

Feste Katalysatoren für die selektive Niedertemperaturoxidation von Methan zu Methanol^{**}

Regina Palkovits, Markus Antonietti, Pierre Kuhn, Arne Thomas und Ferdi Schüth*

Die Entwicklung von Katalysatoren für die direkte Niedertemperaturoxidation von Methan zu Methanol ist eine der bedeutendsten Herausforderungen der letzten Jahrzehnte in der Katalyse.^[1-8] Die hohe Bindungsenergie der CH₃-H-Bindung (435 kJ mol⁻¹) und die starke Tendenz des Systems zur Überoxidation zu CO₂ erfordern nicht nur hochaktive, sondern auch sehr selektive Katalysatoren.^[9] In der Vergangenheit befassten sich bereits zahlreiche Forschungsgruppen mit dieser Herausforderung.^[10-16] Der überwiegende Teil der Katalysatoren bildete allerdings irreversibel Bulkmetall und katalysierte die Bildung von Methanol nicht sehr selektiv.^[5,6,13] Einige überaus stabile Pd-, Au- und Hg-Komplexe schienen zunächst sehr aussichtsreich, erreichten allerdings nur sehr niedrige Umsatzfrequenzen (TOFs) von unter 1 h⁻¹. Bezuglich heterogen katalysierter Prozesse wurden nahezu ausschließlich Untersuchungen weit über 250°C an basischen Oxiden,^[7,17] Übergangsmetallociden^[13] und an in Zeolithen eingekapselten Eisenkomplexen^[16] durchgeführt. Bei all diesen Katalysatoren trat eine starke Tendenz zur Überoxidation von Methan zu CO₂ und eine nur geringe Selektivität zu Methanol auf, sodass nur Methanolausbeuten von maximal 5% erreicht wurden.^[7,18]

Periana et al. berichteten im Laufe der letzten Jahre über eine vielversprechende Entwicklung aus dem Bereich der molekularen Katalysatoren.^[19-22] Ihnen gelang mit einem Platin-Bipyrimidin-Komplex die selektive Niedertemperaturoxidation von Methan in konzentrierter Schwefelsäure als Reaktionsmedium bei Temperaturen um 200°C mit 90% Methanumsatz und einer Selektivität zu Methylsulfat von 81%. Trotz dieses vielversprechenden Ergebnisses erschweren die aufwendige Abtrennung und das schwierige Recycling des molekularen Katalysators eine kommerzielle Anwendung des Prozesses.

Uns ist es nun gelungen, einen festen Katalysator für die direkte Niedertemperaturoxidation von Methan zu Methanol zu entwickeln, dessen hohe Aktivität und Selektivität sowie ausgezeichnete Stabilität über etliche Recyclingschritte große

Hoffnungen hinsichtlich einer technischen Nutzung rechtfertigen. Unsere Entwicklung basiert auf einer kürzlich entdeckten Klasse von Hochleistungspolymeren, die durch Trimerisierung aromatischer Nitrile in einer ZnCl₂-Schmelze hergestellt werden.^[23,24] Diese Materialien sind bis 400°C thermisch stabil und auch unter stark oxidierenden Bedingungen beständig, wodurch sie zu einer vielversprechenden Katalysatormatrix für das Periana-System werden. Auf der Basis von 2,6-Dicyanpyridin als Monomer lässt sich ein kovalentes, triazinbasiertes Polymer, kurz CTF (covalent triazin-based framework), herstellen, das zahlreiche Bipyridin-Struktureinheiten enthält, die analog zu den Koordinationszentren im molekularen Periana-Katalysator die Koordination von Platin ermöglichen sollten (Schema 1).

Das CTF-Material wurde mit physikochemischen Methoden analysiert. Die Stickstoffsorptionsanalyse zeigt eine für mikroporöse Materialien charakteristische Typ-I-Isotherme. Das Material hat eine spezifische Oberfläche von 1061 m² g⁻¹, ein Porenvolumen von 0.934 cm³ g⁻¹ und einen mittleren Durchmesser der Mikroporen von 1.4 nm (mit nichtlokaler Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) bestimmt). Es ist anzumerken, dass das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche geringfügig größer sind als in der ursprünglichen Veröffentlichung zu diesen Materialien von Kuhn et al.^[23,24] Während CTF-Materialien aus 1,4-Dicyanbenzol teilweise eine regelmäßige Struktur haben, belegen die Röntgenbeugungsanalysen des Materials auf der Basis von 2,6-Dicyanpyridin überwiegend eine amorphe Struktur mit allenfalls einer gewissen Nahordnung. In Einklang mit diesen Ergebnissen deuten auch transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen des Materials auf eine amorphe Struktur hin; Hinweise auf eine Fern- oder Nahordnung fehlen.

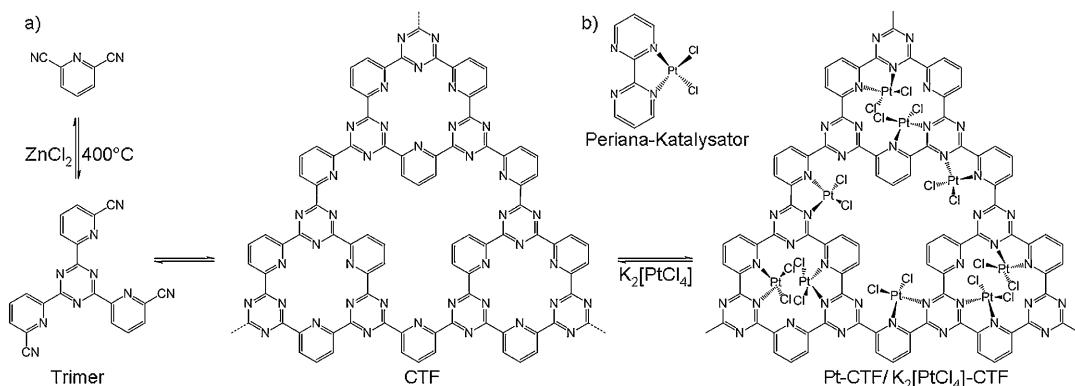
Um das Material mit Platin zu modifizieren, wurden zwei Strategien verfolgt: Bei einer In-situ-Methode wurden das CTF-Material und die Platinstufe, K₂[PtCl₄], einfach gemeinsam in das Reaktionsgemisch für die Methanoxidation gegeben (K₂[PtCl₄]-CTF). Im zweiten Fall wurde Platin zunächst im Material vorkoordiniert und der so gewonnene Pt-CTF-Katalysator in der Reaktion untersucht.

Die platinmodifizierten Materialien wurden zur direkten Oxidation von Methan in konzentrierter Schwefelsäure unter den von Periana et al. beschriebenen Reaktionsbedingungen^[19] eingesetzt. Im Prinzip erlaubt eine Reaktion in Schwefelsäure mit Schwefeltrioxid als Oxidationsmittel, wie in Gleichung (a)-(d) beschrieben, eine kontinuierliche Prozessführung, da alle Prozessschritte – die Oxidation von Methan zu Methylsulfat (a), die Hydrolyse von Methylsulfat zu Metanol (b) und die Wiederoxidation von SO₂ (c) – in einem kontinuierlichen Verfahren integriert werden könnten.

[*] Dr. R. Palkovits, Prof. Dr. F. Schüth
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2995
E-Mail: schueth@mpi-muelheim.mpg.de

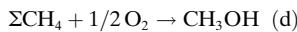
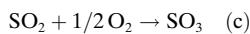
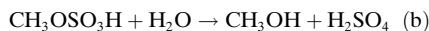
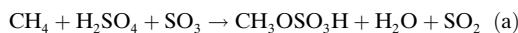
Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. P. Kuhn, Dr. A. Thomas
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam-Golm (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekthauses „ENERCHEM“ der Max-Planck-Gesellschaft angefertigt. Wir danken B. Spliethoff (MPI für Kohlenforschung) für TEM- und S. Palm für REM-Messungen sowie Dr. C. Weidenthaler für XRD- und XPS-Untersuchungen und hilfreiche Diskussionen.



Schema 1. a) Trimerisierung von 2,6-Dicyanpyridin (DCP) in einer $ZnCl_2$ -Schmelze zum Trimer und danach zu einem kovalenten, triazinbasierten Netzwerk (CTF) sowie die Koordination von Platin im Material (Pt-CTF); b) Perianas Platin-Bipyrimidin-Komplex.

Ein fester, leicht abtrenn- und wiederverwendbarer Katalysator könnte die Verwirklichung eines solchen Prozesses signifikant erleichtern und so eine effiziente, dezentrale Nutzung von Erdgas ermöglichen.



In einer typischen Reaktion werden Katalysator und Oleum in einen Autoklaven gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und mit Methan beaufschlagt. Da Methan in der Reaktion verbraucht wird, zeigt sich im Reaktionsverlauf ein fortschreitender Druckabfall. Nach der Reaktion wird das aufgearbeitete Reaktionsgemisch analysiert, um die produzierte Methanolmenge und damit auch die Katalysatoraktivität zu bestimmen. Interessanterweise ergaben sich für alle drei Systeme, Pt-CTF, $K_2[PtCl_4]$ -CTF und den molekularen Periana-Katalysator, sowohl sehr ähnliche Methanolkonzentrationen im endgültigen Reaktionsgemisch als auch ähnliche Aktivitäten der Katalysatoren (Umsatzzahlen (TONs)). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Für alle Proben konnten Methanolselektivitäten über 75 % erreicht werden. Mittels FT-IR-Analyse der Gasphase konnte CO_2 als überwiegendes Nebenprodukt ermittelt werden.

Tabelle 1: Katalytische Aktivität des molekularen Periana-Katalysators und der festen Pt- und $K_2[PtCl_4]$ -CTF-Katalysatoren in der Methanoxidation.

Katalysator ^[a]	MeOH-Endkonzentration [mol L ⁻¹]	TON ^[b]
Periana-Katalysator ^[c]	1.65	158
Periana-Katalysator ^[d]	1.49	355
$K_2[PtCl_4]$ -CTF ^[e]	1.54	201
Pt-CTF ^[f]	1.80	246

[a] Reaktionsbedingungen: 15 mL H_2SO_4 (30 % SO_3), 40 bar CH_4 -Druck (25 °C), 2.5 h bei 215 °C. [b] Die TON-Werte basieren auf dem REM-EDX-ermittelten Platingehalt. [c] 65 mg Periana-Katalysator. [d] 26 mg Periana-Katalysator. [e] 48 mg CTF mit 92 mg $K_2[PtCl_4]$. [f] Ergebnisse aus der zweiten Reaktion mit 62 mg Pt-CTF.

Obwohl diese Ergebnisse bereits sehr vielversprechend sind, kann für die Beurteilung eines festen Katalysators die Aktivität in einer Einzelreaktion kaum entscheidend sein. Deutlich größere Bedeutung haben Wiederverwendbarkeit und stabile katalytische Aktivität des Materials über mehrere Katalysezyklen. Koordination von Platin im CTF-Material vor der katalytischen Reaktion (Pt-CTF) führte zu einem Katalysator mit sehr stabiler katalytischer Aktivität über etliche Katalysezyklen und mit TONs über 250 (Abbildung 1 a).

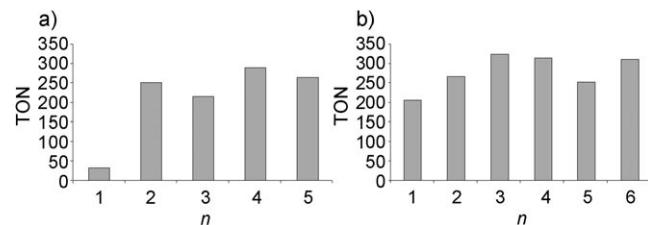


Abbildung 1. Katalytische Aktivität von a) Pt-CTF und b) $K_2[PtCl_4]$ -CTF in der direkten Oxidation von Methan zu Methanol über mehrere Recyclingschritte n .

Überraschenderweise erreichte dieser Katalysator allerdings im ersten Katalysezyklus nur eine TON von 26. Die Ursache für diesen Aktivierungsprozess ist derzeit unklar. Eine veränderte Verteilung von Platin-Spezies im Material unter Ausbildung aktiver Spezies unter den Reaktionsbedingungen scheint allerdings naheliegend.

Nach röntgenphotoelektronenspektroskopischen (XPS) Untersuchungen des CTF-Materials beträgt das C/N-Verhältnis 3.2:1; daneben wurden Spuren an Zn und Cl aus der Synthese des Materials nachgewiesen. Nach der Platin-Koordination (Pt-CTF) ergaben die XPS-Untersuchungen ein N/Pt-Verhältnis von 4.7:1 vor dem ersten, 4:1 nach dem ersten und 4.25:1 nach dem fünften Katalysezyklus, sodass sogar nach einigen Recyclingschritten noch eine sehr stabile Platin-Koordination im Material vorzuliegen scheint.

Kombinierte TEM/EDX-Untersuchungen (EDX = energiedispersive Röntgenspektroskopie) belegen ebenfalls eine sehr homogene Platinbeladung ohne nachweisbare Platin-Cluster oder -nanopartikel im Pt-CTF-Material (Abbildung 1 b).

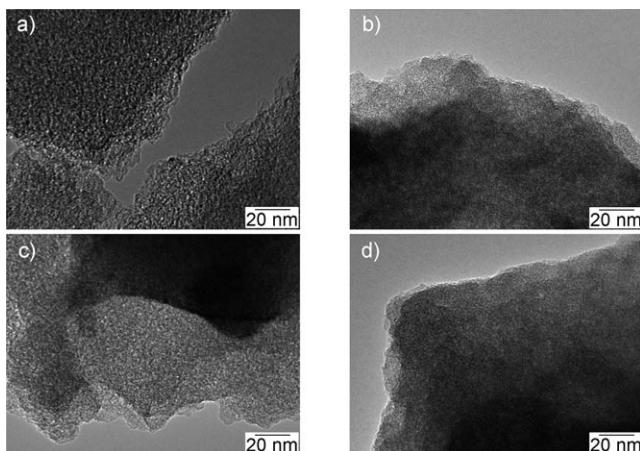


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen: reines CTF-Material (a), Pt-CTF vor der ersten Katalyse (b), nach der ersten Katalyse (c) und nach vier Recyclingschritten (d).

dung 2). Wie für atomar koordiniertes Platin zu erwarten, zeigen die XPS-Analysen, dass Platin zu über 95 % als Pt^{II}-Spezies vorliegt. Die Röntgenbeugungs- und TEM-Messungen deuten allerdings darauf hin, dass in geringer Konzentration Pt⁰ außerhalb des Trägers in Form von agglomerierten Platinanopartikeln mit Durchmessern von 2–3 nm vorhanden ist. Dieses externe Platin ist schon im Pt-CTF-Material vor dem ersten Katalysezyklus nachweisbar.

Interessanterweise wird auch bei der direkten Zugabe von CTF-Material und K₂[PtCl₄] als Platinstufe zur katalytischen Reaktion ein sehr stabiler Katalysator gebildet (K₂[PtCl₄]-CTF). Dieser Katalysator zeigt nicht nur ab dem ersten Katalysezyklus eine hohe Aktivität, sondern wird auch kaum deaktiviert (TONs über 300 sogar nach fünf Recyclingzyklen; Abbildung 1b). XPS-Untersuchungen des Materials ergaben eine etwas geringere Platinbeladung als bei Pt-CTF. Nach sechs Zyklen war das N/Pt-Verhältnis 6.6:1, was im Wesentlichen damit zu begründen ist, dass für den *in situ* gebildeten Katalysator eine geringere Menge K₂[PtCl₄] eingesetzt wurde. Im K₂[PtCl₄]-CTF-Katalysator konnten ausschließlich Pt^{II}-Spezies nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass Platin in der in Schema 1 angedeuteten Form im Material koordiniert ist. TEM- und rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen zusammen mit EDX-Analysen bestätigen ebenfalls die homogene Verteilung von Platin in der gesamten Matrix (Abbildung 3).

Bei beiden Katalysatoren fällt nach einigen Recyclingzyklen die Chlorkonzentration unter die EDX-Nachweisgrenze, sodass anzunehmen ist, dass Chloridliganden im Katalysezyklus nicht zwingend notwendig sind.

Wir haben hier gezeigt, dass hochaktive feste Katalysatoren für die Methanoxidation mit SO₃ in konzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden können, die über mindestens fünf Recyclingschritte stabil sind. Dieses Ergebnis könnte die Forschung zur kommerziellen Nutzung eines solchen Prozesses wiederbeleben, in deren Verlauf der Prozess für den molekularen Platin-Bipyrimidin-Katalysator bereits bis zur Pilotanlage entwickelt, dann aber nicht weiter verfolgt worden war. Ein fester Katalysator könnte einen solchen

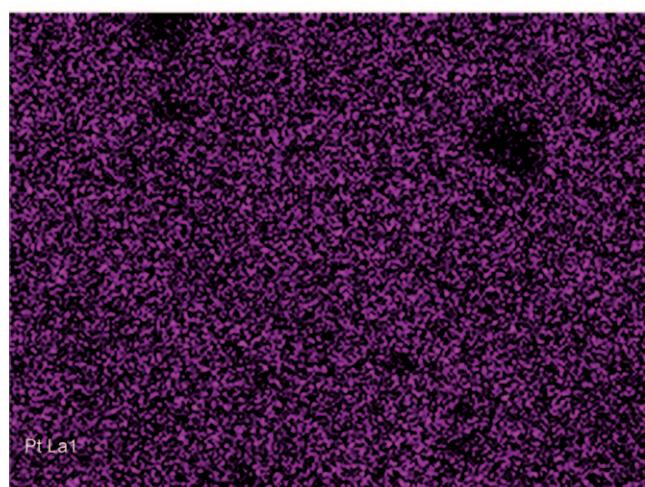
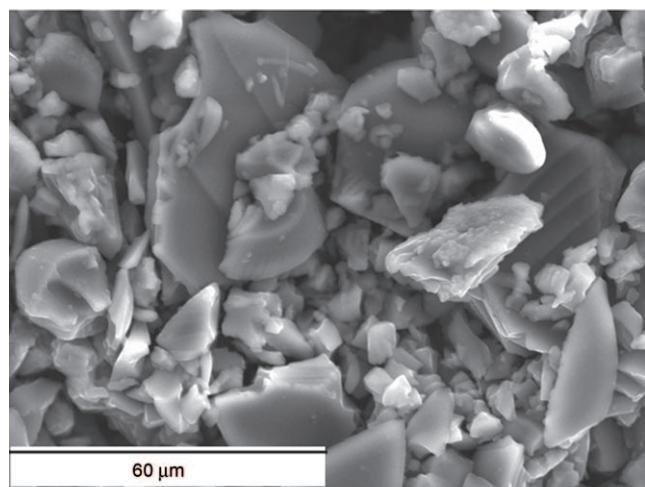


Abbildung 3. Oben: REM-Aufnahme von K₂[PtCl₄]-CFT nach fünf Recyclingschritten; unten: korrespondierendes EDX-Platin-Mapping.

Prozess zur Methanaktivierung im kleinen Maßstab nun durchführbar machen.

Experimentelles

Der Platin-Bipyrimidin-Komplex und das triazinbasierte Material wurden gemäß Literaturvorschriften hergestellt.^[4,7] Für die Platinkoordination wurden 170 mg CTF mit 340 mg K₂[PtCl₄] bei 60 °C 4 h in Wasser umgesetzt, filtriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 90 °C getrocknet. Die Katalyseversuche wurden in einem 50-mL-Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz durchgeführt. In einer typischen Reaktion wurde der Autoklav mit 15 mL Oleum (30 % SO₃) und 50–70 mg Katalysator befüllt, verschlossen und mit Argon mehrfach gespült. Im Fall von K₂[PtCl₄]-CTF wurden 92 mg CTF und 48 mg K₂[PtCl₄] zum Oleum in den Autoklaven gegeben. Für die eigentliche Reaktion wurde der Autoklav mit 40 bar CH₄ beaufschlagt, auf 215 °C aufgeheizt, dort 2.5 h gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Druck muss im Anschluss an die Reaktion langsam reduziert werden, um zu vermeiden, dass die Reaktionslösung zu stark schäumt. Im Fall der festen Katalysatoren wurde das Reaktionsgemisch über eine Glassfritte filtriert. Der wiedergewonnene Katalysator wurde mit etwas Wasser gewaschen, um den überwiegenden Teil verbliebener Schwefelsäure zu entfernen, und vor der Wiederverwendung bei 90 °C getrocknet. Die Reakti-

onslösung wurde in 30 mL Wasser gegeben, 4 h unter Rückfluss hydrolysiert und hochdruckflüssigkeitschromatographisch analysiert. Die Selektivität zu Methanol wurde aus dem Druckabfall im Reaktionsverlauf und der FT-IR-Analyse der Gasphase zur Bestimmung von Nebenprodukten ermittelt. In jedem Recyclingschritt konnten etwa 5–10 Gew.-% des Katalysatormaterials nicht wiedergewonnen werden; sie verblieben auf der Fritte. Dies wurde bei der Berechnung der katalytischen Aktivität berücksichtigt. Die TONs wurden auf der Basis des Molverhältnisses von Methanol und Platingehalt des Katalysators als $TON = \text{mol}_{\text{MeOH}}/\text{mol}_{\text{Pt}}$ bestimmt. Der Platingehalt der Katalysatoren wurde entweder mittels REM-EDX ermittelt (Pt-CTF und $K_2[\text{PtCl}_4]$ -CTF, Zyklen 2–6), oder er wurde auf der Basis der eingesetzten Platinmenge abgeschätzt ($K_2[\text{PtCl}_4]$ -CTF, erster Zyklus). Das CTF-Material wurde mittels Stickstoffsorption, XRD-, TEM- und XPS-Analysen und die Katalysatoren mittels TEM, REM-EDX, XPS und Röntgenbeugung charakterisiert.

Eingegangen am 15. April 2009,
veränderte Fassung am 1. Juli 2009
Online veröffentlicht am 4. August 2009

Stichwörter: Methan · Methanol · Oxidationen ·
Periana-Katalysator · Triazine

- [1] R. Pitchai, K. Klier, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1986**, *28*, 13–88.
- [2] H. D. Gesser, N. R. Hunter in *Methane Conversion by Oxidative Processes* (Hrsg.: E. E. Wolf), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 403.
- [3] M. G. Axelrod, A. M. Gaffney, R. Pitchai, J. A. Sofranko in *Natural Gas Conversion II* (Hrsg.: H. E. Curry-Hyde, R. F. Howe), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 93.
- [4] J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165–174.
- [5] P. M. Henry, *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, Reidel, Dordrecht, **1980**.
- [6] A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1984**.

- [7] M. Baerns, J. R. H. Ross in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. A. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwell, Oxford, **1992**.
- [8] H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
- [9] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89. Aufl., (Internet Version **2009**; Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [10] G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, *287*, 1636–1639.
- [11] M. Muehlhofer, T. Strassner, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1817–1819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1745–1747.
- [12] D. de Vos, B. F. Sels, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 30–32; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 30–32.
- [13] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1993**, *259*, 340–343; US-Pat. 5233113 und US-Pat. 5306855.
- [14] A. M. Maitra, *Appl. Catal. A* **1993**, *104*, 11–59.
- [15] O. V. Krylov, *Catal. Today* **1993**, *18*, 209–302.
- [16] R. Raja, P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A* **1997**, *158*, L7–L15.
- [17] O. Forlani, S. Rossini, *Mater. Chem. Phys.* **1992**, *31*, 155–158.
- [18] D. Wolf, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 24; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 24.
- [19] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564.
- [20] C. J. Jones, D. Taube, V. R. Ziatdinov, R. A. Periana, R. J. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4726–4729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4626–4629.
- [21] R. A. Periana, G. Bhalla, W. J. Tenn, K. J. H. Young, X. Yang Liu, O. Mironov, C. J. Jones, V. R. Ziatdinov, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 7–25.
- [22] B. L. Conley, W. J. Tenn, K. J. H. Young, S. K. Ganesh, S. K. Meier, V. R. Ziatdinov, O. Mironov, J. Oxgaard, J. Gonzales, W. A. Goddard, R. A. Periana, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *251*, 8–23.
- [23] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499–3502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [24] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.