

Vollständige Niedertemperaturverbrennung von Methan über Mn-, Co- oder Fe-stabilisiertem ZrO_2 **

Vasant R. Choudhary*, Balu S. Uphade, Suryakant G. Pataskar und Alive Keshavaraja

Die Konzentration von Methan in der Atmosphäre steigt^[1]. Methan ruft einen viel stärkeren Treibhauseffekt hervor als Kohlendioxid. Deshalb ist die Beseitigung der Methanemissionen aus Erdgasmotoren und Kraftwerken und auch die der Erdöl- und petrochemischen Industrien durch vollständige Verbrennung zu Kohlendioxid dringend nötig. Methan ist der inerteste Kohlenwasserstoff, und daher ist seine oxidative Vernichtung durch vollständige Verbrennung bei niedriger Temperatur (aus ökonomischen Gründen unter 600 °C) schwierig. Bei der Niedertemperaturverbrennung von leichten Kohlenwasserstoffen^[2–4] oder Methan^[5–10] zeigen Edelmetallkatalysatoren eine hohe Aktivität. Allerdings stehen einer breiten Verwendung dieser Katalysatoren zur Beseitigung von Methanemissionen die Seltenheit und die hohen Kosten der Edelmetalle entgegen. Man ist daher bestrebt, Edelmetallkatalysatoren durch gemischte Metalloxidkatalysatoren mit Perowskit- ABO_3 -Struktur^[11–18] (A = La oder anderes Seltenerdmetall, mit oder ohne teilweise Substitution durch Erdalkalimetalle, B = Übergangsmetall, z.B. Mn, Fe, Co, Ni) zu ersetzen. Wir zeigen hier, daß Mn-, Co- oder Fe-stabilisierte ZrO_2 (kubisch)-Katalysatoren bei geringer Temperatur eine viel höhere Methanverbrennungsaktivität haben als die zuvor erwähnten Perowskit-Katalysatoren und daß ihre Aktivität etwa der der Edelmetallkatalysatoren entspricht. Wir zeigen außerdem, daß durch Einlagerung des Übergangsmetalls in die Struktur von ZrO_2 nicht nur dessen kubische (Fluorit-)Form stabilisiert wird, sondern daß auch die Reaktivität des Gittersauerstoffs erhöht wird, was zur vollständigen Verbrennung von Methan bei niedriger Temperatur genutzt werden kann (Abb. 1).

Die Übergangsmetalle, insbesondere Mn, Co, Fe, Ni, Cu und Cr, werden in einer Konzentration von 20 Mol-% in die Struktur von Zirkoniumdioxid eingelagert. Mn-stabilisiertes ZrO_2 hat die höchste katalytische Aktivität. Sie ist viel größer als die von Mn-impregniertem ZrO_2 mit einem Mn/Zr-Verhältnis von 0.25; letzteres ist ein Gemisch aus MnO_2 und ZrO_2 (monoklin). Mn-impregniertes ZrO_2 mit einem viel geringeren Mn/Zr-Verhältnis (0.05) und reines MnO_2 (d.h. Mn/Zr = ∞) wiesen bei 500 °C ebenfalls eine viel geringere Methanverbrennungsaktivität auf (Methanumsatz: 26.3 bzw. 9.6 %). Der Mn-stabilisierte ZrO_2 -Katalysator zeigt nach 50 h Einsatz bei 500 °C für die Methanverbrennung keinen Aktivitätsabfall.

Wird reines Methan bei 500 °C in Abwesenheit von freiem O_2 über Mn-stabilisiertes ZrO_2 gepulst, so wird beim ersten Puls ein hoher Anteil an Methan zu Kohlendioxid oxidiert (Abb. 2 oben). Der Umsatz verringert sich allerdings mit steigender Pulszahl und fällt bis zum 45. Puls auf einen sehr geringen Wert ab. Der anfänglich hohe Umsatz wird aber nach der Reoxidation des desaktivierten Katalysators durch Luft (30 min bei 500 °C) wieder erreicht. Dies zeigt klar die Beteiligung von Gittersauerstoff des Katalysators bei der Methanverbrennung und

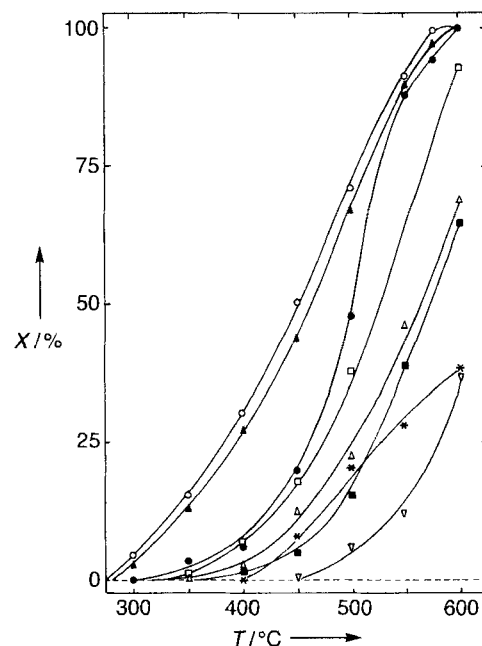


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes bei der vollständigen Verbrennung über Mn-stabilisiertem ZrO_2 (○), Co-stabilisiertem ZrO_2 (▲), Fe-stabilisiertem ZrO_2 (●), Cr-stabilisiertem ZrO_2 (□), Cu-stabilisiertem ZrO_2 (△), Mn-impregniertem ZrO_2 (■) und reinem ZrO_2 (▽) [Zufuhr = 1 Mol-% CH_4 in Luft, (GHSV = 51 000 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$).

bestätigt außerdem, daß der katalytischen Methanverbrennung ein Redoxmechanismus zugrundeliegt. Der während der ersten Pulse nach der Reoxidation beobachtete etwas höhere Umsatz kann chemisorbiertem Sauerstoff auf dem Katalysator und/oder einer teilweisen Reduktion des frischen Katalysators während der Lagerung vor dem Einsatz zugeschrieben werden.

In Abbildung 2 unten wird die Reaktivität des Gittersauerstoffs von Mn-stabilisiertem ZrO_2 -, Mn-impregniertem ZrO_2 - (Mn/Zr = 0.25) und reinen ZrO_2 -Katalysatoren bei der Methanverbrennung verglichen. Dazu wurde Methan (in Abwesenheit von freiem O_2) bei mehreren Temperaturen über die Katalysatoren gepulst. Der Methanumsatz über Mn-stabilisiertem ZrO_2 ist verglichen mit dem über den beiden anderen Katalysatoren sehr hoch. Die Reaktivität des Gittersauerstoffs des ZrO_2 -Katalysators kann also durch Mn-Dotierung, die außerdem die kubische Phase stabilisiert, deutlich erhöht werden. Unsere Untersuchungen der temperaturprogrammierten Reaktion von reinem Methan (in Abwesenheit von freiem O_2) über den Katalysatoren ergaben außerdem, daß die Reaktivität des Gittersauerstoffs aller Übergangsmetall-stabilisierten ZrO_2 -Katalysatoren viel höher ist als die von reinem ZrO_2 und in der Größenordnung der beobachteten Methanverbrennungsaktivität (in Gegenwart von freiem O_2) dieser Katalysatoren liegt. Diese Beobachtungen zeigen, daß die hohe katalytische Aktivität bei der Methanverbrennung der hohen Reaktivität des Gittersauerstoffs des Katalysators zuzuschreiben ist.

In Tabelle 1 wird die Methanverbrennungsaktivität von Mn-, Co- und Fe-stabilisierten ZrO_2 -Katalysatoren mit der von Katalysatoren mit Perowskitstruktur (die für hohe Methanverbrennungsaktivität bekannt sind) und der von Edelmetallkatalysatoren bei gleicher Gasgeschwindigkeit (GHSV) verglichen. Der Vergleich macht deutlich, daß die stabilisierten ZrO_2 -Katalysatoren eine viel höhere Aktivität als die Katalysatoren mit Perowskitstruktur haben; sie ähneln der von Edelmetallkatalysatoren. Die stabilisierten ZrO_2 -Katalysatoren, insbesondere

[*] Dr. V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. G. Pataskar, A. Keshavaraja
Chemical Engineering Division
National Chemical Laboratory
Pune – 411 008 (Indien)
Telefax: Int. + 212/333941
E-mail: vrc@ncl.ernet.in

[**] Diese Arbeit wurde vom Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, gefördert (Senior Research Fellowship für B.S.U. und A.K.).

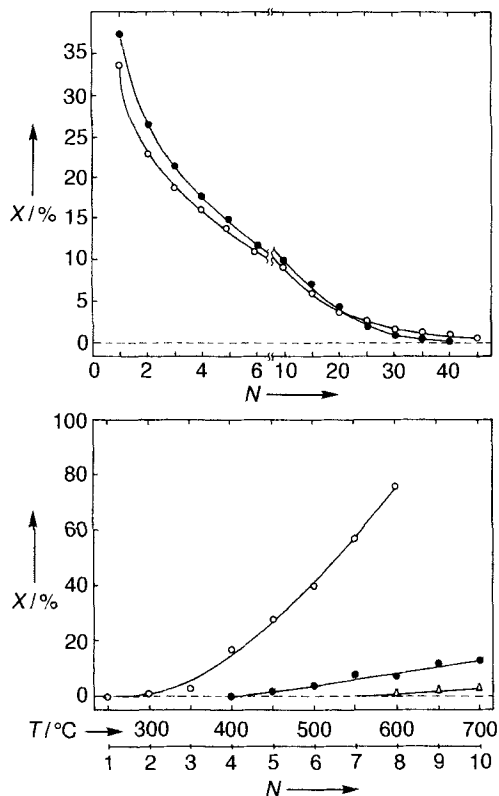


Abb. 2. Oben: Abhängigkeit des Methanumsatzes X von der Pulszahl N beim Pulsen von Methan (in Abwesenheit von freiem O_2) bei 500 °C über frisches, Mn-stabilisiertes ZrO_2 (○) und desaktiviertes, Mn-stabilisiertes ZrO_2 nach Reoxidation durch Luft bei 500 °C (●) [Puls: 0,2 cm³ reines Methan, Trägergas: He (30 cm³ min⁻¹), Katalysatormenge: 0,1 g]. Unten: Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes beim Pulsen von Methan (in Abwesenheit von freiem O_2) über Mn-stabilisiertes ZrO_2 (○), Mn-impregniertes ZrO_2 (●) und reines ZrO_2 (Δ) [Katalysatormenge: 0,1 g, Puls: 0,2 cm³ reines Methan, Trägergas: He (30 cm³ min⁻¹)].

Tabelle 1. Vergleich von Mn-, Co- und Fe-stabilisierten ZrO_2 (kubisch)-Katalysatoren mit Perowskitstruktur und Edelmetallkatalysatoren bei der vollständigen Verbrennung von Methan (GHSV = 51 000 cm³ g⁻¹ h⁻¹).

Katalysator	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	T [°C] für	
		50% Umsatz	90% Umsatz
LaNiO ₃	4.5	793	>> 800
La _{0.7} Sr _{0.3} NiO ₃	3.5	620	740
LaCoO ₃	2.4	633	750
La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃	2.2	637	753
LaMnO ₃	3.2	693	793
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	5.9	670	760
LaFeO ₃	6.8	617	713
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO ₃	5.3	610	712
La _{0.7} Sr _{0.3} Co _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	3.5	660	775
Pt/Al ₂ O ₃ (1 Gew.-% Pt) [7]	–	545	650
Pd/Al ₂ O ₃ (1 Gew.-% Pd) [7]	–	400	445
Fe-stabilisiertes ZrO_2	102	503	557
Co-stabilisiertes ZrO_2	98	464	550
Mn-stabilisiertes ZrO_2	105	450	545

Mn- und Co-stabilisierte ZrO_2 -Katalysatoren, eignen sich demnach sehr gut als Katalysatoren zur Niedertemperaturverbrennung von Methan und damit zur Beseitigung von Methanemissionen. Die hohe Methanverbrennungsaktivität dieser Katalysatoren bei geringer Temperatur ist der hohen Reaktivität ihres Gittersauerstoffs und der hohen Beweglichkeit des Sauerstoffs in stabilisiertem ZrO_2 zuzuschreiben, die den Redoxprozess bei

der katalytischen Methanverbrennung erleichtern. Das Mn-dotierte ZrO_2 in seiner kubischen Form ist bis 700 °C stabil^[19].

Die Erhöhung der Reaktivität von Gittersauerstoff bei der Stabilisierung von ZrO_2 durch Mn oder andere Übergangsmetalle kann ihre Ursache in der Erzeugung von Gitterdefekten haben. Diese führen zur Bildung von niedrig koordinierten Gittersauerstoff- und Übergangsmetallzentren auf der Katalysatoroberfläche. Sie erhöhen außerdem die Beweglichkeit von Sauerstoff sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren des Katalysators.

Experimentelles

Die Übergangsmetall- (Cr, Mn, Fe, Co, Ni oder Cu) stabilisierten ZrO_2 (kubisch)-Katalysatoren wurden wie folgt hergestellt: Mischen von wässrigen Lösungen von Zirconylnitrat und einem der Übergangsmetallnitrats (Molverhältnis Übergangsmetall/Zr = 0,25), gemeinsames Ausfällen der Metallhydroxide aus der Lösung mit wässrigem Tetramethylammoniumhydroxid (25proz.) unter heftigem Rühren bei 30 °C, pH 8, Waschen (mit entionisiertem Wasser), Trocknen des erhaltenen Niederschlags (2 h bei 110 °C), 8 h Calcinieren an Luft bei 500 °C und zum Schluß 1 h bei 600 °C. Die Stabilisierung von Übergangsmetall-dotierten ZrO_2 -Katalysatoren in ihrer kubischen Form wird durch Vergleich ihrer Netzebenenabstände d bestätigt ($d = 2.96$ (vs), 2.56(m), 1.81(vs), 1.54(vs), 1.48(w), 1.28(w), 1.17(w) und 1.15(w) (vs = sehr stark, m = mittel und w = schwach)), die durch Röntgenbeugung (XRD) erhalten wurden. Die Stabilisierung von ZrO_2 in kubischer Form durch Dotierung mit Mn [19], Fe [20, 21] oder Co [22] ist bekannt. Der reine ZrO_2 -Katalysator wurde wie zuvor beschrieben hergestellt, allerdings ohne Zusatz einer Übergangsmetallverbindung. Mn-impregniertes ZrO_2 (Mn/Zr = 0,25 und 0,05) wurde durch Imprägnieren von ZrO_2 mit $Mn(NO_3)_2$ nach dem Incipient-wetness-Verfahren und anschließendes Calcinieren wie zuvor beschrieben hergestellt. Die Katalysatoren mit Perowskitstruktur (Tabelle 1), die zu Vergleichszwecken dienten, wurden durch gemeinsames Ausfällen der entsprechenden Metallcarbonate, 4 h Zersetzen bei 500 °C, Pulverisieren und Pelletieren und zuletzt 6 h Calcinieren an Luft bei 900 °C hergestellt. Die Perowskitstruktur der Katalysatoren wurde durch Röntgenbeugung bestätigt. Die Methanverbrennungsaktivität aller Katalysatoren wurde bei mehreren Temperaturen bei Atmosphärendruck in einem kontinuierlichen Festbett-Mikroreaktor aus Quarz (I.D. 10 mm) gemessen. Der Reaktor enthielt 0,1 g Katalysator (22–30 mesh Teilchengröße), die einheitlich mit 0,4 g inerten α - Al_2O_3 -Teilchen (22–30 mesh) vermischt waren. 1 Mol-% Methan in Luft wurde mit einer Gasgeschwindigkeit von 51 000 cm³ g⁻¹ h⁻¹ (gemessen bei 0 °C und 1 atm) zugeführt. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement im Katalysatorbett gemessen. Die Produkte wurden (nach Kondensieren des Wassers aus dem Produktstrom bei 0 °C) mit einem Gaschromatographen mit On-line-Detektion unter Verwendung von Molekularsieb- und Sphercarbssäulen analysiert. Die Pulsreaktion von Methan über dem Katalysator in Abwesenheit von freiem O_2 wurde in einem Quarz-Pulsmikroreaktor, der an einen Gaschromatographen angeschlossen war [23], unter Verwendung von He als Trägergas durchgeführt. Bei allen Methanumwandlungen wurde kein Kohlenmonoxid gebildet, was eine unvollständige Oxidation von Methan ausschließt.

Eingegangen am 5. Februar,
veränderte Fassung am 7. Juni 1996 [Z 8788]

Stichworte: Katalyse • Methanverbrennung • Oxidationen • Perowskite • Zirkoniumverbindungen

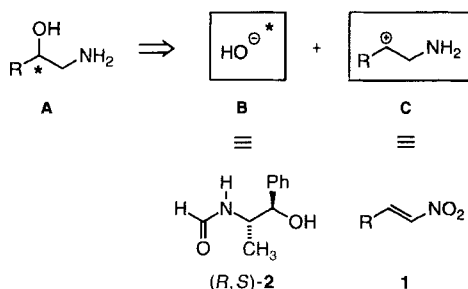
- [1] R. E. Dickinson, R. J. Cicerone, *Nature* **1986**, 319, 109–115.
- [2] R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Freenan, L. J. E. Hofer, *Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53, 809–812.
- [3] C. Cullis, D. Keene, D. L. Trimm, *J. Catal.* **1970**, 19, 378–385.
- [4] K. R. Thampi, J. Kiwi, M. Graztel, *Catal. Lett.* **1990**, 4, 49–53.
- [5] T. R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* **1990**, 66, 337–358.
- [6] T. R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* **1990**, 66, 359–381.
- [7] N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal. A* **1992**, 87, 129–144.
- [8] Y. Mizushima, M. Hori, *Appl. Catal. A* **1992**, 88, 137–148.
- [9] Y. Li, J. N. Armor, *Appl. Catal. B* **1994**, 3, 275–282.
- [10] T. Ishihara, H. Sumi, Y. Takita, *Chem. Lett.* **1994**, 1499–1502.
- [11] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, *Adv. Catal.* **1989**, 36, 237–328.
- [12] T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, 34, 281–300.
- [13] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Appl. Catal.* **1986**, 26, 265–276.
- [14] H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Catal. Today* **1989**, 6, 155–162.

- [15] J. G. McCarty, H. Wise, *Catal. Today* **1990**, *8*, 231–248.
 [16] B. de Collongue, E. Garbowski, M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2493–2499.
 [17] P. E. Marti, A. Baiker, *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 71–84.
 [18] P. E. Marti, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Catal. B* **1994**, *4*, 225–235.
 [19] A. Keshavaraja, A. V. Ramaswamy, *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 837–840.
 [20] S. Davison, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 45–51.
 [21] I. B. Inwang, F. Chyad, I. J. McColm, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1209–1213.
 [22] P. Wu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 475–480.
 [23] V. R. Choudhary, V. H. Rane, *J. Catal.* **1992**, *135*, 310–316.

Enantioselektive Synthese von vicinalen Aminoalkoholen durch Oxa-Michael-Addition**

Dieter Enders*, Andreas Haertwig, Gerhard Raabe und Jan Runsink

Enantiomerenreine 1,2-Aminoalkohole **A** sind charakteristische strukturelle Einheiten vieler Natur- und Wirkstoffe und spielen als chirale Synthesebausteine, Auxiliare und als Liganden bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eine bedeutende Rolle^[1]. Sie können aus Aminosäuren (aus dem chiralen pool), durch Racematspaltung oder durch asymmetrische Synthese hergestellt werden. In der Literatur wurden zahlreiche diastereo- und enantioselektive Synthesen beschrieben, die z. B. durch Knüpfung der C-C-^[2] oder der C-N-Bindung^[3], durch Aminohydroxylierung^[4] oder indirekt durch Hydroborierung von Enaminen^[5] zu vicinalen Aminoalkoholen führen. Eine alternative retrosynthetische Analyse führt unter C-O-Bindungsspaltung zu einem Hydroxid-Synthon **B** und einem β -Aminokation-Synthon **C**. Die Oxa-Michael-Addition^[6,7] eines chiralen Hydroxid-Syntheseäquivalents mit absplittbarer Hilfsgruppe, z. B. (–)-(1*R*,2*S*)-*N*-Formylnorephedrin (*R,S*)-**2**, an (*E*)-Nitroalkene **1** (Äquivalente für **C**) sollte daher einen neuen, enantioselektiven Zugang zu den Titelverbindungen **A** eröffnen.

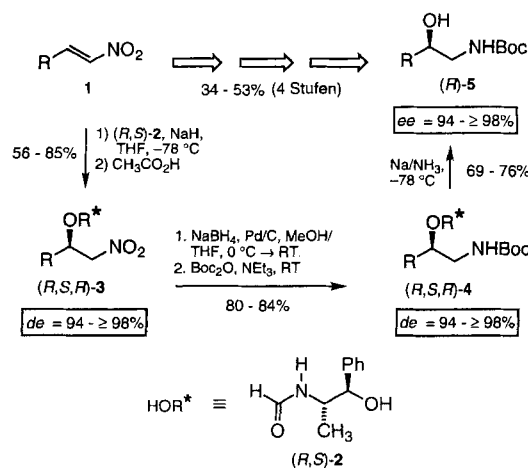


Die Oxa-Michael-Addition wurde bereits 1878 von F. Loydl in seiner Arbeit über die Herstellung von Äpfelsäure aus Fumarsäure veröffentlicht^[8], also fünf Jahre vor der Entdeckung der eigentlichen Michael-Reaktion durch Komnenos sowie Claisen

und Crismer (weitere frühe Arbeiten siehe Lit.^[9]). Später wurde versucht, diese Reaktion diastereo- und enantioselektiv durchzuführen^[10]. Verfahren zur intermolekularen Oxa-Michael-Addition mit Chiralitätsinformation im Acceptor^[11] sowie einige enzymatische Varianten^[12] stehen bereits zur Verfügung. Diastereoselektive intramolekulare Oxa-Michael-Additionen finden insbesondere in der Naturstoffsynthese Anwendung^[13]. Unseres Wissens ist die enantioselektive intermolekulare Oxa-Michael-Addition mit wieder absplittbarer Chiralitätsinformation im sauerstoffhaltigen Nucleophil noch nicht beschrieben worden.

Es ist uns gelungen, durch Verwendung eines enantiomerenreinen Alkoholats unter hoher asymmetrischer Induktion vicinale Aminoalkohole in guten Gesamtausbeuten herzustellen.

Aus (–)-(1*R*,2*S*)-*N*-Formylnorephedrin (*R,S*)-**2**^[14] erhält man mit Natriumhydrid das Alkoholat, das bei –78 °C hoch diastereoselektiv (*de* = 93 bis ≥ 98%) und in guten Ausbeuten (60–87%) mit den (*E*)-Nitroalkenen **1a–e** zu den Nitroethern **3a–c** reagiert (Tabelle 1, Schema 1). Durch Flash-Chromatographie erhält man die nahezu diastereomerenreinen Produkte (*R,S,R*)-**3a–c** (*de* = 96 bis ≥ 98%).



Schema 1. Enantioselektive Synthese von 1,2-Aminoalkoholen (**5**).

Tabelle 1. Ausbeuten, Diastereomerenüberschüsse und Drehwerte der Nitroether (*R,S,R*)-**3**.

(<i>R,S,R</i>)- 3	R	Ausb. [a] [%]	<i>de</i> [a, b] [%]	$[\alpha]_D^{25}$ (c, CHCl ₃)
a	Me	60 (56)	94 (≥ 96)	–128.8 (1.1)
b	Et	75 (72)	93 (97)	–136.3 (1.1)
c	<i>i</i> Pr	87 (84)	96 (≥ 98)	–130.5 (1.0)
d	<i>t</i> Bu	67 [c]	≥ 98 [c]	–106.6 (1.5)
e	<i>n</i> Hex	85 [c]	94 [c]	–155.1 (1.1)

[a] In Klammern: nach säulenchromatographischer Diastereomerentrennung (SiO₂, Ether oder Ether/Hexan 2/1 bis 1/1). [b] Die *de*-Werte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (**3a**, ν 300 MHz; **3b–d** 500 MHz). [c] Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Ether/Hexan 3/1); Diastereomerentrennung war bei **3e** nicht möglich.

Durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren beider Diastereomere – NOE-Messungen, Kopplungskonstanten und Ringstromeffekte – lassen sich jeweils eine Vorzugskonformation in Lösung und damit die relative und absolute Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums bestimmen: in den Hauptdiastereomeren zu *R* und in den Unterscheidungsdiastereomeren zu *S*. Bestätigung findet dieses Ergebnis durch eine Kristallstrukturanalyse von (*R,S,R*)-**3b** (Abb. 1)^[15].

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. A. Haertwig, Dr. G. Raabe, Dr. J. Runsink
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
 Telefax: Int. + 241/8888127
 E-mail: Enders@RWTH-Aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis und Sonderforschungsbereich 380) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden.