

## Studien über Oxydationszersetzung des Methans (Fortsetzung und Schluss).

Von Toyoziro OGURA.

(Eingegangen am 6. Juni 1941.)

**IV. Methan-Sauerstoff Reaktionen.** Man kann die Zersetzungsreaktionen des Methans durch Sauerstoff nach folgender Formel in fünf Klassen einteilen. Diese Reaktionen sind alle exothermische und das Reaktionsprodukt sind Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Reaktionen nach der Gleichung 1 und 2 sind sogenannte Verbrennung unter niederer oder höherer Temperatur und finden bei genügender Versorgung mit Sauerstoff statt. Reaktionen nach der Gleichung 3, 4 und 5 gehen bei mangelhafter Versorgung mit Sauerstoff vor sich. Reaktion 3 findet unter Explosion statt und Reaktionen 4 und 5 bei höherer Temperatur. Wenn die Menge des Sauerstoffs nicht genügend ist, so ist die Zersetzung des Methans eine unvollkommene und die Kohlenstoffpartikeln (Russ) werden frei.

Der Autor hat die oben erwähnte Reaktionen nach der Strömungs- und Explosionsmethode studiert. Die Apparate für die Strömungsmethode sind in Abbildung 8 veranschaulicht.

Methan bildet nach längerer Wirkung des Sauerstoffs, sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Formaldehyd, Methylalkohol usw. der Oxy-

dationsmechanismus ist ein komplizierter, wovon aber in diesem Berichte abgesehen wird.

	Volum Veränderung (%)
$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2 + 16.6 \text{ Kcal.}$	200
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + 66.1 \text{ Kcal.}$	100
$\text{CH}_2 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 191.8 \text{ Kcal.}$	33
$2 \text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O} + 247.8 \text{ Kcal.}$	40
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 + 76.2 \text{ Kcal.}$	66

a) *Verfolgung des Katalysators.* Diese Reaktionen haben verschiedene Reaktionsformen, je nach den Mischungsverhältnissen des Rohgases, aber sie werden durch Gebrauch des Katalysators sehr beschleunigt. Die Versuche ohne Katalysator gehen nur langsam vor sich, wie in Tafel 32 gezeigt. Einige Beispiele unter den verschiedenen Mengenverhältnissen des Methans und Sauerstoffs sind in Tafel 32 angeführt. Wenn die Menge des Sauerstoffs grösser ist, so findet die Explosion etwa bei 600°C. statt.

Tafel 32.

ohne Kat.  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3 : 1$  Gas Ges. 10 l. / St.

Reak. Temp. °C	$\text{CO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_m$	$\text{O}_2$	CO	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	Z. G.	Vol.-Veränderung (%)
600	1.0	0.8	25.0	1.4	0.0	71.8	3.2	85.2
700	5.6	2.5	12.8	5.5	2.7	70.9	13.5	76.0
800	7.4	3.4	6.4	9.3	5.4	68.0	19.7	71.5
900	8.0	3.6	1.4	13.4	5.4	68.1	26.5	68.5
1000	6.1	2.6	1.0	16.2	12.2	61.9	27.5	72.5

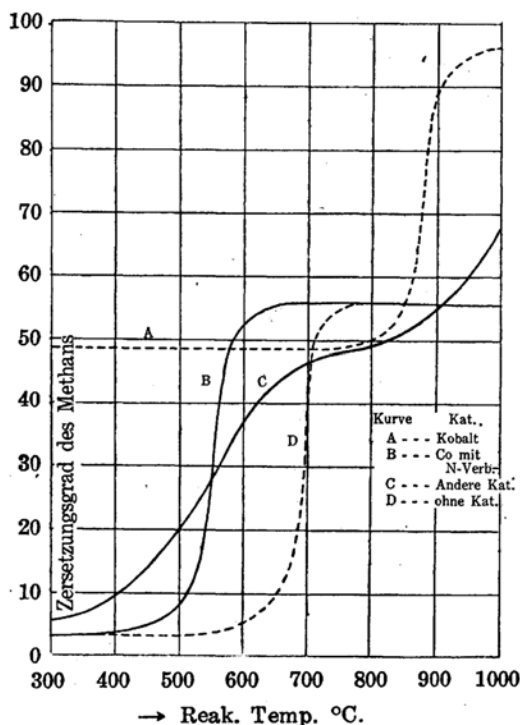
$$\text{Z. G.} = \frac{\text{CO}_2 + \text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4} \times 100$$

Die Metalloxyde mit Kaolin als Katalysator. Die Metalloxyde sind Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd usw. Kobalt ist am wirksamsten, aber bei höherer Temperatur entfaltet Nickel ähnliches Vermögen. Die Oxyde sind aus Hydroxyden hergestellt, die aus Nitrat durch Alkali niedergeschlagen wurden. Hopcalit II enthält Kobalt, aber Hopcalit I besteht aus Kupfer und Mangan. Tafel 33 zeigt die Resultate des Versuchs mit gleichem Volum des Methans und Sauerstoffs. Sie zeigt die Temperatur, bei welcher der Prozent des Sauerstoffs im erhaltenen Reaktionsgas gleich eins ist. Gasgeschwindigkeit ist 5 l. pro Stunde. Abbildung 11 zeigt die Beziehung zwischen Temperatur und Zersetzungsgrad der verschiedenen Katalysatoren. Die Zersetzungskurve liegt zwischen beiden Resultaten mit Kobalt als Katalysator und ohne einen solchen.

Tafel 33.

Exp. Nr. d 40–d 47, Gas. Ges. 5 lt/St.  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 7:3$ , Kat. Nr. D 1–D 8.

Katalysator.	Reak. Temp. °C	$\text{CO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_m$	$\text{O}_2$	CO	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	Z.G.
Kobalt	300	24.6	0.4	1.3	0.4	1.0	72.3	25.7
Kupfer	500	24.6	0.4	1.6	0.0	0.0	73.4	25.2
Hopcalit II <sup>(1)</sup>	500	22.2	0.4	1.8	0.2	0.0	75.4	22.9
Hopcalit I <sup>(2)</sup>	600	21.5	0.5	1.6	0.7	0.0	75.7	22.7
Silber	600	24.2	0.5	1.3	0.8	0.9	72.3	25.6
Nickel	800	21.6	0.5	1.4	4.1	2.0	70.4	26.7

Abb. 11. Zersetzungsgrad und Temperatur  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ .

Bei Anwesenheit des Katalysators geht die Reaktion nach der Gleichung 3 vor sich, bei höherer Temperatur und mit kleiner Menge des Sauerstoffs schreitet sie nach der Gleichung 2 fort. Auf Tafel 34 sind die Resultate bei dem Gebrauch von Kobalt und Equivolum Gemisch des Methans und Sauerstoffs gezeigt. Schon bei 300°C. reagiert ein halbes Volum Methan mit einem Volum Sauerstoff und bildet Kohlendioxyd, bei

(1) 50 %  $\text{MnO}_2$ , 30 %  $\text{CuO}$ , 15 %  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und 5 %  $\text{Ag}_2\text{O}$ .(2) 60 %  $\text{MnO}_2$ ; 40 %  $\text{CuO}$ .

900°C. reagiert ein Volum Methan mit einem Volum Sauerstoff und bildet Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gasgemisch. Gasgeschwindigkeit ist 5 l. pro Stunde.

Tafel 34.

Exp. Nr. d 53, Kat. Nr. D 3, Gas. Ges. 5 l./St.,  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$ .

Reak. Temp. °C	$\text{CO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_m$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	Z.G.	Vol.-veränderung (%)
500	44.8	1.8	1.1	1.1	2.8	49.4	48.0	56.2
600	43.6	0.7	0.7	0.6	4.2	49.9	47.0	56.2
700	44.4	0.7	1.0	1.0	3.0	49.8	47.7	57.0
800	40.8	1.2	1.0	3.1	5.6	48.3	47.5	58.3
900	11.7	0.6	0.7	30.4	53.0	3.6	92.2	140.0
1000	11.0	0.5	0.6	30.9	54.2	2.4	94.6	134.0

b) *Einfluss des Mischungsverhältnisses des Methans und des Sauerstoffs.* Mischungsverhältnis des Methans und Sauerstoffs beherrscht die Reaktion. Der Versuch ohne Katalysator gibt nur unvollkommene Resultate, und Gasgemische mit überschüssigem Sauerstoff explodiert bei 600°–700°C. Tafel 35 ist ein Teil der Resultate ohne Katalysator und unter Veränderung des Mischungsverhältnisses, wobei die Menge des Kohlendioxyds grösser ist als die des Wasserstoffs.

Tafel 35.

Exp. Nr: d 1–d 13, ohne Kat., Reak. Temp. 900°C, Gas. Ges. 5 l./St.

$\text{CH}_4:\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_m$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	Z.G.	Vol.-veränderung (%)
9 : 1	1.2	2.4	0.6	9.3	1.6	68.5	14.2	75.8
3 : 1	6.1	2.6	1.0	16.2	12.2	61.9	26.5	72.7
2 : 1	6.8	2.5	0.7	22.9	18.0	49.8	37.3	73.6
1 : 1	15.2	0.9	13.6	26.2	15.4	28.6	65.0	65.0

Tafel 36 zeigt den Einfluss des Mischungsverhältnisses beim Gebrauch des Kobalt-Katalysators, dabei geht die Reaktion glatt ohne Explosion vor sich und man kann die Einflüsse verschiedener Verhältnisse deutlich beobachten. Wenn die Menge des Sauerstoffs eine kleine ist, da bildet sich grössere Menge Wasserstoff infolge einer Thermozerersetzung bei mässiger Temperatursteigerung, im Gegensatz zu dem Fall ohne Katalysator, wo grössere Menge des Methans unverändert bleibt. Kobalt hat also katalytisches Vermögen durch Thermozerersetzung. Je grösser die Menge des Sauerstoffs ist, desto grösser ist die Menge des Wasserstoffs und Kohlenoxyds. Ein Gasgemisch aus zwei Volumen Sauerstoff und einem Volum Methan gibt nur Kohlendioxyd.

Tafel 36.

Exp. Nr. d 29—d 63, Kat. Nr. D 3, Reak. Temp. 300°C.

CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Z.G.	Vol.-Veränderung (%)
9:1	7.5	0.7	0.6	1.6	2.6	86.9	9.9	89.0
4:1	15.1	1.0	1.1	1.1	2.2	79.5	16.9	82.5
7:3	24.1	0.4	1.3	0.4	1.0	72.8	25.2	69.0
1:1	44.2	0.5	2.5	0.9	3.4	48.5	48.2	68.7
1:1.3	65.1	0.3	1.4	0.1	1.9	31.2	67.5	46.2
1:2	90.2	0.4	3.2	0.0	0.0	6.2	93.5	40.0

c) *Einfluss des Zusatzes von Stickstoffhaltigen Verbindungen.* Der Zusatz einer geringen Menge der stickstoffhaltigen Verbindungen z.B. Salpetersäure, Ammoniak und Salmiak beschleunigt die Methan-Sauerstoff-Reaktion, andere Reaktionen werden dagegen verhindert. Man erhält nämlich eine ausserordentlich grössere Menge des Kohlendioxyds als die des Wasserstoffs. Tafel 37 ist die Resultate mit einigen Stickstoffhaltigen Verbindungen. Diese Materien wirken ziemlich gut als Hemmungsmittel gegen Explosion.

Tafel 37.

Exp. Nr. d 70—d 90, Kat. D 3, Gas. Ges. 5 l./St.

CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub>	N-Verb.	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Reak. Temp. °C	Z.G.
9:1	HNO <sub>3</sub>	1.8	1.4	1.2	6.0	2.9	86.7	600	8.2
8:2	NH <sub>4</sub> Cl	2.8	1.6	1.6	14.2	3.6	76.1	600	18.3
3:1	NH <sub>4</sub> Cl	9.2	2.2	0.4	16.1	5.6	66.5	700	27.5
1:1	NH <sub>4</sub> Cl	19.4	0.8	1.0	32.0	5.0	41.8	700	55.0
1:1	NH <sub>3</sub>	21.4	0.8	2.4	30.4	1.2	43.8	600	54.3

d) *Explosionsreaktion.* Bone und andere Forscher haben explosive Reaktionen des Methan-Sauerstoffs untersucht und festgestellt, dass die Bestandteile des Reaktionsgasegemisch mit dem Mischungsverhältnis ändert. Nach der Explosion mit gewöhnlicher Hempelschen Pipette habe ich die Bestandteile und deren Volume bestimmt.

Tafel 38 zeigt die Resultate. Wenn die Sauerstoffmenge klein ist, so tritt keine Explosion ein, und die Veränderung des Volums ist nur eine geringe. Bei einem Sauerstoffgehalt von über 40% geschah die Explosion und die Reaktion erfolgte zunächst nach Gleichung  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ , dann aber nach Gleichung  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Abbildung 12 zeigt die Beziehung zwischen Mischungsverhältnis, Reaktionsgasvolum und Veränderung der Bestandteile bei Explosionsreaktionen.

Die Explosion durch Wärme tritt nur bei einer Temperatur über

600°C. ein. Durch elektrische Funken usw. wird die Explosion aber leicht bei gewöhnlicher Temperatur hervorgerufen und ist häufig Ursache eines grossen Unglücks gewesen. Der Reaktionsmechanismus ist aber noch nicht völlig aufgeklärt.

Tafel 38.

Exp. Nr. k 1—k 24.

CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Vol.-Veränderung (%)
87.7 : 12.3	0.0	11.4	1.4	86.8	0.0	103
80.0 : 20.0	0.9	18.0	0.7	79.0	1.1	103
74.5 : 27.5	0.9	23.9	1.8	71.8	1.6	103
62.2 : 37.7	0.5	34.0	2.4	57.0	5.6	102
53.6 : 46.4	4.0	1.5	38.0	6.7	48.8	125
50.1 : 49.9	5.8	1.0	38.8	3.1	51.3	113
44.0 : 56.0	14.6	1.2	42.6	5.7	36.2	81
40.6 : 59.4	20.0	2.0	41.4	2.7	33.9	70
29.3 : 70.7	70.5	21.2	0.0	0.4	7.9	42
19.8 : 80.2	42.2	57.8	0.0	0.0	0.0	58
10.0 : 90.0	14.4	85.6	0.0	0.0	0.0	80

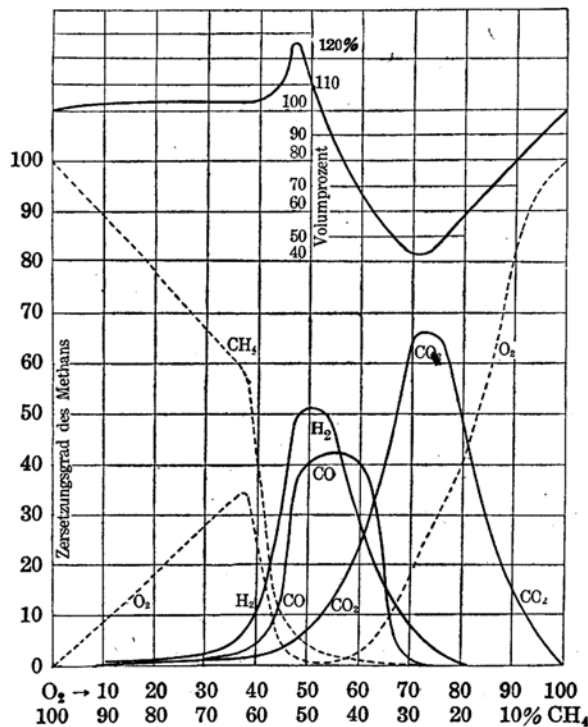


Abb. 12. Volumen- und Bestandteilen-Veränderung der explosiven Reaktionen.

**V. Methan-Kohlendioxyd Reaktionen.** Die Reaktionen zwischen Methan und Kohlendioxyd sind unter gewöhnlichem Druck sehr einfach, wie durch folgende Formel gezeigt wird. Die Reaktionsprodukte sind Wasserstoff und Kohlenoxyd. Dazu ist aber eine höhere Temperatur notwendig. Unter höherem Druck bilden sich aus Methan-Kohlendioxyd Gemisch Azetylen, Essigsäure usw.

Die Reaktion geht nur unter höherer Temperatur vor sich, indem die Kohlenstoffpartikeln (Russ) freigegeben werden. Man kann dies durch Zusatz der Wasserdämpfe in kleiner Menge vermeiden. Ich verfuhr nach Strömungsmethode und bediente mich des oben erwähnten Apparates. Dieselben Katalysatoren wie bei Methan-Sauerstoff-Reaktionen kamen in Betracht. Es wurde auf das katalytische Vermögen des Metalls und Metalloxydes, Einfluss des Temperatur und des Mischungsverhältnisses untersucht. Gasgeschwindigkeit war 5 l. pro Stunde.

	Vol.-Veränderung (%)
$\text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 = 4 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O} - 79.8 \text{ Kcal.}$	100
$\text{CH}_4 + 2 \text{CO}_2 = 3 \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} - 69.7 \text{ Kcal.}$	130
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 - 59.6 \text{ Kcal.}$	200

a) *Verfolgung des Katalysators.* Einfluss des Katalysators für die Methan-Kohlendioxyd Reaktionen war nicht so bedeutend, wie oben beschriebenen zwei Reaktionen, aber doch deutlich genug. Tafel 39 zeigt die Resultate der Reaktionen ohne Katalysator bei gleichem Volum Gasgemisch.

Anwendung des Katalysators beschleunigt die Reaktionen. Tafel 40 zeigt die Resultate der Reaktionen mit Oxyden oder Metallen, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Silber und ihren Oxyde. Die Metalle, die mit Wasserstoff durch einige Stunden reduziert wurden, haben besseres Vermögen als Oxyde. Abbildung 13 zeigt das Verhältnis zwischen Zersetzungsvermögen der Metalle und der Temperatur. Kobalt ist am wirksamsten, aber bei höherer Temperatur entfaltet Nickel ähnliches Vermögen.

Tafel 39.

Exp. Nr. e 1, ohne Kat.,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ , Gas. Ges. 5 l./St.

Reak. Temp. C°	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Z.G.	Vol.-Veränderung. (%)
400	49.4	0.2	0.9	0.0	0.0	49.4	—	
500	50.3	0.2	0.8	0.0	0.0	48.6	—	
600	48.2	0.2	0.7	0.0	0.0	50.8	—	
800	49.1	0.8	0.4	0.0	0.2	49.6	—	
900	49.0	0.7	0.5	2.9	0.7	46.2	7.3	115
1000	40.1	0.3	0.3	10.6	8.1	40.5	31.6	121

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

Tafel 40.

Exp. Nr. e 2-e 20, Kat. Nr. D 1-D 10, Reak. Temp. 1000°C,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ .

Katalysator	$\text{CO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_m$	$\text{O}_2$	CO	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	Z.G.
Nickel	1.5	0.0	0.3	47.8	46.6	3.7	96.3
Nickeloxyd	0.9	0.0	0.3	48.7	44.8	5.3	94.5
Kobaltoxyd	3.3	0.0	0.4	46.2	44.2	7.0	92.7
Kobalt	2.3	0.0	0.3	46.7	41.2	9.5	90.2
Kupferoxyd	3.4	0.1	0.3	45.5	41.4	9.3	90.5
Chromoxyd	31.0	0.8	0.4	20.2	14.3	33.2	51.2
Hopcalit I	22.6	0.4	0.3	26.7	20.7	29.3	62.0
Hopcalit II	3.9	0.3	0.3	47.5	42.0	6.0	92.5
Silberoxyd	6.2	0.0	0.4	45.9	36.3	11.2	87.5
Silbermanganat manganat	36.8	1.3	0.3	15.7	10.6	35.5	41.0

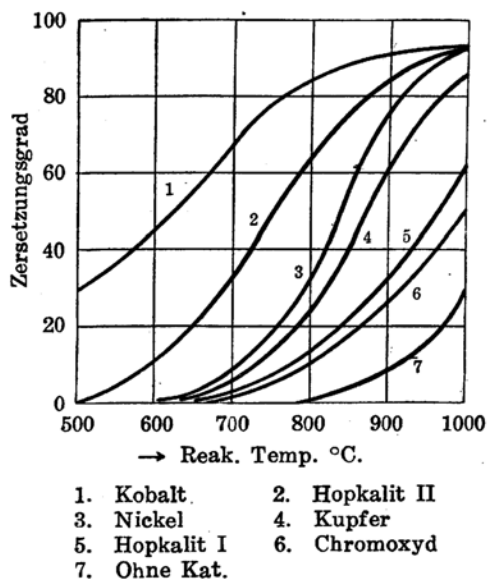


Abb. 13. Vermögen der Katalysatoren.

b) *Einfluss der Temperatur und des Mischungsverhältnisses.* Tafel 41 zeigt die Resultate der Versuche beim Gebrauch von Kobalt und Nickel als Katalysator und unter verschiedener Temperatur. Methan und Kohlendioxyd sind von gleichem Volum.

Wenn man das Verhältnis des Methans und Kohlendioxyds ändert, so verändert sich das Volum des Reaktionsgases, aber das Kohlendioxydvolum bleibt konstant und der Wasserstoffprozent steigert. Die Resultate des Experiments unter verändertem Mischungsverhältnis und gleicher Temperatur sind in Tafel 42 gezeigt. Kontaktdauer ist etwa 10 Sekunden.



Tafel 41.

Exp. e 16, e 19.  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1:1.03$  Gas. Ges. 5.0 l./St.

Reak. Temp. °C.	Kat.	$\text{CO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_m$	$\text{O}_2$	CO	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	Z.G.
Roh Gas	—	49.2	0.7	1.2	0.6	0.0	48.3	—
500	Co	43.4	0.6	0.8	8.2	8.3	38.6	30.1
600	„	38.8	0.2	1.0	9.0	16.5	34.5	42.5
700	„	26.6	0.0	1.0	15.3	34.8	22.3	69.0
800	„	17.8	0.0	1.4	27.4	41.9	11.5	85.7
900	„	8.5	0.8	1.2	35.6	45.8	8.2	90.0
1000	„	3.7	0.8	2.2	43.7	44.7	4.8	94.7
Roh Gas	—	50.0	0.4	0.8	0.0	0.0	48.6	—
500	Ni.	51.2	0.5	0.4	0.0	0.0	48.0	—
600	„	49.0	0.5	0.4	0.0	0.0	50.1	—
700	„	50.0	0.5	0.5	0.0	0.0	48.0	—
800	„	43.2	0.4	0.3	7.3	2.8	45.9	18.0
900	„	17.0	0.1	0.5	34.8	27.1	20.4	75.3
1000	„	1.5	0.0	0.4	49.0	44.4	4.7	85.0

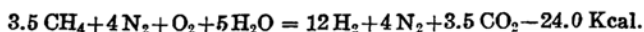
Tafel 42.

Exp. e 17- Exp. e 28. Katalysator Nr. D 3 (Kobalt) Gas. Ges. 5 l./St.  
Reak. Temp. 1000°C.

$\text{CO}_2 : \text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_m$	$\text{O}_2$	CO	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	Kohlenstoff- abscheidung
22.8 : 76.3	3.0	0.4	1.4	16.5	65.2	13.2	+
33.0 : 65.7	4.8	0.4	2.0	23.4	54.8	14.4	+
40.7 : 58.4	6.8	0.4	1.0	32.5	47.9	11.4	+
49.5 : 48.7	3.7	0.8	2.2	43.7	44.7	4.8	
50.0 : 48.2	2.2	1.0	1.6	44.1	45.0	6.1	
59.2 : 39.1	10.5	0.2	0.4	47.3	35.5	6.1	
64.3 : 33.2	15.6	1.2	1.6	43.2	29.5	7.4	
72.4 : 25.0	19.8	0.4	1.3	46.6	23.9	1.1	

**VI. Methan-Luft-Wasserdampf Reaktionen.** Methan-Wasserdampf-Reaktion ist eine endothermische, Methan-Sauerstoff-Reaktionen dagegen eine exothermische. Wenn man diese zwei Reaktionen mit einander verbindet, so kann man tüchtige Reaktionsgase erhalten. Gebraucht man Luft statt des Sauerstoffs, so erfolgen nachfolgende endothermische Reaktionen. Tafel 43 zeigt die Resultate des Versuches mit Nickel-Katalysator. Rohgas hat folgende Bestandteile.

Bestanteile des Rohgases (%)	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$
	42.3	11.5	46.0	0.2



Tafel 43.

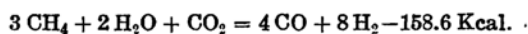
Exp. Nr. b33 Kat. Nr. B 25, Gas. Ges. 5 l./St.,  $H_2O/CH_4 = 10.0$ .

Reak. Temp. °C.	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Z.G.
600	16.8	0.8	1.3	61.7	0.5	18.8	97.3
650	17.8	0.4	1.2	60.4	0.5	19.7	97.3
650	17.5	0.4	1.2	60.6	0.5	19.8	97.3

$$Z.G. = \frac{CO_2}{CO_2 + CH_4} \times 100$$

**VII. Methan-Kohlendioxyd-Wasserdampf Reaktionen.** Methan-Kohlendioxyd- und Methan-Wasserdampf-Reaktionen sind endothermische. Man kann ein Gasgemisch des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs in verschiedenen Verhältnissen durch Kombination dieser beiden Reaktionen erhalten. Tafel 44 zeigt die Resultate nach folgender Gleichung; selbstverständlich ist dabei höhere Temperatur notwendig. Reduziertes Nickel wird als Katalysator verwendet und Wassermenge ist zweimal so gross als Methanmenge, Gasgeschwindigkeit ist 5 l. pro Stunde. Rohgas hat Bestandteile, wie nachfolgende Tafel zeigt.

## Reaktionsformel



$$Z.G. = \frac{CO_2}{CO + CH_4} \times 100$$

Bestandteile des Rohgases (%)	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
	27.8	0.4	71.1	0.7

Tafel 44.

Exp. Nr: b 104, Kat. Nr. B 8.

Reak. Temp. °C.	Gas. Ges. lt/St.	H <sub>2</sub> O / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Z.G.
800	7.0	2.0	13.0	0.1	15.7	68.0	1.6	1.6	90.7
800	7.2	1.0	5.3	0.4	26.5	64.6	1.3	1.9	95.3
800	6.4	0.5	4.4	0.4	30.6	59.4	4.5	0.7	87.0
850	8.0	0.5	0.9	1.0	30.6	60.0	3.8	3.8	89.0
900	5.0	1.5	8.4	0.8	21.5	66.2	0.7	2.2	96.7
900	8.0	1.0	4.2	0.4	27.6	64.9	0.9	1.6	96.5
900	7.0	0.5	0.8	0.2	32.0	63.4	1.8	1.8	94.6

**VIII. Zusammenfassung und Schlusswort.** Diese Abhandlung ist die Resultate der Untersuchungen über die Reaktionen des Methans, des Hauptbestandteils des formosaischen Naturgases, welche es mit Wasserdampf, Sauerstoff und Kohlendioxyd zur Gewinnung des Wasserstoffs durch Oxydationszersetzungen entfaltet. Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen, insbesondere der Einfluss der Wasserdampfmenge auf Methan-Wasserdampf-Reaktionen und die Veränderung der Bestandteile des Reaktionsgases sind in Nomogram am Anfang der Abhandlung angegeben. Die oben erwähnten drei Reaktionen haben manches gemein an Reaktionsmechanismus und Katalysator. Zur Verfolgung des Katalysators habe ich verschiedene Experimente über Methan-Wasserdampf-Reaktionen angestellt. Ich bin der Meinung, dass die erhaltenen Resultate auch auf die Oxydationszersetzung des Methans verwenden lasse. Ausser Katalysator habe ich auch die Einflüsse von Temperatur, Druck und Mischungsverhältnis untersucht. Die Ergebnisse über Katalysatoren bei der Oxydationszersetzung lassen sich folgendermasser zusammenfassen.

(1) Katalysatoren sind notwendig zur Oxydationszersetzung des Methans durch Wasserdampf, Sauerstoff und Kohlendioxyd, Nickel ist bei Wasserdampf-Reaktionen am wirksamsten, aber für die Sauerstoff- und Kohlendioxyd Reaktionen bewährt sich Kobalt am besten.

(2) Zusatz einer passenden Menge von Promotor befördert die katalytische Wirkung. Als Promotor empfehle ich passende Menge Alumina.

(3) Vermögen des Katalysators wird durch Gebrauch eines Trägers gesteigert, wobei ein passender Konzentrationsgrad des Metalls eine Rolle spielt. Kaolin ist der beste Träger.

(4) Niederschlagskatalysator wird in seiner Wirkung durch Röstungs- und Reduktionstemperatur beherrscht. Niedrige Temperatur ist in beiden Fällen immer wünschenswert.

(5) Zusatz einer kleinen Menge Alkali beeinträchtigt zwar das Vermögen nicht, er verkürzt aber die Lebensdauer des Katalysators.

(6) Existenz einer kleinen Menge Schwefel hat keinen Einfluss auf das Vermögen. Die Bildung des Silikats und Aluminats beeinträchtigt bei niedriger Temperatur die Wirkung.

(7) Zusatz einer mässigen Menge Alkali und Alkalierde ist von schädlichem Einfluss.

(8) Kontaktdauer ist zwischen 10 und 30 Sekunden.

Verminderung des Drucks fördert die Reaktion. Als Beispiel habe ich Methan-Wasserdampf-Reaktion studiert. Steigerung der Reaktionstemperatur befördert die Reaktionen, sie verursacht aber eine Verwandlung der Reaktionsform. Die Bildung des Kohlenoxyd tritt natürlich bei höherer Temperatur ein, bei niedriger Temperatur kann man sie durch Zusatz von Stickstoffhaltige Verbindungen erzeugen. Veränderung im Mischungsverhältnis verwandelt auch Reaktionsarten. Ueberschuss vom Wasserdampf gibt Kohlendioxyd. Insbesondere sind Veränderungen im Mischungsverhältnis wesentliche Ursachen einer Verwandlung der Reaktionsarten bei Methan-Sauerstoff-Reaktionen. Wenn die Menge des Sauerstoffs grösser ist, so findet keine Oxydationszersetzung statt, sondern eine Verbrennungsreaktion.

Zum Schluss der Abhandlung habe ich die Resultate der Reaktionen des Methans mit Luft-Wasserdampf und Kohlendioxyd-Wasserdampf in

einigen Tafeln zusammengestellt, ohne weiter auf die technischen Fragen einzugehen.

Diese Experimente sind ein Teil der Untersuchungen, die im Zentral-Institut und Naturgasforschungsinstitut des Generalgouvernements von Formosa seit einigen Jahren unternommen wird. Ich gestatte mir den Herren Kollegen und Mitarbeitern meinen besten Dank für die freundlichen Anregungen und Hilfe auszusprechen.

Ein Teil der Experimente wurde durch freundliches Entgagen der Japanischen Gesellschaft für Förderung der Wissenschaften (Nippon Gakujutu Sinkokai) ausgeführt, wofür ich mich ganz besonders verbunden fühle.

*Naturgasforschungsinstitut,  
Sintiku, Formosa.*

---