

# ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 57-72

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 44

21. Januar 1933, Nr. 3

## Die Oxydation des Methans durch Metalloxyde.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. HSIAO-HAI WANG,  
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 10. November 1932.)

Die Oxydation des Methans durch Metalloxyde oder, umgekehrt ausgedrückt, die Verwendung des Methans als Reduktionsmittel für oxydische Erze hat insofern ein gewisses technisches Interesse, als Methangas in Form von Naturgas in einigen Gegenden Amerikas und Rußlands in gewaltigen Mengen zur Verfügung steht, andererseits aber auch bei uns jetzt durch die Gewinnung von Wasserstoff aus Kokereigasen für die Ammoniaksynthese erhebliche Mengen methanreicher Gase gewonnen werden, die vielleicht technisch verwendet werden könnten.

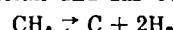
Über die Oxydation des Methans durch Metalloxyde ist nicht viel bekannt. In Amerika hat C. G. Meier<sup>1)</sup> einige Berechnungen angestellt, ob sich das Erdgas zum Zwecke der Reduktion von Zinkerzen verwenden lasse; bei uns haben dann kürzlich Mayer und Eiländer<sup>2)</sup> einige Versuche durchgeführt, um die Möglichkeit, Eisenerze (Magnetit und Limonit) durch Methan zu reduzieren, zu erkunden.

Soll das Methan als Mittel zur Erzreduktion verwendet werden, so wird man die Versuche zweckmäßig so anstellen, daß man wenig oxydisches Erz verwendet und feststellt, durch welchen Methanüberschüß sich das Oxyd abbauen oder reduzieren läßt. Wenn man jedoch den Verlauf der chemischen Umsetzung kennenlernen will, d. h. wenn festgestellt werden soll, ob das Methan direkt oder seine Zersetzungsprodukte als Reduktionsmittel wirken, so wird man umgekehrt begrenzte Methanmengen auf überschüssiges Oxyd wirken lassen. Wir haben in der letztgenannten Richtung einige orientierende Versuche angestellt, über die hier kurz berichtet werden soll.

### Der Methanzerfall.

Die Umsetzung zwischen Methan und Metalloxyden kann verschieden verlaufen, je nach der Art des Oxydes, daneben treten aber auch noch bei höherer Temperatur Störungen durch den Zerfall des Methans auf, wobei die einzelnen Oxyde diesen Vorgang auch noch verschieden stark katalysieren.

#### Über den Methanzerfall und das Gleichgewicht



ist aus neueren Arbeiten folgendes zu entnehmen. Nach F. Fischer u. Bahr<sup>3)</sup> tritt beim Durchleiten von Methan durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Porzellanrohr die Zersetzung in Kohlenstoff und Wasserstoff erst bei 850° ein. Der Zerfall beträgt ohne Katalysator nach K. A. Kljukwin u. S. S. Kljukwina<sup>4)</sup> bei 850° 30,2%, bei 1000° 42,8%. Mayer u. Altmaier<sup>5)</sup> untersuchten das Gleichgewicht  $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ , und zwar von beiden Seiten. Bei Verwendung von feinverteilten Nickel und Kobalt auf Tonscherben konnten sie schon bei 475° eine Zersetzung des Methans feststellen, und zwar konnte bei sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit (0,2 bis 0,3 cm<sup>3</sup>/min) bei einer 40 cm langen Kontaktsschicht der Zerfall bis zur Erreichung des Gleichgewichts gebracht werden. Die von ihnen gefundenen Gleichgewichtswerte sind folgende:

<sup>1)</sup> U. S. Bureau of Mines, Bull. 34.

<sup>2)</sup> Arch. f. Eisenhüttenw. 4, 357 [1930/31].

<sup>3)</sup> F. Fischer u. Bahr, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle 8, 274 [1918].

<sup>4)</sup> Kljukwin u. Kljukwina, Chem. Ztrbl. 1930, II, 3012.

<sup>5)</sup> Mayer u. Altmaier, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2134 [1907]. Journ. f. Gasbel. 52, 238 [1909].

Temp. Grad	H %	CH <sub>4</sub> %
400	14,0	86,0
500	38,0	62,0
800	94,0	6,0
850	98,5	1,5
1000	99,5	0,5
1100	99,8	0,2
1150	99,9	0,1

Cantelo<sup>6)</sup> fand bei der Nachprüfung bei Verwendung eines Nickel-Nickeloxyd-Kontaktes bei 780° nur eine Zersetzung von 71,9%, das lag aber an der Verrußung des Kontaktes. Bei 1000° stimmen die Ergebnisse von Mayer und Altmaier, Cantelo und Bone und Coward<sup>7)</sup> überein. Nitzschmann<sup>8)</sup> fand bei 1000° 99,62% Wasserstoff und 0,38% Methan im Gleichgewicht. Auch K. A. Kljukwin und S. S. Kljukwina<sup>9)</sup> haben die Methanzersetzung in Gegenwart von Nickel untersucht. Sie erhielten nach Umrechnung bei 300° 5,4%, bei 500° 24,3%, bei 750° 92,1%, bei 800° 97,2%, bei 850° 98,3 Vol.-% Wasserstoff. Ohne Nickel waren bei 850° noch 69,8%, bei 1000° noch 57,2% des Methans unzersetzt.

Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  ergibt sich zu 55,5 bei 1000°. Die verschiedenen Werte brachte Saunders<sup>10)</sup> auf folgende Gleichung:

$$\log K_p = \frac{4,583}{T} - 1,75 \log T + 0,000630 T - 0,7.$$

Randall und Mohammad haben die Befunde der verschiedenen Autoren graphisch zur Darstellung gebracht<sup>11)</sup>.

Für das Gleichgewicht



berechnen Scheffer, Dokkum und Al<sup>12)</sup>  $\log K$  wie folgt:

$$\log K_c = \log \frac{C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{H}_2}^2} = \frac{3742}{T} = 2,648.$$

Im Gleichgewicht fällt der Methangehalt von 60% bei 480° auf 18% bei 680°. Nach diesen Autoren kann sich aber über dem Nickelkontakt auch noch ein zweites Gleichgewicht einstellen:  $\text{Ni}_x\text{C} + 2\text{H}_2 = x\text{Ni} + \text{CH}_4 + 11,4 \text{ Cal}$ .

Scheffer, Dokkum und Al fanden bei Atmosphärendruck folgende Werte für den Methanzerfall:

Temp. Grad	H <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %
450	34,00	66,00
500	46,60	53,40
550	59,00	41,00
600	70,10	29,90
650	79,00	21,00
700	85,50	14,50
800	93,20	6,80

### Apparatur.

Das der Bombe entnommene Methan trat nach Waschung mit Schwefelsäure durch einen Strömungsmesser und ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr in das Kontaktrohr. Letzteres bestand bei den Versuchen bei höherer Temperatur aus Por-

<sup>6)</sup> Cantelo, Journ. physical Chem. 28, 1036.

<sup>7)</sup> Bone u. Coward, Journ. physical Chem. 30, 899.

<sup>8)</sup> Nitzschmann, Chem. Ztrbl. 1918, II, 274.

<sup>9)</sup> K. A. Kljukwin u. S. S. Kljukwina, ebenda 1930, II, 3012.

<sup>10)</sup> Saunders, Journ. physical Chem. 30, 1641.

<sup>11)</sup> Randall u. Mohammad, Ind. Engin. Chem. 21, 1048 [1929].

<sup>12)</sup> Scheffer, Dokkum u. Al, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 803 [1926]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 683.

zellan, bei niederen Temperaturen aus Glas, es war in einen schrägliegenden, elektrisch beheizten Ofen eingebaut. Die Reaktionssubstanzen wurden durch zwei Asbeststopfen in der Mitte des Rohres festgehalten, sie lagen in der temperaturkonstanten Zone des Ofens, das Thermoelement reichte bis in die Reaktionsmasse. Das Ausgangsende des Rohres war durch einen besonderen Verschluß<sup>13)</sup> (bei Glas durch einen Schliff) mit einem Verteilungshahn aus Messing verbunden, durch welchen während der Einstellung das Gas durch eine Nebenapparatur, während des Versuches durch eine Absorptionsapparatur zur Absorption von Wasser und Kohlensäure strömte. Der nicht absorbierte Teil des Reaktionsgases wurde in eine Meßflasche abgezogen und das Gasvolumen aus dem Gewichte des verdrängten Wassers bestimmt. Das Rohrende, Hähne und Leitungen bis zu den Absorptionsgefäßen wurden erwärmt, um eine Kondensation des Wasserdampfes in den Übergangswegen zu verhindern. Die Absorptionsapparatur wurde vor den Versuchen mit Stickstoff gefüllt.

Zunächst wurde der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht, die ganze Apparatur mit Stickstoff durchspült und dann etwa 15 min Methan durchgeleitet. In dieser kurzen Zeit wurde jedoch nicht aller Stickstoff entfernt; längeres Durchleiten von Methan verbot sich aber deshalb, weil hierdurch bereits eine erhebliche Reduktion des Metalloxydes eingeleitet wurde. Die Gase wurden durch die Nebenapparatur abgeleitet. Jetzt setzte der Hauptversuch ein, indem 15 min lang das vom Ofen kommende Gasgemisch durch die Absorptionsapparatur geführt wurde. Nach Absperrung des Methanzutritts wurden die Reaktionsgase durch Stickstoff in die Absorptionsapparatur übergespült. Die Schichtlänge des Metalloxydes wurde verschiedentlich verändert.

Die ersten Versuche wurden mit einem unreinen, stark wasserstoffhaltigen Methan ausgeführt, was zu Unzuträglichkeiten führte. Die Entfernung des Wasserstoffs aus dem Gase gelang zwar schließlich; diese umständliche Methode der Reinigung erübrigte sich aber später, als uns ein recht reines Methan, etwa 95% CH<sub>4</sub>, von der Bergbau A.-G. Concordia in Oberhausen freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir auch an dieser Stelle noch bestens danken.

Nachstehend seien nun kurz die Ergebnisse einiger Versuche über die Umsetzung von Methan mit einigen Metalloxyden mitgeteilt.

#### Oxydation des Methans durch Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd wurde gewonnen durch Lösen von Elektrolytkupfer in Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne und Glühen bei 1000°.

Die Versuche wurden mit verschiedenen langen Kupferoxydschichten durchgeführt. Nachstehend sind die Versuche mit einer 15 cm langen Schicht angegeben.

Zusammensetzung des Ausgangsgases: CO<sub>2</sub> 1,4%, C<sub>x</sub>H<sub>x</sub> 1,0%, O<sub>2</sub> 2,1%, CO 1,7%, CH<sub>4</sub> 89,3%, N<sub>2</sub> 4,8%. Strömungsgeschwindigkeit 34 cm<sup>3</sup>/min. Dauer 30 min.

Temp. Grad	Endgas cm <sup>3</sup>	Zusammensetzung						Nicht umgesetztes Methan normal cm <sup>3</sup>	Umgessetztes CH <sub>4</sub> , berechnet aus H <sub>2</sub> O g	Methanumsatz in %, berechnet aus				
		CO <sub>2</sub> %	C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> %	O <sub>2</sub> %	CO %	CH <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> %			H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>			
415	845	0,2	0,9	2,4	1,3	75,1	0,0	20,1	576	0,4110	0,0233	0,0232	5,35	5,34
540	673	0,2	1,0	2,9	1,6	56,7	0,0	27,6	337	0,2395	0,1530	0,1370	39,18	35,50
620	467	0,2	0,0	2,9	0,6	23,7	0,0	72,6	100	0,0714	0,3075	0,3060	81,20	81,00
670	223	0,0	0,0	4,6	0,7	22,3	0,0	72,4	45,2	0,0322	0,6160	0,6120	95,00	94,90
722	190	0,0	0,0	3,5	0,0	16,0	0,0	80,5	27,1	0,0193	0,9690	0,6480	98,10	98,00

Die aus den letzten Spalten ersichtlichen Mengen an oxydiertem Methan sind in Abb. 1 graphisch aufgezeichnet. Der Reaktionsbeginn lag bei 350°, bei der kürzeren Schicht von 10 cm war er etwas höher, und die gefundene Kurve verschob sich ein wenig nach der höheren Temperaturseite.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sich als Umsetzungsprodukte des Methans mit Kupferoxyd nur

<sup>13)</sup> Vgl. Neumann, Kröger u. Fingas, Gas- u. Wasserfach 74, 565 [1931].

Kohlensäure und Wasser bilden; Wasserstoffbildung und Kohlenstoffabscheidung fand nicht statt. Die Umsetzung

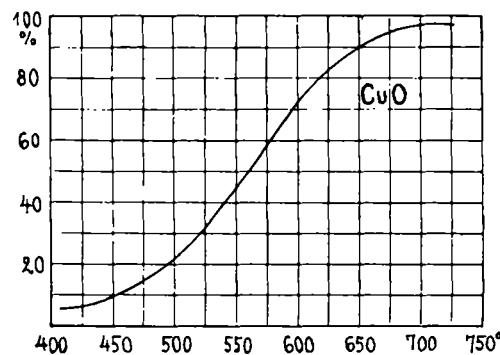


Abb. 1.

zwischen Kupferoxyd und Methan erfolgt also nach der Gleichung  $4\text{CuO} + \text{CH}_4 = 4\text{Cu} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

sie ist bei etwa 725° quantitativ.

#### Oxydation des Methans durch Eisenoxyde.

Ahnliche Versuche wie mit Kupferoxyd wurden auch mit Eisenoxyden durchgeführt. Hierbei traten aber zunächst verschiedene Schwierigkeiten auf.

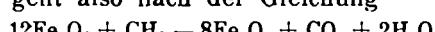
Eisenoxyd, das durch Fällen einer Ferrisulfatlösung mit Ammoniak und Erhitzen des ausgewaschenen Niederschläges im Vakuum auf 500° hergestellt wurde und zur Entfernung von Sulfatresten nochmals im Sauerstoffstrom bei 900° gebrannt war, reagierte äußerst träge mit Methan. Dagegen wurde mit Erfolg ein von der I. G. uns freundlichst zur Verfügung gestelltes „Eisenrot MO“, ein aus Carbonyleisen hergestelltes prachtvoll voluminoses Präparat, verwendet. Wir haben das feine Pulver zu Pastillen gepreßt und das Eisenoxyd in dieser Form zu den Reduktionsversuchen gebraucht. Auch hier wurde zunächst mit einer 16 cm langen Schicht gearbeitet, diese reichte aber bei diesem so reaktionsfähigen Eisenoxyd nicht aus; erst mit einer Schichtlänge von 39 cm wurden einwandfreie Resultate erhalten, die nachstehend angeführt sind:

Ausgangsgas: C<sub>x</sub>H<sub>x</sub> 0,9%, O<sub>2</sub> 1,3%, CO 1,1%, CH<sub>4</sub> 94,0%, H<sub>2</sub> 2,0%, N<sub>2</sub> 0,8%.

Strömungsgeschwindigkeit 32 cm<sup>3</sup>/min. Dauer 15 min.

(Siehe Tabelle am Kopfe der nächsten Seite.)

Die aus dem gefundenen Wasser und der gefundenen Kohlensäure berechneten Umsätze stimmen sehr gut überein; Wasserstoff und Kohlenoxyd sind bei der Reaktion nicht entstanden. Die Umsetzung zwischen Methan und Eisenoxyd geht also nach der Gleichung



vor sich und ist bei etwa 680° bereits vollständig. Erst

bei höherer Temperatur beginnt die weitere Reduktion des entstandenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Mit Eisenoxyduloxid, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, wurde ein ähnlicher Versuch wie mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und zwar auch mit einer Schichtlänge von 39 cm, durchgeführt, jedoch bei 720°. Das Ergebnis ist später mit den Versuchen mit Eisenoxydul zusammen angegeben. Wie man dort sieht, ist jetzt neben CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auch CO und H<sub>2</sub> entstanden, es tritt keine volle Oxydation der Reaktionsprodukte mehr ein. Fast ein Drittel des im CH<sub>4</sub> vorhandenen Wasser-

Temp. Grad	Endgas cm <sup>3</sup>	Zusammensetzung							Nicht umgesetztes Methan normal cm <sup>3</sup>	Umgesetztes CH <sub>4</sub> , berechnet aus H <sub>2</sub> O g	Methanumsatz in %, berechnet aus H <sub>2</sub> O g	
		CO <sub>2</sub> %	C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> %	O <sub>2</sub> %	CO %	CH <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %				
547	219	0,0	0,8	4,50	1,7	49,0	2,9	41,1	96,5	0,0688	0,1404	0,1381
620	94	0,0	0,0	5,30	1,1	40,0	1,0	52,6	35,4	0,0246	0,2130	0,2020
625	92	0,0	0,0	5,30	1,2	40,0	1,2	52,1	33,7	0,0243	0,2598	0,2606

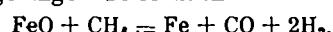
stoff wird als solcher gefunden; vom Kohlenstoff des zu 40% zersetzenen Methans werden nur 27,8% als CO<sub>2</sub> und 6,99% als CO gefunden, ein geringer Teil muß also als elementarer Kohlenstoff abgeschieden und zurückgeblieben sein. Das ist eigentlich etwas auffällig, da bei den Versuchen bei höheren Temperaturen mit FeO kein abgeschiedener Kohlenstoff mehr gefunden wurde.

Durch Eisenoxydul wird Methan erst bei noch höheren Temperaturen oxydiert. Aus Stoffmangel konnte in diesem Falle nur eine 16 cm lange Schicht verwendet werden. Die Reaktion geht im Temperaturbereich von etwa 750 bis 900° vor sich. In nachstehende Tabelle sind drei bei 825°, 870° und 880° ausgeführte Versuche aufgenommen. Aus den Zahlen ist zu ersehen, daß die Reaktion mit Eisenoxydul in der Weise verläuft, daß die Umsetzung des Methans in der Hauptsache zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O vor sich geht und mit steigender Temperatur zunimmt. Daneben treten aber ansehnliche Mengen von CO und H<sub>2</sub> auf, deren Menge jedoch bei der Temperatursteigerung annähernd gleich bleibt. Die Methanmenge, welche dabei in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt, macht etwa 7 bis 10% aus. Die gute Übereinstimmung der Wasserstoffwerte und der aus dem Kohlenstoff berechneten Werte zeigt, daß Kohlenstoff in elementarer Form nicht abgeschieden bzw. nicht in dieser Form erhalten geblieben sein kann.

Bei 880° werden 70% des Methans oxydiert, und zwar 62% zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, 8% zu CO und H<sub>2</sub>. Die Oxydation des Methans mit Eisenoxydul erfolgt also in der Hauptsache nach der Gleichung



und nur zum geringen Teile nach



Solange noch eine genügende Menge Oxydul vorhanden ist, erfolgt bei dieser Temperatur keine Kohlenstoffabscheidung.

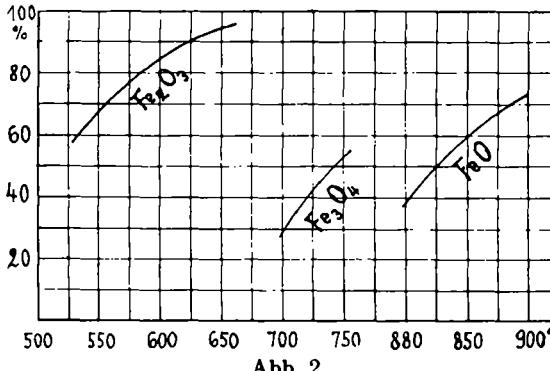
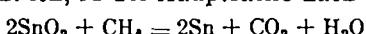


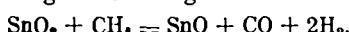
Abb. 2.

### Oxydation des Methans durch Zinndioxyd.

Als Reaktionsprodukte entstehen Zinnoxydul und metallisches Zinn. Die Umsetzung beginnt erst bei etwa 800°, und zwar verläuft sie, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, in der Hauptsache nach der Gleichung



und nur in geringem Umfange nach



Die Versuche wurden mit einer Schichtlänge von 19 cm, einem Ausgangsgas der Zusammensetzung C<sub>x</sub>H<sub>x</sub> 0,9%, O<sub>2</sub> 1,3%, CO 1,1%, CH<sub>4</sub> 94,0%, H<sub>2</sub> 1,45%, N<sub>2</sub> 1,4% und einer Strömungsgeschwindigkeit von 32 cm<sup>3</sup>/min ausgeführt.

(Siehe Tabelle am Fuße dieser Seite.)

Die Befunde zeigen, daß bei der Methanoxydation durch Zinndioxyd nicht nur Kohlensäure und Wasser entstehen, sondern auch Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die aus dem CO und H<sub>2</sub> berechneten CH<sub>4</sub>-Mengen stimmen aber nicht gut miteinander überein. Umgekehrt stimmen aber auch bei tieferen Temperaturen die aus dem H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> berechneten CH<sub>4</sub>-Mengen schlecht miteinander, sie nähern sich jedoch bei den höchsten Temperaturen fast vollständig. Hieraus ist zu schließen, daß die Reduktion von

Temp. Grad	Endgas cm <sup>3</sup>	Zusammensetzung							Nicht umgesetztes Methan normal cm <sup>3</sup>	Umgesetztes Methan in g, berechnet aus				Methanumsatz in %, berechn. aus H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> + CO		
		CO <sub>2</sub> %	C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> %	O <sub>2</sub> %	CO %	CH <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %		H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> g	CO <sub>2</sub> g	CO g			
Eisenoxydul oxyd																
720	325	0,0	0,2	2,2	6,4	60,8	23,6	6,8	177,9	0,1272	0,0598	0,0246	0,5450	0,0135	40,20	34,82
Eisenoxydul																
825	325	0,0	0,4	4,2	5,0	41,4	12,1	36,8	123,8	0,0884	0,0747	0,0132	0,0623	0,0108	49,80	45,40
870	382	0,0	0,1	6,5	5,7	27,4	16,2	44,1	99,5	0,0710	0,1080	0,0204	0,1160	0,0147	64,40	65,10
880	247	0,0	0,4	2,6	12,5	40,4	26,4	17,6	93,2	0,0665	0,1362	0,0218	0,1452	0,0182	70,40	70,40

Die Ergebnisse der Oxydation des Methans mit den 3 Eisenoxyden sind in dem Diagramm Abb. 2 graphisch zur Darstellung gebracht.

Zinndioxyd erst einsetzt, nachdem ein großer Teil des Methans in seine Bestandteile zerfallen ist. Hier ist also der Methanzerfall das Primäre, er beträgt ja schon bei

Temp. Grad	Endgas cm <sup>3</sup>	Zusammensetzung							Nicht umgesetztes Methan normal cm <sup>3</sup>	Umgesetztes Methan in g, berechnet aus				Methanumsatz in %, berechn. aus H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> + CO		
		CO <sub>2</sub> %	C <sub>x</sub> H <sub>x</sub> %	O <sub>2</sub> %	CO %	CH <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> %	N <sub>2</sub> %		H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> g	CO <sub>2</sub> g	CO g			
Eisenoxydulox y d																
800	400	0,2	0,4	4,1	2,2	53,3	4,4	35,4	188,6	0,1371	0,0084	0,0056	0,0031	0,0056	9,30	6,00
810	407	0,2	0,2	4,5	1,7	50,0	5,1	38,2	187,0	0,1335	0,0172	0,0061	0,0002	0,0045	15,60	3,50
880	402	0,0	0,1	2,4	3,1	55,8	12,6	26,0	203,5	0,1452	0,0498	0,0164	0,0334	0,0080	31,42	22,20
920	297	0,2	0,3	3,7	4,5	59,2	13,2	19,5	164,5	0,1175	0,0777	0,0129	0,0652	0,0088	43,60	38,40
972	300	0,0	0,2	2,7	7,0	29,5	8,3	62,3	80,9	0,0577	0,1796	0,0082	0,1485	0,0138	76,50	73,80

850° etwa 30%, bei 1000° etwa 43%; Kohlenstoff und Wasserstoff setzen sich dann mit dem  $\text{SnO}_2$  um, bilden

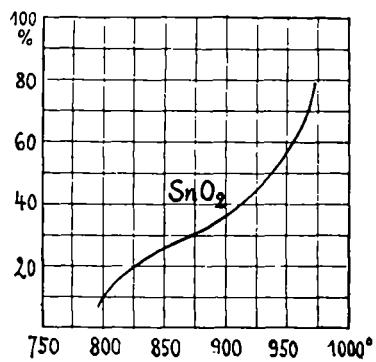


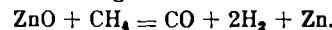
Abb. 3.

aber in der Hauptsache auch noch (73%)  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , während die entstehenden CO-Mengen und der übrigbleibende Wasserstoff nur wenige Prozente ausmachen.

#### Oxydation des Methans durch Zinkoxyd.

Wie die Zahlen der nachstehenden Tabelle zeigen, verläuft die Reaktion hier anders als bei den bisherigen Versuchen. Die Zersetzung beginnt bei etwa 800° und erreicht bei 1000° etwa 50%. Als Reaktionsprodukte bilden sich nur Wasserstoff und Kohlenoxyd. (Woher die im letzten Versuch bei 1020° gefundene geringe Menge Kohlensäure stammt, steht nicht fest.)

Die Einwirkung von Zinkoxyd auf Methan verläuft also nach der Gleichung



Die Methanmengen, welche sich aus den gefundenen  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{H}_2$ -Mengen berechnen, stimmen nicht miteinander überein, die aus der CO-Menge berechneten Werte sind zu klein, es muß also ein Teil des Methankohlenstoffs elementar abgeschieden worden sein. In der Tat konnten beim Auflösen des gebrauchten Zinkoxyds kleine schwarze Kohlenstoffflöckchen beobachtet werden. Die Reduktion des Zinkoxyds erfolgt also (im Gegensatz zu

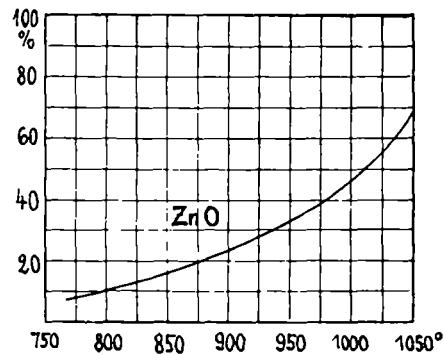


Abb. 4.

der von Kupferoxyd und den Eisenoxyden) durch den durch Zerfall des Methans gebildeten Kohlenstoff. Wie anfangs gezeigt, ist der Methanzerfall bei den hier in Frage kommenden Temperaturen schon recht beträchtlich.

Überblickt man die Ergebnisse der vorher angegebenen Versuchsreihen, so ergibt sich unzweideutig, daß bei denjenigen Oxyden, welche bei niedriger Temperatur reduzierbar sind, die Umsetzung des Methans allein in der Richtung vor sich geht, daß sich Kohlensäure und Wasserdampf bilden. Bei den schwerer reduzierbaren Oxyden (etwa von 715° ab) macht sich in zunehmendem Maße der Zerfall des Methans bemerkbar; den Reaktionsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mischen sich in steigender Menge CO und  $\text{H}_2$  bei und schließlich treten, wie beim Zinkoxyd, als Reaktionsgase nur noch Kohlenoxyd und Wasserstoff auf. In letzterem Falle wirkt nicht mehr das Methan, sondern der durch Zerfall abgeschiedene Kohlenstoff als Reduktionsmittel.

#### Wasserstoffhaltiges Methangas.

Das technische Methangas, das wir zuerst benutzen mußten, enthielt etwa 63%  $\text{CH}_4$ , daneben aber 27% Wasserstoff. Mit diesem wasserstoffhaltigen Methangas war kein klarer Einblick in die Umsetzungsverhältnisse des Methans zu erzielen. Wir versuchten deshalb in verschiedener Weise durch Entfernung des Wasserstoffs das Methan anzureichern. Schließlich wurde ein brauchbarer Weg darin gefunden, das wasserstoffhaltige Methangas bei niederen Temperaturen über Schichten von Kupferoxyd bzw. Mangansuperoxyd zu leiten, wodurch die Beseitigung des Wasserstoffs gelang, ohne daß das Methan angegriffen wurde. Später, als uns ein sehr viel reineres Methan zur Verfügung stand, wurde dieser Weg verlassen. Die Ergebnisse sind aber (namentlich auch mit Hinsicht auf die Verbrennung des Methans bei der Gasanalyse) interessant genug, um ganz kurz mitgeteilt zu werden.

Das Ausgangsgas hatte folgende Zusammensetzung:  $\text{CO}_2$  0,4%,  $\text{C}_x\text{H}_x$  0,5%,  $\text{O}_2$  2,5%, CO 1,1%,  $\text{CH}_4$  63,8%,  $\text{H}_2$  27,0%,  $\text{N}_2$  5,7%. Strömungsgeschwindigkeit 34 cm<sup>3</sup>/min. Dauer 30 min. Schichtlänge 16 cm.

Temp. Grad	Zusammensetzung des Endgases						
	$\text{CO}_2$ %	$\text{C}_x\text{H}_x$ %	$\text{O}_2$ %	CO %	$\text{CH}_4$ %	$\text{H}_2$ %	$\text{N}_2$ %
<b>Kupferoxyd</b>							
224	1,8	0,5	1,9	1,1	80,6	4,7	9,4
268	2,0	0,6	1,6	0,8	88,2	0,0	6,8
309	3,0	0,8	1,6	1,3	83,2	0,0	10,1
344	4,2	0,7	1,6	1,1	82,5	0,0	9,9
356	6,9	0,1	2,5	1,0	79,5	0,0	10,1
<b>Mangansuperoxyd</b>							
117	0,7	0,9	1,8	1,4	71,2	12,5	11,5
150	1,1	0,6	3,3	1,5	77,2	5,5	11,8
166	1,2	1,0	2,3	1,6	83,0	0,0	10,9
217	1,2	0,5	1,9	1,5	87,8	0,0	7,5
256	1,8	1,0	1,9	1,4	83,6	0,0	5,3

Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen sind graphisch in den beiden Abb. 5 und 6 wiedergegeben.

Temp. Grad	End- gas cm <sup>3</sup>	Zusammensetzung						Nicht umgesetztes Methan normal cm <sup>3</sup>	Umgeseztetes Methan in g, berechnet aus	Methanumsatz in %, berechn. aus						
		$\text{CO}_2$ %	$\text{C}_x\text{H}_x$ %	$\text{O}_2$ %	CO %	$\text{CH}_4$ %	$\text{H}_2$ %			CO	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\text{CO}_2 + \text{CO}$				
810	465	0,2	0,0	3,8	4,4	48,4	11,8	31,4	205,25	0,1469	0,00	0,0177	0,00	0,0134	10,78	8,4
850	552	0,0	0,4	2,6	5,3	39,6	14,3	27,8	197,50	0,1419	0,00	0,1253	0,00	0,0189	15,15	11,8
930	605	0,0	0,4	2,1	12,3	33,8	28,1	24,3	187,00	0,1335	0,00	0,0568	0,00	0,0484	31,30	26,6
1020	789	0,0	0,0	2,5	13,2	18,0	42,5	23,8	130,80	0,0934	0,00	0,1090	0,0116	0,0687	53,80	46,3

Das Ausgangsgas war dasselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Zinndioxyd. Die Schichtlänge betrug ebenfalls 19 cm.

Wir sehen beim Kupferoxyd, daß der Wasserstoff aus dem Gase bis zu Temperaturen von etwa 250° vollständig verschwindet. Der Methangehalt reichert sich natur-

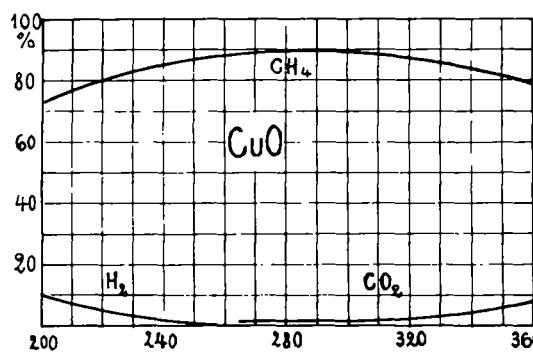


Abb. 5.

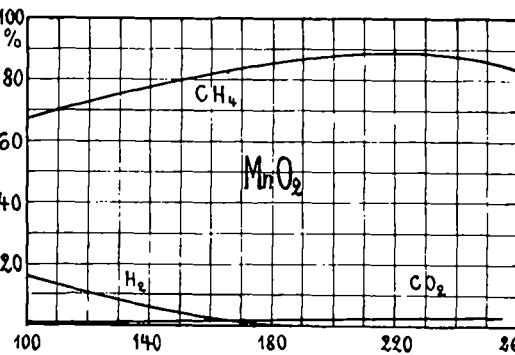


Abb. 6.

gemäß entsprechend an. Eine geringe Kohlensäurebildung ist aber auch schon bei diesen Temperaturen bemerkbar. Oberhalb 300° nimmt die Kohlensäure erheblich zu, Methan wird in steigendem Maße oxydiert. Also nur in

der Temperaturspanne von etwa 250 bis 320° kann über CuO wasserstofffreies Methangas erhalten werden, ohne daß schon ein Teil des selben weiter verbrennt.

Beim Mangandioxyd liegen die Verhältnisse ganzähnlich. Nur verschieben sich die Umsetzungen nach niederen Temperaturen. Der Wasserstoff ist bis zu 175° bereits völlig entfernt. Auch hier tritt schon von Anfang an eine geringe

Kohlensäurebildung auf. Das wasserstofffreie Methan bleibt dann etwa in den Temperaturgrenzen von 180 bis 240° erhalten, erst dann beginnt die zunehmende Oxydation des Methans unter Kohlensäurebildung. [A. 97.]

## Untersuchung über die Entphosphorung von Eisen durch Oxydation.

Von Prof. E. DIEPSCHLAG und Dipl.-Ing. H. SCHÜRMANN, Breslau.

(Eingeg. 9. November 1932.)

Die Oxydation des Phosphors in phosphorhaltigen Eisenlegierungen und die Abscheidung dieses Oxydes ist ein Vorgang der Stahlherstellungsverfahren. Der im Eisen als Phosphid gelöste Phosphor wird im Schmelzfluß durch aufgenommenes Eisenoxyd oxydiert nach einer Gleichung:



Weitere Oxydmengen des Eisens bilden dann Eisenphosphat, so daß als Endgleichung angeschrieben werden kann:  $2P + 8FeO = (FeO)_3P_2O_5 + 5Fe$ ,

vorausgesetzt, daß das dreibasische Phosphat entsteht<sup>1)</sup>.

Der quantitative Ablauf dieser Reaktion wurde von C. H. Herty jun.<sup>2)</sup> unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes untersucht. Da aber die berechneten Werte der Konstanten in viel zu weiten Grenzen schwanken, ist bei der Wichtigkeit der Reaktion eine Prüfung notwendig. Außerdem soll abweichend die Versuchsausführung geändert werden, um noch mehr vermutliche Fehlerquellen zu vermeiden.

Als Sauerstoffträger wurde von Herty Eisenoxydul verwendet, da jedoch die Herstellung eines reinen Präparates schwierig und eine Oxydation während der Erhitzung kaum zu vermeiden ist, wurde  $Fe_2O_3$  als Sauerstoffverbindung gewählt, die bei hoher Temperatur reduziert wird. Die Ausgangslegierung wurde aus einem Weicheisen unter Zusatz von Ferrophosphor erschmolzen, so daß eine Legierung entstand von der Zusammensetzung: 4,67% C, 1,07% P, 0,20% Si, 0,92% Mn,

die, wie der Versuch ergab, bei 1130° flüssig wird. Die Bestandteile Si, Mn und C werden bei den Versuchstemperaturen in erster Linie von dem Sauerstoff des zugesetzten Eisenoxydes verbraucht und verschwinden entsprechend aus der Legierung, während aus  $Fe_2O_3$  durch Reduktion mit Eisen  $FeO$  wird. Demgemäß wurde die zuzusetzende Oxydmenge berechnet; auf 10 g Eisenlegierung kommen 6,85 g  $Fe_2O_3$ .

Um zu entscheiden, ob in der Schlacke die Verbindung  $(FeO)_3P_2O_5$  entsteht, ist es notwendig, neben den Analysenwerten und dem Eisengewicht auch das Schlackengewicht zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde vor dem Versuch das Tiegelgewicht neben den Gewichten der Einsatzstoffe ermittelt, nach dem Ver-

such das Gewicht des Tiegels mit Inhalt und das Gewicht des Metallregulus. Aus der Summe Tiegel + Regulus + Schlacke ergibt sich das Gewicht der Schlacke. Zur Prüfung der Mengen ist für jeden Versuch eine Stoffbilanz aufgestellt worden. Die Bilanzen ergeben einen Verlust, den Abbrand, der ebenfalls mittelbar dadurch festgestellt werden kann, daß von der Summe aus eingebrachtem Eisen und Eisenoxyd die Summe aus dem Gewicht des Regulus und der Schlacke abgezogen wird. Der Abbrand besteht aus Kohlenstoff und Sauerstoff. In den erschmolzenen Eisen- und Schlackenproben sind die Phosphorgehalte nicht immer gleichmäßig verteilt, daher wurden an je vier Stellen Proben zur Analyse entnommen und Mittelwerte festgestellt. Die Ergebnisse von vier Untersuchungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1.

SchmelzeNr.	Einsatz		Gew. des Regulus	Gew. der Schlacke	Abbrand	Mittl. P-Geh. im Eisen	C-Geh. %	Schmelztemp. Grad	dauer min.
	Fe g	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g							
11	10	6,85	10,6635	4,8200	1,3665	0,75	0,77	0,1	1570 15
12	10	6,85	10,7056	4,8316	1,3138	0,68	0,64	0,1	1520 15
14	10	6,85	10,5720	4,9465	1,3315	0,80	0,52	0,15	1570 15
15	10	6,85	11,0300	4,3010	1,5190	0,72	0,59	0,01	1570 15

Die Versuchsergebnisse liefern die Werte zur Aufstellung einer Stoffbilanz, deren Ergebnisse eine Beurteilung der Zuverlässigkeit gestattet. Von den Beimengungen an Silicium und Mangan ist abgesehen worden. 10 g eingesetzte Eisenlegierung enthält entsprechend ihrer Zusammensetzung 0,467 g C, 0,108 g P und 9,43 g Fe. Das aufgegebene Eisenoxyd enthält 4,76 g Fe und 2,09 g O<sub>2</sub>. Die Gesamtmenge des Eisens im Einsatz ist 9,43 + 4,76 = 14,19 g. Die Summe der Legierungselemente im Einsatz ist 0,575 g C + P.

Während die Proben 11, 12 und 14 in einem Kryptofen im offenen Tiegel erschmolzen wurden, ist Probe 15 eine Vakuumsschmelze.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$K_p = \frac{[(FeO)_3P_2O_5]}{[P]^2 \cdot [FeO]^8}$$

hat Herty in der Weise berechnet, daß die Konzentration der in der Schlacke erhaltenen Stoffe in Mol auf 100 Gewichtseinheiten berechnet wurde, die Konzentration des Phosphors im Metallbade ist in Gewichts-

<sup>1)</sup> S. u. a. Osann, Bd. II, S. 51 u. 151; Stahl u. Eisen 6, 525 [1886]; Mitt. d. techn. Versuchsanstalt Berlin 1883, 31.

<sup>2)</sup> Trans. Amer. Inst. of Min. Met. Engs. 73, 1108 [1926]. Vgl. a. Stahl u. Eisen 46, 1597 [1926].