

Tabelle 2. Gaschromatographisch bestimmtes Enantiomerenverhältnis (+/–) von *cis*-Heptachlorepoxyd und Oxychloridan in diversen Proben von Mövenern, Hasenleber, Rehleber (aus Schleswig-Holstein) und Seehundfettgewebe (aus Island).

Probe	<i>cis</i> -Heptachlorepoxyd	Oxychloridan
Mövene, 1	-	2.3
Mövene, 2	-	2.1
Mövene, 3	-	1.8
Mövene, 4	2.7	1.5
Mövene, 5	1.6	1.5
Hasenleber, 1	3.3	1.1
Hasenleber, 2	2.5	1.0
Hasenleber, 3	3.7	1.3
Hasenleber, 4	2.6	1.3
Hasenleber, 5	3.2	1.5
Rehleber, 1	1	9
Rehleber, 2	2	12
Rehleber, 3	6	14
Rehleber, 4	7	17
Rehleber, 5	9	12
Seehund, 1 (Fett)	0.14	0.66
Seehund, 2 (Fett)	0.18	0.54
Seehund, 1 (Leber)	0.06	0.57
Seehund, 2 (Leber)	0.05	0.45
Seehund, 1 (Hirn)	0.11	0.57
Seehund, 2 (Hirn)	-	0.48

scher und nicht-enzymatischer Abbauprozesse chiraler Schadstoffe, sondern läßt sich auch bei kleinen Trennfaktoren zur präparativen Isolierung nahezu reiner Enantiomere einsetzen.

Eingegangen am 2. April,  
veränderte Fassung am 7. Juli 1994 [Z 6819]

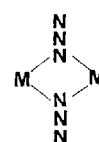
- [1] A. Miyazaki, T. Hotta, S. Marumo, M. Sakai, *J. Agric. Food Chem.* **1978**, *26*, 975–977; A. Miyazaki, M. Sakai, S. Marumo, *ibid.* **1979**, *27*, 1403–1405; *ibid.* **1980**, *28*, 1310–1311.
- [2] R. Kallenborn, H. Hühnerfuss, W. A. König, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 328–329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 320–321; H. Hühnerfuss, J. Faller, R. Kallenborn, W. A. König, P. Ludwig, B. Pfaffenberger, M. Oehme, G. Rimkus, *Chirality* **1993**, *5*, 393–399.
- [3] W. A. König, D. Icheln, T. Runge, B. Pfaffenberger, P. Ludwig, H. Hühnerfuss, *J. High Res. Chromatogr.* **1991**, *14*, 530–536.
- [4] W. A. König, B. Gehrcke, T. Runge, C. Wolf, *J. High Res. Chromatogr.* **1993**, *16*, 376–378.
- [5] B. Pfaffenberger, H. Hühnerfuss, B. Gehrcke, I. H. Hardt, W. A. König, G. Rimkus, *Chemosphere*, im Druck.
- [6] H.-R. Buser, M. D. Müller, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 3168–3175; H.-R. Buser, M. D. Müller, C. Rappe *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1533–1540; H.-R. Buser, M. D. Müller, *ibid.* **1993**, *27*, 1211–1220; M. D. Müller, M. Schlabach, M. Oehme, *ibid.* **1992**, *26*, 566; S. Mössner, T. R. Spraker, P. R. Becker, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1992**, *24*, 1171–1180; R. Kallenborn, M. Oehme, W. Vetter, H. Parlar, *ibid.* **1994**, *28*, 89–98.
- [7] S. J. Cristol, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1894.
- [8] K. Möller, C. Bretzke, H. Hühnerfuss, R. Kallenborn, J. N. Kinkel, J. Kopf, G. Rimkus, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 911–912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 882–884.
- [9] H. Kleeneyer, W. Thiemann, *Chemosphere* **1986**, *15*, 687–692.
- [10] W. A. König, B. Gehrcke, D. Icheln, P. Evers, J. Dönnecke, W. Wang, *J. High Res. Chromatogr.* **1992**, *15*, 367–372.
- [11] W. A. König, B. Gehrcke, D. H. Hochmuth, C. Mlynck, H. Hopf, *Tetrahedron Asym.* **1994**, *5*, 347–350.
- [12] Es wurden Stahlsäulen (2 m × 5.3 mm), gepackt mit 2.5% gleicher Gewichtsanteile Cyclodextrinderivat und Polysiloxan OV 1701 auf Chromosorb G-HP, 100–120 Mesh, bei Temperaturen zwischen 110 und 160 °C und Helium als Trägergas mit einem Vordruck zwischen 310 und 600 kPa, entspr. 240 bzw. 620 mL min<sup>-1</sup>, verwendet; siehe auch: I. H. Hardt, W. A. König, *J. Chromatogr. A* **1994**, *666*, 611–615.
- [13] V. Schurig, H. Grosenick, B. S. Green, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1690–1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1662–1663.
- [14] D. U. Staerk, A. Shitangkoon, G. Vigh, *J. Chromatogr. A* **1994**, *663*, 79–85.
- [15] J. Meinwald, R. Thompson, D. L. Pearson, W. A. König, T. Runge, W. Francke, *Science* **1991**, *251*, 560–561.
- [16] Referenzproben sind zu beziehen bei: Dr. Ehrenstorfer GmbH, Bgm.-Schloss-Str. 6a, D-86199 Augsburg.

## Die Vielseitigkeit des Azid-Ions als Ligand: Verknüpfung von Ni<sup>II</sup>-Zentren zur Kette durch abwechselnd drei End-on- und eine End-to-end-Brücke\*\*

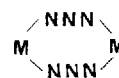
Joan Ribas\*, Montserrat Monfort, Barindra Kumar Ghosh und Xavier Solans

In den vergangenen Jahren haben sich mehrere Arbeitsgruppen mit dem Zusammenhang zwischen magnetischen und strukturellen Eigenschaften von  $\mu$ -Azidonickel(II)-Komplexen beschäftigt<sup>[1,2]</sup>. Wir bearbeiten dieses Gebiet nun systematisch<sup>[3–5]</sup> und haben dabei je nach verwendetem zusätzlichem Aminliganden zwei Verbindungsklassen charakterisiert (Schema 1). Der verbrückende Ligand führt bei der *End-to-end*(EE)-Koordinationsart zu antiferromagnetischen (AF) zweikernigen<sup>[3a]</sup>

ferromagnetische Kopplung      antiferromagnetische Kopplung



end-on



end-to-end

Schema 1. Azidkoordinationsmöglichkeiten.

oder eindimensional-polymeren (1D) Systemen<sup>[3b–e]</sup>. Dagegen wurden bei *End-on*(EO)-Koordinationsart einige zweikernige<sup>[4a,b]</sup>, eine vierkernige<sup>[4c]</sup> und mehrere eindimensional-polymere ferromagnetische (F) Verbindungen<sup>[4b]</sup> isoliert. Auch ein zweidimensionaler (2D) Komplex mit sowohl EE- als auch EO-Koordinationsart wurde charakterisiert (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Dieser zeigt insgesamt ein AF-Verhalten, wobei bei tiefen Temperaturen eine Verkantung der Spins auftritt. Diese unterschiedlichen Ligandenkoordinationsarten EE und EO führen zu unterschiedlichen magnetischen Kopplungen. Dies scheint allgemein für Metall-Ionen wie Cu<sup>II</sup><sup>[6]</sup>, Mn<sup>III</sup><sup>[7]</sup> und Mn<sup>III</sup><sup>[8]</sup> sowie Co<sup>II</sup><sup>[9]</sup> zu gelten.

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen haben wir besonders berücksichtigt, daß das 2D-System (Abb. 1) einen terminalen Azidoliganden an jedem Ni<sup>II</sup> aufweist. Dies sollte drei EO-Brücken möglich machen, und wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung von [Ni(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tmeda)]<sub>n</sub> (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin), in

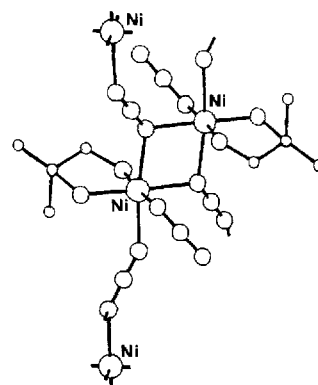


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur des 2D-Komplexes [Ni(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dmpd)]<sub>n</sub> (dmpd = 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin), die die verschiedenen Arten der Azidkoordination zeigt: EO, EE und terminal [5].

[\*] Prof. J. Ribas, Dr. M. Monfort, Dr. B. K. Ghosh  
Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona  
Diagonal, 647, E-08028 Barcelona (Spanien)  
Telefax: Int. + 343/411-1492  
Prof. X. Solans  
Universitat de Barcelona (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica gefördert (Projekt PB91-0241).

dem die  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentren abwechselnd durch drei EO- und einer EE-Brücke zu einer Kette verknüpft sind (Abb. 2)<sup>[10]</sup>. Jedes  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrum vervollständigt seine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre durch einen zweizähnigen tmeda-Liganden. Die wichtigsten Strukturparameter sind die Ni-N-Ni-Winkel. Der gemittelte Wert für die EO-Koordination ist  $84.2^\circ$ ; dies ist der kleinste für ein Metallatom bekannte Wert<sup>[2-9]</sup>. Bei der EE-Koordination beträgt der Ni-N-N-Winkel  $138^\circ$  und der  $\text{Ni-N}_3\text{-Ni}$ -Diederwinkel  $0^\circ$ . Für die Diskussion des magnetischen Verhaltens ist dies sehr wichtig.

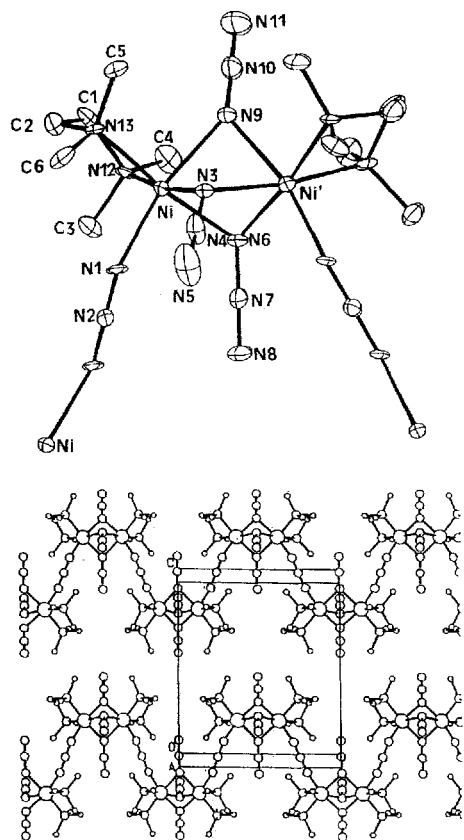


Abb. 2. Oben: Struktur von  $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{tmeda})]_n$  im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ] (Standardabweichung in Klammern): Ni-N1 2.062(4), Ni-N3 2.120(3), Ni-N6 2.139(5), Ni-N9 2.160(6), Ni-Ni' 2.8692(7), Ni-N12 2.132(3), Ni-N13 2.150(3); N1-Ni-N3  $91.9(2)$ , N1-Ni-N6  $92.8(2)$ , N3-Ni-N6  $83.79(14)$ , N1-Ni-N9  $166.6(2)$ , N3-Ni-N9  $77.3(2)$ , N6-Ni-N9  $78.3(3)$ , N2-N1-Ni  $138.0(2)$ , N1-N2-Ni(ii)  $180.0$ , Ni-N3-Ni'  $85.16(13)$ , Ni-N6-Ni'  $84.3(2)$ , Ni-N9-Ni'  $83.2(3)$ . Unten: Anordnung im Kristall.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität im Festkörper wurde an einer Pulverprobe im Temperaturbereich von 290 bis 4 K untersucht. Aus dem magnetischen Verhalten ergibt sich eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Ni-Zentren (Abb. 3). Der  $\chi_M$ -Wert steigt mit sinkender Temperatur, erreicht ein Maximum bei 47 K und sinkt dann wieder bis 4 K. Um diesen Befund zu erklären, müssen wir zwei Kopplungskonstanten  $J$  annehmen (alternierende Kette):  $J_1$  für die EE- und  $J_2$  für die EO-Koordination, wobei  $J_1$  negativ sein muß (AF)<sup>[3]</sup> und  $J_2$  wegen des kleinen Ni-N-Ni-Winkels negativ (AF) oder positiv (F) sein kann. Wir haben die Datenanpassung mit der Borrás-Formel<sup>[11a]</sup> für eine alternierende  $S=1$ -AF-Kette und mit der Standardformel<sup>[12]</sup> für einen zweikernigen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex (d.h. mit der Annahme  $J_2 = 0$ )

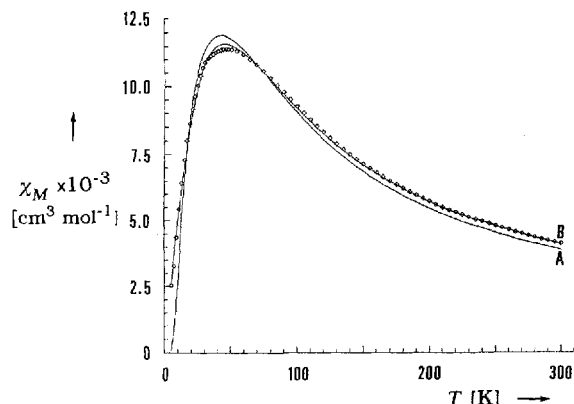


Abb. 3. Auftragung von  $\chi_M$  (○) gegen  $T$  für  $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{tmeda})]_n$ . Die durchgezogenen Linien geben die besten berechneten Kurven für zweikernige  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe (A) und für eine alternierende AF-Kette (B) aus diesen Komplexen wieder.

durchgeführt. Die Parameter der besten Anpassung mit ihren Zuverlässigkeitsfaktoren  $R$  sind:  $J_1 = -31.8 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -6.9 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.35$  und  $R = 1.5 \times 10^{-4}$  für das alternierende 1D-System und  $J_1 = -29.3 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.26$  und  $R = 6.6 \times 10^{-3}$  für eine zweikernige Einheit (Abb. 3). Für die maximale Suszeptibilität ergaben sich folgende Werte: 0.01141 (experimentell), 0.01160 (alternierende Kette) und  $0.01192 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (zweikernige Einheit). In beiden Fällen ist der experimentelle Wert kleiner als der berechnete, wobei der Unterschied von Zweikernmodell größer ist. Dies weist eindeutig auf eine antiferromagnetische Kopplung in beiden Teilen der Kette hin ( $J_1$  und  $J_2$  negativ). In der Literatur ist keine Formel für eine ferro-antiferromagnetische alternierende  $S=1$ -Kette bekannt, aber nach der bekannten Formel für ein  $S=1/2$ -System<sup>[11b]</sup> sollte das Maximum höher sein als das der Zweikernspezies.

Unsere Untersuchungen an 1D- $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen mit EE-Koordination hatten gezeigt<sup>[3d,e]</sup>, daß bei einem Ni-N-N-Winkel von  $138^\circ$  und einem  $\text{Ni-N}_3\text{-Ni}$ -Diederwinkel von  $0^\circ$  der Wert von  $J_1$  nahe  $-40 \text{ cm}^{-1}$  sein sollte. Das Verhalten des  $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{Ni}]$ -Einheit ist aber sehr schwer vorherzusagen. Tatsächlich zeigen alle bisher bekannten  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Mehrkernkomplexe mit EO-Brücke(n) ferromagnetische Kopplungen<sup>[2,4]</sup> und Ni-N-Ni-Winkel nahe  $103^\circ$ . Bei analogen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen erklärten Kahn et al. das ferromagnetische Verhalten mit zufälliger Orthogonalität<sup>[13]</sup> und mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen an Modellsystemen<sup>[14]</sup>, die zur Theorie der Spinpolarisation führten. Die zufällige Orthogonalität tritt bei Cu-N-Cu-Winkeln nahe  $103^\circ$  auf<sup>[13]</sup>. Bei den analogen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen liegt der Ni-N-Ni-Winkel zwischen 100 und  $105^\circ$ . Daher ist es nicht überraschend, daß die Ni-Zentren in diesen Komplexen ferromagnetisch gekoppelt sind. In unserem Fall ist der Winkel mit im Mittel  $84^\circ$  der kleinste bisher in einem Azidometallkomplex gefundene<sup>[15]</sup>. Dies ist wahrscheinlich der Hauptgrund für den negativen Wert, der für  $J_2$  bei der Anpassung an die experimentellen Daten erhalten wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der hier vorgestellte  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex ein weiteres Beispiel dafür ist, wie ein Wechsel des nicht überbrückenden Liganden ( $\text{dmpd} \rightarrow \text{tmeda}$ ) drastische Veränderungen in der Art der Koordination durch den  $\mu$ -Azidoliganden und damit natürlich auch in der magnetischen Wechselwirkung, die durch die Brücke vermittelt wird, hervorrufen kann. Wir versuchen derzeit, die Natur und Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Typen von Nickelzentren (Ni-N-Ni-Winkel der EO-Brücke  $105$  bzw.  $80^\circ$ ) weiter aufzuklären.

## Experimentelles

Eine Lösung von tmeda (0.3 g, 2 mmol) in Acetonitril (10 mL) wurde zu einer gerührten wäßrigen Lösung (25 mL) von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.74 g, 2 mmol) getropft. Nach Filtration wurde in Wasser (10 mL) gelöstes  $\text{NaN}_3$  (0.26 g, 4 mmol) langsam zugegeben. Innerhalb weniger Minuten fiel etwas grünlich-weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und verworfen wurde. Aus der klaren, dunkelgrünen Lösung wurden durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur nach einer Woche grüne Einkristalle erhalten, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichte (0.42 g, 80%).

Eingegangen am 4. Mai,  
veränderte Fassung am 16. Juni 1994 [Z 6894]

- [1] a) F. Wagner, M. T. Mocella, M. J. D'Aniello, Jr., A. H. J. Wang, E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2625; b) C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, D. M. Duggan, F. Wagner, E. K. Barefield, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 604; c) P. Chaudhuri, M. Guttman, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1618.
- [2] a) M. I. Arriortua, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 263; b) R. Cortés, J. I. Ruiz de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, K. Urtiaga, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723.
- [3] a) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3557; b) A. Escuer, R. Vicente, M. S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2975; c) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1033; d) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *ibid.* **1993**, *32*, 3727; e) *ibid.* **1994**, *33*, 1842.
- [4] a) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920; b) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 484; c) J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *ibid.* **1993**, *32*, 695.
- [5] a) M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 350; b) J. Ribas, M. Monfort, X. Solans, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 742.
- [6] R. Cortés, M. K. Urtiaga, L. Lezama, J. I. Ruiz de Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3685, zit. Lit.
- [7] R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2697. Der Mn-N-Mn-Winkel beträgt  $104.6^\circ$ , und  $J/k$  ist  $+3.5$  K.
- [8] a) B. R. Stults, R. S. Marianelli, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 722; b) A. K. Gregson, N. T. Moxon, *ibid.* **1982**, *21*, 586.
- [9] A. Bencini, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1958.
- [10] Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $0.71069 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator, 298 K, Lorentz-Polarisations-, aber keine Absorptionskorrektur; Datensammlung:  $\omega/2\theta$ , Lösung: Standard-Patterson-Methode (Programm SHELXS), Verfeinerung: Programm SHELXS93. Die zwölf Methyl-H-Atome wurden in einer Differenzdichtekarte lokalisiert, während die Positionen der restlichen vier berechnet und mit einem isotropen Temperaturfaktor verfeinert wurden (Reiter-Modell). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Ni}_2$  ( $M = 517.92$ ), monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 16.366(3)$ ,  $b = 11.3944(12)$ ,  $c = 13.485(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.34(1)^\circ$ ,  $V = 2309.9(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.489 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 16.61 \text{ cm}^{-1}$ , Kristallgröße  $0.1 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ,  $F(000) = 1088.0$ , 1843 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1793 als beobachtet eingestuft mit  $I > 2\sigma(I)$ , 189 Parameter,  $R(F_o) = 0.031$ ,  $R_w(F_o) = 0.0766$  und  $S = 0.982$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) J. J. Borrás-Almenar, Dissertation, Universitat de Valencia, **1992** (Adresse: Departament de Química Inorgànica – Universitat de Valencia – Doctor Moliner, 50, E-46100 Burjassot (Valencia, Spanien); J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Clurely, R. Georges, *Inorg. Chem.*, im Druck; b) G. de Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguer, A. Caneschi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1046.
- [12] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 239.
- [13] J. Comarmond, P. Plumeré, J.-M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330.
- [14] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.
- [15] P. Mason, G. A. Rusholme, *Chem. Commun.* **1971**, 496. Die Autoren berichten über einen diamagnetischen, zweikernigen  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplex mit einem CO- und drei EO-koordinierenden Azidoliganden, aber die Qualität der Röntgenstrukturanalyse war nicht gut.

## NiO/CaO-katalysierte Bildung von Synthesegas durch Kopplung der exothermen Verbrennung von Methan mit der endothermen Umsetzung von $\text{CO}_2$ und Wasserdampf mit Methan

Vasant R. Choudhary\*, Amarjeet M. Rajput und Bathula Prabhakar

Eine selektive, material- und energieeffiziente sowie sichere Methode zur Umwandlung von Methan in Synthesegas (im  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis 2.0, wie es für die Methanol- und die Fischer-Tropsch-Synthese benötigt wird) ist von großer Bedeutung. So kann Erdgas über Synthesegasreaktionen für die Umwandlung in höherwertige und/oder leichter transportable Produkte nutzbar gemacht werden<sup>[1]</sup>. Derzeit wird Synthesegas meist durch katalytische Umsetzung von Methan mit Wasserdampf gewonnen<sup>[2,3]</sup>, wobei sich der hohe Energiebedarf, ein für die Methanol- und Fischer-Tropsch-Synthese zu hohes  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis sowie die geringe CO-Selektivität nachteilig auswirken. Viele Arbeitsgruppen<sup>[4–10]</sup> versuchen, Synthesegas durch partielle katalytische Oxidation von Methan ohne zusätzliche Energiezufuhr zu gewinnen. Obwohl diese partielle katalytische Oxidation von Methan nur schwach exotherm ist, führt eine Abnahme der CO-Selektivität (durch vollständige Verbrennung von Methan, die stark exotherm ist) doch zu einem starken Ansteigen der Reaktionstemperatur. Eine zu starke Methanverbrennung, verbunden mit einer hohen Raumausschüttung (Reaktionsgeschwindigkeit pro Volumeneinheit), erzeugt in eng begrenzten Katalysatorbereichen sehr hohe Temperaturen. Insbesondere bei Umsetzungen im Industriemaßstab ist es daher schwierig, die Reaktionswärme vom Reaktor abzuführen, und der Reaktionsprozeß wird schwer steuer- und kontrollierbar. Um die Probleme der endo- und exothermen Synthesegasreaktionen zu überwinden, stellen wir hier eine Kopplung beider Reaktionen vor. Dabei werden die exotherme Methanverbrennung und die stark endotherme Wasserdampf- und Kohlendioxidumsetzung mit Methan gleichzeitig über dem gleichen Katalysator ( $\text{NiO}/\text{CaO}$ ) durchgeführt. Auf diese Weise wird Synthesegas bei hoher Raumausschüttung mit hohem Methanumsatz sicher und energieeffizient in einem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis nahe 2.0 erhalten. Unsere Ergebnisse zeigen, daß durch Änderung der Reaktionsbedingungen, besonders der Reaktionstemperatur und der  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ - und  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse im Zustrom, der gekoppelte Prozeß schwach exotherm, annähernd thermisch neutral oder schwach endotherm gehalten werden kann. So wird wenig oder keine zusätzliche Energie benötigt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, den Prozeß so zu gestalten, daß er in einem einfachen adiabatischen Reaktor durchgeführt werden könnte, was mit zusätzlichen Vorteilen verbunden wäre.

Die Ergebnisse der Kopplung der beiden Reaktionen unter verschiedenen Prozeßbedingungen sind in den Abbildungen 1 und 2 zusammengefaßt. Die Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  während des Prozesses äußert sich in unerwünschten Umsetzungen beider Substanzen. Die Netto-Reaktionswärme ( $\Delta H_r$ ) wird durch Subtraktion der Bildungswärme (bei Reaktionstemperatur) der Komponenten im Zustrom von der der Komponenten im Produktstrom abgeschätzt. Bei der Kopplung der exothermen und endothermen Methanumsetzung sind der Methanumsatz (90%) und die CO-Ausbeute hoch, das  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis beträgt (bei hoher Raumausschüttung) nahe 2.0, sofern die Prozeß-

[\*] Dr. V. R. Choudhary, A. M. Rajput, Dr. B. Prabhakar  
Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory  
Pune-411008 (Indien)  
Telefax: Int. + 212-330233/334761