

Tabelle 2.

Nr.	Vol. ccm	angewandt		gefunden g Zn	entfernt g NaCl
		NaCl g	g Zn		
1	150	30	0.0535	0.0535	26.5
2	150	15	0.0535	0.0536	12.0
3	100	15	0.0535	0.0535	—
4	150	30	0.0535	0.0535	—

Bad Nauheim, 24. Oktober 1928.

385. H. A. Bahr und Th. Bahr: Die Methan-Synthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen an Nickel.

(Eingegangen am 22. Oktober 1928.)

Der Chemismus der Methan-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ist bis vor wenigen Jahren noch dahingehend erörtert worden, ob die Kontaktwirkung des Nickels über carbonyl-artige¹⁾ oder über carbid-artige²⁾ Zwischenverbindungen erfolge. Mittlerweile hat sich die Wage wohl zugunsten der Carbid-Zwischenstufe gesenkt. Immerhin ist auch heute noch keine klare Antwort auf die Frage zu geben, wie die Methan-Bildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an Nickel in ihren Einzelheiten vor sich geht. Die vor kurzem mitgeteilten Versuchsergebnisse über die Kohlenoxyd-Spaltung am Nickel bei relativ niedrigen Temperaturen³⁾ scheinen uns geeignet zu sein, in der soeben formulierten Frage einen gewissen Fortschritt zu bringen.

Verwendet man als Kontakt an Stelle des Sabatierschen Nickels bei 250° gewonnenes Nickelcarbid Ni₃C und leitet über dieses ein Gemisch von Kohlenoxyd-Wasserstoff (im Verhältnis 1:3), wie es die Methan-Synthese erfordert, so gibt die ständige gasanalytische Überwachung des Versuchs im Verein mit der Kontraktionsmessung die Möglichkeit, die einzelnen Stadien des Prozesses mit fortschreitender Zeit zu verfolgen. Tabelle 1⁴⁾ gibt die Zusammenstellung der Messungen an einem Nickelcarbid-Kontakt, der längere Zeit hindurch in seiner Wirksamkeit verfolgt wurde.

Wie vorweg bemerkt sei, läßt sich das im vorliegenden Fall von uns verwandte Nickelcarbid hinsichtlich seiner Wirksamkeit nicht ohne weiteres mit derjenigen der Sabatierschen Nickel-Kontakte vergleichen. Letztere sind viel empfindlicher. Das nach unsern Versuchen⁵⁾ dargestellte Carbid ist pyrophor. Um damit hantieren zu können, muß man seine Oberfläche mit inertem Gas, z. B. Stickstoff, beladen. Ein so stabilisiertes Carbid weist nicht mehr die ursprüngliche Reaktions-Fähigkeit auf. Die in der vor-

1) Sabatier, Die Katalyse [1927], S. 182; Armstrong und Hilditch, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **103**, 25 [1923], Fr. Fischer, Tropsch, Dilthey, Brennstoff-Chem. **5**, 265.

2) Ges. Abhandlg. Kohle **4**, 488.

3) B. **61**, 2177 [1928].

4) Die Zahlen für „auf 100 l angewandtes Gas erhalten in Litern“ sind aus Kontraktion und Abgas-Analyse errechnet. Das Ausgangsgas hatte folgende Zusammensetzung: CO₂ 0.0, schwere Kohlenwasserstoffe 0.0, O₂ 0.0, CO 24.7, H₂ 72.8, CH₄ 0.0, N₂ 2.5.

5) B. **61**, 2178 [1928].

liegenden Arbeit genannten Temperaturen können daher nicht ohne weiteres mit den aus den Sabatierschen Abhandlungen bekannten Temperaturen verglichen werden.

Tabelle 1.

Temp. in °C	Kontr. in %	Abgas-Analyse in %				Auf 100 l angewandtes Gas erhalten in Litern				Be- merkun- gen
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
260	13.0	5.5	15.1	68.1	7.5	4.7	13.2	59.3	6.5	Abbau des Carbides (Ni ₃ C → Ni ₃) Stationärer Zustand (Ni statt Ni ₃ C)
266	41.2	14.0	2.8	41.4	35.8	8.2	1.6	24.4	21.1	
276	52.0	14.9	1.1	26.5	51.0	7.1	0.5	12.7	24.5	
276	64.0	6.0	0.4	30.4	57.2	2.2	0.4	10.9	20.6	
286	64.0	5.0	0.7	28.6	58.6	1.8	0.3	10.7	21.1	
330	64.0	4.4	3.0	31.4	54.0	1.6	1.1?	11.3	19.4	
358	66.6	4.0	0.0	32.0	58.3	1.3	0.0	10.7	19.5	

Stellt man die in die Reaktion eintretenden gegen die aus der Reaktion im Abgas erhaltenen Gasbestandteile, und zieht die Bilanz der am Umsatz beteiligten Elemente, so ergibt sich, daß die folgenden summarischen Gleichungen eine Rolle spielen:

1. $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$,
2. $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{Ni}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{Ni}_3$,
4. $2\text{CO} = \text{C}_{\text{elementar}} + \text{CO}_2$

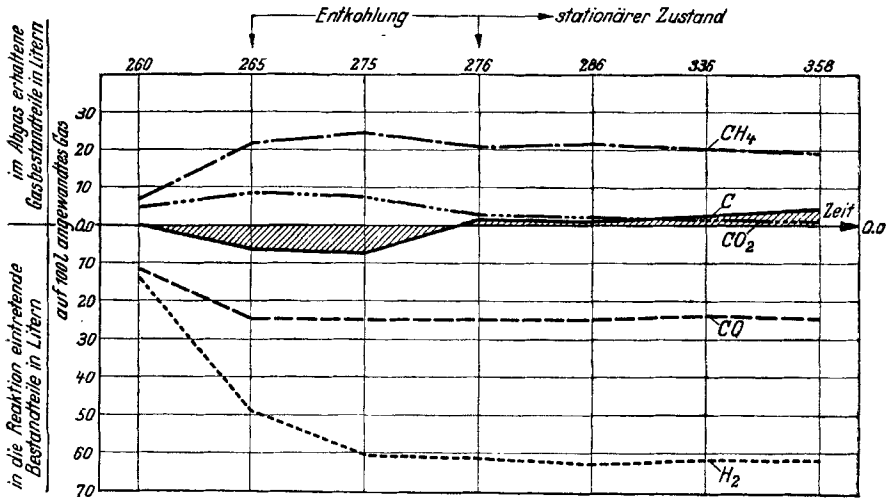
Der Kontakt begann bei 240° zu arbeiten. Zur Erhöhung der Reaktions-Geschwindigkeit wurde die Temperatur stufenweise auf 276° gebracht. Der Anteil, den die genannten Reaktionen am Gesamtumsatz haben, ausgedrückt im Wasserstoff-Verbrauch, ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Nach Eintreten eines stationären Zustandes wurde die Temperatur nochmals gesteigert, um zu erkennen, ob bei weiterer Temperatur-Steigerung eine Änderung im Umsatz eintreten würde.

Tabelle 2.

Temp. in °C	Reaktion 1 $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$		Reaktion 2 $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$		Reaktion 3 $\text{Ni}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{Ni}_3 + \text{CH}_4$		Abweichung der %-Zahl ⁶⁾ von 100
	% vom ver- braucht. H ₂	% vom an- gewandt. H ₂	% vom ver- braucht. H ₂	% vom an- gewandt. H ₂	% vom ver- braucht. H ₂	% vom an- gewandt. H ₂	
260	84.5	15.7	15.5	2.9	0.0	0.0	0.0
266	33.9	22.5	41.5	27.6	25.6	17.0	-1.0
276	23.6	19.5	49.9	41.2	24.6	20.3	-1.0
276	1.2	1.1	97.9	83.8	—	—	-0.9
286	0.0	0.0	100.0	85.3	—	—	0.0
358	0.0	0.0	94.2	85.4	—	—	-5.8

⁶⁾ Bedingt durch Fehler in der Gasanalyse und der Kontraktionsmessung.

Besonders anschaulich wird der Verlauf des Versuches durch die graphische Darstellung der Verhältnisse:



Methan-Synthese an Nickelcarbid.

Unter der Linie 0.0: in die Reaktion eingehende Stoffe in Litern.

Über der Linie 0.0: aus der Reaktion gewonnene Stoffe (Wasser-Kurve nicht gezeichnet) in Litern.

Temperatur-Abstände nicht maßstäblich.

Bei allen Temperaturen über 260° bildet unser Carbid, wie Tabellen und graphische Darstellung zeigen, mehr Methan als dem Umsatz des beteiligten Kohlenoxyds entspricht. Dieses Mehr an Methan verdankt seinen Ursprung dem carbidischen Kohlenstoff des Kontaktes. Dieser wird durch den Wasserstoff entkohlt und muß dementsprechend mehr und mehr an gebundenem Kohlenstoff, d. h. an Carbid, verarmen und umgekehrt an Nickelmetall sich anreichern. Der ursprüngliche Nickelcarbid-Kontakt geht also mit der Zeit in einen Kontakt aus Nickelmetall über. In dem Maße, wie das Nickelcarbid aus dem Kontakt verschwindet und das Nickelmetall die Kontakt-Arbeit übernimmt, tritt auch die Methan-Bildung nach Gleichung 1 mehr und mehr zurück und wird von derjenigen nach Gleichung 2 verdrängt. Die bei 276° längere Zeit verfolgte Synthese zeigt im ersten Stadium einen teilweise entkohlten Kontakt, der also noch Nickelcarbid enthält. Die Bilanz für das Methan sieht in diesem Falle wie folgt aus:

Im Abgas geliefert: 24.5 Liter Methan auf 100 Liter angewandtes Gas. Diese verteilen sich folgendermaßen:

auf Reaktion 1.....	7.1 l Methan
„ „ 2.....	10.0 l „
„ „ 3.....	7.4 l „
	<hr/>
	24.5 l Methan

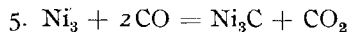
Das zweite, später untersuchte Stadium des Kontaktes bei 276° zeigt nun dagegen das folgende Bild:

Im Abgas geliefert: 20.6 Liter Methan auf 100 Liter angewandtes Gas. Diese verteilen sich folgendermaßen:

auf Reaktion 1.....	0.4 l Methan
„ „ 2.....	20.2 l „
„ „ 3.....	0.0 l „
	20.6 l Methan

Nebenher verläuft dann noch, wie die Bilanz zeigt, die Reaktion 4, die 3.6 Liter Kohlenoxyd der Methan-Bildung entzieht, ein Umstand, auf den wir weiter unten noch eingehen werden.

Während also bei niedrigen Temperaturen — bis etwa 260° — unser Nickelcarbid-Kontakt vom Wasserstoff des Reaktionsgases scheinbar noch nicht angegriffen wird, wird bei höheren Temperaturen der Kontakt entkohlt. Nach unserer Ansicht kann Methan an Nickel nur durch Hydrierung vorhandenen Nickelcarbides gebildet werden. Da der von uns verwandte Nickelcarbid-Kontakt freies Nickel nicht enthielt, andererseits bei Temperaturen unter 260° seinen Kohlenstoffgehalt nicht nachweisbar veränderte, so ließe sich dieses Ergebnis so deuten, daß der Carbid-Kontakt zwar auch bei tiefen Temperaturen durch Wasserstoff entkohlt wird, daß er aber durch das im Gase vorhandene Kohlenoxyd sofort wieder aufgekohlt wird; Entkohlung durch die Methan-Bildung und Aufkohlung durch das Kohlenoxyd verlaufen bei diesen Temperaturen anscheinend noch etwa gleich schnell. Wie die Entkohlung des Kontaktes beweist, nimmt bei Temperaturen über 260° die Hydrierungs-Geschwindigkeit schneller zu als die Wiederkohlung durch das Kohlenoxyd; die Folge ist allmähliche Entkohlung des Kontaktes und Übergang in metallisches Nickel. Nach völliger Entkohlung des Kontaktkörpers tritt dann ein stationärer Zustand ein, bei dem carbidisch gebundener Kohlenstoff im Kontakt wegen Überwiegens der Hydrierungs-Reaktion 3 über die Kohlungs-Reaktion:



nicht mehr gefunden wird.

Wie bereits oben erwähnt, tritt auch die Reaktion 4 in geringem Umfang in Erscheinung. Sie führt zur Abscheidung freien elementaren Kohlenstoffs im Kontakt. Das ist insofern auffällig, als das Reaktionsgas über genügend Wasserstoff verfügt, um den nach dieser Reaktion in den Kontakt hinein abgelagerten freien Kohlenstoff in Methan überzuführen. Wie wir (l. c.) gezeigt haben, hat die Entstehung freien Kohlenstoffs das Vorhandensein des Nickelcarbides Ni_3C zur Voraussetzung. Das Carbid Ni_3C geht dabei mit wesentlich geringerer Reaktions-Geschwindigkeit als derjenigen der Ni_3C -Bildung, in das unbekannte höhere Carbid Ni_3C_x über, das dann sofort in Ni_3C und freien Kohlenstoff zerfällt. Daß dieser Vorgang hier nur in geringem Umfang auftritt, könnte seinen Grund darin haben, daß das katalysierende Carbid Ni_3C infolge der lebhaften Hydrierungs-Geschwindigkeit zu kurze Zeit in Erscheinung tritt, als daß wesentliche Mengen elementaren Kohlenstoffs auftreten könnten. Schwieriger erscheint es, die Antwort auf die Frage zu geben, warum die durch den Zerfall des höheren Carbides Ni_3C_x freiwerdenden Kohlenstoff-Atome nicht zu Methan hydriert werden, ehe sie sich zu festem Kohlenstoff polymerisieren und dadurch der Hydrierung entzogen werden, zumal Wasserstoff im Überschuß vorhanden ist.

Vielleicht reicht die Diffusions-Geschwindigkeit des Wasserstoffs in die festen Partikelchen hinein angesichts des großen Bedarfes an Wasserstoff-Molekülen im Augenblick des Zerfalles des höheren Carbides nicht aus, um den Wasserstoff-Bedarf zu decken und allen Kohlenstoff in Methan überzuführen. Vielleicht ist aber auch die Polymerisations-Geschwindigkeit der durch den Carbid-Zerfall freiwerdenden Kohlenstoff-Atome größer als deren Hydrierungs-Geschwindigkeit.

Zusammenfassend läßt sich auf Grund der vorstehend beschriebenen Verhältnisse das folgende Bild von der Methan-Synthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen an Nickel geben:

Der Methan-Synthese liegt stets die primäre Reaktion der Kohlenoxyd-Spaltung unter Nickelcarbid-Bildung zugrunde, die in der einfachen Form darstellbar ist: $\text{Ni}_3 + \text{CO} = \text{Ni}_3\text{C} + \text{O}$.

An diese Primär-Reaktion schließen sich dann als Sekundär-Reaktionen die folgenden an:

- a) das Carbid wird hydriert zu Methan unter Rückbildung des Nickels $\text{Ni}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{Ni}_3$.
- b) der aus der Kohlenoxyd-Spaltung stammende Sauerstoff wird entweder in Wasser oder Kohlensäure übergeführt. Solange Nickelcarbid zugegen war, verlief die Methan-Bildung vorwiegend nach der summarischen Gleichung 1, während sich in dem Maße, wie sich der Kontakt entkohlte, die summarische Gleichung 2 herausbildete.

Vielleicht kann man das verschiedene Verhalten der beiden Kontaktarten dadurch erklären, daß metallisches Nickel die Eigenschaft hat, Wasserstoff zu aktivieren, während Nickelcarbid diese Eigenschaft nicht besitzt.

Die schon erwähnte Kohlenoxyd-Spaltung nach Gleichung 4 ist auf die Eigenschaft des primär entstehenden Nickelcarbides Ni_3C zurückzuführen, von gewissen Temperaturen ab den Kohlenoxyd-Zerfall katalysieren zu können unter Bildung des höheren Carbides Ni_3C_x , das durch seinen Zerfall freien Kohlenstoff liefert, der durch die Hydrierung nicht völlig gefaßt wird. Daß diese „Kohlenoxyd-Spaltung“ sich nur in geringem Umfange abspielt, liegt anscheinend an der überwiegenden Hydrierungs-Geschwindigkeit gegenüber der Bildungs-Geschwindigkeit des Carbides Ni_3C und der noch geringeren des höheren Carbides Ni_3C_x .

In der Literatur wird die Auffassung vertreten, die Methan-Synthese am Nickel verlaufe als direkte Hydrierung des Kohlenoxyds. Das ist, wie unser Beitrag zeigt, nicht der Fall. Ebenso wie bei der Kohlenoxyd-Spaltung am Nickel beteiligt sich auch bei der Methan-Synthese der Kontakt unter Bildung carbidischer Zwischenverbindungen an der Reaktion, auch dann, wenn er, wie es hier der Fall ist, scheinbar unverändert bleibt.