

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.

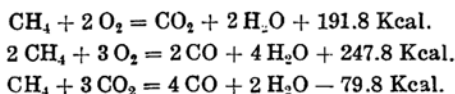
- V. Methan-Kohlendioxyd-Reaktionen.
 - (a) Verfolgung der Katalysatoren.
 - (b) Einfluss der Temperatur und des Mischungsverhältnisses.
- VI. Methan-Luft-Wasserdampf-Reaktionen.
- VII. Methan-Kohlendioxyd-Wasserdampf-Reaktionen.
- VIII. Zusammenfassung. Schlusswort.

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.

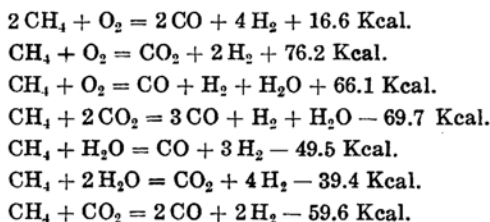
Tafel 1 veranschaulicht die oben erwähnten Verhältnisse.

Tafel 1.

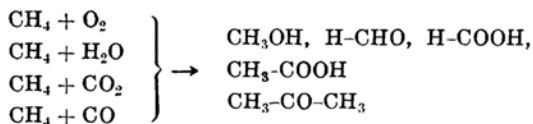
A. Verbrennung.



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 Metallsäure 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, *dis 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, *Gior. 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, *dis 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, *dis Bulletin*, **4** (1929), 211.
- (28) Gluud, Keller, Klempt, *Ber. Ges. Kohlentechnik*, **3** (1930), 211.
- (29) Klykvin, Klykvina, *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) Patryn, Ziolkowski, *Przemysl 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

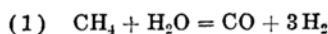
- (45) Lang, *Z. physik. Chem.*, **2** (1888), 161.
- (46) Mayer, Altmayer, *J. Gasbeleuchtung*, **52** (1909), 326.
- (47) Fischer, Tropsch, *Brennstoffchem.*, **9** (1928), 39.

Reaktionsröhre sind aus Porzellan oder Quartz, 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 Leitungsröhre mittels Nichromdrahts erwärmt.

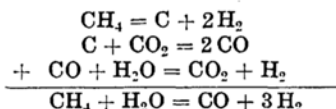
Die Gasproben, die man an beliebigen Stellen entnahm, wurde nach der Hempelschen Methode analysiert.

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.

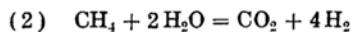
Setzt man die Gleichgewichtskonstanten der folgenden 1–10 Reaktionen als $Kp_1, Kp_2, Kp_3, Kp_4, Kp_5, Kp_6, Kp_7, Kp_8, Kp_9, Kp_{10}$ und die der Reaktionen 11–14 als Kp_A, Kp_B, Kp_C, Kp_D , so kann man die ersteren Werte $Kp_1 \dots Kp_{10}$ aus der Benutzung der letzteren Werte $Kp_A \dots Kp_D$, 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.



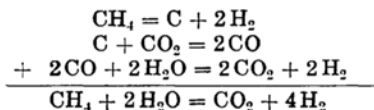
$$Kp_1 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}}{p^3\text{H}_2 \cdot p\text{CO}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{CO}_2 \cdot p\text{CO} \cdot p\text{H}_2\text{O}}{p^2\text{H}_2 \cdot p^2\text{CO} \cdot p\text{CO}_2 \cdot p\text{H}_2} = \frac{Kp_A}{Kp_B \cdot Kp_C}$$



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



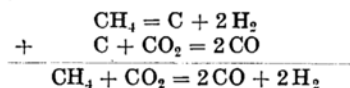
$$Kp_2 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}}{p\text{CO}_2 \cdot p^4\text{H}_2} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{CO}_2 \cdot p^2\text{CO}}{p^2\text{H}_2 \cdot p^2\text{CO} \cdot p^2\text{CO}_2 \cdot p^2\text{H}_2} = \frac{Kp_A}{Kp_B \cdot K^2p_C}$$



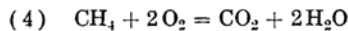
$$\log Kp_2 = \log Kp_A - \log Kp_B - 2 \log Kp_C$$



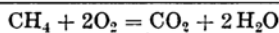
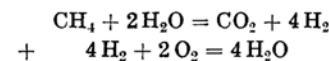
$$Kp_3 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{CO}_2}{p^2\text{CO} \cdot p\text{H}_2} = \frac{Kp_A}{Kp_B}$$



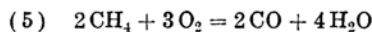
$$\log Kp_3 = \log Kp_A - \log Kp_B$$



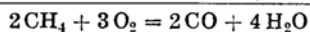
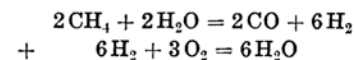
$$Kp_4 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{O}_2}{p\text{CO}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p^4\text{H}_2 \cdot p^2\text{O}_2}{p\text{CO}_2 \cdot p^4\text{H}_2 \cdot p^4\text{H}_2\text{O}} = \frac{Kp_2}{K^2p_D}$$



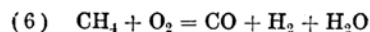
$$\log Kp_4 = \log Kp_2 - 2 \log Kp_D$$



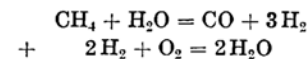
$$Kp_5 = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p^3\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^4\text{H}_2\text{O}} = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p^6\text{H}_2 \cdot p^3\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^6\text{H}_2 \cdot p^6\text{H}_2\text{O}} = \frac{K^2p_1}{K^3p_D}$$



$$\log Kp_5 = 2 \log Kp_1 - 3 \log Kp_D$$



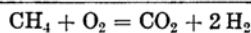
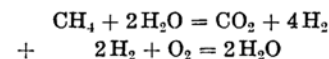
$$Kp_6 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{O}_2}{p\text{CO} \cdot p\text{H}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O} \cdot p^2\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2}{p\text{CO} \cdot p^3\text{H}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{Kp_1}{Kp_D}$$



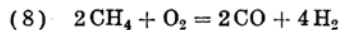
$$\log Kp_6 = \log Kp_1 - \log Kp_D$$



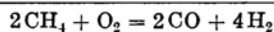
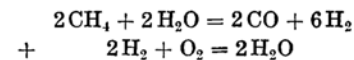
$$Kp_7 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{O}_2}{p\text{CO}_2 \cdot p^2\text{H}_2} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p^2\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2}{p\text{CO}_2 \cdot p^4\text{H}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{Kp_2}{Kp_D}$$



$$\log Kp_7 = \log Kp_2 - \log Kp_D$$



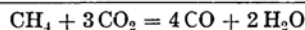
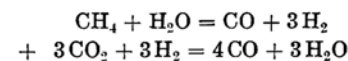
$$Kp_8 = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^4\text{H}_2} = \frac{p^2\text{CH}_4 \cdot p^2\text{H}_2\text{O} \cdot p^2\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2}{p^2\text{CO} \cdot p^6\text{H}_2 \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{K^2p_1}{Kp_D}$$



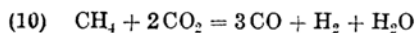
$$\log Kp_8 = 2 \log Kp_1 - \log Kp_D$$



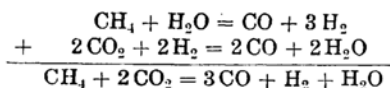
$$Kp_9 = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^3\text{CO}_2}{p^4\text{CO} \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O} \cdot p^3\text{CO}_2 \cdot p^3\text{H}_2}{p\text{CO} \cdot p^3\text{H}_2 \cdot p^4\text{CO} \cdot p^3\text{H}_2\text{O}} = Kp_1 \cdot K^3p_C$$



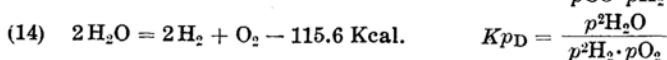
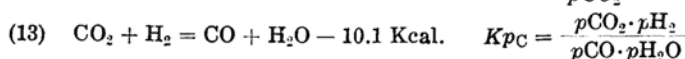
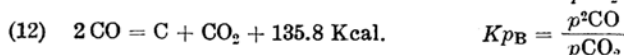
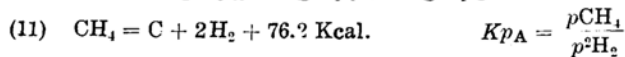
$$\log Kp_9 = \log Kp_1 + 3 \log Kp_C$$



$$Kp_{10} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p^2\text{CO}_2}{p^3\text{CO} \cdot p\text{H}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}} = \frac{p\text{CH}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O} \cdot p^2\text{CO}_2 \cdot p^2\text{H}_2}{p\text{CO} \cdot p^3\text{H}_2 \cdot p^2\text{CO} \cdot p^2\text{H}_2\text{O}} = Kp_1 \cdot K^2p_C$$



$$\log Kp_{10} = \log Kp_1 + 2 \log Kp_C$$



Die Werte $\log Kp_A$, $\log Kp_B$, $\log Kp_C$, $\log Kp_D$, wurden nach folgenden Formeln berechnet.

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

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

$$\log Kp_C = \frac{-9.360}{4.571 T} - \frac{1}{2} \log T + \frac{1}{4.571} \frac{dT}{T^2} \left[R \frac{5000}{T} + 2R \frac{90}{T} + 2R \frac{3500}{T} - R \frac{3100}{T} \right. \\ \left. - R \frac{2300}{T} - 2R \frac{5800}{T} \right] dT - 0.789$$

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

Tafel 2. Die Werte $\log Kp_A$, $\log Kp_B$, $\log Kp_C$ und $\log Kp_D$.

°C	°TK	$\log Kp_A$	$\log Kp_B$	$\log Kp_C$	$\log Kp_D$
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 $\log K_{p_1} \dots \log K_{p_{10}}$.

$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{T}_{\text{K}}$	$\log K_{p_1}$	$\log K_{p_2}$	$\log K_{p_3}$	$\log K_{p_4}$	$\log K_{p_5}$
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

$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{T}_{\text{K}}$	$\log K_{p_6}$	$\log K_{p_7}$	$\log K_{p_8}$	$\log K_{p_9}$	$\log K_{p_{10}}$
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	-23.332	-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

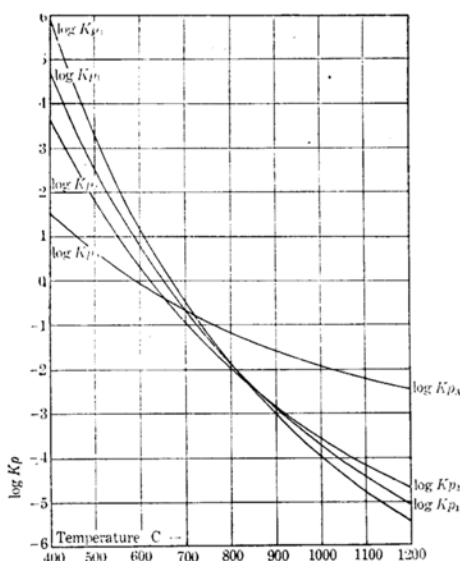


Abbildung 2.
Die Kurve $\log Kp_1$, $\log Kp_2$, $\log Kp_3$
und $\log Kp_A$.

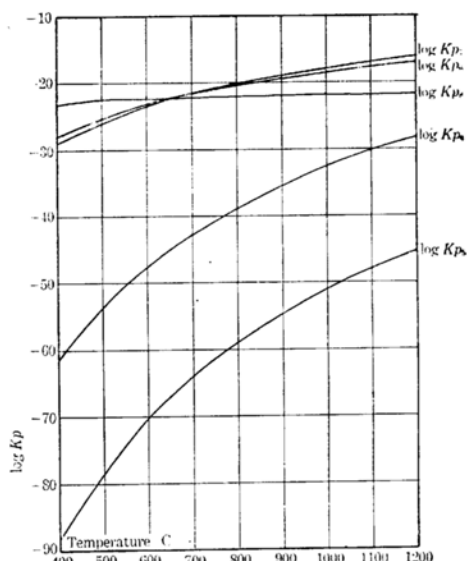


Abbildung 3.
Die Kurve $\log Kp_4$, $\log Kp_5$, $\log Kp_6$,
 $\log Kp_7$ und $\log Kp_8$.

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 $(100-x) \text{CH}_4$, $(n \cdot 100-x) \text{H}_2\text{O}$, $x \text{CO}$ und $3x \text{H}_2$. So ergibt sich das Kp 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 $2n \cdot 100$ 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 $(100-x) \text{CH}_4$, $2(n \cdot 100-x) \text{H}_2\text{O}$, $x \text{CO}_2$ und $4x \text{H}_2$. So ergibt sich Kp , 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 $\log Kp$ 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.

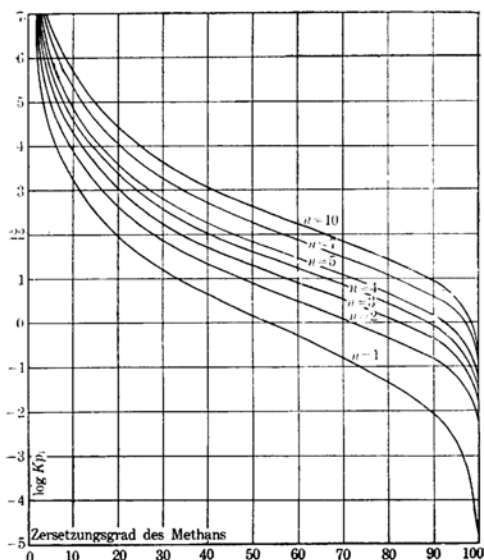


Abbildung 4.
 $\log Kp_1$ und Wassermenge.

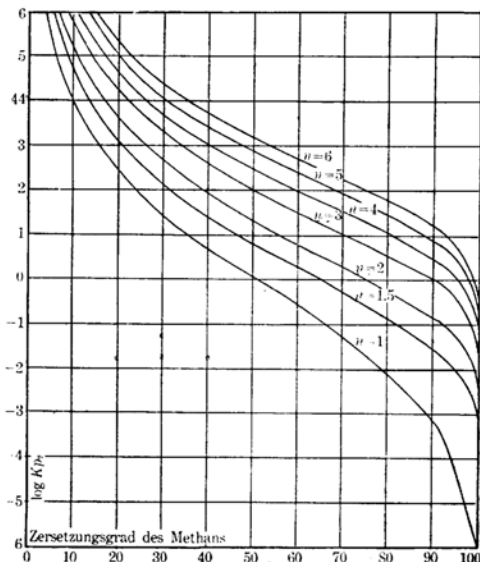


Abbildung 5.
 $\log Kp_2$ und Wassermenge.

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 $\log Kp_2=1.05$ feststellen. Dann erhält aus $\log Kp_2$ 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 $\log Kp=-1.90$ 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	23.05	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	0.23						
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	9.93	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	59.23	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	73.65	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.