

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Experimental-Untersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen

Haber, Fritz

München, 1896

[Text]

[urn:nbn:de:bsz:31-270114](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270114)

B. Untersuchungen über die Verbrennung des Leuchtgases in gekühlten Flammen und in Gasmotoren.

Bearbeitet in Gemeinschaft mit A. Weber.

Die Verbrennung des Leuchtgases in frei brennenden Flammen, die nicht russen oder flackern, ist der Gegenstand einer Anzahl von Untersuchungen gewesen¹⁾, als deren Ergebniss zur Zeit feststeht, dass neben Kohlensäure und Wasserdampf nur verschwindende Spuren (tausendstel Procente) brennbarer Gase aus der Flamme entweichen. Es ist ebenso sichergestellt, dass in Berührung mit weissglühenden Flächen Leuchtgasflammen von hohem Primärluftgehalt keine brennbaren Bestandtheile in die Verbrennungsluft²⁾ entlassen. Dieses Ergebniss, ist für die hygienische Beurtheilung der Beleuchtung mit Gasglühlicht von grosser Wichtigkeit.

Die Verhältnisse der Leuchtgasverbrennung zur Beleuchtung sind damit vollständig aufgeklärt. Dagegen fehlen befriedigende Untersuchungen über die Verbrennungsproducte, welche entstehen, wenn Leuchtgas zu Heizzwecken in Berührung mit kalten Flächen oder zu Kraftzwecken in Gasmaschinen verbrannt wird.

Die Verbrennung des Gases zur Erhitzung eines kalten Gegenstandes, welcher in die Flamme eingetaucht ist, ist technisch bei den Gaskochapparaten verwirklicht und rücksichtlich der Entstehung brennbarer Rauchgase von Vivian B. Lewes (l. c.) untersucht worden; derselbe benutzte folgende Versuchsanordnung. Ein Kochtopf, welcher Wasser enthielt, war mit doppeltem Boden versehen. Der untere Boden besass in der Mitte eine Oeffnung, durch welche der Bunsenbrenner eingeführt wurde, dessen Flamme sich bei einem Versuche längs des oberen Bodens ausbreitete, bei einem anderen gerade mit der Spitze ihn berührte. Die Mündung des Bunsenbrenners befand sich im ersten Falle 12 mm unter dem oberen Boden, im zweiten entsprechend weiter entfernt. Die entstehenden Verbrennungsgase wurden aus dem Raume zwischen beiden Böden durch einen seitlichen

¹⁾ Berthelot, Annales de chimie et physique 1866, pg. 417. Cramer, J. f. Gasbel. 1891, S. 1. Vivian B. Lewes, Journal society chemical industrie 1891, pg. 414. Geelmuyden, Archiv für Hygiene 1895, pg. 102.

²⁾ Gréchant, Comptes rendus, 9. und 20. Juli 1894; Journal de l'éclairage au gaz 1894, 350. Geelmuyden l. c. Renk, Journ. f. Gasbel. 1893, 321. Vergl. auch Journ. f. Gasbel. 1894, pg. 505.

Versuche, welche von A. Weber im chemisch-technischen Laboratorium der hiesigen Hochschule unternommen wurden (vergl. auch Bunte, Vorläufige Mittheilungen, Journ. f. Gasbel. 1895, S. 449) haben die im Texte beschriebenen Ergebnisse vollständig bestätigt.

Stutzen abgesogen, Wasserdampf und Kohlensäure durch passende Absorptionsmittel quantitativ aufgenommen, der verbleibende Gasrest mit Silberlösung vom Acetylen befreit. Der Gasstrom wurde weiter über Palladiumasbest geleitet, welcher auf 220° erhitzt wurde. Dabei ging angeblich quantitativ und ohne dass Methan irgend oxydirt wurde CO und H in Wasser und CO₂ über, die wiederum zur Absorption gebracht wurden. Schliesslich wurde Methan über glühendem Palladiumasbest in Kohlensäure und Wasser verwandelt, welche in einer dritten Gruppe von Absorptionsapparaten aufgenommen wurden.

Dabei ergaben sich folgende Resultate, berechnet auf luftfreies Endgas:

	Wenn der Gefässboden 12 mm über der Brennerründung war.	Wenn die Flammen- spitze grade den Gefäss- boden berührte.
N	75,75	79,17
H ₂ O Dampf .	13,47	14,29
CO ₂	2,99	5,13
CO	3,69	—
CH ₄	0,51	0,31
C ₂ H ₂	0,04	—
H ₂	3,55	0,47

Diese Ergebnisse sind in verschiedener Hinsicht nicht befriedigend. Zunächst ist in der Versuchsanordnung eine erhebliche Fehlerquelle enthalten. Ein Leuchtgas mittlerer Zusammensetzung braucht pro Liter 1150 ccm Sauerstoff zu seiner Verbrennung und erzeugt damit ein Rauchgasvolumen von 4,9 l. N und CO₂ — wenn man vom Wasserdampf absieht —, welches aus ca. 12% CO₂ und ca. 88% N besteht. Für eine russfreie Verbrennung ist indessen stets das Vorhandensein eines Luftüberschusses erforderlich, so dass bei einer Anordnung, wie sie Lewes gewählt hat, nicht über 9% CO₂ im Endgas vorhanden sein können. Auf 1 l Leuchtgas werden dann wenigstens 4,9 + 1,6 = 6,5 l Verbrennungsproducte erhalten. Es ist nun nicht angängig, durch einen so complicirten Apparat, wie der von Lewes beschriebene, mehr als 6 ccm Gas pro Sec. hindurchzusaugen. Schon ein kleiner Bunsenbrenner mit 50 l Gasconsum pro Stunde würde aber ein Rauchgasquantum von 325 l pro Stunde erzeugen und damit einen Durchgang von 90 ccm pro Sec. in den Absorptionsapparaten bedingen. Es ist desshalb anzunehmen, dass Lewes nur einen Theil der Rauchgase abgesogen hat, während die Hauptmenge sich einen anderen Weg suchen musste. Dafür aber gewährt die Lewes'sche Anordnung nur eine Möglichkeit, ein Abziehen durch den ringförmigen Raum zwischen Brennerrohr und unterem Boden, durch welchen die Secundärluft zur Flamme tritt. Die Richtung der beiden Gasbewegungen ist die entgegengesetzte, und das Ergebniss ist eine Behinderung des Zutritts der Secundärluft. Unter solchen Verhältnissen musste eine unvollständige Verbrennung eintreten. Das Ergebniss der Lewes'schen Versuche ist also belanglos für die Frage, ob bei unbehinderter Secundärluftzufuhr durch den Einfluss der gekühlten Fläche brennbare Gase aus der Flamme entweichen. Es mag mit diesem Mangel der Lewes'schen Anordnung zusammenhängen, dass die Zusammensetzung seiner Rauchgase sich nicht in Einklang bringen lässt mit der Zusammensetzung eines normalen Leuchtgases. Auch die Methode der fractionirten Verbrennung, welche Lewes auf den Umstand stützt, dass eine Mischung von Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd, welche er derselben unterwarf, mit der volumetrischen

Analyse stimmende Gewichte an Kohlensäure und Wasserdampf gab, ist nicht frei von Bedenken, welche im Verlaufe dieser Abhandlung näher beleuchtet werden.

Die Verbrennung des Gases in Gasmotoren ist von Slaby bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über den calorimetrischen Kreisprocess der Gaskraftmaschine¹⁾, entsprechend dem mehr mechanisch-, als chemisch-technischen Standpunkte des Verfassers, mehr gestreift als beantwortet worden. Slaby gibt folgende Analysen v. Orth's an:

CH ₄	H	CO ₂	O	N	Füllungsverhältnisse
0,6	—	9,8	2,2	87,4	5,9
1,8	0,1	10,4	1,5	86,1	5,9
1,2	—	6,9	7,1	84,8	6,1
0,8	0,5	8,3	2,3	88,1	6,0
—	—	9,1	3,4	87,5	6,4
—	1,0	9,0	3,3	86,7	6,7
—	—	9,2	3,0	87,8	6,3

Die Bestimmungen sind sämmtlich auf volumetrischem Wege ausgeführt, Kohlenoxyd wurde in diesen Analysen nicht gefunden, wohl aber bei späteren Wiederholungen in Spuren entdeckt.

Bei allen calorischen Aufstellungen, welche Slaby im Laufe seiner schönen Untersuchungen macht, nimmt er an, dass bei der Verbrennung des Leuchtgases im Gasmotor das ganze Wärmevermögen desselben wirksam werde. Diese Annahme ist wie in dieser Abhandlung gezeigt wird, für gasreiche Füllungen, wie sie Slaby benutzte (Füllungsverhältniss 1 Gas zu 5,9 bis 6,7 Luft), vollständig richtig. Aus den Analysen v. Orth's hätte aber das Gegentheil hergeleitet werden sollen. Das von Slaby benutzte Leuchtgas enthielt 29% Methan. Bei einem Mischungsverhältniss von 1 Theil Gas mit 6 Theilen Luft enthält das im Gasmotor verpuffende Gemisch folglich $\frac{29}{7} = 4,1\%$ Methan; bleiben von diesen 0,6 bis 1,8% unverbrannt,²⁾ d. h. 15% bis 44% des gesammten Methans, so bedeutet dies, dass von der Verbrennungswärme des Leuchtgases nur 80% bis 90% im Gasmotor wirksam werden.

Bei der Vergleichung der Ergebnisse der Rauchgasanalyse mit den Werthen, welche die Berechnung der Rauchgaszusammensetzung aus der Analyse des Leuchtgases ergibt, findet Slaby folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden im Mittel:
CO ₂ 9,2	9,0
O 4,8	3,3
N 86,0	87,0

Das Manco an Sauerstoff führt Slaby auf Mitverbrennung des Schmieröls zurück. Auch dieser Schluss ist unrichtig. Leuchtgas wie Schmieröl liefern neben verschwindenden Mengen von schwefliger und Schwefelsäure nur Kohlensäure und Wasser.

¹⁾ Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1890, pg. 91.

²⁾ Die bei der Verbrennung eintretende Contraction ist hier nicht in Rechnung gezogen. Sie bewirkt, dass die Verluste etwas kleiner ausfallen als die im Texte ausgeführte Ueberschlagsrechnung ergibt.

dampf als Producte vollständiger Verbrennung. Für verbrennliche Körper von dieser Eigenschaft gilt aber die Gesetzmässigkeit, dass für gleichen Kohlensäuregehalt im Rauchgase der O-Gehalt um so grösser ist, je grösser das Verhältniss $\frac{C}{\text{disponibler H}}$ im Brennstoff ist. Unter disponiblen Wasserstoff ist dabei derjenige Wasserstoff verstanden, welcher sich ergibt, wenn vom Gesamtwasserstoff des Brennstoffs das doppelte Volumen oder $\frac{1}{8}$ des Gewichtes des gebundenen Sauerstoffs gekürzt wird. Diese Gesetzmässigkeit ist von H. Bunte¹⁾ in graphischer Form sehr anschaulich dargestellt worden. Die Bunte'sche Darstellung möge hier kurz erläutert werden. Man trägt in ein Coordinatensystem auf der Abscissenaxe und auf der Ordinatenaxe in willkürlichen, aber gleichen Abständen die Zahlen 1 bis 20,9 auf und betrachtet die Längen auf der Ordinatenaxe als Procente Kohlensäure, die Längen auf der Abscissenaxe als Procente $CO_2 + O$ für ein beliebiges Rauchgas, welches ausschliesslich CO_2 , H_2O und Stickstoff enthält. Dabei ist vorausgesetzt, dass das Rauchgas aus einem Brennstoff durch Verbrennung in Luft entstanden ist, welcher keine festen oder flüssigen Oxydationsproducte neben jenen gasförmigen liefert.

In dieses Coordinatennetz trägt man eine Gerade ein, welche den Nullpunkt des Abscissenkreuzes mit dem Schnittpunkt der Ordinate und Abscisse auf 20,9 verbindet. Diese Linie ist, wie man sofort einsieht, der geometrische Ort aller Verbrennungen der eben geschilderten Art, bei welchen aller Luftsauerstoff vollständig aufgezehrt wird, für die also $CO_2 = CO_2 + O$; $O = \text{Null}$ ist. Welchem Punkt auf dieser Linie die Verbrennung eines bestimmten Brennstoffs entspricht, hängt ausschliesslich von dem Verhältniss $\frac{\text{Kohlenstoff}}{\text{disponibler Wasserstoff}}$ ab. Je kleiner der Werth dieses Bruches wird, um so näher rückt der Punkt an den Nullpunkt des Coordinatenkreuzes; je grösser er wird, um so weiter rückt er davon ab. Ist die Zusammensetzung eines Brennstoffs gegeben, so ist die Lage des Punktes sehr leicht zu berechnen. Für Methan gestaltet sich diese Rechnung wie folgt.

Zur Verbrennung von CH_4 werden verbraucht 2 O_2 . Es entsteht 1 CO_2 . Von 100 Luft entstehen darnach

$$\left. \begin{array}{l} 10,45 \text{ } CO_2 \\ 79,1 \text{ } N \end{array} \right\} 89,55,$$

während 10,45 O durch Uebergang in Wasser aus dem Gase verschwinden. Das entstehende Rauchgas enthält foglich in 100 Theilen

$$\left. \begin{array}{l} 11,67 \% \text{ } CO_2 \\ 88,33 \% \text{ } N. \end{array} \right\}$$

Der Punkt für die Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge liegt also im Diagramm an der Stelle, wo sich die Abscisse und die Ordinate auf 11,67 schneiden. Verbindet man diesen Punkt mit dem Punkte 20,9 auf der Abscissenaxe, so ist diese Gerade der geometrische Ort aller Summen von Kohlensäure + Sauerstoff, welche bei Verdünnung des theoretischen Rauchgases von 11,67% Kohlensäure mit irgend welchem Luftüberschuss erhalten werden.

Zeichnet man in dieser Weise die Rauchgaslinien für Leuchtgas und für Schmieröl in ein Coordinatennetz ein, so ergibt sich die folgende von Bunte bereits dargestellte Figur 11.

¹⁾ Muspratt, Technische Chemie, Band 4: Heizstoffe, pg. 314.

Man ersieht daraus auf das Deutlichste, dass der Sauerstoffgehalt für gleiche procentische Mengen an Kohlensäure um so mehr steigt, je mehr Schmieröl mitverbrennt.¹⁾

Die nachfolgende Beschreibung der Versuche, welche zur Aufklärung dieser Fragen unternommen wurden, gliedert sich in 4 Abschnitte:

1. Versuchsanordnung zur Analyse der Verbrennungsproducte.
2. Versuche, um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die brennbaren Bestandtheile der Rauchgase fractionirt verbrannt werden können.
3. Die Untersuchung der Verbrennungsgase von Heizflammen.
4. Die Untersuchung der Auspuffgase von Gasmotoren.

Der dritte und vierte Hauptabschnitt zerfällt je in 5 Unterabtheilungen: a) Gasentnahme, b) Gesamtverbrennung der brennbaren Bestandtheile dieses Gases, c) qualitative Versuche über die Art der brennbaren Bestandtheile, d) deren quantitative Trennung. Im fünften Abschnitt sind die Schlussfolgerungen zusammengestellt.

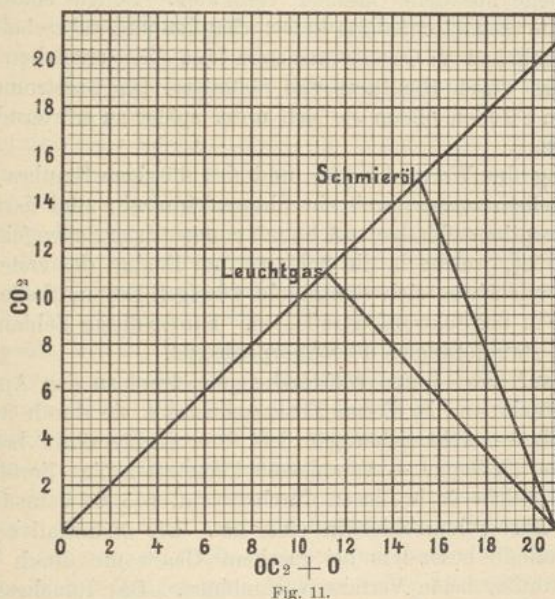


Fig. 11.

I. Die Versuchsanordnung.

Die ersten Beobachtungen bei den untersuchten Gasen lehrten, dass der Gehalt an brennbaren Bestandtheilen selbst im ungünstigen Falle nicht 1% erreichte. Die volumetrische Analyse war deshalb nicht zweckmässig, und der gewichtsanalytische Weg wurde als der genauere vorgezogen. Daraus ergab sich folgende Anordnung:

1. Entfernung des Wasserdampfes.
2. Entfernung der Kohlensäure.

¹⁾ Es ist dabei im Wesentlichen gleichgültig, ob ein mineralisches Schmieröl oder ein vegetabilisches verwandt wird. Beide haben für das Verhältniss $\frac{\text{Kohlenstoff}}{\text{disponibler Wasserstoff}}$ sehr nahe den gleichen Werth $\frac{1}{2}$.