

## Heterogene Katalyse

◆ Das Arbeiten mit katalytischen Prozessen ist heute normaler Bestandteil aller chemischen Forschung. Katalyse ist eine Querschnittswissenschaft und dank ihrer Erfolge weitgehend in den Anwendungsdisziplinen aufgegangen. Das macht es schwer, ein eigenständiges Profil der Katalysewissenschaft zwischen den Nanowissenschaften, der technischen Chemie sowie der physikalischen und synthetischen Chemie zu identifizieren. Von den 8327 Einträgen in *Current Contents* zum Stichwort „Katalyse“ (Jahre 2002–2003) enthalten nur 662 Einträge das Stichwort „heterogene Katalyse“ und 547 Beiträge das Stichwort „homogene Katalyse“. Die Mehrzahl der Arbeiten ist den Anwendungen zugeordnet, wie die Beispiele „Selektive Oxidation“ mit 915 Einträgen oder „Hydrierung“ mit 3667 Beiträgen belegen.

Diese sehr erfreuliche Entwicklung führt gelegentlich zu der Ansicht, dass es nichts Wichtiges und Neues mehr im Kerngebiet der Katalysforschung gäbe. Besucht man entsprechende Fachtagungen, so findet man in der Tat einen wesentlichen Anteil des Programms den Fortschrittsberichten über Anwendungen der Katalyse gewidmet. Dies wurde sehr deutlich auf der Europäischen Katalysetagung EUROPCAT VI 2003 in Innsbruck, bei der etwa 1400 Teilnehmer über 1000 begutachtete Beiträge diskutierten. Dort wurde klar, dass die disziplinären Grenzen zwischen den klassischen Teilbereichen der Katalyse einer Arbeitsweise weichen, welche den Zweck eines katalytischen Prozesses in den Mittelpunkt stellt und dabei stoffliche und methodische Komponenten aus den traditionellen Katalysedisziplinen nach Bedarf kombiniert. Neben den Berichten über Anwendungen (40%) standen wiederum sehr viele Beiträge zur Charakterisierung von Materialien zur Debatte (40%), während Beiträge zur gezielten Synthese katalytischer

Materialien (20%) eher aus der homogenen denn aus der heterogenen Katalyse stammten.

### Was die Hochdurchsatztechnik noch leisten muss

◆ Katalyse ist unabhängig von der Materialfrage des Katalysators (heterogen, homogen, biologisch) darauf ausgerichtet, die Kinetik einer Reaktion zu beeinflussen. Dies ist ein komplexes Unterfangen auf mehreren Skalen von Raum und Zeit. Daher ist Katalyseentwicklung immer noch ein empirisches Geschäft, das durch die Hochdurchsatzexperimentiertechnik zwar wesentlich schneller bei der Entdeckung neuer Katalysatorformeln,<sup>1–10)</sup> aber noch nicht wesentlich effektiver<sup>11,12)</sup> bezogen auf die Umsetzung in neue Prozesse geworden ist. Methodische Entwicklungen sind hier immer noch gefragt, die sich sowohl auf Experimentiertechniken<sup>13–16)</sup> als auch auf Datenanalyse und Experimentplanung<sup>17,18)</sup> beziehen.

### Der Systemanatz in der Katalysforschung

◆ Neben dem Trend in der Hochdurchsatztechnik entsteht in der heterogenen Katalyse eine neue Arbeitsrichtung der wissenschaftsbasierten Prozessentwicklung (Abbildung). Der vorliegende Beitrag versucht, diesem sich noch vielfach erst schemenhaft abzeichnenden Trend nachzuspüren. Gelänge es, diesen Trend mit den Fortschritten der Hochdurchsatzexperimentiertechnik zu verbinden, so darf man erwarten, das entgegen den pessimistischen Voraussagen über die angebliche Reife des Feldes weitere entscheidende Entwicklungen gerade in der heterogenen Katalyse zu erwarten sind. Das Feld ist international stark im Kommen durch die Initiativen zur Nanotechnologie,<sup>19)</sup> welche als Vehikel zur Wiederbelebung der Katalysforschung benutzt werden. Große Fragen, welche den Einsatz der hier benötigten enormen Forschungsmittel rechtfertigen, gibt es auch. Eine Übersicht ist in der Road-

mapinitiative von Connecat<sup>20)</sup> zu finden. Neben den klassischen Großaufgaben der Erschließung und Aufarbeitung von Rohstoffquellen und der Umweltkatalyse finden sich auch neue Felder der Energiespeicherung und Energiewandlung in stationären und mobilen Anwendungen, die effiziente und vollständig optimierte Prozesse verlangen, um in erheblichem Maßstab realisiert werden zu können. Die Zukunftsbereiche „Gesundheit und Ernährung“ und „Maßgeschneiderte Polymere“ bergen Aufgaben für die Katalyse, wobei das Zusammenwachsen der traditionellen Forschungsgebiete „homogen“ und „heterogen“ essentiell für einen deutlichen Fortschritt sein wird.

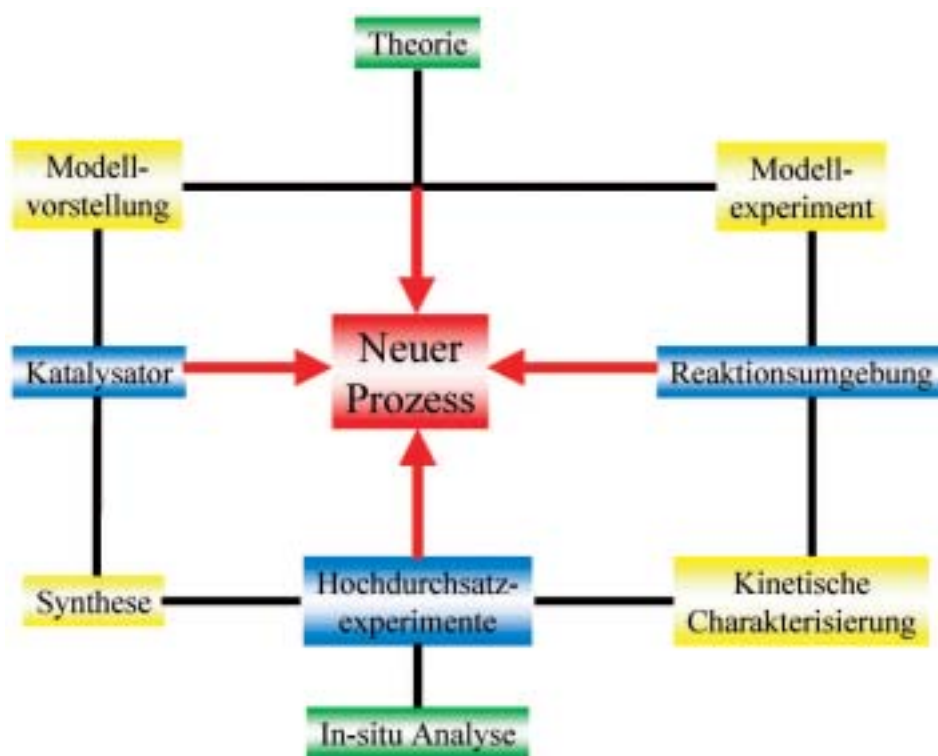
### Theorie katalytischer Prozesse

Der neue Trend beginnt mit der Möglichkeit, katalytische Prozesse in realistischer Komplexität theoretisch zu behandeln. Beeindruckende Beispiele sind das erreichte Verständnis von Silber in der Partialoxidation<sup>21)</sup> oder von Ru in der Oxidation von CO,<sup>22)</sup> die allerdings auch belegen, wie schwer es ist, den Nichtgleichgewichtszustand eines Katalysators zu behandeln: Das Instrument des Theoretikers zur Suche der



**Robert Schlägl**, Jahrgang 1954, studierte Chemie an der LMU München und promovierte 1982 bei Hanns-Peter Boehm. Nach Post-Doc-Auf-

enthaltene bei Sir John Meurig Thomas und Hans-Joachim Güntherodt und einer Industrietätigkeit bei Hoffmann La Roche habilitierte er sich 1989 bei Gerhard Ertl. Im selben Jahr nahm er einen Ruf auf einen C4-Lehrstuhl für Anorganische Chemie in Frankfurt an. Seit 1994 ist er Honorarprofessor an der TU Berlin und Wissenschaftliches Mitglied und Direktor am Fritz-Haber-Institut der MPG, seit 1998 Honorarprofessor an der Humboldt-Universität zu Berlin. Er ist Vorsitzender der Chemisch-Physikalisch-Technischen Sektion des Wissenschaftlichen Rates der MPG.



**Wissensbasierte  
Prozessentwicklung  
im Überblick.**

„wahrscheinlichen“ Struktur entsprechend der minimalen Gesamtenergie liefert wohl die Konfiguration und Stoffeigenschaften, die sich in Modellstudien beobachten lassen, entsprechend dem Bild eines dynamischen Materials werden die theoretisch als energieoptimal gefundenen Zustände unter realistischen Bedingungen jedoch nicht den Hauptteil der katalytischen Reaktivität ausmachen. Diese finden sich in den weniger wahrscheinlichen Nichtgleichgewichtsformen des Systems. Der Wert, solche Zustände als Funktion von Druck und Temperatur theoretisch beschreiben zu können, kann für die Hypothesenbildung zur Struktur aktiver Zentren gar nicht hoch genug eingeschätzt werden.<sup>23–26)</sup> Neben Metallen werden nun auch Volumenoxide, eine zentrale Materialklasse in der Katalyse, in immer größerer Perfektion theoretisch in ihren Ideal- und Defektzuständen behandelbar, wodurch sich neben analytischen Informationen auch in diesen komplexen Fällen besonders wertvolle Aussagen<sup>27–30)</sup> zur Struktur aktiver Zentren gewinnen lassen.

**Modellsysteme**

Parallel zu den enormen Fortschritten in der Theorie entwickelt sich die Modellkatalyse ebenfalls rasant in Richtung realistischer Komplexität. Fest basiert auf den methodischen und faktischen Resultaten der Oberflächenforschung an Metalleinkristallen, entwickelt sich die Modellkatalyse durch die Verfügbarkeit von dünnen Filmen wohldefinierter Oxide hin zu den relevanten Materialien<sup>31–33)</sup> von Metallpartikeln auf Oxiden und von Oxidclustern. Die Katalyse mit Goldteilchen,<sup>34–37)</sup> welche nach der anfänglichen Phase der CO-Oxidation nun auch komplexe Anwendungen erschließt,<sup>38–42)</sup> ist ein aktuelles Beispiel für die gleichzeitigen Bemühungen um Anwendungen und modellhaftes Verständnis des Katalysatorsystems. Geträgerte Palladiumteilchen wurden in ihrer prinzipiellen katalytischen Funktion<sup>32,43–45)</sup> wesentlich besser verstanden. Modellstudien an Vanadiumoxiden decken nun den Bereich vom zweiatomigen Molekül<sup>46)</sup> über Clusterverbindungen<sup>47,48)</sup> bis zu einkristallinen Filmen<sup>49,50)</sup> ab.

**Synthesen mit Durchblick**

Verfügt man über eine theoretisch gestützte Vorstellung der Struktur eines aktiven Zentrums und kann diese mit Modellexperimenten belegen, so stellt sich als nächste Aufgabe die rationale Synthese einer Verbindung mit der gewünschten oberflächenchemischen Strukturierung. Hier liegt eine große Aufgabe für Hochdurchsatzexperimente bei denen nicht die Zusammensetzung, sondern die Herstellmethode einer Zielverbindung optimiert wird, da wir bisher nur sehr wenig über anorganische Synthesen wissen, wenn wir Formen mit erheblicher geometrischer Oberfläche und einer gezielt einstellbaren Defektstruktur benötigen. Katalytisch relevante Nanostrukturen<sup>51–55)</sup> sind eine aktuelle Alternative. Sol-Gel-Methoden und templatgestützte Synthesen<sup>56)</sup> metastabiler nanostrukturierter Verbindungen führen vielfach zu aktiven Systemen<sup>57–65)</sup> mit erheblicher Einstellbarkeit der funktionellen Eigenschaften. Wichtige Impulse gibt hier die Kolloid- und Polymerchemie mit Baukastenlösungen für komplex strukturierte anorganische Verbindungen.<sup>61,66,67)</sup> Kohlenstoff in der Katalyse ist ein sich stürmisch entwickelndes Gebiet,<sup>68–86)</sup> das durch die zunehmend leichte Verfügbarkeit von nanostrukturierten Formen graphitischen Kohlenstoffes und seiner weit modifizierbaren Oberflächenchemie geeignet ist, sowohl für direkte katalytische Reaktionen als auch als Träger mit steuerbaren Eigenschaften für Metallteilchen. Es bleibt offen, ob derartige Synthesen die traditionelle Herstellung verbesserter geträgerter Katalysatoren oder von Vollkatalysatoren mit wässriger Chemie konzentrierter Salzlösungen<sup>28,87–91)</sup> verdrängen werden. Auch in dieser „altmodischen“ Chemie gibt es durch den Einsatz moderner analytischer Verfahren einen Fortschritt weg von Präparation nach empirischen Regeln hin zu einer Synthese mit Durchblick<sup>92–95)</sup> bezüglich der Wirkungen der Einzelschritte der Herstellung auf die Struktur des Produktes.

## Charakterisierung von Katalysatormaterialien

Im letzten Schritt des Entwicklungsprozesses müssen die Vorstellungen an Hand des Funktionstests nachgewiesen werden. Auch hier verhilft die Hochdurchsatztechnik in kurzer Zeit zu den nötigen Daten.<sup>96–100</sup> Die nötige Zurückverfolgung der Daten zu den Modellvorstellungen gelingt mit entsprechenden modellkinetischen Experimenten.<sup>32,101–103</sup>

Die Führung von Prozessen unter milden Reaktionsbedingungen in überkritischen Medien<sup>104,105</sup> und neuartige Reaktoren<sup>106–110</sup> ermöglichen es zunehmend besser, den Katalysatoren auch die geeignete Reaktionsumgebung anzubieten.

Die Charakterisierung von Katalysatormaterialien mit Ex-situ-Verfahren bezüglich geometrischer und elektronischer Struktur ist heute eine Standardprozedur, was sich im Fehlen von Arbeiten, die sich nur mit Charakterisierung befassen, zeigt. Mit der In-situ-Analyse können sowohl Synthese als auch Funktion katalytischer Materialien verifiziert und Grundlagendaten für die Entwicklung von Theorie und Modellvorstellungen erhoben werden. Dies ist besonders sinnvoll, wenn die aufwendigen Experimente nicht als ultima ratio in schwierigen Optimierungskampagnen eingesetzt werden, sondern von Anfang an konsequent eine Katalysatorentwicklung begleiten, da die meist qualita-

tiven Informationen in frühen Phasen einer Modellbildung besonders hilfreich und ressourcensparend sind. Zur Charakterisierung unter Reaktionsbedingungen,<sup>111,112</sup> das heißt unter Bedingungen, bei denen der Katalysator nachweislich arbeitet, gibt es ebenfalls wenig Literatur. Dies liegt daran, dass nur sehr wenige Arbeitsgruppen die aufwendigen Arbeiten durchführen. Die Mühe wird mit erheblichen Einsichten in die Funktion von Katalysatoren belohnt.<sup>113</sup> Beispiele sind die In-situ-Verfolgung einer Gasphasenpolymerisation,<sup>114</sup> vertiefte Einblicke in die Funktionsweise heterogener enantioselektiver Hydrierkatalysatoren,<sup>115–118</sup> die Verfolgung katalytischer Prozesse in superkritischen Systemen,<sup>119</sup> die Bestimmung der elektronischen Struktur aktiver Oberflächen von oxidischen Systemen<sup>120–122</sup> oder die Identifizierung von Desaktivierungsvorgängen bei der Isomerisierung von n-Butan.<sup>123</sup> Auch zum Verständnis der Phasenbildung eines Oxidkatalysators<sup>124</sup> oder der Wirkung von Trägerung und Salzbildung auf die katalytische Funktion eines Oxides<sup>125</sup> lassen sich In-situ-Verfahren wirkungsvoll einsetzen.

### Resümee

◆ Es zeigt sich, dass die Katalyseforschung durch viele unabhängige Fortschritte der letzten Jahre ein neues Instrumentarium zur Entwicklung neuartiger Katalysatoren

geschaffen hat. Es ist möglich, durch Verständnis-geleitete parallele Experimente zur planvollen Synthese von Materialien mit auf unterschiedlichen Skalen von Länge und Zeit vorherbestimmten Eigenschaften durchzuführen. Damit ist der oftmals geforderte „Systemansatz“ der Katalyseforschung greifbare Realität geworden. Grundlagenwissen der Katalyse kann nun erstmalig in konkrete Materialwissenschaft umgesetzt werden. Die Beispiele zeigen allerdings, dass dies leider noch nicht in konzentrierter Form geschieht. Zwar beobachtet man eine erhebliche Selbstorganisation von Arbeitsgruppen zu intensiver Kooperation, aber eine gerichtete Unterstützung mit dem nötigen mittelfristigen Zeithorizont, die aus dem sich abzeichnenden Trend eine effizient umgestaltete Katalyseforschung hervorbringt, ist gegenwärtig noch nicht erkennbar.

Robert Schlögl

Abteilung Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut  
der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

Das Literaturverzeichnis dieses Trendberichts halten wir für Sie im Internet als pdf-Datei zum Download bereit: [www.gdch.de/taetigkeiten/nch/down/trend/jg2004.htm](http://www.gdch.de/taetigkeiten/nch/down/trend/jg2004.htm)

**Nachrichten**  
aus der Chemie



Das  
**aktuelle Register für jedes Heft**

der „Nachrichten aus der Chemie“

finden Sie im Internet:

**www.gdch.de**