

Die katalytische oxidative Kupplung von Methan

Jack H. Lunsford*

Eine der großen Herausforderungen auf dem Gebiet der Heterogenkatalyse ist die Umwandlung von Methan in wertvollere Chemikalien und Brennstoffe. Von besonderer Bedeutung ist die Reaktion zu Ethylen, das durch oxidative Kupplung von Methan erhältlich ist. In dieser Reaktion wird Methan zunächst zu Ethan und danach zu Ethylen oxidiert. Das Reaktionssystem ist von Interesse, weil es sowohl einen heterogenen Teil, die Aktivierung von CH_4 an einer Metallocid-Oberfläche, als auch einen homogenen, Radikalreaktionen in der Gasphase, umfaßt. Ethan entsteht hauptsächlich aus $\cdot\text{CH}_3$ -Radikalen, die an der Katalysatoroberfläche gebildet werden und in der Gasphase dimerisie-

ren. Die Ausbeute an C_2H_4 und C_2H_6 wird durch Nebenreaktionen der $\cdot\text{CH}_3$ -Radikale mit der Oberfläche und durch die Weiteroxidation von C_2H_4 sowohl an der Katalysatoroberfläche als auch in der Gasphase begrenzt. Zur Zeit kann mit den besten Katalysatoren bei einmaligem Durchgang durch den Reaktor ein Umsatz von 20 % des Methans mit einer Selektivität von insgesamt 80 % bezüglich der Produkte C_2H_4 und C_2H_6 erreicht werden. Über die aktiven Zentren weiß man weniger als über den Reaktionsmechanismus, doch scheinen bei einigen Katalysatoren reaktive Sauerstoff-Ionen für die Aktivierung von Methan erforderlich zu sein; auf die Existenz von O^- - oder O_2^{2-} -Ionen gibt es

spektroskopische Hinweise. Außer der oxidativen Kupplung von Methan sind auch Kreuzkupplungsreaktionen, zum Beispiel zwischen Methan und Toluol zu Styrol, untersucht worden. Oft sind dabei die gleichen Katalysatoren wirksam, und wieder scheinen an der Oberfläche erzeugte Radikale beteiligt zu sein. Es gibt noch kein technisches Verfahren zur oxidativen Methankupplung, aber umfangreiche Forschungsarbeiten haben zumindest zu einem Verständnis der auftretenden Elementarreaktionen geführt.

Stichworte: Katalyse · Methan · Oxidationen · Radikale · Reaktionsmechanismen

1. Einleitung

Methan, ein Hauptbestandteil von Erdgas, ist eine ergiebige Quelle für Kohlenwasserstoffe, wird aber hauptsächlich als relativ billiger und sauber verbrennender Brennstoff verwendet. Bestimmte Chemikalien wie Ammoniak und Methanol sind indirekt aus Methan über das Reforming-Verfahren, bei dem Methan mit Wasser bei hohen Temperaturen zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid reagiert, zugänglich. Wegen der gewaltigen Erdgasvorräte auf der Erde ($1.4 \times 10^{14} \text{ m}^3$)^[1] besteht ein großer wirtschaftlicher Anreiz, ein Verfahren zur Umwandlung von Methan in wertvollere Chemikalien und Brennstoffe zu entwickeln. Das Streben nach einer solchen Methode und die damit verbundene wissenschaftliche Herausforderung haben in den letzten zehn Jahren in großem Umfang die Erforschung der direkten Umwandlung von Methan in Ethylen, Methanol, Formaldehyd usw. stimuliert. Diese Arbeiten konzentrierten sich auf Reaktionen in der Gasphase (nichtkatalytisch und zumeist unter hohem Druck)^[2, 3] sowie auf katalytische Reaktionen in Lösung und an Oberflächen. Der kürzlich erschienene Bericht von

Lin und Sen^[4] beschreibt eines der wenigen homogenkatalytischen Systeme, in denen Methan in eine andere organische Verbindung umgewandelt wird, und zwar in Essigsäure mit Hilfe eines Rhodiumkomplexes.

Die Arbeiten zur direkten Umwandlung von Methan beschäftigten sich überwiegend mit der oxidativen Kupplung, bei der Methan und Sauerstoff katalytisch zu Ethan und Wasser umgesetzt werden. Ethan reagiert in situ zu Ethylen, und über andere Reaktionsfolgen werden kleine Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen gebildet. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe (Ethan, Ethylen und höhere Kohlenwasserstoffe) werden oft als C_{2+} -Produkte bezeichnet. Nicht nur wegen seines Preises, sondern auch wegen der Größe des Marktsegments ist Ethylen das eigentliche Zielmolekül. Es wird industriell von allen organischen Verbindungen im weitaus größten Umfang – $6 \times 10^{10} \text{ kg}$ im Jahre 1992 – produziert. Neben den erwünschten Produkten entstehen nichtselektiv CO_x -Produkte (CO und CO_2), deren Bildung unerwünscht ist, da sie die Kohlenwasserstoffausbeute reduziert. Zudem ist die Bildung von CO_2 eine stark exotherme Reaktion, und das Abführen der Wärme wäre bei der industriellen Produktion ein enormes technisches Problem. In bezug auf die Verfahrenstechnik wird die möglichst selektive Bildung von Ethylen und ein akzeptabler Methan-Umsatz bei einmaligem Kontakt mit dem Katalysator angestrebt, beispielsweise einen

[*] Prof. J. H. Lunsford
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)
Telefax: Int. + 409/845-4719

Tabelle 1. Typische Katalysatoren für die oxidative Kupplung.

Katalysator	T [°C]	v [a] [mL(min g) ⁻¹]	C:O:X [b]	C _{CH₄} [%] [c]	S [%] [d]	C ₂₊ CO _x	Lit.
Li(5 Gew.-%)/MgO	675	75	78:8:14	9	82	18	[13]
La ₂ O ₃	750	10000	8:2:90	12	67	33	[14]
Sr(1 Gew.-%)/La ₂ O ₃	880	3667	91:9:0	16	81	19	[15]
Ba(2 Mol-%)/MgO	825	2400	42:4:54	17	78	22	[16]
LiCa ₂ Bi ₃ O ₄ Cl ₆	720	25	20:10:70	42	47 [e]	53	[17]
BiOCl(10 Mol-%)/Li ₂ CO ₃ (10 Mol-%)/MgO	750	250	20:5:75	18	83	17	[18]
NaMnO ₄ (12 Gew.-%)/MgO	800	84	50:10:40	28	69	31	[19]
Mn(2 Gew.-%)/Na ₂ WO ₄ (5 Gew.-%)/SiO ₂	800	1320	45:15:39	37	65	35	[20]

[a] v entspricht der Fließgeschwindigkeit. [b] Das Verhältnis C:O:X entspricht den prozentualen Anteilen an CH₄, O₂ und Inertgas im zugeführten Gas; Gesamtdruck: 1 atm. [c] C_{CH₄} = Methan-Umsatz. [d] S = Selektivität. [e] Das Ethylen/Ethan-Verhältnis betrug 25.

Methan-Umsatz von 40 % mit einer Selektivität von 90 % bezüglich Ethylen. Wie im folgenden gezeigt wird, ist dieses Ziel noch nicht erreicht.

Unter mehr Grundlagen-chemischen Gesichtspunkten hat die Erforschung der oxidativen Kupplung von Methan Einblick in einen ungewöhnlichen Typ der katalytischen Oxidation gewährt, an dem sowohl Oberflächenreaktionen als auch Radikalreaktionen in der Gasphase beteiligt sind. In vielen Fällen sind die hier eingesetzten Katalysatoren untypisch für Oxidationskatalysatoren, da sie keine Übergangsmetall-Ionen enthalten. Die oxidativen Kupplungen finden im allgemeinen bei 650–880 °C statt, so daß man oft an der Grenze zur katalytischen Verbrennung, wo die Verfügbarkeit von Sauerstoff weitgehend den C₂₊-Produktanteil bestimmt, arbeitet.

In dieser Einführung in die oxidative Kupplung werden mechanistische Details und die Zentren, die die Methan-Aktivierung bewerkstelligen, diskutiert. Darüber hinaus werden in begrenztem Umfang Kreuzkupplungen behandelt, d.h. Reaktionen, bei denen sich Methylradikale mit anderen Kohlenwasserstoffradikalen verbinden. Mindestens zwei weitere, vor kurzem erschienene Übersichten geben einen genauen Überblick über die verwendeten Katalysatoren und die erhaltenen Resultate^[5, 6]. Desgleichen widmen sich andere Übersichtsartikel und mindestens ein Buch weiteren Aspekten der oxidativen Kupplung und ihrer Erforschung^[7–10].

2. Katalysatoren und Katalysergebnisse

Daß bei der oxidativen Kupplung von Methan akzeptable C₂-Ausbeuten erreicht werden können, wurde mit den Veröf-

fentlichungen von Baerns und Mitarbeitern aus dem Jahr 1984^[11] und von Ito et al. aus dem Jahr 1985^[12] offensichtlich. Baerns et al. erreichten mit einem PbO/Al₂O₃-Katalysator eine C₂-Selektivität von 58 % bei einem Methan-Umsatz von 5 %, während Ito et al. berichteten, daß ein durch Zusatz von Lithium aktivierter MgO-Katalysator, Li/MgO, eine C₂-Selektivität von 50 % bei einem Umsatz von 28 % ergab. Seit diesen ersten Ergebnissen sind für diese Kupplung Hunderte von mehr oder weniger aktiven und selektiven Katalysatoren beschrieben worden. Einige der effektiveren Katalysatoren sind zusammen mit den erreichten Umsätzen und Selektivitäten in Tabelle 1 aufgeführt.

Frühere anwendungsorientierte Forschungsarbeiten hatten oft zum Ziel, die C₂-Ausbeute zu maximieren, indem unter anderem die Zusammensetzung des Katalysators und die Partialdrücke der Reaktanten variiert wurden. Untersuchungen bezüglich der Wirtschaftlichkeit haben jedoch gezeigt, daß die C₂-Selektivität wichtiger ist als die Ausbeute, natürlich unter der Voraussetzung, daß man einen akzeptablen CH₄-Umsatz erreichen kann. Zwischen den maximal erreichbaren Selektivitäten und Umsätzen besteht ein Zusammenhang, und es ist oft nützlich, die Summe dieser Größen zu betrachten. Bei den besten derzeit bekannten Katalysatoren beträgt die Summe aus Selektivität und Umsatz ca. 100. Wegen der Probleme beim Abführen der Reaktionswärme ist die spezifische Aktivität ein zweitrangiger Faktor. Zudem ist es häufig schwierig, spezifische Aktivitäten aus den veröffentlichten Ergebnissen zu ermitteln, da die Reaktionen bei streng begrenzter Sauerstoffzufuhr durchgeführt werden, um die Selektivität zu maximieren. Dennoch kann man anhand der in Tabelle 1 aufgeführten spezifischen Fließgeschwindigkeiten die Aktivität qualitativ ab-



Jack Lunsford, geboren 1936 in Houston/Texas, studierte an der Texas A & M University und promovierte 1962 an der Rice University. 1966 kehrte er als Assistant Professor of Chemistry an die Texas A & M University zurück und wurde 1971 zum Professor ernannt. 1985 war er Guggenheim Fellow und 1992 Alexander von Humboldt Senior Scientist. Der Schwerpunkt seines Forschungsprogramms auf dem Gebiet der Heterogenkatalyse ist der Einsatz spektroskopischer Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung von aktiven Zentren und Reaktionszwischenstufen. Seine Arbeiten über an Oberflächen erzeugte Radikale in der Gasphase haben die Grundlage für das Verständnis des Mechanismus oxidativer Kupplungsreaktionen geschaffen.

schätzen. Ein weiteres Kriterium für die Beurteilung eines Katalysators ist, ob ein Verdünnungsmittel nötig ist. Umsatz und Selektivität steigen gewöhnlich bei abnehmendem Partialdruck der Reaktanten, doch möchte man das gebildete Ethylen nicht von einem großen Überschuß eines Verdünnungsgases abtrennen müssen. Demgemäß sind die besseren Katalysatoren diejenigen mit hoher C_{2+} -Selektivität auch ohne Verdünnungsmittel.

Die wirksameren Katalysatoren können in fünf Gruppen unterteilt werden: a) stark basische, reine Oxide, von denen die Oxide der leichten Lanthanoide (ausgenommen CeO_2) am besten sind; b) Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen auf basischen Oxiden als Träger (z.B. Li/MgO , Ba/MgO und $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$); c) einphasige Oxide; d) einige Übergangsmetalloxide, die Alkalimetall-Ionen enthalten, sowie e) jedes mit Hilfe von Chlorid-Ionen aktivierte derartige Material. Dubois und Cameron^[21] kamen zu dem Schluß, daß gute Katalysatoren für die oxidative Kupplung stark basische Oxide sind, die bei höheren Temperaturen p-Halbleiter sind und bewegliche Sauerstoff-Anionen enthalten. Überdies befinden sich auf ihren Oberflächen keine reduzierbaren Kationen. Heute sind zahlreiche Ausnahmen von dem Erfordernis hoher Basizität bekannt. Beispielsweise reagiert der Katalysator $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ (2 Gew.-% Mn, 5 Gew.-% Na_2WO_4) bei höheren Temperaturen nicht mit CO_2 ; diese Reaktion dient gewöhnlich als Kriterium für eine hohe Basizität. Es überrascht außerdem, daß dieser Katalysator hoch selektiv ist, denn Übergangsmetalloxide begünstigen normalerweise die Bildung von CO_x . Wir haben seine ausgezeichneten Eigenschaften experimentell bestätigt und festgestellt, daß bei 800°C und einem CH_4/O_2 -Verhältnis von 8:1 ohne Verdünnungsgas die C_{2+} -Selektivität 81 % bei einem CH_4 -Umsatz von 20 % beträgt^[22]. Wie Abbildung 1 zu entnehmen, sinkt darüber hinaus die C_{2+} -Selektivität nur geringfügig, wenn der Gesamtdruck von 1 auf 4 atm (1 atm = 101.3 kPa) erhöht wird. Der Massenfluß wurde so verändert, daß die Verweildauer im Katalysatorbett konstant blieb. Dies gilt als das erste Beispiel für ein Katalysesystem, das auch bei hohem Druck günstige Umsätze und Selektivitäten ermöglicht.

Der von Sofranko und Mitarbeitern entwickelte $\text{NaMnO}_4/\text{MgO}$ -Katalysator^[19] kann sowohl im gewöhnlichen Mischzufuhr-Verfahren als auch in einem Kreisprozeß eingesetzt werden. Bei letzterem wird der Katalysator mit Luft oxidiert, so daß

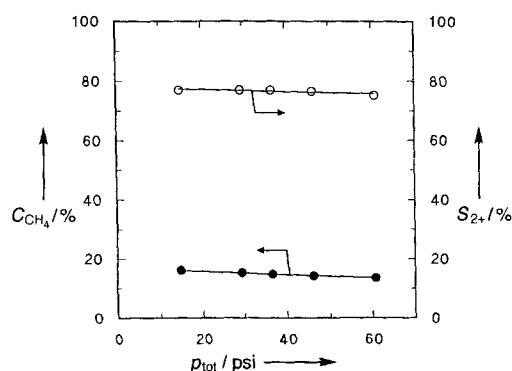


Abb. 1. Die oxidative Kupplung von Methan an einem $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysator (2 Gew.-% Mn; 5 Gew.-% Na_2WO_4) bei Drücken p von mehr als 1 atm: 0.1 g (0.22 mL) Katalysator; $T = 785^\circ\text{C}$, $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 10$; Dauer des Kontakts = 0.13 s (1 psi = 6.89 kPa). Auf den Ordinaten ist der Methan-Umsatz C_{CH_4} und die Selektivität bezüglich der C_{2+} -Produkte S_{2+} aufgetragen.

keine Anlage zur Gewinnung von Sauerstoff (aus der Luft) benötigt wird. Überdies kann man bei einem vorgegebenen Umsatz eine um annähernd 10 % höhere C_{2+} -Selektivität erreichen. Die spezifische Aktivität für die CH_4 -Umwandlung ist beim Kreisprozeß jedoch viel geringer.

Mehrere einphasige, gemischte Metallocide sind als Kupplungskatalysatoren getestet worden, aber die drastischen Bedingungen der Kupplung führen bei ihnen zu einer Phasentrennung. Bei den Perowskiten, die von Dissanayake et al. untersucht wurden (Ba-Pb -, Ba-Bi - und Ba-Sn -Perowskit)^[23], trat nur beim Ba-Sn -Perowskit keine Phasentrennung auf, doch dieser Katalysator war nicht selektiv. Bei den anderen beiden sammelte sich das Barium – vermutlich die aktive Komponente – an der Oberfläche. Veränderungen der Oberfläche sind ein häufiges Problem bei allen Mischoxiden, und der Verlust einer aktiven Komponente kann die Leistung des Katalysators beeinträchtigen. Der Verlust von Lithium bei Li/MgO oder von Blei bei $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wäre ein ernstes Hindernis für die kommerzielle Nutzung dieser Katalysatoren.

3. Der Mechanismus

3.1. Die Aktivierung von Methan

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktgemisches von der Verweildauer im Reaktor zeigt, daß der primär gebildete Kohlenwasserstoff überwiegend, wenn nicht ausschließlich, Ethan ist. Dies legt nahe, daß Ethan durch Dimerisierung von $\cdot\text{CH}_3$ -Radikalen gebildet wird. Diese Hypothese wird durch die Ergebnisse, die mit einer Mischung aus CH_4 und CD_4 erhalten wurden, gestützt. Sowohl Nelson et al.^[24] als auch Mims et al.^[25] haben gezeigt, daß das Hauptprodukt dieser Kupplung CH_3CD_3 ist. Überdies gibt es sowohl qualitative als auch quantitative Indizien dafür, daß auf die Aktivierung von Methan am Katalysator die Dimerisierung der $\cdot\text{CH}_3$ -Radikale in der Gasphase folgt. Mit Hilfe eines Verfahrens zur Messung der Elektronenspinresonanz von Matrixisolationspräparaten (MIESR) haben wir an der Oberfläche erzeugte Radikale in der Gasphase über Li/MgO ^[26], Li-MgO-Cl ^[27], Na/CaO ^[28], Na/CeO_2 ^[29], $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$ ^[30], LiNiO_2 ^[31], Li/ZnO ^[32], La_2O_3 ^[33] und weiteren Lanthanoidoxid-Katalysatoren nachgewiesen^[34]. Die in Abbildung 2 dargestellten Ergebnisse sind typisch für die Übereinstimmung der Bildungsgeschwindigkeiten der Methylradikale und der C_2 -Produkte.

Die MIESR-Apparatur, die normalerweise bei einem Druck von ca. 2 Torr (1 Torr = 133 Pa) betrieben wird, wurde so modifiziert, daß die Bildungsgeschwindigkeiten der Methylradikale und der C_2 -Produkte gleichzeitig bei 760 Torr über dem Katalysator bestimmt werden konnten. Indem ein dünnes Katalysatorbett an der Austrittsseite mit einer Öffnung versehen wurde, durch die Gas in die MIESR-Apparatur gelangte, konnte die Kupplung der Radikale in den Hohlräumen des Katalysatorbetts minimiert werden. Die Ergebnisse zeigten, daß über einem Li/MgO -Katalysator mehr als 40 % des sich bildenden Ethans durch Dimerisierung von Methylradikalen in der Gasphase entstanden waren^[35]. Mit einem völlig anderen Verfahren, das auf der massenspektrometrischen Bestimmung und der Photoionisation von Methylradikalen basiert, kamen Gutman und Mitar-

beiter^[36] zu dem Schluß, daß über 75 % des Ethans in der Gasphase dimerisierte Methylradikale sind, wenn Sr/La₂O₃ als Katalysator diente. Es mag unwahrscheinlich klingen, daß die Dimerisierung in der Gasphase in größerem Umfang ablaufen soll als an der Oberfläche; man sollte sich jedoch vor Augen halten, daß die Bindungsenergie (d. h. die Adsorptionswärme) von Methylradikalen an einem Oxid mit abgeschlossener Elektronenschale klein ist und daß der Entropiefaktor bei den hier vorherrschenden hohen Reaktionstemperaturen die Desorption begünstigt.

Diese Ergebnisse belegen überzeugend die Bedeutung von Gasphasenreaktionen bei der oxidativen Kupplung. Eine Reihe von Faktoren beeinflussen die Bildungsgeschwindigkeit der Methylradikale und die Umwandlung von Methan in C₂-Produkte. Die Auftragungen der Meßergebnisse in Abbildung 2 weisen Maxima bei ca. 3 Gew.-% Lithium auf, während wir in einer

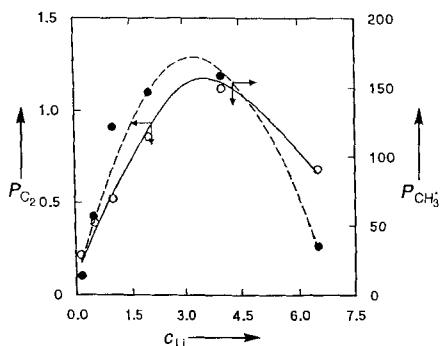


Abb. 2. Die Änderung der C₂-Produktivität P_{C_2} [$\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$] (o) und der Methylradikal-Produktivität P_{CH_3} [willkürliche Einheiten m^{-2}] (●) in Abhängigkeit vom Lithiumgehalt c_{Li} [Gew.-%] bei einem Li/MgO-Katalysator. Die Reaktionen wurden bei 700 °C durchgeführt. Die C₂-Produktivität wurde in einem Gasstrom mit einem Methan-Partialdruck von 200 Torr und einem Sauerstoff-Partialdruck von 100 Torr bestimmt (1 Torr = 133 Pa); die Methylradikal-Produktivität wurde in einem Gasstrom mit einem Methan-Partialdruck von 0.2 Torr und einem O₂-Partialdruck von 0.004 Torr bestimmt.

früheren Arbeit ein Maximum bei ca. 13 Gew.-% Lithium bestimmten^[26]. Die beiden Untersuchungen unterscheiden sich in der Temperatur, bei der der Li/MgO-Katalysator calciniert wurde, bevor er zum Einsatz kam. Die höhere Temperatur beim Calcinen (750 °C) bewirkte offenbar eine gleichmäßige Verteilung des Lithiums auf und im Magnesiumoxid. Infolgedessen wurde weniger Lithium benötigt, um das Aktivitätsmaximum zu erreichen. Kohlendioxid behindert in hohem Maße die Bildung der Methylradikale, wie in Abschnitt 3.2 noch ausführlich dargelegt wird.

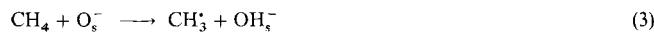
Sind die Methylradikale einmal in die Gasphase gelangt, können sie entweder dimerisieren oder Kettenverzweigungsreaktionen eingehen, die letztendlich zur Bildung von CO_x führen. Mehrere Arbeitsgruppen haben mit mäßigem Erfolg versucht, diese Heterogen-Homogen-Reaktionssysteme durch Modelle zu beschreiben^[37–39]. Ein schwieriges Problem beim Aufbau eines derartigen Modells ist die Berücksichtigung von Reaktionen der Radikale oder anderer Zwischenprodukte an der Oberfläche. Beispielsweise liefert die Gasphasenreaktion (1) Hydroxylradikale, die bei den Temperaturen, bei denen die oxidati-



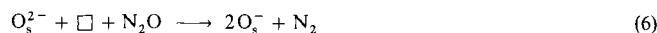
ve Kupplung stattfindet, wichtige Kettenüberträger sind. Findet die Reaktion an einer Oberfläche statt, zerstetzt sich H₂O₂ schnell, ohne daß Hydroxylradikale in die Gasphase übergehen können [Gl. (2)].



Mit Hilfe eines Modells, das auf dem von Ito et al.^[12] vorgeschlagenen Schema mit Oberflächen- [Gl. (3)–(5)] und 156 Gas-



phasenreaktionen basiert, sind die meisten Kinetikdaten erklärt worden, die mit dem Li/MgO-Katalysator erhalten wurden^[37], darunter auch die Abhängigkeit des kinetischen Isotopeneffekts von den Methan- und Sauerstoff-Partialdrücken^[40]. Der Index s bedeutet, daß die jeweiligen Moleküle oberflächengebunden sind, und \square in den Gleichungen (4) und (5) beispielsweise entspricht einer O²⁻-Leerstelle. Das Modell kann erweitert werden, indem man N₂O als Oxidationsmittel einführt, die Reaktion (5) durch Gleichung (6) ersetzt und die heterogenen Reaktionen (7)–(9) sowie relevante Gasphasenreaktionen hinzufügt^[41]. Die Reaktionen (3) und (7) erklären die inhibierende



Wirkung von Methan auf die Zersetzung von Distickstoffoxid. Bei einem gegebenen Umsatz wurden mit N₂O viel höhere C₂₊-Selektivitäten erreicht als mit O₂. Es liegt nahe, dies auf die unterschiedliche Gasphasenchemie zurückzuführen; das Modell weist jedoch auf eine starke Beteiligung von Oberflächenreaktionen hin. Das Ozonid-Ion, das bei Reaktion (8) oder bei der Rückreaktion von (9) gebildet wird, könnte die nichtselektive Oxidation von Methan bewirken (siehe Abschnitt 3.3). Mit Ausnahme der Dimerisierung der Methylradikale finden die Reaktionen bei Temperaturen unter 700 °C und einem CH₄/O₂-Verhältnis größer zwei überwiegend an der Katalysatoroberfläche statt.

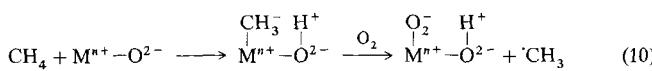
Es wurde auch versucht, die Reaktion im Sinne einer Langmuir-Hinshelwood-Kinetik zu formulieren, die impliziert, daß adsorbiertes Methan mit einer oberflächengebundenen Sauerstoffspezies reagiert^[42] oder daß die Methylradikale an der Oberfläche dimerisieren^[43]. Mehrere Untersuchungen unter Beteiligung von Transienten haben jedoch ergeben, daß Methan an den Kupplungskatalysatoren in dem hier interessierenden Temperaturbereich nicht adsorbiert vorliegt^[44–46]. Wegen der geringen Menge an Ethylen und Ethan, die bei diesen Versuchen entsteht, sind endgültige Schlüssefolgerungen bezüglich dieser Kohlenwasserstoffe – und somit auch über den Ort der Dimerisierung der Methylradikale – nicht so leicht zu ziehen. Peil et al.^[44] fanden Hinweise auf die Verzögerung der Entwicklung

von Ethan am Li/MgO-Katalysator bei 645 °C, van der Wiele und Mitarbeiter^[38] kamen zu dem Schluß, daß bei 800 °C kein Ethylen an Li/MgO adsorbiert vorliegt. Neuere Untersuchungen von Bearns und Mitarbeitern^[47] mit Hilfe eines Reaktors, der eine zeitaufgelöste Bestimmung der Produkte ermöglicht (TAP-Reaktor), bestätigen, daß an Sm₂O₃ Methylradikale nach einem Eley-Rideal-Mechanismus durch die direkte Reaktion von Methan aus der Gasphase mit oberflächengebundenen Sauerstoffspezies gebildet werden.

Untersuchungen des kinetischen Isotopeneffekts (KIE), die zuerst von Cant et al.^[48] und in jüngerer Zeit von dieser und anderen Arbeitsgruppen durchgeführt wurden^[49–52], zeigen, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine C-H-Bindung gespalten wird [Gl. (3)], wobei O₂ als Oxidationsmittel wirkt. Wir haben jedoch festgestellt, daß der kinetische Isotopeneffekt der Umsetzung von Methan an einem Li/MgO-Katalysator vom CH₄/O₂-Verhältnis und möglicherweise auch vom Gesamtdruck abhängt^[40], d. h. es gibt keinen alleinigen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Reaktionen (3) und (5) sind etwa gleich schnell. Nur mit N₂O als Oxidationsmittel lassen sich Hinweise auf einen klar definierten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt feststellen. Bei einem CH₄/N₂O-Verhältnis von 0.33 wurde ein KIE-Wert von 1.1 ermittelt, wodurch bestätigt wird, daß die Reaktion (6) geschwindigkeitsbestimmend ist^[41].

Unsere Modellrechnungen für die Reaktion von Methan mit Sauerstoff an Li/MgO zeigen, daß die Reaktionsordnung durch die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion (5) im Verhältnis zur Geschwindigkeit von Reaktion (3) bestimmt wird^[27]. Es läßt sich mit analytischen Methoden nachweisen, daß die Reaktion erster Ordnung bezüglich CH₄ und 0.5ter Ordnung bezüglich O₂ ist, wenn Reaktion (3) geschwindigkeitsbestimmend und Reaktion (5) im Gleichgewicht ist. Nehmen die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion von (5) im Vergleich zu der von Reaktion (3) ab, können die Reaktionsordnungen Werte von 0.5 bezüglich CH₄ und eins bezüglich O₂ annehmen. Wenn im Grenzfall Reaktion (5) geschwindigkeitsbestimmend ist, werden die Ordnungen null bezüglich CH₄ und eins bezüglich O₂ (oder eines anderen Oxidationsmittels). Der letzte Fall ist wiederum nur mit N₂O als Oxidationsmittel beobachtet worden^[41].

Eine andere mechanistische Streitfrage betrifft die Art und Weise, auf die die C-H-Bindung von Methan aktiviert wird. Reaktion (3) zufolge wird sie unter Abstraktion des Wasserstoffatoms homolytisch gespalten. Andere Forscher^[53–56] schlagen in Hinblick auf die Basizität des Katalysators vor, daß die C-H-Bindung gemäß Gleichung (10) heterolytisch gespalten wird, wobei CH₄ als Lewis-Säure fungiert. Bei einigen Katalysa-



toren scheint die Bildungsgeschwindigkeit der C₂-Verbindungen mit der Basizität des Katalysators zu korrelieren^[56]; es gibt jedoch auch viele Gegenbeispiele.

Vermutlich laufen H-D-Isotopenaustauschreaktionen bei Alkanmolekülen über eine heterolytische Dissoziation von C-H- und C-D-Bindungen ab; somit kann man den Isotopenaustausch zwischen CH₄ und CD₄ untersuchen, um die Bedingun-

gen zu erforschen, unter denen die Heterolyse stattfinden könnte. Lapszewicz und Jiang^[55] haben den Isotopenaustausch zwischen D₂ und CH₄ an Sm₂O₃, MgO und γ-Al₂O₃ verfolgt und keine direkte Korrelation zwischen der Aktivierung der C-H-Bindungen und dem Methan-Umsatz nachweisen können. Darüber hinaus haben Nelson et al.^[57] festgestellt, daß während der oxidativen Kupplung von CH₄/CD₄-Gemischen an einem Li/MgO-Katalysator nur ein sehr spärlicher H-D-Austausch stattfindet. Wir haben kürzlich sowohl das Ausmaß des H-D-Austauschs zwischen CH₄ und CD₄ als auch den CH₄-Umsatz bei der oxidativen Kupplung an einem 0.5 Mol-% Barium enthaltenden Ba/MgO-Katalysator untersucht^[58]. Die in Abbildung 3 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß der Zusatz von

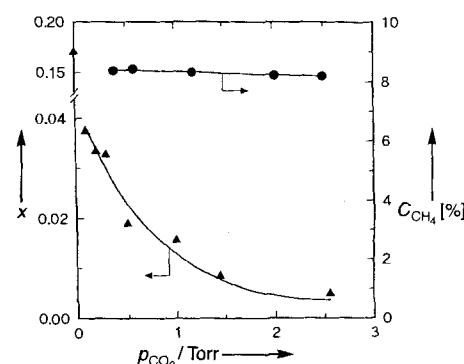


Abb. 3. Der Einfluß des CO₂-Partialdrucks auf den Isotopenaustausch zwischen CH₄ und CD₄ (▲) und auf die Oxidation von Methan durch O₂ (●) bei 850 °C an Ba/MgO (0.5 Mol-% Ba) [58]. x = Anzahl der ausgetauschten H- oder D-Atome pro Molekül.

CO₂, das basische Zentren vergiftet, auf die Austauschreaktionen einen viel größeren Einfluß hat als auf die Methan-Aktivierung für die Kupplung. Dieser Katalysator weist offenbar mindestens zwei unterschiedliche aktive Zentren an seiner Oberfläche auf. Die einen sind basisch genug, um die heterolytische Spaltung der C-H-Bindungen zu fördern, werden aber unter den normalen Bedingungen der oxidativen Kupplung durch CO₂ vergiftet. Die weniger basischen Zentren können im Methanmolekül nur die Homolyse der C-H-Bindung katalysieren, wobei auf direktem Weg Methylradikale gebildet werden, aus denen dann Ethan entsteht.

3.2. Die Bildung von Ethylen

Wie bereits erwähnt, ist Ethylen das gewünschte Produkt bei der oxidativen Kupplung von Methan; die meisten mechanistischen Untersuchungen zeigen jedoch, daß Ethan primär entsteht. Hutchings und Mitarbeiter^[51] haben berichtet, daß kleine Mengen an Ethylen auch schon bei kurzen Verweilzeiten nachzuweisen sind, die direkte Bildung von Ethylen, zum Beispiel aus Methylenenheiten, aber allenfalls in geringem Maße erfolgt. Mehrere der wirksameren Katalysatoren für die oxidative Kupplung wurden deshalb getestet, ob sie ebenfalls die oxidative Dehydrierung von Ethan katalysieren. Dies war stets der Fall^[59–62], und die besten Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung sind auch gute Katalysatoren für die oxidative

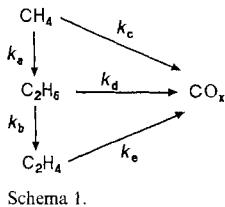
Kupplung von Methan. Man geht davon aus, daß der erste Aktivierungsschritt für Methan und Ethan gleich ist, d.h. zur Bildung von Alkylradikalen führt; Ethyleradikale konnten auch tatsächlich mit Hilfe des MIESR-Verfahrens nachgewiesen werden^[59]. Die vorherrschenden Reaktionskanäle der jeweiligen Alkylradikale sind jedoch verschieden. In Gegenwart von O₂ dominiert bei Ethyleradikalen Reaktion (11) gegenüber der



Dimerisierung und der unimolekularen Abspaltung eines Wasserstoffatoms. Für Methylradikale gibt es keinen analogen Weg zu einem stabilen Produkt. Infolgedessen sind die Ausbeuten an Ethylen bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan mehr als doppelt so hoch wie bei der oxidativen Kupplung von Methan. Mit einem chloridhaltigen Li/MgO-Katalysator konnte bei einem Ethan-Umsatz von 75% eine Selektivität von 77% bezüglich Ethylen erreicht werden, was einer Ausbeute von 58% entspricht^[62]. Da die C-H-Bindungsstärke im Ethanmolekül (422 kJ mol⁻¹) geringer ist als im Methanmolekül (439 kJ mol⁻¹), ist überdies die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung von Ethan deutlich höher.

3.3. Die Herkunft und Wirkung von CO_x

Da die Entwicklung eines technischen Verfahrens zur oxidativen Kupplung von Methan hauptsächlich durch die unerwünschte Bildung von CO₂ behindert wird, möchte man dessen Herkunft ermitteln. Während der Kupplung von Methan entstehen sowohl CO als auch CO₂ als Nebenprodukte, wobei Kohlenmonoxid an den meisten Katalysatoren in Kohlendioxid umgewandelt wird. Diese beiden Oxide, hier zusammenfassend als CO_x bezeichnet, können nach Schema 1 aus jedem der drei dort aufgeführten Kohlenwasserstoffe gebildet werden.



Da die drei Kohlenwasserstoffe in Schema 1 um dieselbe Gruppe von aktiven Zentren konkurrieren, wäre es irreführend, die Oxidation jedes dieser Kohlenwasserstoffe isoliert zu betrachten. Die aussagekräftigsten Experimente zur Bestimmung der Quelle von CO_x wurden folgendermaßen durchgeführt: ¹³C₂H₄ oder ¹³C₂H₆ wurde dem Reagens ¹²CH₄ zugesetzt und die als Produkt erscheinende ¹³CO_x-Fraktion beobachtet. Als erste haben Ekstrom et al.^[63] mit dieser Methode gezeigt, daß durch die Oxidation von Ethan und Ethylen ein großer Teil des an einem Sm₂O₃-Katalysator entstehenden CO_x erzeugt wird. Nelson und Cant^[64] haben ähnliche Versuche mit Li/MgO-Katalysatoren durchgeführt und aus den Ergebnissen geschlossen, daß das CO_x bei T > 740 °C überwiegend durch Oxidation der C₂-Verbindungen und bei T < 700 °C überwiegend direkt aus Methan stammt. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß sowohl die Konzentration eines Kohlenwasserstoffs als auch die jeweilige Geschwindigkeitskonstante (k_e, k_d oder k_o) die Bildungsgeschwindigkeit der Kohlenstoffoxide beeinflussen.

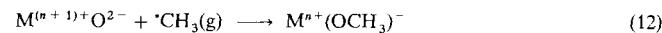
Es ist von Nutzen, die intensiven und extensiven Faktoren bei der Bildung von CO_x voneinander zu trennen. Deshalb haben wir den Parameter R als das Verhältnis des prozentualen ¹³C-Anteils in den CO_x-Produkten zu jenem im zugeführten Gas definiert^[65]. R entspricht ungefähr dem Verhältnis k_e/k_c, wenn die aus Ethan stammende CO_x-Menge klein, d.h. die Umsetzung von Ethan zu Ethylen sehr selektiv ist. In Tabelle 2 werden die R-Werte für einige Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Die R-Werte sind deutlich größer als 1, selbst bei 650 °C wurde für Li/MgO ein R-Wert von 3.4 erhalten. Demnach würde CO_x im untersuchten Temperaturbereich überwiegend aus Ethylen gebildet, wenn die Partialdrücke von Methan und Ethylen vergleichbar wären. Höhere Temperaturen bewirken die vermehrte Bildung von CO_x aus Ethylen, wahrscheinlich da die Oxidation in der Gasphase verstärkt abläuft.

Tabelle 2. Herkunft von CO_x bei einigen Katalysatoren [a].

Katalysator	T [°C]	C _{CH₄} [%] [b]	S _{C₂} [%] [c]	¹³ C ₂ H ₄ -Zusatz [Torr]	CO _x aus C ₂ -Verb. [%]	R
Li/MgO [d]	700	6.7	70.1	2.2	22.5	4.7
Ba/MgO [e]	700	0.7	37.2	4.7	15.6	2.8
	750	2.4	55.5	4.2	26.4	4.3
	800	4.3	71.1	4.4	47.2	5.7
	850	9.7	74.7	4.9	90.8	6.2
Sr/La ₂ O ₃ [e]	700	2.6	33.3	4.1	16.1	2.8
	750	6.1	43.1	3.5	24.9	3.4
	800	9.4	50.8	3.9	40.6	4.0
CeO ₂ [f]	800	10.5	3.8	1.1	7.8	7.7

[a] p(CH₄) = 200 Torr (1 Torr = 133 Pa); Molverhältnis CH₄/O₂ = 10; Druckausgleich mit Helium. [b] C_{CH₄} = Methan-Umsatz. [c] S_{C₂} = Selektivität bezüglich C₂-Produkten. [d] 200 mg. [e] 5 mg. [f] 100 mg, mit Quarzsand zu 1 cm³ gestreckt.

Dennoch sollte ein großer Teil von CO_x direkt aus Methan gebildet werden, wenn man bei geringen Umsätzen arbeitet, um hohe C₂-Selektivitäten zu erreichen. Es ist deshalb interessant, den Mechanismus dieser direkten Oxidation zu betrachten. Eine einfache Rechnung zeigt, daß ein Methylradikal etwa 10⁵ mal auf die Oberfläche des Katalysators trifft, bevor es in der Gasphase mit einem anderen Methylradikal reagiert. Mit einem modifizierten MIESR-Verfahren wurde festgestellt, daß die Haftzahl (reactive sticking coefficients; d.h. das adsorbierte Molekül reagiert mit der Oberfläche) von Methylradikalen bei einer Auswahl von Metalloxiden zwischen 1 × 10⁻⁷ und 2 × 10⁻⁵ betragen dürfte^[66]. Diese Haftzahl kann direkt mit dem Sauerstoffdruck in Beziehung gesetzt werden^[67]. Große Haftzahlen ergeben sich bei Oxiden, die mehrere Oxidationsstufen annehmen und deshalb durch Methylradikale reduziert werden können. Man nimmt an, daß ein Elektronentransfer unter Bildung eines Methoxid-Ions stattfindet [Gl. (12)].



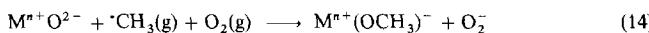
Methoxid-Ionen sind oberflächengebundene Zwischenstufen bei der Bildung von CO_x unter den Reaktionsbedingungen der oxidativen Kupplung. Sogar bei nicht reduzierbaren Oxiden, zu denen die meisten Katalysatoren für die oxidative Kupplung gehören, können Elektronen – unter Bildung von F-Zentren – auf O²⁻-Leerstellen der Katalysatoroberfläche übertragen werden. In Gegenwart von Sauerstoff kann der Elektronentransfer zu oberflächengebundenen Oxid- oder Superoxid-Ionen führen.

Das Verhalten eines nichtselektiv wirkenden Oxids wie CeO₂ als Katalysator kann durch Zusatz von Alkalimetall-Ionen, die eine oberflächliche Oxid/Carbonat-Phase bilden, völlig verändert werden. CeO₂, das in großem Umfang mit Methylradikalen fast ausschließlich unter Bildung von CO₂ reagiert, wird zu einem aktiven und ziemlich selektiven Kupplungskatalysator, wenn man es mit einer Na₂CO₃-Monoschicht belegt^[29, 68]. Die Na₂O/Na₂CO₃-Schicht hemmt anscheinend den Elektronentransfer von den Methylradikalen auf das Cerdioxid und hindert diese somit an der Reaktion mit der Oberfläche.

Seit den frühen Arbeiten von Lin et al.^[33, 69] gab es die Vermutung, daß Methyldioxyl-Radikale, die in der Gleichgewichtsreaktion (13) entstehen, die CO_x-Bildung bewirken können. Für



diese Hypothese spricht, daß die Gleichgewichtskonzentration der Methyldioxyl-Radikale bei steigender Temperatur abnimmt und die C₂-Selektivität bis zu einem bestimmten Punkt mit der Temperatur ansteigt. Unsere Modellrechnungen haben jedoch gezeigt, daß die Methyldioxyl-Radikale im homogenen Reaktionsgeschehen keine wichtige Rolle spielen^[37]; es ist aber möglich, daß ihre Reaktionen mit der Oberfläche von Bedeutung sind^[64]. Dennoch ist der Einfluß von O₂ auf die Haftzahl bei den niedrigen Partialdrücken im MIESR-Experiment schwer zu verstehen. Wir haben vorgeschlagen, daß eine oberflächengebundene Sauerstoffspezies, beispielsweise O₃⁻, die Umwandlung von Methylradikalen in CO_x verursachen könnte^[41]; es ist aber auch möglich, daß eine Redoxreaktion analog zu Reaktion (12), bei der jedoch Sauerstoff und nicht das Metallocid reduziert wird, daran beteiligt ist [Gl. (14)]. Es konnten auch



tatsächlich ESR-spektroskopische Hinweise auf die Existenz von O₂⁻-Ionen auf Cerdioxid erhalten werden, nachdem dieses Methylradikalen und Sauerstoff ausgesetzt worden war^[66].

Wir wenden uns nun dem Einfluß von Kohlendioxid auf die Aktivität und die Selektivität des Katalysators zu. In welchem Maße Kohlendioxid das Reaktionsgeschehen beeinflußt, hängt stark von der Basizität des Katalysators ab. Marcelin und Mitarbeiter^[70] haben festgestellt, daß der Methan-Umsatz an Li/MgO bei Zusatz von CO₂ drastisch abnimmt; CO₂ hat jedoch nur einen geringeren Einfluß auf den Methan-Umsatz an Sm₂O₃. In bezug auf die Bildung von Methylradikalen unterscheiden sich diese beiden Katalysatoren ebenfalls^[71]. Kohlendioxid beeinflußt die Kinetik der Kupplungsreaktion stark, da es die Zentren für die Aktivierung von Methan vergiftet. So wird beispielsweise die Reaktionsordnung bezüglich O₂ bei Li/MgO-Katalysatoren weitgehend durch die zunehmende Menge des gebildeten CO₂ bestimmt^[72]. Wird der O₂-Partialdruck erhöht, entsteht mehr CO₂. Ferner zeigt sich die Wirkung von Kohlendioxid als Katalysatorgift in der scheinbar erhöhten Aktivierungsenergie für die Bildung von Methylradikalen und für die Methan-Umwandlung an basischen, oxidischen Katalysatoren. Da CO₂ ein Katalysatorgift ist, kann das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung der Methylradikale gemäß Gleichung (15)

$$\frac{d\text{CH}_3^\cdot}{dt} = \frac{k/[(\text{CH}_4 \cdot [\text{O}_2])}{1 + K[\text{CO}_2]} \quad (15)$$

formuliert werden^[73]. Für K[CO₂] ≈ 1 gilt Gleichung (16), wo bei λ der Adsorptionswärme von CO₂ entspricht. Wird der An-

$$k_a = k/K \quad \text{und} \quad E_a = E + \lambda \quad (16)$$

teil an zugesetztem CO₂ von 0 auf 0.75 Torr erhöht, so steigt die Aktivierungsenergie für die Bildung der Methylradikale von 96 auf 201 kJ mol⁻¹ an, was einen λ-Wert von etwa 105 kJ mol⁻¹ nahelegt (Abb. 4). Ein ähnlich großer Anstieg der Aktivierungsenergie E_a – von 134 auf 218 kJ mol⁻¹ – wurde für die Umsetzung von Methan ermittelt, wenn CO₂ bei der oxidativen Kupplung den Reaktanten zugesetzt wurde.

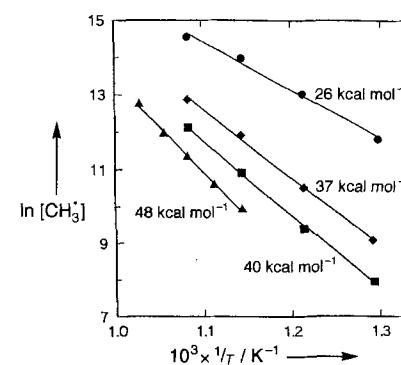


Abb. 4. Arrhenius-Auftragungen der Bildungsgeschwindigkeit von Methylradikalen an Li/MgO in Abhängigkeit vom Partialdruck des dem Strom der Reaktanten zugesetzten Kohlendioxids. p(CO₂): 0 Torr (●), 0.04 Torr (◆), 0.2 Torr (■), 0.75 Torr (▲). Die Partialdrücke von Methan und Sauerstoff betrugen 0.22 bzw. 0.02 Torr [73]. Die Konzentration der Methylradikale ist proportional der Bildungsgeschwindigkeit, und diese wiederum ist proportional zur Geschwindigkeitskonstanten k bei diesen Versuchen.

Die Fähigkeit von Kohlendioxid, die C₂-Selektivität der Umwandlung von Methan sowie die Selektivität bezüglich Ethylen bei der Oxidation von Ethan zu verbessern, wird durch die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse verdeutlicht. Beim Methan-Umsatz von 5% erhöht der Zusatz von 23 Torr CO₂ die C₂-Selektivität von 45 auf 64 %. Die Ergebnisse von MIESR-Messungen weisen darauf hin, daß das Kohlendioxid Nebenreaktionen der Methylradikale mit dem Li/MgO-Katalysator hemmt^[71]. Man könnte erwarten, daß der positive Einfluß von CO₂ auf die C₂-Selektivität geringer wird, wenn der Umsatz zunimmt und ein größerer Anteil des Kohlendioxids aus Ethylen gebildet wird. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen jedoch, daß Kohlen-

Tabelle 3. Auswirkung der CO₂-Vergiftung auf die Selektivität S bei der partiellen Oxidation von Methan und Ethan an einem Li/MgO-Katalysator. C = Umsatz.

Kohlenwasserstoff	Kat. [g]	CO ₂ -Zusatz [Torr]	C [%]	S [%]			
				[a]	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO
CH ₄ [b]	0.1	0.0 (4.3) [c]	5.3	38.5	6.1	14.5	40.9
CH ₄	0.5	0.0 (8.7)	11.2	45.0	11.2	4.9	39.0
CH ₄	0.5	23.1 (2.5)	5.2	58.7	5.3	11.5	24.5
C ₂ H ₆ [d]	0.05	0.0 (6.0)	5.6	72.0	9.0	19.0	
C ₂ H ₆	0.20	0.0 (13.5)	12.9	75.0	7.0	18.0	
C ₂ H ₆	0.20	17.8 (2.5)	5.3	83.8	7.9	8.3	

[a] C = Umsatz an Kohlenwasserstoff. [b] Lithiumgehalt = 4 Gew.-%; p(CH₄) = 200 Torr; p(O₂) = 100 Torr; Durchsatz = 80 mL min⁻¹; T = 650 °C. [c] Die Zahlen in Klammern geben die in der Reaktion entstandene CO₂-Menge in Torr an. [d] Lithiumgehalt = 4 Gew.-%; p(C₂H₆) = p(O₂) = 290 Torr; Durchsatz = 60 mL min⁻¹; T = 650 °C.

dioxid auch die Selektivität bezüglich Ethylen bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan erhöht. Die Ursache dieses Effekts liegt nicht auf der Hand, doch die Ergebnisse deuten darauf hin, daß Kohlendioxid aktive Zentren vergiften könnte, die ausschließlich die weitere Oxidation von Ethylen zu CO_2 zu fördern vermögen.

Diese Rolle von Kohlendioxid zeigt sich auch am Einfluß der Verweilzeit auf die Selektivität. Normalerweise steigt bei katalysierten Oxidationsprozessen der Umsatz, wenn die Verweilzeit der Reaktanten im Katalysatorbett zunimmt; die Selektivität für ein teiloxidiertes Produkt (hier Ethan und Ethylen im Vergleich zu CO_2) einer Oxidation nimmt dabei jedoch ab. Bei der oxidativen Kupplung ist dagegen oft festzustellen, daß kurze Verweilzeiten zu einer geringen C_2 -Selektivität führen, weil zu wenig CO_2 vorhanden ist. Aufgrund dieses Effekts können Vergleiche zwischen Ergebnissen, die mit Integral- oder mit Differentialreaktoren erhalten werden, irreführend sein.

4. Das aktive Zentrum

4.1. Oberflächengebundene Sauerstoff-Ionen

In Anbetracht der Vielfalt der für die oxidative Kupplungsreaktion verwendeten Katalysatoren ist es relativ unwahrscheinlich, daß ein einziger Typ von aktiven Zentren für die Aktivierung von Methan verantwortlich ist. Die potentiellen aktiven Zentren sollen deshalb geordnet nach Klassen von Katalysatoren besprochen werden, wobei die von Li/MgO am gründlichsten behandelt werden. Eine der Schwierigkeiten bei der Identifizierung aktiver Zentren liegt darin, daß die meisten Charakterisierungsmethoden nur unter Bedingungen eingesetzt werden können, die von denen der eigentlichen katalytischen Reaktion weit entfernt sind. Dennoch können schlüssige Hypothesen hinsichtlich der Spezies aufgestellt werden, die auf der Oberfläche eines aktiven Katalysators vorliegen könnten. Abgesehen von einer wichtigen Ausnahme, die später diskutiert wird, hat sich die Erforschung der aktiven Zentren auf Sauerstoff-Ionen, z.B. O^- , O_2^- , O_2^{2-} oder O^{2-} , mit niedriger Koordinationszahl konzentriert. Diese Beschränkung auf Sauerstoff-Ionen resultiert daraus, daß erstens nur Metalloxide die Kupplung wirksam katalysieren und zweitens die Reaktivität von Methan in Gegenwart eines gasförmigen Oxidationsmittels, O_2 oder N_2O , im allgemeinen stark erhöht ist. Selbst diejenigen Katalysatoren, die bei einem Kreisprozeß wirksam sind, sind erheblich aktiver, wenn Methan und Sauerstoff dem System gemeinsam zugeführt werden.

Welche Auswirkungen es hat, wenn Methan und Sauerstoff gleichzeitig am Katalysator vorhanden sind, wird durch die in Abbildung 5 dargestellten Ergebnisse verdeutlicht, die mit einem $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysator (2 Gew.-% Mn, 5 Gew.-% Na_2WO_4) und einem $\text{NaMnO}_4/\text{MgO}$ -Katalysator (5 Gew.-% NaMnO_4) erhalten wurden^[22]. Letzterer ähnelt dem Katalysator, der bei den oben erwähnten Kreisprozessen eingesetzt wurde^[19]. Die Katalysatoren wurden zuerst bei 800 °C mit reinem Sauerstoff behandelt und anschließend kurz mit Helium gespült. Die ersten Ergebnisse, die auf der Ordinate aufgetragen sind ($t = 0$), wurden erhalten, indem ein Gasstoß aus Methan und Sauerstoff im Verhältnis 5:1 über den jeweili-

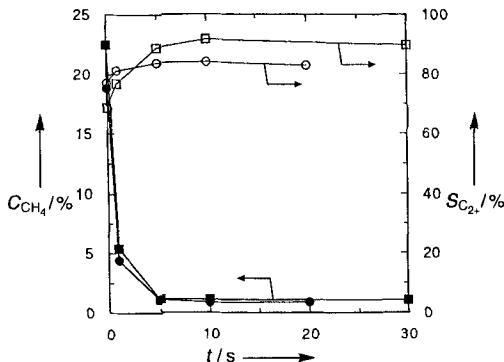


Abb. 5. Methan-Umsätze C_{CH_4} und C_2+ -Selektivitäten S_{C_2+} , die bei den Versuchen mit zeitversetzten Gasstößen der Reaktanten gemessen wurden. Die Zeitskala gibt die Verzögerung zwischen einem Gasstoß von 0.2 mL Sauerstoff und einem solchen von 1 mL Methan an. Katalysatoren: 0.068 g $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ (2 Gew.-% Mn; 5 Gew.-% Na_2WO_4 ; ● (Methan-Umsatz) und ○ (C_2+ -Selektivität)) sowie 0.133 g $\text{NaMnO}_4/\text{MgO}$ (5 Gew.-% NaMnO_4 ; ■ (Methan-Umsatz) und □ (C_2+ -Selektivität)).

gen Katalysator geleitet wurde. Später folgte ein CH_4 -Stoß auf jeden O_2 -Stoß. Die Zeit zwischen diesen beiden Gasstößen ist an der Abszisse aufgetragen. Beim ersten CH_4/O_2 -Stoß auf den $\text{NaMnO}_4/\text{MgO}$ -Katalysator wurden 23 % des Methans mit einer Selektivität von 69 % bezüglich der C_2+ -Produkte umgesetzt. Beträgt der Zeitraum zwischen dem O_2 - und dem CH_4 -Stoß nur eine Sekunde, geht der Methan-Umsatz auf 6 % zurück. Wird der Folgegasstoß fünf Sekunden verzögert, nimmt der Umsatz auf 1 % ab und bleibt bei längeren Verzögerungszeiten auf diesem Niveau. Ähnliche Ergebnisse wurden für den $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ -Katalysator erhalten. Wenn das CH_4/O_2 -Gemisch nach mehreren alternierenden O_2 - und CH_4 -Gasstößen zugeführt wird, steigt der Umsatz wieder auf seinen ursprünglichen hohen Wert. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß eine oberflächengebundene Form von Sauerstoff Methan aktiviert. Sauerstoffzentren des Kristallgitters können ebenfalls beteiligt sein, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sie Methan aktivieren, viel geringer als die der aus der Gasphase stammenden Sauerstoffzentren.

Da Li/MgO schon recht lange als wirksamer Katalysator für die oxidative Kupplung bekannt ist, wurden vor allem $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ -Einheiten als mögliche aktive Zentren für die Methan-Aktivierung untersucht^[26]. Es war bekannt, daß solche Zentren in mit Lithium dotierten Magnesiumoxid-Kristallen bei hohen Temperaturen vorkommen und daß sie nur in einer Sauerstoffatmosphäre entstehen^[74]. ESR-Untersuchungen an gequenchten Katalysatorproben wiesen $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ -Zentren nach, jedoch überwiegend im Inneren und nicht an der Oberfläche der Kristalle^[75]. Es wurde vorgeschlagen, daß an der Oberfläche lokalisierte O^- -Ionen, die mit den $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ -Zentren im Inneren im Gleichgewicht stehen, Methan aktivieren. $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ -Zentren liegen auch in Li/ZnO -Katalysatoren und analoge $[\text{Na}^+\text{O}^-]$ -Zentren in Na/CaO vor^[32, 69]. Alle drei Katalysatoren sind am unteren Ende des relevanten Temperaturbereichs für die oxidative Kupplung effektiv. Mindestens zwei Arbeitsgruppen^[76, 77] haben die Wechselwirkung von $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ -Zentren mit Methan theoretisch untersucht, und die am weitesten verfeinerte Rechnung ergab eine Aktivierungsenergie von nur 25 kJ mol^{-1} für die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus Methan. Dieser Wert ist erheblich kleiner als der experimentell bestimmte Wert

von 96 kJ mol^{-1} für die Bildung von Methylradikalen^[73]. Die niedrige Aktivierungsenergie ist mit der Gasphasenreaktion von O^- -Ionen mit Methan zu $^{\cdot}\text{CH}_3$ -Radikalen und OH^- -Ionen in Einklang, die bei 25°C mit einer Wahrscheinlichkeit von 8% stattfindet^[78]. Demnach sind $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ -Zentren und O_s^- -Ionen zweifellos im Inneren und auf Oberflächen von Li/MgO-Katalysatoren vorhanden und können Methan aktivieren, jedoch ist noch nicht bewiesen, daß sie in einer Konzentration vorliegen, die ausreicht, um die Resultate der oxidativen Kupplung zu erklären.

Gestützt auf die Ergebnisse der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) an Li/MgO-Modellkatalysatoren kamen Goodman und Mitarbeiter^[79] zu dem Schluß, das F-Zentren (O^{2-} -Leerstellen mit zwei eingefangenen Elektronen) oder Ansammlungen von solchen die aktiven Zentren von Li/MgO-Katalysatoren sind. Ihre Katalysatormodelle bestanden aus 20 Li/MgO-Monoschichten, die auf eine Mo(100)-Kristallfläche aufgebracht wurden. Nachdem die Filme auf immer höhere Temperaturen zwischen 1000 und 1300 K erhitzt und danach auf 900 K für die Katalysemessungen bzw. 80 K für die HREELS-Messungen gekühlt worden waren, stellten sie fest, daß die aktiven Zentren, die die Bildung von Ethan fördern, eher F-Zentren oder Ansammlungen solcher entsprechen als $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ -Zentren. Es ist jedoch zu beachten, daß die HREELS-Spektren mit einem Modellkatalysator erhalten wurden, der unter einem O_2 -Partialdruck von nur 5×10^{-7} Torr erhitzt worden war, während die Katalyse unter einem O_2 -Partialdruck von einem Torr durchgeführt wurde. Da die $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ -Konzentration vom Sauerstoffdruck abhängt^[74], sind die spektroskopischen Ergebnisse und die Katalyseresultate nicht unbedingt vergleichbar, wenn die Proben zuvor sehr unterschiedlichen O_2 -Partialdrücken ausgesetzt waren.

Es gibt auch Hinweise darauf, daß Peroxid-Ionen bei der Aktivierung von Methan an einigen Katalysatoren eine Rolle spielen. Sinev et al.^[80] und Otsuka et al.^[81] haben darauf aufmerksam gemacht, daß Natrium- und Bariumperoxid Methan bei geringeren Temperaturen als 500°C in Ethan umwandeln können. Die Peroxide sind an diesen Reaktionen eher in stöchiometrischen als katalytischen Mengen beteiligt, da sowohl Natrium als auch Barium bei diesen Temperaturen stabile Carbonate bilden. Die Ergebnisse zeigen, daß Peroxid-Ionen Methan aktivieren könnten, falls sie bei wesentlich höheren Temperaturen ausreichend stabil sind. Da Natrium zur Bildung eines stabilen Peroxids neigt, ist das Katalyseverhalten von Na/CeO₂ und anderen durch Natrium aktivierte Lanthanoidoxid-Katalysatoren auf das Vorhandensein einer geträgerten Natriumperoxid-Phase zurückgeführt worden^[68, 82]. Diese Phase konnte jedoch nicht spektroskopisch nachgewiesen werden.

In jüngerer Zeit wurden sowohl die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) als auch die Raman-Spektroskopie dazu herangezogen, die Rolle von Bariumperoxid bei der Aktivierung von Methan zu belegen. Der erste Versuch, einen bariumhaltigen Kupplungskatalysator mit XPS zu charakterisieren, wurde von Yamashita et al.^[83] an Ba/La₂O₃ unternommen. Aus der O(1s)-Bindungsenergie schlossen sie, daß Bariumperoxid an der Oberfläche vorhanden ist und die katalytische Aktivität entweder auf Peroxid-Ionen oder auf von solchen abstammende O^- -Ionen zurückzuführen ist. Wir konnten später zeigen, daß bei den Perowskiten BaPbO₃ und BaBiO₃ während der Katalyse eine Phasentrennung stattfindet (siehe Abschnitt 2)

und die an Barium angereicherte Oberfläche Peroxid-Ionen enthält^[23]. Die O(1s)-Bindungsenergien von Peroxid-, Carbonat- und Hydroxid-Ionen sind sehr ähnlich, so daß die drei oberflächengebundenen Spezies schwer zu unterscheiden sind. Der Beitrag der Carbonat-Ionen läßt sich bestimmen, indem man das C(1s)-Signal gesondert mißt und mit dieser Information die in dieser Ionenart enthaltene Sauerstoffmenge abschätzt. Hydroxid-Ionen werden im allgemeinen durch Erhitzen auf hohe Temperaturen entfernt, was mit einem Austausch-Versuch mit D₂ nachgeprüft werden könnte. Sind OH_s⁻-Ionen vorhanden, müßte HD in der Gasphase nachzuweisen sein.

Noch überzeugender wurde der Zusammenhang zwischen der Katalysatoraktivität bei der Kupplung und der Gegenwart von Peroxid-Ionen an einer Reihe von Ba/MgO-Katalysatoren demonstriert, die zwischen 0.2 und 25 Mol-% Barium enthielten^[16]. Wie in Abbildung 6 gezeigt, erreicht die katalytische Aktivität bei einem Bariumgehalt von etwa 4 Mol-% ein Maximum. Die Abnahme der Aktivität bei noch stärkerer Befrachtung mit Barium kann von einer erhöhten Empfindlichkeit gegenüber dem Katalysatorgift CO₂ herrühren, was darauf hindeutet, daß der oxidative Träger die Basizität einer weiteren an der Oberfläche vorliegenden Phase – in diesem Fall Bariumoxid – beeinflussen könnte. Die Oberflächen-Zusammensetzungen sind für diese Gruppe von Katalysatoren in Abbildung 7 dargestellt; es fällt auf, daß der Kurvenverlauf des mit Peroxid-Ionen bedeckten Anteils der Oberfläche dem der in Abbildung 6 dargestellten Aktivitäten gleicht.

Man könnte zwar einwenden, daß die eigentlichen aktiven Zentren O^- -Ionen seien, die mit den Peroxid-Ionen im Gleichgewicht stehen. Die O-O-Bindungsenergie eines Peroxid-Ions beträgt jedoch ca. 205 kJ mol^{-1} ^[84] und ist damit

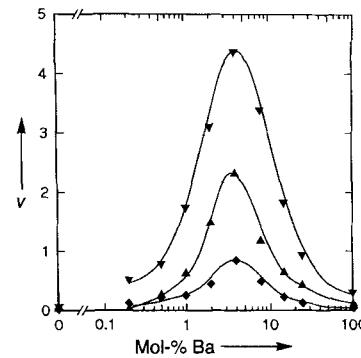


Abb. 6. Spezifische Aktivitäten von Ba/MgO-Katalysatoren bei einem Methan/Sauerstoff-Verhältnis von 5:1. Temperaturen: 750°C (•), 800°C (▲) und 850°C (▼) [16]. Auf der Ordinate ist die Geschwindigkeit der Methan-Umwandlung [$\text{mmol min}^{-1} \text{m}^{-2}$] aufgetragen.

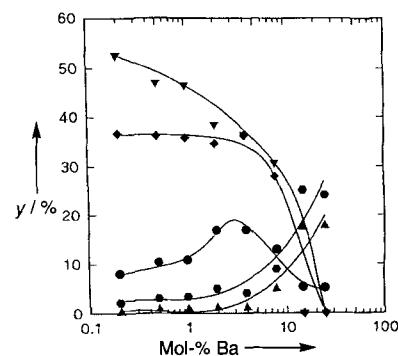


Abb. 7. Durch XPS ermittelte Oberflächen-Zusammensetzungen y von Ba/MgO-Katalysatoren nach einstündiger Einwirkung eines Methan-Sauerstoff-Helium-Reaktionsgemisches bei 800°C und anschließender Abkühlung in Sauerstoff und Helium auf 25°C : O^{2-} (▼), O_2^{2-} (●), CO_3^{2-} (▲), Mg^{2+} (◆) und Ba^{2+} (◆) [16].

erheblich größer als die Aktivierungsenergie von 163 kJ mol^{-1} für die Kupplungsreaktion an dem Ba/MgO-Katalysator mit 4 Mol-% Barium. Darüber hinaus gibt es Indizien dafür, daß Methan bei relativ niedriger Temperatur mit Peroxiden reagiert.

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie kann nur in beschränktem Maße zum Nachweis von Peroxid-Ionen eingesetzt werden, da sie eine Ex-situ-Methode ist. Dagegen können mit Raman-Spektroskopie Resultate in Gegenwart der Reaktanten und bei Katalysatortemperaturen von bis zu 800°C erhalten werden. In Abbildung 8 sind die Raman-Spektren des

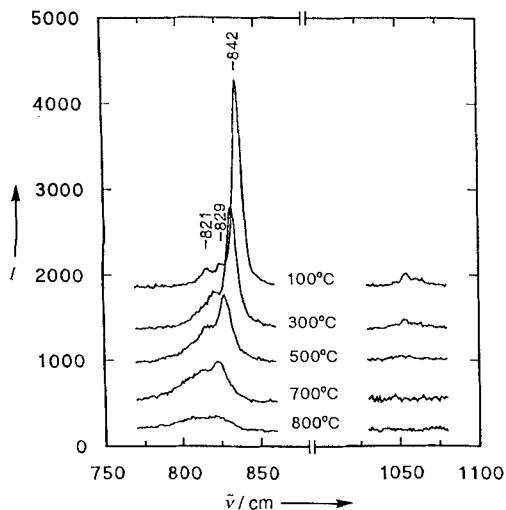


Abb. 8. Raman-Spektren von Ba/MgO (0.5 Mol-% Ba) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Probe wurde von 800°C ausgehend im Sauerstoffstrom abgekühlt [85]. I in willkürlichen Einheiten.

Ba/MgO-Katalysators mit 0.5 Mol-% Barium bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt^[85]. Die starke Bande bei 842 cm^{-1} kann der O-O-Streckschwingung von Bariumperoxid, die schwache Bande bei ca. 1050 cm^{-1} dagegen Carbonat-Ionen zugeordnet werden. Die Verschiebung der Frequenz in Abhängigkeit von der Temperatur ist ein bekanntes Phänomen bei der Raman-Spektroskopie an Festkörpern und hängt mit der Wärmeausdehnung des Kristallgitters zusammen. Obwohl die von Peroxid-Ionen herrührende Raman-Bande mit steigender Temperatur breiter wird und ihre Fläche abnimmt, ist sie selbst bei 800°C noch schwach detektierbar. In dem für Superoxid-Ionen charakteristischen Wellenzahlbereich um 1150 cm^{-1} trat keine Raman-Bande auf. Bei höheren Temperaturen als 700°C in Gegenwart von Methan und Sauerstoff sind als Folge der Bildung von CO_2 innerhalb kurzer Zeit Carbonat-Banden zu beobachten, und das Peroxid-Signal verschwindet.

Die Beteiligung von Peroxid-Ionen an der oxidativen Kupplung von Methan mit Hilfe der auf Trägern aufgebrachten Bariumkatalysatoren ist kaum zu bezweifeln, doch ist noch nicht bewiesen, daß ihnen in dieser Funktion eine breitere Bedeutung zukommt. Wir haben über eine Bande mit 863 cm^{-1} im Raman-Spektrum von La_2O_3 berichtet, die wir Peroxid-Ionen zugeordnet haben, doch konnten wir diese bei späteren Versuchen mit einer von außen geheizten Zelle aus Quarzglas nicht reproduzieren^[86]. Die Ergebnisse von XPS-Messungen deuten ebenfalls

an, daß auf La_2O_3 -Oberflächen lediglich Oxid-Ionen vorhanden sind, sofern der bei der Behandlung der Probe verwendete Sauerstoff absolut wasserfrei ist.

4.2. Chloridhaltige Katalysatoren

Der Zusatz von Chlorid-Ionen zu einem Katalysator für die oxidative Kupplung kann seine Eigenschaften stark beeinflussen, besonders im Hinblick auf das Mengenverhältnis zwischen gebildetem Ethylen und Ethan. Die Chlorid-Ionen können entweder von Anfang an Bestandteil des Katalysators sein oder in Form von chlororganischen Verbindungen den Reaktanten zugesetzt werden. Thomas et al.^[17] haben eine Familie von Alkalimetallbismutchloridoxid-Katalysatoren wie $\text{LiCa}_2\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}_6$ untersucht und Ethylen/Ethan-Verhältnisse bis zu 35 erhalten. Die Aktivität dieser Katalysatoren läßt jedoch im allgemeinen binnen weniger Stunden nach, ein generelles Problem bei vielen chloridierten Katalysatoren. Meistens liefern die chloridhaltigen Katalysatoren ein Ethylen/Ethan-Verhältnis zwischen 3 und 5, das immer noch interessant ist, da ja Ethylen das gewünschte Produkt ist.

Da Chlor in der Gasphase Ethandehydrieren kann, hat man vermutet, daß die großen Ethylen/Ethan-Verhältnisse, die bei diesen chlorhaltigen Katalysatoren erhalten werden, möglicherweise auf homogene Reaktionen zurückzuführen sind^[87, 88]. Der vielleicht am deutlichsten gegen einen nennenswerten Beitrag von Gasphasenreaktionen sprechende Befund ist den zeit-aufgelösten Untersuchungen von Burch und Mitarbeitern^[89] zu entnehmen, die feststellten, daß die positiven Auswirkungen des Zusatzes von Chlorverbindungen zu einem Katalysator noch lange nach Zugabe eines CH_3Cl -Stroms bestehen bleiben. Überdies haben wir gezeigt, daß zwischen der Geschwindigkeit, mit der ein $\text{Li}^+\text{-MgO-Cl}^-$ -Katalysator Chlor verliert, und seiner Aktivität bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan kein Zusammenhang besteht^[90].

Der größte Teil des Chlors geht als Chlorwasserstoff verloren, der bei der Reaktion des Katalysators mit Wasser entsteht. Der Verlust an Chlor kann minimiert werden, sinkt man die Betriebstemperatur des Katalysators. So haben beispielsweise Hinson et al.^[91] festgestellt, daß ein in einem Sol-Gel-Prozeß hergestellter $\text{Li}^+\text{-MgO-Cl}^-$ -Katalysator bei 640°C bis zu 238 Stunden wirksam war, wobei C₂-Ausbeuten bis zu 20% und Ethylen/Ethan-Verhältnisse von ca. 5 erreicht wurden.

Das günstige Ethylen/Ethan-Verhältnis ist beim $\text{Li}^+\text{-MgO-Cl}^-$ -Katalysator – und vermutlich bei allen wirksamen, chloridhaltigen Katalysatoren – darauf zurückzuführen, daß die oxidative Dehydrierung von Ethan schneller abläuft als die oxidative Kupplung von Methan. Wir konnten zeigen, daß bei diesem Katalysator eine besondere Gruppe von aktiven Zentren weitgehend für die oxidative Dehydrierung verantwortlich ist^[27, 90–92]. Man postulierte, daß diese Zentren aus Lithiumoxid auf einem Film von geschmolzenem Lithiumchlorid bestehen. Das Lithiumchlorid modifiziert die Basizität des Katalysators so, daß weder die Methan- noch die Ethan-Umwandlung durch CO_2 beeinträchtigt wird. Dies ist ein für kinetische Messungen besonders geeignetes System, da die Ergebnisse nicht durch die Wirkung von Kohlendioxid als Katalysatorgift (siehe Abschnitt 3.3) kompliziert werden. Hinsichtlich der Selektivität

scheinen die Chlorid-Ionen dieselbe Rolle zu spielen wie Kohlendioxid beim Li/MgO-Katalysator. Das einzigartige Verhalten des chloridhaltigen Li/MgO-Katalysators ist nur bei einem Cl/Li-Verhältnis ≥ 0.9 festzustellen. Bei kleineren Cl/Li-Verhältnissen entsteht Lithiumcarbonat, und die Eigenschaften entsprechen denen eines typischen Li/MgO-Katalysators.

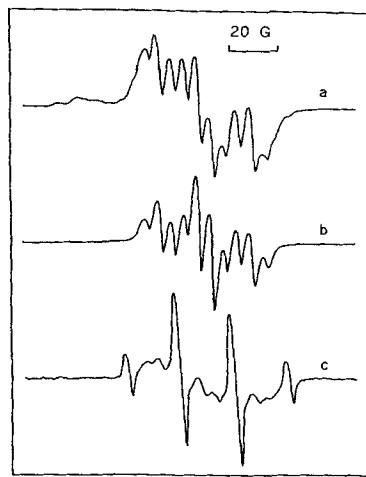
Ruckenstein und Khan^[93] haben gute Katalysatoren für die oxidative Kupplung erhalten, wenn zwei Alkalimetallchloride zu Magnesiumoxid zugesetzt wurden, wobei je 5 Mol-% Natrium- und Caesiumchlorid auf Magnesiumoxid am vorteilhaftesten sind. Bei 750 °C wurde eine C₂-Ausbeute von 20% und ein Ethylen/Ethan-Verhältnis von 2.2 erreicht, wobei wegen der höheren Reaktionstemperatur die C₂-Ausbeute im Laufe der Betriebsdauer mäßig abnimmt. Im Gegensatz zu den bei den Li⁺-MgO-Cl⁻-Katalysatoren erhaltenen Ergebnissen stellten diese Autoren fest, daß die mit Alkalimetallchloriden aktivierten Katalysatoren Kohlendioxid fest adsorbieren und demnach stark basisch sind. Die Ursache dieses großen Basizitätsunterschieds ist unklar.

5. Kreuzkupplungen

Berücksichtigt man Kreuzkupplungen, so erweitert sich der Anwendungsbereich der Kupplungsreaktionen von Methan beträchtlich. Die vielleicht wichtigste und mit Sicherheit am gründlichsten untersuchte von ihnen ist die oxidative Kupplung von Methan mit Toluol, bei der Ethylbenzol entsteht. Noch im Katalysatorbett wird ein Teil des Ethylbenzols in das gewünschte Produkt, Styrol, umgewandelt. Daneben lassen sich kleine Mengen Stilben, Biphenyl, Propylbenzol und Xylol nachweisen. Die ersten Versuche wurden von Khcheyan et al.^[94-96] durchgeführt, doch haben auch andere Forscher dieses Gebiet erforscht^[97-100]. Viele, wenn auch nicht alle Katalysatoren für die Kupplung von Methan sind auch bei dieser Kreuzkupplung wirksam. So ist z.B. Sm₂O₃ ein nichtselektiver Katalysator, wohingegen Li/Sm₂O₃ eine C₈-Ausbeute (Ethylbenzol plus Styrol) von 16.5%, bezogen auf die Menge des umgesetzten Toluols, liefert^[99]. Khan und Ruckenstein^[100] entdeckten, daß mit dem (Na + Cs)/MgO-Katalysator, der sich bei der oxidativen Kupplung von Methan als wirksam erwies, man auch die höchste C₈-Ausbeute (24.2%) bei der Kreuzkupplung erhält. Sie zogen den Schluß, daß die überragende Leistungsfähigkeit dieses Katalysators auf seine hohe (Super-)Basizität zurückzuführen ist.

Auch wenn die meisten Autoren hervorheben, daß der Mechanismus die Verknüpfung von Methyl- und Benzylradikalen beinhaltet, ist nicht geklärt, ob die Reaktion an der Oberfläche oder in der Gasphase stattfindet. Mit der MIESR-Apparatur haben wir Benzylradikale in der Gasphase nachgewiesen, die durch Reaktion von Toluol mit Distickstoffoxid an einem Li/MgO-Katalysator entstanden waren^[101]. Das experimentell erhaltene Spektrum ist in Abbildung 9 einem berechneten Spektrum gegenübergestellt. In Anbetracht der nichtselektiven Reaktion an Sm₂O₃ ist es von Bedeutung, daß hauptsächlich Methylradikale gebildet wurden, wenn Toluol und Sauerstoff an diesem Katalysator miteinander reagierten. Offensichtlich fördert Sm₂O₃ eher die Spaltung der C-C-Bindung anstelle der Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus der Methylgruppe.

Abb. 9. ESR-Spektren von Radikalen in der Gasphase, die an Katalysatoren gebildet wurden; a) experimentell erhaltenes Spektrum von Benzylradikalen, die aus Toluol an einem Li/MgO-Katalysator entstanden sind; b) simuliertes Spektrum von Benzylradikalen; c) experimentell erhaltenes Spektrum der aus Toluol an einem Sm₂O₃-Katalysator entstandenen Radikale (überwiegend Methylradikale). Die Katalysatoren befanden sich bei einer Temperatur von 650 °C in einem Strom aus Argon (4.8 mL min⁻¹), Toluol (0.10 mL min⁻¹) und N₂O (0.10 mL min⁻¹). Der Gesamtdruck betrug 0.9 Torr [101].



Eine weitere potentiell wichtige Kreuzkupplung ist die Reaktion von Methyl- mit Allylradikalen, die aus Propen erzeugt wurden. Sodesawa et al.^[102] haben die Bildung von C₄-Kohlenwasserstoffen bei der Umsetzung von Methan mit Propen an verschiedenen Katalysatoren, darunter Na/La₂O₃, untersucht. Sie kamen zu dem Schluß, daß zuerst Propen oxidativ methyliert und danach ein Wasserstoffatom abgespalten wird. Da die Katalysatoren für die oxidative Kupplung auch Allylradikale aus Propen erzeugen können^[103], erscheint die Bildung der C₄-Produkte durch Radikalkombination wahrscheinlicher. Im Allylradikal ist die Spindichte überwiegend an den endständigen Kohlenstoffatomen lokalisiert; es verwundert deshalb nicht, daß hauptsächlich lineare Butene und Butadien, aber nicht Isobuten sich bildeten.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Forschung auf dem Gebiet der oxidativen Kupplung von Methan hat zwar noch kein kommerzielles Verfahren hervorgebracht, aber Einblick in interessante Heterogen-Homogen-Radikalreaktionen gewährt. Es wurden Katalysatoren entwickelt, die Methyl- und andere Kohlenwasserstoffradikale generieren können, ohne danach mit diesen Radikalen in größerem Umfang zu reagieren. Die Mechanismen der Bildung und der Reaktionen dieser Radikale sind ziemlich gut verstanden, doch weiß man relativ wenig über die aktiven Zentren, die Methan und die entstandenen Kohlenwasserstoffe aktivieren. Die Identifizierung der aktiven Sauerstoffspezies an der Oberfläche der Alkali- und Erdalkalimetallocide ist weiterhin eine der wichtigen Aufgaben auf diesem Forschungsgebiet. In der Praxis muß man die Oxidation des gewünschten Produkts – Ethylen – unter Kontrolle bringen, um dieses in größeren Ausbeuten gewinnen zu können. Die schrittweise Weiterentwicklung der Katalysatoren ist im Gange, doch bedarf es zusätzlicher Untersuchungen mit dem Ziel, moderne Trennverfahren mit neuartigen Reaktortypen zu verbinden.

Der Verfasser möchte den zahlreichen Diplomanden und wissenschaftlichen Mitarbeitern danken, die im Laufe ihrer Arbeit an der Texas A & M University wichtige Beiträge zur Erforschung der Oxidation von Methan geleistet haben, darunter K. D. Campbell, S. J. Conway, D. Dissanayake, D. J. Driscoll, M. Hatano, P. G. Hinson, T. Ito, K. C. C. Kharas, C.-H. Lin, W. Martir,

E. Morales, C. Shi, Y. Tong, Z. Yu, D. Wang, J.-X. Wang, X. Wang, M. Xu und H. S. Zhang. Außerdem war M. P. Rosynek in vielerlei Hinsicht an den Arbeiten beteiligt. Finanzielle Mittel wurden von der U.S. National Science Foundation und dem Gas Research Institute bereitgestellt.

Eingegangen am 27. Juni 1994 [A 71]

- [1] *Oil Gas J.* **1993**, *52*, 37.
- [2] P. S. Yarlagadda, L. A. Morton, N. R. Hunter, H. D. Gesser, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 252.
- [3] W. Feng, F. C. Knopf, K. M. Dooley, *Energy Fuels* **1994**, *8*, 815.
- [4] M. Lin, A. Sen, *Nature (London)* **1994**, *368*, 613.
- [5] G. J. Hutchings, M. S. Scurrell in *Methane Conversion by Oxidative Processes* (Hrsg.: E. E. Wolf), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 201–258.
- [6] A. M. Maitra, *Appl. Catal. A* **1993**, *104*, 11.
- [7] *Methane Conversion by Oxidative Processes* (Hrsg.: E. E. Wolf), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**.
- [8] O. V. Krylov, *Catal. Today* **1993**, *18*, 209.
- [9] J. H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 103.
- [10] J. H. Lunsford, *Catal. Today* **1990**, *6*, 235.
- [11] W. Hinsen, W. Bytyn, M. Baerns, *Proc. Int. Congr. Catal. 8th 1984* **1984**, *3*, 581.
- [12] T. Ito, J. H. Lunsford, *Nature (London)* **1985**, *314*, 721; T. Ito, J.-X. Wang, C.-H. Lin, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5062.
- [13] Z. Yu, J. H. Lunsford, unveröffentlicht.
- [14] T. Le Van, M. Chen, M. Kermarec, C. Louis, J. M. Tatibouët, *Catal. Lett.* **1990**, *6*, 395.
- [15] H. Mîmoun, A. Robine, S. Bonnaudet, C. J. Cameron, *Chem. Lett.* **1989**, 2185.
- [16] D. Dissanayake, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **1993**, *143*, 286; D. Dissanayake, Dissertation, Texas A & M University, **1993**.
- [17] J. M. Thomas, W. Ueda, J. Williams, K. D. M. Harris, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, *87*, 33.
- [18] A. Z. Khan, E. Ruckenstein, *J. Catal.* **1992**, *138*, 322.
- [19] J. A. Sofranko, J. J. Leonard, C. A. Jones, A. M. Gaffney, H. P. Withers, *Catal. Today* **1988**, *3*, 127.
- [20] Z.-C. Jiang, C.-J. Yu, X.-P. Fang, S.-B. Li, H.-L. Wang, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12870.
- [21] J.-L. Dubois, C. J. Cameron, *Appl. Catal.* **1990**, *67*, 49.
- [22] D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, unveröffentlicht.
- [23] D. Dissanayake, K. C. C. Kharis, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **1993**, *139*, 652.
- [24] P. F. Nelson, C. A. Lukey, N. W. Cant, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6176.
- [25] C. A. Mims, R. B. Hall, K. D. Rose, G. R. Martin, *Catal. Lett.* **1989**, *2*, 361.
- [26] D. J. Driscoll, W. Martir, J.-X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 58.
- [27] J. H. Lunsford, P. G. Hinson, M. P. Rosynek, C. Shi, M. Xu, X. Yang, *J. Catal.* **1994**, *147*, 301.
- [28] K. D. Campbell, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5792.
- [29] Y.-D. Tong, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2896.
- [30] M. Xu, J. H. Lunsford, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 295.
- [31] Y. Tong, J. H. Lunsford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 792.
- [32] H. S. Zhang, J.-X. Wang, D. J. Driscoll, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1988**, *112*, 366.
- [33] C.-H. Lin, K. D. Campbell, J.-X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 534.
- [34] K. D. Campbell, H. Zhang, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 750.
- [35] K. D. Campbell, E. Morales, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7900.
- [36] Y. Feng, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6556; Y. Feng, J. Niiranen, D. Gutman, *ibid.* **1991**, *95*, 6564.
- [37] C. Shi, M. Hatano, J. H. Lunsford, *Catal. Today* **1992**, *13*, 191.
- [38] K. van der Wiele, J. W. M. H. Geerts, J. M. N. van Kasteren in *Methane Conversion by Oxidative Processes* (Hrsg.: E. E. Wolf), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 259–319.
- [39] J. G. McCarty, A. B. McEwen, M. A. Quinlan in *New Developments in Selective Oxidation* (Hrsg.: G. Centi, F. Trifiro), Elsevier, New York, **1992**, S. 405–415.
- [40] C. Shi, M. Xu, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 216.
- [41] H. Yamamoto, H. Y. Chu, M. Xu, C. Shi, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1993**, *142*, 325.
- [42] J. A. Roos, S. J. Korf, R. H. J. Veehof, J. G. Van Ommeren, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1989**, *52*, 131.
- [43] M. Hatano, K. Otsuka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 199.
- [44] K. P. Peil, J. G. Goodwin, G. Marcelin, *J. Catal.* **1991**, *131*, 143.
- [45] D. J. Stratman, J. T. Gleaves, D. McNamara, P. L. Mills, G. Fornasari, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 45.
- [46] Z. Kalenik, E. E. Wolf, *Catal. Today* **1992**, *13*, 255.
- [47] O. V. Buyevskaya, M. Rothaemel, H. W. Zanthoff, M. Baerns, *J. Catal.* **1994**, *146*, 346.
- [48] N. W. Cant, C. A. Lukey, P. F. Nelson, R. J. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 766.
- [49] P. F. Nelson, C. A. Lukey, N. W. Cant, *J. Catal.* **1989**, *120*, 216; N. W. Cant, E. M. Kennedy, P. F. Nelson, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1445.
- [50] C. A. Mims, R. B. Hall, K. D. Ross, G. R. Myers, *Catal. Lett.* **1989**, *2*, 361.
- [51] K. Otsuka, M. Inaida, Y. Wada, T. Komatsu, A. Morikawa, *Chem. Lett.* **1989**, 1531.
- [52] R. Burch, S. C. Tsang, C. Mirodatos, J. G. Sanchez, *Catal. Lett.* **1990**, *7*, 423.
- [53] V. R. Choudhary, V. H. Rane, *J. Catal.* **1991**, *130*, 411.
- [54] A. M. Maitra, I. Campbell, R. J. Tyler, *Appl. Catal. A* **1992**, *85*, 27.
- [55] J. A. Lapszewicz, X.-Z. Jiang, *Catal. Lett.* **1992**, *13*, 103.
- [56] V. D. Sokolovskii, S. M. Aliev, O. V. Buyevskaya, A. A. Davydov, *Catal. Today* **1989**, *4*, 293; O. V. Buyevskaya, A. I. Suleimanov, S. M. Aliev, V. D. Sokolovskii, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1987**, *33*, 223.
- [57] P. F. Nelson, C. A. Lukey, N. W. Cant, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6176.
- [58] D. Dissanayake, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **1994**, *146*, 613.
- [59] E. Morales, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1989**, *118*, 255.
- [60] S. J. Conway, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1991**, *131*, 513.
- [61] S. J. Conway, D. J. Wang, J. H. Lunsford, *Appl. Catal. A* **1991**, *79*, L1.
- [62] D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1995**, *151*, 155.
- [63] A. Ekstrom, J. A. Lapszewicz, I. Campbell, *Appl. Catal.* **1989**, *56*, L29.
- [64] P. F. Nelson, N. W. Cant, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3756.
- [65] C. Shi, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8371.
- [66] Y. Tong, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4741.
- [67] M. Xu, T. Ballinger, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, unveröffentlicht.
- [68] Y. Tong, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1990**, *126*, 291.
- [69] C.-H. Lin, J.-X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1988**, *111*, 302.
- [70] K. P. Peil, J. G. Goodwin, G. Marcelin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *61*, 73–79.
- [71] D. Wang, M. Xu, C. Shi, J. H. Lunsford, *Catal. Lett.* **1993**, *18*, 323.
- [72] S. J. Korf, J. A. Roos, N. A. deBrujin, J. G. van Ommeren, J. R. H. Ross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1433.
- [73] M. Xu, C. Shi, X. Yang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6395.
- [74] Y. Chen, H. T. Tohver, J. Narayan, M. M. Abraham, *Phys. Rev. Sect. B* **1977**, *16*, 5535.
- [75] J.-X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5883.
- [76] J. Rodriguez, Y. Aray, R. Ruette, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, *210*, 323.
- [77] K. J. Børve, L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3214.
- [78] D. K. Bohme, F. C. Fehzenfeld, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 2717.
- [79] M.-C. Wu, C. M. Truong, K. Coulter, D. W. Goodman, *J. Catal.* **1993**, *140*, 344.
- [80] K. Yu. Siney, V. N. Korchak, O. V. Krylov, *Kinet. Katal.* **1986**, *27*, 1274.
- [81] K. Otsuka, Y. Murakami, Y. Wada, A. A. Said, A. Morikawa, *J. Catal.* **1990**, *121*, 122.
- [82] A. M. Gaffney, C. A. Jones, J. J. Leonard, J. A. Sofranko, *J. Catal.* **1988**, *114*, 422.
- [83] H. Yamashita, Y. Machida, A. Tomita, *Appl. Catal.* **1991**, *79*, 203.
- [84] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, New York, **1984**, S. 720; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 800.
- [85] J. H. Lunsford, X. Yang, K. Haller, J. Laane, G. Mestl, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13810.
- [86] G. Mestl, H. Knözinger, J. H. Lunsford, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 319.
- [87] S. Ahmed, J. B. Moffat, *Appl. Catal.* **1990**, *58*, 83.
- [88] B. K. Warren, *Catal. Today* **1992**, *13*, 311.
- [89] R. Burch, S. Chalker, S. J. Hibble, *Appl. Catal. A* **1993**, *96*, 289; R. Burch, S. Chalker, P. Louder, *Stud. Surf. Sci.* **1993**, *75*, 1079–1092.
- [90] S. J. Conway, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1991**, *131*, 513.
- [91] P. G. Hinson, A. Clearfield, J. H. Lunsford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *1430*.
- [92] D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, unveröffentlicht.
- [93] E. Ruckenstein, A. Z. Khan, *Catal. Lett.* **1993**, *18*, 27.
- [94] Kh. E. Khcheyan, O. M. Revenko, A. V. Borisoglebskaya, D. L. Fishman, *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 467.
- [95] Kh. E. Khcheyan, A. N. Shatafova, O. M. Revenko, L. I. Arginskaya, *Neftekhimiya* **1980**, *20*, 876.
- [96] Kh. E. Khcheyan, O. M. Revenko, A. V. Borisoglebskaya, N. I. Yakovich, *Neftekhimiya* **1981**, *21*, 83.
- [97] Y. Osada, K. Enomoto, T. Fukushima, S. Ogasawara, T. Shikada, T. Ikariya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1156.
- [98] K. Otsuka, M. Hatano, T. Amaya, *J. Catal.* **1992**, *137*, 487.
- [99] H. Kim, Y. Han, H.-M. Suh, H. Paik, *Appl. Catal. A* **1993**, *105*, L135.
- [100] A. Z. Khan, E. Ruckenstein, *J. Catal.* **1993**, *143*, 1.
- [101] M. Xu, J. H. Lunsford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [102] T. Sodesawa, M. Matsubara, S. Satoh, F. Nozaki, *Chem. Lett.* **1987**, 1513.
- [103] D. J. Driscoll, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4415.