

Ueber das  
**Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht**  
und die  
**Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe**



Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich  
zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der technischen Wissenschaften  
genehmigte  
Promotionsarbeit

Vorgelegt von  
**Gustav Bodmer, Dipl. Ing.-Chemiker**  
aus Zürich

No. 449

*Referent:* Herr Prof. Dr. E. Baur  
*Korreferent:* Herr Prof. Dr. P. Schläpfer

elements in die Mitte der Koksschicht verlegt und statt Luft Kohlensäure eingeblasen wurde. Diese wurde einer Bombe entnommen und zur Messung der Geschwindigkeit durch ein vorher für dieses Gas geeichtes Kapometer geschickt. Sie betrug 5 l in der Stunde. Untersuchungen wurden wieder Buchenholzkohle No. 1, französischer Zechenkoks No. 2, Ruhrkoks «Prosper» No. 3 und Methankohlenstoff No. 8.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 15 und Fig. 13 niedergelegt. Das Resultat ist dasselbe, wie bei den im Luftstrom aufgenommenen Kohlensäurediagrammen. Der Abbrand war unter den angegebenen Versuchsbedingungen durchwegs geringer als bei den Versuchen im Luftstrom. Bei der Holzkohle setzt die Kohlenoxydbildung schon bei zirka 450 Grad ein, nimmt aber nur langsam zu, infolge der relativ grossen Annäherung an den Gleichgewichtszustand. Der französische Zechenkoks beginnt etwa bei 650 Grad mit Kohlensäure zu reagieren. Die Reaktion schreitet mit steigender Temperatur bedeutend schneller fort als bei der Holzkohle; die beiden Kur-

ven konvergieren. Ruhrkoks «Prosper» und Methankohlenstoff verhalten sich normal. Sowohl im Luft- als auch im Kohlensäurestrom zeigte der Methankohlenstoff bei 1250 Grad noch mehrere Prozent Kohlensäure; die Kurve biegt um, der Einfluss der Temperatur auf den Kohlensäuregehalt nimmt plötzlich ab. Diese Störung scheint im Zusammenhang zu stehen mit dem Zurückbleiben der Kohlenoxydbildungsgeschwindigkeit mit Methankohlenstoff bei hoher Temperatur in den Versuchen mit ruhender Kohlensäure (Fig. 7). Die betreffenden Versuche sind in Fig. 14 in leicht vergleichbarer Form dargestellt.

Bei allen Reaktionsversuchen konnte beobachtet werden, dass ein Teil der Koksproben sein äusseres Aussehen veränderte, indem sie sich oberflächlich schwärzten. Je länger und höher erhitzt wurde, desto mehr Partien wurden davon ergriffen. Wurde in neutraler Atmosphäre (Stickstoff) erhitzt, blieb die Veränderung aus. Sie wird also durch Zersetzung von Kohlensäure hervorgerufen.

#### D. Zusammenfassung.

1. Das Kohlensäurekohlenoxyd-Gleichgewicht wurde zwischen 480 und 1200 Grad unter Zuhilfenahme einer Mikroanalysemethode einer Neubestimmung unterworfen. Diese ergab im Gegensatz zu Mayer und Jakoby, deren Bestimmung als die zuverlässigste galt, bei hohen und tiefen Temperaturen Werte, die auf einer einzigen Kurve liegen.
2. An mehreren Koksen, Holzkohle und Methankohlenstoff wurde in ruhender Kohlensäure im Luft- und im Kohlensäurestrom bei verschiedenen Temperaturen die Reak-

tionsfähigkeit untersucht. Es wurde gezeigt, dass sie mit steigender Temperatur nicht bei allen Proben in gleichem Massstabe zunimmt und dieses Verhalten auf katalytischen Einfluss der Asche zurückgeführt. Zur Beurteilung eines Koks genügt es demnach nicht, das Verhalten bei einer bestimmten Temperatur herauszugreifen; insbesondere kann die Entzündungstemperatur nicht als einwandfreies Mass für das Verhalten eines Koks bei höheren Temperaturen gelten.