

## Über die katalytische Oxydation von Ammoniak-Methan-Gemischen zu Blausäure.

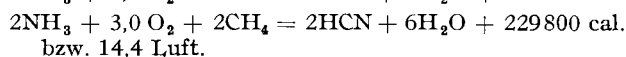
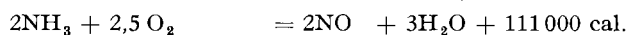
Von Dr. L. ANDRUSSOW, I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch.

in Königsberg am 5. Juli 1935.

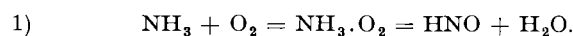
(Eingeg. 26. Juni 1935.)

Das vor fünf Jahren gefundene Verfahren zur Herstellung von Blausäure aus Methan und Ammoniak durch partielle Oxydation an Platinnetzen ist in verschiedenen Patenten<sup>1)</sup> niedergelegt. Diese Blausäuresynthese stellt ein sehr interessantes Kapitel der katalytischen Chemie dar. Es ist doch sehr merkwürdig, daß ein  $\text{NH}_3$ -Luftgemisch (mit etwa 12%  $\text{NH}_3$ ), durch ein glühendes Platinnetz geleitet, einerseits nahezu quantitative Ausbeuten an Stickoxyd liefert, daß aber andererseits, wenn man zu diesem Gemisch eine dem Ammoniak äquivalente Menge Methan zugibt, die Stickoxydbildung gänzlich aufhört; man erhält an ihrer Stelle Blausäure:

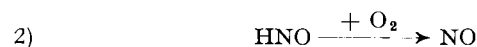


Die zu Blausäure führende Reaktion ist von mir auf Grund theoretischer Überlegungen über den Mechanismus der Ammoniakoxydation<sup>2)</sup> zu Salpetersäure gefunden worden, daher seien diese Überlegungen hier ganz kurz gestreift, zumal es auch sonst von Interesse ist, die zu Stickoxyd, molekularem Stickstoff und Blausäure führenden Reaktionen nebeneinander zu betrachten.

Nach der von mir vor 10 Jahren aufgestellten Nitroxyltheorie, welche m. E. am besten die ziemlich verwickelten Ammoniak-Oxydationsprozesse bei den verschiedensten Bedingungen wiedergibt, bildet sich am Katalysator aus Ammoniak und molekularem Sauerstoff eine Zwischenverbindung, die durch Wasserabspaltung Nitroxyl liefert.

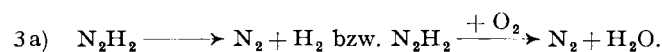
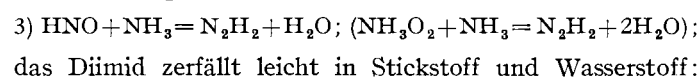


Sehr wichtig ist, daß die Weiteroxydation des Nitroxyls oder des Reaktionsknäuels  $\text{NH}_3\text{O}_2$  bedeutend träger verläuft als seine Bildung, da hierfür wahrscheinlich eine intramolekulare Umgruppierung notwendig ist. Wegen des Fehlens von speziellen experimentellen Daten erscheint es verfrüht, sich auf einen der möglichen Wege des Vorgangs



festzulegen. Wichtig ist jedoch die Feststellung, daß bei Überschuß an Sauerstoff die Ammoniakkonzentration am Katalysator schnell abfällt infolge der Reaktion 1, so daß dem Nitroxyl oder seinem Zwischenprodukt nichts anderes übrig bleibt, als weiter oxydiert zu werden.

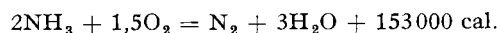
Das Nitroxyl bzw. der Reaktionsknäuel  $\text{NH}_3\text{O}_2$  kann aber bei hohen Temperaturen selbst oxydierend eingreifen. Liegt nun Ammoniak im Überschuß vor, so kommt es zur Diimidbildung:



<sup>1)</sup> D. R. P. 549055, D. R. P. 577339, Franz. Pat. 715052, Brit. Pat. 361004, Amer. Pat. 1934838, Amer. Pat. 1957749 u. a. m.

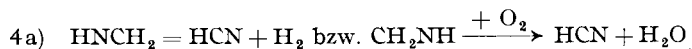
<sup>2)</sup> Diese Ztschr. **39**, 321 [1926]; **40**, 166 [1927]; **41**, 205 u. 262 [1928]. Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 458 [1926]; **60**, 536 2005 [1927]. Z. anorg. allg. Chem. **166**, 60 [1927].

Es ergibt sich in brutto die Gleichung:

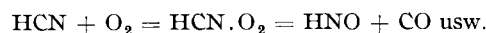


Hierdurch wird das Auftreten von Stickstoff und Wasserstoff bei Ammoniaküberschuß erklärlich.

Ich kam nun auf den Gedanken, an Stelle dieses überschüssigen Ammoniaks Methan zuzugeben, in der Erwartung, daß die oxydative Einwirkung von Nitroxyl auf Methan über Methylenimin zu Blausäure führen müßte.



Das Experiment hat sofort bewiesen, daß dies der Fall ist, gleichzeitig zeigte sich dabei, daß Blausäure bei hohen Temperaturen sehr beständig ist und daher ihre Bildung sogar bevorzugt wird. Immerhin ist es sehr überraschend, daß nicht eine Spur von Stickoxyden auftritt, zumal bekanntlich die Blausäure ebenso leicht wie Ammoniak zu Stickoxyden verbrannt werden kann. Nach der Nitroxyltheorie gilt hier also:

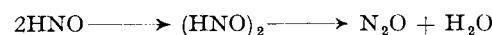


wie bei der Ammoniakoxydation mit dem Unterschied, daß hier noch das Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrennt.

Es ist für die Blausäurebildung wichtig, daß das Gasgemisch in einem der oben genannten Brutto-Reaktionsgleichung entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis an den Katalysator gelangt. Die Sauerstoffkonzentration fällt rapid ab — durch die Reaktion mit Ammoniak zu Nitroxyl wie auch durch Reaktion mit dem sekundär gebildeten Wasserstoff zu Wasser. Diese beiden Reaktionen sind unheimlich und verlaufen daher auch sehr schnell. Bei Abwesenheit von Sauerstoff wirkt nun das Nitroxyl oxydierend auf das Methan ein.

Nun haben die eben aufgestellten Reaktionsgleichungen den Schönheitsfehler, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, die Zwischenstufen wie Nitroxyl, Diimid und Methylenimin zu isolieren, ja diese einfachen Verbindungen sind nicht einmal bekannt.

Die Nitroxyltheorie hat jedoch dazu angeregt, die Bedingungen zu ermitteln, bei welchen das mögliche Zersetzungsprodukt des Nitroxyls, das Stickoxydul, auftreten kann. Bei Temperaturen unter 500° ist die Weiteroxydation des Nitroxyls oder seiner Zwischenstufe schon träge, auch die Neigung zur Polymerisation wird immer größer, so daß die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  aus  $\text{HNO}$  nach:



zu erwarten ist.

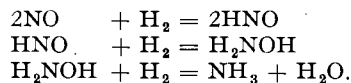
Es war zunächst nur gelungen, eine  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung bis zu 12% nachzuweisen<sup>3)</sup>. v. Nagel<sup>4)</sup> hat danach gezeigt, wie man eine Ausbeute bis zu 90% Stickoxydul erzielen kann. Später hat auch Ryosaburo Hara in Japan  $\text{N}_2\text{O}$  als Hauptprodukt der Oxydation am Platin erhalten.

<sup>3)</sup> Andrussov, diese Ztschr. **41**, 205 [1928].

<sup>4)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 754 [1930]  
FeMnBi-Oxyd 10%  $\text{NH}_3$  300°  
90%  $\text{O}_2$ .

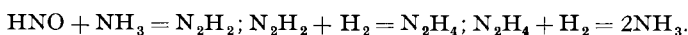
Eine große Stütze findet ferner die Nitroxyltheorie bei der Betrachtung des der Oxydation umgekehrten Vorgangs, der Reduktion; hier muß man zwangsläufig Nitroxyl, Methylenimin und Diimid als Reaktionsstufen annehmen.

Die Oxydation führt von Ammoniak über Nitroxyl zu Stickoxyd. Bei der Reaktion von Stickoxyd zu Ammoniak treten in der Reaktionsfolge Nitroxyl und Hydroxylamin als Zwischenprodukte zwangsläufig auf:



Im Gegensatz zu der Oxydation, bei welcher die Bildung von Nitroxyl sehr schnell stattfindet, verläuft bei dem Reduktionsprozeß die Nitroxylbildung träge; die Weiterhydrierung über Hydroxylamin zu Ammoniak geht so schnell, daß nur unter gewissen Bedingungen<sup>5)</sup> eine Ausbeute bis zu 2% an Hydroxylamin erzielt werden konnte.

Wie früher gezeigt<sup>6)</sup>, muß bei der Hydrierung von Stickoxyd auch die Diimidbildung berücksichtigt werden, welche ebenfalls (über Hydrazin) zu Ammoniak führt:



Es ist aus der Chemie des Hydrazins und der aromatischen Stickstoffverbindungen bekannt, wie leicht die N-N-Bindung durch Einwirkung von Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak bzw. Aminen zu spalten ist. Durch oxydatives Eingreifen dagegen können die beiden miteinander verbundenen Stickstoffatome nicht getrennt werden. Daher führt auch die Oxydation von Diimid zu molekularem Stickstoff, zu den sogenannten N-Verlusten.

Es sei hier noch auf die Arbeit von *Hartek*<sup>7)</sup> hingewiesen, der bei der Reduktion von Stickoxyd durch atomaren Wasserstoff die Bildung von Nitroxyl, bzw. seines Polymeren  $(\text{HNO})_2$ , beobachtet hat, ohne diese Stoffe jedoch zu isolieren<sup>8)</sup>. In letzter Zeit haben *Bodenstein* und *Büttner*<sup>9)</sup> einige Prozente Hydroxylamin bei der Oxydation von Ammoniak im Vakuum (bei Drucken von etwa  $1.10^{-2}$  mm Hg und einem Verhältnis  $\text{NH}_3$  zu  $\text{O}_2 = 1$ ) nachgewiesen. Ich habe seinerzeit angenommen und bin auch jetzt der Auffassung, daß der Sauerstoff am Katalysator im wesentlichen als angeregtes, gelockertes Molekül einwirkt und daß die Hydroxylaminstufe daher übersprungen wird bzw. nur sehr wenig in Erscheinung tritt. Beim Vorhandensein von atomarem Sauerstoff wie auch bei ungenügender Sauerstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche kann also vor der Nitroxylstufe die des Hydroxylamins auftreten. Ist z. B. die Belegung der Katalysatoroberfläche mit Sauerstoff gering (insbesondere bei hohen Temperaturen und niedrigem Gesamtdruck), so könnte ein Teil des Sauerstoffs auf zwei Moleküle Ammoniak einwirken und das Gebilde  $\text{NH}_3 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{NH}_3$  in zwei Mol Hydroxylamin zerfallen, ohne daß es zur Wasserabspaltung kommt<sup>9a)</sup>.

<sup>5)</sup> *Jouve*, C. r. **128**, 435 [1899], 110—120° am Pt,  $\text{NO} + 1,5 \text{H}_2$ .

<sup>6)</sup> *Andrussow*, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 536 [1927].

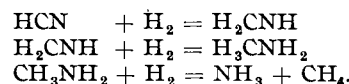
<sup>7)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 423 [1933].

<sup>8)</sup> *Zintl* u. *Harder* (Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 760 [1933]) haben durch Einwirkung von NO auf eine Lösung von Na in flüssigem  $\text{NH}_3$  Nitrosylnatrium ( $\text{NaNO}$ ) oder vielmehr sein Polymeres erhalten. Dieser Körper ist mit Natriumhyponitrit nicht identisch, ist sehr hygroskopisch und wird durch Feuchtigkeit in NO,  $\text{NO}_2$  und NaOH zersetzt.

<sup>9)</sup> *Trabajos del IX. Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada*, 1934. Diese Ztschr. **47**, 364 [1934], Versammlungsbericht. Vortrag auf der Bunsentagung, 1. Juni 1935 und die Diskussion hierzu; vgl. ebenda **48**, 327 [1935]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 466 [1935].

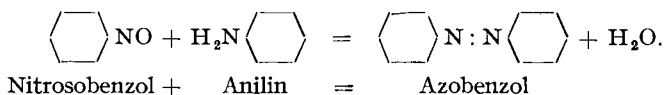
<sup>9a)</sup> Man muß hierbei berücksichtigen, daß bei den erwähnten Versuchen nur etwa 1% des Sauerstoffs für die Bildung von Hydroxylamin verbraucht wurde, während der restliche Sauerstoff auch in diesem Falle mit Ammoniak (gemäß Gleichung 1 + 3) sowie mit dem sekundär gebildeten Wasserstoff zu Wasser reagieren müßte.

Aus Ammoniak und Methan erhält man durch Oxydation Blausäure. Andererseits wird Blausäure durch Reduktion in Ammoniak und Methan übergeführt. Und hierbei sind wiederum zwangsläufig Methylenimin und Methylamin als Zwischenprodukte anzunehmen:

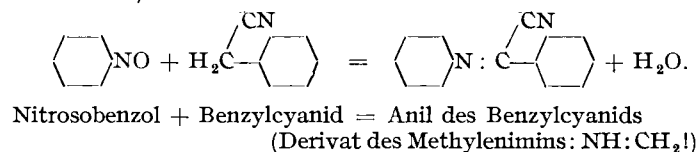


Der Reduktionsprozeß führt aber vorzugsweise zu Ammoniak als Endprodukt, z. B. am Nickel. Wendet man weniger wirksame Hydrierungskatalysatoren, wie Kupfer, an (und zwar Cu-Sorten von schlechter Wirksamkeit), so gelingt es, Methylamin zu isolieren. Beim Arbeiten mit großem  $\text{H}_2$ -Überschuß kann man bei Temperaturen von etwa 300° aus Blausäure bis zu 80—90% Methylamin erhalten. Bei dem oxydativen Blausäureprozeß konnte beim Arbeiten unter normalem Druck ein Auftreten von Methylamin nicht beobachtet werden.

In der Chemie der aromatischen Stickstoffverbindungen finden wir übrigens Analogien zu den oben angenommenen Reaktionsfolgen: So kondensieren sich Nitrosoverbindungen mit primären Aminen leicht zu Azoverbindungen — geben also ein Derivat des Diimids:

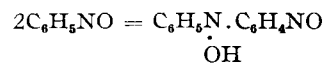


Mit Substanzen, welche  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthalten, die infolge der Nachbarschaft acidifizierender Radikale reaktionsfähig geworden sind, liefern Nitrosoverbindungen Ketoanile<sup>10)</sup>:



Ein Prozeß aber, der sich hier bei mäßigem Erwärmen zwischen den Derivaten des Nitroxyls und des Methans abspielt, kann bei Temperaturen von 1000° und an wirksamen Katalysatoren auch zwischen dem trägen Methan und dem Nitroxyl zustande kommen.

Ebenso wie Nitroxyl polymerisieren sich Nitrosoverbindungen in Gegenwart von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z. B. wie folgt:

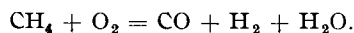


Vergleiche hierzu:  $2\text{HNO} = \text{HN} \cdot \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{OH}$

Obige Gleichungen sind also Beispiele für die Reaktionen des durch Substitution der H-Atome stabilisierten Nitroxyls, Diimids, Methylenimins. Somit ist die Nitroxyltheorie auf Grund reaktionskinetischer Überlegungen sowie auf Grund von Betrachtungen der Oxydations-Reduktions-Prozesse aufgestellt. Sie findet eine Stütze in den analogen Reaktionsfolgen bei den aromatischen Stickstoffverbindungen und hat schon zu zwei neuen Verfahren angeregt: 1. Zu der Herstellung von **Stickoxydul**<sup>11)</sup> und 2. zur Synthese der **Blausäure**.

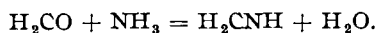
Wie die Versuche zeigten, wird beim Blausäureprozeß ein Teil des Methans unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff verbraucht:



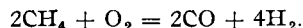
<sup>10)</sup> *F. Sachs*, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 494 [1901].

<sup>11)</sup> D. R. P. 498 808 u. 503 200, Amer. Pat. 1 946 114 u. a. m. (*L. Schlecht* u. *A. v. Nagel*).

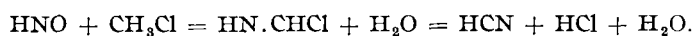
Da diese Verbrennung über Formaldehyd verlaufen kann, so muß auch noch die Möglichkeit einer Blausäurebildung aus Formaldehyd über Methylenimin in den Kreis der Erwägungen einbezogen werden:



Die unmittelbare Verbrennung des Methans führt jedoch zu Kohlenmonoxyd und Wasserstoff nach der Bruttoformel:



Da ferner eine absichtliche Zugabe von Formaldehyd zu dem Ausgangsgemisch eine Verminderung der Blausäureausbeute zur Folge hatte, bleibt nur die Einwirkung des Oxydationsproduktes von Ammoniak auf Methan übrig. In diesem Zusammenhang sei hier noch darauf hingewiesen, daß man das Methan ganz oder teilweise durch Methylchlorid ersetzen kann und dabei Blausäure in ebenfalls sehr guter Ausbeute erhält:



Das Chlor wird als Salzsäure abgespalten, Bildung von Formaldehyd in nennenswertem Umfange ist hier noch weniger als bei Methan zu erwarten.

Wie bereits eingangs hervorgehoben, wird eine gute Ausbeute an Blausäure bei Verwendung eines Gasgemisches erhalten, welches Ammoniak, Methan und Sauerstoff in einem nahezu der Bruttoformel der Blausäurebildung entsprechenden Mengenverhältnis enthält, wobei der Sauerstoff mit Vorteil im Unterschuß genommen wird. Da nun die Nebenreaktionen, wie z. B. die Bildung von Kohlenmonoxyd, einen Teil des für die Blausäurebildung notwendigen Sauerstoffs und Methans entziehen, so bleibt ein Teil des Ammoniaks unzersetzt. Es kommt hier zu einem Wettstreit verschiedener Reaktionen. Bei einer Temperatur von etwa 1000° am Platin liefert das Spiel der Reaktionsgeschwindigkeiten folgendes Bild: 58–63% des Ammoniaks werden in Blausäure, etwa 8–12% in Stickstoff übergeführt, etwa 26–30% verbleiben unzersetzt im Endgas.

Ein kleiner Überschuß von Ammoniak oder von Methan beeinträchtigt die Blausäureausbeute kaum. Bei Anwendung von Methan in immer größerem Überschuß wird der Sauerstoff immer mehr für die Bildung von  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  verbraucht, und die Blausäureausbeute wird kleiner.

Man könnte erwarten, daß CO mit Ammoniak ebenfalls Blausäure liefert. Dies trifft jedoch, wenn überhaupt, so nur in ganz unbedeutendem Maße zu. Eine absichtliche Zugabe von Kohlenmonoxyd führt eher zur Verschlechterung der Blausäureausbeute. Denn die Reaktion  $\text{NH}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$ , welche zu den Hydratations- bzw. Dehydratationsreaktionen gehört, verläuft am Platin um mehrere Zehnerpotenzen langsamer als die Oxydationsreaktionen. Daher wirkt auch die große Menge des gebildeten Wassers bei kurzen Verweilzeiten kaum verseifend auf die Blausäure ein, zumal auch die hohe Temperatur hier im Wege steht. Selbst bei Anwendung spezieller Hydratationskatalysatoren und günstiger Temperaturbedingungen beanspruchen diese Reaktionen Verweilzeiten von einigen Sekunden. Die Blausäurebildung, ebenso wie die Ammoniakoxydation zu Stickoxyd, spielen sich dagegen in einigen hunderttausendstel Sekunden ab. Ich verweise hier auf meine in den „Berichten“ veröffentlichte Arbeit<sup>12)</sup>, aus welcher auch der äußerst schnelle Verlauf der Diffusion hervorgeht.

<sup>12)</sup> Über die schnell verlaufenden katalytischen Prozesse in strömenden Gasen und die Ammoniakoxydation, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2005 [1927].

Die eben erwähnten Faktoren sind bei der geschilderten Blausäuresynthese genau zu berücksichtigen. Das nahezu stöchiometrisch zusammengesetzte Gasgemisch — d. h. Ammoniak, Methan und Luft — wird bei gewöhnlicher Temperatur den bei etwa 1000° glühenden feinmaschigen Platinnetzen zugeleitet und passiert diese mit einer großen Strömungsgeschwindigkeit von 5 m/s. In einigen hunderttausendstel Sekunden verschwindet der gesamte Sauerstoff, und das Methan wird in Blausäure übergeführt (soweit es nicht teilweise zu CO und  $\text{H}_2$  verbrennt). In seiner praktischen Durchführung ist übrigens das Verfahren dem der katalytischen Ammoniakverbrennung zu Stickoxyd ähnlich. Die Blausäuresynthese ist ferner dadurch interessant, daß man hierbei in kleinen Apparaten große Durchsätze erhält.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Stickoxyd und in Gegenwart von Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten zu Blausäure ist ein ausgesprochen katalytischer Vorgang, der sich in unmittelbarer Nähe der Katalysatoroberfläche mit so großen Geschwindigkeiten abspielt, daß die einzelnen Zwischenstufen nur bei ganz speziellen Versuchsbedingungen experimentell erfaßt werden können. Überblickt man das vorhandene Material, so ist nur eine Deutung möglich — daß diese Oxydationsprozesse über verschiedene Oxydationsstufen des Ammoniaks verlaufen. Mit Hilfe der Annahme von Imid (NH) als Zwischenstufe lassen sich die Befunde kaum unter einem einheitlichen Gesichtspunkt deuten<sup>13)</sup>. Hierzu will ich aus der Fülle des Materials nur noch das eigentümliche Verhalten der Nickelnetze erwähnen: Ein Methan-Ammoniak-Luft-Gemisch, welches am Platin einen ausgezeichneten Umsatz zu Blausäure liefert, gibt, bei hohen Temperaturen über Nickelnetze geleitet, nur Spuren bis Bruchteile von einem Prozent Blausäure. Das Methan geht, sofern es nicht zum Teil zu  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  verbrennt, unverändert hindurch. Dafür wird das Ammoniak nahezu quantitativ zu Stickstoff verbrannt unter Temperatursteigerung auf etwa 1250–1300°. Für die Blausäurebildung bedarf es also eines bestimmten Katalysatortyps, welcher zu HNO oder anderen sauerstoffhaltigen Ammoniakderivaten führt. Die auch in letzter Zeit öfters vertretene Auffassung<sup>14)</sup>, daß bei der Bildung von Stickoxyden durch Oxydation von Ammoniak eine vorherige Zersetzung des letzteren zu Stickstoff stattfinden muß und daß die Katalysatoren, welche die Ammoniakzersetzung am besten bewerkstelligen, auch für die Oxydation am geeignetsten seien, muß demnach endgültig fallen gelassen werden.

Schon das System Ammoniak-Sauerstoff gibt, wie die Untersuchungen der letzten 10 Jahre ergaben, eine Mannigfaltigkeit verschiedener Reaktionsstufen und Produkte. Bei der hier geschilderten Blausäuresynthese ist durch Hinzukommen von Kohlenstoffverbindungen das Bild noch komplizierter.

In diesem kurzen Vortrag konnten nur in großen Zügen die theoretischen Grundlagen und das Auffinden eines neuartigen Blausäureverfahrens, welches bereits in technischem Maßstabe ausgeführt worden ist, gebracht werden<sup>15)</sup>. [A. 92.]

<sup>13)</sup> Siehe hierzu: v. Nagel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 754 [1930], sowie den Vortrag von M. Bodenstein, Bunsentagung 1935, vgl. diese Ztschr. 48, 327 [1935]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 466 [1935]. — Eine Stellungnahme zu den Diskussionsbemerkungen der Herren Bodenstein und v. Nagel dürfte sich erübrigen auf Grund des im vorliegenden Vortrage gebrachten Materials sowie auf Grund meiner früheren Arbeiten.

<sup>14)</sup> So nimmt z. B. Adadurow (J. chem. Ind. [russ.] 10, Nr. 2, S. 37 [1934]) an, daß der Spaltung  $\text{NH}_3 = \text{N} + \text{H} + \text{H}_2$  die Reaktion  $\text{N} + \text{O} = \text{NO}$  folgt.

<sup>15)</sup> Vgl. H. Bütefisch, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 381 [1935] und Chem. Fabrik 8, 231 [1935].