

## Über die Bildung von Methylalkohol bei der partiellen Oxydation von Methan und Äthylen unter hohem Druck.

Von Dr. HELMUT PICHLER und Dipl.-Ing. ROLF REDER.

Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

(Eingeg. 20. Dezember 1932.)

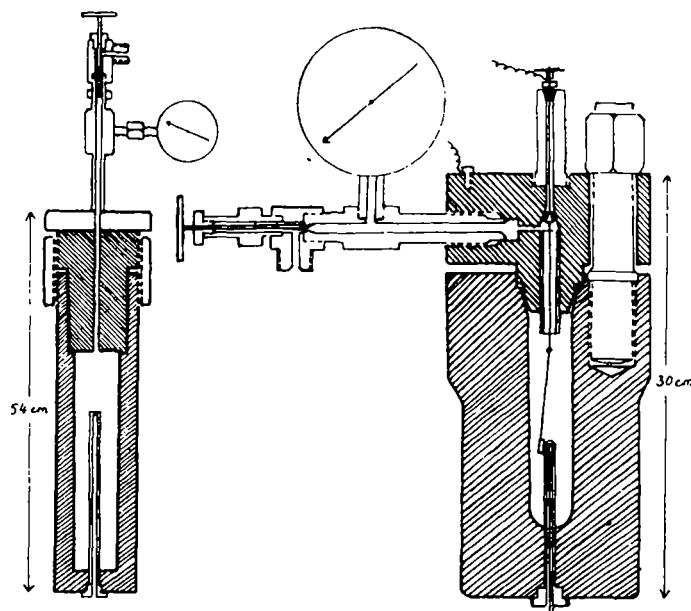
Die Gewinnung von Zwischenprodukten bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen besitzt einerseits technisches Interesse und kann andererseits in wissenschaftlicher Hinsicht zur Aufklärung der Verbrennungsvorgänge herangezogen werden. Auf die auf diesem Gebiete bereits bekannten zahlreichen Arbeiten und Theorien kann hier nicht eingegangen werden. Es seien aber die grundlegenden Untersuchungen von Bone und Mitarbeitern (1), Tausz und Schulte (2), Moureu (3), Callendar (4), Bonhoeffer und Haber (5), Franz Fischer und Pichler (6) erwähnt, ferner bezüglich der Gewinnung von Methylalkohol Bone (7) und Kiyoshi Yoshikawa (8).

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Franz Fischer zur Klärung der Frage des Auftretens von Zwischenprodukten bei der partiellen Verbrennung von Methan und Äthylen unter Druck ausgeführt. Sie behandelt vor allem die für die Bildung von Methylalkohol günstigen Bedingungen.

### A. Versuchsanordnung.

Als Reaktionsgefäß für die statischen Versuche zur partiellen Oxydation von Methan und Äthylen mit Sauerstoff bzw. Luft dienten die in Abb. 1 dargestellten Autoklaven.

Autoklav I hatte einen Inhalt von 500 cm<sup>3</sup>. Das Manometer war so konstruiert, daß im Druckgefäß gebildete leichtflüchtige Substanzen nicht hineindestillieren konnten. Die



Autoklav I.

Abb. 1.

Autoklav II.

Temperatur wurde in dem von unten eingeschraubten Rohr mit einem Thermoelement gemessen. Autoklav II mit 100 cm<sup>3</sup> Inhalt fand bei Versuchen mit besonders starker Druckbeanspruchung (> 550 at) Verwendung. Das Thermoelement, bestehend aus einem Stahlrohr mit einem in der Spitze angelöteten Konstantanraht war in den Boden eingeschraubt. Ein an den Autoklaven und das isoliert eingebaute Pendel (siehe Abb.) angelegter Strom konnte durch Kippen unterbrochen und so ein kräftiger Öffnungsfunk im Reaktionsraum erzeugt werden.

Beim Füllen der Autoklaven mit Methan und Sauerstoff wurde ein zweites empfindlicheres Manometer (1 bis 200 at) vorgeschaltet, um eine genaue Messung der Gasmengen zu ermöglichen. Die Autoklaven wurden von außen elektrisch geheizt. Das Endgas, dessen Zusammensetzung durch Analyse festgestellt wurde, passierte eine mit flüssiger Luft gekühlte

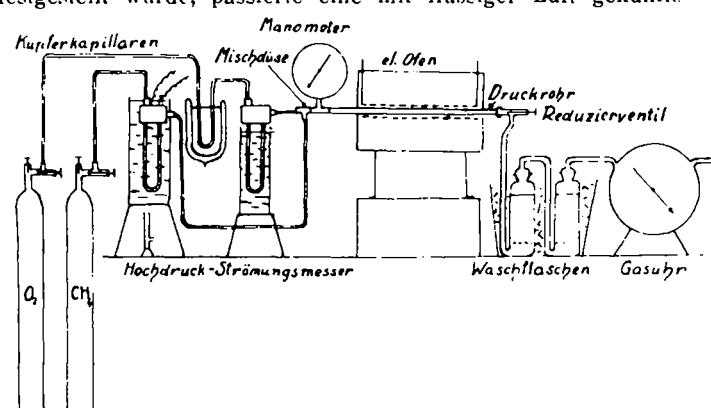


Abb. 2. Versuchsanordnung.

Vorlage. Hier blieben etwa dampfförmig vorhandene Produkte zurück. Sie wurden gemeinsam mit dem Inhalt aus dem Autoklaven auf Methylalkohol untersucht.

Die Anordnung für die Versuche mit strömenden Gasen zeigt Abb. 2.

Methan und Sauerstoff wurden aus mit Reduzierventilen versehenen Stahlflaschen entnommen. Sie waren durch Kupfercapillaren mit Strömungsmessern verbunden. Die gemessenen Gasströme (Methan und Sauerstoff) vereinigten sich in einer Mischdüse mit eingebauten Rückschlagventilen. Das anschließende Reaktionsrohr, ein Stahlrohr von 50 cm Länge, 7 mm I. W. und 2 mm Wandstärke befand sich in einem elektrischen Widerstandsofen von 45 cm Länge. Die Temperatur wurde außen am Rohr mit Thermoelementen, der Druck an der Gaseintrittsstelle mit einem Manometer gemessen. Das Stahlrohr war zur Vermeidung katalytischer Einflüsse mit einem Porzellanrohr drucksicher ausgekleidet. Am Ende des Reaktionsrohrs wurde das Gas durch ein Reduzierventil entspannt und durch zwei eisgekühlte, mit Wasser gefüllte Waschflaschen und eine Gasuhr in den Gasometer geleitet.

Der Strömungsmesser für Methan ist in Abb. 3 in drei Schnitten wiedergegeben.

Das Gas trat bei 1 ein (Schnitt I), wurde durch eine Messingscheibe mit feiner Öse (4) gestaut und verließ bei 2 den Stahlblock. 1 und 2 waren Ansatzrohre zum Aufschrauben der Capillaren. Die Stauscheibe 4 war auf ein Stück Rohr mit Gewinde aufgelötet und durch die Öffnung 3 eingeführt. Die Kanäle 5 und 6 verbanden den Gasweg mit den Schenkeln eines U-Rohres aus Stahl (Schnitte II und III). Die Schraube 6 verschloß die Öffnung zum Bohren des Kanals 5. Die Schenkel des U-Rohres waren mit je einem Bund versehen und durch Brillenschrauben gegen die Dichtungsflächen im Stahlblock gedrückt. Der Ausschlag des Strömungsmessers (Höhe des Quecksilbers im Stahlschenkel) wurde elektrisch gemessen. Bei 8 war ein Messingstab isoliert eingeführt. Von diesem reichte ein Graphitstab (Bleistiftmine) in einen Schenkel des U-Rohrs und tauchte in das Quecksilber ein. Ein Stromkreis, der von einem Akkumulator über die Klemme 10 durch das Quecksilber, den Graphitstab und den Messingstab ging, änderte seinen Widerstand mit der Länge des Graphitstabes oberhalb des Quecksilbers. Durch Widerstandsmessung nach der Ohm-

schen Brückenschaltung konnte die Stellung des Quecksilbers ermittelt und das Instrument nach entsprechender Eichung als Strömungsmesser verwendet werden. Auf dem Meniskus im Schenkel 11 schwamm ein Hartgummikörper (12), der bei einem eventuellen Gasstoß das Quecksilber am Überlaufen in Kanal 6 verhinderte. Das ganze Instrument war in ein Ölbad mit kon-

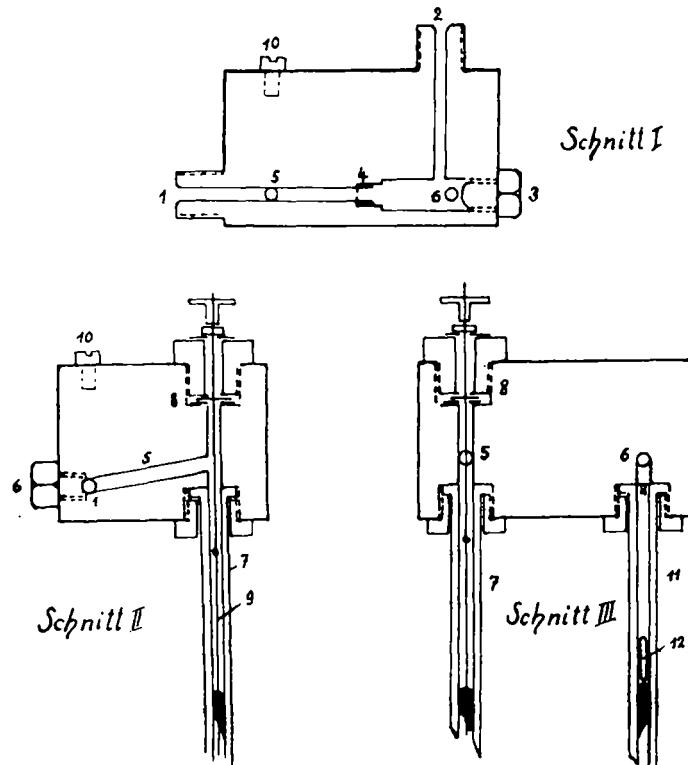


Abb. 3. Hochdruckströmungsmesser.

stanter Temperatur ( $50^\circ$ ) getaucht. Dadurch wurde eine Kondensation von Wasser an der Stauscheibe verhindert und die Dichte der Strömungsmesserflüssigkeit konstant gehalten.

Für Sauerstoff eignete sich dieses Meßinstrument nicht, da das Quecksilber sich oxydierte und eine elektrische Messung unmöglich machte. Bei den verwendeten Drucken von max. 200 at konnte das U-Rohr aus einer dickwandigen Glascapillare hergestellt werden. Als Strömungsmesserflüssigkeit diente hier gefärbte Wasser-Glycerin-Mischung. Bei noch höheren Drucken müßte die Strömungsgeschwindigkeit thermoelektrisch gemessen werden.

Die beschriebene Versuchsanordnung gestattete bei hohen Drucken ein Arbeiten mit genau gemessenen Mengen strömenden Gases in beliebigen Mischungsverhältnissen.

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte auf Methylalkohol wurde colorimetrisch mit fuchsinschwefliger Säure nach Fellenberg und Deniges (9) und gravimetrisch nach Zeisel in der von Pregl (10) abgeänderten Form durchgeführt. Diese wurde von uns für Flüssigkeiten modifiziert. Damit beim Einfüllen keine Verluste durch Verdunsten entstanden, wurde ein langsamer Luftstrom durch die Apparatur gesaugt, der etwa entstandene Dämpfe im Steigrohr kondensierte. Das Steigrohr wurde während der Bestimmung mit einem kräftigenen Luftstrom gekühlt, so daß Methyljodid überdestillieren konnte, während der Alkohol zurückblieb.

### B. Versuche mit Methan.

#### 1. Statische Versuche.

##### a) Abhängigkeit der Methanolbildung von der Temperatur.

Bei der Untersuchung der für die Bildung von Methylalkohol günstigsten Bedingungen wurde zu Anfang mit einem Gemisch gearbeitet, das Methan und Sauerstoff im Verhältnis 9 : 1 enthielt. Der Anfangsdruck betrug 160 at. Unterhalb  $350^\circ$  wurden keine Um-

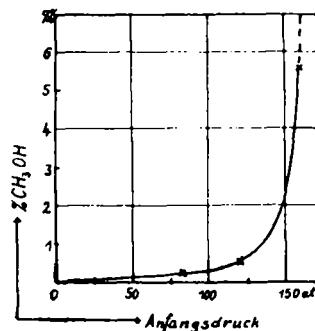
setzungen beobachtet. Bei  $350^\circ$  trat eine plötzliche Drucksteigerung auf 550 at ein, das Millivoltmeter zeigte gleichzeitig eine Temperaturzunahme um  $100^\circ$ . Das Endgas hatte folgende Zusammensetzung: 1,4%  $\text{CO}_2$ , 0,0% schwere Kohlenwasserstoffe, 0,4%  $\text{O}_2$ , 4,8%  $\text{CO}$ , 4,0%  $\text{H}_2$ , 86,4%  $\text{CH}_4$ , 0,0%  $\text{C}_2\text{H}_6$  und 3,0%  $\text{N}_2$ . 2,8% des ungesetzten Methans wurden zu Methylalkohol oxydiert.

Bei Erhitzen auf höhere Temperaturen nahmen die Mengen gebildeten Methialkohols wieder ab, ebenso bei längerem Verweilen der Gase auf der Temperatur, bei welcher Explosion eingetreten war.

#### b) Einfluß des Druckes.

Abb. 4 bringt den Einfluß des Anfangsdruckes auf die Ausbeuten an Methylalkohol. Es wurde wieder ein Methan-Sauerstoff-Gemisch 9 : 1 verwendet. Um die Heftigkeit der Explosion zu mildern, wurde etwas Wasser (15% Wasserdampf bez. auf dem Gesamtdruck) zugefügt.

Versuche bei Atmosphärendruck ergaben kaum nachweisbare Mengen an Methylalkohol. Bei einem Anfangsdruck (von Methan + Sauerstoff) von 80 at wurden 0,23% des ungesetzten Methans als Methylalkohol erhalten, bei 120 at 0,42% und bei 160 at 5,6%. Dem Anfangsdruck des letzten Versuches entsprach bei  $350^\circ$  vor der Explosion ein Druck von 400 at. Die Abbildung zeigt, daß hoher Druck für die Bildung von Methylalkohol bei der Verbrennung von Methan Voraussetzung ist. Ein Vergleich des bei 160 at ausgeführten Versuches mit dem analogen im vorigen Abschnitt zeigt ferner, daß der Zusatz von Wasserdampf auf die Bildung von Methylalkohol eine günstige Wirkung ausübt.

Abb. 4. Einfluß des Anfangsdruckes auf die Methanolbildung ( $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 9 : 1$ ).

Um die bei der explosiven Verbrennung des Methans gebildeten Zwischenprodukte vor einem sekundären Zerfall zu schützen, wurde dem Gasgemisch Wasserdampf bzw. Kohlensäure zugesetzt. Abb. 5 bringt die Ergebnisse dieser Versuche. Methan und Sauerstoff wurden im Verhältnis 9 : 1 in den Autoklav gefüllt. Der Anfangsdruck betrug 150 bis 160 at. Bei allen Versuchen wurde der Autoklav auf  $350^\circ$  erhitzt und dann abgekühlt. Versuch 1 wurde bereits bei der Besprechung der optimalen Temperaturverhältnisse beschrieben. Es wurde Methan und Sauerstoff ohne Zusatz zur Reaktion gebracht. Bei Versuch 2 wurden 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt, bei Versuch 3 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 at Kohlensäure, bei Versuch 4 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 15 at Kohlensäure und schließlich bei Versuch 5 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 30 at Kohlensäure. Die zugesetzten Wasser- und Kohlensäuremengen sind in der Abbildung auf der Abszisse summarisch in Atmosphären- bez. auf Zimmertemperatur angegeben.

Bei allen Versuchen konnte man bei  $350^\circ$  am Ausschlag des Manometers Eintritt der Explosion feststellen. Je größer die zugesetzten Mengen von Wasserdampf bzw. Kohlensäure waren, desto schwächer waren die bei

#### c) Abhängigkeit der Methanolbildung von der Zusammensetzung des Ausgangsgases.

#### Einfluß von Wasserdampf und Kohlensäure.

Um die bei der explosiven Verbrennung des Methans gebildeten Zwischenprodukte vor einem sekundären Zerfall zu schützen, wurde dem Gasgemisch Wasserdampf bzw. Kohlensäure zugesetzt. Abb. 5 bringt die Ergebnisse dieser Versuche. Methan und Sauerstoff wurden im Verhältnis 9 : 1 in den Autoklav gefüllt. Der Anfangsdruck betrug 150 bis 160 at. Bei allen Versuchen wurde der Autoklav auf  $350^\circ$  erhitzt und dann abgekühlt. Versuch 1 wurde bereits bei der Besprechung der optimalen Temperaturverhältnisse beschrieben. Es wurde Methan und Sauerstoff ohne Zusatz zur Reaktion gebracht. Bei Versuch 2 wurden 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt, bei Versuch 3 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 at Kohlensäure, bei Versuch 4 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 15 at Kohlensäure und schließlich bei Versuch 5 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 30 at Kohlensäure. Die zugesetzten Wasser- und Kohlensäuremengen sind in der Abbildung auf der Abszisse summarisch in Atmosphären- bez. auf Zimmertemperatur angegeben.

Bei allen Versuchen konnte man bei  $350^\circ$  am Ausschlag des Manometers Eintritt der Explosion feststellen. Je größer die zugesetzten Mengen von Wasserdampf bzw. Kohlensäure waren, desto schwächer waren die bei

der Explosion gemessenen Temperatur- und Druckanstiege. Die Kurven zeigen, sowohl bezogen auf angewandtes Methan und angewandten Sauerstoff wie auch auf umgesetztes Methan, ein Maximum. Dieses wurde erreicht, wenn der Druck von Wasserdampf + Kohlensäure 25% des Methansauerstoffdrückes betrug. In diesem Fall

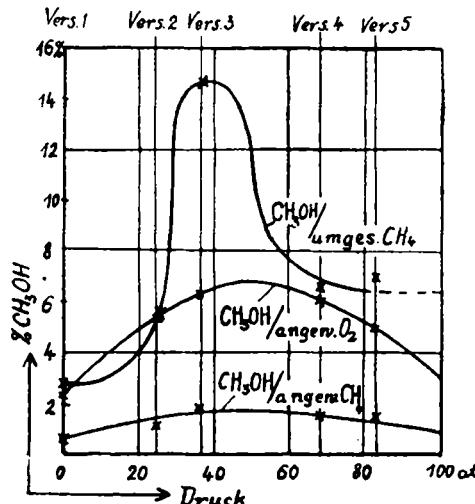


Abb. 5. Einfluß von Wasserdampf und Kohlensäure auf die Methanolbildung bei der Oxydation von Methan ( $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 9 : 1$ ,  $P_{20^\circ} = 160 \text{ at}$ ).

wurden 14,8% des ungesetzten Methans als Methylalkohol wiedererhalten (Versuch 3).

#### Einfluß des Methan-Sauerstoff-Verhältnisses.

Das nach der Versuchsreihe der Abb. 4 angewandte Methan-Sauerstoff-Verhältnis (10% Sauerstoff bez. auf Methan-Sauerstoff-Gemisch)

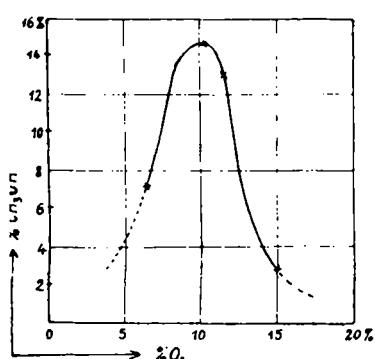


Abb. 6. Abhängigkeit der Methanolbildung vom Verhältnis Methan : Sauerstoff im ruhenden Gas ( $P_{20^\circ} = 160 \text{ at}$ ).

Bei niedrigen Sauerstoffgehalten tritt die für die statischen Versuche notwendige explosive Verbrennung nicht ein, bei hohen erfolgt vollständige Verbrennung.

#### d) Explosionsversuche mit Funkenzündung.

Bei Funkenzündung kühlt das Gasgemisch nach der Explosion rasch auf die Temperatur des Autoklaven ab. Die Gefahr einer sekundären Zersetzung gebildeter Zwischenprodukte wird hierdurch im Vergleich zu den besprochenen Versuchen herabgesetzt.

Induktionsfunken können nicht verwendet werden, da selbst in ganz dünner Schicht das komprimierte Gas bedeutend durchschlagsicherer ist als das in Betracht kommende Isoliermaterial zum Einbau des einen Pols der Funkenstrecke. Als brauchbar erwies sich der Öffnungsfunken von 110 V Gleichstrom.

Zur Einleitung der Explosion mußten bei einer Autoklaventemperatur von 20 bzw. 100° 4 A aufgewendet werden. Es trat dann heftige Explosion ein. Im Endgas waren jedoch stets noch Reste von Sauerstoff. An den Wandungen des Autoklaven schied sich bei allen Ver-

suchen etwas Kohlenstoff ab. Bei schwächeren Funken (Stromstärke < 4 A) mußte zur vollständigen Umsetzung mehrmals gezündet werden. Das hatte einen verstärkten, nebenher verlaufenden thermischen Zerfall von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff zur Folge.

Versuche bei verschiedenen Autoklaventemperaturen, bei welchen unter Verwendung von 110 V und 4 A mit einem Funken gezündet wurde, zeigt Abb. 7.

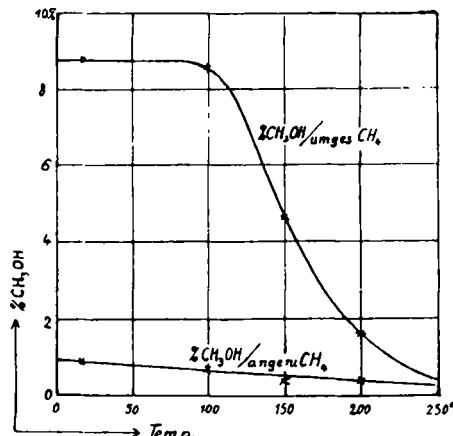


Abb. 7. Abhängigkeit der Methanolbildung von der Temperatur des Gasgemisches bei Funkenzündung (Anfangsdruck 160 at,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 9 : 1$ ).

Die Kurven zeigen, daß mit fallender Temperatur die Ausbeuten an Methylalkohol ansteigen: bezogen auf umgesetztes Methan bei 200° 1,6%, bei 150° 4,6%, bei 100° 8,6% und bei 17° 8,8%. Eine weitere Erhöhung der Methanausbeuten durch Zusatz von Wasserdampf konnte nicht durchgeführt werden, da dieser eine Zündung des Gasgemisches verhinderte.

#### e) Oxydation an Metalloxyden.

Auf Stuttgarter Masse als Trägermaterial wurden 20% der verwendeten Metalloxyde (hergestellt aus den Nitrataten) niedergeschlagen. Der Autoklav I (Abb. 1) wurde mit diesem Material vollkommen gefüllt, Methan aufgepreßt, und auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Bei Verwendung von reinem Kupferoxyd wurde bei 100 at Druck und dreistündigem Erhitzen ein geringfügiger Umsatz beobachtet. Erst bei 500° trat starke Reduktion des Kupferoxyds ein. Methanolbildung konnte nur in ganz geringen Spuren festgestellt werden.

Bei Zusatz von 10% Nickel- bzw. Kobaltoxyd zum Kupferoxyd ging die Oxydation des Methans bereits bei einer um 100 bis 150° niedrigeren Temperatur vor sich. Geringe Mengen von Stickoxyden setzen die Temperatur der Methanverbrennung herab. Methylalkohol konnte bei diesen Versuchen, bei welchen mit den verschiedensten Drucken und Temperaturen gearbeitet wurde, nur in Spuren nachgewiesen werden.

#### 2. Versuche mit strömendem Gas.

Durch die in Abb. 2 und 3 beschriebene Druckapparatur strömten bei 100 at stündlich 100 l Methan und 10 l Sauerstoff. Das erhitzte Stahlrohr war durch eine am einen Ende eingekittete Porzellancapillare mit 4 mm lichter Weite ausgekleidet. Die Aufenthaltsdauer der Gase in der erhitzen Zone betrug weniger als 10 sec.

Im Gegensatz zu den statischen Versuchen trat unterhalb 400° keinerlei Reaktion ein. Zündung erfolgte bei ungefähr 450°. Die Ausbeuten an Methylalkohol betrugen bei 460° 2,4% des angewandten Sauerstoffs und hielten sich bis 600° auf ungefähr gleicher Höhe. In bezug auf die Temperaturabhängigkeit zeigte sich auch bei anderen Methansauerstoffverhältnissen stets dasselbe Bild.

Abb. 8 bringt die Methanolausbeuten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgases.

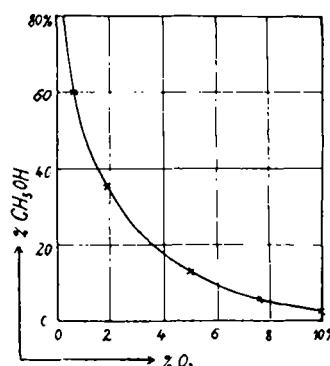


Abb. 8. Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Methylalkoholbildung im strömenden Gas (Reaktionsdruck = 100 at, 500°).

nicht in Methylalkohol umgesetzte Sauerstoff bei kurzer Erhitzungsdauer im Gegensatz zu den statischen Versuchen beinahe restlos als Kohlenoxyd erhalten wurde, obwohl das Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht bei den verwendeten Temperaturen und Partialdrucken ganz auf der Seite der Kohlensäure liegt.

Im Vergleich zu den statischen Versuchen sind hier die Reaktionsdrücke bedeutend niedriger. Würde man bei Abb. 8 in Analogie zu Abb. 4 einen auf Zimmertemperatur reduzierten Druck angeben, dann entspräche der hier verwendete Reaktionsdruck von 100 at einem in Abb. 4 angegebenen Anfangsdruck von weniger als 40 at. Bei diesem Druck wurden aber bei den statischen Versuchen nur Spuren von Methylalkohol gefunden.

### C. Versuche mit Äthylen.

Die Versuche wurden mit Luft als Oxydationsmittel in dem in Abb. 1 wiedergegebenen Autoklaven mit 500 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgeführt. Die Arbeitsweise war mit Ausnahme der Untersuchung der flüssigen Oxydationsprodukte gleich der im ersten Teil wiedergegebenen. Der Inhalt des Autoklaven wurde gemeinsam mit dem der Vorlage auf organische Säuren und Alkohole untersucht. Die wäßrige Lösung der Reaktionsprodukte enthielt Methanol und Äthanol, Ameisen-, Essigsäure und höhere Säure- und Aldehyde. Die Säuren lagen größtenteils in Form ihrer Eisensalze vor, die sich an den Wandungen des Autoklaven gebildet hatten. Die Flüssigkeit enthielt Eisenoxyd und Kohlenstoff und war bei einigen Versuchen mit einer Ölschicht (Polymerisationsprodukte des Äthylen)s sowie hochmolekulare Säuren) bedeckt, die im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die filtrierte Lösung wurde zur Bestimmung der Säuren mit n/10 Natronlauge titriert, wobei sich das Eisen als Oxydul ausschied. Dieses wurde abfiltriert und quantitativ bestimmt. Das neutrale Filtrat wurde zum Nachweis der Alkohole durch Destillation eingegangen. Mit Hilfe der colorimetrischen Methode nach Fellenberg wurde der Methylalkohol bestimmt, die Summe von Äthyl- und Methylalkohol nach Zeisel (Mikrobestimmung nach Pregl). Danach konnten Sauerstoffbilanzen aufgestellt werden.

Während Methan - Sauerstoff - Gemische eine untere Temperaturgrenze zeigten, unter welcher kein Umsatz nachgewiesen werden konnte, über der aber der Sauerstoff fast ganz verbraucht wurde, reagierten Äthylen und Sauerstoff in weiten Grenzen unter bedeutend langsamerer Reaktion miteinander. Schon bei 150° war ein deutlicher Umsatz von Sauerstoff und Äthylen aus der Endgasanalyse zu entnehmen, wenn auch die Alkohol- und Säurebildung sehr gering war.

Zusatz von Wasserdampf zeigte auch hier eine günstige Wirkung. Erstens verhinderte er eine sonst in-

\*) Gasmischungen mit weniger als 2% Sauerstoff wurden durch Mischen in der Vorratsbombe hergestellt und die Zusammensetzung durch Analyse ermittelt.

folge teilweiser Polymerisation des Äthylen aufzutretende Ölbildung, zweitens hatte er ähnlich wie bei den Methanversuchen ein geringes Ansteigen der Ausbeuten an Methylalkohol zur Folge.

Zur Ermittlung des Einflusses des Äthylen-Luft-Verhältnisses wurde bei einem Gesamtdruck von 50 at mit Äthylen-Luft-Gemischen 4 : 2, 4 : 3 und 4 : 4 gearbeitet. Diese Versuche wurden bei 240° durchgeführt, weil bei dieser Temperatur das Steigen des Manometers vor sich gehende Umsätze anzeigen schien. Bezogen auf den angewandten Sauerstoff fielen analog den Methanversuchen die Ausbeuten an Methanol mit steigendem Luftzusatz von 5,5 auf 4,8%. Die Ausbeuten an Äthylalkohol stiegen von 0,6 auf 1,7%. Die Ausbeuten an organischen Säuren waren in allen drei Fällen rund 10%.

Die Anwendung höherer Drücke hatte eine sehr heftige Explosion unter Zersetzung eines großen Teils des Äthylen in Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff zur Folge. Bei einem bei 84 at ausgeführten Versuch (Äthylen : Luft = 1 : 1), wurden beispielsweise 63% zu Methan und Kohlenstoff und 18% zu Wasserstoff und Kohlenstoff zersetzt. 12% wurden zu Kohlensäure und Kohlenoxyd oxydiert und 7% blieben als Äthylen erhalten.

Die Temperaturabhängigkeit der partiellen Oxydation von Äthylen wurde bei 50 at Anfangsdruck und einem Mischungsverhältnis von Äthylen : Luft = 2 : 1 untersucht.

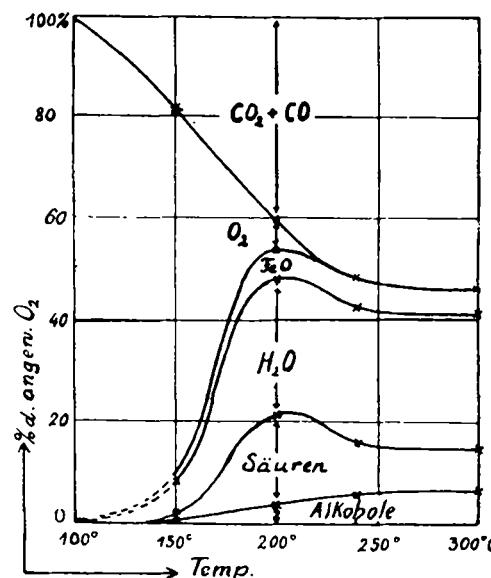


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von Äthylen mit Luft. (50 at Anfangsdruck, Äthylen : Luft = 2 : 1.)

Wie Abb. 9 zeigt, beginnen die Umsetzungen zwischen 100 und 150°. Bei etwa 200° wird sämtlicher Sauerstoff verbraucht. Die Bildung der Alkohole beginnt bei etwa 150° und nimmt mit steigender Temperatur stetig zu. Bei 300° werden 6,5% des angewandten Sauerstoffs für die Methylalkoholbildung und 0,3% für die Äthylalkoholbildung verbraucht. Das Maximum der Säurebildung war bei etwa 200° und betrug 18,5% des angewandten Sauerstoffs. Die Abbildung zeigt ferner die Sauerstoffmengen, die bei der Umsetzung mit Äthylen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser ergaben, und jene, die mit der Wand des Autoklaven reagierten.

Bezogen auf das angewandte Äthylen wurden 0,9% in Alkohole umgewandelt. Durch Anwendung eines sauerstoffreicher Gemisches können die Ausbeuten auf 1,5% gesteigert werden. Einer weiteren Steigerung der Alkoholausbeuten durch Erhöhung des Sauerstoffgehaltes wird durch die Heftigkeit der Reaktion und die damit ver-

bundene vollständige Verbrennung eine Grenze gesetzt. Bezogen auf das unigesetzte Äthylen wurden etwa 4% Alkohole gebildet. Diese Ausbeuten werden somit erhalten, falls Äthylen mit Luft mehrmals zur Reaktion gebracht wird und die Reaktionsprodukte jedesmal entfernt werden.

Wurden zwischen den aufeinanderfolgenden Reaktionen die gebildeten Produkte nicht entfernt, dann konnten bei einem Anfangsdruck von 25 at Äthylen und dreimaliger Zugabe von 25 at Luft und jedesmaligem Erhitzen auf 240° 9,1%, bei fünfmaligem Erhitzen 7,3% des umgesetzten Äthylens als Alkohole erhalten werden. Bei diesem Versuch wurden 62% des angewandten Äthylens umgesetzt.

### 3. Zusammenfassung.

Es wurden die Bedingungen untersucht, unter welchen bei der partiellen Oxydation von Methan und Äthylen Methylalkohol gebildet wird. Die Ausbeuten an letzterem steigen mit zunehmendem Arbeitsdruck und fallendem Sauerstoffgehalt des Ausgangsgases. Bei dem Verhältnis von Methan bzw. Äthylen zu Sauerstoff gleich 10 zu 1 konnten etwa 7% der Theorie gebildet werden. Am Beispiel des Methans wurde gezeigt, daß bei einer Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes des Ausgangsgases auf 1% und darunter die partielle Verbrennung in der Hauptsache Methylalkohol bildet. Bei der Umsetzung eines Methan-Sauerstoff-Gemisches mit 0,6% Sauerstoff wurden etwa 60% des umgesetzten Methans als Methylalkohol erhalten. Die Bildung von Methanol wurde durch Wasserdampf und Kohlensäure begünstigt, durch die Anwesenheit metallischer Katalysatoren herabgesetzt.

Im Falle des Methans beginnen die Umsetzungen bei einer bestimmten Temperatur, die sich auch für die Methylalkoholbildung als optimal erwies. Bei Äthylen trifft dies nicht zu. Hier tritt bereits bei niedriger

Temperatur eine langsame und allmähliche Verbrennung ein.

Es wurden Apparaturen beschrieben, die zur Durchführung von unter hohem Druck verlaufenden Gasreaktionen geeignet sind.

In theoretischer Beziehung ist auf Grund der Tatsache, daß die Umsetzung eines Kohlenwasserstoffes mit Sauerstoff in der Hauptsache in der Richtung der Methylalkoholbildung geleitet werden kann, zu sagen, daß dem Hydroxyl bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eine bedeutende Rolle zu kommen muß.

In praktischer Beziehung ergeben sich zwei Möglichkeiten, um zu guten Ausbeuten an Methylalkohol zu gelangen: Erstens (nach Abb. 4) durch Arbeiten bei sehr hohen Drucken und zweitens (nach Abb. 8) durch oftmaliges Umsetzen mit kleinen Sauerstoffmengen. Eine Kombination der beiden Wege, d. h. ein Arbeiten mit strömendem Gas (kurze Erhitzungsdauer), bei hohen Drucken und nicht allzu großen Sauerstoffkonzentrationen, bringt die besten Ergebnisse.

### Literatur.

1. Bone u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 85, 693. 1637 [1904]; Nature 124, 839 [1929].
2. Tausz u. Schulte, Mitt. des chemisch-technischen Instituts der Techn. Hochschule Karlsruhe 1924, Heft 2.
3. Moureu, Dufraisse u. Chaux, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 413 [1927].
4. Cattendar, Engineering 123, 147, 182, 201 [1927].
5. Bonhoeffer u. Haber, Ztschr. physikal. Chem. 137, 263 [1928].
6. Franz Fischer u. Pichler, Brennstoff-Chem. 11, 501 [1930].
7. Bone, Nature 127, 481 [1931]; Fuel 10, 194 [1931].
8. Kiyoshi Yoshikawa, Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 15, Nr. 289, 294/96, 304 [1931].
9. Fellenberg, Chem. Ztrbl. 1916, I, 530; 1917, I, 1154.
10. Prell, Die quantitative organische Mikroanalyse 1930, S. 198. [A. 10.]

## Analytische Untersuchungen

### Die quantitative Bestimmung von Nitrat-, Harnstoff- und Ammoniakstickstoff in Mischdüngern.

Von F. ALTEN und H. WEILAND

(Arbeiten aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Berlin-Lichterfelde.)

(Eingeg. 10. Februar 1933.)

Eine Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Harnstoff-Nitrat-Gemischen veröffentlichten 1929 Lucas und Hirschberger (1). Da diese Methode keine Möglichkeit bietet, die einzelnen Stickstoffformen getrennt zu bestimmen, und auch bei nicht genauem Einhalten der gegebenen Arbeitsvorschrift Stickstoffverluste zu befürchten sind, haben wir eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, in Mischdüngern Nitrat-, Ammoniak- und Harnstoffstickstoff auch bei Gegenwart von der Titration des Ammoniaks mit Formaldehyd störender Phosphorsäure gesondert zu bestimmen.

**Vorbereitung der Probe:** 20 g der feingepulverten und gemischten Probe werden in einem 1000-cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit etwa 900 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt, auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat, das alle löslichen N-Verbindungen enthält, dient zur Bestimmung des löslichen Stickstoffes.

**Unlöslicher Stickstoff:** Der Filterrückstand wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, nach Kjeldahl (2) aufgeschlossen, und der Stickstoff als Ammoniak durch Destillation bestimmt.

**Löslicher Stickstoff:** Für jede der folgenden Bestimmungen werden 50 cm<sup>3</sup> des Filtrats = 1 g Mischdünger angewandt.

**Gesamter löslicher Stickstoff:** Das Nitrat wird, wie üblich, mit Dewarda-Legierung und Natronlauge versetzt, nach beendetem Gasentwickeln kurze Zeit gekocht, nach Abkühlen unter Luftabschluß mit Schwefelsäure angesäuert, mit der zur Absorption entweichender Ammoniakdämpfe vorgelegten verdünnten Schwefelsäure vereinigt, eingedampft und nach Kjeldahl (2) aufgeschlossen und der gesamte lösliche Stickstoff als Ammoniak durch Destillation bestimmt.

**Nitrat-Stickstoff:** Die Bestimmung als Nitronnitrat nach Busch (4) ist bei Gegenwart von Harnstoff nicht angängig, da beim vorschriftsmäßigen Fällen in heißer, saurer Lösung Stickstoffverluste durch wechselseitige Harnstoff-Nitrat-Zersetzung eintreten. Wir oxydieren in dem Nitrat-Harnstoff-Ammoniak-Gemisch Ammoniak und Harnstoff mit Hypobromitlauge zu elementarem Stickstoff, zersetzen das Bromat durch schwaches Ansäuern und bestimmen nach Verkochen des Broms das unangegriffen verbleibende Nitrat nach Dewarda (3).