

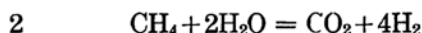
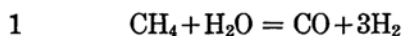
Studien über Oxydationszersetzung des Methans (*Fortsetzung*).

Von Toyoziro OGURA.

(Eingegangen am 6. Juni 1941.)

III. Methan-Wasserdampf-Reaktionen.

Die Methan-Wasserdampf-Reaktion ist die wesentliche Reaktion des Oxydationszersetzung des Methans und hat zwei Reaktionsformen.



Diese Reaktionen sind endothermisch. Die erste Reaktion tritt unter höherer Temperatur, die Zweite unter niedriger Temperatur ein. Unter den vielen Verfahren, aus Methan Wasserstoff zu gewinnen sind diese Reaktionen die ergebnisreichsten, d.h. sie geben die grösste Menge Wasserstoff aus einem Volum Methan.

Zur Zersetzung des Methans wurde bei den Untersuchungen die Wärmeenergie benutzt, man kann aber auch mit Elektrizität, Hochspannung im Vakuum, arbeiten.

Da der Katalysator bei der Oxydationszersetzung eine wichtige Rolle spielt, habe ich die katalytischen Eigenschaften einiger Materien studiert. Die erhaltenen Resultate passen gleichfalls auf andere Oxydationszersetzungen, wie Methan-Sauerstoff- oder Kohlendioxyd-Reaktionen.

Andere physikalischen und chemischen Eigenschaften des Katalysators, wie die Oberflächenbeschaffenheit, Aktivierung, Krystallstruktur usw. sowie der Reaktionsmechanismus, kommen hier nicht in Frage.

a) *Verfolgung der Katalysatoren.* Bei den Methan-Wasserdampf-Reaktionen spielt der Katalysator, wie oben erwähnt, eine wichtige Rolle. Man kann behaupten, dass die Qualität des Katalysators das wichtigste ist, was die Reaktionen beherrscht. Tafel 6 zeigt die Komponenten der Reaktionsgase ohne Katalysator. Bei 1000°C. ist der Zersetzungsgrad nur 16.2 und bei 1200°C. bleiben noch 12% des Methans unverändert.

Zersetzungsgrad wird nach der Formel $100(\text{CO}_2 + \text{CO}) / \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$.

Aber bei Anwendung passender Katalysatoren erfolgt die Zersetzung schon besser, woraus die Wichtigkeit des Katalysators klar wird, wie in Tafel 7 erwähnt. Ich habe die Katalysatoren, die Nickel-Alumina-Kaolin Reihe, erst bei 500°C. kalziniert, bei 300°C. reduziert und dann gebraucht. $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2.0$ bedeutet, dass das molare Verhältnis des Wasserdampfs und des Methans 2:1 ist.

Tafel 6.

Exp. Nr. b 105, ohne Kat. $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2.5$, Gas. Ges. 5 lt/St.

Reakt. Temp. °C.	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
800	1.6	3.4	1.4	10.0	83.6	3.5
900	1.8	2.0	5.8	23.2	67.2	10.1
1000	2.0	1.4	8.7	32.2	55.7	16.1
1100	3.0	1.6	10.4	52.0 ¹⁾	33.0	28.4
1200	5.0	1.0	11.6	69.6 ²⁾	12.8	56.5

Z.G. = Zersetzungsgrad des Methans

od. Z. G. a. $\frac{\text{CO}_2 + \text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4} \times 100$

1) theo. Wert 43.2

2) theo. Wert 54.8

Tafel 7.

Exp. Nr. b 102.103, Kat. Nr. B 47., $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2.5$, Gas. Ges. 5 lt/St.

Reakt. Temp. °C.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G. a
500	6.2	3.8	37.1	52.9	15.9
600	8.2	10.7	65.0	16.1	54.0
700	5.3	17.2	71.8	5.7	79.8
800	4.0	19.5	74.5	2.0	92.2
900	3.6	20.1	74.8	1.5	94.0
1000	2.2	22.7	74.3	0.8	96.8

Die Differenz zwischen den beiden oben beschriebenen Reaktionen besteht nicht nur im Zersetzungsgrad, sondern auch in der Art der Reaktionen. Ohne Katalysatoren bilden sich ungesättigter Kohlenwasserstoff und wenn die Erhitzung 1000°C. übersteigt so bildet sich eine Menge freien Kohlenstoffs (Russ). Das zeigt die Thermozerersetzung des Methans nach der Gleichung $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$. Aus der Tafel 8 ersieht man, dass das Wasserstoffprozent im Reaktionsgase bei 1100°C. und 1200°C. resp. 52.0 und 69.6 sind, trotz der theoretischen Werte, die nach der Formel $4\text{CO}_2 + 3\text{CO}$ resp. 43.2 und 54.8% sein sollen. Bei höherer Temperatur über 1000°C. ist die Thermozerersetzung bedeutender, als die Wasserdampfzerersetzung des Methans, wie Gleichgewichtskonstanten zeigen. Die Verwendung passender Gruppen des Katalysators aber hemmt die Thermozerersetzung und befördert die Wasserzerersetzung.

Nickel wird im allgemeinen als die beste Katalysator für Methan-Wasserdampf-Reaktionen betrachtet. Bei vorliegender Arbeit kamen ausser Nickel, auch Kobalt, Kupfer und Eisen sowie Metalloxyde zur Verwendung.

Die Resultate sind in Tafel 8 zusammengestellt. Diese reduzierten Metalle sind alle wirksam; nächst Nickel ist Kobalt am wirksamsten. Von den Metalloxyden wurden Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Wolframoxyd, Magnesiumoxyd, Kalziumoxyd, Uranoxyd, Kieselsäure, Thoriumoxyd, Zinnoxid, Manganoxyd, Zinkoxyd, Vanadinoxid, Bariumoxyd, benutzt. Die Oxyde haben meistens nur geringes katalytisches Vermögen für Methan-Wasserdampf-Reaktionen, ausserdem sind sie noch unbequem zu handhaben, da sie bei höherer Temperatur schmelzen und durch Methan leicht reduziert werden. Reine Kahlbaumsche Präparate wurden verwendet, u. zw. in Menge von 20–30 g.

Tafel 8.

Exp. Nr. a 25-a 66, Kat. Nr. A 1–A 41, Reak. Temp. 970°C. ,
 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2.0$, Gas. Ges. 5 lt/St.

Kat. Nr.	Bestandteil des Katalysators.	CO_2	CO	H_2	CH_4	Z.G.a.	Z.G.b.
A 1	Ni	2.0	21.8	72.3	4.4	84.2	94.5
A 2	Co	1.8	20.5	69.0	8.7	72.0	89.7
A 3	Fe	2.5	18.2	66.0	13.3	60.7	84.5
A 4	Cu	4.2	15.3	65.1	15.4	55.8	82.0
A 24	Cr_2O_3	1.7	18.7	70.1	9.5	68.0	88.2
A 25	Cr_2O_3	1.7	17.9	71.7	8.7	69.2	89.2
A 34	WO_3	4.0	11.9	52.3	31.8	33.4	62.2
A 37	Coks	3.8	11.5	51.1	33.6	31.2	61.3
A 29	MgO	3.8	9.5	44.9	41.8	24.2	53.5
A 31	CaO	6.4	9.6	53.4	30.6	34.4	63.5
A 32	U_3O_8	5.6	8.3	46.1	40.0	24.9	57.7
A 27	SiO_2	5.1	5.9	40.6	48.4	18.5	46.2
A 28	ThO_2	2.8	4.0	34.1	59.1	10.3	36.6
A 35	ZnO	4.7	3.6	35.1	56.6	12.8	38.3
A 38	MnO_2	4.2	3.0	42.4	50.4	14.9	45.7
A 33	V_2O_5	4.4	2.0	34.9	58.7	9.8	37.3
A 23	Al_2O_3	0.8	0.8	65.2	33.2	4.6	64.3
A 30	BaO	2.4	0.4	41.2	56.0	4.8	42.7
A 36	ZnCrO_4	3.6	2.8	41.4	52.2	10.9	44.2

Chromoxyd hat besondere Eigenschaften als andere Oxyde. Katalysator A 24 in Tafel 8, der aus Ammoniumbichromat durch Rösten hergestellt wird, und Katalysator A 25, der aus Natriumbichromat und Schwefel hergestellt wird, haben eine mässige Wirksamkeit und weisen verschiedene Eigenschaften auf, als andere schwer reduzierbare Oxyde. Zersetzungsgrad a ist der für Kohlenstoff und wird mit der Formel $(\text{CO}_2 + \text{CO})100/\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$ gezeigt und Zersetzungsgrad b ist der für Wasserstoff und wird mit der Formel $\text{H}_2 \cdot 100/\text{H}_2 + \text{CH}_4$ gezeigt. Zersetzungsgrad a und b gehen meist mit einander parallel, allein Aluminiumoxyd und Bariumoxyd haben einen niederen Zersetzungsgrad a und einen höheren Zersetzungsgrad b. Daraus geht hervor, dass sie gute Katalysatoren für Thermozerersetzung abgeben, aber für Wasserdampfzerersetzung versagen.

Katalysator A 23 in Tafel 10 Quarzsand, 0.5–1.0 mm. Durchmesser, wird nach kurzer Zeit mit einem glänzenden Film Kohlenstoffs bedeckt. Bei Verwendung eines Katalysators mit geringem Zersetzungsvermögen a bildet sich geringe Menge eines teerartigen Stoffs, der hauptsächlich aus aromatischem Kohlenwasserstoff besteht.

Ich habe die oben erwähnten Katalysatoren allein jeden für sich verwendet. Durch Zusatz von schwer reduzierbaren Oxyden z.B. Silika, feuerfester Ziegel, Kaolin und Bimsstein wird die Wirksamkeit erhöht, wovon unten die Rede sein wird.

b) *Einfluss der Wasserdampfmenge.* Wie oben erwähnt, spielt die Wassermenge bei Methan-Wasserdampf-Reaktionen eine grosse Rolle. Grosse Menge Wasserdampf beschleunigt die Reaktion und gibt Kohlendioxyd in Menge, während kleine Menge Wasserdampf Kohlenoxyd vermehrt. Die Resultate der Reaktion mit grosser Menge Wasserdampf und ohne Katalysator, sind in Tafel 9 dargestellt. Die Zersetzung des Methans ist etwas besser als in Tafel 6, welche die Reaktionsresultate mit geringer Menge Wasserdampf zeigt. Aber es bilden sich schon freier Kohlenstoff und ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Tafel 9.

Exp. Nr. b 59, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 10$, ohne Kat., Gas. Ges. 5 lt/St.

Reak. Temp. °C.	CO_2	C_nH_m	CO	H_2	CH_4	Z.G.
500	1.2	0.5	0.2	0.0	98.1	1.4
600	1.2	0.4	0.3	0.0	98.1	1.5
700	1.2	0.5	0.6	0.0	97.7	1.8
800	1.4	0.3	3.0	14.9	80.4	5.2
900	2.2	0.2	6.2	27.7	63.7	11.6
1000	4.6	0.2	8.8	47.5	38.7	25.6

Tafel 10 zeigt die Wirkung guter Katalysatoren unter Zuführung grösserer Menge Wasserdampf wie in Tafel 7. Gasgeschwindigkeit ist 5.0 lt/St. Wenn man diese zwei Reaktionen mit einander vergleicht, so kann man den Einfluss der Katalysatoren auf einen Blick erkennen.

Tafel 10.

Exp. Nr. b 67, Kat. Nr. B 57, Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10$.

Reak. Temp. °C.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.	Volum- zunahme; Mal.
500	18.6	1.4	76.6	3.4	85.4	3.5
600	18.6	3.0	77.7	0.7	96.4	4.4
700	18.2	3.2	78.1	0.5	97.7	4.3
800	17.2	4.4	77.9	0.5	97.7	4.3
900	16.8	5.4	77.4	0.4	98.2	4.4
1000	16.0	6.0	78.0	0.0	100.0	4.2

Abbildung 6 zeigt die Verhältnisse zwischen dem Zersetzungsgrad α des Methans und der Reaktionstemperatur in den Fällen, in denen man bald mit Katalysator, bald ohne ihn, sowie bald mit mehr, bald mit weniger Menge Wasserdampf gearbeitet hat.

Die Kurve in Abbildung 6 bedeutet:

- A ohne Katalysator mit wenig Wasserdampf (Tafel 6)
- B ohne Katalysator mit viel Wasserdampf (Tafel 9)
- C mit Katalysator und wenig Wasserdampf (Tafel 7)
- D mit Katalysator und viel Wasserdampf (Tafel 10)
- E mit Nickel allein und viel Wasserdampf (Tafel 14)
- F Vermögenskurve des Nickels.

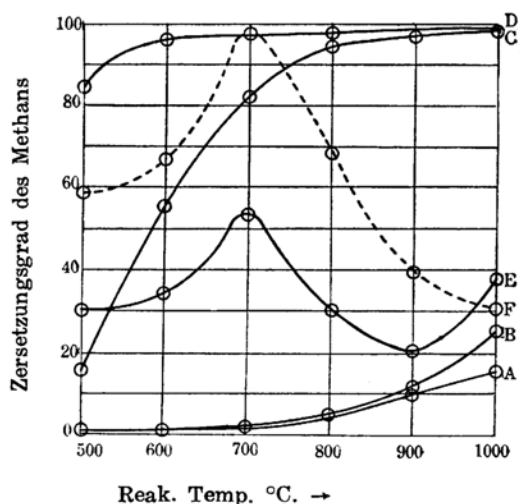


Abb. 6. Die Kurve Zersetzungsgrad des Methans.

Tafel 11 und 12 zeigen die Resultate der Experimente, die ich zur genaueren Verfolgung der Einflüsse des Wasserdampfs auf Methan-

Wasserdampf-Reaktionen bei 600°C. vorgenommen habe. In Tafel 11 ist die Methangeschwindigkeit konstant und die Menge des Wasserdampfes verändert, so dass die Geschwindigkeit des letzteren sich verändert. In Tafel 12 ändert sich die Geschwindigkeit des Wasserdampfes und ist die gesamte Geschwindigkeit des Ganzen konstant. Als Katalysatoren wurde Nickel, Alumina und Porzellan verwendet.

Tafel 11.

Exp. Nr. b 49, Kat. Nr. B 39, Reak. Temp. 600°C. Gas. Ges. 5 lt/St.

$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	CO_2	H_2	CH_4	CO	Z.G.
17.5	19.8	79.2	0.0	1.0	100.0
10.5	19.2	78.9	0.1	1.8	99.5
7.5	18.5	77.8	0.5	3.2	96.5
5.1	17.2	76.9	0.9	5.0	96.1
3.3	16.6	75.7	2.2	5.5	91.0
2.0	12.3	69.0	11.7	7.0	62.2
0.5	2.0	48.4	47.8	1.8	7.5

Tafel 12.

Exp. Nr. b 47, Kat. Nr. B 39, Reak. Temp. 600°C.

CH_4 lt/St.	$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	CO_2	CO	H_2	CH_4	Z.G.
2.0	20.0	19.2	1.4	79.4	0.0	100.0
3.6	11.0	19.3	2.4	78.2	0.1	99.5
5.0	7.5	18.7	2.6	78.1	0.6	97.2
6.6	5.3	16.2	5.3	77.8	0.7	96.9
11.0	3.6	14.3	8.2	75.9	1.6	93.3

c) *Einfluss der Temperatur und des Drucks auf die Reaktionen.* Die Wirkung der Temperatur auf die Reaktionen ist, theoretisch und experimentell, aus der oben angegebenen Tafel der Gleichgewichtskonstanten zu ersehen.

Wenn der Reaktionsdruck annimmt, so fällt die Reaktionstemperatur, da bei der Reaktion eine Vergrößerung des Volumens entsteht.

Tafel 13 zeigt die Resultate der Experimente unter dem Druck resp. 760, 400, 200, 100 und 50 mm. der Quecksilbersäule. Einfluss des Drucks wird unter 200 mm. Quecksilbersäule sichtbar. Unter 500°C. zersetzt sich Methan in Kohlenoxyd und Wasserstoff. Abbildung 7 zeigt die Verhältnisse zwischen Druck und Zersetzungsgrad α des Methans. Gasgeschwindigkeit ist 5.0 lt/St. $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2.0$. Als Katalysator wurde Nickel-Alumina verwendet. Da dieser Katalysator nur mittelmässiges Beschleunigungsvermögen hat, so sind die Resultate verhältnismässig schlecht, bei Verwendung besserer Katalysatoren aber kann man schon auf bessere Resultate rechnen.

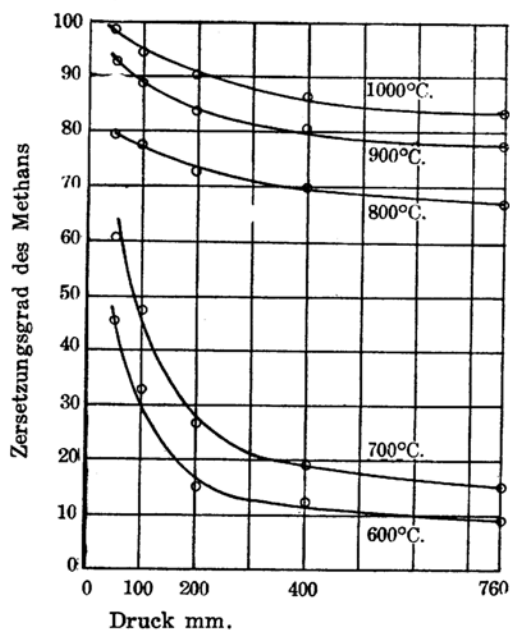


Abb. 7. Druck und Zersetzungsgrad.

Tafel 13.

Exp. Nr. a 101-a 150, Kat. Nr. A 47, Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 2.0$.

Reak. Temp. °C	Druck mm. Hg	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
600	50	5.0	13.5	59.5	22.0	45.7
"	100	5.0	10.4	53.3	31.3	33.6
"	200	4.4	5.0	34.2	56.4	14.8
"	400	4.2	4.7	30.7	60.4	12.8
"	760	3.6	3.4	22.7	70.3	9.1
700	50	1.7	19.8	64.6	13.9	60.7
"	100	1.0	18.3	57.2	23.5	45.5
"	200	3.0	10.7	45.3	41.0	25.0
"	400	3.7	7.8	40.5	48.0	19.3
"	760	4.2	5.6	34.3	55.8	14.9
800	50	2.0	21.0	71.1	5.9	79.5
"	100	2.0	22.0	69.0	7.0	77.3
"	200	1.7	20.8	68.8	8.7	72.2
"	400	1.0	21.0	68.5	9.5	69.8
"	760	1.9	20.0	67.1	11.0	66.5
900	50	0.3	24.5	73.5	1.8	93.3
"	100	0.3	24.4	72.1	3.2	88.5
"	200	0.0	24.0	71.5	4.5	84.3
"	400	0.0	22.8	71.7	5.5	80.5
"	760	0.0	22.6	70.9	6.5	77.7
1000	50	0.0	24.8	75.0	0.2	99.0
"	100	0.0	24.2	74.5	1.3	95.0
"	200	0.0	24.0	73.6	2.4	91.0
"	400	0.0	23.2	73.3	3.5	86.7
"	760	0.0	22.0	73.4	4.4	83.5

d) *Nickel-Katalysator*. Unter den ausgeführten vielen Experimenten, hat sich das Nickel als der beste Katalysator bewährt, und welches ich im folgenden gedenke, u. zw.

1. Nickel allein. 2. Promotor und Träger 3. Katalysator aus zwei Elementen. 4. Beifügemenge des Promotors, Konzentration und Korngrösse des Katalysators. 5. Kontaktdauer. 6. Röstungs- und Reduktions-Temperatur. 7. Haltbarkeit des Katalysators. 8. Katalysator mit Alkalien.

1. Anwendung des Nickels allein. Wenn man Nickel allein gebraucht, so sinkt die Wirkung des Katalysators bedeutend durch Semisinterung herab. Da die Reaktion eine endothermische und oberfläche ist, so ist die Wirkung eine ganz andere als die der Reaktionswärme.

Die Resultate bei Anwendung des Nickels ohne Träger und Promotor, sind in Tafel 14 zusammengestellt. Das Nickel wurde hierbei aus Nickel-nitrat und Alkali hergestellt, indem das so erhaltene Nickelhydroxyd bei 500°C. geröstet und bei 300°C. mit Wasserstoff reduziert wurde.

Tafel 14.

Exp. Nr. b 23, Kat. Nr. B 16, Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10.0$.

Reakt. Temp. °C	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
500	14.0	0.8	51.0	34.2	30.2
600	13.5	0.6	58.4	27.5	33.9
700	16.5	1.4	66.4	15.7	53.3
800	11.4	3.8	57.0	27.8	35.3
900	8.8	3.0	41.1	47.1	20.0
1000	10.7	5.4	57.6	26.3	37.9

Zersetzungsgrad des Methans steigt mit Temperaturerhöhung, aber bei 800°C. sinkt er plötzlich, bei 900°C. hat er die niedrigsten Werte und über 1000°C. steigt er wieder langsam auf. Diese Erscheinung die auf den ersten Blick unregelmässig erscheint, führt sich, bei genauerer Beobachtung, auf folgenden Ursachen zurück.

Die Reaktion schreitet mit der Steigerung der Temperatur fort, aber an einem Punkt vermindert sich das katalytische Vermögen des Katalysators plötzlich und der Zersetzungsgrad sinkt herab, obgleich die Temperatur immer höher steigert, bleibt das katalytische Vermögen am niedrigsten. Die langsame Steigerung des Zersetzungsgrades ist der Wirkung der Wärme, nicht der des Katalysators, zuzuschreiben. Das katalytische Vermögen hat bei 700°C. den maximalen Wert und sinkt mit der Steigerung der Temperatur wieder herab. Abbildung 6 zeigt graphisch dieses Verhältnis. Kurve E zeigt den Zersetzungsgrad der oben erwähnten Reaktion, Tafel 14 mit Nickel Katalysator. Kurve A das Resultat ohne Katalysator, Tafel 6, Kurve F Vermögenskurve des Katalysators, die sich aus Kurve E und A ergibt. Man kann die Ergebnisse des Experimentes aus Kurve A, E, F erklären.

Verminderung der Oberfläche durch Halbsinterung verursacht

schnelle Verminderung des katalytischen Vermögens des Nickels. Diese Tatsache ist aus folgenden Experimenten deutlich zu ersehen. Wenn man die Verwandlung des Katalysators in einem durchsichtigen Quarzrohr beobachtet: das reduzierte Nickel zeigt bei 300°C. eine schwarze Farbe, bei 500°C. eine graue, bei 600°C. koaguliert es allmählich zu grauen Körnern, welche metallisch glänzende Partikeln haben. Diese Erscheinung schreitet mit der Temperatursteigerung fort. Bei 1000°C. tritt das Nickel als grosskörniges Metall hervor. Dieses hat ziemlich gleiches Vermögen wie das marktmässige körnige Nickel. Die Temperatur, wo reduziertes Pulver des Nickels zur Koagulierung und Halbsinterung kommt, ist verhältnismässig niedrig, schon bei 600°C. vermindert sich das Vermögen des Katalysators, der Zersetzungsgrad des Methans aber erst nach längerer Zeit.

Tafel 15 und Abbildung 8 erklären die Tatsache.

Tafel 15.

Exp. Nr. b 24, Kat. Nr. B 16, Gas. Ges. 5 lt/St., Reak. Temp. 600°C., $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 10.0$.

Verlauf (Min.)	CO_2	CO	H_2	CH_4	Z.G.
60	15.0	1.2	60.8	23.0	41.3
90	15.0	1.0	59.5	24.5	39.8
120	14.4	1.0	56.2	28.4	35.1
150	14.8	1.0	58.3	25.9	37.9
180	14.8	1.1	60.0	24.1	39.9
210	13.8	1.0	52.6	32.6	31.2
240	12.5	1.0	55.2	31.3	30.1
270	12.6	0.8	51.2	35.4	27.4
300	13.1	1.0	54.9	31.0	31.2
330	11.0	0.8	49.9	38.3	23.5
360	11.8	1.1	49.4	37.7	25.5
420	12.6	1.0	51.7	34.7	28.2

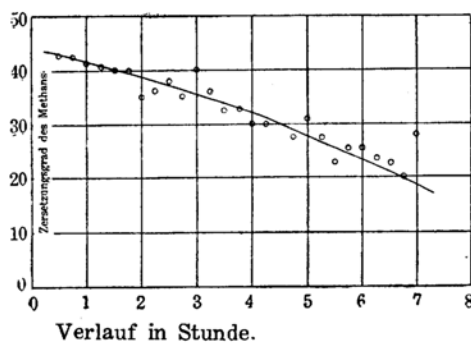


Abb. 8. Verminderung des katalytischen Vermögens des Nickels.

Katalysator mit geringem Vermögen gibt schwankende und unbestimmte Resultate (Tafel 15). Wenn man Nickel allein gebraucht, kann man eine Verminderung des katalytischen Vermögens infolge einer langdauernden Temperatursteigerung nicht vermeiden. Um einer Verminderung des katalytischen Vermögens vorzubeugen, versuchte ich die Anwendung des Promotors und Trägers. Der Zusatz dieser Materien hat ge-

wissermassen meiner Erwartung entsprochen.

2. Promotor und Träger. Die Wirkung des Promotors auf den Katalysator ist eine günstige; insbesondere Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Chromoxyd u.s.w. haben in zweckmässiger Menge einen wichtigen Einfluss entfaltet. Tafel 16 zeigt die Resultate, die sich bei Gebrauch des Nickelkatalysators, und der schwer reduzierbaren Oxyde in verschiedenen Mengen-Verhältnisse ergeben haben; Reaktionstemperatur, 970°C. , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=2.0$. Dabei wurde Nickeloxyd Pulver mit dem anderen Oxyd Pulver vermischt, das Ergebnis war aber besser als mit Nickel allein.

Tafel 16.

Exp. Nr. a 70-a 100, Kat. Nr. A 45-A 67, Reak. Temp. 970°C. , Gas. 5 lt/St., $\text{H}_2\text{O}/\text{CH} = 2.0$.

Kat. Nr.	Bestandteil des Katalysators Ni+Al ₂ O ₃ (Mol)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
A 45	0.9 : 0.1	2.8	20.2	75.3	1.7	93.0
A 46	0.7 : 0.3	0.8	24.6	73.5	1.1	95.8
A 47	0.5 : 0.5	4.4	20.1	73.6	1.9	92.8
A 48	0.3 : 0.7	0.7	23.4	74.0	1.9	92.8
A 49	0.1 : 0.9	0.6	23.5	74.2	1.7	93.5
Ni : MgO						
A 51	0.9 : 0.1	1.1	22.1	75.3	1.5	94.0
A 52	0.7 : 0.3	0.6	23.7	75.2	0.5	94.0
A 53	0.5 : 0.5	2.0	21.5	73.3	3.2	91.2
A 54	0.3 : 0.7	0.4	23.0	74.3	2.3	91.0
A 55	0.1 : 0.9	1.6	23.1	73.3	2.0	92.5
Ni : SiO ₂						
A 60	0.1 : 0.9	0.8	22.1	73.3	3.8	85.2
Ni : Cr ₂ O ₃						
A 65	0.1 : 0.9	1.6	21.8	72.0	4.6	83.5
Ni :						
A 67	10% Ni	2.8	22.4	73.3	1.5	94.5

Die Anwendung eines richtigen Trägers befördert ferner die leichte Formgebung des Katalysators, Verhütung der Halbsinterung und so kann man feuerfestere und bequemere dauerhaftere Katalysatoren gewinnen. Als Träger muss man feuerfeste und poröse Materien, wie Bimsstein, Porzellan, Kaolin, feuerfesten Ziegel usw. erwähnen. Da aber diese Materie in ihren Eigenschaften und Komponenten sehr verschieden sind, so lässt sich etwas Allgemeingültiges darüber nicht sagen. Bimsstein ist poröse aber nicht feuerfest und kann deshalb nur bei niederer Temperatur in Betracht kommen, bei einer höheren Temperatur versagt er ganz und gar. Porzellanscherben und feuerfester Ziegel kommen in Frage, aber sie passen nicht zu Formgebung und Anhaften des Nickels. Die Mazerationsmethode in Salzlösung ist nicht am Platz, weil bei der Trocknung die Konzentration der Oberfläche des Katalysators zu gross wird und ein Film der Metalle sich bildet. Der Katalysator mit Kaolin und Nickelhydroxyd unter Mischung mit Wasser und Formgebung

ist der wirksamste unter den Niederschlagskatalysatoren. Dagegen von den Röstungskatalysatoren entfaltet der aus Nickel und Chromoxyd die beste Wirkung.

Andere Materien z.B. Alumina, Kieselsäure, Magnesia können in Frage kommen, nur die Formgebung ist bei ihnen etwas schwierig. Tafel 17 zeigt die Resultate der Experimente, in denen ich dem Nickel als Katalysator Alumina, Magnesia, Kieselsäure und Chromoxyd als Promotor und Bimsstein als Träger beigegeben habe. Diese bilden zusammen mit Lösungsgemischen der Nitraten Niederschläge.

Tafel 17.

Ges. Gas. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10-7$, Ni-Katalysator.

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Träger	Promotor	Reak. Temp. °C	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 22	B 15	Bimsstein	Al ₂ O ₃	500	18.2	3.1	75.9	2.8	88.3
				600	18.0	4.0	76.9	1.1	95.8
				700	17.1	4.5	78.0	0.4	98.0
b 38	B 30	Feuerfester Ziegel	Al ₂ O ₃	500	19.2	0.9	76.4	3.5	85.3
				600	17.6	3.1	76.5	2.8	88.0
				700	18.6	2.6	77.8	1.0	95.5
b 43	B 37	Porzellan	Al ₂ O ₃	500	19.4	1.8	76.7	2.1	90.8
				600	18.2	3.1	77.5	1.2	94.7
				700	19.2	3.0	77.3	0.5	98.5
b 66	B 58	Kaolin	Al ₂ O ₃	500	19.2	1.2	76.2	3.4	89.3
				600	18.9	3.0	77.3	0.8	96.5
				700	18.2	3.0	78.3	0.5	97.7
				800	17.2	4.2	78.4	0.2	99.0
				900	15.5	6.0	78.5	0.0	100.0
				1000	15.5	7.4	77.1	0.0	100.0
b 72	B 55	Kaolin	MgO	500	19.5	1.4	74.4	4.7	81.5
				600	19.6	1.8	77.3	1.3	94.2
				700	19.3	2.0	77.8	0.9	96.0
				800	18.8	2.0	78.5	0.8	96.3
				900	18.3	2.8	78.1	0.8	96.5
				1000	18.2	4.1	76.9	0.7	97.0
b 76	B 40	Kaolin	Cr ₂ O ₃	500	18.7	1.0	75.6	4.7	80.8
				600	18.8	2.1	77.8	1.3	94.0
				700	18.6	2.9	77.7	0.8	96.5
				800	16.6	5.1	77.6	0.7	96.8
				900	15.5	6.9	77.1	0.5	98.0
				1000	15.0	7.6	76.9	0.5	98.0
b 14	B 9	Bimsstein	Fe ₂ O ₃	500	17.4	1.8	68.7	12.1	61.3
				600	16.7	4.4	76.1	2.8	88.3
				700	13.6	7.0	76.8	2.6	88.8

3. Katalysator besteht aus zwei Metallen. Weiter studierte ich die Wirkung Nickel-Katalysators mit Kupfer, Eisen, Silber, Kobalt, Mangan und Chrom auf Methan-Wasserdampf-Reaktion. Doch konnte ich keinen bedeutenden Einfluss beobachten. Die erhaltenen Resultate sind in Tafel 18 zusammengestellt. Dabei fand ich aber einen feuerbeständigen Katalysator, der, wie unten erwähnt wird, durch Röstungs- und Reduktions-Temperatur wenig beeinträchtigt wird, Reaktionstemperatur 1000–1100°C. Methangeschwindigkeit 100 lt/St. Verhältnis Methans zu Wasser ist 2.0.

4. Menge des Promotors, Konzentration und Korngrösse des Katalysators. Wenn man die Menge der Alumina des Katalysators in Alumina-Nickel Reihe verändert, so ergeben sich interessante Resultate. Es stellte sich nämlich heraus, dass es eine optimale Beifügungsmenge des Promotors gibt, Tafel 19. Der Katalysator wird folgendermassen hergestellt; die Lösung der Nitrate des Nickels und Aluminiums wird in gewissem Verhältniss vom feuerfesten Ziegel absorbiert und getrocknet und geröstet und mit Wasserstoff sorgfältig reduziert.

Tafel 18.

Gas. Ges. 70 lt/St., Reak. Temp. 1000°C., $H_2O/CH_4 = 2.0$, Ni-Katalysator.

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Träger	Promotor	Reak. Temp. °C	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z G.
g 25	G 1	Kaolin	Al ₂ O ₃	880	3.8	20.5	74.6	1.1	95.8
g 22	G 2	Kaolin	Bauxite	990	5.5	17.6	73.1	3.8	86.0
g 40	G 3	Kaolin	Fe ₂ O ₃	800	5.2	16.2	71.7	6.7	76.0
g 34	G 5	Kaolin	Ag	1000	3.8	18.6	72.6	0.9	96.2
g 37	G 6	Kaolin	MnO ₂	950	4.4	17.4	71.0	7.2	75.2
g 36	G 8	Kaolin	Cu	1100	8.2	17.4	64.8	9.3	73.5
g 33	G 12	Kaolin	Co	990	7.3	15.9	76.0	0.8	96.5
g 19	G 13	ohne	Bauxite	1000	4.6	20.0	74.4	1.0	95.0

Tafel 19.

Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 7$.

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Katalysator Ni : Al ₂ O ₃ mol.	Reak. Temp. °C	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 41	B 32	1 : 0.500	500	17.2	1.4	68.1	13.3	58.3
b 36	B 28	1 : 0.250	500	16.7	2.1	71.4	9.8	65.7
b 35	B 27	1 : 0.100	500	16.6	0.8	73.5	9.1	65.7
b 34	B 26	1 : 0.050	500	17.8	1.3	71.9	9.0	68.0
b 38	B 30	1 : 0.025	500	19.2	0.9	76.4	3.5	85.2

Tafel 19.—(fort.)

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Katalysator Ni: Al ₂ O ₃ mol.	Reak. Temp. °C	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 40	B 33	1 : 0.010	500	17.4	1.8	72.7	8.1	70.0
b 37	B 29	1 : 0.005	500	15.8	0.8	69.7	13.7	54.7
b 39	B 31	1 : 0.000	500	17.2	1.5	69.6	11.7	61.4
b 41	B 32	1 : 0.500	600	18.8	1.7	74.8	4.7	81.3
b 36	B 28	1 : 0.250	600	18.6	1.4	73.6	6.4	75.7
b 35	B 27	1 : 0.100	600	18.9	1.2	74.7	5.2	79.5
b 34	B 26	1 : 0.050	600	18.7	1.6	73.9	5.8	78.0
b 38	B 30	1 : 0.025	600	17.7	3.1	76.7	2.5	89.2
b 40	B 33	1 : 0.010	600	18.9	1.8	75.8	3.5	85.5
b 37	B 29	1 : 0.005	600	18.2	1.7	73.4	6.7	74.8
b 39	B 31	1 : 0.000	600	17.6	1.8	69.6	11.0	63.8
b 41	B 32	1 : 0.500	700	19.6	2.2	75.6	2.6	89.3
b 36	B 28	1 : 0.250	700	18.6	2.0	76.6	2.8	88.0
b 35	B 27	1 : 0.100	700	18.6	2.0	77.5	1.9	91.5
b 34	B 26	1 : 0.050	700	18.7	3.0	76.5	1.8	92.1
b 38	B 30	1 : 0.025	700	18.6	2.6	77.8	1.0	95.5
b 40	B 33	1 : 0.010	700	18.9	2.6	76.7	1.8	92.3
b 37	B 29	1 : 0.005	700	18.2	2.1	74.7	5.0	80.2
b 39	B 31	1 : 0.000	700	17.1	3.4	73.8	5.7	78.2

Zur Bestimmung der optimalen Konzentration des Katalysators auf dem Träger habe ich Experimente angestellt, die in der Tafel 20 angegeben sind. Bei Konzentration des Nickels über 7–8% der Gewichte des Trägers, hat der Katalysator ein sehr wirksames Vermögen, aber unter 7% sinkt das Vermögen deutlich herab, während bei einer Konzentration über 10% er in seiner Wirkung kaum beeinflusst wird. So befindet sich die optimale Konzentration des Katalysators in der Nähe von 10%: Grosse Konzentration bei Bimsstein, ferner feuerfestem Ziegel, hat einen schlechten Einfluss, auf den Träger, da eine Sinterung des Metalls leicht auf der Oberfläche des Katalysators geschieht. Die optimale Konzentration bei Porzellan ist 7% und die bei Kaolin ist 10%. Bei Porzellan ist, je nach der Darstellungsweise des Katalysators, die Konzentration an der Oberfläche grösser als im Innern. Der Oberflächenzustand des Trägers spielt hierbei eine wichtige Rolle, so dass man die optimale Konzentration des Katalysators nicht so einfach bestimmen kann.

Tafel 20.

Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 7$.

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Konzentration %	Reakt. Temp. °C	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
Träger : Bimsstein.								
b 45	B 35	1.6	500	17.5	1.5	72.2	8.8	68.0
b 42	B 34	3.0	500	18.4	1.4	72.3	7.9	71.5
b 43	B 37	7.0	500	19.4	1.8	77.2	1.6	93.0
b 44	B 38	16.0	500	20.1	1.5	76.6	1.8	92.0
b 45	B 35	1.6	600	18.0	2.8	73.4	5.8	78.1
b 42	B 34	3.0	600	18.2	2.3	73.9	5.6	78.5
b 43	B 37	7.0	600	18.2	3.1	77.8	0.9	95.9
b 44	B 38	16.0	600	19.0	2.2	78.2	0.6	97.0
b 45	B 35	1.6	700	18.0	3.7	73.9	4.4	83.1
b 42	B 34	3.0	700	17.6	2.7	76.3	3.4	85.7
b 43	B 37	7.0	700	19.0	3.0	77.7	0.3	98.7
b 44	B 38	16.0	700	18.2	3.6	78.2	0.0	100.0
Träger : Feuerfester Ziegel.								
b 54	B 59	5.0	500	18.4	1.6	72.4	7.6	72.4
b 55	B 60	8.0	500	18.7	1.5	77.2	2.6	83.5
b 57	B 58	9.8	500	19.8	1.2	77.9	1.1	95.0
b 56	B 61	12.2	500	19.4	1.1	78.5	1.0	95.5
b 54	B 59	5.0	600	18.0	2.0	78.8	11.2	94.7
b 55	B 60	8.0	600	19.0	1.8	78.2	1.0	95.5
b 57	B 58	9.8	600	19.6	2.2	77.6	0.6	97.4
b 56	B 61	12.2	600	19.4	1.8	78.3	0.5	97.7
b 54	B 59	5.0	700	18.7	3.3	77.0	1.0	95.7
b 55	B 60	8.0	700	18.0	2.2	79.2	0.6	97.0
b 57	B 58	9.8	700	18.2	2.8	78.7	0.3	98.5
b 56	B 61	12.2	700	18.5	2.7	78.6	0.2	99.0

Der Katalysator durch Niederschlagsmethode hat homogene Struktur an der Oberfläche und im Innern, so dass die Konzentration leicht bestimmt wird. Je kleiner die Körner des Katalysators ist, desto grösser ist deren Oberfläche, desto besser die Wirkung, zugleich wird aber Widerstand gegen den Gaszug grösser. Tafel 21 zeigt die Resultate mit verschiedener Körngrösse des Katalysators.

Tafel 21.

Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10$.

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Reak. Temp. °C.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 75	B 58	500	18.7	1.5	73.9	5.9	77.5
b 74	B' 58	500	19.0	1.6	76.4	3.0	86.9
b 65	B'' 58	500	18.8	1.9	76.4	2.9	87.7
b 75	B 58	600	19.1	1.9	77.4	1.6	92.8
b 74	B' 58	600	19.0	2.6	78.5	0.7	96.7
b 65	B'' 58	600	18.6	2.6	78.3	0.5	97.7
b 75	B 58	700	17.8	2.8	78.0	1.4	93.5
b 65	B' 58	700	18.3	3.0	78.3	0.4	98.5
b 65	B'' 58	700	18.4	3.6	77.7	0.3	98.7

Korngrösse B 58 10 mm / 10 mm Zylinder.
 B' 58 3 mm / 4 mm „
 B'' 58 2 mm / 3 mm „

5. *Kontakt d a u e r*. Sie ist ein sehr wichtiger Faktor für den Fortgang der Reaktion, und wird durch vielen Bedingungen z.B. Katalysator, Temperatur und Gasgeschwindigkeit usw. bedingt. Zur Aufklärung dieser Punkte habe ich folgende zwei Experimente ausgeführt. Einmal veränderte ich die Menge der Katalysatoren, die zu Kaolin-Alumina-Nickel Reihe gehören, wobei die Geschwindigkeit des Gases konstant blieb. Das zweite Mal versuchte ich die Experimente bei gleicher Menge des Katalysators und verschiedener Menge der Wasserdämpfe. Nachfolgende Formel zeigt die Kontaktdauer.

$$\text{Kontaktdauer (Sek.)} = \frac{\text{Volum des Katalysators in c.c.}}{\text{Methan Volum pro Stunde in c.c.}} \times 3600$$

Bei 700°C. beträgt sie, nach der Gleichung $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$, 25–20 Sekunde und 10–15 Sekunde bei 900°C. nach der Gleichung $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$.

Tafel 22 und 23 sind die Resultate, und Abbildung 9 zeigt die Verhältnisse zwischen Kontaktdauer und unverändertem Methan im Reaktionsgas.

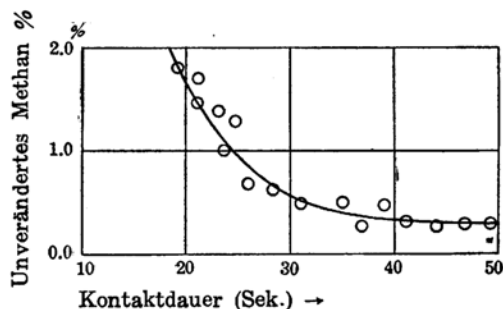


Abbildung 9. Kontaktdauer und unverändertes Methan.

Tafel 22.

Kat. Nr. B 58., Gas Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10$.

Exp. Nr.	Kat. Gewicht g.	Kontakt-Dauer (Sek.)	Reaktions-Temp. °C.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 68	10	12.3	500	17.4	1.4	68.0	13.2	58.8
			600	17.8	2.4	71.7	8.1	71.2
			700	17.0	4.0	73.4	5.5	79.2
b 69	20	24.6	500	19.5	1.1	73.2	6.2	75.5
			600	18.4	2.4	77.7	1.5	93.2
			700	17.6	4.4	76.7	1.3	94.5
b 66	30	37.0	500	19.3	0.8	76.9	3.0	87.0
			600	18.9	3.0	77.3	0.8	96.5
			700	18.3	3.0	78.1	0.5	97.7
b 70	40	49.3	500	19.4	2.1	76.9	1.6	91.0
			600	19.1	2.2	78.1	0.6	97.2
			700	18.5	3.4	77.8	0.3	98.5

Tafel 23.

Exp. Nr. b 73, Kat. Nr. B 58, Reak. Temp. 600°C., $H_2O/CH_4 = 7$.

Gas Geschwindigkeit (Lt/St)	Kontakt Dauer (Sek.)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
4.2	44	17.5	5.0	77.1	0.4	98.0
4.8	39	18.2	3.3	78.0	0.5	97.7
5.3	35	17.8	4.1	77.4	0.7	96.7
6.0	31	17.9	3.8	77.6	0.7	96.7
7.2	26	17.4	4.4	77.3	0.9	96.0
8.0	23	18.0	3.6	76.7	1.7	92.7
8.9	21	17.8	3.5	76.5	2.2	90.6
9.9	19	17.9	3.6	76.5	2.2	90.6

6. Röstungs- und Reduktions-Temperatur des Katalysators. Im allgemeinen ist die Röstungs- und Reduktions-Temperatur des Katalysators bei der Nickel-Kaolin-Alumina Reihe sehr wichtig. Diese Tatsache ist aus der Tafel 24 deutlich zu ersehen. Der bei 400, 500 resp. 600°C. geröstete Katalysator wird bei 300°C. durch Wasserstoff reduziert, bei 350°C. ist er schon wirksam; bei 600°C. beträgt der Zersetzungsgrad 97.7. Die Erhöhung der Röstungstemperatur steigert die Reduktionstemperatur und setzt das Vermögen herab.

Der Katalysator, geröstet bei 900–1000°C., kann nicht unter 600–700°C. reduziert werden. Er verliert auch unter niedriger Temperatur die katalytische Wirkung. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung inaktiver Verbindungen (Silikat und Aluminat) infolge einer Wirkung des Nickels auf den Träger. Zur Aufklärung dieser Vorgänge machte ich die Experimente, wie in Tafel 25 gezeigt, durch Gebrauch von Nickel Silikat (meta) und Aluminat (meta) als Katalysator. Diese Katalysatoren sind unter niedriger Temperatur unwirksam, bei höher Tempe-

rature aber sind sie wirksam. Abbildung 10 zeigt die Verhältnisse zwischen der Temperatur und dem Zersetzungsgrad des Katalysators bei verschiedener Röstungstemperatur.

Tafel 24.

Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10$, Katalysator 30 g.

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Röst-Temp.	Reduk. Temp.	Reak. Temp.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 83	B 46	400	300	300	1.2	0.8	2.7	95.3	2.1
				350	10.6	1.3	35.7	52.4	18.3
				400	16.8	0.9	61.9	20.4	45.1
				500	19.1	1.3	74.1	5.5	79.3
				600	19.0	3.4	77.1	0.5	97.8
				700	17.7	4.5	77.6	0.2	98.9
				800	16.3	5.5	78.0	0.2	99.3
				900	15.9	6.4	77.7	0.0	100.0
				1000	14.8	7.2	78.0	0.0	100.0
b 84	B 47	500	300	350	8.5	0.8	33.7	57.0	16.3
				400	11.1	1.0	40.9	47.0	20.5
				500	18.4	1.4	76.8	3.4	85.5
				600	18.5	2.8	77.0	1.7	92.6
				700	17.8	3.8	77.3	1.1	95.2
				800	16.0	5.4	77.7	0.9	96.0
				900	15.9	6.1	77.4	0.6	97.3
				1000	13.0	9.4	77.4	0.4	98.2
b 92	B 48	600	300	350	7.2	0.8	30.9	61.1	10.8
				400	15.1	1.0	58.5	25.4	38.8
				500	18.9	2.3	73.9	4.9	81.2
				600	18.7	2.8	76.9	1.6	93.0
				700	17.7	3.4	78.2	0.7	97.0
				800	17.1	5.4	77.1	0.4	98.2
				900	15.8	5.7	78.1	0.4	98.2
				1000	15.5	6.3	78.2	0.0	100.0
b 87	B 49	700	300	350	2.4	1.4	6.5	89.7	4.1
				400	7.6	1.2	28.4	63.4	11.9
				500	18.3	1.2	69.3	11.2	63.5
				600	18.2	3.0	77.0	1.8	92.2
				700	18.0	3.5	77.4	1.1	95.0
				800	16.4	4.8	78.1	0.7	96.7
				900	16.2	5.5	77.8	0.5	97.5
				1000	15.4	6.8	77.5	0.3	98.5
b 86	B 50	800	400	400	5.7	0.8	23.6	69.9	8.5
				500	14.2	1.0	56.7	28.1	35.1
				600	17.4	1.7	69.6	11.3	62.8
				700	17.1	3.8	78.0	1.1	94.8
				800	16.9	4.6	77.8	0.7	96.8
				900	16.7	5.0	77.8	0.5	97.7
				1000	14.0	8.0	77.7	0.3	98.5
b 94	B 51	900	600	600	10.5	1.0	38.4	50.1	18.6
				700	16.0	2.6	73.3	8.1	68.2
				800	17.4	3.7	77.1	1.8	92.2
				900	15.3	7.5	76.2	1.0	95.7
				1000	16.3	4.9	77.9	0.9	95.9
b 88	B 52	1000	700	700	16.3	2.5	68.3	12.9	59.3
				800	16.0	5.4	76.8	1.8	92.2
				900	15.6	5.5	78.0	0.9	96.0
				1000	14.7	6.4	78.2	0.7	96.8

Tafel 25.

Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 7$.

Exp. Nr.	Katalysator.	Reak. Temp. °C.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
f 17	Nickel- + meta- Silikat F 11	600	1.0	0.5	0.0	96.5	1.5
		700	3.0	0.0	1.3	95.7	3.0
		800	13.5	1.5	35.0	50.0	23.1
		900	14.2	3.1	49.3	35.5	32.8
		1000	14.6	7.4	73.7	4.3	83.8
f 13	Nickel- Aluminat F 13	610	7.2	0.6	27.7	65.0	10.7
		700	10.2	2.4	50.1	36.3	25.8
		800	12.1	5.8	68.7	13.4	57.3
		900	12.8	7.2	74.4	5.6	78.3
		990	12.6	7.8	75.6	4.0	83.8

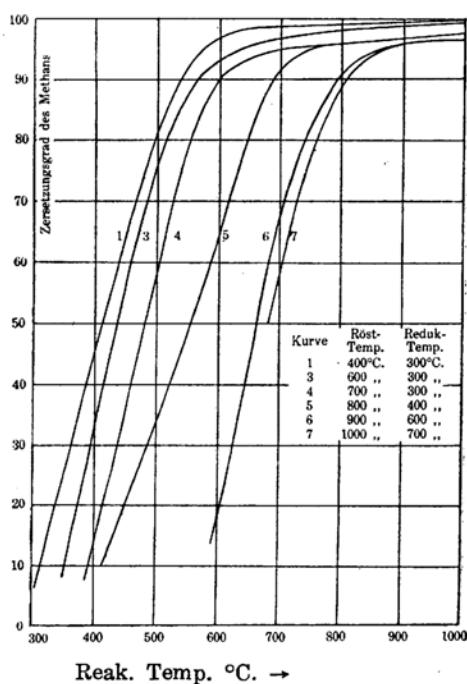


Abb. 10. Röstungstemperatur und Zersetzungsgrad des Methans.

Metalloxyde, die kein Wirkungsvermögen haben, werden aktiv, wenn sie bei über 800°C. durch Methan reduziert werden. Es gibt auch Katalysatoren, welche durch Röstungstemperature nicht beeinflusst werden, z.B. derjenige, der aus Nickelbichromat durch Hitzezerersetzung hergestellt wird. Seine Wirksamkeit ist zwar etwas geringer aber sie sind feuerfest. Tafel 26 zeigt diese Verhältnisse.

Tafel 26.

Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10$.

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Röst-Temp. °C.	Reak. Temp. °C.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 80	B 52	1000	800	1.2	0.8	2.5	95.5	2.1
			900	1.8	4.4	15.6	78.2	7.4
			1000	16.0	5.8	75.5	2.7	88.9
			1100	15.9	5.7	77.6	0.7	96.8
b 81	B 51	900	600	1.2	1.0	2.5	95.3	2.3
			700	1.2	0.8	6.9	91.1	21.6
			800	1.6	1.0	6.7	90.7	26.0
			900	1.6	4.0	12.4	82.0	63.8
			1000	17.0	5.0	75.3	2.7	89.0

7. Lebensdauer und Vergiftung des Katalysators. Bestimmung der Lebensdauer, eine wichtige Eigenschaft des Katalysators, ist sehr schwer. Ich habe sie durch Gebrauch des Katalysators in Nickel-Alumina-Kaolin Reihe durch längere Zeit versucht. Die Resultate sind in Tafel 27 gezeigt. Katalysator B 58 ist unter verschiedenen Katalysatoren der wirksamste. Er wird unter Rücksicht der oben erwähnten Faktoren hergestellt und kann lange gebraucht werden.

Tafel 27.

Exp. Nr. b52, Reak. Temp. 600°C., Kat. Nr. B58, $H_2O/CH_4 = 10.0$, Gas. Ges. 5 lt/St.

Verlauf Stunde	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.	Volum-zunahme Mal.
1	19.2	1.8	78.0	1.0	95.5	5.2
10	19.1	1.8	78.9	0.2	99.0	5.2
20	18.5	2.1	79.4	0.1	100.0	5.2
30	19.1	2.6	78.2	0.1	99.5	5.2
40	19.6	1.6	78.4	0.4	98.5	5.2
50	19.5	2.9	77.2	0.6	98.2	5.2
60	19.1	2.0	78.9	0.0	100.0	5.0
70	19.1	1.7	78.5	0.7	96.7	5.1
80	19.1	2.6	77.3	1.0	95.5	5.0
90	19.2	3.2	77.0	0.6	97.5	4.9
100	19.6	2.0	78.3	0.1	99.5	5.1
110	18.9	2.4	78.3	0.4	98.2	5.2
120	18.4	2.9	78.6	0.1	99.5	5.2
130	19.4	2.4	77.4	0.8	96.5	5.1
140	19.3	2.0	78.5	0.2	99.0	5.2
150	19.3	1.5	78.6	0.6	97.2	5.2

Die Vergiftung des Katalysators beruht hauptsächlich auf der oben erwähnten Ursache. Schwefel und Arsen unter 0.004 g. in NM Gas beeinträchtigt bei höherer Temperatur das Vermögen nicht. Der aus Nickelsulfat hergestellte Katalysator hat nachfolgendes Vermögen, wie in Tafel 28. Schwefel hat wenig Einfluss auf die Reaktionen.

Tafel 28.

Exp. Nr. f 25, Kat. Nr. F 25, Gas. Ges., 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10$.

Reakt. Temp. °C.	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂
600	10.6	0.4	1.0	44.8	43.2
700	12.8	0.2	4.8	10.6	71.5
800	12.6	0.2	8.6	2.4	76.2
900	10.4	0.2	10.2	0.8	78.4
1000	13.0	0.2	7.8	0.0	79.0

Herstellungsweise des Katalysators ist sehr wichtig, so hat der aus Alumina und Nickelhydroxyd durch Mischung hergestellte Katalysator gutes Vermögen, aber der aus kolloidalem aktiven Alumina Gel oder Natriumaluminat Lösung mit überschüssigem Alkali hergestellte Katalysator zeigt kein Vermögen, auch wenn durch wiederholtes Auswaschen das Alkali entfernt ist.

Zwischen Silika und kolloidalem aktiven Silikagel besteht das gleiche Verhältnis. Gemisch aus Magnesia oder Kalk und Nickelhydroxyd in trockenem Zustand zeigt gutes Vermögen, aber das in feuchtem Zustand hergestellte zeigt kein Vermögen. Diese Resultate sind in Tafel 29 gezeigt.

Tafel 29.

Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 10$.

Exp. Nr.	Katalysator.	Reak. Temp. °C.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 95	Nickel + Magnesia (10%) F 1—F 5	600	1.2	1.2	0.0	96.4	1.2
		700	1.2	1.0	0.0	96.0	1.2
		800	1.4	1.6	2.0	93.2	3.1
		900	3.1	2.4	11.7	82.7	6.7
		1000	7.5	4.8	39.2	48.2	20.9
f 18	Nickel + Kalk	590	0.0	0.0	0.0	99.8	
		680	4.4	0.0	0.0	95.4	
		800	9.8	0.4	29.6	60.0	
	F 18	890	12.7	2.0	54.8	30.5	
		1000	13.8	6.4	68.8	11.0	

Tafel 29.—(fort.)

Exp. Nr.	Katalysator.	Reak. Temp. °C.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 01	Nickel + aktiv Alumina	600	0.8	0.0	0.0	99.2	
		700	0.6	0.0	0.0	99.4	
		800	0.8	1.8	1.0	98.2	
		900	2.8	1.8	1.0	94.4	
		1000	3.3	3.0	11.0	83.6	

8. Katalysator mit Alkalizusatz. Es wird gesagt, dass Katalysator mit kleiner Menge Alkali vortreffliches Vermögen hat. Zur Feststellung habe ich folgende Experimente vorgenommen. Tafel 30 ist ein Teil der Resultate. Ich kann es nicht beweisen, bin aber der Meinung, dass der Zusatz einer kleinen Menge Alkali unter 0.01 Mol das katalytische Vermögen nicht herabdrücke. Er macht aber das Leben des Katalysators kürzer.

Diese Resultate sind in Tafel 31 gezeigt.

Tafel 30.

Gas. Ges. 5 lt/St., H₂O/CH₄ = 10.

Exp. Nr.	Kat. Nr.	Bestandteil Kom des Katalysators.	Träger	Reak. Temp.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
b 4	B 3	Nickel	Feuerfester Ziegel	500	17.7	2.5	65.6	14.2	58.7
				600	17.6	2.0	70.6	9.8	66.7
				700	16.9	3.5	69.2	10.4	66.2
b 1	B 1	Ni-K ₂ CO ₃		500	16.2	1.2	65.4	17.2	50.1
				600	16.1	4.4	70.0	9.5	68.2
				700	14.1	5.8	67.2	12.9	60.7
b 25	B 17	Ni-Al ₂ O ₃		500	19.8	1.3	72.7	6.2	77.2
				600	18.1	2.4	74.7	4.8	81.0
b 2	B 2	Ni-Al ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃		500	18.9	3.0	71.2	6.9	76.2
				600	17.4	3.2	74.2	5.2	79.8
				700	17.0	4.3	76.7	2.0	91.4
				800	17.7	3.6	75.7	3.0	87.6
				900	16.9	4.9	75.5	2.8	88.5
				1000	14.8	7.3	75.6	2.3	90.6
b 22	B 15	Ni-Al ₂ O ₃	Bimsstein	500	18.1	3.1	76.9	1.9	91.7
				600	17.9	4.0	77.1	1.0	95.4
				700	17.2	4.5	78.3	0.0	100.0
b 7	B 4	Ni-Al ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃		500	18.8	2.1	74.2	4.9	81.0
				600	18.8	2.4	77.8	1.0	95.5
				700	18.8	2.6	77.4	1.2	94.7
				800	18.4	3.2	77.5	0.9	96.0
				900	17.1	3.6	78.5	0.8	96.5
				1000	16.4	5.4	77.6	0.6	97.2

Tafel 31.

Exp. Nr. b 19, Kat. Nr. B 10, Gas. Ges. 5 lt/St., $H_2O/CH_4 = 7$, Reak. Temp. $600^\circ C$.

Verlauf Stunde	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Z.G.
1	17.8	4.0	77.2	1.0	95.5
5	16.9	3.6	78.5	1.0	95.4
10	17.3	3.8	78.5	0.5	97.7
20	18.0	1.8	79.4	0.8	96.0
28	16.4	4.3	78.8	0.5	97.5
30	16.9	2.2	71.4	9.5	66.7
31	11.2	2.3	42.4	44.1	23.2

(Fortsetzung folgt)

*Naturgasforschungsinstitut des
Generalgouvernements
von Taiwan.*
