem als Beispiel angeführten Versuchsprotokoll Anlage Nr. 5, und aus den Figuren ergibt sich in gewissen Grenzen mit steigendem Sauerstoffzusatz eine Erhöhung der Acetylenausbeute. Beim Methan-Sauerstoffverhältnisse von 10 : 6 erreicht die Acetylenausbeute ihr Maximum, (vgl. Fig. 3, 4, 5) bei dem ca. 40% des Methaneinsatzes in Acetylen umgewandelt wird. Im Gegensatz zu der sehr



starken Abhängigkeit vom Sauerstoffumsatz ist die Acetylenausbeute gegenüber der Veränderung der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit viel weniger empfindlich. Die Temperatur scheint sogar zwischen  $1150 - 1300^{\circ}$  fast ohne Einfluss zu sein (Figur 3). Die Strömungsgeschwindigkeiten des Reinstroms lagen bei allen Versuchen bei  $50 - 200 \text{ Liter/Std.}$ , so daß bei dem Reaktionsraum von  $5 \text{ cm}$  Strömungsgeschwindigkeiten von  $10000$  bis  $40000$  resultierten. Diese Durchsätze stellen das  $10 - 40$ fache von denen der vorher beschriebenen Versuche dar. Innerhalb der verschiedenen sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten war keine Änderung der Acetylenausbeute festzustellen.

Die Abscheidung von Kohlenstoff ist in umso stärkerem Maße temperaturabhängig, je kleiner die Sauerstoffmengen sind. Als  $100$  für die Kohlenstoffabscheidung im Laufe eines Versuches im Ofen diente die Zunahme des Verdruckes in ein Quecksilber, der vor dem Reaktionsrohr gemessen wurde. Diese Messungen wurden bei allen Versuchen durchgeführt. Es ergab sich, daß beim theoretischen Methan-Sauerstoffverhältnis von  $2 : 1$  bei Temperaturen über  $1270^{\circ} - 1280^{\circ}$  wegen zu starker Kohlenstoffabscheidung kein Sauerstoffverbrauch möglich war. Dagegen war bereits bei  $1250^{\circ}$  für das gleiche Gasgemisch die Abscheidung unbedeutend. Die gleiche Temperaturzone war bei den früheren Versuchen zur thermischen Acetylenbildung als maximale erkannt worden, bei der gerade noch bei normalem Druck Acetylenbildung ohne Kohlenstoffbildung möglich ist. Bei  $1150^{\circ}$  und darunter trat selbst bei sehr geringem Sauerstoffgehalt infolge der hohen Strömungsgeschwindigkeit kein Kohlenstoff auf.

Eine eigentümliche Beziehung, die sich bei den Versuchen herausstellte, war folgende: Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Anfangsgase stieg bei konstanter Temperatur die Acetylen- und Kohlenoxydmenge im Reaktionsgas in der Weise an, daß das Verhältnis des zu  $\text{CO}$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  umgesetzten Methans konstant blieb. Diese Konstanz war bei einem Methan-Sauerstoffverhältnis von  $10 : 3$  bis zu  $10 : 7$  zu beobachten und zwar betrug die zu Kohlenoxyd umgesetzte Methanmenge stets das  $1,5$ fache von derjenigen, die zu Acetylen umgesetzt war. Aus dieser Beziehung folgt als Reaktionsschema für alle Versuche



Weiterhin ergab sich, daß die Hälfte des Sauerstoffs zur Bildung von Wasserdampf verloren ging. Es würde damit gerade die Wasserstoffmenge zu Wasser verbrannt, die bei der Acetylenbildung aus Methan entsteht. Aus diesem Reaktionsschema ergaben sich folgende Volum-Beziehungen:

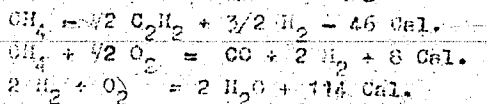
- 1)  $\text{CH}_4$  zu CO umgesetzt = 1,5  
 $\text{CH}_4$  zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  umgesetzt
- 2)  $\text{CO} : \text{H}_2$  = 1:2
- 3)  $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{CO}$  = 1:3
- 4)  $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{H}_2$  = 1:6

Außerdem muß das gebildete CO gleich dem Volumen des eingesetzten Sauerstoffs sein.

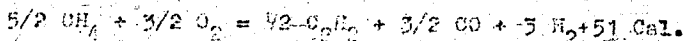
Einige dieser Beziehungen sind in Anlage 8 berechnet. Es zeigt sich, daß in allen Versuchen in denen die Beziehung 1) gilt, auch die übrigen mit großer Genauigkeit stimmen.

Auf Grund dieses feststehenden Reaktionsschemas kann man die Wärmebilanz der Gesamtreaktion berechnen.

Die einzelnen Reaktionen haben folgende Wärmetönungen:



Mit diesen Wärmetönungen ergibt sich für die Gesamtreaktion bei dem Methan-Sauerstoffverhältnis, das die höchsten Acetylenausbeuten lieferte (10:6)



Für ein Mol umgesetztes Methan ergibt sich also eine positive Wärmetönung von rund 20 Cal. Diese Wärmemenge müßte genügen, den gesäugten Gaseinsatz auf die Reaktionstemperatur anzuhetzen. Im Laborversuch ließ sich jedoch beim Mangel einer Regenerationsmöglichkeit auf die Aussenheizung nicht verzichtet werden. Doch konnte in noch nicht abgeschlossenen Kleinversuchen die partielle Methanverbrennung ohne Aussenheizung bei Zusatz von Wasserstoff zum Methansauerstoffgemisch ermöglicht werden, da durch die hohe Verbrennungswärme des Wasserstoffs eine zusätzliche innere Heizung, die mit der Höhe der Wasserstoffzugabe reguliert werden kann, erreicht wird. Der Einfluss des Wasserstoffzusatzes, der auch für den technischen Betrieb Bedeutung haben dürfte, auf die Acetylenausbeute und auf die Lage des Wassergasgleichgewichtes wird zur Zeit untersucht.

*W. W. ... / Kausy*

Dr.V./Htm.

Wassergas-Bericht (12)

Anlage Ia

Umsetzung von  $C_2H_4$ -Fraktion mit  $H_2O$ -Dampf.

Versuche am 1.V.31

Nr.	St.-Geschw.	1.Std.	Temperatur		Expansion
	$C_2H_4$ Fraktion	Endgas	Gas	Ofen	
1	74	384	91	917	1 : 5,19
2	55,4	280	91	927	5,05
3	23,4	109	90	909	4,67
4	10,6	56,3	90	907	5,32
5	9,3	38,9	91	807	1 : 4,18
6	19,6	86,3	90	805	4,40
7	64,5	173,6	91	800	2,69
8	57,4	93,7	92	701	1 : 1,63
9	17,7	39,8	90	703	2,25
10	11	28,7	90	696	2,61
11	5,2	8,4	91	607	1 : 1,62
12	11,8	16,5	89	597	1,43
13	20,9	25,6	91	605	1,23
14	57,6	68,3	89	602	1,19
15	10,1	11,6	92	516	1 : 1,15
16	17,9	19,2	92	507	1,07

Nr.	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
	C 2 H 4						
Frakt.	0,0	17,0	0,1	2,3	3,5	72,8	4,3
1	5,0	0,0	0,0	21,0	71,8	1,1	1,1
2	6,4	0,0	0,0	17,92	71,7	1,5	1,2
3	3,6	0,0	0,0	22,6	72,0	0,9	0,9
4	8,9	0,0	0,0	22,5	72,1	0,3	1,2
5	5,3	0,0	-	17,5	72,5	4,7	1,0
6	10,8	0,2	-	12,1	68,3	7,4	1,2
7	5,5	1,1	-	15,3	54,9	21,6	1,6
8	6,8	5,5	-	6,7	29,6	48,8	2,6
9	8,6	1,8	-	9,1	47,2	30,6	2,8
10	9,1	1,5	-	9,8	49,4	28,6	1,6
11	7,8	4,9	-	6,1	34,2	44,1	2,9
12	5,2	9,0	-	4,0	23,2	54,8	3,8
13	4,6	10,6	-	4,4	20,6	57,2	2,6
14	2,8	13,8	-	4,0	14,4	62,2	2,8
15	2,8	11,4	-	3,8	17,5	59,7	4,8
16	2,6	13,4	-	2,6	15,4	62,2	3,8

Dr. V./Htm.

Anlage 1 c

C. Bilanzen für Umsetzung mit H<sub>2</sub>O

	Bestandteile in Litern				H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Ges. Menge		%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	%CH <sub>4</sub>
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> in m	O <sub>2</sub>	CO				C in g	O <sub>2</sub> in g		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Bakt.	0,0	17,0	0,1	2,3	3,5	72,8	4,3	58,3	1,3	-	-
1	25,9	0,0	0,0	109,1	372	5,7	5,7	75,2	80,4	100%	92
2	32,3	0,0	-	91,9	362	7,6	6,0	70,6	78,2	100%	89,4
3	16,8	0,0	-	105,4	336	4,2	4,2	67,6	69,5	100%	93,9
4	20,7	0,0	-	119,5	384	1,6	6,4	75,9	80,4	100%	97,6
5	22,2	0,0	-	73,2	303	19,7	4,2	61,6	58,8	100%	72,9
6	47,5	0,9	-	53,3	300	32,5	5,3	72,3	64,1	94,7	55,3
7	14,8	3,0	-	41,2	147,5	58,2	4,3	64,2	35,4	82,5	20
8	11,1	9,0	-	10,9	48,2	79,5	4,2	63,9	16,5	47,1	-
9	19,3	4,0	-	20,4	106,2	68,9	6,3	62,3	29,5	76,5	5,3
10	23,7	3,9	-	25,7	129,7	74,7	4,2	70,4	36,5	77	-
11	12,6	7,9	-	9,9	55,3	71,4	4,7	58,2	17,5	53,6	1,9
12	7,4	12,9	-	5,7	33,2	78,3	5,4	62,7	9,2	24,1	-
13	5,7	13,0	-	5,4	25,3	70,3	3,7	57,5	8,4	19,4	3,4
14	3,3	16,4	-	4,8	17,1	73,6	3,3	61,3	5,7	5,9	-
15	3,2	13,1	-	4,3	20,1	68,5	5,5	55,3	5,4	8,2	5,9
16	2,8	14,4	-	2,8	16,5	67,2	4,1	54,3	4,2	-	4,1

Dr.V./Htm.

Wassergas-Bericht (14)

Anlage 2

Umsetzung von  $C_2H_4$ -Fraktion in Abhängigkeit von der Wasserdampfmenge.

St.Geschw./Std. Nr.	$C_2H_4$ Frakt.	Endgas	Temperatur		Endgas		Expansion
			Gas °C	Ofen °C	% $CO_2$	$C_nH_m$	
1	9,9	19,2	95	420	13,6	0,2	1 : 1,94
2	9,8	17,7	90	424	12,8	0,2	1,81
3	19,2	28,8	93,5	424	11,4	1,3	1,50
4	22,2	31,1	88	424	8,0	2,1	1,40
5	36m4	57,2	93,5	424	9,8	0,7	1,57
6	38,3	46,8	82,0	424	6,2	1,1	1,22
7	61,6	83,2	92,5	424	8,1	2,4	1,35
8	58,0	68,5	80,0	424	5,4	0,8	1,18
9	81,2	104,4	93	421	6,4	5,5	1,28
10	83,6	95,1	79	423	4,2	3,5	1,14
11	11,3	41,8	96	518	22,0	0,0	1 : 3,70
12	10,1	20,3	83	522	11,2	0,0	1 : 2,00
13	4,4	4,4	90	400	8,2	1,3	1 : 1
14	5,3	5,5	82	405	4,0	0,8	1 : 1,04
15	57,0	75,1	92,5	444	5,3	5,5	1 : 1,32
16	57,7	71,2	81	440	3,5	3,4	1 : 1,24
17	56,2	228	93,5	1092	4,5	0,0	1 : 4,06
18	63,8	246	84	1097	1,0	0,0	1 : 3,86
19	20,4	102	90,5	1100	4,7	0,0	1 : 5,00
20	24,5	101,5	83	1105	0,3	0,0	1 : 4,15

Dr. V./Htm.

Wassergas-Bericht

Anlage 3

Kontakt	100 g Tonscherben 50 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	110 g Sillimanit 11g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	110 g Sillimanit 48g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
umgesetzt	% $\text{CH}_4$	% $\text{C}_2\text{H}_4$	% $\text{CH}_4$	% $\text{C}_2\text{H}_4$	% $\text{CH}_4$	% $\text{C}_2\text{H}_4$
60 l 1000°	90,6	100	83,8	100	87,1	100
60 l 900°	46	100	26,5	80,8	68,5	100
60 l 800°	20	82,5	0	13	6,5	74
20 l 700°	5	76,5	0	9	0	22,4

Dr.V./Htm.

Wassergas-Bericht (15)

Anlage 4 a

Umsetzung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Fraktion mit CO<sub>2</sub>

Nr.	St.-Geschw., l/Std.		Temp. Ofen	Gesamt- Expansion	Verhältnis C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : CO <sub>2</sub>	
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Frakt.	CO <sub>2</sub> Endgas				
1	19,7	22,5	92,8	1217	1 : 2,20	1 : 1,14
2	20	46	102	1194	1 : 1,55	1 : 2,30
3	21,8	79,6	143	1194	1 : 1,43	1 : 3,65
4	14	59	92	1095	1 : 1,26	1 : 4,22
5	22	114	160	1108	1 : 1,18	1 : 5,18
6	66	83	283	1108	1 : 1,90	1 : 1,25
7	10,5	52	76	1000	1 : 1,22	1 : 4,95
8	19	47,6	100	1000	1 : 1,50	1 : 2,50
9	10,5	41	65	907	1 : 1,26	1 : 3,91
10	21,5	41	103	907	1 : 1,65	1 : 1,91
11	24	92	148	913	1 : 1,28	1 : 3,83



## Anlage 4 b

Endgas-Analysen zu den Versuchen mit CO<sub>2</sub>  
 :::::::::::::::::::::: ::::::::::::::::::::

Nr.	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
1	1,7	0,0	0,0	52,2	44,2	0,9	1,0
2	8,9	0,0	0,0	56,8	33,0	0,0	1,0
3	18,4	0,0	0,0	58,5	22,3	0,0	0,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Frakt.	0,0	29,5	0,3	1,2	1,0	65,4	2,6
4	31,8	0,0	0,0	53,0	14,0	0,4	0,8
5	38,4	0,0	0,0	50,4	10,0	0,4	0,8
6	2,8	0,0	0,0	51,2	44,0	1,8	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Frakt.	0,0	25,3	0,4	1,7	1,5	68,1	3,0
7	38,6	0,0	0,0	48,6	12,0	0,8	0,0
8	15,0	0,0	0,0	56,2	27,4	1,1	0,3
9	34,2	0,0	0,0	44,6	20,2	0,7	0,3
10	25,0	0,0	0,0	39,8	30,0	4,2	1,0
11	47,2	0,0	0,0	28,0	19,2	4,8	0,8

Dr.V./Htm.

Wassergas-Bericht(18).

Anlage 4 c

C-Bilanzen zu den Umsetzungen mit CO<sub>2</sub>

Nr. Gas	Einzelbestandteile in Litern							Menge an C in g
	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	
Ausgangsgas	80,8	5,7	0,1	0,2	0,2	12,6	0,5	56,1
4 Endgas	40,1	0,0	0,0	66,7	17,6	0,5	1,0	57,3
Ausgangsgas	83,8	4,8	0,1	0,2	0,2	10,6	0,4	55,7
5 Endgas	45,3	0,0	0,0	59,5	11,8	0,5	0,9	56,3
Ausgangsgas	55,7	13,1	0,1	0,5	0,4	29,0	1,2	59,0
6 Endgas	5,3	0,0	0,0	92,3	83,6	3,4	0,0	54,0
Ausgangsgas	83,2	4,2	0,1	0,3	0,3	11,4	0,5	55,2
7 Endgas	47,1	0,0	0,0	59,3	14,4	1,0	0,0	57,0
Ausgangsgas	71,5	7,2	0,1	0,5	0,4	19,4	0,9	56,7
8 Endgas	22,5	0,0	0,0	84,3	41,1	1,6	0,5	58,0
Ausgangsgas	79,6	5,1	0,1	0,4	0,3	13,9	0,6	55,7
9 Endgas	43,2	0,0	0,0	56,2	25,5	0,9	0,4	53,7
Ausgangsgas	65,6	8,7	0,1	0,6	0,5	23,4	1,0	57,1
10 Endgas	41,2	0,0	0,0	65,6	49,5	6,9	1,6	60,8
Ausgangsgas	79,3	5,2	0,1	0,4	0,3	14,1	0,6	55,8
11 Endgas	60,4	0,0	0,0	35,8	24,6	6,1	1,0	54,8

Dr.V./Htm.

## Anlage 5

## Partieller Verbrauch von Methan Fraktion mit Sauerstoff.

Nr.	Str.Geschw.		Endgas	Expansion	Temp.	Endgasanalysen								
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>				CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>		
Ausgangsgas Nr. I.														
1	45	10	100	1:1,82	1000	0,0	1,8	0,9	9,9	3,2	64,9	19,3		
2	50	8	106	1:1,83	990	0,2	0,0	0,0	26,4	63,4	0,9	9,1		
3	48	5	100	1:1,89	990	0,1	0,0	0,0	18,9	67,4	2,8	10,7		
4	52	18	134	1:1,91	990	0,3	0,0	0,0	33,1	57,6	0,9	8,1		
Ausgangsgas Nr. II.														
5	48	15,5	127	1:2,0	993	0,6	1,9	0,9	4,6	0,9	81,1	10,0		
6	49	25,5	152	1:2,04	992	0,3	0,0	0,0	29,2	65,4	1,6	3,5		
7	51	34	163	1:1,92	992	0,1	0,0	0,0	34,9	61,3	0,8	2,9		
						0,3	0,0	0,0	41,8	52,7	0,0	5,2		

## C Bilanzen.

Nr. der Probe	C Bilanzen							Menge an C in G
	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	
Ausgangsgas	0,0	0,8	10,9	4,5	1,4	29,2	8,7	18,9
Endgas 1	0,2	0,0	0,0	26,4	63,4	0,9	9,1	14,7
Ausgangsgas	0,0	0,9	8,4	4,9	1,6	32,5	9,6	22,0
Endgas 2	0,2	0,0	0,0	20,0	71,5	3,0	11,3	12,4
Ausgangsgas	0,0	0,9	5,4	4,8	1,5	31,2	9,3	20,3
Endgas 3	0,1	0,0	0,0	20,8	65,7	2,9	10,5	12,8
Ausgangsgas	0,0	0,8	18,5	5,1	1,7	33,8	10,0	21,8
Endgas 4	0,4	0,0	0,0	44,3	77,2	1,2	10,8	24,6
Ausgangsgas	0,3	0,9	15,9	2,2	0,4	38,8	4,8	23,2
Endgas 5	0,4	0,0	0,0	37,1	83,1	2,0	4,4	21,1
Ausgangsgas	0,3	0,9	25,9	2,3	0,4	39,7	4,9	23,6
Endgas 6	0,2	0,0	0,0	53,0	93,2	1,2	4,4	29,0
Ausgangsgas	0,3	1,0	34,5	2,3	0,5	41,3	5,1	24,6
Endgas 7	0,5	0,0	0,0	68,1	85,9	0,0	8,5	36,7

Dr. V./Htm.

Anlage 6a

Partielle Verbrennung von Methan unter gleichzeitiger Bildung von Acetylen.

Nr.	Str. Geschw.		Endgas	Temperatur	Vordruck in mm Hg	Expansion
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>				
1	200	40	265	1248	54	1:1,11
2	209	61	288	1265	63	1:1,11
3	202	80	318	1240	77	1:1,13
4	200	100	360	1225	106	1:1,20
5	200	120	413	1233	139	1:1,29
6	102	63	202	1142	68	1;1,22
7	100	50	171	1142	63	1:1,14
8	100	40	153	1138	60	1:1,09
9	100	30	142	1133	55	1:1,09

Endgas-Analysen.

Nr.	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Ausgangs- gas	0,2	-	3,0	1,0	3,0	1,2	87,8	3,8
1	0,0	6,2	1,7	2,0	16,0	1,4	38,2	4,2
2	1,4	6,4	1,2	1,4	19,8	37,8	29,4	2,6
3	1,8	9,0	1,0	0,6	22,6	48,6	13,6	2,8
4	2,4	10,6	0,6	0,4	25,6	53,6	4,4	2,4
5	3,0	7,0	0,8	0,2	29,4	54,8	2,4	2,4
6	3,1	8,4	0,6	0,2	21,7	53,1	3,1	1,8
7	2,5	9,0	1,1	0,3	26,4	48,7	9,5	7,5
8	1,8	7,5	1,3	0,4	25,0	41,5	20,3	2,2
9	1,5	5,3	1,8	0,4	20,0	31,4	36,8	2,8

Dr.V./Htm.

Anlage 6 b

C. Bilanzen.

Nr. Gas	Bestandteile in litern								Menge an C in g	%CH <sub>4</sub> in C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Verh. CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>
	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>			
1( Ausg.G.	0,2	-	2,5	17,5	2,5	1,0	73,2	3,2	43,3		10:2,4
End- G.	0,0	6,9	1,9	2,2	17,8	34,8	42,4	4,7	41,6	19	
2( Ausg.G.	0,2	-	2,3	24,2	2,3	0,9	67,3	2,9	39,8		10:3
Endg.G.	1,6	7,1	1,3	1,6	22,0	41,9	32,6	2,9	39,2	21	
3( Ausg.G.	0,1	-	2,2	29,1	2,2	0,9	62,9	2,7	37,4		10:4,
Endg.	2,0	10,2	1,1	0,7	25,5	54,8	15,4	3,2	35,0	32 1/2	
4( Ausg.G.	0,1	-	2,0	34,0	2,0	0,8	58,4	2,5	34,6		10:5,8
Endg.G.	2,9	12,7	0,7	0,5	30,7	64,7	5,3	2,9	35,1	43 1/2	
5( Ausg.G.	0,1	-	1,9	38,1	1,9	0,0	54,8	2,4	32,4		10:6,9
Endg.G.	3,9	9,0	1,0	0,3	37,6	70,6	3,1	3,1	34,7	33	
6( Ausg.G.	0,1	-	1,9	38,8	1,9	0,7	54,2	2,4	32,4		10:7,2
End- G.	3,8	10,2	0,7	0,2	36,2	64,7	3,8	2,8	5,1	37,6	
7( Ausg.G.	0,1	-	2,0	34,0	2,0	0,8	58,4	2,5	34,5		10:5,8
End- G.	2,9	10,3	1,3	0,3	30,1	55,5	10,8	2,9	35,9	35,2	
8( Ausg.G.	0,1	-	2,1	29,3	2,1	0,9	62,7	2,7	36,9		10:4,7
Endg.	2,0	8,2	1,4	0,4	27,2	45,2	22,1	2,4	37,7	26	
9( Ausg.G.	0,2	-	2,3	23,9	2,3	0,9	67,6	2,9	40,0		10:3,5
End- G.	1,6	5,8	2,0	0,4	21,8	34,2	40,2	3,0	42,4	17,2	

## Anlage 7

Partielle Verbrennung des Methans unter gleichzeitiger Bildung von Acetylen.

## Quantitative Beziehungen.

$\text{CH}_4 : \text{O}_2$	$\frac{\text{CH}_4(\text{CO})}{\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_2)}$	$\text{H}_2 : \text{CO}$	$\text{CO} : \text{C}_2\text{H}_2$	$\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_2$	$\text{CO} : \text{O}_2$
10:2,4	1,45	1,75	2,90	5,1	0,96
3,7	1,80	1,89	3,60	6,8	0,9
5	1,60	2,06	3,20	6,6	0,9
5,8	1,46	2,05	2,88	5,9	0,8
6,3	1,39	1,99	2,88	5,6	0,8
7,4	1,49	2,15	2,99	6,4	0,8
5,3	1,51	2,12	3,01	6,4	0,8
6,6	1,44	2,07	2,88	6,0	0,8
4,8	1,78	2,27	3,57	8,1	0,9
5,7	1,73	2,16	3,46	7,5	0,8
3,3	1,72	2,47	3,44	8,5	0,9
6,7	1,58	2,00	3,15	6,3	0,9
5	1,40	2,08	2,81	5,9	0,9
6,7	1,37	2,02	2,73	5,5	0,9
6,8	1,51	2,13	2,63	5,6	0,9
4,7	1,23	2,38	2,45	5,8	0,9
2,4	1,29	1,96	2,58	5,1	1,0
<del>3,6</del>	<del>1,55</del>	<del>1,91</del>	<del>3,1</del>	<del>5,9</del>	<del>0,9</del>
4,6	1,25	2,15	2,50	5,4	0,9
5,8	1,21	2,10	2,48	5,1	0,9
7,2	1,77	1,79	3,55	6,3	0,9
5,8	1,46	1,84	2,92	5,4	0,9
4,7	1,66	1,66	3,32	5,5	0,9
3,5	1,88	1,57	3,76	5,9	0,9
4,7	1,33	1,90	2,7	5,0	0,8
5,8	1,26	2,07	2,5	5,2	0,9
7,0	1,55	1,80	3,1	5,6	1,0
7,0	1,80	1,84	3,6	6,6	1,0
5,8	1,51	<del>1,89</del>	3,0	5,7	<del>0,9</del>



Fig. 2. Theoretische und beobachtete Umsetzung von Methan mit Wasserdampf in Abhängigkeit von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit

— Theoretische Gleichgewichtslage

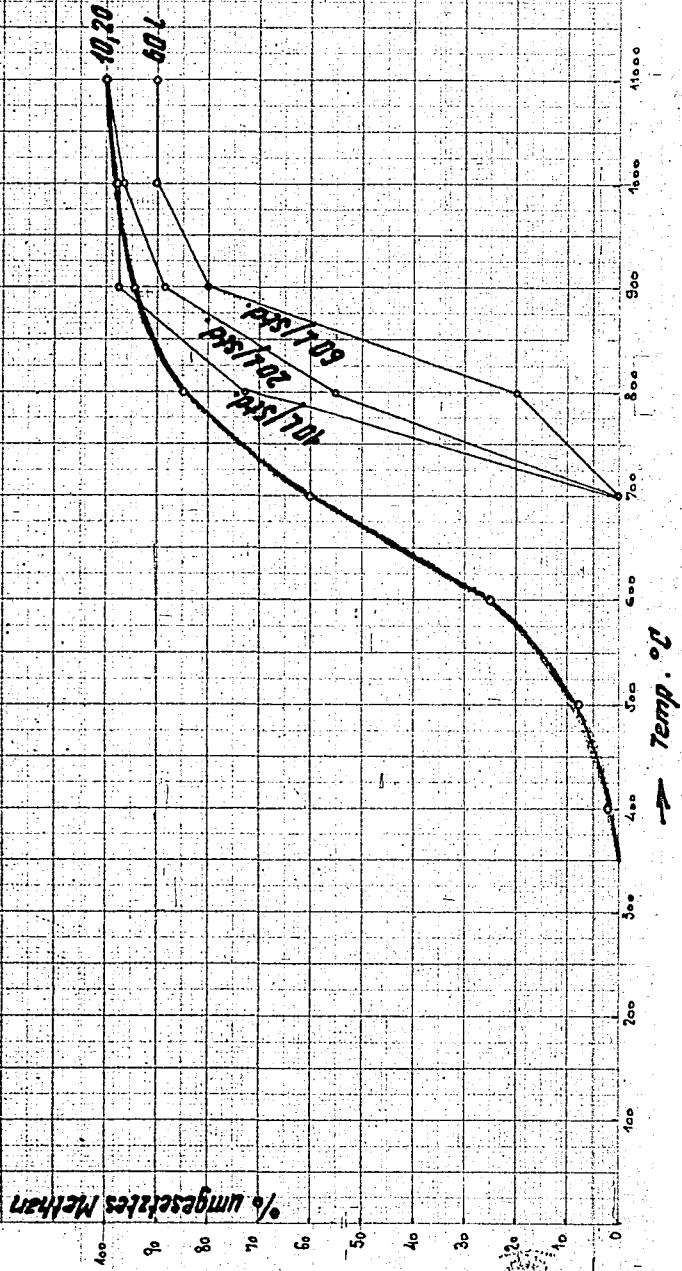
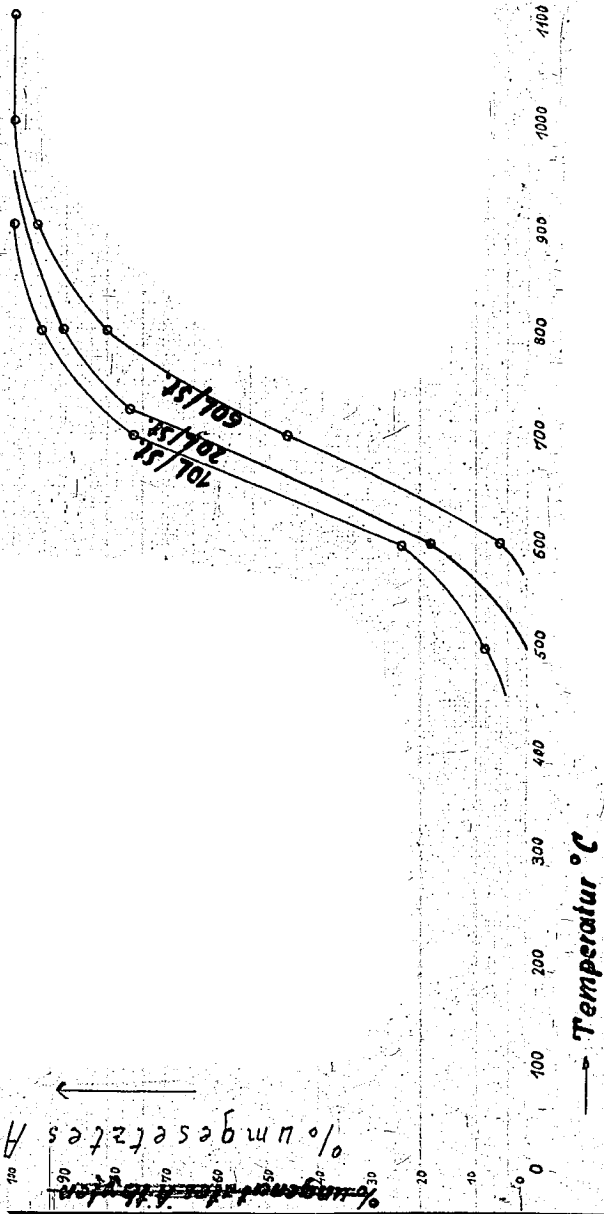


Fig. 1



Beobachtete Umsetzung von Äthylen mit Wasserdampf  
in Abhängigkeit von Temperatur und Strömungs-  
geschwindigkeit

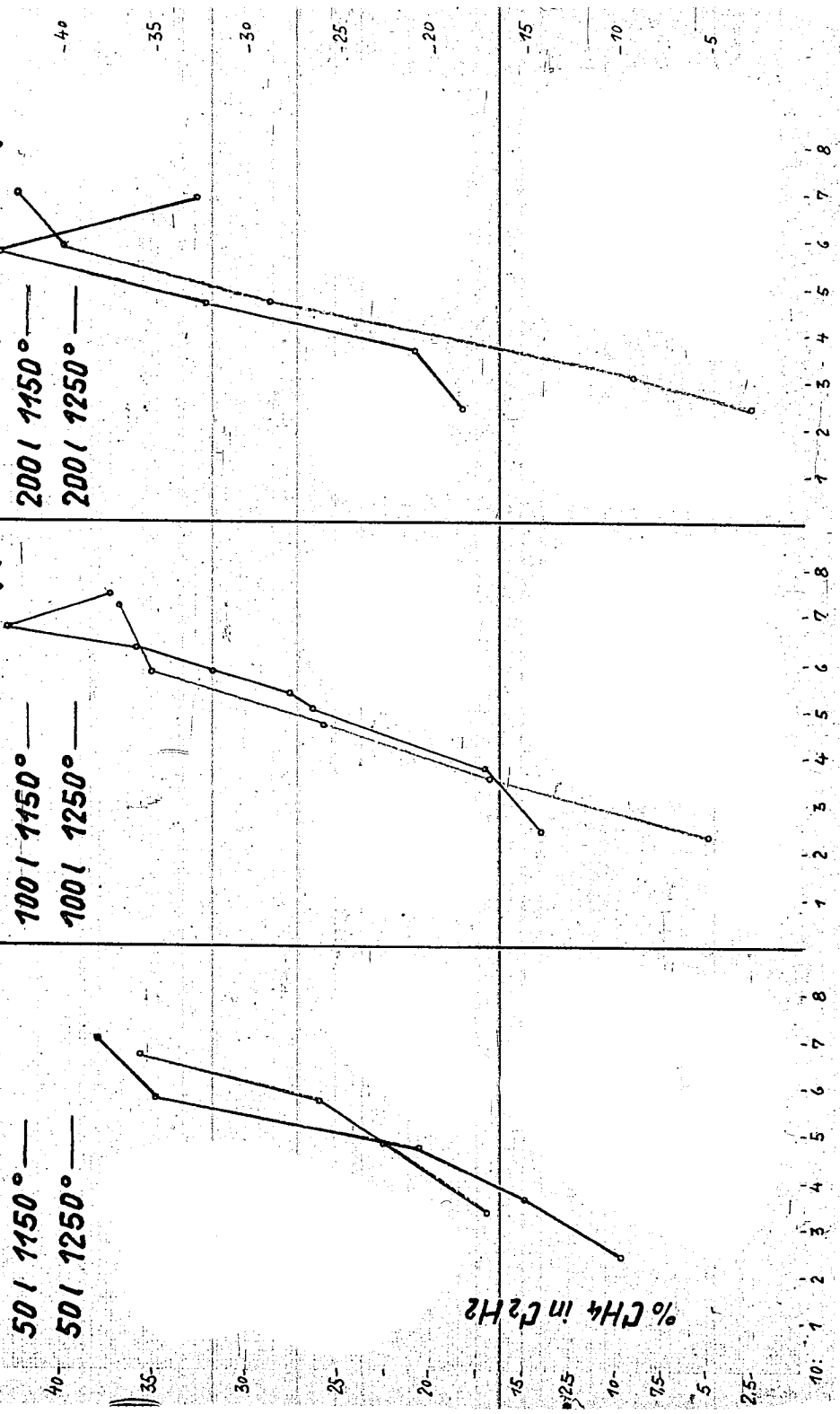
← % ungesetztes Äthylen



→ Temperatur °C



Umsetzung von Methan i. Acetylen in Abhängigkeit von der Temperatur. Fig. 3



Verhältnis von Methan zu Sauerstoff.

Fig. 4

Umsetzung von Methan zu  
Acetylen in Abhängigkeit von  
der Strömungsgeschwindigkeit  
bei 1250°

