

Die Umwandlung des Methans in Acetylen*).

Von Dr. KURT PETERS,

Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralöl-Chemie auf der 43. Hauptversammlung des V.d.Ch. in Frankfurt a. M. am 12. Juni 1930.

(Eingeg. 20. Juli 1930.)

Das Methan nimmt unter allen organischen Verbindungen in mehrfacher Hinsicht eine Sonderstellung ein. Es ist nicht nur der einfachste Kohlenwasserstoff, sondern auch der stabilste. Die Lostrennung eines, des ersten, der 4 H-Atome, die man sich der klassischen Theorie gemäß in den vier Ecken eines regulären Tetraeders um das zentrale C-Atom gelagert vorstellen kann, erfordert einen größeren Energiebetrag als bei höheren Kohlenwasserstoffen.

Die Tatsache, daß das CH_4 -Molekül so besonders widerstandsfähig gegen die Einwirkung chemischer und physikalischer Hilfsmittel ist, und daß man nur durch Anwendung ziemlich brutaler Methoden in der Lage ist, es chemisch zu verändern, findet eine Erklärung durch die moderne Atom- und Molekülforschung.

Es mag in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß das Methan-Molekül in seinem Aufbau ähnlich wie das Neon eine „komplette Achterschale“ von Elektronen mit besonders hoher Stabilität aufweist, also Edelgascharakter hat (Kossel, Lewis, Grimm¹⁾). In Abb. 1 ist ein Neon- und ein Methan-Molekül-Modell schematisch dargestellt, um diese charakteristische Ähnlichkeit zu zeigen.

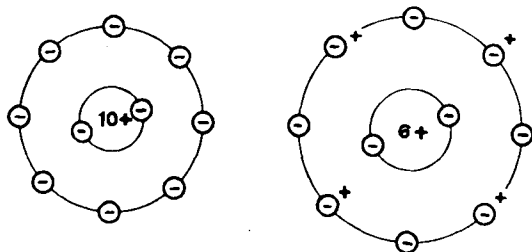


Abb. 1.

Auch in dem Verhalten gegenüber langsamen Elektronen (Ramsauer-Effekt) offenbart das Methan eine auffallende „Edelgasähnlichkeit“ (Brüche). Die Kurve, welche die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes eines Moleküls gegenüber bewegten Elektronen wiedergibt, ist für jede Molekülgattung charakteristisch und zeigt beim Methan eine große Ähnlichkeit mit der des Kryptons²⁾.

Entsprechend diesen Eigenschaften des Methans hat es mit 25 kcal pro Mol von allen Kohlenwasserstoffen (berechnet auf 1 Grammatom Kohlenstoff) die größte negative Bildungswärme aus den Elementen, festem Kohlenstoff und molekularem Wasserstoff (vgl. Abb. 2). Für die Spaltung in vier H-Atome und ein dampfförmiges C-Atom müssen 367 kcal aufgewendet werden, ein weitaus höherer Betrag als bei allen anderen

Kohlenwasserstoffen. Es ist danach auch verständlich, daß Methan sich bei der Zersetzung organischer Substanzen fast immer bildet und sowohl in der Natur als Erdgas als auch bei technischen Prozessen, besonders bei der Kohleverkockung, in ungeheuren Mengen entsteht. Es ist der am häufigsten vorkommende Kohlenwasserstoff, und die Aufgabe, die großen billig zur Verfügung stehenden Methanmengen auf wirtschaftlichere Weise als bisher zu verwenden, ist noch lange nicht gelöst. Die Umwandlung des Methans in Acetylen ist einer der Wege, die man heute zu diesem Zweck beschreitet.

Auch das Acetylen nimmt unter den Kohlenwasserstoffen eine besondere Stellung ein. Es hat die größte positive Bildungswärme aus den Elementen (2×28 kcal [Abb. 2]). Im Gegensatz zu Methan neigt es zum Selbst-

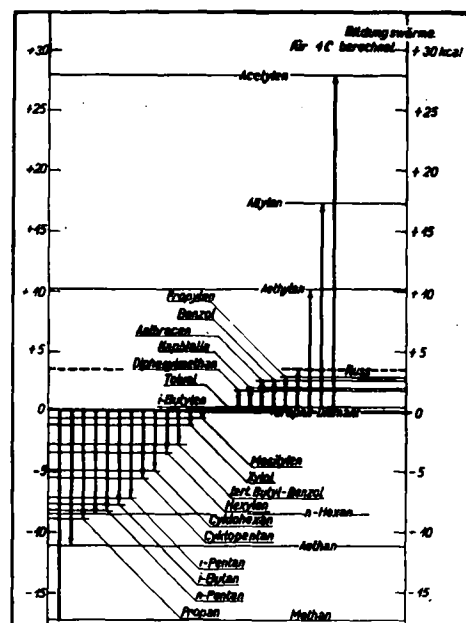
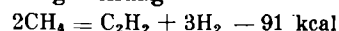


Abb. 2.

zerfall und ist chemisch leicht zu verändern, worauf sich eine große Anzahl einfach auszuführender chemischer Synthesen gründet.

Die Reaktionsgleichung



besagt, daß man theoretisch aus 2 Mol Methan durch Hinzufügen von 91 kcal 1 Mol Acetylen und 3 Mol Wasserstoff erhalten kann. Würde man eine Methode finden, die es ermöglicht, diese Reaktion mit theoretischem Nutzeffekt auszuführen, so würden für die Herstellung von 1 m³ Acetylen aus Methan etwa 4000 kcal oder 4,7 kWh aufzuwenden sein. Da die Gewinnung des Acetylens nach dem großtechnisch allein üblichen Carbidverfahren gegenwärtig pro Kubikmeter etwa 13 kWh³⁾ erfordert, so könnte man das Acetylen zu 36% des heutigen Preises herstellen, wobei man pro Kubik-

³⁾ Vgl. z. B. Ost, Chem. Technologie, S. 196 [1926].

* Der Aufsatz erscheint auch in dem im Druck befindlichen Jahrbuch „Von den Kohlen und Mineralölen“, Verlag Chemie.

¹⁾ Vgl. z. B. H. G. Grimm u. R. Swinne, Der Aufbau der Materie, Chemiker-Kalender 1930, III, S. 51 ff.

²⁾ Vgl. z. B. Ramsauer, Vortrag auf der 35. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Heidelberg, Ztschr. Elektrochem. 1930, S. 640.

meter Acetylen noch nebenbei 3 m³ Wasserstoff gewinnen würde.

Es ist unwahrscheinlich, daß man diese Zahlen je erreichen wird, man sieht aber, daß auch Verfahren der Methanumwandlung in Acetylen, welche nur mit 35 bis 40% Nutzeffekt arbeiten, schon für einen Wettbewerb mit dem Carbidverfahren in Frage kommen, daß es sich also lohnt, geeignete Methoden auszubauen.

Auf dem Papier sieht die Reaktion äußerst einfach aus, ihre experimentelle oder technische Durchführung bietet aber recht erhebliche Schwierigkeiten, die in der großen Zahl der möglichen und gleichzeitig mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufenden Neben- und Zwischenreaktionen ihre Ursache haben.

In Abb. 2 sind die Bildungswärmen verschiedener Kohlenwasserstoffe aus festem Kohlenstoff und molekularem Wasserstoff graphisch aufgetragen, und zwar auf 1 Grammatom Kohlenstoff umgerechnet, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Die theoretischen Bruttowärmetönungen für die Umwandlung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ineinander lassen sich daraus direkt ablesen. Praktisch mit großen Ausbeuten durchführbar sind von den vielen Reaktionen nur wenige, abgesehen von der vollkommenen Spaltung in Kohlenstoff und Wasserstoff, die bei den meisten Kohlenwasserstoffen ohne große Schwierigkeiten möglich ist. Der Mechanismus der Umwandlungsreaktionen der Kohlenwasserstoffe ineinander kann recht verschieden sein; es soll hier jedoch nur der stufenweise Abbau des Methans kurz besprochen werden. Von CH₄ ausgehend, führt er zunächst zu einer intermediären Bildung von freien Radikalen und H-Atomen. In Abb. 3 sind die hier

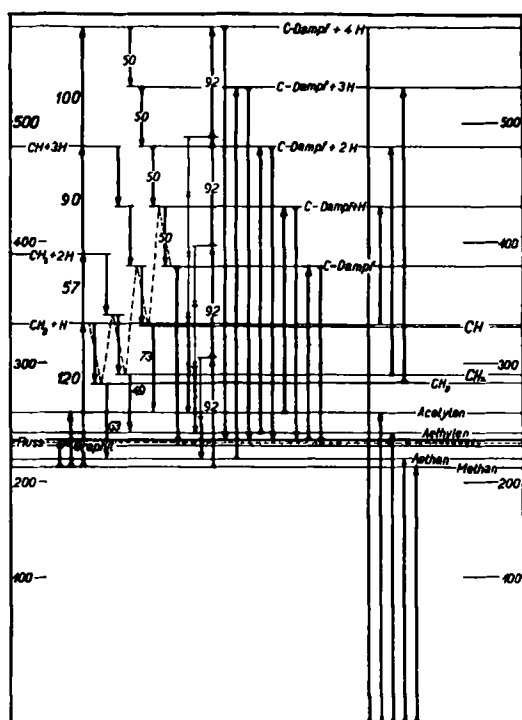


Abb. 3.

speziell interessierenden Kohlenwasserstoffreaktionen graphisch eingetragen. Die Abtrennung des ersten H-Atoms vom CH₄-Molekül erfordert mindestens 115 bis 120 kcal, wie aus bandenspektroskopischen Beobachtungen geschlossen werden kann (Mecke⁴⁾). Für die Abtrennung des zweiten, dritten und vierten Wasserstoffatoms sind zusammen noch 247 oder im Mittel 82 kcal aufzuwenden. In der Zeichnung sind 57 für das zweite, 90 für das dritte und 100 für das vierte ein-

⁴⁾ R. Mecke, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, 7, 120 [1930].

getragen, was zwar mit einer gewissen Willkür geschehen ist, aber immer noch in besserer Übereinstimmung mit experimentellen Tatsachen als die Annahme von 82 für jedes⁵⁾.

Die Wärmetönung jeder einzelnen Kohlenwasserstoffumwandlung, die bei der Methan-Acetylen-Reaktion mit 91 kcal den höchsten überhaupt vorkommenden Betrag aufweist, stellt also einen Differenzbetrag zwischen ganz erheblich größeren Energiemengen dar. Primär müssen für die Spaltung des CH₄ in CH + 3H etwa 267 kcal aufgewendet werden, von denen 222 bei der Vereinigung der H-Atome zu Molekülen (150) und der Methingruppen zu Acetylen (72) wieder frei werden. Die freien Radikale haben nur eine relativ kurze Lebensdauer⁶⁾, sie sind aber so reaktionsfähig, daß sie bei Zusammenstößen mit anderen Molekülen sicher in irgendeiner Weise reagieren. Auch atomarer Wasserstoff tritt in mannigfaltiger Weise mit Kohlenwasserstoffen in Reaktion⁷⁾, so daß die Schar der auf dem Weg vom Methan bis zum Kohlenstoff möglicherweise stattfindenden Elementarreaktionen nicht ganz einfach zu entwirren ist.

Methan ist der einzige Kohlenwasserstoff, der nicht mit freien H-Atomen reagiert⁷⁾. Überträgt man aus nebenstehendem Diagramm auch einige Reaktionen des atomaren Wasserstoffs mit den freien Radikalen in die übliche chemische Schreibweise, so ergeben sich folgende Gleichungen⁸⁾:

- | | | |
|----|--|-----------|
| 1) | CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂ | - 20 kcal |
| 2) | CH ₃ + H = CH ₂ + H ₂ | + 43 kcal |
| 3) | CH ₂ + H = CH + H ₂ | + 10 kcal |
| 4) | CH + H = CDampf + H ₂ | ± 0 kcal |

Danach kann man annehmen, daß die beiden exothermen Reaktionen 2 und 3 leicht stattfinden können, daß also das Methyl und das Methen bei Gegenwart freier H-Atome weiter zu Methin abgebaut werden. Die Reaktion 4 hat wahrscheinlich keine sehr stark von Null abweichende Wärmetönung, woraus zu schließen ist, daß sie ungleich seltener stattfinden wird als 2 und 3. Es ist danach verständlich, warum es experimentell auf größte Schwierigkeiten stößt, Methan in Paraffine oder Olefine z. B. in Äthan oder Äthylen umzuwandeln. Auch diese Reaktionen sind — wenn auch mit mäßigen Ausbeuten — realisierbar⁹⁾, doch sind Reaktionen, welche

⁵⁾ Eine gewisse Ungenauigkeit haftet diesen Berechnungen dadurch an, daß, abgesehen von den erheblichen Differenzen, welche die von verschiedenen Autoren bestimmten Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe aufweisen, die Sublimationswärme des Kohlenstoffs nicht absolut sicher bekannt ist (Fajans 150 kcal, Kohn u. Guckel 140 kcal) und daß die Abtrennungsarbeiten der 4 H-Atome vom CH₄ z. T. nur auf Schätzungen beruhen (Mecke). Eine genaue Untersuchung und Auswertung der Bandenspektren, woran, wie die 35. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Heidelberg eindrucksvoll bewies, von verschiedenen Seiten erfolgreich gearbeitet wird, dürfte uns in naher Zukunft eine bessere Kenntnis dieser auch praktisch wichtigen Zahlen bringen. Für obige Diskussion sind die angenommenen Werte jedoch hinreichend genau und vermitteln ein im großen und ganzen durchaus zutreffendes Bild.

⁶⁾ Für das CH₃-Radikal ist die „Halbwertszeit“ von F. Paneth und W. Hofeditz (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1345 [1929]) zu 0,006 s bei Zimmertemperatur und 2 mm Druck bestimmt worden. Bei anderen ist darüber nichts bekannt.

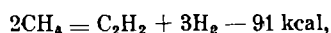
⁷⁾ K. F. Bonhoeffer u. P. Hartek, Ztschr. physikal. Chem. A, 139, 64 [1928].

⁸⁾ Die hier angegebenen Wärmetönungen sind aus den in Fußnote 5 angegebenen Gründen nur als Näherungswerte zu betrachten.

⁹⁾ Zum Teil unveröffentlichte Versuche aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr.

über Methingruppen führen, wie die Acetylenbildung aus beliebigen anderen Kohlenwasserstoffen, leichter durchführbar. Für die Festigkeit der Bindung zweier C-Atome ergeben sich unter Zugrundelegung der obigen geschätzten Werte folgende Zahlen: 126 kcal für die C-C-Bindung im Äthan, 98 kcal für die doppelte Bindung im Äthylen und 146 kcal für die Dreifache im Acetylen¹⁰⁾. Auf eine weitere Diskussion der Kohlenwasserstoffreaktionen soll hier nicht eingegangen werden. Es mag genügen, darauf hinzuweisen, daß man mit Hilfe der Thermodynamik über die Gleichgewichtseinstellungen der verschiedenen Einzelreaktionen bei verschiedenen Temperaturen usw. noch manche Erkenntnis gewinnen kann, die auch für technische Prozesse von Wichtigkeit ist. Es sollen hier nur das Methan-Kohlenstoff- und das Methan-Acetylen-Gleichgewicht behandelt werden.

Berechnet man nach Nernst die thermodynamischen Gleichgewichte für die Reaktion



so ergibt sich eine Kurve, die in Abb. 4 wiedergegeben ist und in die zum Vergleich die Kurve des thermischen

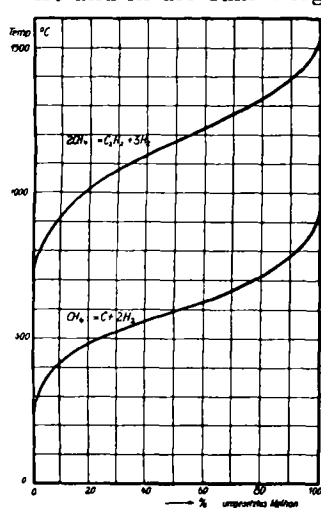


Abb. 4.

Methanzerfalls in Kohlenstoff und Wasserstoff eingetragen wurde, der von Mayer und Altmayer gemessen worden ist¹¹⁾. Man entnimmt daraus, daß die Acetylenbildung aus Methan bei 750° erst einsetzt, einer Temperatur, bei der das Gleichgewicht $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}$ schon einem 85%igen Zerfall des Methans entspricht. Bei Temperaturen in der Nähe von etwa 1500°, wo theoretisch hohe Ausbeuten an Acetylen aus Methan zu erwarten wären, ist nach dieser Kurve kein Methan mehr beständig, denn schon bei 900° zerfällt es restlos in die

Elemente. Es besteht hier ein scheinbarer Widerspruch mit der Erfahrung, daß man tatsächlich Methan in Acetylen überführen kann; die Geschwindigkeiten, mit der die Teilreaktionen sich abspielen, sind verschieden, und nur die experimentelle Ausnutzung geringer Unterschiede in diesen Reaktionsgeschwindigkeiten in Verbindung mit dem Devillschen Prinzip des „heißkalten Rohres“ ermöglicht das Zustandekommen dieser Reaktion.

Das Experiment ist hier der Theorie viele Jahrzehnte vorausgeeilt. Schon im Jahre 1860 hat Berthelot¹²⁾ bereits nach drei verschiedenen Methoden, die für die heutige Arbeitsweise noch grundlegend sind, Acetylen aus Methan und anderen Kohlenwasserstoffen hergestellt. Bei der unvollkommenen Verbrennung in der zurückgeschlagenen Flamme eines Leuchtgasbrenners läßt sich Acetylen im Verbrennungsgas nachweisen, das aber wahrscheinlich nicht aus dem Methan, sondern aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Leuchtgasen entstanden ist. Beim Durchleiten von Methan

durch glühende Röhren oder beim Durchschlag eines Induktionsfunken durch Methan hat Berthelot¹³⁾ ebenfalls Acetylenbildung festgestellt. Bei dem letzten Prozeß ist es Berthelot¹⁴⁾ gelungen, bis zu 80% des Methans in Acetylen überzuführen, und er äußert darüber, daß die Einwirkung des elektrischen Funken sicherlich die ergiebigste Darstellungsmethode für Acetylen wäre, wenn die Umwandlung einer großen Gasmenge nicht so lange Zeit beanspruchen würde. Auch bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kohlenwasserstoffe in der Berthelotschen Röhre und im Lichtbogen wurde damals schon die Acetylenbildung beobachtet.

Im Laufe der Jahre sind ähnliche Untersuchungen auch von verschiedenen anderen Autoren ausgeführt worden, ohne daß jedoch irgendein technischer Fortschritt erzielt worden wäre. Der Aufschwung, den die Acetylenherstellung und -verwendung durch die schnelle Entwicklung der Carbidindustrie vor der Jahrhundertwende genommen hat¹⁵⁾, führte dazu, daß lediglich theoretisches Interesse für diese Reaktion des Methans bestand. Heute ist das anders geworden, denn es existieren bereits mehrere Methoden, die möglicherweise in nicht zu ferner Zeit dem Carbidverfahren Konkurrenz machen werden.

Zuerst sei die Gruppe der Lichtbogenverfahren, über die in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Patenten in verschiedenen Ländern erteilt worden ist¹⁶⁾, kurz besprochen. Die im wesentlichen konstruktiven Unterschiede bei den verschiedenen Patenten sollen hier nicht näher beschrieben werden, denn das Prinzip ist bei allen Verfahren im wesentlichen dasselbe. Es wird stets angestrebt, durch Abschrecken des Reaktionsgases nach Verlassen der Lichtbogenzone oder durch die Anwendung von stark verdünntem Methan, sowie durch besondere Formgebung des Lichtbogens usw., nach Möglichkeit eine Kohlenstoffabscheidung zu vermeiden. Nur bei zwei Verfahren liegen in der Literatur Angaben über den Energiebedarf vor. Andriessens¹⁷⁾ gibt an, daß es bei mehrmaligem schnellem Durchblasen von methanhaltigem Wasserstoff durch Lichtbogen einer in der Patentschrift nur schematisch wiedergegebenen Apparatur möglich sein soll, das Acetylen „mit wesentlich geringerem Energieaufwand als nach dem Carbidverfahren herzustellen“. Die zweite Angabe wurde von Krauch¹⁸⁾ in Pittsburgh vor zwei Jahren über ein Verfahren der I. G. gemacht, wonach in einem für den besonderen Zweck abgeänderten Schönerhrofen 80 bis 90 l Acetylen pro kWh hergestellt werden können. Die Lichtbogenanordnungen von Pauling, Birckland-Eyde und Schönherr, wie sie sich bei der Stickoxydsynthese aus Luft bewährt haben, können wegen der besonderen elektrischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe nicht ohne weiteres für die Acetylenherstellung verwendet werden. Wenn man in Luft mit einer gegebenen Spannung einen Lichtbogen von 8–10 m erzeugen kann, vermindert sich die Bogenlänge in Kohlenwasserstoffen auf maximal 0,6–0,8 m¹⁹⁾.

¹³⁾ Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences 67, 223, 1189 [1868].

¹⁴⁾ Berthelot, LIEBIGS Ann. 123, 211 [1862].

¹⁵⁾ J. Vogel, Handbuch f. Acetylen, Verlag Spamer, Leipzig 1911.

¹⁶⁾ D. R. P. 406 200, 434 831; Engl. Pat. 223 543, 304 914, 269 547, 211 125; Franz. Pat. 593 626, 626 795; Amer. Pat. 1 431 047, 1 717 354 u. a.

¹⁷⁾ H. Andriessens, Chem.-Ztg. 52, 941 [1928]; D. R. P. 406 200.

¹⁸⁾ C. Krauch, Petroleum 25, 701 [1929].

¹⁰⁾ Mecke, Ztschr. physikal. Chem. B. 7, 121 [1930], gibt für C—C 56 kcal, für C=C 100 und für C≡C 140 kcal unter Zugrundelegung gleicher Bindungsfestigkeit der H-Atome an.

¹¹⁾ Mayer u. Altmayer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2134 [1907]; Journ. Gasbeleucht. 52, 238 [1909]; K. Peters u. K. Meyer, Brennstoff-Chem. 10, 324 [1929].

¹²⁾ Berthelot, Les Carbures d'hydrogène 1851–1901, S. 14 ff.

Diese wenigen Angaben über Lichtbogenverfahren mögen hier genügen, und auch auf die Wiedergabe von Ausführungsbeispielen aus den Patentschriften kann hier verzichtet werden, da nicht beurteilt werden kann, ob und welche Betriebserfahrungen mit den einzelnen Apparaten vorliegen. Meiner Meinung nach besteht die Möglichkeit, daß großtechnische Verfahren aus solchen Patenten entwickelt werden, wenn auch zweifellos sehr große Schwierigkeiten dabei auftreten können. Vorläufig ist jedenfalls nichts über die Verwirklichung derartiger Pläne bekanntgeworden. Versuche, die im Mülheimer Kohlenforschungsinstitut mit Lichtbogen bei Atmosphärendruck ausgeführt worden sind¹⁹⁾, haben zwar gezeigt, daß aus Leuchtgas leicht Endgase mit 6 bis 7% Acetylen auf diese Weise erhalten werden können, daß aber eine sehr störende Rußabscheidung dabei auftritt.

Die zwei neuen im Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr ausgearbeiteten Methoden zur Acetylendarstellung aus Methan, die rein thermische Bildung und die Bildung in elektrischen Entladungen bei vermindertem Druck weisen gegenüber dem Lichtbogenverfahren in mancher Hinsicht Vorteile auf.

Da man beim elektrischen Lichtbogen, auch wenn man ihn kühlt, eine bestimmte hohe Temperatur nicht unterschreiten kann, ohne daß der Lichtbogen ausgelöscht wird, für die Erzielung maximaler Acetylenausbeuten aber eine Gastemperatur von 1500° theoretisch genügt, ist die genaue Beherrschung der Temperatur ein besonderer Vorteil der rein thermischen Methode. Die Grundlagen dafür sind durch die Benzolsynthese von Franz Fischer und H. Pichler²⁰⁾ geschaffen worden, und die Arbeitsweise ist bei der thermischen Acetylendarstellung im Prinzip dieselbe. Durch genau begrenzte Erhitzungszeiten des Methans auf bestimmte Temperaturen wird erreicht, daß das Methanmolekül nur bis zu Methin- $\text{CH}\equiv$ abgebaut wird. Das Gas wird so schnell aus der Zone der hohen Temperaturen herausgebracht, daß der weitere Zerfall zu Kohlenstoff nicht mehr eintreten kann, und daß sich die $\text{CH}\equiv$ -Gruppen in einem Gebiet etwas niedrigerer Temperatur zusammenlagern, indem Benzol bzw. Acetylen gebildet wird. Über die Ergebnisse von Untersuchungen²¹⁾, die bei der systematischen Anwendung der bei der Benzolsynthese gesammelten Erfahrungen auf höhere Temperaturgebiete gewonnen wurden, wird im folgenden kurz berichtet.

Die Apparatur besteht aus einem heizbaren Reaktionsraum, durch den Methan oder Koksofengas mit solcher Geschwindigkeit durchgeleitet wird, daß die Kohlenstoffabscheidung gerade noch nicht störend wirkt. Leitet man Methan z. B. mit 50 l/h (entsprechend etwa $\frac{1}{10}$ s Erhitzungsdauer) durch ein Rohr aus feuerfestem Material (Pythagorasmasse) und erhöht nun allmählich die Temperatur der Reaktionszone, so beobachtet man chemische Veränderungen des Gases, die durch Abb. 5 schematisch (qualitativ) veranschaulicht sind. Das Methan bleibt bis 900° fast unverändert und nimmt dann etwa nach der punktierten Kurve ab. Daraus entsteht Benzol, Acetylen und Kohlenstoff (gestrichelt). Wiederholt man solche Versuchsreihen mit der zehnfachen Strömungsgeschwindigkeit 500 l/h, so beginnt die Rußabscheidung erst bei viel

höherer Temperatur, und die unterhalb dieser Temperatur erhaltenen Produkte nehmen ab an Benzol und weisen steigende Acetylenghalte auf. Bei $\frac{1}{1000}$ s sind

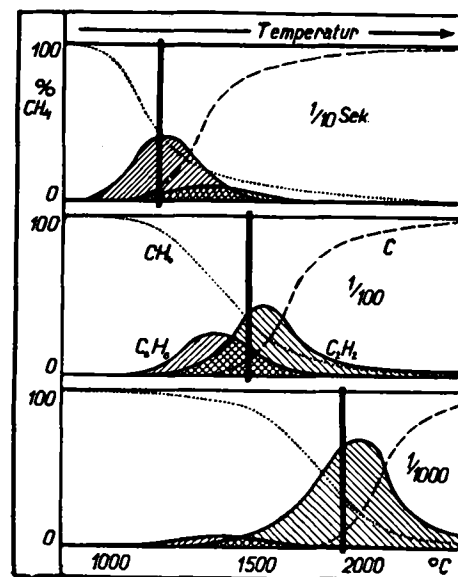


Abb. 5.

entsprechend dem dritten Diagramm noch wesentlich höhere Temperaturen nötig, um eine Reaktion herbeizuführen. Bei konstanter Temperatur und veränderter Strömungsgeschwindigkeit des Gases sind die Verhältnisse analog. Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen eine

Tabelle 1.

Strömungsgeschwindigkeit l/h . . .	20	10	5
% Acetylen im Endgas	7,1	5,8	3,5
Von 1000 Liter Methan sind umgesetzt in Acetylen	162	138	90
in Ruß	2	52	180

solche Versuchsreihe mit Methan bei 1360° und 50 mm Druck, aus der man entnehmen kann, wie sich das Verhältnis von Acetylen- zu Kohlenstoffbildung mit ab-

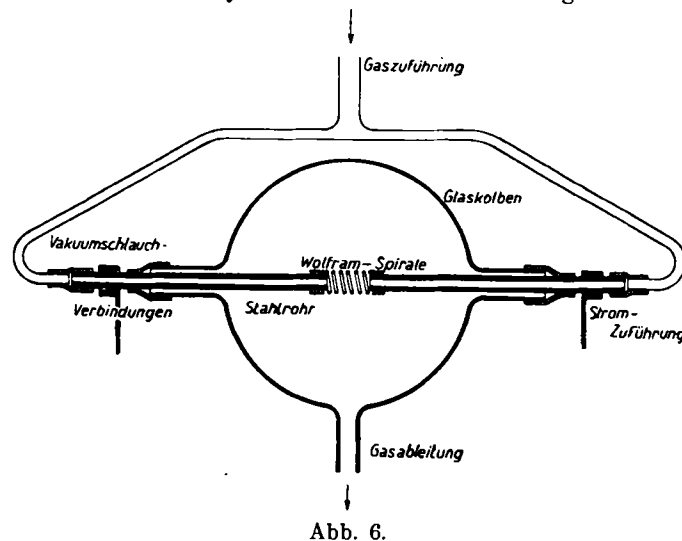


Abb. 6.

nehmender Erhitzungsdauer zugunsten des Kohlenstoffs verschiebt.

Mit einer Laboratoriumsapparatur, die in Abb. 6 dargestellt ist, wurden diese Versuche bis etwa 3000° Ofentemperatur ausgedehnt. Als Heizzone diente eine elektrisch geheizte Spirale aus Wolframdraht; die Erhitzungszeiten des Gases wurden bis auf $\frac{1}{10000}$ s verringert. Bei gleichzeitiger Anwendung von vermindertem Druck konnten zwei Drittel des Methans in Acetylen

¹⁹⁾ K. Peters u. K. Meyer, Brennstoff-Chem. 10, 324 [1929].

²⁰⁾ Franz Fischer (nach Versuchen in Gemeinschaft mit H. Pichler, K. Meyer u. H. Koch), Brennstoff-Chem. 9, 309 [1928].

²¹⁾ K. Peters u. K. Meyer, l. c.

verwandelt werden. Trägt man die Ofentemperaturen, bei denen maximale Ausbeuten erzielt wurden, graphisch gegen die Erhitzungszeiten auf, so bekommt man die in Abb. 7 gezeichnete Kurve. (Dieser Kurve entsprechen die stark ausgezogenen Vertikalen in Abb. 5.) Bei Versuchsbedingungen, die in das Gebiet oberhalb dieser Linie fallen, findet Kohlenstoffabscheidung statt, die so stark sein kann, daß in wenigen Sekunden die Apparatur mit Ruß verstopft wird. Entfernt man sich

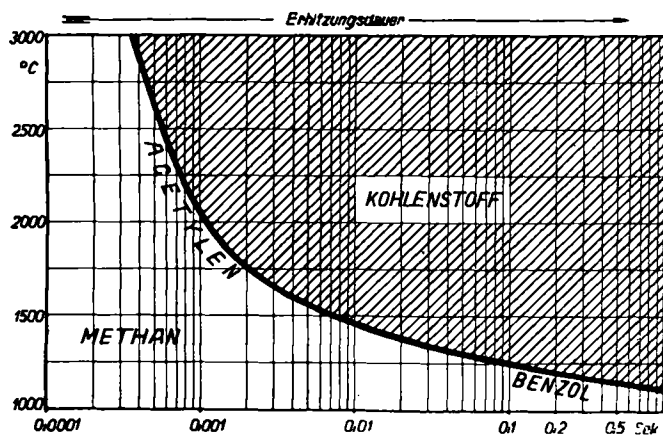


Abb. 7.

von dieser Linie nach unten, so sinken die Ausbeuten rasch. Unter 1200° wird vorwiegend Benzol, darüber hauptsächlich Acetylen gebildet. Es ist dabei noch hervorzuheben, daß die effektiven Gastemperaturen naturgemäß um so tiefer unter der gemessenen Ofentemperatur liegen, je kürzer die Erhitzungsdauer ist, daß also die Kurve, auf Gastemperaturen bezogen, bedeutend flacher verlaufen würde. Da die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur einen exponentiellen Anstieg aufweist, wächst mit steigender Temperatur die Schwierigkeit, die Erhitzungsdauer kurz genug einzustellen. Bei Lichtbogentemperaturen kann schließlich die Kohlenstoffabscheidung nur auf Kosten des Gesamtumsatzes an Methan vermieden werden. Eine weitere besondere Schwierigkeit bei sehr hohen Temperaturen, wie besonders beim Lichtbogen, liegt darin, das Gas so zu führen, daß nicht ein großer Teil, ohne überhaupt hoch genug erhitzt worden zu sein, die Apparatur wieder verläßt.

Die thermische Acetylenbildung aus Methan kann durch Katalysatoren nicht in dem Sinne begünstigt werden, daß schon bei tieferer Temperatur die Reaktion einsetzt, weil alle Katalysatoren, besonders Metalle, die Reaktion, welche zu stabileren Endprodukten führt, nämlich die vollkommene Spaltung des Methans in Kohlenstoff und Wasserstoff, beschleunigen²²⁾. Die Apparaturen müssen dementsprechend aus einem möglichst wenig katalytisch wirkenden Material angefertigt sein; keramische Massen und dgl. sind wesentlich besser geeignet als Metalle. Die hier unerwünschte Rußerzeugung aus Methan wird technisch besonders in Amerika schon lange Zeit in großem Maßstabe ausgeführt. Wegen der Billigkeit des Methans scheint man sich jedoch auch bei dieser Reaktion, die, wie oben gezeigt, leicht mit hohen Ausbeuten ausgeführt werden könnte, mit minimalen Umsätzen zu begnügen. Im Jahre 1912 hat man bei diesen technischen Betrieben nicht mehr als 2% des Methans als Ruß erhalten²³⁾.

Neben dem Vorteil der guten Regulierbarkeit der Temperatur ist als ein weiterer Vorzug der rein ther-

²²⁾ Mayer u. Altmayer, l. c.

²³⁾ H. Köhler, Die Fabrikation des Rußes und der Schwärze. Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1912.

mischen Acetylenbildung aus Methan hervorzuheben, daß die erforderlichen Temperaturen sich technisch ohne weiteres durch Gasheizung erzielen lassen, daß man also nicht auf die Anwendung elektrischer Energie angewiesen ist.

Die Methode der Acetylendarstellung aus Methan durch Vakuum-Entladungen ist seit den letzten Veröffentlichungen²⁴⁾ im Kohlenforschungsinstitut in Mülheim-Ruhr systematisch weiter ausgebaut worden²⁵⁾, und im folgenden soll kurz über einige neuere Ergebnisse berichtet werden.

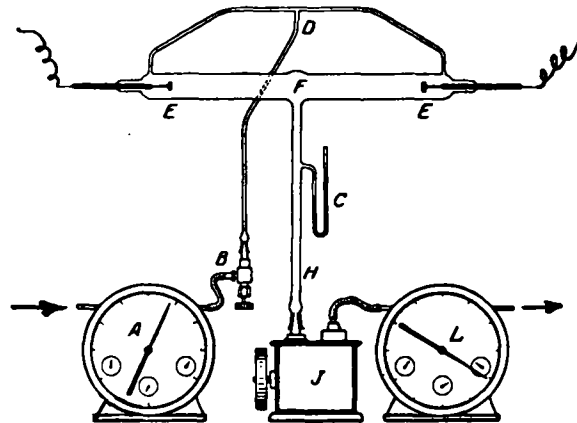


Abb. 8.

Die Abb. 8 zeigt noch einmal schematisch unsere Versuchsanordnung. Entladungsröhren aus Glas haben im Dauerbetrieb manchmal zu Störungen Anlaß gegeben, weil durch abgeschiedenen Kohlenstoff in der Nähe des Absaugestutzens die Glaswand leicht überhitzt wurde. Besser bewährt haben sich Apparaturen, die aus Quarz angefertigt waren, und bei denen das Gas, wie Abb. 9 darstellt, nicht durch eine seitlich angeschmol-

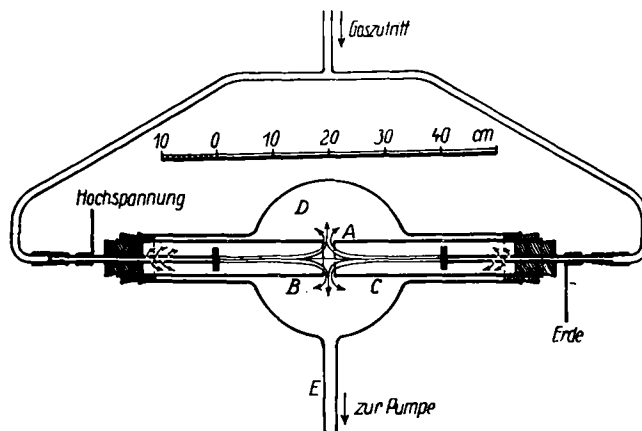


Abb. 9.

zenes Rohr, sondern durch eine ringförmige Öffnung A zunächst in eine Pumpkammer D und dann erst in den Pumpstutzen E führt. Ein sehr gleichmäßiges „Brennen“ der Entladung, auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten, wird durch diese Anordnung erzielt.

Die Ausnutzung der elektrischen Energie wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit besser, und wir sind deshalb zu immer größeren Geschwindigkeiten übergegangen. In Abb. 10 sind solche Versuche bis zu 1200 l/h, auf Atmosphärendruck umgerechnet, veranschaulicht. Auf der Abszisse sind die Strömungsgeschwindigkeiten in Liter pro Stunde aufgetragen und

²⁴⁾ Franz Fischer u. Kurt Peters, Brennstoff-Chem. 10, 108 [1929]; Ztschr. physikal. Chem. A. 141, 180 [1929]; K. Peters, Brennstoff-Chem. 10, 441 [1929].

²⁵⁾ K. Peters u. A. Pranschke, Brennstoff-Chem. 11, 239 [1930].

auf der Ordinate die Energiebeträge in Kilowattstunden, die für die Erzeugung von 1 m³ Acetylen aufgewendet werden müssen. Man sieht das rasche Absinken dieses Energieaufwandes von einigen hundert kWh bis zu einem Grenzwert, der bei ungefähr 13 kWh liegt. Wir haben also den minimalen Energiebetrag von 31 kWh bei unseren früheren Versuchen auf 13 kWh herabdrücken können, brauchen also augenblicklich für die Acetyldarstellung nicht mehr Energie, als sie das Carbide-Acetylen erfordert.

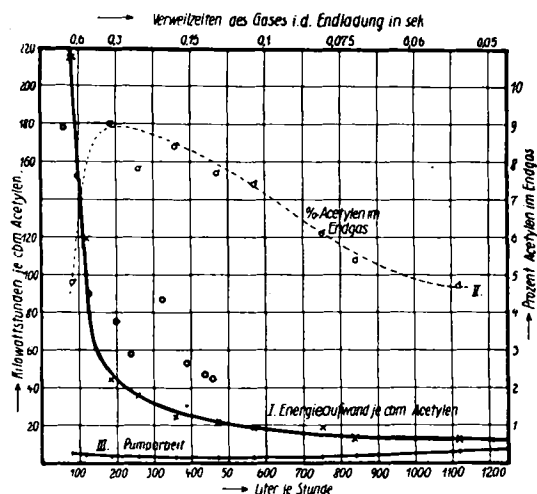


Abb. 10.

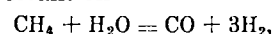
Gegenüber dem Lichtbogenverfahren bei Atmosphärendruck hat das Arbeiten bei vermindertem Druck von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ at mancherlei Vorteile. Die Temperatur in der Entladungsbahn ist wesentlich niedriger, die Gefahr der Kohlenstoffabscheidung daher sehr vermindert. Die mittlere Gastemperatur im Entladungsraum beträgt nicht mehr als 300°, während die höchste auftretende Temperatur 1600° betragen dürfte²⁶⁾.

Die Diffusionsgeschwindigkeit bei vermindertem Druck ist soviel größer als bei Atmosphärendruck, daß auch bei einem verhältnismäßig großen Entladungsraum und hohen Strömungsgeschwindigkeiten ein großer Teil aller Gasteilchen Zeit findet, in der Entladungsbahn zu reagieren. Es sind im wesentlichen Gasionen, unter denen sich die Reaktionen abspielen, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist außerordentlich groß, so daß auch bei Aufenthaltszeiten des Gases in der Röhre von $\frac{1}{100}$ s und weniger gute Umsätze erzielt werden.

Für die experimentelle Beherrschung der Reaktionen in Vakuumentladungen sind bei den erforderlichen kurzen Aufenthaltszeiten die Strömungserscheinungen in der Entladungsröhre für die Ausbeuten von ausschlaggebender Bedeutung. So wurden z. B. mit Röhren, bei denen die Gaszuführungen tangential angeordnet waren, so daß dem Gas im Entladungsraum ein spiralförmiger Weg aufgezwungen wurde, bessere Resultate erzielt, als wenn das Gas z. B. an den Enden hohler Elektroden einströmte. Die Form der Entladungsbahn kann durch den Gasstrom ebenso wie z. B. durch Magnetfelder in verschiedener Weise günstig beeinflusst werden. Ob es möglich sein wird, den Energieaufwand für 1 m³ Acetylen im Dauerbetrieb noch unter 13 kWh herabzudrücken, ist m. E. lediglich eine Frage der Experimentierkunst bzw. der Konstruktion geeigneter Entladungsröhren. Begnügt man sich mit 3% Acetylen im

Endgas, ausgehend von Koksofengas mit 24% Methan, so kann man auch mit unseren bisherigen Anordnungen schon auf 7–8 kWh pro m³ Acetylen herunterkommen, wobei die Pumparbeit jedoch nicht berücksichtigt ist. Die Kosten für die Erzeugung und Aufrechterhaltung des erforderlichen Vakuums von 50–60 mm Quecksilbersäule, bezogen auf 1 m³ erzeugtes Acetylen, wachsen mit abnehmender Acetylenkonzentration im Reaktionsendgas und mit sinkendem Druck. Es läßt sich darüber sagen, daß bei Drucken von mindestens 60 mm und bis zu etwa 4% Acetylen im Endgas herunter die Pumpkosten im Durchschnitt etwa 20% des Gesamtenergieaufwandes ausmachen. In der bei dieser Methode erforderlichen Ausdehnung des Gases auf rund das Zehnfache seines Volumens durch Pumpen ist danach kein wirtschaftliches Hindernis für eine eventuelle technische Entwicklung zu erblicken.

Bei allen diesen Verfahren wird ein mehr oder weniger verdünntes Acetylen erhalten, und für die Weiterverwendung können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Will man reines konzentriertes Acetylen erhalten, so ist eine sehr geeignete Methode das Auswaschen mit Aceton bei –80°. 1 Volumen Aceton löst bei dieser Temperatur unter normalem Druck etwa 2000 Volumen Acetylen²⁷⁾ und nur sehr geringe Mengen anderer Gase. Man kann in geeigneten Wäschern das Acetylen leicht quantitativ aus dem Gas entfernen²⁸⁾. Da der Dampfdruck des Acetons bei –80° nur 0,09 mm beträgt, sind in dem von Acetylen befreiten Endgas nur etwa 0,01% Aceton enthalten. Dieses Restgas ist stets wasserstoffreich und hat je nach den Versuchsbedingungen eine verschiedene Zusammensetzung. Sie kann bei der Methode der Vakuumentladungen durch geeignete Wahl des Ausgangsgasgemisches innerhalb sehr weiter Grenzen variiert werden, so daß man das Restgas als Ausgangsgas für weitere Synthesen benutzen könnte. So lassen sich z. B. Endgase erhalten, die außer Acetylen nur Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten, wenn man das Methan mit Wasserdampf gemischt der Entladung unterwirft. Die Reaktion



die man auch quantitativ in den Entladungsröhren ausführen kann, geht mit der Acetylenbildung parallel. Durch Anwendung von Methan-Stickstoff-Gemischen, wie sie bei der Zerlegung des Koksofengases nach Linde-Bronn als Nebenprodukt anfallen, können Endgase erhalten werden, die außer Acetylen fast nur Stickstoff und Wasserstoff enthalten²⁹⁾.

Neben den rein physikalischen Methoden zur Entfernung des Acetylens aus dem Reaktionsgas kann das Acetylen auch auf chemischem Wege entfernt werden, indem man es in andere chemische Produkte überführt. Von diesen zahlreichen Synthesen möge hier nur die katalytische Hydrierung und Kondensation des Acetylens zu flüssigen Kohlenwasserstoffen hervorgehoben werden, die bereits eingehender untersucht worden ist³⁰⁾. Es ist dabei bemerkenswert, daß die Wirkung z. B. einfacher Eisen-Nickel-Katalysatoren auch bei ungereinigtem Gas im Dauerbetrieb nicht nachläßt, daß also die Schwierigkeiten, welche bei anderen katalytischen Prozessen durch Vergiftung der Kontakte oft auftreten, hier wegfallen.

[A. 128.]

²⁷⁾ Claude, Compt. rend. Acad. Sciences 128, 303 [1899].

²⁸⁾ Unveröffentlichte Versuche aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.

²⁹⁾ Über solche Versuche wird demnächst in der Brennstoff-Chemie berichtet.

³⁰⁾ F. Fischer, K. Peters u. H. Koch, Brennstoff-Chem. 10, 383 [1929].

²⁶⁾ Geschätzt nach Vergleich mit Temperaturmessungen, die in Entladungsröhren mit anderen Gasen unter ähnlichen elektrischen Verhältnissen ausgeführt worden sind. Vgl. K. Peters u. H. Küster, Brennstoff-Chem. 11, 171 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. A. 148, 284 [1930].