

Erzeugung von Acetylen nach dem Lichtbogen-Verfahren

Von Dr. PAUL BAUMANN, Marl

Aus den Chemischen Werken Hüls

Es wird über ein neues Verfahren zur Erzeugung von Acetylen berichtet, das bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Werk Oppau, früher I.G. Farbenindustrie, A.-G., entwickelt wurde und bei den Chemischen Werken Hüls in Marl großtechnisch angewandt wird. Während dieser Aufsatz die Vorgänge im Lichtbogen behandelt, wird die darauffolgende Reinigung des Acetylens der Inhalt des nächsten Beitrages sein.

Thermodynamische Grundlagen

Die Literatur der letzten Jahrzehnte beschreibt wiederholt Versuche, Acetylen auf anderen Wegen als über Calciumcarbid zu erzeugen. Sie bauen auf Beobachtungen von Berthelot¹⁾ aus dem vorigen Jahrhundert auf. In der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Werk Oppau, wurden nach dem ersten Weltkrieg Versuche unternommen über die Verwertung von Nebenprodukten der Treibstoffherzeugung. Es ist bekannt, daß die Versuche über die Verwertung des hochsiedenden Anteils in der Paraffinoxydation zu einem gewissen Erfolg und Abschluß gekommen sind. Die Verwertung der leichtsiedenden Nebenprodukte der Treibstoffherzeugung führte zu Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen und schließlich auch zu dem hier zu erörternden Verfahren, zur Herstellung von Acetylen²⁾.

Tabelle 1
Spaltreaktionen von Kohlenwasserstoffen

	Reaktionswärme in kcal je Grammatom C.
2 CH ₄ — C ₂ H ₂ + 3 H ₂ — 95,54 kcal	— 47,8
2 CH ₄ — C ₂ H ₄ + 2 H ₂ — 47,2 „	— 23,6
CH ₄ — C + 2 H ₂ — 20,34 „	— 20,3
C ₂ H ₆ — C ₂ H ₂ + 2 H ₂ — 80,36 „	— 40,2
C ₂ H ₆ — C ₂ H ₄ + H ₂ — 31,98 „	— 16,0
C ₂ H ₆ — 2 C + 3 H ₂ — 25,5 „	— 12,7
C ₂ H ₆ — CH ₄ + C + H ₂ — 5,16 „	— 2,6
C ₂ H ₄ — C ₂ H ₂ + H ₂ — 48,4 „	— 24,2
C ₂ H ₄ — 2 C + 2 H ₂ — 6,5 „	— 3,3
C ₂ H ₄ — CH ₄ + C — 26,8 „	— 13,4
2 C ₂ H ₂ — 3 C ₂ H ₂ + 5 H ₂ — 225,3 „	— 37,6
2 C ₂ H ₂ — 3 C ₂ H ₂ + 3 H ₂ — 160,74 „	— 26,8
Vergleichsreaktionen	
2 C graph. + H ₂ — C ₂ H ₂ — 55,6 kcal	— 27,8
CaO + 3 C — CaC ₂ + CO — 111,6 „	— 55,8
1/3 N ₂ + 1/2 O ₂ — NO — 21,6 „	

Wenn man sich nach Tabelle 1 die Wärmetönung der Spaltreaktion von Kohlenwasserstoffen vergegenwärtigt, so sieht man, daß jede Reaktion, die Acetylen erzeugt, sei es, daß sie von Grenzkohlenwasserstoffen oder von Olefinen ausgeht, sehr stark endotherm ist. Die Reaktionswärme je Grammatom Kohlenstoff im Ausgangsprodukt fällt bei Paraffinen ausgehend von —47,8 kcal langsam ab, während sie bei Olefinen ausgehend von —24,2 kcal langsam ansteigt.

Einen tieferen Einblick in die thermodynamischen Verhältnisse der hier interessierenden Reaktionen erhält man durch Bild 1, das einen Überblick über den Verlauf des thermodynamischen Potentials oder der freien Bildungsenergie für die verschiedenen hier interessierenden Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der abs. Temperatur T gibt³⁾. Aus den Werten des thermodynamischen Potentials ΔF ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K aus der Beziehung

$$\Delta F = -RT \ln K.$$

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique 3, 67, 67; 4, 9, 418; 4, 13, 143; 7, 23, 444.

²⁾ Vgl. z. B. DRP. 563472, 600584, 611113, 630825 (I.G. Farbenindustrie A.-G.).

³⁾ Die Kurven sind dem Werk von Parks und Huffman entnommen und durch sonstige Angaben aus der Literatur, z. B. über die Bildung von Stickoxyd, und durch eigene Messungen über die Bildung von Diacetylen ergänzt.

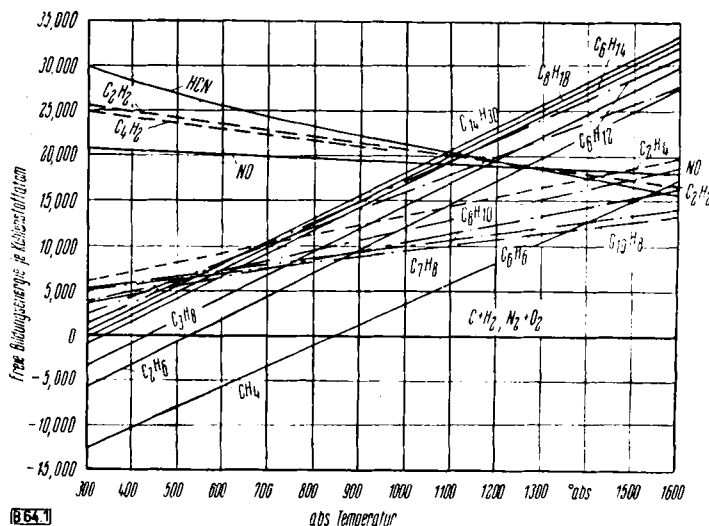


Bild 1

Freie Bildungsenergie verschiedener Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur

In Analogie zum mechanischen Potentialbegriff beim freien Fall ist eine Reaktion nur dann möglich, wenn die freie Energie der Endprodukte tiefer liegt als die der Ausgangsprodukte. Wie man sieht, sind für die Durchführung der Acetylenbildung aus Methan Temperaturen von über 1580° abs., d. h. also von über 1300° C notwendig. Interessant ist beispielsweise auch, daß die Bildung von Äthylen aus Methan sehr ungünstig ist gegenüber der Acetylenbildung, wohingegen die Bildung von Äthylen aus Äthan in Übereinstimmung mit der Erfahrung sehr gut gelingt. Aus den Kurven ergibt sich ferner, daß in dem betrachteten Temperaturbereich Kohlenstoff wesentlich stabiler als alle übrigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist; der Kohlenstoff ist somit das stabilste Endprodukt der hier betrachteten Spaltreaktion.

Deckung des Wärmebedarfs

Die Durchführung von Spaltreaktionen bei den hier zur Diskussion stehenden enorm hohen Temperaturen kann nicht durch indirekte Beheizung über wärmeaustauschende Wände erfolgen, da es hierfür keine Konstruktionsmaterialien gibt. Die Deckung des Wärmebedarfs kann entweder durch partielle Verbrennung im reagierenden Medium selbst oder durch elektrischen Strom aufgebracht werden. Bei der partiellen Verbrennung sind die Reaktionsprodukte zwangsläufig mit den Endprodukten der partiellen Verbrennung vermischt und entweder verdünnt oder verunreinigt. Da mit Rücksicht auf die Weiterverarbeitung des zu bildenden Acetylens eine möglichst hohe Acetylenkonzentration im Endprodukt der Gegenreaktion angestrebt werden mußte, entschied man sich für ein elektrothermisches Crackverfahren.

Dieses Verfahren wurde dem bekannten *Schönherr*-Ofen zur Erzeugung von Stickoxyd nachgebildet⁴⁾. Bei Betrieb eines Wechselstrom-Lichtbogenofens in Luft gelang es *Schönherr*, Flammbögen von 8 m Länge bei etwa 4000 Volt zu erzeugen. Es ist einleuchtend, daß für die Stabilität einer solchen Flammbogenentladung von mehreren Metern Länge nicht die Verhältnisse an den Elektroden, sondern die in der langen Bogensäule ausschlaggebend sind, d. h. also die Eigenschaften des den Stromtransport übernehmenden Gases. Wird ein Flammbogen mit Kohlenwasserstoffen betrieben, so übernimmt der durch die Crackreaktion entstehende Wasserstoff, wie spektralanalytisch sehr leicht nachweisbar ist, den Stromtransport. Dies ist auch ohne weiteres verständlich aus dem Grunde, weil der Wasserstoff sowohl thermisch als auch elektrisch die höchste Leitfähigkeit aller Gase besitzt.

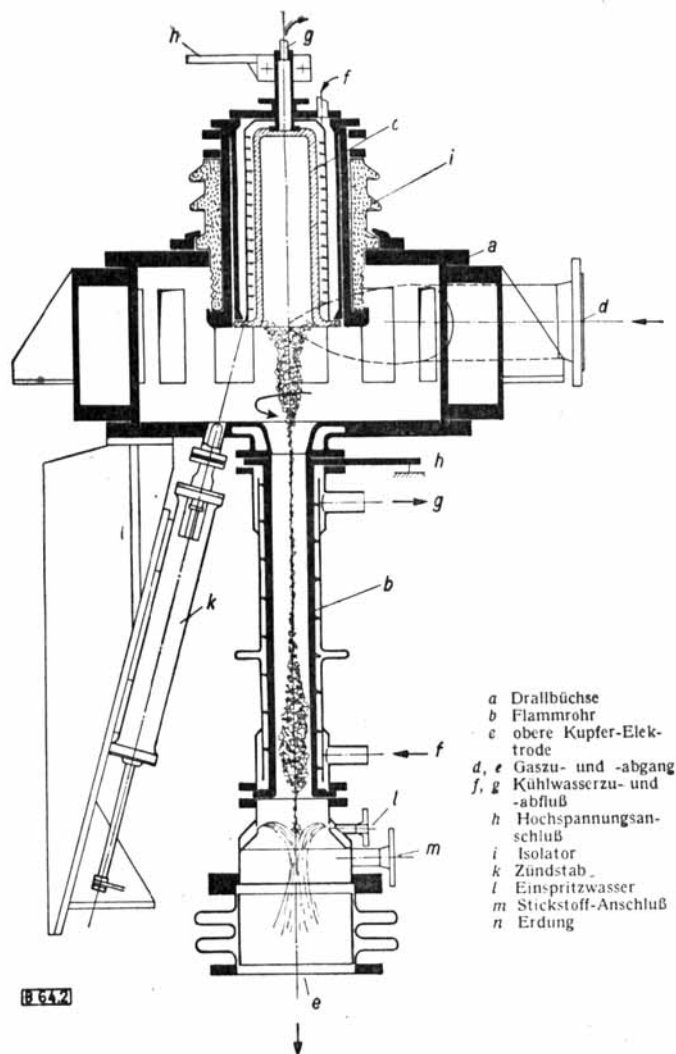
Als man einen solchen *Schönherr*-Flammbogen mit Methan beschickte, waren daher auch sehr wesentliche Änderungen in der Konstruktion und im Betrieb des Ofens notwendig, die besonders charakteristisch für die Eigenschaften des Kohlenwasserstoff-Lichtbogens sind. Der Lichtbogen ging von mehreren Metern Länge auf einige Dezimeter Länge zurück, der Rohrdurchmesser wurde wesentlich enger, und der Bogenkern verengte sich auf wenige Millimeter Breite. Die Temperatur des Bogenkerns stieg sehr hoch an und vor allem war der Bogen in diesen Gasen überhaupt nicht mehr mit Wechselstrom zu betreiben, weil die enorm hohe elektrische Leitfähigkeit der Wasserstoffionen beim Spannungsdurchgang des Wechselstrom-Lichtbogens durch Null zu einer Neutralisation der Ionen führte, so daß beim Wiedererscheinen der Spannung keine Ionen für den Stromtransport mehr verfügbar waren. Diese Schwierigkeiten konnten umgangen werden entweder durch fortwährendes Wiederzünden des Flammbogens oder durch Anwendung von hochfrequentem Wechselstrom oder von Gleichstrom. Die beiden ersteren Möglichkeiten schieden wegen ihrer technischen Kompliziertheit aus. Man entschloß sich daher zur Anwendung von Gleichstrom zum Betrieb des Flammbogens mit Kohlenwasserstoffen.

Weiterhin im Gegensatz zu dem Flammbogenofen in Luft zeigte sich, daß die Gasgeschwindigkeit im Kohlenwasserstoff-Flammbogen sehr stark erhöht werden mußte. Diese beträgt bei den jetzigen Öfen zur Acetylenherstellung etwa 1000 m/s. Sie entspricht der Schallgeschwindigkeit der Ofengase bei den vorliegenden Temperaturen.

Flammbogenofen

Die heutige technische Form des Flammbogenofens zur Durchführung derartiger Spaltreaktionen zeigt Bild 2 im Schnitt.

Das zu verarbeitende Gas tritt in den Lichtbogen tangential in eine sogenannte Drallbüchse *a* ein und geht mit Drall durch das 1 m lange Flammrohr *b*, in dem der Flammbogen von der Elektrode bis gegen das untere Ende des Flammrohres brennt. Die obere Elektrode *c*, die in dem negativen Pol der Gleichstromerzeugung liegt, besteht aus Kupfer, alle übrigen Apparateile, die geerdet sind, bestehen aus Eisen. Unmittelbar nach dem Ende der Flammbogenentladung wird das im Flammbogenofen erzielte Gleichgewicht durch Einspritzen von Wasser eingefroren. Die Flammbogengase werden hierbei auf Temperaturen von etwa 150° C abgekühlt. Das hierbei verdampfende Wasser geht mit den Gasen, die in überhitztem Zustande sind, in Form von Wasserdampf weg. Der Flammbogen wird zurzeit mit etwa 7000 kW Gleichstrom betrieben. Er hat hierbei eine Spannung von 7800 V und läuft mit 850—900 A und einem $\cos \varphi$ von 0,71—0,75. Entsprechend der Länge des Flammrohres beträgt die Länge eines Lichtbogens in Kohlenwasserstoffen bei den vorliegenden Bedingungen etwa 1 m. Unter Berücksichtigung der schon erwähnten Gasgeschwindigkeit von 1000 m/s beträgt die Reaktionszeit in dem Flammrohr somit $\frac{1}{1000}$ s.



7000-kW-Flammbogenofen für Acetylenherstellung

Im Lichtbogen selbst werden etwa 50% der zugehenden Gase umgesetzt, das abgehende Gasgemisch hat eine Konzentration von etwa 14% Acetylen, 50% Wasserstoff und 30% Kohlenwasserstoffen.

Etwa 50—60% der dem Lichtbogen zugeführten elektrischen Energie wird in chemische Energie umgesetzt; der Rest geht in Form von Wärme verloren. Man hat versucht, die in den abziehenden Lichtbogengasen enthaltene Wärme zu verwerten bzw. zu regenerieren, mußte aber feststellen, daß hierbei unangenehme Nebenreaktionen auftreten. Das rücksichtslose Abschrecken der heißen Lichtbogengase ist also ein unbedingtes Erfordernis für die Durchführung der Acetylenherstellung. *Schönherr* selbst hat bei seinem Stickoxyd-Ofen eine Wärmeregeneration der abziehenden, heißen Stickoxyd enthaltenden Gase mit der zum Flammbogen gehenden kalten Luft durchgeführt. Da er bei dem zerfallenden Stickoxyd immer wieder die Bestandteile der Luft zurückerhielt, hat er nicht bemerkt, daß diese Wärmeregeneration für seinen Prozeß von Nachteil war. Bei der Anwendung des Lichtbogens für Crackreaktionen für Kohlenwasserstoffe erhält man jedoch nicht die Ausgangsstoffe zurück, so daß es relativ einfach war, die Nachteile dieser Wärmeregeneration festzustellen.

Für die Gleichstromerzeugung⁵⁾ verwendet man gittergesteuerte Hochspannungsgleichrichter, wobei die Gittersteuerung unter Vermeidung von Drosselspulen auf der Wechselstromseite die für den



Bild 3
Spektroskopische Aufnahme der Flammbogenentladung

⁴⁾ DRP. 201279, 204997, 212051, 212501, 229292, 238367, 238368 (Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen).

⁵⁾ Die Gleichstromerzeugung für den Betrieb der Flammbogenöfen wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Brown, Boveri & Cie, Mannheim-Käfertal, speziell unter der Leitung von Herrn Direktor Dr. Mayer-Delius, entwickelt.

stabilen Betrieb des Flambogens im Betriebspunkte notwendige fallende Charakteristik ermöglicht.

Spektroskopische Untersuchungen

Bei der spektroskopischen Aufnahme der Flambogenentladung, Bild 3, ist die Linienverbreiterung der blauen H_{β} -Linie (4861) auffallend, die außerdem noch eine Linienumkehr zeigt. Bei einer Stromstärke von 580—900 A, bei der das Spektrum aufgenommen wurde, hat die H_{β} -Linie eine Halbwertsbreite von 27 Å. Diese Breite ist einmal bedingt durch den Druck von 1,5 at abs und andererseits durch die sehr hohe Temperatur und elektrische Effekte, wie Stark-Effekt, in der Bogenentladung. Unsere spektroskopischen Arbeiten über den elektrischen Lichtbogen in Kohlenwasserstoffen und die sich daraus ergebenden Schlüsse über die Temperatur in den verschiedenen Zonen des Lichtbogens sind noch nicht abgeschlossen. Insbesondere soll versucht werden, weitere Aufklärung durch Untersuchung des Ultraviolett-Spektrums des Lichtbogens zu erhalten. Sicher ist jedoch, daß die Temperaturen im Bogenkern bei über 5000° C liegen; es müssen also Verhältnisse vorliegen, die denen auf der Sonne gleichkommen. Die übrigen in diesem Spektrogramm ersichtlichen Banden sind das sogenannte Swan-Spektrum, das nach Forschungen von Mecke dem Dicarbon-Radikal — $C \equiv C$ — zuzuschreiben ist.

Man kann deshalb annehmen, daß die Acetylenbildung in den kälteren Zonen des Flambogens aus dem Dicarbon-Radikal und dem im Überschuß vorhandenen Wasserstoff erfolgt. Ob man prinzipiell an Hand der spektroskopischen Banden eine Aussage über das chemische Geschehen im Lichtbogen machen kann, bleibt noch dahingestellt. Der Lichtbogen ist nach unserer Ansicht heute nur ein Mittel nach dem Prinzip der heißkalten Röhre von St.-Claire Deville, um Kohlenwasserstoffe in einen für die Acetylenbildung geeigneten Zustand zu bringen. Auf den weiteren Reaktionsablauf ist der Lichtbogen ohne Einfluß. Der elektrische Strom für den Lichtbogen ist nur als Wärmequelle aufzufassen. Aus der Tatsache, daß die Entladung im Lichtbogen über ein sehr schmales Band erfolgt und aus den mechanischen Verhältnissen, die durch den starken Drall des Gases gegeben sind, ergibt sich, daß der Lichtbogen sowohl nach Temperaturverlauf als auch nach Gasdichte ein stark geschichtetes Gebilde ist, in dessen verschiedenen Zonen sich die verschiedensten Ione und Radikale befinden und entsprechende Reaktionen sich abspielen. So glauben wir z.B. heute, daß eine Äthylenbildung im Lichtbogen, die, wie erwähnt, praktisch nur aus C_2 -Kohlenwasserstoffen und höheren Kohlenwasserstoffen erfolgt, sich in diesen relativ kälteren Zonen durch krackende Dehydrierung abspielt.

Verarbeitungsschema

Bild 4 gibt an Hand des Verarbeitungsschemas des Lichtbogens die Analysen der auftretenden Gasgemische. Da etwa 50% der zugehenden Kohlenwasserstoffe im Lichtbogen umgesetzt werden, trennt man in einer hinter den Lichtbogen geschalteten Gaszerlegung diese nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe wieder ab und führt sie vor den Flambogen zurück. Von 100 m³ angesetzt Gas erhält man aus Hydrierungsabgasen 55 kg Acetylen, 14,5 kg Äthylen und 171 m³ Wasserstoff; bei Verarbeitung von Erdgas erhält man aus 100 m³ Gas 30 kg Acetylen, 2,6 kg Äthylen und 123 m³ Wasserstoff.

Bildung von Acetylenhomologen

Interessant ist, daß im Lichtbogen neben dem Acetylen in solchen stark ungesättigten Kohlenwasserstoffen noch Acetylenhomologen gebildet werden. Es sind dies, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, Allylen, Diacetylen, Vinylacetylen, Äthylacetylen, Methylacetylen, Phenylacetylen u. a. Wir analysieren heute eine Substanz mit einer Absorptionsbande im Ultravioletten bei 2700 Å, die ein Acetylderivat sein muß, deren Reindestillation und Hydrierung bis heute noch infolge ihres stark ungesättigten Charakters nicht gelang.

Energiebedarf

Wenn man den Energieaufwand für den Lichtbogen nur mit Acetylen belastet, so ergibt sich bei Verarbeitung von Hydrierungsabgasen ein Energieaufwand je kg Acetylen + Homologe von

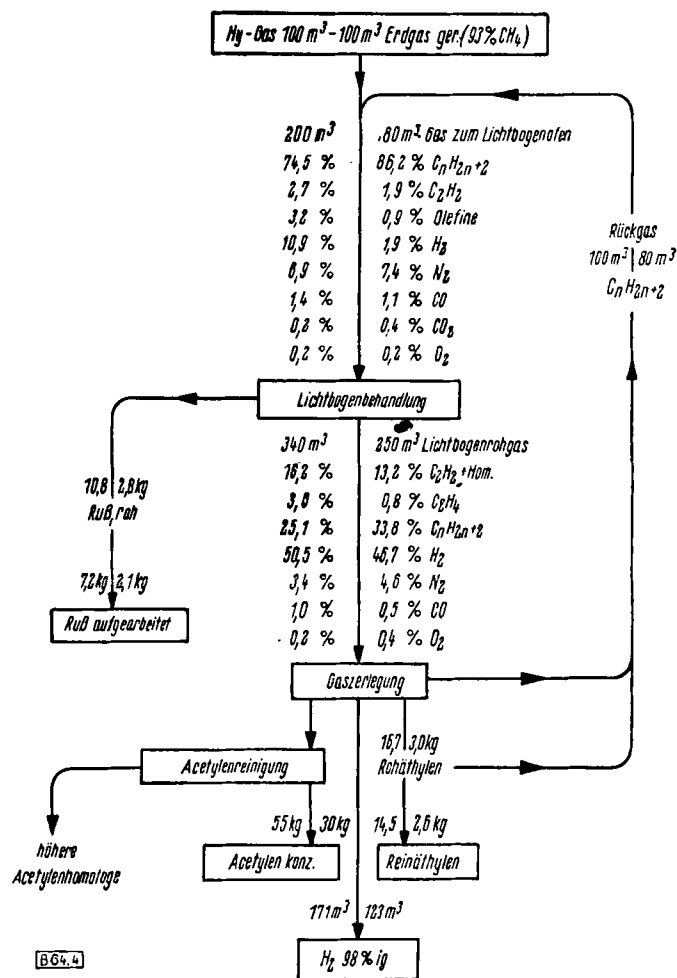


Bild 4

Verarbeitungsschema des Lichtbogens
Die links angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Verarbeitung von Hydrierungsabgasen (Gasgemisch aus der Treibstoffzerzeugung im Gesamtgemisch C₂, ..., n), die rechts enthaltenen Zahlen beziehen sich auf die Verarbeitung von Erdgas (C₂, ...).

Tabelle 2

Produkte der Lichtbogensreinigung
für 100 m³ Acetylen rein

Schwefel in Form von H ₂ S (aus der Erdgasreinigung)	23 kg
Ruß LT	41 kg
Ruß LN	19 kg
Blau äure	40 kg
Benzol	27 kg
Naphthalin	2 kg
Methylacetylen (KP760 mm Hg — 23,3° C)	38 kg
Vinylacetylen (" + 5,2° C)	36 kg
Diacetylen (" + 10,3° C)	77 kg
höhere Acetylene	25 kg
Äthylacetylen (" + 8,6° C)	
Methyldiacetylen (" 54—56° C)	
Triacetylen	
Phenylacetylen (" 139—140° C)	0,17 kg

8½ kWh und bei Verarbeitung von Methan von etwa 11,4 kWh. In Wirklichkeit ist der Lichtbogen kein Apparat zur Erzeugung von Acetylen, sondern immer eine Vorrichtung, die volumenmäßig mehr Wasserstoff erzeugt als Acetylen.

Ausgedrückt in Kohleäquivalenten ist der Verbrauch je kg Acetylen, wenn der im Lichtbogen gebildete Wasserstoff und die für die Gaszerlegung aufzuwendende Energie nicht gutgeschrieben wird, bei Verarbeitung von Hydrierungsabgasen 7 kg und bei Verarbeitung von Erdgas 10 kg Kohle/kg Acetylen. Schreibt man den im Lichtbogen gebildeten Wasserstoff gut zu dem Betrag, zu dem der Wasserstoff nach dem kohlenmäßig günstigsten Erzeugungsverfahren, nämlich über Wassergas, erzeugt wird, mit 1,4 kg Kohle/m³ Wasserstoff, so sinkt der Kohleverbrauch je kg Acetylen bei Verarbeitung von Hydrierungsabgasen im Lichtbogen auf 2,3 kg und bei Verarbeitung von Erdgas auf 4,4 kg.

Das beschriebene Verfahren wurde in Zusammenarbeit einer namhaften Anzahl von Chemikern, Ingenieuren und Physikern entwickelt und durchgeführt, denen an dieser Stelle für die treue Mitarbeit besonders gedankt sein soll. Von diesen Mitarbeitern sind die Herren Dr. Schilling (Gas-Abteilung, Chemische Werke Hüls), Dr. Claus Meisenheimer (Acetaldehyd-Fabrik, Chemische Werke Hüls) und Dipl.-Ing. Büchner (Brown, Boveri & Cie) nicht mehr am Leben.

Einzig. 23. April 1948 [B 64]