

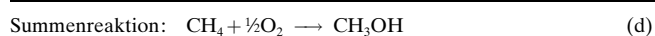
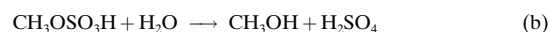
Hohe Methanolausbeuten bei der Oxidation von Methan durch C-H-Aktivierung bei niedriger Temperatur

Dorit Wolf*

Für die direkte selektive oxidative Umwandlung von Methan in flüssige Rohstoffe (Methanol, Formaldehyd, höhere Alkane und Olefine) existiert trotz intensiver Forschung aus technischer und wirtschaftlicher Sicht immer noch kein tragfähiges Verfahrenskonzept.^[1] Erster Schritt der Methanumwandlung ist die Spaltung der C-H-Bindung. Die hohe Dissoziationsenergie (435 kJ mol^{-1}) erschwert eine selektive Reaktion. Ein Grund für die relativ geringen Ausbeuten, die bei der thermischen oder radikalischen Aktivierung von Methan erzielt werden, besteht in der hohen Aktivierungsenergie für den C-H-Bindungsbruch und in der dafür erforderlichen hohen Reaktionstemperatur. Die Zielprodukte (Oxygenate oder Olefine) sind instabile Intermediate, die in Gegenwart von Sauerstoff bei hohen Temperaturen schnellen Folgereaktionen zu Kohlenoxiden unterliegen.^[2] Ein potentieller katalytischer Prozeß sollte deshalb bei möglichst tiefer Temperatur ablaufen. Dabei sind – unabhängig davon, ob es sich um eine heterogen oder eine homogen katalysierte Reaktion handelt – folgende Teilschritte stets im Zusammenhang zu betrachten: I) die C-H-Bindungsaktivierung, II) die Oxidation und III) die Funktionalisierung (im Falle der Herstellung von Oxygenaten).

Die erforderliche Reaktionstemperatur richtet sich nach der höchsten Aktivierungsenergie aller Teilschritte. Die Struktur des Katalysators (Festkörperphase bzw. -oberfläche oder homogen gelöster Metall-Ligand-Komplex) darf durch Änderungen des Oxidationszustandes der katalytisch aktiven Zentren innerhalb der Schritte I–III nicht zerstört werden, um einen stationären katalytischen Prozeß zu gewährleisten. Vor diesem Hintergrund sind in Tabelle 1 sowohl heterogen als auch homogen katalysierte Verfahren zur oxidativen Methanumwandlung zusammengefaßt.

Beim Vergleich der aufgeführten Konzepte fällt die mit dem Catalytic-Verfahren (Periana et al.^[13]) erhaltene hohe Ausbeute an Methanol auf, die in Gegenwart von Pt-Komplexen in rauchender Schwefelsäure erhalten wird [Gl. (a)–(d)].



Offensichtlich erfüllt dieses Verfahren, bei dem Methan in 102proz. H_2SO_4 bei 220°C mit 90 % Umsatz und 81 % Selektivität zu Methylhydrogensulfat umgesetzt wird, die Erfordernisse für die C-H-Bindungsspaltung, Oxidation und Funktionalisierung in der bislang besten Weise.

C-H-Bindungsaktivierung

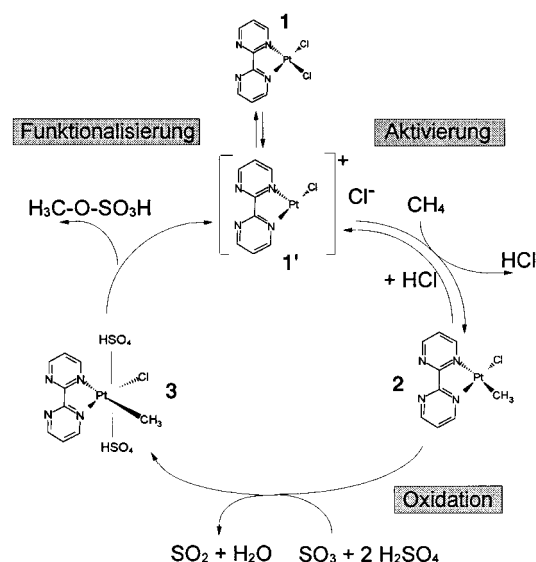
Die starke C-H-Bindung wird durch Wechselwirkung des Methans mit dem (η^2 -2,2'-Bipyrimidyl)dichloroplatin(II)-Komplex **1** aktiviert (Schema 1), der in der Schwefelsäure gelöst ist. Die Wahl der Liganden des Pt^{II} -Komplexes ist für die Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators in der heißen, stark sauren und oxidierenden Umgebung der rauchenden Schwefelsäure entscheidend. N-Komplexliganden verbinden hohe thermische Stabilität mit hoher Aktivität und Selektivität. Der Bisdiazinligand in **1** erweist sich als besonders geeignet, da er eine hohe Affinität zum Pt^{II} -Zentrum aufweist. Der Komplex ist bei 200°C in Oleum über 50 Stunden stabil. Der Initialschritt der C-H-Bindungsaktivierung schließt mit hoher Wahrscheinlichkeit die Wechselwirkung des Methans mit dem Pt^{II} -Zentrum ein. So tritt ein H/D-Austausch in einem nichtoxidierenden sauren deuterierten Lösungsmittel ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}$) nur in Gegenwart von Pt^{II} , nicht aber von Pt^{IV} oder Platinmohr ein. Zwar kann die katalytische Wirkung gelöster Pt^0 -Spezies nicht ausgeschlossen werden, doch gibt es keinerlei Anzeichen für eine Reduktion des Pt^{II} -Komplexes während der katalytischen Reaktion. Das zu erwartende Schlüsselintermediat **2** (Schema 1) wird bei der Reaktionstemperatur von 180°C nicht beobachtet. Die Ursache dafür liegt in der geringen Säurestabilität dieses Komplexes, der in Schwefelsäure sofort Methan in der stöchiometrisch zu erwartenden Menge freisetzt, d. h., die Rückreaktion der Methanaktivierung verläuft schnell, so daß unter stationären oxidierenden Bedingungen von einer sehr geringen Konzentration des $\text{CH}_3\text{-Pt}^{\text{II}}$ -Komplexes auszugehen ist. Bei Raumtemperatur zersetzt sich **2**

[*] Dr. D. Wolf

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof
Rudower Chaussee 5, D-12484 Berlin
Fax: (+49) 30-6392-4454
E-mail: dwolf@aca-berlin.de

Tabelle 1. Verfahren zur direkten oxidativen Umwandlung von Methan.

	C-H-Aktivierung	Oxidation	Funktionalisierung	bislang max. erzielte Ausbeute
heterogen katalysierte Verfahren:				
oxidative Methankupplung an basischen Oxidkatalysatoren ^[3, 4] $\text{CH}_4 + n \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4$ (600–900 °C)	Substitution der C-H-Bindung durch schwächere O-H-Bindung an elektrophilen Sauerstoffzentren von Oxiden, es entstehen Methylradikale als primäre Gasphasenprodukte	Reduktion der Katalysatoroberfläche; der Katalysator wird durch Re-Adsorption von Sauerstoff regeneriert	Ethan wird durch Radikalrekombination in der Gasphase gebildet, Ethylen und C_{2+} in Folgeraktionen	20–25 % Ethan + Ethylen
partielle Oxidation an Übergangsmetalloxiden $\text{CH}_4 + n \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}, \text{HCHO}$ (250–600 °C) ^[5, 6]	Substitution der C-H-Bindung durch schwächere O-H-Bindung an elektrophilen Sauerstoffzentren oxidischer Festkörperoberflächen	Reduktion der Katalysatoroberfläche; der Katalysator wird durch Re-Adsorption von Sauerstoff regeneriert	Funktionalisierung über Gasphasenreaktionen von Methyl-, Methylperoxo- und Methoxyradikalen	katalytisch: < 4 % CH_3OH bzw. HCHO (nicht katalytisch: bis 9 %)
Oxidation mit <i>tert</i> -Butylhydroperoxid und O_2 bei 270 °C an Fe-Phthalocyaninkomplexen, die in Zeolithe eingekapselt wurden ^[7]		Mechanismus noch nicht geklärt		< 5 % $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO}$
homogen katalysierte Verfahren:				
Supersäure-katalysierte Oxidation ^[8, 9]	Protonierung von Methan zu CH_5^+ und Abspaltung von H_2 unter Bildung von CH_3^+	Oxidation mit H_2O_2 oder O_3	bei Einsatz von H_2O_2 über $[\text{HOOH}_2]^+$ mit Bildung von $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$; bei Einsatz von O_3 über $[\text{OOOH}]^+$ mit Bildung von $[\text{CH}_3\text{O}]^+$	keine Angaben (Selektivität zu $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO} > 95\%$)
elektrophile Substitution und Umsetzung mit Nucleophilen an Pt- oder Pd-Komplexen ^[10, 11]	Substitution der C-H-Bindung durch schwächere Me-C-Bindung	Oxidation durch Reduktion der Metallkationen, es werden keine effizient recycelbaren Oxidantien verwendet	Umsetzung mit Nucleophilen (hier Trifluoracetaten)	stöchiometrische Umsetzung
Methanoxidation in rauchender Schwefelsäure an Hg^{II} -Salzen ^[12] oder Pt^{II} -Komplexen ^[13] (150–220 °C)	Substitution der C-H-Bindung durch schwächere Me-C-Bindung	Oxidation durch SO_3 -Reduktion	Bildung von Methylbisulfat, das vor Folgeoxidation geschützt ist und durch Hydrolyse zu Methanol umgewandelt wird	Hg^{II} -Salz: 43 % CH_3OH Pt^{II} -Komplex: 72 % CH_3OH

Schema 1. Mechanismus der Oxidation von Methan zu Methylbisulfat am Pt-Komplex-Katalysator **1** in rauchender Schwefelsäure.

jedoch so langsam, daß der Komplex ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Bei 180 °C bildet sich neben Methan auch Methylbisulfat (Methylhydrogensulfat). Eine wichtige

Frage für die weitere Verbesserung der Aktivität und Selektivität des Katalysators ist, ob es sich bei der C-H-Bindungsaktivierung um eine oxidative Addition mit Bildung eines Methylhydrido-Pt-Intermediates handelt, das ein Proton verliert (wie von Shilov et al. für Pt^{II} -Zentren vorgeschlagen^[10a]) oder um eine elektrophile Substitution über die Bildung eines Metall-Methan-Komplexes, der ein Proton verliert (wie für das Hg^{II} -System vorgeschlagen^[12]). Für eine eindeutige Beweisführung liegen bislang nicht genügend Fakten vor, jedoch wird von Periana et al. vermutet,^[13] daß es sich bei der Aktivierung um einen elektrophilen Prozeß mit einem kationischen, äußerst elektrophilen 14-Elektronen-Komplex (**1'**, Schema 1) handelt. Gestützt wird diese These durch Experimente zum H/D-Austausch in einer Lösung von **1** in D_2SO_4 . Dabei wird Deuterium in Methan eingebaut. Wenn Methylbisulfat statt Methan zugesetzt wird, ist jedoch kein H/D-Austausch mit der deuterierten Schwefelsäure zu beobachten. Demnach inhibiert die elektronenziehende Bisulfatgruppe die elektrophile Reaktion zwischen dem Metallkomplex und der C-H-Bindung.

Oxidation

Die Oxidation von **2** in der stark oxidierenden rauchenden Schwefelsäure ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

des Katalysezyklus. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Oxidationsgeschwindigkeit unterschiedlicher Pt-Komplexe (Oxidation von Pt^{II} zu Pt^{IV}) und der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit für die Methylbisulfatbildung. Allerdings weisen die schneller oxidierbaren Komplexe wie $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ eine kürzere Lebensdauer auf.

Funktionalisierung

Die Funktionalisierung läßt sich bei 150°C untersuchen. Bei dieser Temperatur findet nur die C-H-Aktivierung, aber keine Oxidation von **2** statt. Wird Pt^{IV} in Form von $[\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6]$ zusammen mit Oleum eingesetzt, so entsteht Methylbisulfat. Die gebildete Menge korreliert mit der zugesetzten Pt^{IV} -Menge, d.h., die Funktionalisierung findet an Pt^{IV} -Zentren statt. Wie bereits erläutert, ist die Bindungsbildung zwischen den η^2 -2,2'-Bipyrimidyl-Liganden und dem Pt^{II} -Zentrum reversibel. Somit erhebt sich die Frage, ob die Liganden im Übergangszustand überhaupt an das Pt-Zentrum gebunden sind. Da die Reaktion auch durch Metallsalze, die allerdings weniger aktiv und selektiv wirken, katalysiert wird, müssen die Liganden für die Selektivität der Reaktion Bedeutung haben.

Wodurch wird die hohe Selektivität des Verfahrens bewirkt? Die Geschwindigkeitskonstante der Oxidation von CH_4 zu Methylbisulfat weist Angaben von Periana et al. zufolge einen 100fach größeren Wert auf als die der weiteren Oxidation des Methylbisulfats.^[13] Das Methanol läßt sich durch die Esterbildung abfangen und so vor der nichtselektiven Folgeoxidation schützen. Deshalb wird nur wenig CO_2 neben Spuren von Methylchlorid gebildet. Dies scheint der Schlüssel für die hohe Selektivität zu sein. Ein analoges Konzept führt auch bei der Methanaktivierung mit Supersäuren zu hohen Selektivitäten (Tabelle 1), indem die selektiv entstehenden Produkte nach Protonierung als $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$ bzw. $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ abgefangen werden.^[9] Mit dem untersuchten Katalysator **1** werden Raumzeitausbeuten von $10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (ca. $0.1 \text{ t m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) erreicht. Damit liegt dieser Prozeß in einem technisch durchaus interessanten Bereich.

Ob und wie schnell ein solches Verfahren jedoch technisch eingeführt werden kann, hängt maßgeblich von der Langzeitstabilität des Katalysators ab. Aus den angegebenen Turn-over-Zahlen und -Frequenzen, läßt sich ein Zeitraum von 14 Stunden ableiten, innerhalb dessen der Katalysator vollständig deaktiviert. Dies zeigt, daß hier noch erhebliche Fortschritte notwendig sind. Darüber hinaus sind die erforderlichen Aufarbeitungsschritte – Hydrolyse des Esters, Methanoldestillation und Oxidation des entstandenen SO_2 zu SO_3 (Raumzeitausbeute $0.2\text{--}0.3 \text{ t m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) zur Regeneration der Schwefelsäure als Oxidationsmittel – in eine Verfahrensbeurteilung einzubeziehen.

Stichwörter: Homogene Katalyse • Methanol • Methan • N-Liganden • Platin

- [1] a) L. Guzzi, R. A. van Santen, K. V. Sarma, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1996**, 13, 356; b) *Catal. Today* **1997**, 37(1) (Hrsg.: J. B. Moffat).
- [2] C. Batiot, B. K. Hodnett, *Appl. Catal. A* **1996**, 137, 179.
- [3] a) M. Baerns, J. R. H. Ross in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. A. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwell, **1992**; b) A. M. Maitra, *Appl. Catal. A* **1993**, 104, 11.
- [4] O. Forlani, S. Rossini, *Materials Chemistry and Physics* **1992**, 31, 155.
- [5] *Direct Methane conversion by Oxidative Processes* (Hrsg.: E. E. Wolf), von Nostrand Reinhold, New York, **1993**.
- [6] O. V. Krylov, *Catal. Today* **1993**, 18, (3).
- [7] R. Raja, P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A* **1997**, 158, L7.
- [8] G. A. Olah, R. Renner, P. Schilling, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4952.
- [9] G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 422.
- [10] a) L. A. Kushch, V. V. Lavrushko, Y. S. Misharin, A. P. Maravsky, A. E. Shilov, *New J. Chem.* **1987**, 7, 8109; b) A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1984**.
- [11] E. Getz, T. F. Oliver, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 8109.
- [12] a) R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentreck, T. Masuda, *Science* **1993**, 259, 340; b) R. A. Periana, E. R. Evitt, H. Taube (Catalytica Inc.), US-Patent 5,233,113, **1993**; c) R. A. Periana, D. J. Taube, H. Taube, E. R. Evitt (Catalytica Inc.), US-Patent 5,306,855, **1994**.
- [13] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, 280, 560.