

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

Probe	<i>cis</i> -Heptachlorepoxyd	Oxychlordan
Mövenei, 1	-	2.3
Mövenei, 2	-	2.1
Mövenei, 3	-	1.8
Mövenei, 4	2.7	1.5
Mövenei, 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]

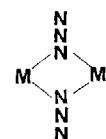
- [1] A. Miyazaki, T. Hotta, S. Marumo, M. Sakai, *J. Agric. Food Chem.* **1978**, *26*, 975–977; A. Miyazaki, M. Sakai, S. Marumo, *ibid.* **1979**, *27*, 1403–1405; *ibid.* **1980**, *28*, 1310–1311.
- [2] R. Kallenborn, H. Hühnerfuss, W. A. König, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 328–329; *Angew. Chem. 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. Gehrke, T. Runge, C. Wolf, *J. High Res. Chromatogr.* **1993**, *16*, 376–378.
- [5] B. Pfaffenberger, H. Hühnerfuss, B. Gehrke, 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. Kleineyer, W. Thiemann, *Chemosphere* **1986**, *15*, 687–692.
- [10] W. A. König, B. Gehrke, D. Icheln, P. Evers, J. Dönncke, W. Wang, *J. High Res. Chromatogr.* **1992**, *15*, 367–372.
- [11] W. A. König, B. Gehrke, D. H. Hochmuth, C. Mlynek, H. Hopf, *Tetrahedron Asymm.* **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⁻¹, 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.-Schlosser-Str. 6a, D-86199 Augsburg.

Die Vielseitigkeit des Azid-Ions als Ligand: Verknüpfung von Ni^{II}-Zentren zur Kette durch abwechselnd drei End-on- und eine End-to-end-Brücke**

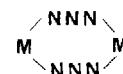
Joan Ribas*, Montserrat Monfort, Barindra Kumar Ghosh und Xavier Solans

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

ferromagnetische Kopplung antiferromagnetische Kopplung



end-on



end-to-end

Schema 1. Azidkoordinationsmöglichkeiten.

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

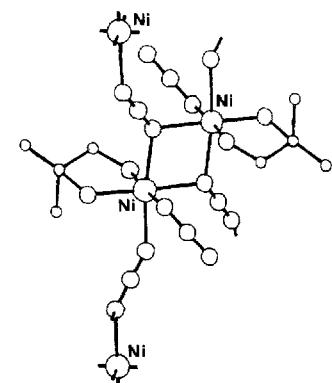


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur des 2D-Komplexes $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{dmmpd})]_n$ ($\text{dmmpd} = 2,2\text{-Dimethylpropan-1,3-diamin}$), die die verschiedenen Arten der Azidkoordination zeigt: EO, EE und terminal [5].

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen haben wir besonders berücksichtigt, daß das 2D-System (Abb. 1) einen terminalen Azidoliganden an jedem Ni^{II} aufweist. Dies sollte drei EO-Brücken möglich machen, und wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{tmeda})]_n$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N'\text{-Tetramethylethylenediamin}$), in

[*] Prof. J. Ribas, Dr. M. Monfort, Dr. B. K. Ghosh
Departament de Química Inorgàrica, Universitat de Barcelona
Diagonal, 647, E-08028 Barcelona (Spanien)
Telefax: Int. + 34/3411-1492

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 Ni^{II}-Zentren abwechselnd durch drei EO- und einer EE-Brücke zu einer Kette verknüpft sind (Abb. 2)^[10]. Jedes Ni^{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°; dies ist der kleinste für ein Metallatom bekannte Wert^[2-9]. Bei der EE-Koordination beträgt der Ni-N-Ni-Winkel 138° und der Ni-N₃-Ni-Diederwinkel 0°. Für die Diskussion des magnetischen Verhaltens ist dies sehr wichtig.

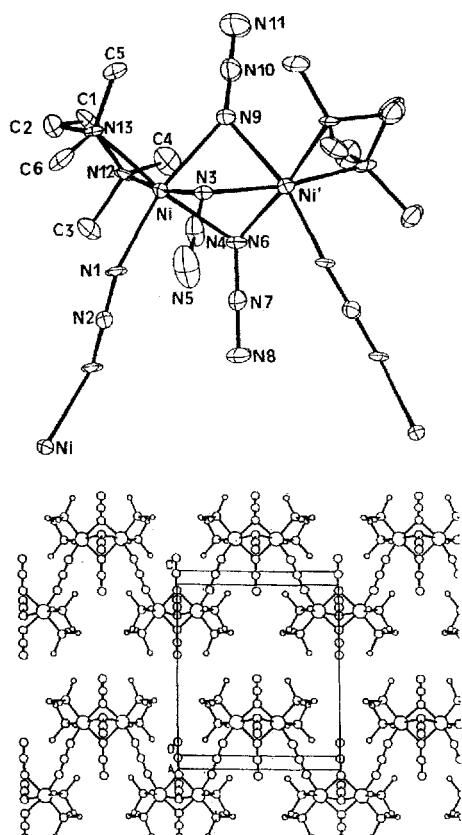


Abb. 2. Oben: Struktur von $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{tmeda})]_n$ im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] (Standardabweichung in Klammern): Ni-N1 2.062(4), Ni-N3 2.120(3), Ni-N6 2.139(5), Ni-N9 2.160(6), Ni-Ni' 2.8692(7), Ni-N12 2.132(3), Ni-N13 2.150(3); Ni-Ni-N3 91.9(2), Ni-Ni-N6 92.8(2), N3-Ni-N6 83.79(14), Ni-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-N1(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 χ_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)^[3] 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^[11a] für eine alternierende S=1-AF-Kette und mit der Standardformel^[12] für einen zweikernigen Ni^{II}-Komplex (d.h. mit der Annahme $J_2 = 0$)

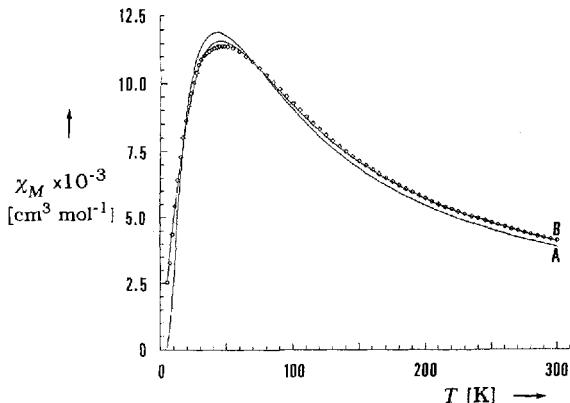


Abb. 3. Auftragung von χ_M (\diamond) gegen T für $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2(\text{tmeda})]_n$. Die durchgezogenen Linien geben die besten berechneten Kurven für zweikernige Ni^{II}-Komplexe (A) und für eine alternierende AF-Kette (B) aus diesen Komplexen wieder.

durchgeführt. Die Parameter der besten Anpassung mit ihren Zuverlässigkeit faktoren 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 zum 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^[11b] sollte das Maximum höher sein als das der Zweikernspezies.

Unsere Untersuchungen an 1D-Ni^{II}-Komplexen mit EE-Koordination hatten gezeigt^[3d, e], daß bei einem Ni-N-Ni-Winkel von 138° und einem Ni-N₃-Ni-Diederwinkel von 0° der Wert von J_1 nahe -40 cm^{-1} sein sollte. Das Verhalten der $\text{Ni}(\text{N}_3)\text{Ni}$ -Einheit ist aber sehr schwer vorherzusagen. Tatsächlich zeigen alle bisher bekannten Ni^{II}-Mehrkernkomplexe mit EO-Brücke(n) ferromagnetische Kopplungen^[2, 4] und Ni-N-Ni-Winkel nahe 103°. Bei analogen Cu^{II}-Komplexen erklärten Kahn et al. das ferromagnetische Verhalten mit zufälliger Orthogonalität^[13] und mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen an Modellsystemen^[14], die zur Theorie der Spinpolarisation führten. Die zufällige Orthogonalität tritt bei Cu-N-Cu-Winkeln nahe 103° auf^[13]. Bei den analogen Ni^{II}-Komplexen liegt der Ni-N-Ni-Winkel zwischen 100 und 105°. 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° der kleinste bisher in einem Azidometallkomplex gefundene^[15]. 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 Ni^{II}-Komplex ein weiteres Beispiel dafür ist, wie ein Wechsel des nicht überbrückenden Liganden (dmpd → tmeda) drastische Veränderungen in der Art der Koordination durch den μ -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°) 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 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. Guttmann, 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-Bardia, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 263; b) R. Cortés, J. I. Ruiz de Laramendi, 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-Bardia, *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-Bardia, *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-Bardia, *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 Laramendi, 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°, 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 Å, Graphit-Monochromator, 298 K, Lorentz-Polarisations-, aber keine Absorptionskorrektur; Datensammlung: $\omega/2\theta$, Lösung: Standard-Patterson-Methode (Programm SHELLS), Verfeinerung: Programm SHELLS93. 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). $-C_{12}H_{32}N_{16}Ni_2$ ($M = 517.92$), monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 16.366(3)$ Å, $b = 11.3944(12)$ Å, $c = 13.485(2)$ Å, $\beta = 113.34(1)^{\circ}$, $V = 2309.9(6)$ Å 3 , $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.489$ g cm $^{-3}$, $\mu = 16.61$ cm $^{-1}$, Kristallgröße $0.1 \times 0.2 \times 0.1$ mm 3 , $F(000) = 1088.0$, 1843 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 1793 als beobachtet eingestuft mit $I > 2\sigma(I)$, 189 Parameter, $R(F_0) = 0.031$, $R_w(F_0) = 0.0766$ und $S = 0.982$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystalllographic 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. Curely, R. Georges, *Inorg. Chem.*, im Druck; b) G. de Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguera, 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 Mn¹-Komplex mit einem CO- und drei EO-kordinierenden Azolidoliganden, 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 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 H_2/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^[1]. Derzeit wird Synthesegas meist durch katalytische Umsetzung von Methan mit Wasserdampf gewonnen^[2, 3], wobei sich der hohe Energiebedarf, ein für die Methanol- und Fischer-Tropsch-Synthese zu hohes H_2/CO -Verhältnis sowie die geringe CO-Selektivität nachteilig auswirken. Viele Arbeitsgruppen^[4–10] versuchen, Synthesegas durch partielle katalytische Oxidation von Methan ohne zusätzliche Energiezufluss 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 Raumausbeute (Reaktionsgeschwindigkeit pro Volumeneinheit), erzeugt in eng begrenzten Katalysatorkörpern 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 (NiO/CaO) durchgeführt. Auf diese Weise wird Synthesegas bei hoher Raumausbeute mit hohem Methanumsatz sicher und energieeffizient in einem H_2/CO -Verhältnis nahe 2.0 erhalten. Unsere Ergebnisse zeigen, daß durch Änderung der Reaktionsbedingungen, besonders der Reaktionstemperatur und der CH_4/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 CO_2 und H_2O während des Prozesses äußert sich in unerwünschten Umsetzungen beider Substanzen. Die Netto-Reaktionswärme (ΔH_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 H_2/CO -Verhältnis beträgt (bei hoher Raumausbeute) 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