

Über die Oxydation von Methan zu Formaldehyd

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLÄNGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VON
EDGAR EMIL MÜLLER
dipl. Ingenieur-Chemiker
von Thun (Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David



ZÜRICH 1948
Dissertationsdruckerei Leemann AG.

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde,
spreche ich für seine wertvollen Anregungen und für
das mir stets entgegengebrachte wohlwollende Inter-
esse meinen aufrichtigsten Dank aus.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	9
I. Allgemeiner Teil	11
A. Reaktionskinetik der Methanoxydation	11
1. Hydroxylierungstheorie	12
2. Peroxydtheorie	14
B. Energetik der Methanoxydation	17
1. Berechnung der freien Reaktionsenergien und der Gleichgewichts- konstanten	17
2. Diskussion der berechneten Daten	20
II. Spezieller Teil	25
A. Oxydation von Methan mit festen Katalysatoren	25
1. Literaturübersicht	25
2. Analysenmethoden	27
a) Bestimmungsmethoden für Formaldehyd	27
b) Kontrollversuche zur Gasanalyse	28
3. Apparatur	29
4. Arbeitsweise	31
5. Methanoxydation mit Tonkatalysatoren	32
a) Beschreibung der Versuche	32
b) Besprechung der Resultate	35
6. Oxydation von Formaldehyd	38
a) Methan-Oxydation	39
b) Formaldehyd-Oxydation	39
c) Vergleich der Resultate	40
7. Methanoxydation mit Mischkatalysatoren	41
a) $MgCO_3$ - Al_2O_3 -Katalysator	42
b) BaO - ZrO_2 -Katalysator	43
c) Natriumsilikat-Katalysator	44
8. Methanoxydation mit Metall-Katalysatoren	46
a) Herstellung der Katalysatoren	47
b) Oxydationsversuche	49
B. Oxydation von Methan in Salzschnmelzen	50
1. Apparatur	51
2. Arbeitsweise	51
3. Vorversuche mit Natriumnitrat-Schnmelzen	52

	Seite
4. Oxydation mit Salzschnelzen verschiedener Nitate	53
a) Versuchsbedingungen	53
b) Besprechung der Versuche	55
c) Besprechung der Resultate	57
5. Untersuchung der Methanoxydation in Natriumnitratschnelzen	58
a) Einfluß der Reaktionszeit	58
b) Einfluß der Gasverteilung	59
c) Die Zersetzung der Natriumnitratschnelze und deren Zusammenhang mit der Methanoxydation	60
d) Einfluß der Gaszusammensetzung	65
III. Zusammenfassung	68
IV. Literaturzusammenstellung	70

Einleitung

Formaldehyd, ein technisch-chemisches Großprodukt, wird heute zum größten Teil durch katalytische Oxydation und Dehydrierung von Methylalkohol gewonnen. Seine technische Bedeutung veranschaulichen nachfolgende Produktionsziffern der Vereinigten Staaten von Amerika (*F. Walker*, Lit. 1):

Jahr	Formaldehyd als 37proz. Lösung in Tonnen
1914	3 830
1927	12 000
1940	82 000
1943	230 000

Ungefähr vier Fünftel dieser Produktion werden durch die Kunstharzindustrie verbraucht, der Rest verteilt sich auf die verschiedensten Anwendungsgebiete, wie chemische Synthese, Textil- und Papierindustrie, Desinfektion, Gerberei, Sprengstoffindustrie etc.

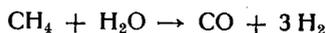
Da der Formaldehyd wegen seinen speziellen Eigenschaften ein sehr ausgedehntes Anwendungsgebiet besitzt, ist es sehr interessant, für seine Darstellung an Stelle der relativ teuren Oxydation von Methanol einen Herstellungsprozeß mit billigeren Ausgangsmaterialien auszuarbeiten. Als solcher kommt in erster Linie die partielle Oxydation von Methan in Frage.

Methan ist heute ein fast ungenutzter Rohstoff, der z. B. in Form von Erdgas, das einen durchschnittlichen Gehalt von 80 % Methan aufweist, in einer Menge von ca. 10 Millionen Tonnen pro Jahr der Erde entströmt. Als weitere Quellen für Methan kommen Grubengas, Kokereigas, Sumpfgas, z. B. aus Abwasserreinigungsanlagen, in Frage.

Eine technische Verwendung in beschränktem Ausmaß findet Methan bis heute nur in der Rußherstellung und als Treibstoff

für Explosionsmotoren. Von vorläufig noch geringerer Bedeutung sind folgende Methanverwertungsprozesse:

1. Gewinnung von Wasserstoff bei 900° C mit Wasserdampf und Nickel als Katalysator:



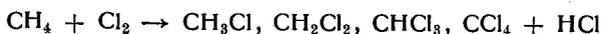
2. Herstellung von Acetylen im elektrischen Lichtbogen:



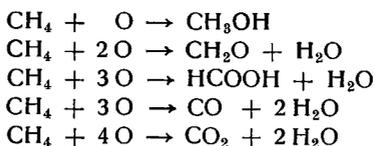
3. Darstellung von Schwefelwasserstoff mittelst Tonerdekatalysator bei 500—800° C:



4. Chlorierung von Methan:



Als technisch interessante Verwertungsmöglichkeit für Methan wurde in vorliegender Arbeit die partielle Oxydation untersucht, bei der theoretisch folgende Oxydationsstufen erreicht werden können:



Die Untersuchungen beschränkten sich auf die Oxydation zu Formaldehyd. Ameisensäure kann wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit kaum gewonnen werden, während Methanol nur bei Hochdruckoxydation von Methan erhalten werden kann.

I. Allgemeiner Teil

A. Reaktionskinetik der Methanoxydation

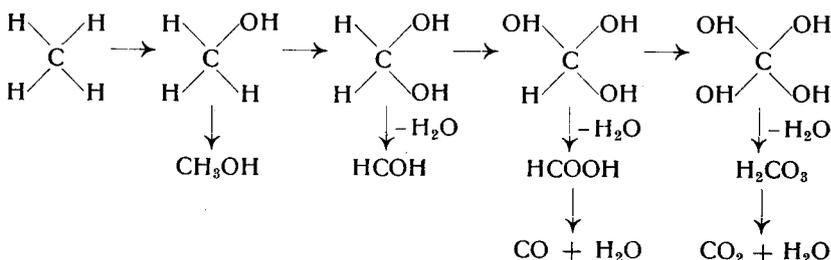
Die Oxydation gehört in der Chemie der Kohlenwasserstoffe zu den am meisten vorkommenden Reaktionen und ist trotzdem kinetisch nur sehr ungenau bekannt. Als bewiesen dürfte heute nur die Tatsache gelten, daß es sich bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, sei es nun bei langsamer Oxydation oder bei explosiver Verbrennung, um eine Kettenreaktion handelt. Diese Auffassung wird gestützt durch das Auftreten von deutlichen Induktionsperioden (2, 3, 4), die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Reaktionsgefäßes (3, 5), den Effekt von positiven und negativen Katalysatoren auf den Reaktionsablauf (6) und die stärkere Abhängigkeit der Reaktion von der Methankonzentration als von der Sauerstoffkonzentration (3).

Die Ansichten über die einzelnen Glieder dieser Reaktionsketten weichen jedoch stark voneinander ab. Dies ist bei der Untersuchung der Verbrennung von höheren Kohlenwasserstoffen begreiflich, da hier sehr viele Möglichkeiten des Reaktionsablaufes vorliegen. Doch auch die Oxydation des einfachsten Vertreters der Kohlenwasserstoffe, des Methans, gab zu den verschiedensten Ansichten Anlaß. Es ist sehr schwierig, die Richtigkeit der verschiedenen Theorien zu beurteilen, da eine experimentelle Erfassung der Zwischenstufen meist nicht möglich ist.

Es stehen sich über den Ablauf der Kohlenwasserstoffoxydation zwei Haupttheorien gegenüber. Die erste, von *Bone* (7) begründete Theorie ist die sog. Hydroxylierungstheorie, die zweite, heute eher bevorzugte, ist die durch die Arbeiten von *Harries* (8) und *Callendar* (9) geschaffene Peroxydtheorie.

1. Hydroxylierungstheorie

Nach dieser von *Bone* (10) aufgestellten und von *Armstrong* (11) und *Coppens* (12) unterstützten Theorie werden zuerst die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe oxydiert, wobei dann unter Abspaltung von Wasser aus den unbeständigen, hydroxylierten Körpern die verschiedensten Zwischenprodukte entstehen können. Für Methan sieht das Reaktionsschema folgendermaßen aus:



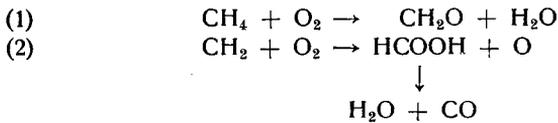
Diese Theorie wurde gegenüber der Peroxydtheorie gestützt, einerseits durch die Versuche von *Newitt* und *Gardner* (13), welche in sorgfältigen Versuchen Methanol in kleinsten Mengen bei der Normaldruckoxydation von Methan nachweisen konnten, andererseits durch die Unmöglichkeit des Nachweises von Peroxyden in den Oxydationsprodukten der normalen Methanverbrennung.

Der von *Newitt* und *Haffner* (14) durch Druckoxydation von Methan erhaltene Methylalkohol wurde jedoch von *Milas* (15) auf eine Reduktion von Formaldehyd zurückgeführt und von *Norrish* (16) durch eine zweite Kettenreaktion erklärt, die in Konkurrenz mit der Formaldehydkette tritt und durch hohe Drucke begünstigt wird.

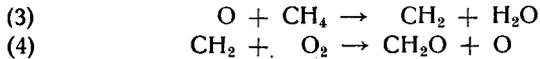
In neuerer Zeit hat *Norrish* (16) die Hydroxylierungstheorie von *Bone* den neueren kinetischen Beobachtungen angepaßt und eine Kettenreaktion mit Atomen und freien Radikalen aufgestellt. Der Kettenstart erfolgt bei *Norrish* bei hohen Temperaturen (800° C) durch thermische Dissoziation der Methanmoleküle:



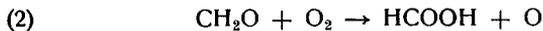
und bei tiefer Temperatur (300—500° C) durch folgende, an der Wand stattfindende Reaktionen:



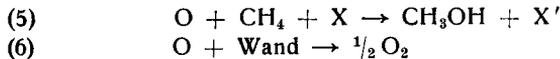
Die Reaktionskette schreibt *Norrish* mit zweiwertigen Radikalen:



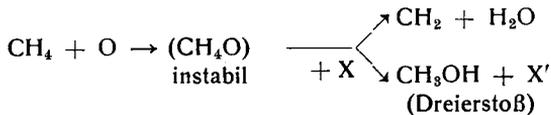
Kettenverzweigung:



Als Kettenabbruch kommen zwei Reaktionen in Frage:

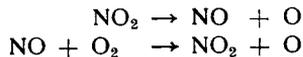


Dieses Schema ist vom *Bone*'schen Hydroxylierungsschema nicht weit entfernt, wenn man die Reaktionen (3) und (5) als Konkurrenzreaktionen betrachtet:



Die Weiteroxydation des entstandenen Formaldehyds wird ebenfalls als eine Kettenreaktion angesehen, so daß im Gleichgewicht ebensoviel Formaldehyd weiteroxydiert wird wie neu entsteht.

Der Einfluß von Stickstoffdioxid, welches die für die Reaktion notwendigen Stauerstoffatome liefert, wird durch folgenden Mechanismus erklärt:



Von verschiedenen Autoren wie *Ubbelohde*, *Jost* und *Lewis* (17) werden gegen diesen Reaktionsmechanismus Einwände erhoben, die sich hauptsächlich auf die Erfahrungen bei höheren Kohlenwasserstoffen stützen. So wird die Beteiligung von Sauerstoffatomen in Frage gestellt, da diese die energiereichsten von allen in Frage kommenden Radikalen sind und daher ihr Auftreten bei tiefer Temperatur nicht sehr wahrscheinlich ist.

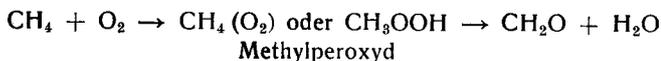
Des weitern verläuft die Oxydation der Kohlenwasserstoffe von Äthan an aufwärts mit künstlich erzeugten Sauerstoffatomen wesentlich anders als die gewöhnliche Oxydation bei tiefer Temperatur. Es tritt dabei eine Lumineszenz auf, die das gewöhnliche Flammenspektrum aufweist, währenddem bei den kalten Flammen die charakteristischen Formaldehydbanden auftreten. Das Verhalten des Methans ist aber nicht derart verschieden von seinen Homologen, daß für Methan unbedingt ein spezieller Reaktionsweg gesucht werden müßte.

Auch verschiedene photochemische Reaktionen weisen nicht auf eine Beteiligung von Sauerstoff- und Methylenradikalen hin, sondern befürworten die Reaktion zwischen einwertigen Radikalen und Sauerstoff.

Diese Ansicht vertreten Autoren wie *Schumacher, Brennschede, Bates, Jones* (18); sie unterstützen damit den neuesten, der Peroxydtheorie entsprungenen Reaktionsmechanismus nach *Lewis* und *v. Elbe* (17), der nachfolgend besprochen wird.

2. Peroxydtheorie

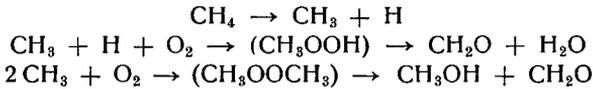
Harries (8) ermöglichte durch seine Arbeiten über die Oxydation von Olefinen mon *Ozon Callendar* (9) die Theorie der allgemeinen Kohlenwasserstoffoxydation nach dem Peroxydschema aufzustellen. Die später von anderen Forschern aufgestellten Reaktionsschemata weichen in der Wahl der Zwischenstufen zum Teil stark voneinander ab, gemeinsam ist ihnen aber der Angriff der Kohlenwasserstoffmoleküle oder -radikale durch molekularen Sauerstoff, wodurch Peroxyde, resp. Persäuren gebildet werden, die dann durch ihren Zerfall weitere aktive Radikale bilden. Als Beispiel diene die Oxydation von Methan:



Reagiert das Peroxyd mit einem weiteren Methanmolekül, dann kann Methanol entstehen:

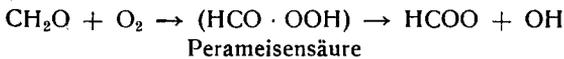


Die stärkste Stütze der Peroxydtheorie bilden die Versuche von *Mondain-Mouval* und *Quanquin* (19), welche bei der langsamen Oxydation von Hexan, Heptan und Octan Peroxyde nachweisen konnten. Nach *Milas* (15) reagiert jedoch eher ein Methylradikal mit Sauerstoff, an Stelle des Methanmoleküls. Der Oxydationsmechanismus hätte dann folgendes Bild:

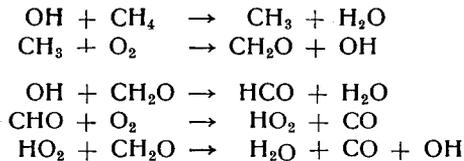


Ein der Peroxydtheorie angepaßtes Schema der Kettenreaktion haben *Lewis* und *v. Elbe* (17) aufgestellt, wofür sie nur einwertige Radikale benutzten:

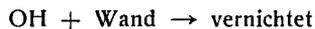
Ketteneinleitung an der Wand:



Reaktionskette:



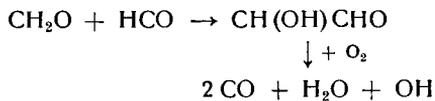
Kettenabbruch an der Wand:



Kettenverzweigung:



Formaldehydkondensation:



Nach beiden Reaktionsschemata stellt sich die Formaldehydkonzentration nach Ablauf der Induktionsperiode als konstant ein, indem die Formaldehyd erzeugenden und verbrauchenden Reaktionen sich gegenseitig kompensieren.

Die Ursache der bei der Methanoxydation stets beobachteten Induktionsperiode ist aus beiden Schemata klar ersichtlich. Auch ist die reaktionsbegünstigende Wirkung von gewissen Zusätzen zum Ausgangsgas klar, welche den Kettenstart erleichtern und so die Induktionsperiode verkürzen oder ganz verschwinden lassen können. Eine solche Wirkung zeigt z. B. Formaldehyd in Mengen von 0,2—2 % oder Stickstoffdioxyd in einer Konzentration von 0,2—0,3 %.

Die Peroxydtheorie wird heute eher bevorzugt, weil *Jost* (20) zeigen konnte, daß das Verhältnis von gebildetem Alkohol zu Aldehyd ziemlich genau proportional dem angewandten Druck ist, was der Fall wäre, wenn die Methanolbildung nach einer Reaktion verlaufen würde, die um eine Ordnung höher wäre als die Formaldehydbildung. Sehr wahrscheinlich sind daher die Oxydationen zu Alkohol und Aldehyd zwei Konkurrenzreaktionen, die nebeneinander herlaufen, und keine Folgereaktionen, bei denen der Aldehyd erst aus der Alkoholstufe entstehen würde.

Als weitere Stütze der Peroxydtheorie ist die Tatsache zu betrachten, daß Formaldehyd viel leichter oxydierbar ist als Methanol und trotzdem in den Reaktionsprodukten der langsamen Methanoxydation bei Normaldruck in viel größeren Mengen auftritt als Methanol, welches stets nur in Spuren nachgewiesen werden konnte.

Nachdem es *Mondain-Mouval* und *Quanquin* (19) gelungen war, bei der Oxydation von höheren Kohlenwasserstoffen, und *Fujimoto* (21) bei der Methanoxydation unter dem Einfluß von stillen elektrischen Entladungen Peroxyde nachzuweisen, dürfte die Peroxydtheorie heute als besser begründet betrachtet werden als die Hydroxylierungstheorie.

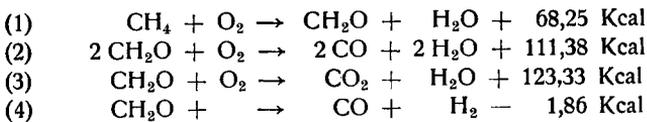
Alle diese Betrachtungen über einen möglichen Reaktionsablauf bei der Methanoxydation haben insofern einen sehr spekulativen Charakter, als die Grundlagen, auf denen sie aufgebaut werden, sehr unsicher sind. So geht aus den meisten Untersuchungen

hervor, daß die Wand einen sehr unübersichtlichen, komplizierten Einfluß auf die Reaktion ausübt. Andererseits ist eine sehr große Zahl von Elementarreaktionen denkbar, zwischen denen nur in den seltensten Fällen auf experimentellem Wege entschieden werden kann. Die aufgestellten Reaktionsschemata können deshalb nur als brauchbare Erklärung der Vorgänge betrachtet werden.

B. Energetik der Methanoxydation

1. Berechnung der freien Reaktionsenergien und der Gleichgewichtskonstanten

Folgende Reaktionen, die bei der langsamen Oxydation von Methan zu Formaldehyd ein besonderes Interesse besitzen, wurden berechnet:



Schon aus den Reaktionswärmern dieser Gleichungen ersieht man, daß die Oxydation von Formaldehyd sehr wahrscheinlich wesentlich leichter vor sich geht als die Oxydation von Methan zu Formaldehyd. Ein richtiges Bild von der Triebkraft der Reaktionen erhält man aber erst durch Berechnung der freien Reaktionsenergie ΔF , welche sich aus der Wärmetönung und der Entropieänderung wie folgt zusammensetzt:

$$\Delta F_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad (I)$$

ΔF = Änderung der freien Energie der Reaktion

ΔH = Enthalpieänderung der Reaktion (= negative Reaktionswärme)

T = Reaktionstemperatur in °K

ΔS = Entropieänderung der Reaktion

0 (hochgeschrieben) bezeichnet den Normalzustand der reagierenden Stoffe
T (tiefgeschrieben) bezeichnet die für die Reaktionstemperatur geltenden Werte

Aus ΔF_T^0 erhält man die Gleichgewichtskonstante nach folgender Gleichung:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta F_T^0}{R \cdot T}} \quad (II)$$

R = Gaskonstante

K_p = Gleichgewichtskonstante bei Normaldruck

Wenn die Bildungswärme und die Entropie der beteiligten Stoffe bei 25° C bekannt sind, kann die freie Energie mit Hilfe der spezifischen Wärme der Stoffe berechnet werden, deren Temperaturfunktion man kennen muß.

Die Berechnung stützt sich dann auf folgende Gleichung:

$$F_T^0 = (H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p^0 \cdot dT) - T \cdot (S_{298}^0 + \int_{298}^T c_p^0 \cdot d \ln T) \quad (III)$$

c_p^0 = Spezifische Wärme bei konstantem Druck

Diesen relativ mühsamen Berechnungen der freien Energie verschiedener Reaktionen kann ausgewichen werden, wenn die freie Bildungsenergie der an der Reaktion beteiligten Stoffe in Funktion der Temperatur bekannt ist. Durch einfache Addition dieser Werte erhält man dann die freie Energie der zu untersuchenden Reaktion.

Zur Berechnung der freien Bildungsenergie einzelner Stoffe stehen nun zwei Wege offen: ersterer benützt eine Beziehung analog Gleichung (III), wobei die spezifische Wärme in Funktion der Temperatur, wie auch die Umwandlungswärmen an den Schmelz- und Siedepunkten bekannt sein müssen. Die zweite Art der Berechnung, die hier angewendet wurde, stützt sich auf eine statistische Auswertung des Baues der zu untersuchenden Moleküle, welcher auf Grund optischer Daten aus Ultrarot- und Raman-spektren ermittelt werden kann. Man erhält dadurch die Freie-Energie-Funktion ($F_T^0 - H_0^0$) und die Wärmehaltfunktion ($H_T^0 - H_0^0$) und braucht neben diesen, in Abhängigkeit der Temperatur bekannten Funktionen zur Berechnung der freien Energie noch die Bildungswärme H_T^0 bei einer beliebigen Temperatur.

Die Berechnung der freien Energie des zu untersuchenden Körpers umfaßt folgende Rechnungsoperationen:

1. Berechnung der inneren Energie ΔH_0^0 am absoluten Nullpunkt nach folgender Gleichung:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta (H_T^0 - H_0^0)$$

wobei als Basis für die Berechnung des $\Delta (H_T^0 - H_0^0)$ die Bildungsgleichung des zu untersuchenden Körpers benutzt werden muß,



Der Wert für Formaldehyd ist dabei positiv, die andern Werte stets negativ zu nehmen. Das ΔH_T^0 entspricht der negativen Bildungswärme des zu berechnenden Körpers.

2. Berechnung der freien Energie ΔF_T^0 aus den tabellierten Werten der Freien-Energie-Funktion ($F_T^0 - H_0^0$) und der inneren Energie ΔH_0^0 nach der Gleichung:

$$\Delta F_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta (F_T^0 - H_0^0)$$

Auf diese Art wurde die freie Energie von Formaldehyd als Funktion der Temperatur berechnet, wobei als Grundlage die Werte für die Freie-Energie- und Wärmehaltsfunktion von *Thompson* (22) und für ΔH_0^0 der ebenfalls von *Thompson* angegebene Mittelwert von $-27,980$ Kcal/Mol benützt wurde.

Die nachfolgend tabellarisierten Werte für Wasser, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Methan stammen von *Rossini* (23).

Tabelle 1. Freie Bildungsenergien

°K	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂ H ₂	CH ₂ O
298,16	-54,6351	-32,8079	-94,2598	-12,140	0	-27,468
300	-54,6152	-32,8464	-94,2603	-12,105	0	-27,459
400	-53,516	-35,007	-94,325	-10,048	0	-26,916
500	-52,358	-37,184	-94,392	-7,841	0	-26,283
600	-51,154	-39,358	-94,444	-5,49	0	-25,550
700	-49,912	-41,526	-94,497	-3,05	0	-24,774
800	-48,643	-43,677	-94,539	-0,55	0	-23,954
900	-47,349	-45,816	-94,578	+2,01	0	-23,107
1000	-46,036	-47,942	-94,610	+4,61	0	-22,234
1100	-44,710	-50,053	-94,637	+7,22	0	-21,339
1200	-43,370	-52,153	-94,661	+9,85	0	-20,496
1300	-42,017	-54,235	-94,677	+12,50	0	-19,519
1400	-40,661	-56,308	-94,690	+15,14	0	-18,600
1500	-39,296	-58,370	-94,707	+17,79	0	-17,678

Aus diesen Werten können nun durch einfache Addition die freien Reaktionsenergien erhalten werden, wobei man die Werte der Ausgangsstoffe negativ und diejenigen der Produkte positiv rechnen muß.

Aus den ΔF_T^0 der Reaktionen erhält man den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten nach folgender Gleichung:

$$\log K_p = - \frac{\Delta F_T^0}{R \cdot T \cdot 2,3026}$$

Für die zu Beginn aufgeführten Gleichungen (1) bis (4) findet man nachfolgende Werte:

Tabelle 2. Freie Reaktionsenergien und Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten

T°K	ΔF^0				log K _p			
	Gleichungen auf Seite 17				Gleichungen auf Seite 17			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
298,16	-69,96	-119,95	-121,43	- 5,34	51,30	87,96	89,04	3,92
300	-69,97	-120,01	-121,42	- 5,39	50,99	87,46	88,49	3,93
400	-70,38	-123,21	-120,93	- 8,09	38,47	67,35	66,10	4,42
500	-70,80	-126,52	-120,47	-10,90	30,96	55,32	52,68	4,77
600	-71,21	-129,92	-120,04	-13,81	25,95	47,34	43,74	5,03
700	-71,64	-133,33	-119,64	-16,75	22,37	41,64	37,24	5,23
800	-72,05	-136,73	-119,23	-19,72	19,69	37,37	32,58	5,39
900	-72,47	-140,12	-118,82	-22,71	17,60	34,04	28,86	5,52
1000	-72,88	-143,49	-118,41	-25,71	15,93	31,37	25,89	5,62
1100	-73,27	-146,85	-118,01	-28,71	14,56	29,19	23,46	5,71
1200	-73,72	-150,05	-117,54	-31,66	13,43	27,34	21,41	5,77
1300	-74,03	-153,47	-117,18	-34,72	12,45	25,81	19,71	5,84
1400	-74,40	-156,74	-116,75	-37,71	11,62	24,48	18,23	5,89
1500	-74,76	-159,98	-116,33	-40,69	10,90	23,32	16,96	5,93

2. Diskussion der berechneten Daten

Vergleicht man die tabellarisch und graphisch dargestellten Werte für die Entstehungsgleichung (1) mit denjenigen der Oxydationsgleichungen (2) und (3) von Formaldehyd, so sieht man,

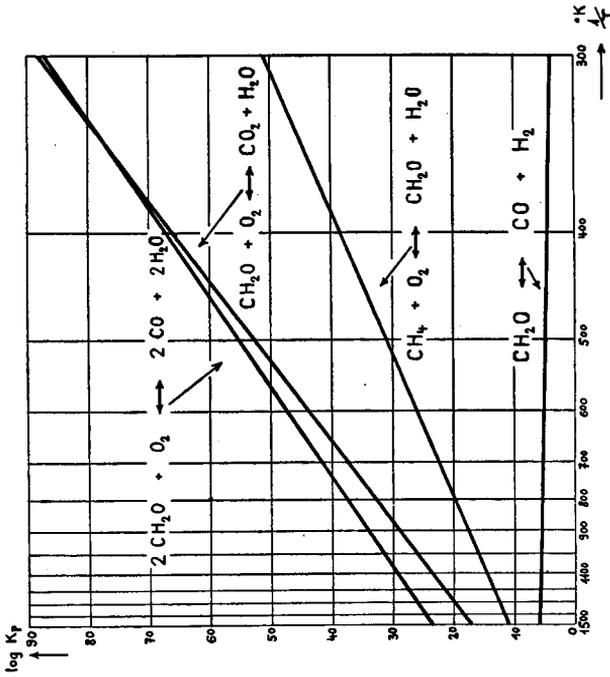


Fig. 2.

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

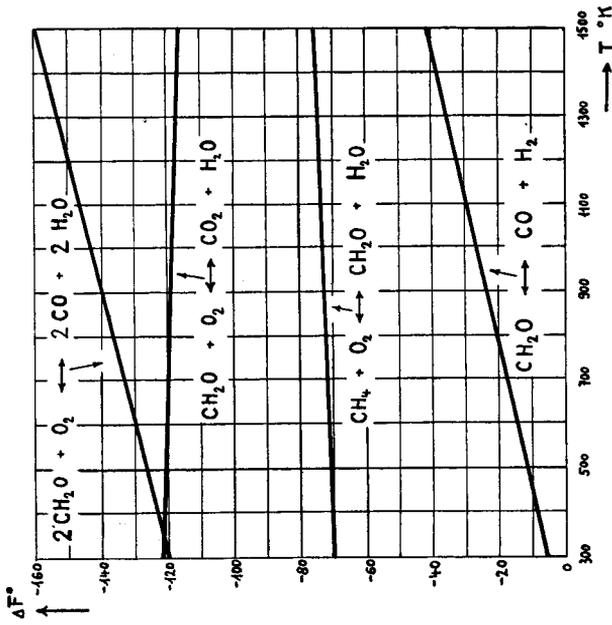


Fig. 1.

Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenergien.

daß über dem ganzen Temperaturbereich die Gleichgewichtskonstanten der Oxydationsgleichungen von Formaldehyd bedeutend größer sind als diejenigen der Oxydation von Methan zu Formaldehyd. Dabei bemerkt man, daß schon von 400°K an die Oxydation von Formaldehyd zu Kohlenmonoxyd durch eine größere freie Reaktionsenergie begünstigt wird gegenüber der Oxydation zu Kohlendioxyd. Daß sich dieser Unterschied mit zunehmender Temperatur vergrößert, ist selbstverständlich, da stets, wie experimentell bestätigt werden konnte, das Verhältnis von Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd mit wachsender Reaktionstemperatur ansteigt.

Vergleicht man noch die Werte der thermischen Zersetzung in Kolonne 4 mit denjenigen der Oxydation von Formaldehyd (Kolonne 2 und 3), so sieht man, daß diese im Vergleich mit der Oxydation nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

Durch die Oxydation von Methan gebildeter Formaldehyd kann also unter den gleichen Reaktionsbedingungen leichter als Methan oxydiert werden.

Aus diesen Vergleichen kann der Schluß gezogen werden, daß bei der partiellen Oxydation von Methan zu Formaldehyd nur relativ kleine Ausbeuten erwartet werden dürfen. Dabei ist noch zu beachten, daß das Verhältnis der freien Reaktionsenergien für die Oxydation von Formaldehyd zur Oxydation von Methan von 1,715 bei 300°K auf 2,14 bei 1500°K ansteigt, d. h. je höher die Reaktionstemperatur, desto ungünstiger liegen die Verhältnisse zur Gewinnung von Formaldehyd.

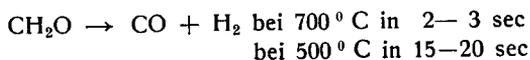
Diese freien Reaktionsenergien geben aber ganz ohne Berücksichtigung der vorhandenen Hemmungen im Reaktionsverlauf nur den maximal möglichen Reaktionsablauf an. Um die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsstufen beurteilen zu können, benötigt man die Werte für die Aktivierungsenergien, welche, anschaulich gesprochen, die Hemmungen im Reaktionsablauf darstellen. *Fort* (24) gibt für die Oxydation von Methan und Formaldehyd folgende Aktivierungsenergien an:

Oxydation von CH_4	61,5 Kcal
Oxydation von CH_2O	20,6 Kcal

Nun zeigen auch diese Werte, daß zur Oxydation von Methan, verglichen mit der Oxydation von Formaldehyd, viel größere Widerstände überwunden werden müssen. Hingegen lassen sich durch Katalysatoren diese notwendigen Aktivierungsenergien vermindern, so daß selektiv wirkende Katalysatoren gesucht werden müssen, die die Aktivierungsenergie der Methanoxydation im Idealfall unter denjenigen Wert der Formaldehydoxydation zu verkleinern im Stande sind. Ist das möglich, dann kann trotz des höheren Betrages für die freie Reaktionsenergie bei der Formaldehydoxydation, Formaldehyd in guter Ausbeute gewonnen werden, da dann unter den herrschenden Bedingungen die notwendige Aktivierungsenergie für die Formaldehydoxydation nicht vorhanden ist.

Nun sind aus verschiedenen Publikationen noch gemessene Daten zu erwähnen, die in diesen Zusammenhang gehören.

Über die thermische Zersetzung von Formaldehyd machen *Bone* und *Smith* (25) folgende Angaben:



Die Zersetzung wurde von den Verfassern im statischen Versuch geprüft, wobei nach den angegebenen Zeiten die Hauptmenge Formaldehyd zerfallen war; eine ganz vollständige Umsetzung konnte nie festgestellt werden. Eine Abscheidung von Kohlenstoff wurde nicht beobachtet.

Wheeler (26) gibt sogar als tiefste Temperatur, bei der er eine Zersetzung von Formaldehyd feststellen konnte, 310°C an.

Für die Zersetzungsreaktion wird von *Fletcher* (27) eine Aktivierungsenergie von 44,5 Kcal angegeben, also gut das Doppelte der Aktivierungsenergie für die Oxydation, so daß im Strömungsversuch zwischen 400 und 600°C bei kleinen Reaktionszeiten nicht mit einer spürbaren thermischen Zersetzung des Formaldehyds gerechnet werden muß.

Immerhin verlangen sowohl die leichte Oxydierbarkeit, wie die thermische Zersetzbarkeit des Formaldehyds eine Arbeitsweise, bei der der gebildete Formaldehyd möglichst schnell aus der heißen Reaktionszone entfernt und so vor weiterer Reaktion bewahrt wird.

Über das Verhalten von Methan bei höherer Temperatur bestehen verschiedene Veröffentlichungen. *Mayer* (28) gibt folgende, aus statischen Versuchen gewonnene Werte an:

$$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$$

Temp. °C	300	400	500	600	700	800	850
% H ₂	3,1	13,8	37,5	68,3	88,9	95,6	98,4

Bone (29) stellte fest, daß die Zerfallsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur und von der Oberfläche des Versuchsgefäßes abhängt. So fand er bei 985° C eine sechzigmal so große Zerfallsgeschwindigkeit wie bei 785°. Er fand auch, daß Metalle den Zerfall sehr begünstigen. Im Gegensatz zu *Bone* (29) und *Mayer* (28) untersuchte *Wheeler* (26) die thermische Zersetzung im Strömungsversuch und verglich die Zersetzungsreaktion mit der Oxydation. Er fand, daß unterhalb 850° C während einer Sekunde keine Zersetzung auftrate oder zum mindesten nur in so kleinem Maße, daß sie neben der Oxydation keine Rolle spielt.

Auf Grund dieser Feststellungen muß also im Oxydationsströmungsversuch bei kleinen Reaktionszeiten kein Methanverlust durch thermische Zersetzung befürchtet werden.

II. Spezieller Teil

A. Oxydation von Methan mit festen Katalysatoren

1. Literaturübersicht

Bone und *Wheeler* (7) veröffentlichten im Jahre 1903 Versuche über die langsame Oxydation von Methan, wobei sie Formaldehyd als Zwischenprodukt feststellten. 1911 wies auch *Walter* (30) Formaldehyd in den Verbrennungsgasen einer Methanflamme nach, und zur gleichen Zeit versuchten *Woehler* und *Bantlin* (31) bereits Oxydationskatalysatoren anzuwenden, wobei sie mit Nickel 0,59 % und mit Silber 0,65 % Formaldehyd erhielten. Im Jahre 1913 verwendeten *Reis* und *Waldbauer* (32) erstmals Stickoxyde als Oxydationsmittel und wiesen ohne quantitative Bestimmung „reichlich“ Formaldehyd in den Verbrennungsgasen nach. Verschiedene Autoren wie *Elworthy* (33), *Wheeler* und *Blair* (34), *Berl* und *Fischer* (35), *Schoenfelder* (36), *Tropsch* und *Roelen* (37) untersuchten die Einflüsse der Versuchsbedingungen auf die langsame Methanoxydation mit oder ohne Katalysator und fanden als Hauptmerkmal ein Temperaturoptimum für die Formaldehydausbeute, wobei jedoch die maximale Formaldehydausbeute nicht exakt bestimmbar war, da mit steigender Ausbeute, auf angewandtes Methan bezogen, die Ausbeute bezüglich verbrauchtes Methan stets abfällt. Katalysatoren wie die Oxyde verschiedener Metalle, Vanadin- und Molybdänsäure, Schwefeldi- und -trioxyd ergaben keine besseren Resultate. Auch die Bildung der Sulfitverbindung des Formaldehydes oder von Hexmethylenetetramin zur Vermeidung einer Weiteroxydation von gebildetem Formaldehyd war ohne Erfolg.

Weitere Untersuchungen über Katalysatorwirkungen veröffentlichte *Medvedev* (38) in den Jahren 1924 und 1925. Er

benützte gemischtes Zinn-Eisen-Aluminium-Phosphat als Katalysator, wobei er einen Umsatz von Methan zu Formaldehyd von 15,2% angibt. *Layng* und *Soukup* (39) verwendeten verschiedene Metalloxyde und setzten dem Reaktionsgas als homogenen Katalysator geringe Mengen Stickstoffdioxyd, Schwefeldioxyd oder Salzsäuregas zu. Nur das Stickstoffdioxyd zeigte eine bemerkenswerte Aktivierung des Reaktionsgases.

Nachfolgende Forscher wie *Frolich*, *Harrington* und *Waite* (40), *Bibb* und *Lucas* (41), *Yoshikawa* (42), *Smith* und *Milner* (43), *Korshew* (44), *Tichomirowa* (45) und *Matsui* (46) oxydierten meistens unter Anwendung von Stickoxyden als homogener Katalysator. Sie untersuchten den Einfluß von heterogenen Katalysatoren wie Orthophosphat, Vanadinpentoxyd, Kupfer, Silber, Eisenoxyd usw. neben dem Einfluß der Reaktionswand, des Gefäßmaterials, der Gaskonzentration, der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur. Die Resultate zeigten keine großen Differenzen. Die gewinnbare Formaldehydmenge bewegte sich stets zwischen 1—5%.

Viel größere Differenzen in bezug auf die Ausbeuten zeigen die von über vierzig Autoren in Patentschriften gemachten Angaben. Es handelt sich dabei meist um Beschreibungen der verschiedensten Katalysatoren, wobei sehr oft auch Stickstoffdioxyd als zusätzlicher homogener Katalysator angeführt wird.

Einige der Patente wurden experimentell nachgeprüft. Ihre Besprechung erfolgt im Zusammenhang mit den Versuchen.

Wie aus der kurz beschriebenen Literatur hervorgeht, ist Methan sehr schwer angreifbar und beginnt sich erst im Gebiet von 500—700°C in merklichen Mengen zu oxydieren. Andererseits ist aber Formaldehyd ein sehr leicht oxydabler Körper, der sich schon bei 310°C zu zersetzen beginnt (34). Um diese gegensätzlichen Verhältnisse zu verbessern, wurde vielfach versucht, durch Beimengung von homogenen Katalysatoren die Reaktionsfähigkeit des Methans zu steigern. Salzsäure und Methylnitrit, vor allem aber Stickstoffdioxyd, erwiesen sich einzig als brauchbar. Seit den Versuchen von *Layng* und *Soukup* (39) verwendeten fast sämtliche Bearbeiter des Methanoxydationsproblems in der Folge Stickoxyde als homogenen Katalysator. Die gute Wirkung dieser Bei-

mengung zum Ausgangsgas wird in ihrer leichten Zersetzlichkeit gesehen, wodurch aktiver Sauerstoff frei wird und dadurch die bei der Methanverbrennung beobachtbare Induktionsperiode (24) verkürzt werden kann.

Die Versuche über Methanoxydation wurden deshalb unter Beimengung von Stickstoffdioxyd durchgeführt, welches man in Form von Salpetersäuredämpfen dem Gasgemisch zuführte, die sich dann im Reaktionsrohr bei der herrschenden Temperatur in Wasser, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff nach folgender Gleichung spalteten:



2. Analysenmethoden

a) Bestimmungsmethoden für Formaldehyd

Die quantitative Bestimmung von Formaldehyd stützt sich auf zwei Haupteigenschaften dieses Körpers:

1. Oxydierbarkeit
2. Additionsfähigkeit

Die Oxydation kann durch alkalische Jodlösung, Wasserstoffsperoxyd, Permanganat, Hypochlorit oder Kaliumbichromat durchgeführt werden. Als Additionsreaktionen sind die Bestimmungsmethoden mit Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Ammoniak, Ammoniumsalz, Hydroxylaminchlorhydrat, Dime-don oder Kaliumcyanid zu erwähnen.

Verschiedene dieser Methoden wurden auf ihre Genauigkeit und Analysengeschwindigkeit geprüft und als eleganteste, sehr exakte und wenig Zeit beanspruchende Methode die Bestimmung von Formaldehyd mit Kaliumcyanid gewählt, die nach *Mutschin* (47) folgendermaßen durchgeführt wurde:

Die zu analysierende Lösung, die maximal 25 mg Formaldehyd enthalten durfte, wurde in einem langhalsigen Meßkolben von 250 ccm Inhalt mit 20 ccm einer ca. 0,1 molaren Kaliumcyanidlösung versetzt. Es bildete sich das Kaliumsalz des Oxyacetonitrils nach der Gleichung:



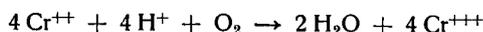
Das überschüssige, ungebundene Kaliumcyanid wurde in stark salzsaurer Lösung mit Bromwasser bromiert und das überschüssige Brom durch Hydrazinsulfat gebunden. Nach Zugabe von Kaliumjodid titrierte man die dem Bromcyan äquivalente Menge ausgeschiedenen Jodes und bestimmte so, im Vergleich mit einem Blindversuch, die vom Formaldehyd gebundene

Menge Kaliumcyanid. Bei dieser Ausführung entsprach 1 ccm n/10 Thiosulfatlösung 1,5 mg Formaldehyd.

b) Kontrollversuche zur Gasanalyse

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde wie üblich mit Kalilauge 1 : 2 durchgeführt.

Zur Sauerstoffabsorption verwendete man eine den meistgebräuchlichen alkalischen Pyrogallol- oder Hydrosulfidlösungen überlegene Chromchloridlösung nach *Stone* und *Skavinski* (48), welche die Vorteile besitzt, innert kürzester Zeit selbst große Mengen Sauerstoff quantitativ zu absorbieren und neben einer großen Sauerstoffaufnahmefähigkeit (11 ccm pro ccm Lösung) eine unbeschränkte Haltbarkeit aufzuweisen. Die Absorption von Sauerstoff beruht auf folgender Reaktion:



Die Lösung wurde folgendermaßen hergestellt: 106,5 g Chromchloridhexahydrat wurden in 200 ccm 2-normaler Essigsäure gelöst, filtriert und durch einen Zinkamalgamelektrolyseur zu Chromchlorür reduziert. Zur Herstellung des Zinkamalgamelektrolyseurs wurden 240 g feines Zinkgries durch kurze Einwirkung von ca. 3 n Salzsäure gereinigt, dann mit Wasser gewaschen und mit 100 ccm 0,013 m Quecksilberchloridlösung während drei Minuten gut verrührt. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser füllte man das Zinkgries in den Reduktorein und reduzierte die Chromchloridlösung direkt durch den Reduktorein in die Gaspipette.

Das Kohlenmonoxyd wurde zuerst mit Hilfe ammoniakalischer und neutraler Kupferchlorürlösung bestimmt. Doch zeigten Kontrollversuche, daß schon nach sehr geringen Mengen von absorbiertem Kohlenmonoxyd der Kohlenmonoxyd-Partialdruck der Absorptionslösung den Kohlenmonoxydgehalt der zu analysierenden Lösung übersteigt und demzufolge keine Absorption mehr stattfinden kann.

Das Absorptionsdiagramm der Kontrollversuche zeigt, daß sich Kohlenmonoxydmengen in der Größenordnung von 1% auf diese Art nicht bestimmen lassen. Es wurde deshalb zur Analyse durch Verbrennung an Kupferoxyd übergegangen.

Weitere Kontrollversuche bewiesen, daß im Temperaturbereich von 285—350° C Kohlenmonoxyd beim langsamen Überleiten über Kupferoxyd innerhalb 15 Minuten quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Die Trennung von Methan ist bei 350° noch quantitativ. Bei 400° beginnt eine geringe Verbrennung von Methan, die jedoch auch bei 500° 0,1 ccm pro 5 min Durchspülzeit noch nicht übersteigt.

Die Verbrennung des Kohlenmonoxyds wurde deshalb bei 300° C durchgeführt.

Anschließend bestimmt man das Methan durch Verbrennen an Kupferoxyd bei 800—900°.

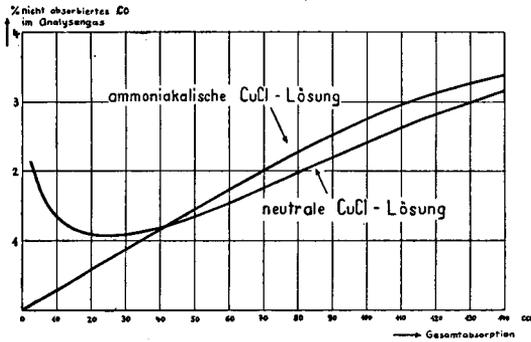


Fig. 3. Absorption von CO in 225 ccm CuCl-Lösung

3. Apparatur

Das benützte Methan, das als Verunreinigung 5—10% Kohlendioxyd enthielt, wurde durch ein Reduzierventil [1] der Stahlflasche [2] entnommen, anschließend in einem mit schuppenförmigem Ätznatron beschickten Trockenturm [3] von Kohlensäure befreit und mittelst eines Kapillarströmungsmessers [4] gemessen.

Die in den Versuchen benötigte Luft entnahm man der Laboratoriumsdruckluftleitung. Sie wurde in mehreren Trockentürmen [5] zur Beseitigung beigemengten Motorenöls durch Watte filtriert. Ein Überdruckventil mit Windkessel [6] und ein hydrostatischer Druckausgleich [7] ermöglichten die Einstellung eines konstanten Gasstromes. Die nachfolgend in einem Trockenturm durch Calciumchlorid [8] getrocknete Luft vereinigte man in einer 10-Liter-Mischflasche [9] mit dem Methan, an welcher Stelle auch die Messung der Temperatur und des Überdruckes des Gases vorgenommen wurde.

Nach der Reinigung, Regulierung, Messung und Mischung der Gase führte man diese durch eine in einem Wasserthermostaten stehende Waschflasche [10], welche 68proz. Salpetersäure enthielt. Da diese Konzentration dem azeotropen Gemisch von Salpetersäure und Wasser entspricht, besaß der vom Gasstrom mitgenommene Salpetersäuredampf stets die gleiche Zusammensetzung. Dadurch ließ sich durch Wägen der Waschflasche vor und nach einem Versuch aus dem Gewicht der verdampften Säure direkt die Menge an Stickstoffdioxyd berechnen. Das Einleitungsrohr der Waschflasche mündete knapp über der Säuroberfläche, so daß sich das durchströmende Gas nur mit der verdampfenden Säure belud und ein bei den angewandten großen Gasströmen sonst unvermeidliches Verspritzen der Säure vermieden werden konnte.

Unmittelbar nach der Säurebeladung führte man das Gasgemisch in das Verbrennungsrohr [11], ein Metallrohr aus V₂A-Stahl von 75 cm Länge

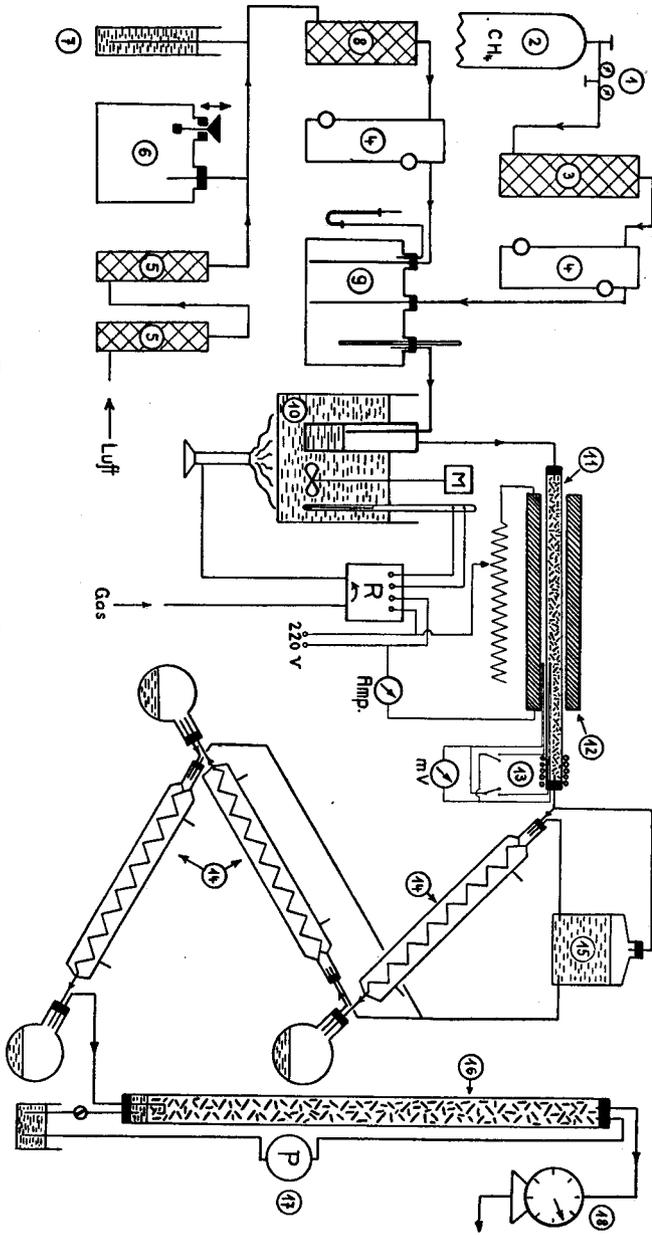


Fig. 4. Apparatur zur Oxydation von Methan.

und einem inneren Durchmesser von 1,8 cm. Das Reaktionsrohr wurde auf einer Länge von 50 cm von einem elektrischen Ofen [12] umgeben. Mit Thermoelementen [13] wurde die Temperatur im Brennrohr und im Zwischenraum zwischen Reaktionsrohr und Heizrohr gemessen.

Die Gase führte man nach der Reaktion durch drei in Serie geschaltete, schief gestellte Spiralkühler [14], die je mit einer Zutropfvorrichtung für Wasser [15] versehen waren. Das in den einzelnen Windungen der Gasspirale liegende Spülwasser wurde durch den Gasstrom langsam vorwärts getrieben und ergab wegen der sehr großen Oberfläche eine ausgezeichnete Auswaschung des Gasstromes.

Dann gelangten die Gase in einen Absorptionsturm [16] von 4 cm Durchmesser und 180 cm Länge, der mit Raschigringen gefüllt war. Durch eine mittelst Vakuum betriebene Quecksilberkolbenpumpe [17] wurden 500 ccm Wasser während einem Versuch ständig im Kreislauf durch den Rieselturm gepumpt. Hier erfolgte die Absorption der letzten Reste Formaldehyd aus den Reaktionsgasen. Die gute Leistung dieser Gaswäsche veranschaulicht folgende Detailanalyse eines Oxydationsversuches:

	ausgewaschener Formaldehyd
	g
1. Spiralkühler	1,025
2. Spiralkühler	0,019
3. Spiralkühler	0,008
Waschturm	0,011

Das den Waschturm verlassende Gas wurde mit einer Gasuhr [18] gemessen und anschließend verbrannt.

Von jedem Versuch wurden Gasproben entnommen, die dann im Orsatapparat auf Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Sauerstoff, Stickstoff und Methan untersucht wurden.

4. Arbeitsweise

Zuerst wurde die ganze Apparatur mit dem Gasgemisch gefüllt. Es wurde meistens Luft mit 30 % Methan verwendet, was einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 2 : 1 entspricht, das *Bone* und *Allum* (49) als wirksamste Oxydationsmischung bezeichnen.

In Übereinstimmung mit dieser Feststellung soll nach genauen Untersuchungen von *Norrish*, *Food* und *Frear* (50) der Reaktionsumsatz abhängig sein vom Druck, von der Sauerstoffkonzentration und von dem Quadrat der Methankonzentration:

$$\frac{d [\text{CH}_4]}{dt} = K \cdot [\text{CH}_4]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot P$$

Gasexplosionen mußten bei dieser Mischung keine befürchtet werden, da die Explosionsgrenzen für Methan und Luft nach *Cooper* und *Wiezerich* (51) bei 6 % und 14 % liegen.

Dann wurde der Ofen auf die Versuchstemperatur aufgeheizt und nach deren Erreichung der Gasstrom eingeschaltet. Man beobachtete dabei stets ein rasches Ansteigen der Temperatur infolge der auftretenden Reaktionswärme und der relativ starken Vorheizung der Gase, verglichen mit den späteren Verhältnissen, nach Einstellung des stationären Temperaturverlaufes im Ofen. Durch geeignete Drosselung der Heizung wurde möglichst schnell die an der Meßstelle gewünschte Temperatur erreicht. Im stationären Zustand stellte sich im Ofen z. B. folgendes Temperaturgefälle ein:

Abstand der Meßstelle vom Ofenanfang:	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm
Innentemperatur:	470°	580°	665°	730°

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde die Temperaturmessung stets nach 40 cm, also nach 4/5 der Ofenlänge vorgenommen, wobei auch die Außentemperatur an derselben Stelle gemessen wurde.

Nach Beendigung des Versuches spülte man die Schlangenkühler mit heißem Wasser aus und vereinigte die während dem Versuch kondensierten wässerigen Lösungen mit dem Spülwasser.

In Versuchen mit großer Strömungsgeschwindigkeit (510 l/h), bei denen sich das durch die Oxydation entstehende Wasser nicht genügend kondensieren konnte, schied sich im Verbindungsrohr zum ersten Schlangenkühler oft fester Paraformaldehyd ab, der durch heißes Wasser leicht weg gelöst werden konnte.

Das Zirkulationswasser des Absorptionsturmes wurde gesondert analysiert und aus der Addition der beiden Resultate die Gesamtaldehydausbeute berechnet.

Aus dem durch Analyse gefundenen Methangehalt des Endgases und dem an der Gasuhr abgelesenen Volumen erhielt man die Menge an un- verbrauchtem Methan. Aus diesen Messungen berechnete man die Ausbeute an Formaldehyd, bezogen auf Gesamtmethan, und die Ausbeute auf um- gesetztes Methan. Erst beide Werte zusammen ergeben dann ein richtiges Bild von der Methanoxydation unter den gewählten Versuchsbedingungen.

5. Methanoxydation mit Tonkatalysator

a) Beschreibung der Versuche

In den ausgeführten Versuchen wurde der Einfluß der Tem- peratur und der Strömungsgeschwindigkeit auf die Formaldehyd-

ausbeute untersucht. Dazu benützte man drei Strömungsgeschwindigkeiten: 510, 300 und 200 l/h bei Temperaturen von 600 bis 750° C und ein Reaktionsgas von 30 % Methan und 70 % Luft.

Schema der Versuchsnotizen

HNO₃ (68 %): Anfangsgewicht: 345,38 g, Verdampfer Temperatur: 47° C
Endgewicht: 338,83 g, Spülgas: *Gesamtgasgemisch*
verdampft: 6,55 g = 4,46 g reine Säure
reine Säure · 0,356 = 1,59 l Stickstoffdioxid
= 3,5‰ des Reaktionsgases

Ofentemperatur: (gemessen nach $\frac{4}{5}$ der Ofenlänge)
Innentemperatur: 700° C, Außentemperatur: 700° C

Versuchsdauer: 90 min

Luftmenge: 210 l/h

Methanmenge: 90 l/h = 30 % des Gasgemisches
Gasdruck (A) = 19 mm Hg, Temperatur = 26° C
= 299° K
Barometerstand = 729,8 mm Hg, Temperatur = 22° C
Korrigierter Barometerstand (B) = 727 mm Hg
Total-Druck (A + B) = 746 mm Hg
Gesamt-Methan = 135 l; unter Normalbedingungen = 121 l
Gesamt-Methan · 0,716 = 86,7 g

Endgas: CO₂ = 0,6 % Gasuhr: vor = 03,621 m³
O₂ = 12,2 % nach = 04,089 m³
CO = 3,1 % Differenz = 468 l
CH₄ = 26,1 % Druck (C) = 2 mm Hg
N₂ = 58,0 % Temperatur = 21° C = 294° K
Wasserdampf-Tension (D) = 18,6 mm Hg
Totaldruck (B + C - D) = 710,4 mm Hg
Vol. unter Normalbedingungen = 406 l
Restmethan unter Normalbedingungen = 106 l · 0,716 = 75,9 g
Umgesetztes Methan [Differenz] = 10,8 g

Formaldehyd: (Kondensiert und ausgewaschen)

Differenz des Blindwertes und der Titration in cm³ Na₂S₂O₃

für $\frac{1}{100}$ der Analysenlösung:

22,95 · 0,1513 = 3,48 g Formaldehyd

Ausbeute auf Total-Methan bezogen: 2,14 % = 28,8 g/m³ Methan

Ausbeute auf verbrauchtes Methan bezogen: 17,2 %

Tabelle 3. Versuche mit einer Strömungsgeschwindigkeit
von 200 l/h

Nr.	Ofentemperatur		Katalysator	Versuchsdauer min	NO ₂ ‰	Formaldehyd			Endgas		Raumgeschwindigkeit sec ⁻¹
	Innen °C	Außen °C				Ausbeute berechnet auf Gesamt- Methan ‰	Ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt- Methan	Ausbeute berechnet auf ver- brauchtes Methan ‰	CO ₂ ‰	CO ‰	
19	750	740	I	120	4,0	1,58	21,2	10,7	1,3	6,9	0,528
18	750	735	I	120	3,3	1,44	19,3	11,4	1,8	6,9	0,528
22	700	690	I	120	4,3	1,43	19,2	27,8	1,1	2,5	0,528
17	700	680	I	120	4,2	1,85	24,8	10,1	1,0	4,8	0,528
16	650	650	I	120	3,5	1,34	17,9	12,2	0,6	1,6	0,528
15	600	600	I	120	2,4	0,72	9,6	8,3	0,2	0,7	0,528
25	650	640	II	120	2,8	0,95	12,8	3,1	0,5	3,8	0,565
24	650	640	II	120	3,3	1,07	14,4		0,6	3,9	0,565
30	650	640	II	120	2,8	1,41	18,8	9,1	0,15	1,9	0,565
34	650	640	II	120	3,6	0,96	13,5	10,1	0,5	1,2	0,565

Tabelle 4. Versuche mit einer Strömungsgeschwindigkeit
von 300 l/h

Nr.	Ofentemperatur		Katalysator	Versuchsdauer min	NO ₂ ‰	Formaldehyd			Endgas		Raumgeschwindigkeit sec ⁻¹
	Innen °C	Außen °C				Ausbeute berechnet auf Gesamt- Methan ‰	Ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt- Methan	Ausbeute berechnet auf ver- brauchtes Methan ‰	CO ₂ ‰	CO ‰	
13	750	750	I	90	3,4	2,15	28,8	11,6	0,9	5,2	0,79
12	700	700	I	90	3,5	2,14	28,8	17,2	0,6	3,1	0,79
20	700	690	I	90	5,3	1,77	23,8	25,8	0,8	3,5	0,79
21	650	645	I	64	5,0	1,30	17,4		0,4	2,5	0,79
10	650	650	I	120	4,0	1,58	21,2	12,5	0,2	1,3	0,79
14	600	600	I	90	3,6	0,90	12,0	19,8	0,3	0,8	0,79
11	600	600	I	90	3,7	0,94	12,6		0,5	0,7	0,79
23	650	640	II	116	4,0	1,12	15,05	8,4	0,3	2,5	0,85
26	650	640	II	90	4,3	1,25	16,8		0,3		0,85
33	650	640	II	120	2,9	0,51	6,25	3,5	0,4	2,1	0,85
36	650	640	II	120	2,4	0,77	10,15	5,22	0,2	1,1	0,85
37	650	645	II	120		0,74	9,8	4,75	0,3	1,7	0,85
31	700		II	123	3,5	1,71	23,0	12,24	0,1	1,3	0,85
32	700	690	II	120	2,6	0,95	12,65	4,25	0,3	1,8	0,85
35	700	695	II	120	2,9	1,2	13,65	5,21	0,9	1,9	0,85

Tabelle 5. Versuche mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 510 l/h

Nr.	Ofentemperatur		Katalysator	Versuchsdauer min	NO ₂ ‰	Formaldehyd			Endgas		Raumgeschwindigkeit sec ⁻¹
	Innen °C	Außen °C				Ausbeute berechnet auf Gesamt- Methan ‰	Ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt- Methan	Ausbeute berechnet auf ver- brauchtes Methan ‰	CO ₂ ‰	CO ‰	
4	650	650	I	60	1,96	0,97	13,0		0,0	0,3	1,35
5	650	650	I	60	3,0	0,96	12,9	74	0,0	0,9	1,35
3	700	700	I	60	1,7	1,56	21,1		0,0		1,35
6	700	700	I	60	3,45	1,16	21,7	51,5	0,3	1,3	1,35
9	750	750	I	60	5,5	1,47	19,7	20,2	0,4	1,8	1,35
8	750	750	I	52	2,7	1,5	20,0		0,4	1,1	1,35
7	750	750	I	60	4,0	1,79	24,0	13,6	0,6	2,0	1,35
2	750	750	I	60	1,3	1,25	16,8		0,2	1,1	1,35
1	730	730	I	60	1,4	1,29	17,3				1,35
29	650	660	II	60	4,6	1,42	19,1	26,8	0,1	1,3	1,45
28	650	660	II	60	4,4	1,50	20,1	35,6	0,1	1,7	1,45
27	650	660	II	60	4,9	1,2	16,2	23,7	0,1	1,1	1,45

Als Füllung des Verbrennungsrohres wählte man Tonstückchen der Dimension $0,4 \times 1,5 \times 2$ cm (in den Tabellen als „Kat. I“ bezeichnet). Anschließend führte man noch Versuche aus mit einer Tonstückchenfüllung kleinerer Dimension: $0,4 \times 0,5 \times 1$ cm (Kat. II), wobei der Einfluß der Oberflächenvergrößerung der Tonmasse untersucht wurde.

Die Resultate und wichtigsten Versuchsdaten sind tabellarisch zusammengestellt, die Resultate überdies graphisch aufgezeichnet. Die Versuche wurden nach Muster lt. Seite 33 registriert und ausgerechnet. Dabei muß beachtet werden, daß im angegebenen Faktor zur Ermittlung der Formaldehydausbeute sowohl der Titer der Kaliumcyanidlösung als auch der Titer der Thio-sulfatlösung enthalten sind.

b) Besprechung der Resultate

Als Hauptmerkmal tritt die starke Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionen hervor. In allen drei Versuchsreihen tritt für die Ausbeute, bezogen auf Ausgangsgas, ein deutliches Maximum bei 700° C auf.

Kurven zu Tabelle : Nr. 3 Nr. 4 Nr. 5
 Gasgeschwindigkeit: 200 l/h 300 l/h 510 l/h
 x = Resultate mit Katalysator I } danebenstehende Nummern bezeichnen die entsprechenden Versuche
 o = Resultate mit Katalysator II }
 gestrichelte Kurve = Versuche mit altem Kontakt

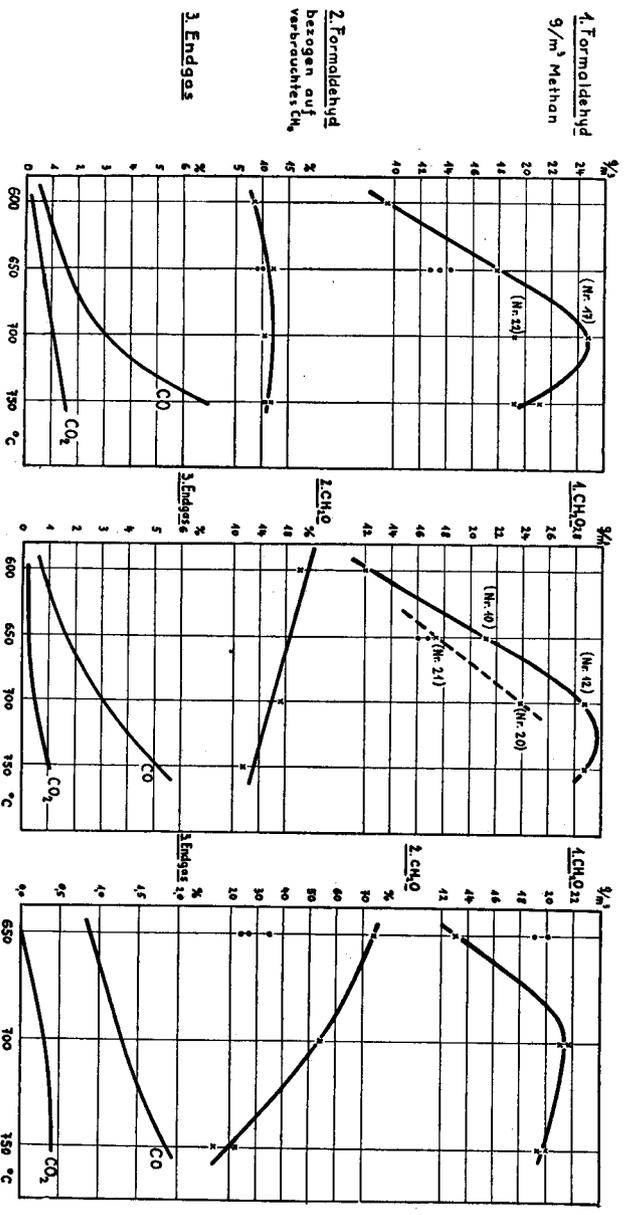


Fig. 5. Methanoxydation mit Tonkatalysatoren.

Die Ausbeute, auf verbrauchtes Methan bezogen, ist bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit (200 l/h) sozusagen konstant, jedoch sehr tief (10 %). Mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit tritt hier ein sehr deutlicher Temperatureinfluß auf, wobei stets mit wachsender Temperatur ein Absinken dieser Ausbeute zu verzeichnen ist. Die stärkste Temperaturabhängigkeit, und bei tiefen Temperaturen auch die höchste Ausbeute, wird bei der größten Strömungsgeschwindigkeit festgestellt.

Der Prozentsatz von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd im Endgas zeigte ein ziemlich gleichmäßiges Ansteigen mit wachsender Temperatur, wobei speziell in der ersten Versuchsreihe mit 200 l/h Strömungsgeschwindigkeit der starke Abfall der Formaldehydausbeute oberhalb 700⁰ C sich in einem rapiden Anstieg des Kohlenmonoxyd- und Kohlendioxydgehaltes der Endgase widerspiegelte. Diese Versuche zeigten am deutlichsten, daß oberhalb 700⁰ C die Geschwindigkeit der Oxydation schon gebildeten Formaldehydes sehr stark anwächst.

Der Methangehalt der Endgase schwankte in allen Versuchen relativ wenig. Er betrug stets 27—30 %, da bei wachsender Methanumsetzung ein entsprechender Verlust an Sauerstoff auftritt.

Zusammenfassend kann als Resultat dieser Versuche gesagt werden, daß wohl bei 700⁰ C ein Ausbeutemaximum liegt, durch tiefere Temperaturen und speziell in Verbindung mit großen Strömungsgeschwindigkeiten aber der Totalumsatz von Methan zu Formaldehyd deutlich begünstigt wird.

Aus diesen Versuchsreihen lassen sich noch weitere Tatsachen ableiten:

1. Einfluß der Kontaktfläche

Es hat sich gezeigt, daß ein und dieselbe Füllung des Verbrennungsrohres ihren Einfluß auf die Oxydation während einer längeren Versuchsreihe ändert. Im Laufe der Versuche nahmen die weißen Tonscherben des Katalysators I eine rosarot bis violette und schließlich schwarze Farbe an, und zwar vertiefte sich die Farbe gegen das Ende des Reaktionsrohres hin in der Art, daß die dunkelsten Tonscherben in der im Versuch am heißesten Zone anzutreffen waren. Die kleineren Tonscherben (Kat. II), mit denen

nur fünfzehn Versuche durchgeführt wurden, zeigten nur die rosa-rote und violette Farbe.

Die Ursache dieser Farbveränderungen waren sehr wahrscheinlich kleinste Mengen von abgeschiedenem Ruß, der die Oberflächengestaltung natürlich gewaltig veränderte und dadurch auch den starken Abfall der Ausbeuten erklärte, der bei Versuchen auftrat, die sonst unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Als Beispiel dienen die Versuchspaare 10—21, 12—20 und 17—22. Die Resultate der Versuche mit frischem Kontakt sind in den Kurvenbildern ausgezogen, die analogen Versuche mit „altem“ Kontakt sind gestrichelt eingezeichnet. Die Nummern neben den eingezeichneten Punkten bezeichnen die betreffenden Versuche.

2. Einfluß der Größe der Kontaktfläche

In jeder Versuchsreihe wurden für mindestens eine Temperatur Versuche mit Tonscherben kleinerer Dimension (Kat. II) durchgeführt. Alle Versuche ergaben ein klares Absinken, sowohl der absoluten wie auch der relativen Ausbeute. Nur in den Versuchen mit der größten Strömungsgeschwindigkeit (510 l/h) stieg der Totalertrag an Formaldehyd, die prozentuale Ausbeute auf umgesetztes Methan sank jedoch so stark, daß die effektive Ausnützung des Methans ebenfalls kleiner wurde als mit Katalysator I.

Eine Erhöhung der Kontaktfläche führte also eindeutig zu einem Rückgang an gewinnbaren Oxydationszwischenprodukten.

Die in diesen Versuchen gemachten Erfahrungen und Resultate stimmen weitgehend überein mit den Veröffentlichungen von *Bibb* (41). Die Isolierung von Formaldehyd als Zwischenstufe der Methanoxydation gelingt, wenn auch nur in bescheidenem Maße, bei Anwendung einer genügend kurzen Reaktionszeit, relativ hoher Temperatur und Zugabe von Stickstoffdioxid als homogener Katalysator.

6. Oxydation von Formaldehyd

Im allgemeinen Teil wurde durch Gleichgewichtsberechnungen festgestellt, daß sich Formaldehyd bedeutend leichter oxydiert als Methan und deshalb zur Erhöhung der Formaldehydge-

winnung kleine Reaktionszeit und tiefe Reaktionstemperatur erstrebt werden müssen.

Diese Bedingungen beruhen auf der Annahme, daß sämtliches Methan über Formaldehyd als Oxydationszwischenstufe zu Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd oxydiert wird. Wäre dies jedoch nicht der Fall, dann müßte eventuell durch ganz andere Maßnahmen die Oxydation zu Formaldehyd gegenüber anderen Oxydationsreaktionen begünstigt werden.

Um diese Frage zu klären, wurde Formaldehyd unter genau mit der Methanoxydation vergleichbaren Bedingungen oxydiert. In diesen Vergleichsversuchen benützte man zur Vermeidung jeden Kontakteinflusses ein vollkommen leeres Reaktionsrohr, dessen Innenwand mit einer gleichmäßigen Schicht von Natriumsilikat bedeckt war.

a) Methan-Oxydation

Bei einer Reaktionstemperatur von 700° C wurde ein Methan-Luftgemisch mit 30 % Methan bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 l/h oxydiert. Dem Reaktionsgas wurden $6 \pm 0,5 \text{ ‰}$ Stickoxyde in Form von Salpetersäure zugegeben.

Versuchsergebnisse:

	Versuch Nr. 38	Versuch Nr. 39
Formaldehyd ausgewaschen	2,73 g	2,64 g
Endgas CO ₂	0,5 ‰	0,6 ‰
CO	13,2 ‰	12,5 ‰
O ₂	5,7 ‰	4,6 ‰
CH ₄	20,6 ‰	21,3 ‰
N ₂	60,0 ‰	61,0 ‰
Methan umgesetzt	21,7 g	20,8 g
Mittelwert	21,25 g	

b) Formaldehyd-Oxydation

Dem im Methanoxydationsversuch total verbrauchten Methan (21,25 g) entsprechend wurden 40,0 g Formaldehyd in Form von 78,5 ccm 51proz. Formalin im Verlaufe von 60 min dem Spülgas gleichmäßig zugesetzt. Diese Formaldehydkonzentration im

Reaktionsgas entsprach derjenigen im Methanoxydationsversuch, insofern sich alles umgesetzte Methan primär zu Formaldehyd oxydiert hatte.

Der Sauerstoffgehalt des Spülgases wurde zu 8,5 % gewählt. Diesen Wert berechnete man aus dem Sauerstoffgehalt des Methan-Luftgemisches (14,7 %) abzüglich zwei Drittel des im Methanoxydationsversuch verbrauchten Sauerstoffs, da für die Oxydation von Methan zu Formaldehyd zwei Atome Sauerstoff und für die Oxydation von Formaldehyd zu Kohlenmonoxyd ein Atom Sauerstoff verbraucht wird. Auf diese Art herrschte im Reaktionsrohr dasselbe Verhältnis von Formaldehyd zu Sauerstoff wie im Methanoxydationsversuch.

Es wurde ebenfalls eine Reaktionstemperatur von 700° C, eine Gasgeschwindigkeit von 300 l/h und eine Nitrosekonzentration von $6 \pm 0,5$ ‰ gewählt.

Versuchsergebnisse:

	Versuch Nr. 40	Versuch Nr. 41
Formaldehyd ausgewaschen	0,95 g	1,12 g
Endgas CO ₂	4,0 %	4,2 %
CO	10,4 %	10,0 %
O ₂	0,8 %	0,6 %
N ₂	84,8 %	85,2 %

c) Vergleich der Resultate

Die bei der Oxydation von Formaldehyd nach der Reaktion ausgewaschene Formaldehydmenge zeigt deutlich, daß Formaldehyd unter diesen Reaktionsbedingungen sehr schnell oxydiert wird.

Der Vergleich der Formaldehydausbeuten bei den Methan- und Formaldehydoxydationsversuchen bestätigt die Annahme, daß Methan über Formaldehyd als Zwischenstufe zu weiteren Abbauprodukten oxydiert wird und belegt ebenso die aus thermodynamischen Berechnungen gefolgerte Tatsache der leichten Oxydierbarkeit des Formaldehyds.

Das Auftreten von kleineren Formaldehydmengen in den Versuchen 40 und 41, und der bedeutend größere Anteil von Kohlen-

dioxyd im Endgas, gegenüber den Versuchen 38 und 39, haben ihre Ursache in dem einzigen, nicht zu vermeidenden Unterschied in den Versuchen der Methan- resp. Formaldehydoxydation:

Bei der Methanoxydation wird das Methan-Luftgemisch auf 600—700⁰ C erwärmt. Wegen der Reaktionsträgheit des Methans entsteht erst in dieser Zone die Hauptmenge des Formaldehyds und oxydiert sich ebenfalls bei 700⁰ C weiter zu Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Wasser. Da bei 700⁰ C das *Boudouard*'sche Gleichgewicht schon weitgehend auf der Seite des Kohlenmonoxydes liegt, macht dieses den größten Teil in den Verbrennungsgasen aus.

Führt man nun in den Vergleichsversuchen mit Formaldehyd beladene Gase in das Verbrennungsrohr ein, so muß dieser unvermeidlich das Temperaturgebiet von 300—600⁰ C durchlaufen, während welcher Zeit er sich schon oxydiert, hier aber dem *Boudouard*'schen Gleichgewicht entsprechend hauptsächlich zu Kohlendioxyd. Die relativ kurze Zeit, während der das Kohlendioxyd in der 700⁰-Zone verweilt, genügt zur vollständigen Einstellung des *Boudouard*'schen Gleichgewichtes nicht, so daß man im Endgas einen erhöhten Kohlendioxyd-Prozentsatz feststellt.

In Übereinstimmung mit dieser Erklärung des Auftretens von erhöhten Mengen von Kohlendioxyd im Endgas der Formaldehydoxydation steht die geringere Menge isolierbaren Formaldehydes und der geringere Sauerstoffgehalt der Endgase, verglichen mit denjenigen der Methanoxydation. Diese Fehlbeträge haben ihre Ursache ebenfalls in der Oxydation von Formaldehyd bei 300—600⁰ C.

7. Methanoxydation mit Mischkatalysatoren

In zahlreichen Patenten wurden feste Katalysatoren beschrieben, die eine bedeutende Erhöhung der Formaldehydgewinnung erlauben sollen. Übersichtshalber wurden einige dieser Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit geprüft. Es interessierte in erster Linie die prinzipielle Frage, ob es überhaupt möglich sei, durch Einführung eines heterogenen Katalysators entscheidende Veränderungen in den Oxydationsverhältnissen herbeizuführen.

a) $MgCO_3$ - Al_2O_3 -Katalysator

Im F. P. 770179 der *Gutehoffnungshütte Oberhausen A. G.* wird ein aus verschiedenen Metalloxyden zusammengesetzter Katalysator beschrieben, mit dem Methan mit einer Ausbeute von 142 g Formaldehyd pro Kubikmeter Methan (= 10,6 %) oxydiert werden könne. Der Katalysator besitzt folgende Zusammensetzung:

$MgCO_3$	50 %
Al_2O_3	40 %
CeO_2	5 %
CdO	5 %

Die einzelnen Komponenten wurden in trockenem, fein pulverisiertem Zustand abgewogen und in einer Kugelmühle ca. sechs Stunden lang gemischt. Das feine Pulver rührte man mit wenig Wasser zu einer plastischen Masse an und formte mittelst einer Presse Würstchen von 3,5 mm Durchmesser, welche nach dem Trocknen im Trockenschrank in Stückchen von ca. 10 mm Länge zerbrochen wurden. Den im Patent angegebenen Versuchsbedingungen Rechnung tragend wurde bei 680°C Reaktionstemperatur und einem Methangehalt von 6 % im Reaktionsgas gearbeitet. Die angewandte Gasgeschwindigkeit von 500 l/h ergab eine Raumgeschwindigkeit von 1,64 sec⁻¹, wobei als Reaktionsraum der ganze, im Ofen sich befindende freie Raum des Reaktionsrohres betrachtet wurde.

Die Versuche zeigten ein eigenartiges Verhalten des Katalysators: Anfänglich ging die Methanoxydation zu Formaldehyd sehr schlecht. Es trat nur eine minimale Umsetzung zu Formaldehyd ein, währenddem der Hauptteil des Methans zu Kohlendioxyd oxydiert wurde. Dann aber trat unter sonst gleichen Versuchsbedingungen plötzlich eine erhöhte Bildung von Formaldehyd ein, indem gleichzeitig der Kohlendioxydgehalt der Endgase rapid zurückging. Nach kurzer Zeit war jedoch diese Katalysatorwirkung wieder vorbei, und die anfänglichen Verhältnisse stellten sich wieder ein.

Diese Versuche zeigten, daß der Katalysator einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübte, in der angewandten Form jedoch nicht während längerer Zeit wirksam war. Zu bemerken

bleibt allerdings, daß die erzielte beste Ausbeute weit unter den mit Tonscherben erreichten Resultaten lag.

Tabelle 6. Versuche mit MgCO_3 - Al_2O_3 -Katalysator

Nr.	Versuchsdauer min	NO_2 ‰	CH_2O -Ausbeute			CO_2 ‰	CO ‰
			Ausbeute berechnet auf Gesamt- Methan ‰	Ausbeute berechnet in g/m^3 Gesamt- Methan	Ausbeute berechnet auf ver- brauchtes Methan ‰		
42	300	1,85	0,155	2,01	0,15	5,6	0,3
43	300	1,6	1,64	22,5	1,99	0,5	0,15
44	300	1,9	0,32	4,29	0,37	5,3	0,1
45	300	1,6	0,25	3,3	0,27	5,6	0,2

b) BaO-ZrO₂-Katalysator

Ein zweiter, ebenfalls im F. P. 770179 beschriebener Katalysator folgender Zusammensetzung wurde ebenfalls geprüft:

BaO	52 ‰
ZrO ₂	20 ‰
CaCO ₃	12 ‰
MgCO ₃	11 ‰
CoO	5 ‰

Die Herstellung des Katalysators geschah ganz analog den Angaben beim vorhergehenden Katalysator. Im oben zitierten Patent wird für diesen Katalysator eine Formaldehydausbeute von 13,9 ‰ angegeben, was einer Gewinnung von 186 g/m^3 Methan entspricht. Die Reaktionsbedingungen der Literatur (3,5 ‰ Methan im Reaktionsgas und 720 °C Reaktionstemperatur) wurden anfänglich eingehalten, dann aber die Temperatur erniedrigt, wobei sich die Resultate verbesserten. Die Temperaturangaben bei diesen Oxydationsprozessen sind im allgemeinen sehr ungenau, da die erhaltenen Daten stark vom Ort der Messung abhängig sind.

Die besten Totalausbeuten an Formaldehyd erreichte man in den Versuchen bei 550 °C Reaktionstemperatur, wobei mit

47,3 g/m³ Methan (= 3,52 % Formaldehyd) auch die Resultate mit Tonscherben als heterogenem Katalysator übertroffen wurden. (Bestes Resultat mit Ton-Katalysator: 28,8 g/m³ = 2,14 %.) Die Ausbeute auf oxydiertes Methan bezogen lag jedoch mit 5,08 % weit unter den Resultaten mit Ton-Katalysatoren.

Mit steigender Reaktionstemperatur zeigte sich ein steter Abfall an gewinnbaren Oxydationszwischenprodukten.

Tabelle 7. Versuche mit BaO-ZrO₂-Katalysator
Strömungsgeschwindigkeit 500 l/h

Nr.	Temperatur ° C	Versuchsdauer min	NO ₂ %/100	CH ₂ O-Ausbeute			CO ₂ %	CO %
				Ausbeute berechnet auf Gesamt-Methan %	Ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt-Methan	Ausbeute berechnet auf verbrauchtes Methan %		
46	720	210	2,0	1,97	26,5	4,95	1,0	0,2
47	650	360	1,75	1,92	26,6	2,2	1,5	0,6
48	630	360	1,95	2,58	34,6	3,34	0,5	0,7
49	570	360	1,9	3,24	43,6	4,27	0,8	0,6
50	565	360	1,8	3,52	47,3	5,08	0,4	0,3
51	560	360	1,65	3,25	43,9	4,75	0,1	0,3

c) Natriumsilikat-Katalysator

Obwohl das It. P. 387816 der *Gutehoffnungshütte Oberhausen A. G.* bei sehr ungenauen und unzureichenden Versuchsangaben die Oxydation von Methan zu Formaldehyd mit sehr großen Ausbeuten beschreibt, wurde die Wirkung des darin empfohlenen Katalysators untersucht.

Das Patent gibt lediglich Natriumsilikat als Katalysator an. Die Herstellung geschah aus Wasserglas nach folgender Art:

Um das Wasserglas von Verunreinigungen zu befreien, wurde eine ca. 10proz. Wasserglaslösung unter gutem Rühren mit soviel Alkohol versetzt, bis eine leichte Trübung eintrat. Nach weiterem zweistündigem Rühren filtrierte man den gebildeten Niederschlag ab und versetzte die klare Lösung mit Alkohol, wobei weiß-

flockiges Natriumsilikat der Formel $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{aq}$ ausfiel. Nach dem Abnutschen wurde der Niederschlag in einem Becherglas im Trockenschrank getrocknet und durch Erhöhung der Temperatur auf 250°C von seinem Kristallwasser befreit. Dabei vergrößerte sich das Volumen des Natriumsilikates etwa um das Dreifache, indem durch das austretende Kristallwasser der Preßkuchen aufgetrieben wurde und eine sehr feine, mit vielen Luftlöchern versehene Struktur annahm. Das so gewonnene rein weiße Natriumsilikat wurde in Würfelchen von ca. 5 mm Kantenlänge zerschnitten und in das ebenfalls mit Natriumsilikat ausgekleidete Reaktionsrohr gegeben.

In den Versuchen mit diesem Katalysator wurde auf die Messung der Temperatur im Reaktionsraum verzichtet und nur die Temperatur zwischen Ofen und Reaktionsrohr in $4/5$ der Ofenlänge gemessen.

Das oben zitiert It. P. 387816 gibt als maximale Ausbeute 680 g Formaldehyd pro m^3 Methan an (= 47 %), wobei als einzige Angabe über die Versuchsbedingungen ausgeführt wird, daß die Ausbeute mit sinkender Reaktionstemperatur (von 600°C bis 280°C) und sinkender Strömungsgeschwindigkeit (von 420 bis 80 cm/sec) ansteigt. Die beste Ausbeute soll dem Versuch mit 80 cm/sec und 280°C entsprechen.

Die Nachkontrolle dieses Patentes wurde in der Art durchgeführt, daß bei Strömungsgeschwindigkeiten von 100, 200 und 400 l/h die Oxydation in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht wurde. Bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit (100 l/h) bestand eine Reaktionszeit von 2,88 sec. Dabei konnte erst bei 400°C eine schwach beginnende Oxydation festgestellt werden. Die Totalausbeute an Formaldehyd stieg parallel mit der Temperatur und erreichte ihren höchsten Wert bei 600°C , währenddem die relative Ausbeute bei 500°C ein Maximum aufwies.

Eine Oxydation bei 200 und 400 l/h Strömungsgeschwindigkeit, entsprechend einer Reaktionszeit von 1,44 resp. 0,72 sec erfolgte wiederum erst bei höheren Temperaturen mit den vorhergehenden Versuchen entsprechenden Ausbeuten, ein Verhalten, das bisher bei allen Reaktionsrohrfüllungen beobachtet wurde und gar nicht im Einklang steht mit den im Patent gemachten Angaben.

Dabei wurde beobachtet, daß ganz analog den Versuchen mit Ton-scherben bei der größten Strömungsgeschwindigkeit und hohen Temperaturen (500—600° C) die besten Relativausbeuten sich ein-stellten.

Tabelle 8. Versuche mit Natriumsilikat-Katalysator
Reaktionsgas mit 30% Methan

Nr.	Gasgeschwin- digkeit l/h	Temperatur °C	Ver- suchs- dauer min	NO ₂ ‰	Formaldehyd			Endgas	
					Ausbeute berechnet auf Gesamt- Methan ‰	Ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt- Methan	Ausbeute berechnet auf ver- brauchtes Methan ‰	CO ₂ %	CO %
52	100	300	240	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
53	100	400	240	2,8	0,12	1,6	0,0	0,0	0,6
54	100	500	180	2,95	1,0	13,4	5,65	0,0	1,0
55	100	550	180	2,1	1,99	26,7	7,85	0,0	0,8
56	100	600	141	3,9	2,09	28,0	4,19	0,6	
57	200	500	192	1,8	0,6	8,15	1,85	0,0	0,4
58	200	550	130	3,63	2,1	28,2		0,0	1,6
59	200	600	240	3,14	2,26	30,2	6,43	0,3	2,1
60	400	550	90	5,5	1,53	20,5	13,0	0,0	0,6
61	400	600	38	4,5	2,25	30,1	22,7	0,0	0,6

Es ist allerdings zu bemerken, daß das beste erhaltene Resultat von 30,1 g/m³ Total- und 22,7% Relativausbeute bei einer Temperatur von 600° C erhalten wurde, das beste Resultat mit Tonkatalysatoren (Kat. I) (28,8 g/m³ Total- und 17,2% Relativausbeute) hingegen 700° C erforderte.

Der Katalysator erlaubte also die Anwendung einer tieferen Reaktionstemperatur, zeigte aber keine bedeutend besseren Resultate. Von dem im Patent angegebenen umgekehrten Verhalten: größte Ausbeute bei tiefster Temperatur und größter Reaktionszeit, konnte aber nichts festgestellt werden.

8. Methanoxydation mit Metall-Katalysatoren

Verschiedentlich wurden in der Literatur Metalle wie Silber, Kupfer und Nickel als oxydationskatalytisch wirksam beschrieben. So gibt das D. R. P. 286731 des *Vereins für Chemische Industrie*

Mainz Kupfer und Silber bei 200^o C, *Woehler* und *Bantlin* (31) Nickel und Silber bei 150^o C, *Renzi* (52) Kupfer und Nickel bei 150^o C als wirksam für die Oxydation von Methan zu Formaldehyd an.

Da in diesen Veröffentlichungen sehr tiefe Reaktionstemperaturen angegeben werden, schien es interessant, in einigen Versuchen Metalle auf ihre Eignung als Katalysatoren zu prüfen.

Ein weiterer Grund, der Silber und Kupfer als mögliche Katalysatoren erscheinen läßt, ist die Tatsache, daß diese beiden Metalle die günstigsten Katalysatoren für die oxydative und dehydrierende Darstellung von Formaldehyd aus Methanol sind. Bei dieser Reaktion bleibt die Oxydation auf der Stufe des Formaldehydes stehen. Es erscheint also möglich, daß Silber und Kupfer ein analoges Verhalten bei der Oxydation von Methan zeigen.

Da diese Versuche nur einen Überblick über die Wirkung der Katalysatoren auf die Oxydation von Methan zu Formaldehyd verschaffen sollten, wurde auf die Analyse des Endgases verzichtet, dafür unter den verschiedensten Versuchsbedingungen, z. B. Wechsel der Reaktionstemperatur, der Strömungsgeschwindigkeit, der Gaszusammensetzung und der Katalysatorherstellung die erreichbare Oxydation zu Formaldehyd geprüft.

a) Herstellung der Katalysatoren

Kat. Nr. VI

Als Träger benutzte man Bimssteinstückchen von 3—5 mm Körnung. Der Bimsstein wurde mit 10proz. Silbernitratlösung getränkt, das überschüssige Wasser unter Umrühren verdampft und das auf dem Träger niedergeschlagene Silbernitrat im Reaktionsrohr bei 300^o C zersetzt und im Wasserstoffstrom zu Silber reduziert. Die Analyse des Katalysators ergab einen Gehalt von 2,5 % Silber.

Kat. Nr. VII

Die Herstellung erfolgte analog derjenigen von Katalysator VI. Der Bimssteinträger besaß aber eine Kantenlänge von ca. 10 mm. Die Analyse ergab einen Gehalt von 4,1 % Silber.

Kat. Nr. VIII

95 g Silbernitrat in 250 ccm Wasser wurden bei 60^o C unter Umrühren allmählich mit einer Lösung von 31,5 g Ätzkali in 200 ccm Wasser gefällt.

Tabelle 9. Oxydationsversuche mit Ag- und Cu-Katalysatoren

Ver- such Nr.	Katalysator	Tem- peratur ° C	Gasge- schwin- digkeit l/h	CH ₄ %	Ver- suchs- dauer min	NO ₂ %	Formal- dehyd- ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt Methan
60	VI	300	200	30	60	0	0
61	VI	300	100	30	60	0	0
62	VI	300	100	10	180	0	0
63	VI	400	100	30	60	0	0
64	VI	400	200	30	60	0	0
65	VI	400	100	10	180	0	0
66	VI	500	100	30	60	0	0
67	VI	500	200	30	60	0	0
68	VI	500	100	10	180	0	0
69	VI	600	100	30	60	0	0
70	VI	600	400	30	30	0	0
71	VI	400	100	30	60	1,4	0
72	VI	400	200	30	60	3,0	0
73	VI	500	200	30	60	3,0	0
74	VI	600	200	30	60	3,6	0
75	VII	430	200	30	60	0	0
76	VII	430	100	30	60	0	0
77	VII	500	200	30	60	0	0
78	VII	600	200	30	60	0	0
79	VII	600	200	30	60	4,1	0,19
80	VII	700	200	30	60	3,2	1,04
81	VIII	520	200	30	60	0	0
82	VIII	520	100	30	60	0	0
83	VIII	600	100	30	60	0	0,314
84	VIII	600	200	30	60	0	0,097
85	VIII	700	200	30	60	0	0,12
86	VIII	700	100	30	60	0	0,32
87	VIII	700	100	30	60	3,8	0,39
88	VIII	700	200	30	60	4,5	0,57
89	VIII	700	400	30	60	4,6	1,13
90	VIII	600	200	30	60	4,3	0,29
91	IX	600	100	30	60	0	0,114
92	IX	600	400	30	60	0	0,250
93	IX	600	100	50	60	0	0,414
94	IX	700	100	30	60	0	0
95	IX	700	400	30	60	0	0,181
96	IX	700	100	50	60	0	0,482
97	IX	600	100	50	60	3,8	0
98	IX	600	400	30	60	4,7	0,359
99	IX	600	100	30	60	2,8	0,418
100	IX	700	100	30	60	2,9	2,54
101	IX	700	400	30	60	5,9	5,27
102	IX	700	100	50	60	3,1	2,94
103	IX	700	100	10	120	2,9	2,08

Dann wurde das Silberoxyd mit Wasser bis zu einem p_H von 7,5 ausgewaschen und auf 100 g Bimssteinträger mit einer Kantenlänge von 10 mm aufgezo-gen. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 80 °C wurde der Katalysator im Reaktionsrohr bei 620 °C durch einen Gasstrom von 5 % Wasserstoff und 95 % Stickstoff reduziert. Die Analyse ergab einen Silbergehalt von 38,3 %.

Kat. Nr. IX

25 g Kupfersulfat wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit verdünnter Natronlauge das Kupfer als Hydroxyd ausgefällt. Nach dem Neutralwaschen des Niederschlages wurden 92,5 g Bimssteinträger (10 mm Kantenlänge) zugegeben, bei 130 °C das Wasser verdampft und die fast trockene, aber noch nicht pulverige Masse im Reaktionsrohr bei 600 °C im Wasserstoffstrom reduziert. Die Analyse des Katalysators auf Kupfer ergab einen Gehalt von 3,2 %.

b) Oxydationsversuche

Die Zusammenstellung der Versuche zeigt, daß sich Silber und Kupfer, in feinverteilter Form auf einem Träger aufgetragen, als Katalysatoren absolut nicht eignen. Silber wirkt erst bei sehr großer Konzentration auf dem Träger, Kupfer zeigt bessere Resultate schon bei einer Menge von 3,2 % Kupfer auf Bimsstein. Doch bilden sich auch bei Zugabe von Salpetersäure immer nur Spuren Formaldehyd.

Aus allen bisherigen Versuchen darf der Schluß gezogen werden, daß sich feste Katalysatoren für die Oxydation von Methan zu Formaldehyd nicht eignen. Als Hauptgrund für diese Tatsache werden die unkontrollierbaren Temperaturverhältnisse betrachtet.

Da die Oxydationsreaktionen von Methan und Formaldehyd eine stark exotherme Wärmetönung aufweisen, stellt sich im Reaktionsrohr nach ca. 4/5 der Ofenlänge ein deutliches Temperaturmaximum ein. Im ersten Teil des Ofens werden die Gase auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die Wärmeabgabe des Ofens ist deshalb beim Gaseintritt am größten, sie nimmt dann ständig ab bis zu der Zone, in der die Reaktion einsetzt und durch die entstehende Wärmetönung ein rapider Anstieg der Innentemperatur sich einstellt. Die gemessene maximale Temperatur im Reaktionsrohr, die in den Versuchen als Reaktionstemperatur angegeben wurde, liegt aber bestimmt um einen beträchtlichen Betrag unter

den Temperaturspitzen, die sich an den Katalysatorokanten und Flächen, an den aktiven Stellen des Katalysators, wo die Reaktion vornehmlich stattfindet, einstellt. In diesen Bereichen erhöhter Temperatur erfolgt aber eine rasche Weiteroxydation des gebildeten Formaldehydes zu Kohlenmonoxyd und Wasser.

Da aber durch die Berechnung der Reaktionen bewiesen wurde, daß in erster Linie darnach getrachtet werden muß, das Methan bei möglichst tiefer Temperatur anzugreifen und die Reaktionsprodukte ohne Überhitzung aus der Reaktionszone zu entfernen, wurden in der Folge an Stelle von festen Katalysatoren flüssige Sauerstoffüberträger für die Oxydation benützt.

B. Oxydation von Methan in Salzschnelzen

Als flüssige Sauerstoffüberträger kommen bei der zur Oxydation notwendigen hohen Temperatur unter Normaldruck nur geschmolzene Salze und tiefschnelzende Legierungen in Betracht.

Sie besitzen den Vorteil einer großen Wärmekapazität, so daß die Reaktionswärme der durchgeleiteten Gase schnell aufgenommen und durch die ständig in Bewegung sich befindende Schmelze rasch verteilt wird. Zudem ist die Temperatur der Schmelze leicht konstant zu halten. So entspricht die mittelst Thermoelementen gemessene Temperatur der Schmelze der effektiven Oxydationstemperatur, ohne daß lokale Überhitzungen befürchtet werden müssen.

Die bisherigen Versuche bestätigen die in der Literatur vielfach beschriebene Tatsache, daß sich Stickoxyde zur Einleitung der Methanoxydation sehr gut eignen. Aus diesem Grund wurden für die Reaktionsschnelze Nitrate verschiedener Kationen gewählt, da sich bei höherer Temperatur alle Nitrate unter Bildung der entsprechenden Oxyde der Kationen und Stickoxyd zersetzen.

Da in der Literatur bisher noch nie eine Kohlenwasserstoffoxydation nach dieser Art beschrieben wurde, beschränkte man sich in der ersten Serie von Versuchen darauf, die verschiedensten Nitrate auf ihre Eignung als Reaktionsschnelze zu prüfen, wobei nur die Umsetzung von Methan zu Formaldehyd untersucht wurde.

Natriumnitrat erwies sich mit seinem tiefen Schmelzpunkt (306,8⁰C) als die geeignetste Basis für die Reaktionsschmelze, wobei man die Wirksamkeit von Zusätzen verschiedener Schwermetallnitratre prüfte.

1. Apparatur

Als Reaktionsrohr diente ein einseitig verschlossenes Stahlrohr von 44 mm Durchmesser und 470 mm Länge, das senkrecht in einen elektrisch geheizten Ofen gestellt wurde. Da die Nitratschmelze, zusammen mit der durchgeleiteten Luft bei höherer Temperatur gewöhnliches Eisen oder Stahl stark korrodiert, wählte man als Material für das Reaktionsrohr hochtemperaturbeständigen NCT₃-Stahl, bei dem auch nach Abschluß der Untersuchungen noch keine Korrosion festgestellt werden konnte.

Das Reaktionsrohr wurde auf einer Länge von 22 cm von einem elektrischen Ofen umgeben, währenddem die obere Hälfte des Rohres (25 cm) durch eine wasserdurchflossene Bleirohrumwicklung gekühlt wurde, so daß das Rohr mit einem Gummistopfen verschlossen werden konnte, durch den das Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr, sowie ein Thermoelement eingeführt wurde.

Die Gasmessung und -mischung, wie auch die Absorptionsanlage blieb dieselbe wie in den vorhergehenden Versuchen mit festen Katalysatoren.

2. Arbeitsweise

In das Reaktionsrohr wurden zu Beginn einer Versuchsreihe 300 g Salz eingefüllt und zum Schmelzen erhitzt. Es entstand eine Schmelze von $10 \pm 0,5$ cm Höhe, in die das Gaseinleitungsrohr aus Quarz, das einen inneren Durchmesser von 7 mm aufwies, eingetaucht wurde. Je nach der Geschwindigkeit des durchgeleiteten Gasstromes stellte sich während den Versuchen in nachfolgender Tabelle zusammengestellte Schichthöhen der Salzschnmelze ein, die von dem Reaktionsgas durchströmt werden mußten.

Die entsprechenden Reaktionszeiten sind in Kolonne 3 der Tabelle 10 zusammengestellt.

Da die durchgeleiteten Gase die Salzschnmelze ständig in Bewegung hielten, war die Temperatur in der ganzen Schmelze stets ausgeglichen und leicht auf gewünschter Höhe konstant zu halten.

Sämtliche Nitratre zersetzen sich bei den angewandten Reaktionstemperaturen mehr oder weniger schnell, und da oberhalb 600⁰C Methan durch Stickoxyde explosiv oxydiert wird, wenn diese in genügender Konzentration vorhanden sind, mußten die Versuche unter speziellen Vorsichtsmaßnahmen begonnen werden.

Tabelle 10. Schichthöhe der Salzschnmelze und Reaktionszeit

Gasgeschwindigkeit l/h	Schicht- höhe cm	Reaktions- zeit sec
100	10	5,5
100	11	6,0
100	14	7,7
200	12,5	3,4
200	16	4,4
400	20	2,7

Schnolz man die Nitrats im Reaktionsrohr, dann füllte sich der Raum über der Schnelze reichlich mit Stickoxyden, bis die Schnelze die Versuchstemperatur erreicht hatte. Saugte man diese Gase nun mittelst einer Wasserstrahlpumpe durch ein Rohr ab, das gerade bis über die Oberfläche der Schnelze reichte, so konnte nachher das Quarz-Gaseinleitungsrohr ohne Explosionsgefahr in die Schnelze eingeführt werden. Vermied man nun eine Unterbrechung des Methan-Luftstromes, so konnte die Schnelztemperatur gefahrlos bis auf 700° C erhöht werden, da die entstehenden Stickoxyde dauernd abgeführt wurden. Erst oberhalb 700° C ist die Methanaktivität und die Zersetzung von Natriumnitrat, dem Grundkörper der Schnelze, so groß, daß während dem Versuch Druckschwankungen im Reaktionsrohr auftraten, herrührend von partiell explosiven Oxydationen, die unter Umständen eine Durchführung der Versuche stören konnten.

Mußte aus irgend einem Grund der Gasstrom bei höherer Temperatur unterbrochen werden, so war bei der Wiederfortsetzung der Gaseinleitung äußerste Vorsicht nötig.

Um die Eigenschaften der Apparatur und das Verhalten der Reaktionsgase beim Durchleiten durch Nitratschnelzen zu studieren, wurden zuerst einige Vorversuche mit reinem Natriumnitrat durchgeführt. Anschließend prüfte man den katalytischen Einfluß von verschiedenen Schwermetallbeimischungen zur Salzschnelze, indem stets 250 g Natriumnitrat und 50 g Schwermetallnitrat eingeschmolzen wurden.

3. Vorversuche mit Natriumnitrat-Schnelzen

Unter verschiedenen Bedingungen wurde das Natriumnitrat auf sein Verhalten als Oxydationsschnelze geprüft. Es wurde ein Methan-Luft-Gemisch mit 30% Methan bei 500° C bis 600° C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 und 200 l/h oxydiert.

Tabelle 11. Oxydationsversuche mit NaNO_3 -Schmelze

Versuch Nr.	Tem- peratur ° C	Gasgeschwin- digkeit l/h	Schmelz- höhe cm	Reaktions- zeit sec	Formaldehyd- Ausbeute, be- rechnet in g/m^8 Gesamt-Methan
106	500	100	11	6,0	0,89
107	500	100	11	6,0	0,67
108	620	100	10	5,5	11,7
109	600	200	12,5	3,4	30,2
110	610	200	12,5	3,4	24,2
111	600	200	12,5	3,4	20,8
112	610	200	12,5	3,4	33,1
113	610	200	12,5	3,4	22,9
114	605	200	12,5	3,4	18,5

Aus diesen Versuchen ersieht man:

1. Es besteht ein großer Unterschied der Oxydation zwischen Versuchen bei 500°C und 600°C . Bei 500°C beginnt der Angriff am Methan erst und führt noch nicht zu ansehnlichen Beträgen von Formaldehyd (Versuche 106 und 107).

2. Die höhere Strömungsgeschwindigkeit, d. h. kleinere Reaktionszeit begünstigt die Gewinnung von Formaldehyd.

3. Die Versuche 106—107, 109—111 und 112—114 bilden Versuchsreihen, die hintereinander mit der gleichen Natriumnitratschmelze ausgeführt wurden. Die starke Abnahme der Formaldehydbildung innerhalb dieser Versuchsreihen zeigt, daß die Oxydation mit fortschreitender Zersetzung stets schlechter wird. Die besten Resultate wurden immer mit frischer Natriumnitratschmelze erreicht.

4. Oxydation mit Salzschnmelzen verschiedener Nitate

a) Versuchsbedingungen

Nachdem die Vorversuche gezeigt haben, daß diese Art der Oxydation zu Resultaten führt, die bis an die besten bisher erzielten heranreichen und zudem zuverlässiger sind, da die Versuchsbedingungen genauer gemessen werden können, wurde in den nächsten Versuchen vor allem die Zusammensetzung der Salzschnmelze geändert.

Tabelle 12. Oxydation mit verschiedenen Nitraten

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Gasgeschwindigkeit l/h	Salzschmelze	Formaldehyd-Ausbeute, berechnet in g/m ³ Gesamt-Methan
116	400	100	240 g NaNO ₃ + 80 g Pb(NO ₃) ₂	1,39
117	500	100		2,01
118	525	200		3,52
119	600	200		Explosion
120	600	200	250 g NaNO ₃ + 50 g AgNO ₃	20,9
121	600	200		18,4
122	650	200		33,9
123	700	200		27,8
124	550	200	250 g NaNO ₃ + 50 g Cu(NO ₃) ₂ · 6 aq.	5,5
125	600	200		23,2
126	650	200		37,4
127	700	200		34,5
128	550	200	250 g NaNO ₃ + 50 g Cr(NO ₃) ₃ · 9 aq.	6,05
129	600	200		15,25
130	650	200		38,8
131	700	200		38,5
132	550	200	250 g NaNO ₃ + 50 g Ni(NO ₃) ₂ · 6 aq.	6,85
133	600	200		15,1
134	650	200		36,5
135	700	200		34,9
136	550	200	250 g NaNO ₃ + 50 g Mn(NO ₃) ₂ · 6 aq.	9,25
137	600	200		40,3
138	650	200		32,6
139	700	200		7,32
140	550	200	250 g NaNO ₃ + 50 g Co(NO ₃) ₂ · 6 aq.	8,57
141	600	200		35,6
142	650	200		36,6
143	700	200		26,4
144			250 g NaNO ₃ + 50 g Fe(NO ₃) ₃ · 9 aq.	Explosion beim Schmelzen
145	550	200	250 g NaNO ₃ + 50 g Ce(NO ₃) ₃ · 6 aq.	5,31
146	600	200		24,0
147	650	200		38,0
148	700	200		2,74
149	550	200	250 g NaNO ₃ + 50 g Th(NO ₃) ₄	6,62
150	600	200		19,0
151	650	200		31,0
152	700	200		35,1
153	550	200	250 g NaNO ₃ + 50 g V ₂ O ₅	heftiges Stoßen und Explodieren
154	550	200	300 g NaNO ₃	4,74
155	600	200		13,25
156	650	200		34,6
157	700	200		34,5

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden für die Versuche 124—157 stets die gleichen Versuchsbedingungen gewählt und in einer Reihe von vier Versuchen, die mit jedem Salzgemisch ausgeführt wurden, die Temperaturen 550, 600, 650 und 700^o C durchlaufen. Als Strömungsgeschwindigkeit wurde immer 200 l/h beibehalten, was einer Reaktionszeit von 3,4 sec entsprach. Das Gasmisch enthielt stets 30 % Methan und 70 % Luft.

b) Besprechung der Versuche

1. Bleinitrat (Versuche 116—119)

Die durch die Bleinitratzeretzung entstandenen rotorangen Bleioxyde waren in dem geschmolzenen Natriumnitrat zu einer homogenen Schmelze löslich. Bleinitrat zersetzt sich oberhalb 500^o C sehr schnell. Die große Konzentration der Stickoxyde führte in den Oxydationsversuchen bei 600^o C ständig zu Explosionen des durch die Salzschnelze ohne Reaktion durchgeflossenen Methan-Luftgemisches. Es waren deshalb keine Versuche oberhalb 525^o C durchführbar.

2. Silbernitrat (Versuche 120—123)

Silbernitrat zersetzt sich unter mäßig starker Abgabe von Stickoxyden zu Silberoxyd, welches durch das Methan zu Silber reduziert wurde. Das ausgeschiedene Silber sammelte sich teils als Klumpen am Grunde der Salzschnelze, teils lagerte es sich als dicker Überzug um das Gaseinleitungsrohr ab. Bei 700^o C beobachtete man im Versuch 122 erstmals eine beträchtliche Abscheidung von Kohlenstoff.

3. Kupfernitrat (Versuche 124—127)

Beim Schmelzen des Salzgemisches wurde zuerst das Kristallwasser ausgetrieben, anschließend setzte eine heftige Stickoxydentwicklung ein, wobei sich das gebildete Kupferoxyd als feinverteilte Suspension durch den Gasstrom leicht in der Schmelze in gleichmäßiger Verteilung halten ließ.

4. *Chromnitrat* (Versuche 128—131)

Nach dem Entweichen des Kristallwassers und der Stickoxyde erhielt man eine intensiv gelb gefärbte Schmelze, vermutlich durch Bildung wasserfreien Natriumchromates (Na_2CrO_4).

5. *Nickelnitrat* (Versuche 132—135)

Analoges Verhalten wie Kupfernitrates.

6. *Mangannitrat* (Versuche 136—139)

Bei 650°C bemerkte man eine schwache, bei 700°C eine äußerst starke Bildung von Ruß.

7. *Kobaltnitrat* (Versuche 140—143)

Bei 700°C fand eine mäßig starke Rußbildung statt.

8. *Eisennitrat* (Versuch 144)

Die Schmelzversuche von Eisennitrat gestalteten sich äußerst gefährlich, da bei der Berührung der halbgeschmolzenen Kristallmasse mit einem Thermolement eine unerwartete explosive Zersetzung der ganzen Schmelze eintrat.

9. *Cernitrat* (Versuche 145—148)

Bei 700°C war eine starke Rußbildung zu konstatieren.

10. *Thoriumnitrat* (Versuche 149—152)

Ohne besondere Bemerkungen.

11. *Vanadinpentoxyd* (Versuch 153)

Vanadiumpentoxyd erwies sich als Oxydationszusatz ungeeignet, da sich schon bei 550°C ein äußerst intensives Stoßen und Explodieren beim Durchleiten der Gase einstellte.

12. *Natriumnitrat* (Versuche 154—157)

Zum Vergleich der Resultate wurde unter gleichen Bedingungen auch mit einer reinen Natriumnitrateschmelze oxydiert.

c) Besprechung der Resultate

Die Resultate aller Versuchsreihen lassen in erster Linie ein typisches Maximum der Formaldehydbildung bei einer Reaktionstemperatur von 650°C erkennen (Temperaturoptimum bei festen Katalysatoren 700°C).

Weiter fällt auf, daß die maximalen Resultate der verschiedenen Versuchsreihen immer ungefähr die gleiche Größenordnung aufweisen. Dies läßt darauf schließen, daß keines der angewandten Schwermetallnitate bevorzugte katalytische Eigenschaften besitzt.

Bei 550°C ist in jedem Fall die Oxydation sehr gering. Sie beträgt stets $5\text{--}9\text{ g/m}^3$ Methan, entsprechend einer Ausbeute von $0,37\text{--}0,67\%$. Dies beruht offensichtlich auf der Reaktionsträgheit des Methans, die erst gegen 600°C merklich zurückgeht.

Der Sprung in der Ausbeute von 550°C bis 650°C fällt in den verschiedenen Reihen ungleich aus. Teilweise liegt der Hauptanstieg der Ausbeute schon zwischen 550°C und 600°C , teilweise erst zwischen 600°C und 650°C . Die erreichten Maximalresultate liegen jedoch ziemlich auf gleicher Höhe, nämlich zwischen $33,9$ und $40,3\text{ g/m}^3$ Methan, entsprechend $2,52$ und $3,01\%$. Dies erklärt sich durch die Annahme, daß die Oxydation in erster Linie auf den aus den Nitraten entstehenden Stickoxyden beruht. Die untersuchten Schwermetallnitate zersetzen sich verschieden schnell, und ihr Einfluß auf die Zersetzung des als Grundkörper verwendeten Natriumnitrates ist ebenfalls verschieden groß, weshalb die Konzentration der Stickoxyde im Reaktionsgas der verschiedenen Versuchsreihen schwankte, was die Unterschiede in den Oxydationsresultaten bedingen dürfte.

Wie die Vergleichsversuche 154—157 zeigten, die mit einer reinen Natriumnitratschmelze durchgeführt wurden, beruht die Oxydation hauptsächlich auf den Eigenschaften des Natriumnitrates als Grundlage der Reaktionsschmelze.

Im folgenden wurde die Oxydation von Methan mittelst reinen Natriumnitratschmelzen genauer untersucht und der Mechanismus dieser Art Methanoxydation studiert.

5. Untersuchung der Methanoxydation in Natriumnitratschmelzen

Zur weiteren Aufklärung der Methanoxydation durch Luft in Natriumnitratschmelzen wurden in den folgenden Versuchen der Einfluß verschiedener Faktoren wie Reaktionszeit, Gasverteilung, Gaszusammensetzung etc. untersucht. An Hand von Analysen der Salzschnmelze vor, während und nach der Methanoxydation wird versucht, eine Erklärung für den Mechanismus der Methanoxydation in Natriumnitratschmelzen zu geben.

a) Einfluß der Reaktionszeit

Tabelle 13. Oxydationsversuche mit verschiedenen Reaktionszeiten
Reaktionsgas: 30 % Methan + 70 % Luft

Versuch Nr.	Temperatur °C	Gasgeschwindigkeit l/h	Reaktionszeit sec	Formaldehyd		
				Ausbeute berechnet auf Gesamt Methan %	Ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt-Methan	Ausbeute berechnet auf verbrauchtes Methan %
158	550	100	7,7	2,7	0,20	0,7
159	600	100	7,7	20,9	1,56	5,0
160	650	100	7,7	26,0	1,94	4,5
161	700	100	7,7	12,5	0,93	1,8
162	600	200	4,4	15,4	1,18	5,7
163	650	200	4,4	32,8	2,45	9,3
164	700	200	4,4	28,1	2,09	7,9
165	550	400	2,7	2,4	0,18	2,1
166	600	400	2,7	14,9	1,11	9,7
167	650	400	2,7	34,7	2,58	16,0
168	700	400	2,7	29,1	2,17	10,1

Die Versuche 158—161, 162—164 und 165—168 wurden hintereinander mit derselben Natriumnitratschmelze durchgeführt.

Vergleicht man die verschiedenen Maximalumsätze zu Formaldehyd in den durchgeführten Versuchsreihen miteinander, so erkennt man ein deutliches Ansteigen der Ausbeute mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit. Sowohl die absolute Ausbeute, auf

Totalmethan bezogen, als auch die relative Ausbeute, auf oxydiertes Methan bezogen, wachsen mit abnehmender Reaktionszeit und zeigen jeweilen ein Optimum bei 650⁰ C.

Eine Verkürzung der Reaktionszeit begünstigt also in klarer Weise die Oxydation zu Formaldehyd.

Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der in den Versuchen 38—41 gemachten Feststellung der leichten Oxydierbarkeit von Formaldehyd. Je kürzer die Reaktionszeit, d. h. je kürzer das Verweilen der Reaktionsgase in der heißen Reaktionszone, desto mehr Oxydationszwischenprodukt kann gewonnen werden.

b) Einfluß der Gasverteilung

Tabelle 14. Oxydationsversuche mit verschiedener Gasverteilung
Reaktionsbedingungen analog Versuch Nr. 167

Veruch Nr.	Formaldehyd		Endgas			
	Ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt- Methan	Ausbeute berechnet auf Gesamt- Methan %	CH ₄ %	CO %	CO ₂ %	
169	36,0	2,68	26,9	4,6	0,6	Gaseinleitung durch Quarzrohr (innerer Durchmesser 7 mm)
170	31,4	2,34	27,0	3,2	0,7	
171	25,4	1,89	28,1	1,7	0,5	
172	36,5	2,77	26,3	3,8	0,6	Gaseinleitung durch Quarz-Gasverteiler mit 11 Löchern v. ca. 1 mm ø
173	30,7	2,28	27,1	3,5	0,7	
174	22,4	1,67	27,9	1,7	0,7	

Die Versuche der Serien 169—171 und 172—174 wurden mit derselben Natriumnitratschmelze durchgeführt.

Die feine Gasverteilung beim Eintritt in die Schmelze bewirkt, wie die Versuche zeigten, keine wesentliche Veränderung in den Oxydationsverhältnissen. Bei den angewandten sehr großen Gasströmen vereinigen sich die austretenden, kleinen Gasblasen sofort zu größeren Gasvolumen, die dann als Gesamtheit in der Schmelze hochsteigen, was genau den Verhältnissen ohne Gasverteilung entspricht. Die Versuche zeigten erneut die schon früher beobachtete

Abnahme von gewinnbarem Formaldehyd mit fortschreitender Versuchszeit, was Gegenstand weiterer Untersuchungen war.

c) Die Zersetzung der Natriumnitratmelze und deren Zusammenhang mit der Methanoxydation

In der in Tabelle 15 beschriebenen Versuchsreihe wurde stets vor Beginn und nach Beendigung eines Oxydationsversuches eine Probe der Salzschnelze entnommen und analysiert. Dadurch wurde die Veränderung der Zusammensetzung der Schnelze in Funktion der Zeit und deren Zusammenhang mit der Formaldehydausbeute bestimmt. Die in Tabelle 15 zusammengestellten Werte sind in Fig. 6 graphisch dargestellt.

Tabelle 15. Oxydationsversuche mit periodischen Analysen der Salzschnelze. Temp. 650° C, Reaktionszeit 2,7 sec, Reaktionsgas 20 % CH₄ + 80 % Luft

Versuchszeit min	Versuch Nr.	Salzschnelze			Formaldehyd- Ausbeute, be- rechnet in g/m ³ Gesamt-Methan
		Na ₂ O %	NaNO ₂ %	NaNO ₃ %	
0		0	0	100	
0—40	Schnelzen				
40					
40—70	175	0,03	9,1	90,9	50,4
70					
70—100	Unterbruch	0,2	15,5	84,3	
100					
100—130	176	0,6	20,4	79,0	35,2
130					
130—148	Unterbruch	1,0	27,6	71,4	
148					
148—178	177	1,2	32,1	66,7	24,2
178					
178—188	Unterbruch	1,7	34,0	64,3	
188					
188—218	178	1,9	33,7	64,4	24,1
218					
218—229	Unterbruch	2,5	33,6	63,9	
229					
229—259	179	2,5	35,2	62,3	24,3
259					
		3,1	34,5	62,4	

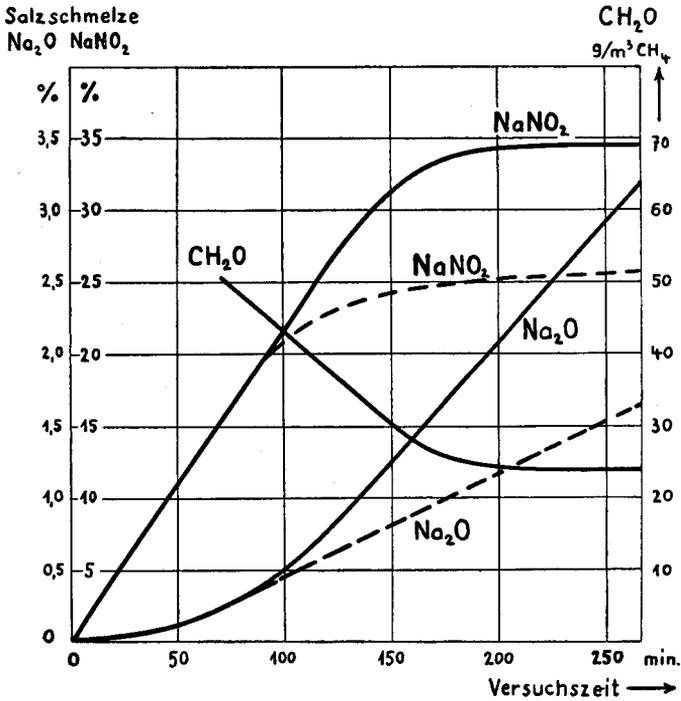


Fig. 6. Zusammenhang zwischen der Zersetzung der Nitratschmelze und der Oxydation von Methan zu Formaldehyd.

Die gestrichelten Kurven betreffen Versuche ohne Methan.

Im Verlauf der Kurven fällt speziell das gegensätzliche Verhalten der Formaldehydausbeute und des Natriumnitritgehaltes der Salzschnmelze auf. (Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die oben beschriebene Versuchsreihe.)

Zu Beginn der Versuchsreihe stellt man ein starkes Ansteigen der Natriumnitritkonzentration in der Salzschnmelze fest. Der durch die Zersetzung von Natriumnitrat freiwerdende atomare Sauerstoff begünstigt offensichtlich die Methanoxydation zu Formaldehyd, da mit abnehmender Nitratzersetzung auch die Formaldehydausbeute sinkt und nach der Einstellung eines konstanten Nitrit-Nitrat-Verhältnisses auch die Formaldehydausbeute einen konstanten Wert annimmt.

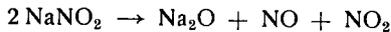
Zur Prüfung der Frage, ob es sich bei dem konstanten Nitrit-Nitrat-Verhältnis um einen Gleichgewichtszustand handelt, wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in den Versuchen 175—179 ein Methan-Luftstrom (20% Methan) durch eine Schmelze von reinem Natriumnitrit geleitet. Nach einer Versuchszeit von sechs Stunden ergab die Analyse der Salzschnmelze folgende Zusammensetzung:

Na ₂ O	7,8 %
NaNO ₂	31,0 %
NaNO ₃	61,2 %

Dieses Analysenresultat zeigt, daß sich in der Schmelze ein Gleichgewicht folgender Reaktion einstellt:



Die geringe Differenz in den erreichten Gleichgewichtskonzentrationen wird bedingt durch die gleichzeitig verlaufende Reaktion der Nitritzerersetzung:



die beim Nitritversuch naturgemäß weiter fortgeschritten ist als beim Nitratversuch.

Es muß also angenommen werden, daß die thermische Zersetzung von Natriumnitrat zu Natriumnitrit und atomarem Sauerstoff durch eine Rückoxydation von Nitrit durch den Luftsauerstoff kompensiert wird. Dabei steht in der Salzschnmelze stets aktiver Sauerstoff der Methanoxydation zur Verfügung.

Es wurde noch die Frage geprüft, ob die Anwesenheit von Methan einen speziellen Einfluß auf die Nitratzerersetzung ausübt, oder ob die Methanoxydation rein sekundärer Natur ist, d. h. unter Ausnützung des frei werdenden aktiven Sauerstoffs aber ohne Beeinflussung des Nitrat-Nitrit-Gleichgewichtes neben dieser Reaktion herläuft.

Zu diesem Zweck wurde unter den zu Versuchen 175—179 analogen Bedingungen ein Gasstrom von 14,7% Sauerstoff und 85,3% Stickstoff durch die Nitratschnmelze geblasen. Dieser Sauerstoffgehalt entspricht dem durchschnittlichen Sauerstoffgehalt des

Endgases der Versuche 175—179. Da das Nitrat-Nitrit-Gleichgewicht vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist, muß dieser, um vergleichbare Resultate zu geben, dem Methanoxydationsversuch angepaßt werden.

Die Analysenresultate der Salzschnmelze sind in Tabelle 16 aufgeführt und in Fig. 6 mit gestrichelten Kurven eingetragen.

Tabelle 16. Zersetzungsversuch der Natriumnitratschnmelze
Temp. 650° C, Spülgas 14,7 % O₂ + 85,3 % N₂

Versuchs- zeit min	Salzschnmelze		
	Na ₂ O %	NaNO ₂ %	NaNO ₃ %
0	0	0	100
35	0,03	7,6	92,4
65	0,2	14,1	85,7
95	0,5	20,2	79,3
125	0,7	23,1	76,2
185	1,1	24,9	74,0
245	1,5	25,6	72,9

Am bedeutend tieferen Verlauf der gestrichelten Natriumnitritkurve in Fig. 6 erkennt man deutlich, daß das Methan einen direkten Einfluß auf die Nitratzersetzung ausübt. Das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat im horizontalen Teil der Kurve beträgt ca. 1 : 3 gegenüber 1 : 2 im Methanoxydationsversuch. Dieser Unterschied zeigt, daß die Methanoxydation nicht nur unter Ausnützung des entstehenden aktiven Sauerstoffs vor sich geht, sondern daß Methan gegenüber Natriumnitratschnmelzen als Reduktionsmittel in Erscheinung tritt.

Betrachten wir noch die Natriumoxyd-Kurven in Fig. 6, so stellen wir nach einer gewissen Anlaufzeit die Einstellung eines konstanten Konzentrationsanstieges fest. Diese Anlaufzeit weist darauf hin, daß das Natriumoxyd vorwiegend durch Zersetzung des Nitrites entsteht, welches zuerst aus dem Natriumnitrat gebildet werden muß.

Das gleichmäßige Ansteigen der Natriumoxydkonzentration wird bedingt durch eine ständige Zersetzung von Natriumnitrit,

wobei prinzipiell die Zersetzung in nitrose Gase oder in Stickstoff und Sauerstoff möglich ist.

Die Frage nach den Zersetzungsgasen wurde in folgendem Versuch untersucht, in welchem bei 650°C durch 300 g Natriumnitrat-Schmelze während vier Stunden ein Luftstrom von 400 l/h durchgeblasen wurde. Die Endgase dieses Versuches wurden in der Absorptionsanlage mit 5proz. Sodalösung ausgewaschen. Das durch absorbierte nitrose Gase in der Absorptionslösung gebildete Nitrit und Nitrat reduzierte man mittelst *Devarda'scher* Legierung zu Ammoniak und bestimmte diesen durch alkalische Destillation. Als Resultate erhielt man folgende Werte:

Analyse der Absorptionslösung:

Die Absorptionslösung enthielt total 1,61 g Stickstoff
entstanden durch Zersetzung von 7,95 g NaNO_2
entsprechend in der Schmelze zurückgebliebenen 3,57 g Na_2O

Analyse der Salzschnmelze (275 g):

Die Salzschnmelze enthielt 1,27 % Na_2O entspr. 3,49 g Na_2O
Der Gehalt von 24,2 % NaNO_2 erklärt die Gewichtsverminderung der Salzschnmelze um 25 g.

Durch die Übereinstimmung des berechneten und experimentell erhaltenen Natriumoxydgehaltes der Salzschnmelze wurde die Nitritzersetzung unter den angewandten Versuchsbedingungen zu Natriumoxyd und nitrosen Gasen bewiesen. Die stetig ansteigende Natriumoxydkonzentration der Salzschnmelze bedeutet also eine ständige Erzeugung von Stickoxyden, deren Eigenschaft als homogene Katalysatoren, die den Kettenstart bei der Methanoxydation wesentlich erleichtern, schon hinlänglich besprochen wurde.

Wie aus Tabelle 16 und Fig. 6 hervorgeht, wird auch die Zersetzung von Natriumnitrit zu Natriumoxyd durch die Anwesenheit von Methan wesentlich gefördert. Dies läßt sich als eine Folge des raschen Verbrauchs der entstehenden Stickoxyde beim Durchleiten eines methanhaltigen Gasstromes erklären.

Zusammenfassend können folgende Ergebnisse festgehalten werden:

1. Die Zersetzung der Natriumnitratschmelze zu Natriumnitrit und Natriumoxyd und die Methanoxydation beeinflussen sich gegenseitig.

2. Als Aktivierungsmittel für die Methanoxydation treten sowohl atomarer Sauerstoff (aus der Nitratzersetzung), wie auch nitrose Gase (aus der Nitritzersetzung) in Erscheinung.

3. Der reichlich vorhandene aktive Sauerstoff bedingt den Maximalumsatz von Methan zu Formaldehyd, der jeweils zu Beginn eines Methanoxydationsversuches mit frischer Natriumnitratschmelze festgestellt werden konnte.

d) Einfluß der Gaszusammensetzung

Um den Einfluß des Reaktionsgasgemisches auf die Methanoxydation zu untersuchen, wurde mit verschiedenen Methan-Luft-Gemischen bei 650⁰C und stets neu eingeschmolzenem reinem Natriumnitrat gearbeitet, so daß man in jedem Versuch den Maximalumsatz zu Formaldehyd erhielt. Die Gasgeschwindigkeit betrug 400 l/h entsprechend einer Reaktionszeit von 2,7 sec.

Tabelle 17. Oxydationsversuche mit verschiedenen Gasmischungen
Temp. 650⁰C, Reaktionszeit 2,7 sec

Versuch Nr.	Methan-Luft-Gemisch		Formaldehyd	
	CH ₄ %	O ₂ %	Ausbeute berechnet in g/m ³ Gesamt- Methan	Ausbeute berechnet auf Gesamt- Methan %
182	100	0	3,47	0,25
183	60	8,4	22,1	1,65
184	30	14,7	40,5	3,02
185	20	16,7	50,4	3,76
186	15	17,8	E x p l o s i o n	
187	5	19,9	71,4	5,31

Trotz zahlreichen ausprobierten Versuchsanordnungen gelang es nicht, ein Gasgemisch unterhalb der oberen Explosionsgrenze zu oxydieren, da das Endgas immer noch explosiv war und deshalb ein Arbeiten verunmöglichte.

Die untere Explosionsgrenze kann gefahrlos berührt, ja sogar überschritten werden, wenn Methan und Luft erst unmittelbar vor der Schmelze gemischt und mit genügend großer Strömungsgeschwindigkeit eingeleitet werden. Durch die stattfindende Oxydation sinkt der Methangehalt des Endgases unterhalb die Expo-

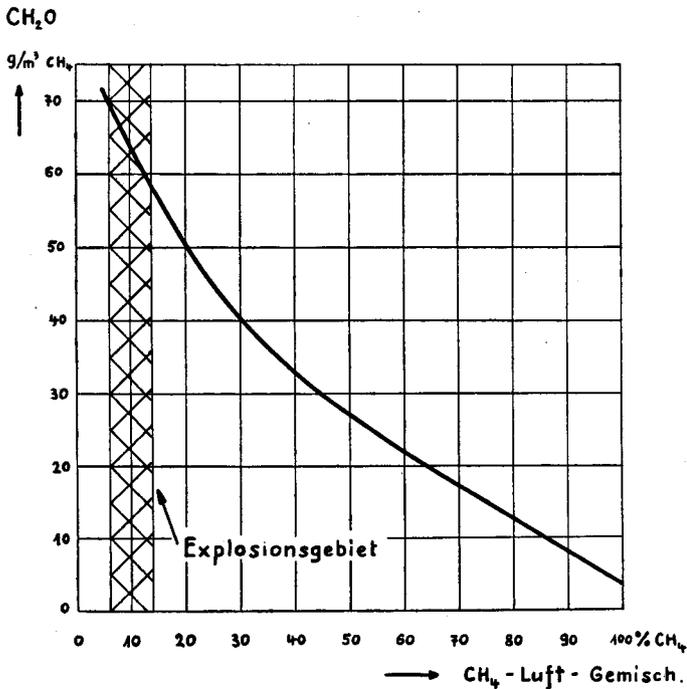


Fig. 7. Einfluß der Gaszusammensetzung.

sionsgrenze, so daß sich das Gemisch nach dem Passieren der Schmelze nicht mehr entzündet.

Tabelle 17 und Fig. 7 zeigen deutlich die Abhängigkeit der Methanoxydation von der Gaszusammensetzung.

Man stellt mit abnehmender Methankonzentration, d. h. wachsendem Sauerstoffpartialdruck eine ansteigende Formaldehydausbeute fest. Diese, mit der leichten Oxydierbarkeit von Formaldehyd scheinbar in Widerspruch stehende Tatsache findet ihre Er-

klärung in dem bei der Untersuchung der Nitratzersetzung festgestellten Reaktionsmechanismus, welcher durch diese Befunde zugleich bestätigt wird. Die Ausbeutesteigerung mit wachsender Methanverdünnung beruht offensichtlich auf einer verbesserten Ausnützung des sich bildenden atomaren Sauerstoffs und der nitrosen Gase, da das Verhältnis dieser Aktivierungsmittel zum Methan mit wachsender Methanverdünnung ansteigt. Es bestehen also für die gleiche Volumeinheit Methan mit zunehmender Verdünnung mehr Möglichkeiten des Oxydations-Kettenstartes, wodurch die Ausnützung des Methans und damit der Formaldehydausbeute wächst.

Um den Einfluß der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas zu prüfen, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem Methan mit Stickstoff, an Stelle von Luft, verdünnt wurde.

Versuch Nr. 188 (Versuchsbedingungen analog Versuch Nr. 184)

Temperatur 650°C , Reaktionszeit 2,7 sec

Reaktionsgas: 30 % CH_4 , 68,5 % N_2 , 1,5 % O_2

Resultat: CH_2O 17,0 g/m³ CH_4

Versuch Nr. 184

30 % CH_4 , 55,3 % N_2 , 14,7 % O_2 ; CH_2O : 40,5 g/m³ CH_4

Das Versuchsergebnis zeigt, daß der atomare Sauerstoff und die nitrosen Gase, die aus der Zersetzung der Nitratschmelze stammen, nicht als Oxydationsmittel, sondern vornehmlich als Aktivatoren der Oxydation, als den Kettenstart erleichternde Körper wirken. Zur Ausnützung der eingeleiteten Oxydationsketten ist Luftsauerstoff unbedingt notwendig. Dabei tritt die ebenfalls vermehrte Formaldehydoxydation neben der verbesserten Methanoxydation ganz in den Hintergrund.

Die Untersuchungen zeigen, daß neben der leichten Oxydierbarkeit des Formaldehydes die große Reaktionsträgheit des Methans die Hauptschwierigkeit in der Methanoxydation zu Formaldehyd bietet. Durch energische Einleitung der Methanoxydation mittelst atomarem Sauerstoff und nitrosen Gasen, unter Anwendung kleiner Reaktionszeiten kann jedoch der Oxydationswiderstand des Methans überwunden werden.

III. Zusammenfassung

1. Die Gleichgewichtsbedingungen der Methanoxydation zu Formaldehyd und der Weiteroxydation von Formaldehyd wurden unter Benützung der neuesten thermodynamischen Daten berechnet und aus den gefundenen freien Reaktionsenergien, resp. Gleichgewichtskonstanten, verbunden mit den entsprechenden Aktivierungsenergien ersehen, daß unter allen Reaktionsbedingungen die Weiteroxydation zu Formaldehyd um ein Vielfaches leichter vor sich gehen kann als die Oxydation von Methan zu Formaldehyd.

2. Durch diese berechneten Daten konnte die in der Literatur mehrfach beschriebene Tatsache bewiesen werden, daß Formaldehyd nur dann als Zwischenprodukt gewonnen werden kann, wenn das Reaktionsgas mit Hilfe eines Katalysators oder Oxydationsmittels bei tiefstmöglicher Temperatur oxydiert und so schnell wie möglich aus der Reaktionszone entfernt wird.

3. Methanoxydationsversuche unter Stickoxydzusatz in einem mit Tonscherben gefüllten Reaktionsrohr ergaben ein gutes Bild vom Einfluß der Reaktionstemperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und des Katalysatorvolumens auf den Reaktionsverlauf.

Ein Versuch zur Oxydation von Formaldehyd bewies die leichte Oxydierbarkeit dieses Körpers und bestätigte im Zusammenhang mit Methanoxydationsversuchen die den thermodynamischen Berechnungen zugrunde gelegte Annahme der Methanoxydation über Formaldehyd als Zwischenstufe.

4. Es wurden verschiedene in der Patentliteratur beschriebene Katalysatoren geprüft, wobei die in den Patentschriften angegebenen Resultate jedoch nicht bestätigt werden konnten.

5. Man untersuchte die Oxydation eines Methan-Luft-Gemisches beim Durchblasen durch eine auf Reaktionstemperatur erhitzte Salzschnmelze. Natriumnitrat mit Zusätzen verschiedener Schwermetallnitrate wurde auf seine Eignung als Reaktions-

schmelze geprüft und gefunden, daß die oxydationsfördernde Wirkung dieser Salzschnelzen zur Hauptsache auf den Eigenschaften des Natriumnitrates beruht.

6. Natriumnitrat als Reaktionsschnelze wurde genauer untersucht und die Abhängigkeit der Methanoxydation von der Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Gasverteilung, Gaszusammensetzung und der Zersetzung der Salzschnelze geprüft.

7. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde der wahrscheinliche Reaktionsverlauf der Methanoxydation in einer Nitrat-schnelze besprochen, wobei als Hauptmerkmal der den Kettenstart der Methanoxydation begünstigende Einfluß von atomarem Sauerstoff und nitrosen Gasen, welche beide aus der Salzschnelze stammen, festgestellt wurde. Bei Anwendung von großen Konzentrationen an atomarem Sauerstoff kann die Methanoxydation so begünstigt werden, daß bei genügend kleinen Reaktionszeiten Formaldehyd, trotz seiner leichten Oxydierbarkeit, mit relativ guten Ausbeuten gewonnen werden kann.

IV. Literaturzusammenstellung

1. *Walker*, Formaldehyd, New York 1944.
2. *Neumann*, Chem. fester Brennstoffe 8, 78 (1937).
3. *Ubbelohde*, Proc. Roy. Soc. London 152 A, 354 (1935).
4. *Bone, Gardner*, Proc. Roy. Soc. London 154 A, 297 (1936).
5. *Pease*, J. Am. Chem. Soc. 51, 1839 (1929).
6. *Audibert*, Compt. rend. 216, 348, 449 (1943), 217, 244 (1943).
7. *Bone, Wheeler*, J. Chem. Soc. 81, 535 (1902), 83, 1074 (1903).
Bone, J. Chem. Soc. 85, 693 (1904), 87, 1232 (1905).
Bone, Drugman, J. Chem. Soc. 89, 660, 1614 (1906).
8. *Harries*, Ann. 343, 311 (1905), 374, 288 (1910).
9. *Callendar*, Engineering 123, 147, 182, 210 (1927).
10. *Bone*, J. Chem. Soc. 105, 1691 (1914); Nature 127, 481 (1931), 128, 188 (1931), 136, 910 (1935); Proc. Roy. Soc. London 134 A, 578 (1932), 137 A, 243 (1932), 154 A, 297 (1936).
11. *Armstrong*, J. Soc. Chem. Ind. London 24, 473 (1905).
12. *Coppens*, Bull. classe. sci. Acad. roy. Belg. [5], 25, 530 (1939).
13. *Newitt, Gardner*, Proc. Roy. Soc. London 154 A, 329 (1936).
14. *Newitt, Haffner*, Proc. Roy. Soc. London 134 A, 591 (1932).
15. *Milas*, Chem. Revs. 10, 295 (1932).
16. *Norrish*, Proc. Roy. Soc. London 150 A, 36 (1935).
17. *Ubbelohde*, Proc. Roy. Soc. London 152 A, 354 (1935).
Ubbelohde, Z. Elektrochem. 42, 468 (1936).
Jost, Muffling, Rohrmann, Z. Elektrochem. 42, 488 (1936).
Lewis, v. Elbe, Ind. Eng. Chem. 29, 551 (1937); J. Am. Chem. Soc. 59, 979 (1937); Chem. Revs. 21, 319 (1937).
18. *Schumacher*, Z. Elektrochem. 42, 522 (1936).
Brennschede, Schumacher, Z. physik. Chem. A 177, 245 (1937).
Bates, Spence, J. Am. Chem. Soc. 53, 1689 (1931).
Jones, Bates, J. Am. Chem. Soc. 56, 2285 (1934).
19. *Mondain-Mouval und Quanquin*, Compt. rend. 191, 299 (1930).
20. *Jost*, Z. Elektrochem. 41, 232 (1935).
21. *Fuijimoto*, Bull. Chem. Soc. Japan 13, 281 (1938).
22. *Thompson*, Trans. Faraday Soc. 37, 251 (1941).
23. *Rossini*, J. Research Nat. Bur. Standards 34, 156 (1945).
24. *Fort, Hinshelwood*, Proc. Roy. Soc. London 129 A, 284 (1930).
25. *Bone, Smith*, J. Chem. Soc. 87, 911 (1905).

26. *Wheeler, Blair*, J. Soc. Chem. Ind. London **42**, T 81, T 87 (1923).
27. *Fletcher*, Proc. Roy. Soc. London **146A**, 357 (1934).
28. *Mayer*, Ber. **40**, 2134 (1907).
29. *Bone, Coward*, J. Chem. Soc. **93**, 1197, 1206 (1908).
30. *Walter*, Allgem. österr. Chem. u. Tech. Ztg. **29**, Nr. 23 (1911).
31. *Woehler, Bantlin*, Dipl.-Arbeit 1911, Karlsruhe, unveröffentlicht. Auszug in *Herzog*, Chem. Technologie der organischen Verbindungen (1912).
32. *Reis, Waldbauer*, Z. physik. Chem. **85**, 62, 85 (1913).
33. *Elworthy*, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3], **16**, III, 93 (1922).
34. *Wheeler, Blair*, J. Soc. Chem. Ind. London **42**, T 81, 87, 260, 263 (1923).
35. *Berl, Fischer*, Z. angew. Chem. **36**, 297 (1923).
36. *Schoenfelder*, Ber. Ges. Kohlentechn. **4**, 247 (1923).
37. *Tropsch, Roelen*, Brennstoff-Chem. **5**, 37 (1924).
38. *Medvedev*, Trans. Karpov. cheml. Inst. **3**, 54 (1924), **4**, 117 (1925).
39. *Layng, Soukup*, Ind. Eng. Chem. **20**, 1052 (1928).
40. *Frolich, Harrington, Waite*, J. Am. Chem. Soc. **50**, 3216 (1928).
41. *Bibb*, Ind. Eng. Chem. **21**, 633 (1929), **24**, 10 (1932).
42. *Yoshikawa*, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo **15**, 289, 294, 304 (1931), **25**, 235 (1934).
43. *Smith, Milner*, Ind. Eng. Chem. **23**, 357 (1931).
44. *Korshew*, Chem. J. Ser. G. Fortschr. Chem. **1**, 319, Chem. Centr. **1933**, II, 1582.
45. *Tichomirowa*, Petrol-Ind. Aserbaidshan, **14**, Nr. 10, 82 (1934), **15**, Nr. 6, 79 (1935).
46. *Matsui, Yasuda*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **43**, 117 (1940), **43**, 453 (1940).
47. *Mutschin*, Z. anal. Chem. **99**, 335 (1934).
48. *Stone, Skavinski*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 495 (1945).
49. *Bone, Allum*, Proc. Roy. Soc. London **134A**, 578 (1932).
50. *Norrish, Food*, Proc. Roy. Soc. London **157A**, 503 (1936).
Frear, J. Am. Chem. Soc. **56**, 305 (1934).
51. *Cooper, Wiezerich*, Ind. Eng. Chem. **21**, 1210 (1929).
52. *Renzi*, Atti III^o Convegno naz. Metano **2**, 293 (1941).
53. *Leschewski, Degenhard*, Z. anorg. Chem. **239**, 17 (1938).
Leschewski, Ber. **72B**, 1763 (1939).
Leschewski, Zulla, Ber. Ges. Freunden Techn. Hochschule Berlin **1**, 168 (1942); Chem. Centr. **1944 I**, 743.

Curriculum vitae

Ich wurde am 3. April 1922 in St. Gallen geboren, besuchte die Primar- und Mittelschule in Winterthur und legte im Herbst 1940 die Maturitätsprüfung Typus B ab. Im gleichen Jahr begann ich das Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nach einem durch Militärdienst verursachten anderthalbjährigen Unterbruch bestand ich im Herbst 1945 die Diplomprüfung als Ingenieur-Chemiker. Anschließend führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer vorliegende Promotionsarbeit im Technisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule durch, während welcher Zeit ich zugleich als Bibliothekar der Chemischen Abteilung tätig war.

Zürich, im Dezember 1947.

Edgar Emil Müller.