

Studien über Oxydationszersetzung des Methans.

Von Toyoziro OGURA.

(Eingegangen am 6. Juni, 1941.)

Inhaltsverzeichnis.

- I. Einleitung und Literatur.
- II. Gleichgewichtskonstanten.
- III. Methan-Wasserdampf-Reaktionen.
 - (a) Verfolgung der Katalysatoren.
 - (b) Einfluss der Wasserdämpfe.
 - (c) Einfluss der Temperatur und des Drucks.
 - (d) Nickel Katalysator.
- IV. Methan-Sauerstoff-Reaktionen.
 - (a) Verfolgung der Katalysatoren.
 - (b) Einfluss der Temperatur und des Mischungsverhältnisses.
 - (c) Explosionsreaktionen.

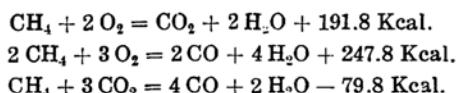
- V. Methan-Kohlendioxyd-Reaktionen.
 - (a) Verfolgung der Katalysatoren.
 - (b) Einfluss der Temperatur und des Mischungsverhältnisses.
- VI. Methan-Luft-Wasserdampf-Reaktionen.
- VII. Methan-Kohlendioxyd-Wasserdampf-Reaktionen.
- VIII. Zusammenfassung. Schlusswort.

I. Einleitung und Literatur. Die Oxydation des Methans kann man, von dem Gesichtspunkte der Reaktionsprodukte aus, in folgende drei Klassen einteilen. Die Erste ist die sogenannte Verbrennung, wobei Wasser, Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd durch die Einwirkung des Sauerstoffs entstehen. Die Zweite ist die Oxydationszersetzung, in welcher sich Wasserstoff, Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd bilden. Die Dritte ist die unvollkommene Oxydation; es werden dabei sauerstoffhaltige Verbindungen niederer Klasse, z.B. Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Azeton u.s.w. gebildet.

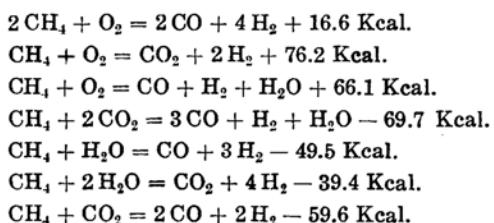
Tafel 1 veranschaulicht die oben erwähnten Verhältnisse.

Tafel 1.

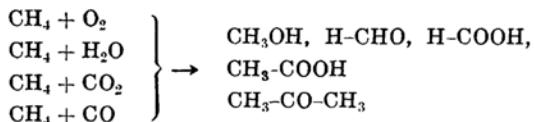
A. Verbrennung.



B. Oxydationszersetzung.



C. Unvollkommene Oxydation.



Diese Reaktionen sind bereits einigermassen studiert: als Oxydationsmittel hat man sich einiger Gase, z.B. Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxyd und Stickstoffoxyd, bedient, außerdem sind anorganische Oxydationsmittel, Chromsäure, Permangansäure und Bichromsäure und Metalloxyde verwendet worden.

Die Literatur darüber liegt in ziemlich grosser Menge vor, wovon ich einige Beispiele in der folgenden Tafel übersichtlich zusammengefasst habe.

Literatur

Methan-Sauerstoff-Reaktion.

- (1) Bone, Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **81** (1902), 535; **83** (1903), 1074.
- (2) Bone, Drugman, *J. Chem. Soc.*, **89** (1906), 674.
- (3) Yant, Hawk, *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), 1454.
- (4) Reyerson, Swearingen, *J. Phys. Chem.*, **32** (1928), 192.
- (5) Campbell, *J. Soc. Chem. Ind.*, **48** (1929), 93 T.
- (6) Wheeler, *Rec. trav. chim.*, **50** (1931), 874.
- (7) Campbell, Gray, *J. Soc. Chem. Ind.*, **49** (1930), 432 T.
- (8) Yoshikawa, *Bull. Inst. Phy. Chem. Research (Tokyo)*, **10** (1931), 305.
- (9) Yoshikawa, dies *Bulletin*, **6** (1931), 106.
- (10) Brewer, Kueck, *J. Phys. Chem.*, **35** (1931), 1293.
- (11) Newitt, Haffner, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **134** (1932), 591.
- (12) Kovalski, Sadovnikow, Chirkov, *Physik. Z. U.S.S.R.*, **1** (1932), 451.
- (13) Newitt, Townend, *Proc. World Pet. Congr.*, **2** (1933), 847.
- (14) Padovani, Franchet, *Gioren chim., applicata*, **15** (1933), 429.
- (15) Kobe, Brookbank, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6** (1934), 35.
- (16) Pearl, Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **28** (1936), 1058.
- (17) Fujimoto, dies *Bulletin*, **13** (1938), 281.
- (18) Kafuku, Ogura, *J. Chem. Soc. Japan*, **50** (1934), 1445.

Methan-Wasser-Reaktion

- (19) Lang, *Z. phys. Chem.*, **2** (1888), 161.
 - (20) Sabatier, Senderens, *Compt. rend.*, **134** (1902), 514.
 - (21) Mayer, Henseling, Altmayer, Jacoby, *J. Gasbeleuchtung*, **52** (1909), 166, 194, 238, 282, 305.
 - (22) Neuman, Jacob, *Z. Elektrochem.*, **30** (1924), 557.
 - (23) Pease, Chesebro, *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 1464.
 - (24) Fischer, Tropsch, *Brennstoffchem.*, **9** (1928), 39.
 - (25) Stanley, Nash, *J. Soc. Chem. Ind.*, **48** (1929), 1 T.
 - (26) Eastman, *U. S. Bur. Mines. Information Circ.*, **1929**, 6125.
 - (27) Kubota, Yamanaka, dies *Bulletin*, **4** (1929), 211.
 - (28) Gluud, Keller, Klempf, *Ber. Ges. Kohlentechnik*, **3** (1930), 211.
 - (29) Klykvin, Klykrina, *J. Chem. Ind. Russia*, **7** (1930), 743, 877.
 - (30) Eastman, Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1266.
 - (31) Hawk, Golden, Storch, Fiedner, *Ind. Eng. Chem.*, **24** (1932), 23.
 - (32) Patry, Ziolkowski, *Prezemysl Naftowy*, **7** (1932), 206, 224.
 - (33) Fujimoto, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **36** (1933), 437.
 - (34) Takenaka, *J. Fuel. Soc. Japan*, **12** (1933), 57.
 - (35) Padovani, *Chim. et Ind.*, **32** (1934), 517.
 - (36) Ghosh, Chakravarty, Bakshi, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **218** (1934), 277.
 - (37) Kafuku, Ogura, *J. Chem. Soc. Japan*, **50** (1934), 1445.
 - (38) Ogura, Huzimura, *J. Chem. Soc. Japan*, **59** (1938), 139.
 - (39) Liander, *Trans. Farad. Soc.*, **25** (1929), 462.
 - (40) Randall, Gerard, *Ind. Eng. Chem.*, **20** (1928), 1335.
 - (41) Gordon, Barnes, *J. Phys. Chem.*, **37** (1933), 2603.
 - (42) Tutumi, *J. Chem. Soc. Japan*, **58** (1937), 379, **59** (1938), 29.
 - (43) Ogura, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **43** (1940), 395.
 - (44) Leibusch, Bergo, *Z. Chem. Ind. Russia*, **15** (1938), 41.
- Methan-Kohlendioxyd-Reaktion
- (45) Lang, *Z. physik. Chem.*, **2** (1888), 161.
 - (46) Mayer, Altmayer, *J. Gasbeleuchtung*, **52** (1909), 326.
 - (47) Fischer, Tropsch, *Brennstoffchem.*, **9** (1928), 39.

- (48) Klykvin, Klykvina, *J. Chem. Ind. Russia*, **7** (1930), 743.
- (49) Peter, Pranschke, *Brennstoffchem.*, **11** (1930), 473.
- (50) Fischer, Pichler, *Brennstoffchem.*, **12** (1931), 365.
- (51) Hawk, Goldon, Storch, Fiedner, *Ind. Eng. Chem.*, **24** (1932), 23.
- (52) Schmidt, Neumann, *Z. Elektrochem.*, **38** (1932), 925.
- (53) Ogura, Huzimura, *J. Chem. Soc. Japan*, **2** (1938), 139.
- (54) Ogura, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **43** (1940), 395.
- (55) Pascal, Botolfsen, *Compt. rend.*, **191** (1930), 186.

Vorliegende Abhandlung ist eine Zusammenstellung meiner Arbeiten über Oxydationszersetzung des Methans, welche sich mit den notwendigen Bedingungen und den Katalysatoren befasst und die Reaktionen des Methans mit Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxyd in Klarheit gebracht haben.

Roh Methan aus Naturgas von Kinsui, Sintiku, Formosa wurde zum Experiment verwendet. Das Naturgas von Kinsui kommt aus 1000–1500 m Tiefe unter der Erde und wird nach Entfernung des Benzins durch Kerosenausspülung, in einer eisernen Leitungsröhre nach der Stadt Sintiku geleitet. Dasselbe hat folgende Komponenten.

CO_2 1.0%, C_nH_m 0.5%, Luft 1.0%, CH_4 95.0%, C_2H_6 2.5%.

Als Darstellungsmethode des Methans in Laboratorien sind folgende drei oder vier Weisen in der Literatur⁽¹⁾ angegeben.

- 1) Essigsäuresodium, Kalk und Aetznatron.
- 2) Aluminiumkarbid und Wasser.
- 3) Zersetzung des Jodmethyl.

Diese Methoden reichen aber zur Darstellung reinen Methans nicht aus. Letzteres kann man nur durch wiederholtes Destillieren unter niedriger Temperatur erhalten.

Zum Experiment bediente ich mich gewöhnlicher Strömungsmethode. Die Veränderungen in der Anordnung des Apparates, die ich vorgenommen habe, sind in Abb. 1 schematisch dargestellt.

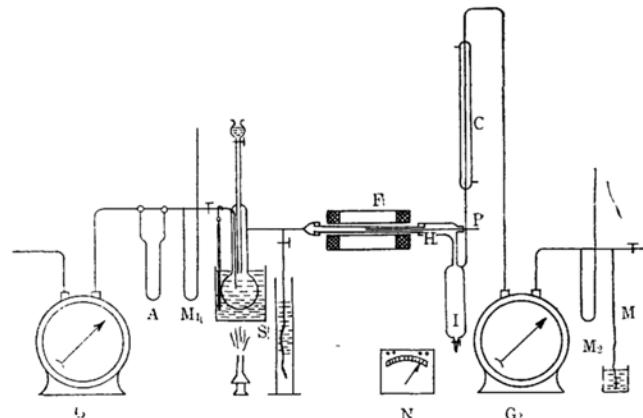


Abbildung 1. Schematische Anordnung des Apparates.

-
- (1) L. Moser, "Reindarstellung von Gasen", 1920.
 - A. Klemenc, "Die Behandlung u. Reindarstellung von Gasen", 1938.
 - A. Farkas u. H. W. Melville, "Experimental Methods in Gas Reactions", 1939.

Reaktionsröhre sind aus Porzellan oder Quarz, von 15–20 mm. Durchmesser und 500 mm. Länge und mit passenden Katalysatoren versehen. Ich gebrauchte Gasometer zur Messung der Gase und Kapillar-Strömungsmesser zur Bestimmung des Sauerstoffs und Kohlendioxyds. Der Wasserdampf wurde durch die Regulierung der Badetemperatur, den Kapillar-Strömungsmesser und die Menge des kondensierten Wassers kontrolliert. Dabei wurde zur Vermeidung der Kondensation des Dampfes die Leitungsrohre mittels Nichromdrahts erwärmt.

Die Gasproben, die man an beliebigen Stellen entnahm, wurde nach der Hempelschen Methode analysiert.

II. Gleichgewichtskonstanten. Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen des Methans auf Wasserdampf, Sauerstoff und Kohlendioxyd sind von einigen Autoren angegeben. Diese Werte weichen aber ziemlich von einander ab.

Setzt man die Gleichgewichtskonstanten der folgenden 1–10 Reaktionen als $Kp_1, Kp_2, Kp_3, Kp_4, Kp_5, Kp_6, Kp_7, Kp_8, Kp_9, Kp_{10}$ und die der Reaktionen 11–14 als Kp_A, Kp_B, Kp_C, Kp_D , so kann man die ersteren Werte $Kp_1 \dots Kp_{10}$ aus der Benutzung der letzteren Werte $Kp_A \dots Kp_D$, die genau festgestellt sind, berechnen. Die Werte $\log Kp_A \dots Kp_D$ wurden nach folgenden Formeln berechnet. Tafel 2 zeigt diese Werte, Tafel 3 die Werte $\log Kp_1 \dots \log Kp_{10}$. Abb. 2 zeigt die Kurven des $\log Kp$ und der Temperatur.



$$Kp_1 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}}{p^2\text{H}_2 \cdot p\text{CO}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{CO}_2 \cdot p\text{CO} \cdot p\text{H}_2\text{O}}{p^2\text{H}_2 \cdot p^2\text{CO} \cdot p\text{CO}_2 \cdot p\text{H}_2} = \frac{Kp_A}{Kp_B \cdot Kp_C}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 &= \text{C} + 2\text{H}_2 \\ \text{C} + \text{CO}_2 &= 2\text{CO} \\ + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} &= \text{CO}_2 + \text{H}_2 \\ \hline \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} &= \text{CO} + 3\text{H}_2 \end{aligned}$$

$$\log Kp_1 = \log Kp_A - \log Kp_B - \log Kp_C$$



$$Kp_2 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}}{p\text{CO}_2 \cdot p^4\text{H}_2} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{CO}_2 \cdot p^2\text{CO}}{p^2\text{H}_2 \cdot p^2\text{CO} \cdot p^2\text{CO}_2 \cdot p^2\text{H}_2} = \frac{Kp_A}{Kp_B \cdot K^2p_C}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 &= \text{C} + 2\text{H}_2 \\ \text{C} + \text{CO}_2 &= 2\text{CO} \\ + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} &= 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \\ \hline \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} &= \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \end{aligned}$$

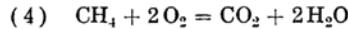
$$\log Kp_2 = \log Kp_A - \log Kp_B - 2 \log Kp_C$$



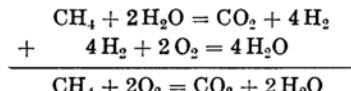
$$Kp_3 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{CO}_2}{p^2\text{CO} \cdot p\text{H}_2} = \frac{Kp_A}{Kp_B}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 &= \text{C} + 2\text{H}_2 \\ \text{C} + \text{CO}_2 &= 2\text{CO} \\ \hline \text{CH}_4 + \text{CO}_2 &= 2\text{CO} + 2\text{H}_2 \end{aligned}$$

$$\log Kp_3 = \log Kp_A - \log Kp_B$$



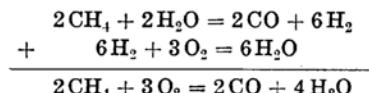
$$Kp_4 = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p^2\text{O}_2}{p^2\text{CO}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p^4\text{H}_2 \cdot p^2\text{O}_2}{p^2\text{CO}_2 \cdot p^4\text{H}_2 \cdot p^4\text{H}_2\text{O}} = \frac{Kp_2}{K^2 p_{\text{D}}}$$



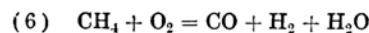
$$\log Kp_4 = \log Kp_2 - 2 \log Kp_{\text{D}}$$



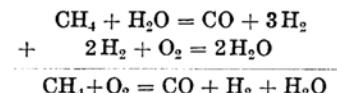
$$Kp_5 = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p^3\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^4\text{H}_2\text{O}} = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p^6\text{H}_2 \cdot p^3\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^6\text{H}_2 \cdot p^6\text{H}_2\text{O}} = \frac{K^2 p_1}{K^3 p_{\text{D}}}$$



$$\log Kp_5 = 2 \log Kp_1 - 3 \log Kp_{\text{D}}$$



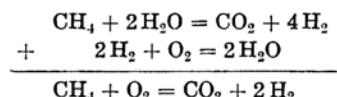
$$Kp_6 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{O}_2}{p\text{CO} \cdot p\text{H}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O} \cdot p^2\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2}{p\text{CO} \cdot p^3\text{H}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{Kp_1}{Kp_{\text{D}}}$$



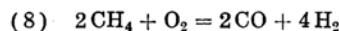
$$\log Kp_6 = \log Kp_1 - \log Kp_{\text{D}}$$



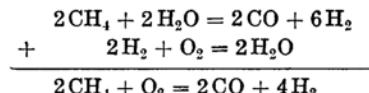
$$Kp_7 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{O}_2}{p\text{CO}_2 \cdot p^2\text{H}_2} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p^2\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2}{p\text{CO}_2 \cdot p^4\text{H}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{Kp_2}{Kp_{\text{D}}}$$



$$\log Kp_7 = \log Kp_2 - \log Kp_{\text{D}}$$



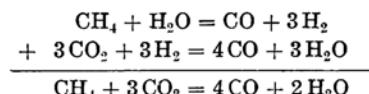
$$Kp_8 = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^4\text{H}_2} = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p^2\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^6\text{H}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{K^2 p_1}{Kp_{\text{D}}}$$



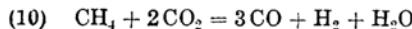
$$\log Kp_8 = 2 \log Kp_1 - \log Kp_{\text{D}}$$



$$Kp_9 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^3\text{CO}_2}{p^4\text{CO} \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O} \cdot p^3\text{CO}_2 \cdot p^3\text{H}_2}{p\text{CO} \cdot p^3\text{H}_2 \cdot p^4\text{CO} \cdot p^3\text{H}_2\text{O}} = Kp_1 \cdot K^3 p_{\text{C}}$$



$$\log Kp_9 = \log Kp_1 + 3 \log Kp_{\text{C}}$$



$$K_{p_{10}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{CO}_2}{p^3\text{CO} \cdot p\text{H}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O} \cdot p^2\text{CO}_2 \cdot p^2\text{H}_2}{p\text{CO} \cdot p^3\text{H}_2 \cdot p^2\text{CO} \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = K_{p_1} \cdot K^2_{p_C}$$

$$\begin{aligned} & \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 \\ & + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \\ \hline & \text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 = 3\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\log K_{p_{10}} = \log K_{p_1} + 2 \log K_{p_C}$$

$$(11) \quad \text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2 + 76.2 \text{ Kcal.} \quad K_{p_A} = \frac{p\text{CH}_4}{p^2\text{H}_2}$$

$$(12) \quad 2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2 + 135.8 \text{ Kcal.} \quad K_{p_B} = \frac{p^2\text{CO}}{p\text{CO}_2}$$

$$(13) \quad \text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} - 10.1 \text{ Kcal.} \quad K_{p_C} = \frac{p\text{CO}_2 \cdot p\text{H}_2}{p\text{CO} \cdot p\text{H}_2\text{O}}$$

$$(14) \quad 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 115.6 \text{ Kcal.} \quad K_{p_D} = \frac{p^2\text{H}_2\text{O}}{p^2\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2}$$

Die Werte $\log K_{p_A}$, $\log K_{p_B}$, $\log K_{p_C}$, $\log K_{p_D}$, wurden nach folgenden Formeln berechnet.

$$\log K_{p_A} = \frac{3.798}{T} - 3.958 \log T - 1.039 \cdot 10^{-5} T + 4.76 \cdot 10^{-7} T^2 - 4.795 \cdot 10^{-11} T^3 + 7.04$$

$$\log K_{p_B} = \frac{-8.742}{T} + 3.731 \log K_{p_A} T - 2.248 \cdot 10^{-3} T + 4.76 \cdot 10^{-7} T^2 - 4.795 \cdot 10^{-11} T^3 + 0.496$$

$$\begin{aligned} \log K_{p_C} = & \frac{-9.360}{4.571 T} - \frac{1}{2} \log T + \frac{1}{4.571} \frac{dT}{T^2} \left[R \frac{5000}{T} + 2R \frac{9.0}{T} + 2R \frac{3500}{T} - R \frac{3100}{T} \right. \\ & \left. - R \frac{2300}{T} - 2R \frac{5800}{T} \right] dT - 0.789 \end{aligned}$$

$$\log K_{p_D} = \frac{25119}{T} - 0.95 \log T - 0.72 \cdot 10^{-3} + 1.62 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.601$$

Tafel 2. Die Werte $\log K_{p_A}$, $\log K_{p_B}$, $\log K_{p_C}$ und $\log K_{p_D}$.

| ${}^\circ\text{C}$ | ${}^\circ\text{T}_\text{K}$ | $\log K_{p_A}$ | $\log K_{p_B}$ | $\log K_{p_C}$ | $\log K_{p_D}$ |
|--------------------|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 400 | 673 | 1.481 | -4.246 | 1.096 | 32.623 |
| 450 | 723 | 0.941 | -3.315 | 0.889 | 29.989 |
| 500 | 773 | 0.675 | -2.505 | 0.720 | 27.690 |
| 550 | 823 | 0.284 | -1.795 | 0.571 | 25.667 |
| 600 | 873 | -0.064 | -1.168 | 0.441 | 23.873 |
| 650 | 923 | -0.378 | -0.611 | 0.326 | 22.269 |
| 700 | 973 | -0.661 | -0.112 | 0.224 | 20.828 |
| 750 | 1023 | -0.919 | -0.335 | 0.135 | 19.527 |
| 800 | 1073 | -1.155 | 0.741 | 0.047 | 18.344 |
| 850 | 1123 | -1.371 | 1.108 | -0.025 | 17.263 |
| 900 | 1173 | -1.569 | 1.444 | -0.089 | 16.276 |
| 950 | 1223 | -1.751 | 1.750 | -0.149 | 15.366 |
| 1000 | 1273 | -1.921 | 2.032 | -0.205 | 14.527 |
| 1050 | 1323 | -2.050 | 2.291 | -0.254 | 13.749 |
| 1100 | 1373 | -2.223 | 2.530 | -0.297 | 13.029 |
| 1150 | 1423 | -2.356 | 2.756 | -0.342 | 12.358 |
| 1200 | 1473 | -2.486 | 2.958 | -0.381 | 11.733 |

Tafel 3. Die Werte $\log Kp_1 \dots \log Kp_{10}$.

| $^{\circ}\text{C}$ | $^{\circ}\text{T}_\text{K}$ | $\log Kp_1$ | $\log Kp_2$ | $\log Kp_3$ | $\log Kp_4$ | $\log Kp_5$ |
|--------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| 400 | 673 | 4.637 | 3.547 | 5.727 | -61.699 | -88.595 |
| 450 | 723 | 3.367 | 2.478 | 4.429 | -57.500 | -83.233 |
| 500 | 773 | 2.460 | 1.740 | 3.180 | -53.640 | -78.150 |
| 550 | 823 | 1.508 | 0.937 | 2.076 | -50.397 | -73.985 |
| 600 | 873 | 0.663 | 0.222 | 1.104 | -47.524 | -70.293 |
| 650 | 923 | -0.093 | -0.419 | 0.233 | -44.957 | -66.993 |
| 700 | 973 | -0.773 | -0.997 | -0.549 | -42.653 | -64.030 |
| 750 | 1023 | -1.389 | -1.524 | -1.254 | -40.578 | -61.359 |
| 800 | 1073 | -1.943 | -1.990 | -1.896 | -38.678 | -58.918 |
| 850 | 1123 | -2.454 | -2.429 | -2.479 | -36.955 | -56.697 |
| 900 | 1173 | -2.924 | -2.835 | -3.013 | -35.387 | -54.676 |
| 950 | 1223 | -3.352 | -3.203 | -3.501 | -33.597 | -52.802 |
| 1000 | 1273 | -3.748 | -3.543 | -3.953 | -32.597 | -51.077 |
| 1050 | 1323 | -4.087 | -3.833 | -4.341 | -31.331 | -49.477 |
| 1100 | 1373 | -4.456 | -4.159 | -4.753 | -30.217 | -47.999 |
| 1150 | 1423 | -4.773 | -4.431 | -5.115 | -29.147 | -46.620 |
| 1200 | 1473 | -5.063 | -4.682 | -5.444 | -28.148 | -45.325 |
| $^{\circ}\text{C}$ | $^{\circ}\text{T}_\text{K}$ | $\log Kp_6$ | $\log Kp_7$ | $\log Kp_8$ | $\log Kp_9$ | $\log Kp_{10}$ |
| 400 | 673 | -27.986 | -29.076 | -23.349 | 7.925 | 6.829 |
| 450 | 723 | -26.622 | -27.511 | -23.255 | 6.034 | 5.145 |
| 500 | 773 | -25.230 | -25.950 | -22.770 | 4.620 | 3.900 |
| 550 | 823 | -24.159 | -24.730 | -22.651 | 3.221 | 2.650 |
| 600 | 873 | -23.362 | -23.651 | -22.547 | 1.986 | 1.545 |
| 650 | 923 | -22.362 | -22.688 | -22.455 | 0.885 | 0.559 |
| 700 | 973 | -21.601 | -21.825 | -22.374 | -0.101 | -0.325 |
| 750 | 1023 | -20.916 | -21.051 | -22.305 | -0.984 | -1.119 |
| 800 | 1073 | -20.287 | -20.334 | -22.230 | -1.802 | -1.849 |
| 850 | 1123 | -19.717 | -19.692 | -22.171 | -2.529 | -2.504 |
| 900 | 1173 | -19.200 | -19.111 | -22.124 | -3.191 | -3.102 |
| 950 | 1223 | -18.718 | -18.569 | -22.070 | -3.799 | -3.650 |
| 1000 | 1273 | -18.275 | -18.070 | -22.023 | -4.363 | -4.158 |
| 1050 | 1323 | -17.864 | -17.582 | -21.979 | -4.849 | -4.595 |
| 1100 | 1373 | -17.485 | -17.188 | -21.941 | -5.347 | -5.050 |
| 1150 | 1423 | -17.131 | -16.789 | -21.904 | -5.799 | -5.457 |
| 1200 | 1473 | -16.796 | -16.415 | -21.859 | -6.206 | -5.825 |

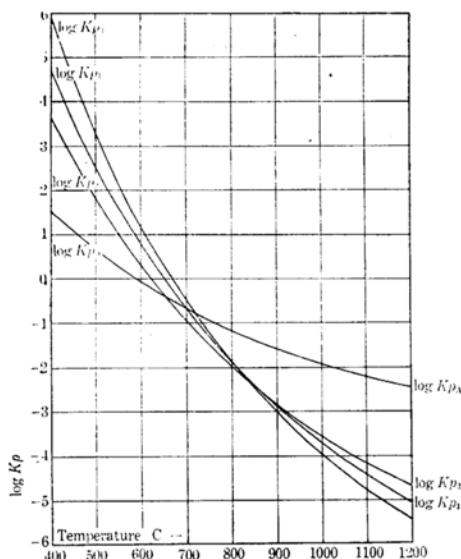


Abbildung 2.
Die Kurve $\log Kp_1$, $\log Kp_2$, $\log Kp_3$
und $\log Kp_A$.

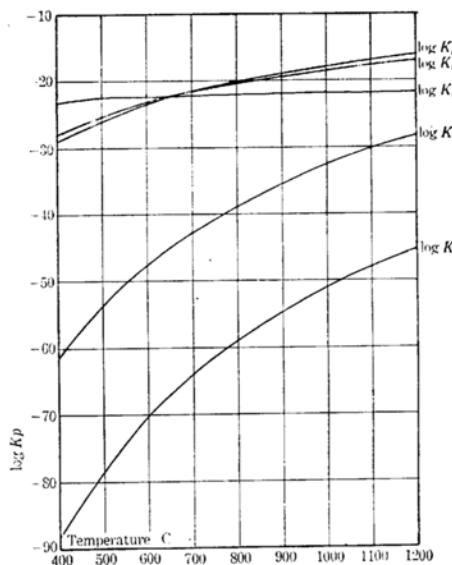


Abbildung 3.
Die Kurve $\log Kp_4$, $\log Kp_5$, $\log Kp_6$,
 $\log Kp_7$ und $\log Kp_8$.

Die Reaktion des Methans auf Wasserdampf wird durch die Menge des Wasserdampfes wesentlich beeinflusst.

Lässt man 100 VT Methan mit $n \cdot 100$ VT Wasser nach der Gleichung $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{ H}_2$ auf einander reagieren, und setzt die verwandelte Menge des Methans gleich x , so betragen die Volumen nach Gleichungseinstellung $(100-x)$ CH_4 , $(n \cdot 100-x)$ H_2O , x CO und $3x$ H_2 . So ergibt sich das K_p nach folgender Formel.

$$Kp_1 = \frac{(100-x)(n \cdot 100-x)[100(n+1)+2x]^2}{27x^4}$$

$$\log Kp_1 = \log(100-x) + \log(n \cdot 100-x) + 2 \log[100(n+1)+2x] - 4 \log x - 1.43$$

Wenn man 100 VT Methan mit $2n$ 100 VT Wasser nach der Gleichung $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ auf einander reagieren lässt und die verwandelte Menge des Methans x stellt, so betragen die Volumen nach der Gleichungseinstellung $(100-x)$ CH_4 , $2(n \cdot 100-x)$ H_2O , x CO_2 und $4x\text{H}_2$. So ergibt sich K_p , wie in der Formel gezeigt,

$$Kp_2 = \frac{(100-x)(n \cdot 100-x)^2[100(2n+1)+2x]^2}{64x^5}$$

$$\log Kp_2 = \log(100-x) + 2 \log(n \cdot 100-x) + 2 \log[100(2n+1)+2x] - 5 \log x - 1.806$$

Wenn man die Werte $n=1,2,3$ annimmt, so ergeben sich die Komponenten des Reaktionsendgases wie in Tafel 4 und 5 dargestellt. Abb. 4 und 5 zeigen die Verhältnisse zwischen dem Verwandlungsgrad des

Methans und $\log K_p$ als $n=1,2,3..$. Ein im Ueberschuss vorhandene Wasserdampf bewirkt eine Steigerung des Methanumsatzes. Man kann durch Verwendung der Abb. 2 und Abb. 4 oder Abb. 5 das Gleichgewicht des Methans unter allen Bedingungen berechnen.

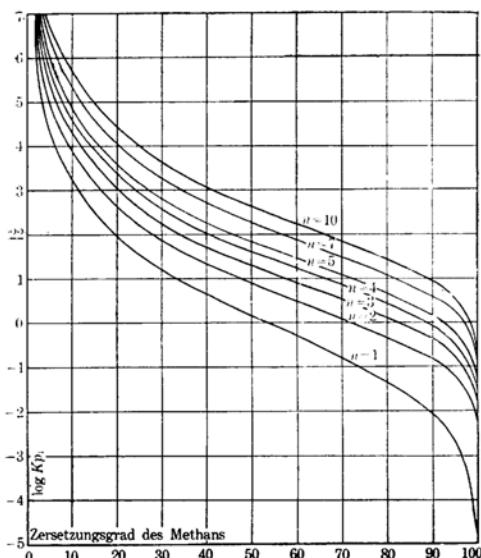


Abbildung 4.
 $\log K_{p_1}$ und Wassermenge.

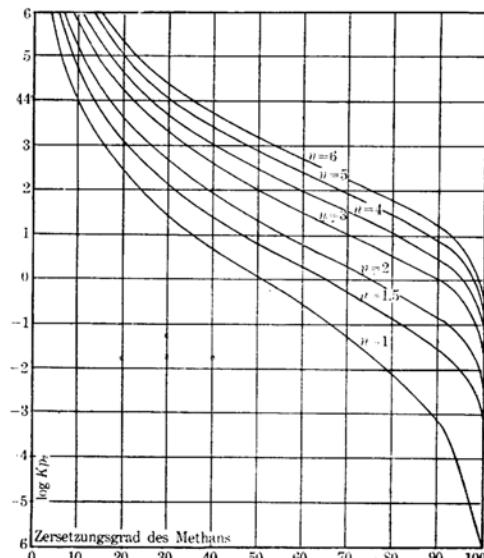


Abbildung 5.
 $\log K_{p_2}$ und Wassermenge.

Beispiel 1. Die Temperatur, die zur 70% Veränderung des Methans mit dreimal soviel Wasserdampf der theoretischen Menge nötig ist, ergibt sich aus der Gleichung $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$.

Mann kann aus dem Schnittpunkt der Kurve $n=3$ und der Kurve 70% in Abb. 5 $\log K_{p_2}=1.05$ feststellen. Dann erhält aus $\log K_{p_2}$ Kurve $t^\circ\text{C}=545^\circ$. Es ist die erforderliche Temperatur. Abb. 5 veranschaulicht, dass 6 facher Wasserdampf der theoretische Menge bei 545°C . 92.0% Verwandlung bewirkt.

Beispiel 2. zeigt das Verhältnis zwischen dem Verwandlungsgrade und der Wassermenge nach der Gleichung $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ bei 800°C .

Man findet zuerst aus Abb. 2 die Werte $\log K_p=-1.90$ bei 800°C , dann aus Abb. 4 den Verwandlungsgrad 99.0% bei $n=2$, 88.5% bei $n=1$. Tafel 4 und 5 zeigen die Komponenten der Reaktionsgase bei Temperatur- und Wasserdampf-veränderung.

Tafel 4. $\log Kp_1$ und Wassermenge.

| °C | $\log Kp_1$ | $n = 1$ | | | $n = 2$ | | | $n = 3$ | | |
|------|-------------|---------|----------------|-----------------|---------|----------------|-----------------|---------|----------------|-----------------|
| | | CO | H ₂ | CH ₄ | CO | H ₂ | CH ₂ | CO | H ₂ | CH ₄ |
| 400 | 4.637 | 3.89 | 11.67 | 84.44 | 5.37 | 16.11 | 78.52 | 6.38 | 19.14 | 74.48 |
| 450 | 3.367 | 7.09 | 21.27 | 71.64 | 9.35 | 28.05 | 62.60 | 10.95 | 32.85 | 56.20 |
| 500 | 2.460 | 10.25 | 30.75 | 59.00 | 12.93 | 33.79 | 48.28 | 16.75 | 50.25 | 33.00 |
| 550 | 1.508 | 14.38 | 43.14 | 42.48 | 17.30 | 51.90 | 30.80 | 19.00 | 57.00 | 24.00 |
| 600 | 0.663 | 17.96 | 53.88 | 28.16 | 20.86 | 62.58 | 16.56 | 22.07 | 66.21 | 11.72 |
| 650 | -0.093 | 20.73 | 62.19 | 17.08 | 23.00 | 69.00 | 8.00 | 24.06 | 72.18 | 3.76 |
| 700 | -0.773 | 22.57 | 67.71 | 9.72 | 24.24 | 72.72 | 3.04 | 24.67 | 74.01 | 1.32 |
| 750 | -1.339 | 23.65 | 70.95 | 5.40 | 24.75 | 74.25 | 1.00 | 24.92 | 74.76 | 0.32 |
| 800 | -1.943 | 24.20 | 72.60 | 3.20 | 24.91 | 74.73 | 0.36 | 24.95 | 74.85 | 0.20 |
| 850 | -2.454 | 24.55 | 73.65 | 1.80 | 24.97 | 74.91 | 0.14 | | | |
| 900 | -2.924 | 24.73 | 74.19 | 1.08 | | | | | | |
| 950 | -3.352 | 24.82 | 74.46 | 0.72 | | | | | | |
| 1000 | -3.748 | 24.83 | 74.49 | 0.68 | | | | | | |
| 1050 | -4.087 | 24.93 | 74.79 | 0.28 | | | | | | |
| 1100 | -4.456 | 24.96 | 74.88 | 0.16 | | | | | | |
| 1150 | -4.773 | 24.97 | 74.91 | 0.14 | | | | | | |

Tafel 5. $\log Kp_2$ und Wassermenge.

| °C | $\log Kp_2$ | $n = 1$ | | | $n = 1.5$ | | | $n = 2$ | | |
|------|-------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ | H ₂ | CH ₂ | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ |
| 400 | 3.547 | 8.39 | 33.56 | 58.06 | 9.98 | 39.92 | 50.10 | 11.20 | 44.80 | 44.00 |
| 450 | 2.478 | 11.12 | 44.48 | 44.40 | 12.80 | 51.20 | 36.00 | 13.95 | 55.80 | 30.25 |
| 500 | 1.740 | 12.93 | 51.72 | 35.35 | 14.62 | 58.48 | 26.90 | 15.75 | 63.00 | 21.25 |
| 550 | 0.937 | 14.82 | 59.28 | 25.90 | 16.40 | 65.60 | 18.00 | 17.40 | 69.60 | 13.00 |
| 600 | 0.222 | 16.17 | 64.68 | 19.15 | 17.65 | 70.60 | 11.75 | 18.50 | 74.00 | 7.50 |
| 650 | -0.419 | 17.35 | 69.40 | 13.25 | 18.58 | 74.32 | 7.10 | 19.23 | 76.92 | 3.85 |
| 700 | -0.997 | 18.12 | 72.48 | 9.40 | 19.17 | 76.68 | 4.15 | 19.67 | 78.68 | 1.65 |
| 750 | -1.524 | 18.62 | 74.48 | 6.90 | 19.58 | 78.32 | 2.10 | 19.87 | 79.48 | 0.65 |
| 800 | -1.990 | 18.95 | 75.80 | 5.25 | 19.80 | 79.20 | 1.00 | 19.93 | 79.72 | 0.35 |
| 850 | -2.429 | 19.24 | 76.96 | 3.80 | 19.90 | 79.60 | 0.50 | 19.97 | 79.88 | 0.15 |
| 900 | -2.835 | 19.43 | 77.72 | 2.85 | 19.95 | 79.95 | 0.25 | | | |
| 950 | -3.203 | 19.58 | 78.32 | 2.10 | | | | | | |
| 1000 | -3.543 | 19.66 | 78.64 | 1.70 | | | | | | |
| 1050 | -3.833 | 19.75 | 79.00 | 1.25 | | | | | | |
| 1100 | -4.159 | 19.76 | 79.04 | 1.20 | | | | | | |
| 1150 | -4.431 | 19.88 | 79.52 | 0.60 | | | | | | |

Tafel 4.—(Fort.)

| $n = 4$ | | | $n = 5$ | | | $n = 7$ | | | $n = 10$ | | |
|---------|----------------|-----------------|---------|----------------|-----------------|---------|----------------|-----------------|----------|----------------|-----------------|
| CO | H ₂ | CH ₄ | CO | H ₂ | CH ₄ | CO | H ₂ | CH ₄ | CO | H ₂ | CH ₄ |
| 7.52 | 22.56 | 69.92 | 8.21 | 24.63 | 67.16 | 10.00 | 30.00 | 60.00 | 11.43 | 34.29 | 54.28 |
| 12.25 | 36.75 | 49.00 | 13.37 | 40.11 | 46.52 | 15.30 | 45.90 | 38.80 | 16.83 | 50.49 | 32.68 |
| 16.22 | 48.66 | 35.12 | 17.38 | 52.14 | 30.48 | 19.13 | 57.39 | 23.48 | 20.62 | 61.86 | 17.52 |
| 20.27 | 60.81 | 18.92 | 21.16 | 15.36 | 15.36 | 22.53 | 67.59 | 9.88 | 23.54 | 70.62 | 5.84 |
| 22.24 | 66.72 | 11.04 | 23.43 | 70.29 | 6.28 | 24.23 | 72.69 | 3.08 | 24.58 | 73.74 | 1.68 |
| 24.33 | 72.99 | 2.68 | 24.55 | 71.65 | 1.80 | 24.84 | 74.52 | 0.64 | 24.90 | 74.70 | 0.40 |
| 24.88 | 74.64 | 0.48 | 24.90 | 74.70 | 0.40 | 24.96 | 74.88 | 0.16 | 24.98 | 74.94 | 0.08 |
| 24.96 | 74.88 | 0.16 | 24.97 | 74.91 | 0.14 | | | | | | |

Tafel 5.—(Fort.)

| $n = 3$ | | | $n = 4$ | | | $n = 5$ | | | $n = 6$ | | |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ |
| 12.98 | 51.92 | 35.10 | 14.17 | 56.68 | 29.15 | 15.13 | 60.52 | 24.35 | 17.68 | 70.72 | 11.60 |
| 15.63 | 62.52 | 21.85 | 16.72 | 66.88 | 16.40 | 17.45 | 69.80 | 12.75 | 18.00 | 72.00 | 10.00 |
| 17.18 | 68.72 | 14.10 | 18.05 | 72.20 | 9.75 | 18.64 | 74.56 | 6.80 | 19.00 | 76.00 | 5.00 |
| 18.53 | 74.12 | 7.35 | 19.17 | 76.68 | 4.15 | 19.52 | 78.08 | 2.40 | 19.78 | 79.12 | 1.10 |
| 19.35 | 77.40 | 3.25 | 19.72 | 78.88 | 1.40 | 19.87 | 79.48 | 0.65 | 19.94 | 79.76 | 0.30 |
| 19.77 | 79.08 | 1.15 | 19.90 | 79.60 | 0.50 | 19.97 | 79.88 | 0.15 | 19.98 | 79.92 | 0.10 |
| 19.92 | 79.68 | 0.40 | 19.97 | 79.88 | 0.15 | | | | | | |
| 19.97 | 79.88 | 0.15 | | | | | | | | | |

(Fortsetzung folgt.)

Naturgasforschungsinstitut
des Generalgouvernements von Taiwan.