

Zur Cyanwasserstoff-Bildung im elektrischen Funken

Von H. DROST, H. BEHLKE, J. RUTKOWSKY und H.-J. SPANGENBERG

Berlin, Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Inhaltsübersicht. Die plasmachemische Umsetzung von Methan/Stickstoff-Gemischen zu Blausäure und Acetylen wird unter den Bedingungen eines intermittierenden elektrischen Bogens, eines Funkenbogens (FB), untersucht. Mit einem maximalen Gesamtumwandlungsgrad von 80% (davon $\alpha_{\text{HCN}} = 50\%$ und $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2} = 30\%$) und einem minimalen spezifischen Energieaufwand E_{sp} von 62 kWh/pro kg HCN konnten Werte erhalten werden, die weitgehend denen des Plasmastrahl-Prozesses entsprechen. Die Umsetzung ist abhängig von der Höhe der dem FB zugeführten Energie, dem Neutralgasdruck, dem Verhältnis der Partialdrücke von Methan und Stickstoff sowie davon, ob das Ausgangssystem dem FB unter dynamischen oder statischen Bedingungen ausgesetzt wird. Die für die FB-Energie bestimmenden Parameter — die Kapazität des Ladekondensators, die Ladepannung und die Zahl der Funken pro Gasprobe — erwiesen sich hinsichtlich ihres Einflusses auf den Stoffwandlungsgrad als äquivalent.

Forming of HCN in an Electrical Spark

Abstract. The plasmachemical conversion of a CH_4/N_2 mixture to HCN and C_2H_2 was studied in an intermitted electric arc (spark arc). The highest conversion factor of methane and the lowest value for energy utilization obtained was 80% and 62 kWh/kg HCN, respectively. These values agree fairly with analogous values of the plasma jet process. The conversion depends on the amount of energy feeded into the spark arc, the pressure of neutral gas, the CH_4/N_2 ratio of the mixture, and whether the system was converted under dynamic or static conditions. The energetic parameters — the capacity of the loading condenser, the loading voltage and the number of sparks per gasprobe — proved to be equivalent in respect of the conversion factor.

1. Einleitung

Plasmachemische Methoden fanden mehrfach zur Synthese von Blausäure Anwendung. Die Bemühungen konzentrierten sich dabei vor allem auf den Plasmastrahl-Prozeß, der wegen seines einfachen Verfahrensschemas und seines hohen Stoffdurchsatzes günstige Synthese-Bedingungen verspricht [1–14]. Die erzielten Ergebnisse, insbesondere die Werte für den spezifischen Energieaufwand, waren jedoch bisher noch unbefriedigend. Die Ursachen dafür sind vornehmlich in der noch nicht optimierten Reaktionskinetik sowie in den Energieverlusten bei der Stoffeinspeisung und der Systemquenchung zu suchen. Es erschien unter diesen Voraussetzungen nützlich und naheliegend, die Möglichkeit einer Blausäure-Synthese auch unter den Bedingungen eines intermittierenden Plasmas, eines elektrischen Funkens, zu untersuchen. Ein elektrischer Funke oder Funkenbogen (FB) erscheint in mehrfacher Hinsicht als plasmachemisches System geeignet

— wegen des außerordentlich einfachen Aufbaus und Betriebs eines FB-Reaktors, wegen der freien Wahl des Reaktionssystems und der Betriebsparameter sowie wegen des Fehlens einer speziellen Stoffeinspeisungs- und Quenchvorrichtung. Besonders der Umstand, daß zur Stoffwandlung im FB-Plasma kein spezielles Quenglied benötigt wird — die Quenchung im FB erfolgt im Entladungsraum automatisch durch den intermittierenden Entladungsbetrieb, ließ günstige Werte für den spezifischen Energieaufwand erwarten. Auch die Kurzzeitigkeit des Entladungsbetriebs und damit die Kurzzeitigkeit des Aktivierungsvorgangs, der mit 10^{-5} sec in der Größenordnung der Reaktionszeiten im Plasma liegt, bieten günstige Voraussetzungen für eine effektive Stoffwandlung. Über die Anwendung eines FB zur Blausäure-Synthese liegen bisher noch keine Informationen vor. Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Möglichkeit der HCN-Synthese aus Methan-Stickstoff-Gemischen im FB zu erkunden und ihre Abhängigkeit von den FB-Parametern zu untersuchen.

2. Untersuchungsapparat und -methode

Die Untersuchungen erfolgten an einer Apparatur, deren Aufbau schematisch in Abb.1 wiedergegeben ist.

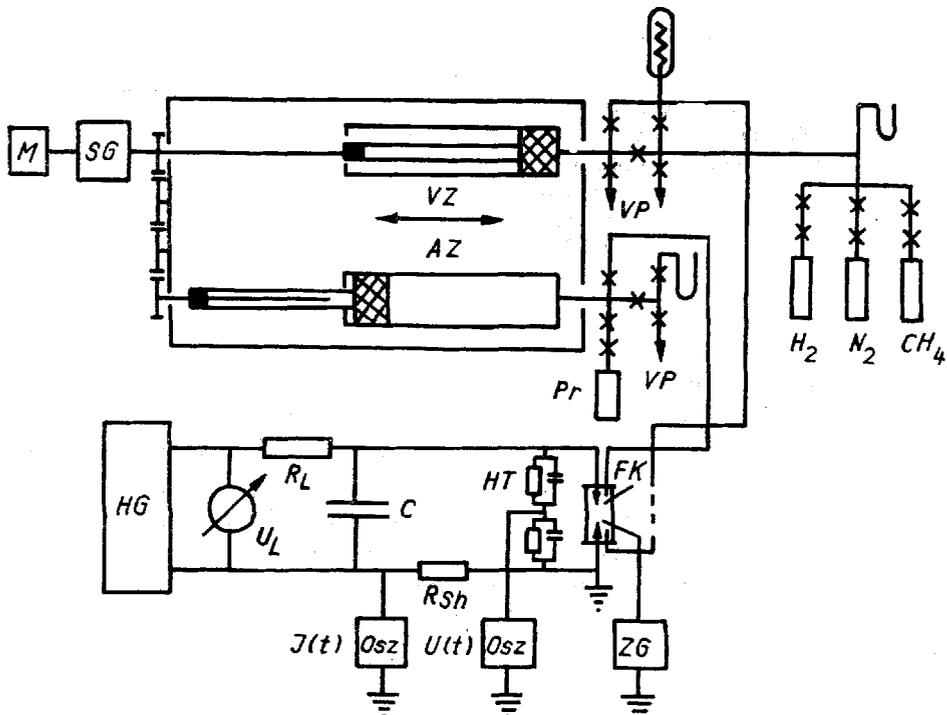


Abb.1 Schema der Untersuchungsapparatur

Kernstück der Apparatur war die als Reaktor dienende Funkenkammer FK. Die Funkenkammer bestand aus einem zylindrischen Quarzrohr (\varnothing 20 mm), das an den Stirnflächen durch isolierende Plexiglasplatten abgeschlossen war, die gleichzeitig als Elektrodenhalter dienten. Das Volumen der Funkenkammer betrug etwa 8 cm³. Die Elektroden (\varnothing 5 mm) bestanden aus Fe bzw. Mo. Sie waren mittels einer Gummidichtung in die Stirnplatten eingepaßt; ihr Abstand erfuhr eine Variation im Bereich von 3–10 mm. Der FB wurde ausgelöst durch Zündung einer Hilfsentladung über eine an einem leistungsarmen Zündgenerator angeschlossene Zündelektrode Z. Die Speisung des FB erfolgte durch Entladung des Kondensators C, der auf eine Kapazität von 1–100 μ F ausgelegt war. Er war verbunden mit einem Hochspannungsgenerator HG (0,3–3 kV, 200 mA) mit R_L als Ladewiderstand. Der Einbau eines Spannungsteilers HT und eines Widerstandes R_{SH} ermöglichte es, den Spannungs- und Stromverlauf des FB während seiner gesamten Brenndauer oszillographisch zu verfolgen und daraus seine Energie- und Leistungsaufnahme zu bestimmen. Der FB konnte sowohl von Hand als auch über einen elektrischen Impulsgeber, der an den Zündgenerator angeschlossen war, mit einer vorher einstellbaren Funkenfolge gezündet werden. Die Untersuchungen erfolgten zunächst am strömenden Reaktionssystem. Zu diesem Zweck war die Funkenkammer an eine Gasversorgung, bestehend aus 2 über einen Kolbenmechanismus miteinander gekoppelten Glaszylinder AZ und VZ von je 90 cm³ Volumeninhalt, angeschlossen. Der Kolbenmechanismus garantierte, daß das Volumen des Ausgangsgemisches konstant gehalten werden konnte, eine wesentliche Voraussetzung zur Bestimmung der Umsetzungsgrade und des spezifischen Energieaufwands. Die Ausgangsgase wurden aus den Vorratsgefäßen (H₂, CH₄ u. N₂) entnommen. Zur Messung des Druckes in der Funkenkammer diente ein Hg-U-Rohrmanometer. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte gaschromatographisch mit einem Gaschromatographen des Typs GCHF 18.3. Zum Nachweis der Blausäure wurde dabei eine bei 100°C betriebene mit 20%igem Dioctylphthalat imprägnierte Porolithrennsäule, zum Nachweis der im FB ebenfalls gebildeten Kohlenwasserstoffe eine bei 110°C betriebene Aluminiumoxid-Säule (spezieller Leunakontakt, belegt mit 1,5% Squalan) benutzt. Die zur Angabe des spezifischen Energieaufwands notwendige Kenntnis der Energieaufnahme durch den FB ergab sich aus der Messung des FB-Stroms, der FB-Spannung und der FB-Dauer. Der FB-Strom wurde mit Hilfe des Shunt-Widerstandes R_{SH} , die FB-Spannung mittels des Spannungsteilers HT oszillographisch ermittelt. Die periodisch verlaufenden I(t)- bzw. U(t)-Diagramme boten gleichzeitig die Möglichkeit, die Funkendauer τ zu bestimmen, wofür drei Halbperioden zugrunde gelegt wurden. Die maximalen Bogenströme erreichten Werte von einigen 10¹ A, die Bogenspannungen einige 100 V und die FB-Dauer Zeiten von 10⁻⁵ sec. Damit ergaben sich für die pro Funke umgesetzte Energie einige 10 Ws, woraus sich eine Leistung pro Funke von 10 Megawatt errechnet, ein Wert, der der Dauerstrichleistung der derzeit leistungsstärksten Plasma-Brenner entspricht.

3. Untersuchungsergebnisse

3.1. Allgemeines

Bei den Untersuchungen ging es zunächst darum, die Umsetzung eines Methan/Stickstoff-Gemisches zu Blausäure unter den Bedingungen des FB zu realisieren und quantitativ zu charakterisieren. Als Kriterium der Umsetzung diente der Gesamtumwandlungsgrad α_{ges} sowie die spezifischen Umwandlungsgrade α_{HCN} zu HCN und $\alpha_{C_2H_2}$ zu dem gleichfalls anfallenden Acetylen. Die Umwandlungsgrade kennzeichnen den Anteil des Methankohlenstoffs, der während des plasmachemischen Prozesses insgesamt bzw. zu HCN oder C₂H₂ umgesetzt wurde. Im Verlauf der Untersuchungen konnten Gesamtumwandlungsgrade bis zu 80% mit einem α -Verhältnis für HCN und C₂H₂ von 5/3 erhalten werden, Umwandlungsgrade, die weitgehend denen der Methan/Stickstoff-Wandlung im Plasmastrahl entsprechen. Die Umwandlungsgrade zeigten sich von einer Reihe von

FB-Parametern abhängig — von der eingespeisten Energie, von der Höhe der Ladespannung, dem Neutralgasdruck, dem Stickstoff/Methan-Verhältnis, der Länge des Funkens, den geometrischen Abmessungen der Funkenkammer und den Betriebsbedingungen des FB, insbesondere von der Funkenhäufigkeit sowie davon, ob der FB unter dynamischen oder statischen Bedingungen gezündet wurde. Die Abhängigkeiten erschwerten eine Optimierung der Umsetzung und machten detaillierte Untersuchungen erforderlich. Im folgenden werden einige der dabei erzielten Ergebnisse behandelt.

3.2: HCN/C₂H₂-Ausbeute in Abhängigkeit von der Funkenenergie

Bestimmend für die Bogenenergie E ist gemäß $E = U \cdot Q$ (1) neben der Bogenspannung U die über die Funkenstrecke fließende Ladungsmenge Q , die entsprechend $Q = CU$ u. a. von der Kapazität des Ladekondensators abhängt. Chemisch dürfte von einer erhöhten FB-Energie bzw. einer vergrößerten Ladekondensator-Kapazität vor allem eine Zunahme des Gesamtumwandlungsgrades α_{ges} erwartet werden. In Abb. 2 ist der gemessene Verlauf der α_{HCN} -Werte in Abhängigkeit von der Kapazität des Ladekondensators bei verschiedenen Funkenzahlen aufgetragen. Die Kurven veranschaulichen den erwarteten Anstieg der α_{HCN} -Werte. Das parallel dazu bestimmte $\alpha_{\text{HCN}}/\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$ -Verhältnis zeigt eine nahezu gleichsinnige Zunahme mit der Kapazität. Beide Abhängigkeiten lassen erkennen, daß bei höherer Energie — und damit auch bei höherer FB-Temperatur — die HCN-Synthese bevorzugt stattfindet.

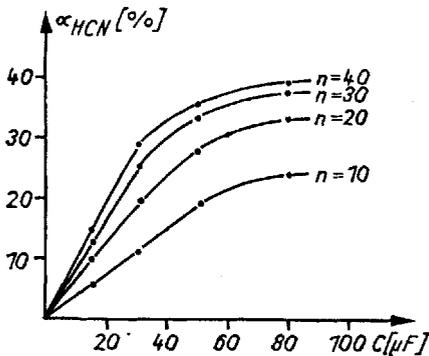


Abb. 2

Abb. 2 Abhängigkeit des spezifischen Umwandlungsgrades α_{HCA} von der Kapazität des Ladekondensators ($p_{\text{CH}_4} = 100$ Torr, $p_{\text{H}_2} = 600$ Torr; $U_L = 3$ kV, Elektrodenabstand $d = 9$ mm)

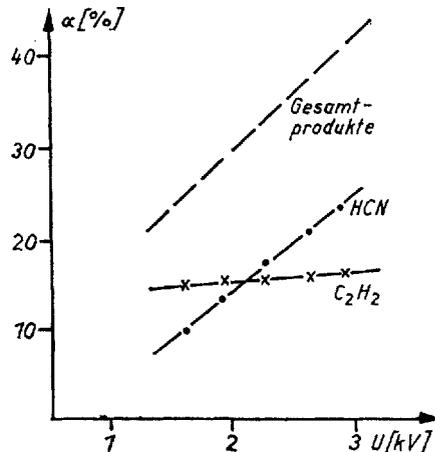


Abb. 3

Abb. 3 Abhängigkeit des Gesamtumwandlungsgrades α_{ges} sowie der spezifischen Umwandlungsgrade α_{HCN} und $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$ von der Ladespannung U_L . ($p_{\text{HCN}} = 100$ Torr, $p_{\text{N}_2} = 600$ Torr, $C = 50$ μF ; $n = 30$ F/Probe, $d = 3$ mm)

Zu einer Vergrößerung der FB-Energie führt nach Gl. (1) auch eine Erhöhung der Ladespannung U_L , von der damit ebenfalls ein Anstieg der α -Werte erwartet werden dürfte. Dies ist für α_{ges} , α_{HCN} u. $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$ in Abb. 3 wiedergegeben. Der untersuchte Spannungsbereich war begrenzt, nach oben

durch die Generatorspannung, nach unten durch die Mindestspannung für die FB-Zündung. Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß eine Erhöhung der Ladespannung wieder vor allem die HCN-Bildung stimuliert; bereits eine Erhöhung der Spannung um 1,5 kV vergrößert den α_{HCN} -Wert um das 2,5fache. Im Gegensatz dazu ist der Einfluß der Spannungserhöhung auf die C_2H_2 -Synthese unbedeutend. Letztlich bestimmt die Zahl der Funken die dem System zugeführte Energie und damit die Stoffwandlung. Die Kurven in Abb. 4 spiegeln diese Abhängigkeit für den Fall der Bildung von HCN wider. Es ist die Ausbildung von Sättigungsbereichen zu erkennen, in denen eine Erhöhung der Energiezufuhr zum System nur eine geringe Erhöhung des α_{HCN} -Wertes bewirkt. Dies ist weitgehend unabhängig sowohl von der Kapazität des Ladekondensators als auch von der Ladespannung. Der sich andeutende Sättigungsbereich kann offenbar als Gleichgewichtszustand zwischen Bildung und Dissoziation der HCN verstanden werden.

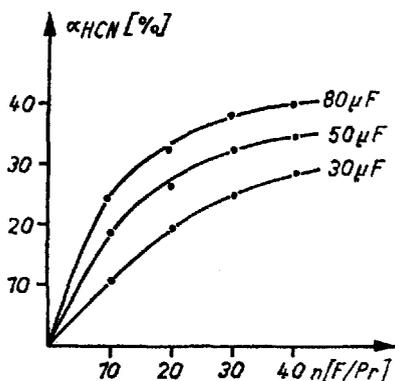


Abb. 4

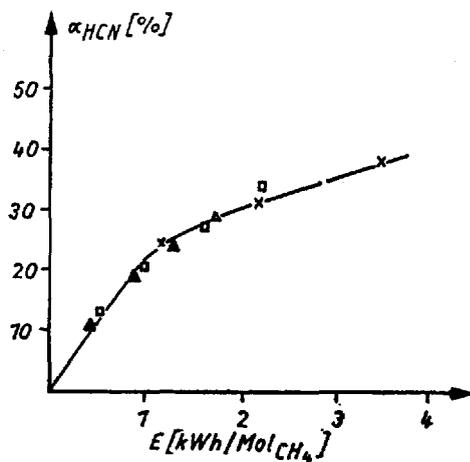


Abb. 5

Abb. 4 Abhängigkeit des spezifischen Umwandlungsgrades α_{HCN} von der Zahl der Funken für 3 verschiedene Ladekondensator-Kapazitäten ($p_{\text{CH}_4} = 100$ Torr; $p_{\text{N}_2} = 600$ Torr; $U_L = 3$ kV, $d = 9$ mm)

Abb. 5 Abhängigkeit des spezifischen Umwandlungsgrades α_{HCN} von der FB-Energie, die durch Variation der 3 Energieparameter-Kapazität des Ladekondensators C (X), der Spannung des Ladekondensators U_L (\square) und der Funkenzahl (Δ) eine Änderung erfuhr.

X: $C = 30 \mu\text{F}$; $U_L = 3$ kV, $n = 10, 20, 30, 40$ F/Probe; \square : $C = 50 \mu\text{F}$; $n = 30$ F/Probe; $U = 1,5, 2,0, 2,5, 3,0$ kV; Δ : $n = 30$ F/Probe; $U_L = 3$ kV; $C = 30, 50, 80 \mu\text{F}$; ($p_{\text{CH}_4} = 100$ Torr, $p_{\text{N}_2} = 600$ Torr; $d = 9$ mm)

Zwangsläufig erhebt sich die Frage nach einer Äquivalenz der drei für die Energiezufuhr bestimmenden Parameter, d. h. die Frage, ob diese Parameter über die FB-Energie hinaus noch einen spezifischen Einfluß auf die HCN-Synthese auszuüben vermögen. Die Antwort darauf vermittelt eine Abhängigkeit des α_{HCN} -Wertes von der Energie, in der alle drei der untersuchten energiebestimmenden Parameter — die Ladespannung, die Kapazität des Ladekondensators und die Funkenzahl — Eingang gefunden haben (vgl. Abb. 5). Die einzelnen Kurvenpunkte fügen sich ziemlich nahtlos in den Kurvenverlauf ein. Daher ist für die HCN-Synthese im elektrischen Funken in erster Näherung eine Äquivalenz der Energieparameter anzunehmen.

3.3. HCN/C₂H₂-Ausbeute in Abhängigkeit vom Neutralgasdruck

Der Neutralgasdruck ist plasmachemisch zunächst insofern bedeutsam, als gemäß $n = x/1+x \cdot p/kT$ (x = Ionisierungsgrad) die Ladungsträgerdichte n und damit die Zahl der Reaktanten proportional mit dem Neutralgasdruck p zunimmt [15]. Parallel dazu bewirkt die Druckerhöhung eine proportional mit \sqrt{p} einhergehende Vergrößerung des Ohmschen Widerstandes R_1 des Plasmas. Sie erhöht auf diese Weise die Energieaufnahme durch das Plasma, was zu einer günstigeren Energieausnutzung führt.

Die Abhängigkeit der Umwandlungsgrade vom Neutralgasdruck ist für den Fall eines Methan/Stickstoff-Verhältnisses von 2:1 in Abb.6 wiedergegeben. Eine Erhöhung des Neutralgasdrucks bewirkt keine nennenswerte Verringerung der Umwandlungsgrade, im Druckbereich bis 200 Torr sogar eine deutliche Erhöhung. Chemisch bedeutet das, daß nach einer Druckerhöhung — in Abhängigkeit vom Anfangsdruck — trotz gleicher Energie eine größere Ausgangsmenge im ursprünglichen

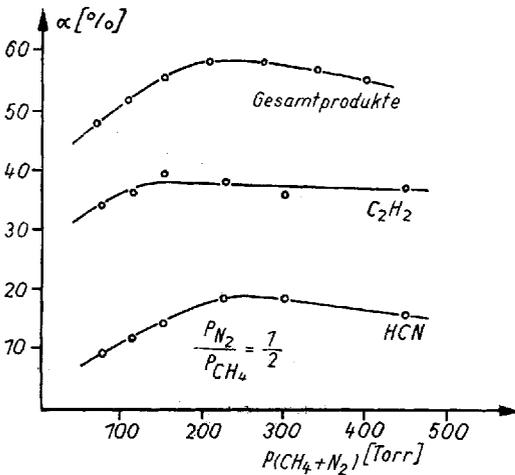


Abb. 6

Abb.6 Abhängigkeit der Stoffwandlungsgrade vom Neutralgasdruck im Ausgangsgemisch für ein CH₄/N₂-Verhältnis von 2:1 ($U = 3$ kV; $C = 30$ μ F, $n = 40$ F/Probe, $d = 9$ mm)

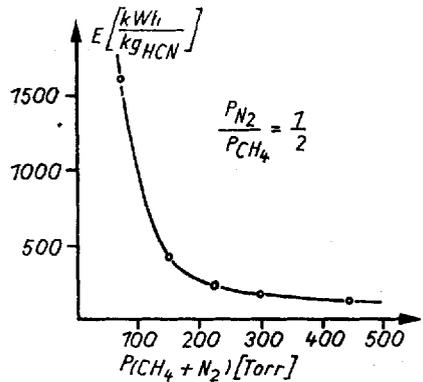


Abb.7

Abb.7 Abhängigkeit des spezifischen Energieaufwands E_{sp} für die HCN-Synthese vom Neutralgasdruck für ein CH₄/N₂-Verhältnis von 2:1 ($U_L =$ kV; $C = 30$ μ F; $n = 40$ F/Probe, $d = 9$ mm)

Verhältnis zu HCN bzw. C₂H₂ umgewandelt wird. Energetisch entspricht dieses Ergebnis der vorhergesagten besseren Energieausnutzung. Es läßt sich auch diagrammäßig darstellen in Form der Abhängigkeit des spezifischen Energieaufwands E für die HCN-Synthese. Die Abb.7 zeigt, daß eine Erhöhung des Neutralgasdrucks von 75 auf 450 Torr — bei gleichbleibendem CH₄/N₂-Verhältnis von 2:1 — den spezifischen Energieaufwand auf nahezu 10% des Ausgangswertes erniedrigt. Dieses Resultat charakterisiert auch quantitativ die bessere Energieausnutzung durch einen erhöhten Neutralgasdruck im Plasma.

3.4. HCN/C₂H₂-Ausbeute bei verschiedenen CH₄/N₂-Verhältnissen

Die Untersuchungen verfolgten das Ziel, die HCN-Synthese auf einen möglichst niedrigen Methan-Partialdruck zu optimieren. Ein niedriger Methan-Partialdruck hat den Vorteil, daß dadurch

die beim FB-Prozeß anfallenden z. T. beträchtlichen Rußmengen verringert werden. Das Ergebnis der Untersuchungen vermittelt Abb.8, in der die einzelnen Umwandlungsgrade in Abhängigkeit vom Stickstoff-Partialdruck aufgetragen sind. Bemerkenswert ist hier insbesondere die mit dem

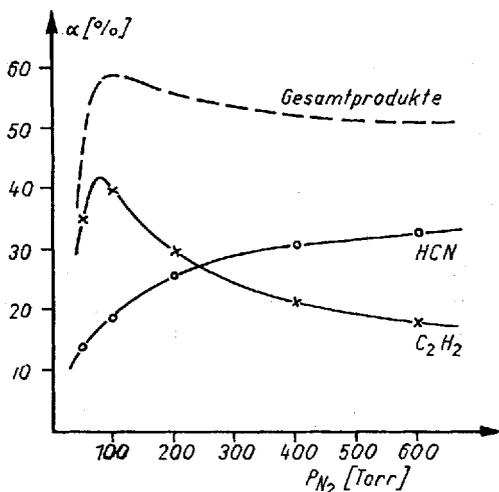


Abb.8 Abhängigkeit des Gesamtumwandlungsgrades α_{ges} und der spezifischen Umwandlungsgrade $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$ und α_{HCN} vom N_2 -Partialdruck bei konstantem CH_4 -Partialdruck von 100 Torr. ($U_L = 3$ kV; $C = 30$ μF ; $n = 40$ F/Probe; $d = 9$ mm)

N_2 -Partialdruck einhergehende Zunahme der α_{HCN} -Werte. Die gleichzeitig in Erscheinung tretende Abnahme der $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$ -Werte legt den Schluß nahe, daß mit zunehmendem N_2 -Partialdruck ein immer größerer Teil des Methan-Kohlenstoffs statt zu Acetylen zu Blausäure umgesetzt wird.

4. Diskussion

Wie bereits in 3.1. vermerkt, ergaben sich im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen maximale Gesamtumwandlungsgrade von 80% sowie für die spezifischen Umwandlungsgrade α_{HCN} bzw. $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$ maximale Werte von 50 bzw. 30%. Da zur Stickstoff – Methan-Umsetzung im FB bisher keine Untersuchungsergebnisse vorliegen, sind die hier erzielten Stoffwandlungsgrade nur mit entsprechenden Daten anderer plasmachemischer Verfahren – vor allem des Plasmastrahl-Prozesses – vergleichbar, insbesondere mit Arbeiten von MANELLA [1], LEUTNER [2] und STOKES [3, 9]. LEUTNER erreichte mit einem Plasmabrenner unter Einsatz eines Methan/Ammoniak-Gemisches einen Gesamtumwandlungsgrad von 70%, STOKES u. Mitarb. [3] ebenfalls unter Plasmastrahl-Bedingungen jedoch für ein Methan/Stickstoff-Ausgangssystem einen Umwandlungsgrad von 91,3%. VAN DE VYNCK [10] gelang sogar durch Einspeisung von Propan in einen N_2 -Plasmastrahl ein 100%iger Umsatz, wovon 51% auf die Bildung von Blausäure, 24% auf Acetylen, 10% auf Äthylen sowie 11% auf die Rußbildung entfielen. Sehr günstige Ergebnisse erzielten auch KRASNOKUTSKII u. Mitarb. [11], denen es gelang, den Plasmastrahl-Prozeß so weit zu optimieren, daß die erzielten Stoffwandlungs-

daten, speziell die erreichten Konzentrationen an HCN bzw. C_2H_2 im Produktgas, weitgehend den berechneten Gleichgewichts- bzw. Quasigleichgewichtskonzentrationen entsprachen. Beachtung verdienen ebenfalls neuere Untersuchungsergebnisse am Plasmastrahl mit Methan/Stickstoff bzw. Propan/Stickstoff-Gemischen als Ausgangssubstanz [12], bei denen einschließlich des anfallenden festen Kohlenstoffs Gesamtumwandlungsgrade von 100% erhalten wurden.

Für eine Bewertung der Effektivität eines plasmachemischen Verfahrens ist jedoch nicht allein die Höhe der Umwandlungsgrade ausschlaggebend, sondern zusätzlich auch der Wert des spezifischen Energieaufwands E_{sp} , der Aufwand an elektrischer Energie pro kg Syntheseprodukt. Im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen wurden in Abhängigkeit vom Stoffwandlungsgrad und den Stoffwandlungsbedingungen E_{sp} -Werte im Bereich von 62–135 kWh/kg Blausäure erhalten. Der niedrigste spezifische Energieaufwand von 62 kWh/kg HCN ergab sich nach Übergang vom strömenden System zum FB-Betrieb bei geschlossener Funkenkammer (sog. „statische“ Bedingungen). Die Einschätzung der vorliegenden E_{sp} -Werte ermöglicht der Vergleich mit Literaturwerten, wie ihn Tab.1 ver-

Tabelle 1 Prozeßparameter für die plasmachemische HCN-Synthese

Reaktor	Leistung kW	C:N ₂	kWh/kg HCN	Ausgangsgemisch
HF-Plasma [7]	1,2–1,5 (kontinuierl.)	1:13...1:63	710–420	CH ₄ , N ₂
Gleichstrom- bogen [7]	12,2–12,7 (kontinuierl.)	1:0,5...1:2	194–110	CH ₄ , N ₂ , C
Gleichstrom- bogen [7]	12,8–13,3 (kontinuierl.)	1:4,6...1:4,8	200–224	C, N ₂ , H ₂
Plasmastrahl [7]	24 (kontinuierl.)	CH ₄ :N ₂ = 0,1–0,35	69–49	CH ₄ , N ₂
Plasmastrahl [12]	10,4–11,1	1:4 bzw. 1:2,8	10–30 ^{a)}	CH ₄ /N ₂ bzw. C ₂ H ₂ , N ₂ CH ₄ , N ₂ p _{CH₄} = 100 Torr
Funkenbogen (dynamisch)	etwa 10 MW (pro Funke)	CH ₄ :N ₂ = 1:6	135	CH ₄ , N ₂ p _{CH₄} = 100 Torr
Funkenbogen (dynamisch) nach Optimierung	etwa 10 MW (pro Funke)	CH ₄ :N ₂ = 0,33...0,5	80	CH ₄ , N ₂ p _{CH₄} = 100...200 Torr
Funkenbogen (statisch)	etwa 10 MW (pro Funke)	CH ₄ :N ₂ = 0,27...0,4	62	CH ₄ , N ₂ p _{CH₄} = 150...200 Torr

a) Die Werte beziehen sich auf ein HCN/C₂H₂-Gemisch.

mittelt. In die Tabelle fanden auch die Reaktorleistung (im Dauerbetrieb bzw. im intermittierenden Funkenbetrieb) sowie die Art des Ausgangsgemisches und dessen C/N₂-Verhältnis Eingang. Der Vergleich der E_{sp} -Werte aus Tab.1 läßt erkennen, daß vom energetischen Standpunkt derzeit der Plasmastrahl-Prozeß zur Blausäure-Synthese die günstigsten Voraussetzungen bietet. Im Gegensatz dazu sind die mit einem Gleichstrombogen erreichten E_{sp} -Werte als relativ hoch, die des HF-Reaktors sogar als indiskutabel hoch anzusehen. Der FB-Prozeß nimmt hierbei eine Mittelstellung ein; seine Werte für den spezifischen Energieaufwand sind zwar

niedriger als die des Gleichstrombogen- bzw. HF-Plasma-Prozesses, jedoch höher als die am Plasmastrahl-Reaktor erzielten. Unter diesen Voraussetzungen stellt der FB-Prozeß gegenwärtig noch keine Alternative zum Plasmastrahl-Prozeß dar.

Literatur

- [1] G. A. MANELLA, J. Chem. Phys. **37**, 678 (1962).
- [2] H. W. LEUTNER, Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop. **1**, 166 (1963); **2**, 315 (1963).
- [3] CH. S. STOKES, Chem. Eng. **1965**, 191.
- [4] M. P. FREEMAN, "Chemical Reactions in Electrical Discharges", Amer. Chem., Soc. Adv. Chem. Ser. **80**, 406 (1969).
- [5] M. P. FREEMAN, Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop. **9**, 40 (1970).
- [6] F. B. VURZEL u. L. S. POLAK, Ind. and Eng. Chem. **62**, 8 (1970).
- [7] R. S. TIMMINS u. P. R. AMMANN, "Nitrogen Fixation", in R. F. BADDOUR and R. S. TIMMINS, "The Application of Plasmas to Chemical Processing", S. 99, Pergamon Press, 1967.
- [8] M. P. FREEMAN, "The Nature and Quantitative Determination of the Reactive Species in a Nitrogen Plasma Jet", 147th National Meeting of ACS, Vol. 8, Nr. 2, 10. April 1964.
- [9] O. S. STOKES, "Chemical Reactions in Plasma Jets" in E. VENUGOPALAN, "Reactions under Plasma Conditions", S. 259, J. Wiley and Sons, New York 1971.
- [10] I. VAN DE VYNCK, Silicates Industrielles **32**, 181 (1967).
- [11] J. I. KRASNOKUTZSKII, S. N. GANS u. W. D. PARCHOMENKO, Chemische Industrie (russ.) **46**, 33 (1970).
- [12] G. BIRKHAN, H. HOFFMANN, D. KÖHLER u. H.-J. SPANGENBERG, Chem. Techn. **27**, 736 (1975).
- [13] M. P. FREEMAN, Adv. Chem. Series **80**, 406 (1969).
- [14] B. R. BRONFIN, Adv. Chem. Series **80**, 423 (1969).
- [15] G. GLASER, Z. Phys. **143**, 44 (1955).

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1975.

Anshr. d. Verf.: Dr. H. DROST, H. BEHLKE, J. RUTKOWSKY und Prof. Dr. H.-J. SPANGENBERG,
Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof,
Rudower Chaussee 5