

Blausäure aus Methan und Ammoniak - Nachweis von Gasphasenintermediaten durch Molekularstrahl - Massenspektrometrie und Bestimmung von Ionisations- und Auftrittspotentialen

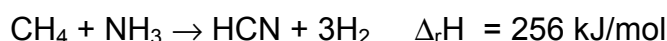
R. Horn, G. Mestl, M. Thiede, F.C. Jentoft, P. M. Schmidt, R. Schlögl

*Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Deutschland*

Einleitung

Am Mechanismus heterogen katalysierter Reaktionen können auch Reaktionen in der Gasphase beteiligt sein. Während eine energetische Kopplung zwischen heterogenen und homogenen Reaktionen durch Reaktorkühlung minimiert werden kann, ist eine Kopplung über die Desorption reaktiver Intermediate und ihrer Folgereaktionen in der Gasphase schwer zu kontrollieren. Besonders Radikale initiieren oft – erwünschte oder unerwünschte – homogene Reaktionen¹.

Eine technisch bedeutende Reaktion bei der homogene Schritte postuliert werden, ist die Platin-katalysierte Bildung von **Blausäure** aus **Methan** und **Ammoniak** (**BMA-Reaktion**):



Da die Reaktion aufgrund ihrer Endothermie bei 1300 °C durchgeführt wird, treten als unerwünschte Nebenreaktionen die thermische Zersetzung von NH₃ zu N₂ und H₂ sowie Russbildung auf.

Zielstellung und Experimente

Ziel der Untersuchung an der BMA-Reaktion war die Detektion reaktiver Gasphasenintermediate unter technischen Reaktionsbedingungen. Dazu wurde ein Modellreaktor über ein differentiell gepumptes Molekularstrahl-Interface an ein Quadrupol-Massenspektrometer (HIDEN HAL IV EPIC Low Energy) gekoppelt (Abb. 1), welches neben der massenspektrometrischen Analyse die Bestimmung von Ionisations- und **Auftrittspotentialen** (**IP**, **AP**) erlaubte. Die Probennahme mittels Molekularstrahl sollte reaktive Spezies einfrieren und einen schnellen und stoßfreien Transport in die Ionenquelle des Massenspektrometers gewährleisten. Der Reaktor bestand aus einem elektrisch beheizten, innen mit Pt beschichteten Keramikrohr. Die Reaktion wurde bei Atmosphärendruck und 1300°C durchgeführt. Das Reaktionsgas bestand aus 300 ml·min⁻¹ NH₃, 150 ml·min⁻¹ CH₄ und 50 ml·min⁻¹ He.

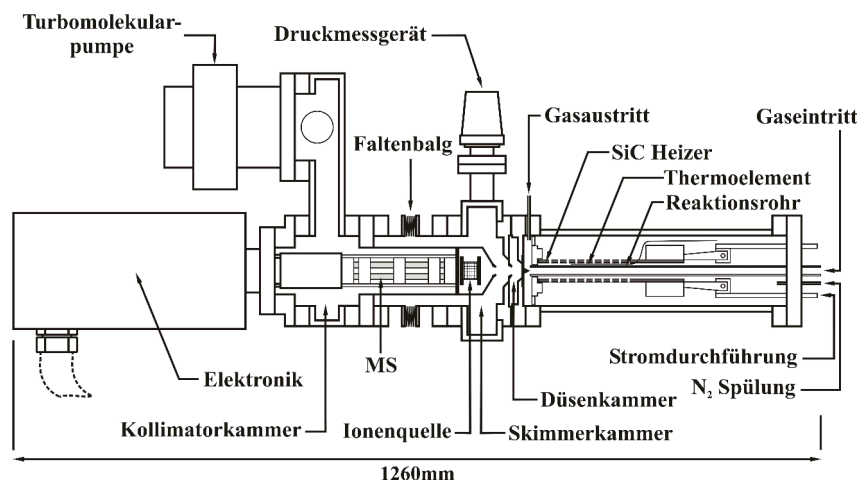


Abb. 1
Versuchsaufbau –
Schema

Ergebnisse und Diskussion

Durch Anpassung eines theoretischen Modells an die für He gemessene Ionisations-Effektivitätskurve (IE-Kurve) wurde zunächst die energetische Auflösung der IP- und AP-Messungen bestimmt; sie betrug ≈ 0.6 eV. Radikalische Intermediate der BMA-Reaktion wurden nicht detektiert; als Grund dafür wird jedoch vermutet, daß sehr kurzlebige Spezies mit dem experimentellen Aufbau nicht nachweisbar sind. Es gelang der Nachweis von Methylenimin als Gasphasenintermediat (Abb. 2). Die Identifizierung erfolgte auf der Masse $m/z = 29$ amu ($^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{14}\text{N}^1\text{H}^+$) anhand seines, im Vergleich zu allen anderen überlagernden Molekülionen herausragend niedrigen Ionisationspotentials. Der in der Literatur postulierte Mechanismus² beinhaltet die Dehydrierung von Methylenimin ($\text{CH}_2=\text{NH}$) zu Blausäure als homogenen Schlüsselschritt der Reaktion. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen diesen Reaktionsschritt erstmals auch für technische Reaktionsbedingungen.

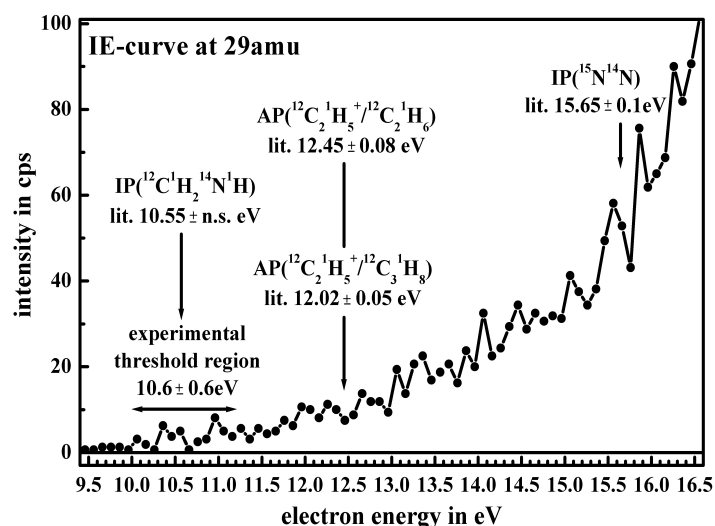


Abb. 2
Nachweis von Methylenimin

¹ Driscoll D. J.; Campbell K. D.; Lunsford J. H. Adv. Catal. **1987**, 35, 139-186

² Diefenbach M.; Brönstrup M.; Aschi M.; Schröder D.; Schwarz H. J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 10614-10625