

# Die Methanracking in Gegenwart von Mo und W

Von I. G. MURGULESCU und I. A. SCHNEIDER

Mit 4 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es werden die bei der Untersuchung der thermischen Methanracking in Gegenwart von Mo und W erhaltenen Ergebnisse besprochen. Es wird gezeigt, daß das W genau so wie die von anderen Forschern untersuchten Metalle die Dissoziation des Methans in seine Elemente begünstigt. Die Wirkung des Mo scheint komplizierter zu sein, da ein Vorwärmen des Methans in Gegenwart von Mo zu einer Steigerung der Acetylenkonzentration in den gasförmigen Reaktionsprodukten führt. Diese Wirkung des Molybdäns fällt mit dem Anwachsen der Zersetzungstemperatur.

Auf Grund der bei der Untersuchung der thermischen Methanersetzung unter statischen<sup>1)</sup> und dynamischen<sup>2)3)</sup> Bedingungen erhaltenen Versuchsergebnisse wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, darin eine degenerierte Kettenreaktion von einer Radikalreaktion konkurriert wird, die über das primär gebildete  $\text{CH}_2$ -Radikal zur direkten Acetylenbildung führt<sup>4)</sup>. Die degenerierte Kettenreaktion ist an das Auftreten des  $\text{CH}_3$ -Radikals gebunden. Sie ist von einer stationären Äthankonzentration bedingt und führt über Äthan, Äthylen und Acetylen zu Kohlenstoff und Wasserstoff. Somit bestände eine Möglichkeit die Richtung der Zersetzungsreaktion zu beeinflussen, wenn durch homogene Zusätze oder Katalyse das Auftreten der Methylen- bzw. der Methylradikale begünstigt wird.

H. J. HESSELS, D. W. VAN KREVELEN und W. I. WATERMANN<sup>5)</sup> haben gezeigt, daß die Methanersetzung durch homogene Zusätze von Substanzen, die dieselben Radikale wie die Methandissoziation hervorrufen, beschleunigt wird. Bei der Untersuchung des Einflusses der Zwischenprodukte konnte A. S. GORDON<sup>6)</sup> feststellen, daß 1% betragende

<sup>1)</sup> I. A. SCHNEIDER, Studii și Cercet. Chim. Acad. R. P. R., VIII, (1), 97 (1960).

<sup>2)</sup> I. G. MURGULESCU, I. A. SCHNEIDER, Studii și Cercet. Chim. Acad. R. P. R., VIII, (3), 367 (1960).

<sup>3)</sup> I. G. MURGULESCU u. I. A. SCHNEIDER, Z. physik. Chem. (im Druck).

<sup>4)</sup> I. A. SCHNEIDER, (im Druck).

<sup>5)</sup> H. J. HESSELS, D. W. VAN KREVELEN u. W. I. WATERMANN, J. chem. Soc. Ind. Trans. 58 (11), 323 (1939).

<sup>6)</sup> A. S. GORDON, J. Amer. chem. Soc. 70, 395 (1948).

Äthylen- und Acetylenzusätze die Zersetzungsreaktion bei 1007 °C stark beschleunigen, wobei die Äthylen- und Acetylenkonzentrationen ansteigen und die Äthankonzentration unverändert bleibt. I. E. GERMAIN und C. VANISCOTTE<sup>7)</sup> finden, daß ein Äthanzusatz ebenfalls die Zersetzung bei 1000–1100 °C beschleunigt, doch nehmen dabei die Äthylen- und Acetylenkonzentrationen ab. Unabhängig von der Menge des Äthanzusatzes bleibt seine Endkonzentration in den Reaktionsprodukten unverändert. Nach B. V. PAVLOV<sup>8)</sup> ist die beschleunigende Wirkung des Azomethans größer als die des Äthans, da ersteres leichter zur Methylbildung führt.

Betreffs der katalytischen Wirkung der Metalle haben F. FISCHER und K. PETERS<sup>9)</sup> bemerkt, daß eine Verbesserung der Acetylenausbeute nicht zu erwarten wäre, da die Kohlenstoffbildung eine unerwünschte Beschleunigung erfährt. Diese Feststellung wird von den Arbeiten von M. MAYER und V. ALTMAYER (Ni und Co)<sup>10)</sup>; F. E. SCHIFFER, T. DOKUM und I. AL (Ni)<sup>11)</sup>; G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH (Pt)<sup>12)</sup>; B. YAMAGUTI (Ni)<sup>13)</sup>; R. V. WHEELER und W. L. WOOD (Fe)<sup>14)</sup>; W. M. STANLEY und A. W. NASH (Fe, Ni)<sup>15)</sup>; M. KUBOKAWA (Ni, Pt)<sup>16)</sup>; E. GIOVINI (Ir, Ru, Rh)<sup>17)</sup> und A. TROESCH (Ni)<sup>18)</sup> bestätigt. Die Dissoziation des Methans in Gegenwart von Metallkatalysatoren fängt schon bei 360–400 °C an und führt unmittelbar zu Kohlenstoff und Wasserstoff, wogegen reines Methan sich erst bei 750 °C zu zersetzen beginnt.

N. I. KOBOZEV, L. I. KASTANOV und S. M. KOBRIN<sup>19)</sup> zeigen, daß die Kohlenstoffbildung von der Oberfläche beeinflußt wird und daß die Acetylen- und Äthylenbildung in der homogenen Gasphase verläuft. Zu ähnlichen Schlüssen gelangten auch I. E. GERMAIN und C. VANISCOTTE<sup>20)</sup>. P. S. SHANTAROVICI und B. V. PAVLOV<sup>21)</sup> führen diese Oberflächenwirkung auf die direkte CH<sub>3</sub>-Bildung zurück.

In einer Arbeit von R. COEKELBERGS und Mitarbeiter<sup>22)</sup> über die Chemosorption des Methans auf Molybdän wird gezeigt, daß das Methan zwischen 0–100 °C unter Dissoziation in CH<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> adsorbiert wird.

7) I. E. GERMAIN u. C. VANISCOTTE, Bull. Soc. chim. France (7), 964 (1958).

8) B. V. PAVLOV, VIII-ter Mendeleev-Kongress, Abt. Phys. Chem., 80 (1959).

9) F. FISCHER u. K. PETERS, Z. physik. Chem. A **141**, 180 (1929).

10) M. MAYER u. V. ALTMAYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2134 (1907).

11) F. E. SCHEFFER, T. DOKUM u. I. ALL, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 803 (1926).

12) G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, Z. physik. Chem. **121**, 189 (1926).

13) B. YAMAGUTI, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 289 (1928).

14) R. V. WHEELER u. W. L. WOOD, Fuel **7**, 535 (1928); nach CI, 1559 (1928).

15) W. M. STANLEY u. A. W. NASH, J. chem. Soc. Ind. Trans. **48** (2), 1 T (1929).

16) M. KUBAKOWA, Rev. phys. Chem. Japan **11**, 82 (1937); **12**, 90 (1938); nach CI, 48 (1938); CI, 1924 (1939).

17) E. GIOVINI, Ann. Chim. applicata **38**, 26 (1948).

18) A. TROESCH, J. Chim. physique **47**, 274 (1950).

19) N. T. KOBOZEV, L. I. KASTANOV u. S. M. KOBRIN, J. obsc. Him. **67** (5), 143 (1935) nach CII, 3021 (1936).

20) I. E. GERMAIN u. C. VANISCOTTE, Bull. Soc. chim. France (6), 692 (1957).

21) P. S. SHANTAROVICI u. B. V. PAVLOV, J. fiz. Him. **34** (5), 960 (1960).

22) R. COEKELBERGS u. Mitarb., Epreuves, Section I, 14 (1960).

Diese Tatsache veranlaßte uns die Methandissoziation in Gegenwart von Mo zu untersuchen, da möglicherweise die Reaktion der direkten Acetylenbildung katalysiert werden könnte. Da das Wolfram derselben Gruppe des periodischen Systems angehört, schien es uns interessant auch dessen Einfluß auf die thermische Methanzerersetzung zu verfolgen.

In der Fachliteratur fanden wir keine Angaben über die katalytische Wirkung von Mo und W auf die Methanzerersetzung.

### Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die thermische Methanzerersetzung in Gegenwart von Mo und W wurde nach der dynamischen Methode bei Atmosphärendruck und 1854 °K verfolgt. Die katalytische Wirkung des Molybdäns wurde auch bei 1543 und 1687 °K untersucht. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. Die gesamte Kohlenstoff- und Teerbildung (weiterhin mit  $C_xH_y$  bezeichnet) wurde durch Adsorption an Aktivkohle und Wägen bestimmt. Es wurde ein Ofen mit Silitstäben benützt, dessen Temperatur unter Verwendung eines Transformators und von Widerständen bis auf  $\pm 2$  °C konstant gehalten werden konnte. Die Temperatur wurde mit einem doppelten Thermoelement Pt/PtRh gemessen.

Die Reaktion wurde in Quarzröhren ausgeführt, in die das Wolfram pulverförmig und das Molybdän pulverförmig und als Drahtspirale eingeführt worden sind.

Durch Vorversuche wurde festgelegt, daß die Methanzerersetzung in Gegenwart von Mo schon bei 445 °C und Kontaktzeiten von 4 s beginnt (bei 445 °C und 6 s Kontaktzeit enthalten die Reaktionsgase schon 0,55%  $H_2$ ). Es wurde auch gefunden, daß es vorteilhafter ist das Methan über Molybdän vorzuwärmen, als dann Katalysator direkt in die Reaktionszone einzuführen.

In der Tab. 1 sind die bei der Untersuchung der thermischen Methanzerersetzung sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von Mo und W erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Es wurden nur die Acetylen- und die Kohlenstoffbildung verfolgt, da diese für die beiden Parallelreaktionen als charakteristisch angesehen werden. Zur Vereinfachung der Berechnungen wurde die Summe der gasförmigen Produkte  $CH_4 + H_2 + C_2H_2 = 100\%$  angenommen (d. h. es wurden das Äthan, dessen Konzentration kaum 0,25% überstieg und das Äthylen, ungefähr 2%, vernachlässigt). Der Prozentsatz %  $C_xH_y$  bezieht sich auf den in Kohlenstoff und Teer umgesetzten Anteil der Anfangskonzentration des Methans.

Aus den in Tab. 1 angeführten Angaben geht hervor, daß sowohl das Molybdän, als auch das Wolfram die thermische Zersetzungsreaktion des Methans beschleunigen. Ein Vorwärmen des Methans in Gegenwart und in Abwesenheit der Katalysatoren scheint keinen reaktionsbeschleunigenden Einfluß zu haben. Diese Tatsache ergibt sich viel deutlicher aus den in Abb. 1 für den Methanverbrauch dargestellten Kurven. Man sieht,

Tabelle 1  
Die thermische Methanzerersetzung bei Atmosphärendruck. Prozentuelle  
Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

$10^{-2}$ s.	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Reines Methan; T = 1543°K				
3,20	97,1	2,6	0,31	
4,28	95,6	3,72	0,59	
7,12	89,7	8,65	0,96	
11,42	71,58	24,74	2,32	
18,79	68,15	26,74	3,17	
23,02	42,79	47,15	2,85	
CH <sub>4</sub> vorgewärmt 4 s. bei 447°C in Gegenwart von Mo; T = 1543°K				
6,37	92,59	5,80	1,62	
7,47	83,30	11,50	3,19	
8,16	79,89	17,45	3,92	
8,66	75,28	21,72	3,04	
Reines Methan; T = 1687°K				
2,81	86,64	8,56	2,78	0,40
3,70	52,09	43,17	4,86	1,32
3,98	49,01	45,23	5,67	—
4,46	48,06	46,86	4,09	13,01
10,03	17,78	80,03	2,39	34,42
CH <sub>4</sub> vorgewärmt 4 s bei 447°C in Gegenwart von Mo; T = 1687°K				
3,08	72,48	24,04	3,38	—
3,70	50,38	43,23	6,43	1,31
3,73	51,33	42,10	6,57	1,00
3,81	48,08	45,37	6,55	1,19
4,16	45,29	47,29	6,79	1,35
4,52	42,31	51,69	5,99	—
10,03	10,14	85,92	3,92	58,76
CH <sub>4</sub> vorgewärmt 3 s in Gegenwart von Mo; bei 700°C; T = 1687°K				
4,16	46,81	47,04	6,75	—
6,31	33,55	60,54	5,92	2,99
Reines Methan; T = 1854°K				
0,487	54,28	36,52	8,20	2,24
0,506	50,04	42,73	7,22	—
0,54	48,60	41,33	10,07	2,70
0,551	45,74	43,56	10,89	2,18
0,563	31,16	58,37	9,47	2,67
0,951	7,88	91,05	1,07	—
CH <sub>4</sub> vorgewärmt 4 s bei 447°C; T = 1854°K				
0,552	40,52	49,75	9,37	1,86
0,574	32,99	59,08	7,93	3,40

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$10^{-2}$ s	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Zersetzung in Gegenwart von Mo; T = 1854 °K				
0,395	50,18	42,92	6,90	1,09
0,418	43,85	46,62	9,53	—
0,452	36,80	56,30	6,90	1,94
0,490	32,14	62,70	5,16	3,19
Zersetzung in Gegenwart von W; T = 1854 °K				
0,459	44,51	48,36	6,18	5,12
0,508	32,98	60,54	6,48	9,01
0,558	30,56	62,98	5,99	11,29
CH <sub>4</sub> vorgewärmt 4 s bei 447 °C in Gegenwart von Mo; T = 1854 °K				
0,447	51,60	41,96	6,43	0,97
0,52	44,42	44,53	11,05	1,26
0,543	41,61	46,77	10,93	1,27
0,563	29,77	58,97	10,25	1,51
0,78	11,23	86,70	2,04	—
CH <sub>4</sub> vorgewärmt 3 s bei 700 °C in Gegenwart von Mo; T = 1854 °K				
0,516	43,11	45,11	11,10	—
0,537	41,39	48,21	10,92	1,13
0,578	23,20	66,71	10,09	1,36
0,589	19,82	71,65	8,62	—
CH <sub>4</sub> vorgewärmt 4 s bei 447 °C in Gegenwart von W; T = 1854 °K				
0,517	44,18	47,75	8,09	1,94
0,548	40,52	49,52	9,37	—
0,552	39,84	51,70	9,46	2,10
0,557	36,52	53,29	10,19	2,45
0,563	29,85	60,84	9,31	2,29
0,602	27,71	68,02	4,18	2,93
0,631	17,83	78,14	4,03	—
CH <sub>4</sub> vorgewärmt 3 s bei 700 °C in Gegenwart von W; T = 1854 °K				
0,552	38,51	52,16	9,86	1,75
0,556	37,14	52,32	10,47	1,80
0,601	23,45	72,33	4,22	2,27

daß die beschleunigende Wirkung des Mo größer als die des W ist. Wird aber die Konzentrationsänderung des Acetylens dargestellt (Abb. 2), so sieht man, daß Mo und W die thermische Zersetzungsreaktion des Methans verschieden beeinflussen. Während im Vergleich zur Zersetzung von reinem Methan beim Molybdän eine von einem geringen Konzentrationsabfall begleitete deutliche Verschiebung des Acetylenmaximums gegen kürzere Kontaktzeiten auffällt, ist beim Wolfram diese Verschie-

bung weniger deutlich, doch macht sich dagegen ein starkes Abflachen des Maximums bemerkbar.

Aus Abb. 3 geht hervor, daß die Kohlenstoffbildung in Gegenwart von Wolfram bedeutender als in Gegenwart von Molybdän ist. Aus den in Tab. 1 angeführten Werten ist ersichtlich, daß die dem Acetylen-

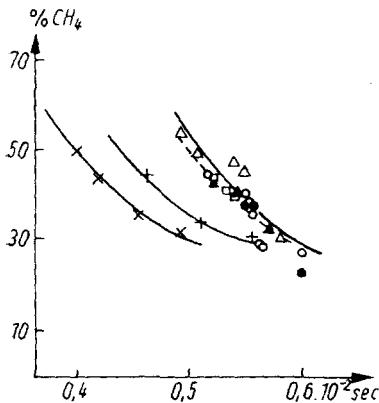


Abb. 1. Methanverbrauch bei der Zersetzung bei 1854 °K und 760 mm Hg. × in Gegenwart von Mo; + in Gegenwart von W; Δ reines Methan; ▲ auf 447 °C vorgewärmtes CH<sub>4</sub>; ○ CH<sub>4</sub> vorgewärmt auf 447 °C in Gegenwart von W; ● idem auf 700 °C; □ CH<sub>4</sub> vorgewärmt auf 447 °C in Gegenwart von Mo; ■ idem auf 700 °C

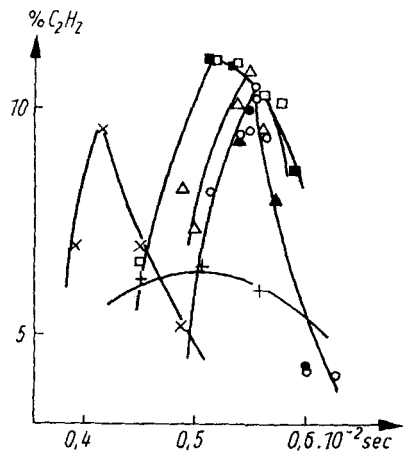


Abb. 2. Acetylenbildung bei 1854 °K und 760 mm Hg. Zeichenerklärung dieselbe wie bei Abb. 1

maximum entsprechende Kohlenstoffbildung in Gegenwart von Mo von derselben Größenordnung wie bei der Zersetzung des reinen Methans ist, wogegen sie in Gegenwart von W mehr als viermal so groß ist.

Diese Tatsachen weisen auf einen Unterschied der katalytischen Aktivität von Mo und W hin. Während sich das Wolfram wie die übrigen untersuchten Metalle verhält und die direkte Kohlenstoffbildung stark beschleunigt, beeinflusst das Molybdän die gesamte Zersetzungsreaktion, wobei die unmittelbare Kohlenstoffbildung weniger begünstigt scheint.

Auf Grund der Beobachtungen von R. COEKELBERGS und Mitarbeiter<sup>22)</sup> schien es uns interessanter, den Einfluß eines Vorwärmens des Methans in Gegenwart von Mo und W auf den Verlauf der Zersetzungsreaktion zu verfolgen.

Wie aus den in der Tab. 1 und in den Abb.-1–3 dargestellten Werten hervorgeht, führt ein Vorwärmen des Methans in Gegenwart von W weder zu einer merkbaren Beschleunigung der Reaktion, noch zu einer

Änderung der Produktzusammensetzung. Betreffs der Acetylenkonzentration bemerkt man einen geringen Abfall des Maximums, der mit einer kaum merklichen Verschiebung gegen längere Kontaktzeiten verbunden ist. Die Kohlenstoffbildung wird nicht beeinflusst. Ein Vorwärmen in Gegenwart von Molybdän führt ebenfalls kaum zu einer Reaktionsbeschleunigung (gestrichelte Kurve aus Abb. 1), doch wird die Produktzusammensetzung merklich verändert. Beim Acetylen beobachtet man einen Anstieg des Konzentrationsmaximums, das von einer Verschiebung gegen geringere Kontaktzeiten begleitet ist. Gleichzeitig fällt die Kohlenstoffbildung im Vergleich zur thermischen Zersetzung des reinen Methans.

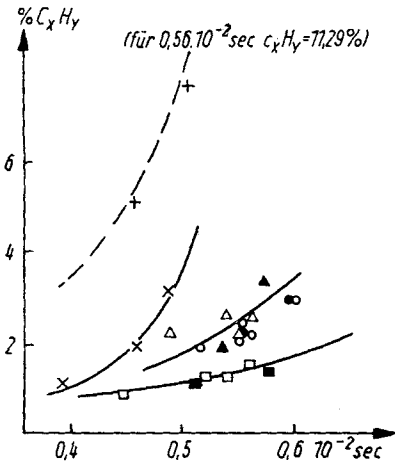


Abb. 3. Kohlenstoffbildung bei 1854 °K und 760 mm Hg. Zeichenerklärung dieselbe wie bei Abb. 1

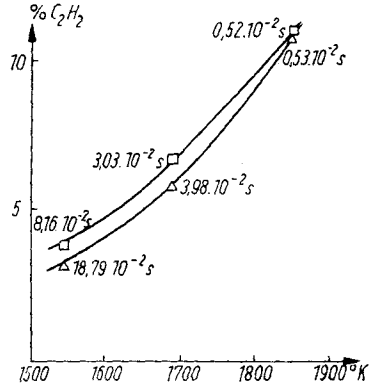


Abb. 4. Temperaturänderung des Konzentrationsmaximums für  $C_2H_2$ .  $\triangle$  reines Methan;  $\square$  in Gegenwart von Mo vorgewärmtes  $CH_4$

Wie aus den in Abb. 4 dargestellten Kurven hervorgeht, ist der Einfluß des Vorwärmens des Methans in Gegenwart von Molybdän auf die thermische Spaltung viel stärker bei niedrigeren als bei höheren Zersetzungstemperaturen. Die Temperatur des Vorwärmens scheint zwischen 447 und 700 °C keinen Einfluß auf die spätere Zersetzungsreaktion auszuüben.

Zur Erklärung der erhaltenen Ergebnisse wird angenommen, daß das Wolfram wie auch die übrigen untersuchten Metalle wahrscheinlich durch eine Oberflächenwirkung das Auftreten der  $CH_3$ -Radikale und somit die Kettenzersetzung des Methans begünstigt. Beim Molybdän scheint eine doppelte Wirkung zu bestehen: (i) ein durch Chemosorption beding-

ter katalytischer Einfluß, der das Auftreten der  $\text{CH}_2$ -Radikale erleichtert und (ii) eine Oberflächenwirkung wie auch bei den übrigen Metallen.

Bei niederen Temperaturen werden der chemisorbtive Einfluß und bei höheren Temperaturen die von der  $\text{CH}_3$ -Bildung begleitete Oberflächenwirkung überwiegen.

Der Einfluß des Vorwärmens in Gegenwart von Mo kann durch eine Spurenbildung von Äthylen oder Acetylen bei der Desorption der  $\text{CH}_2$ -Radikale erklärt werden, wodurch das Auftreten der Methylenradikale bei der späteren Zersetzung des Methans erleichtert wird. Nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wird dieses zu einer Reaktionsbeschleunigung und einem Anwachsen der Acetylenkonzentration in den Reaktionsprodukten führen, in Übereinstimmung auch mit den Ergebnissen von A. S. GORDON<sup>6)</sup>, die schon in der Einführung unterstrichen worden sind.

Bukarest (Rumänien), Chemisches Forschungszentrum der Akademie der Rumänischen Volksrepublik, Abteilung für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1962.