

Multiskalenmodellierung in der Katalyse

◆ Die Ressourcenverknappung und die Umstellung auf eine nachhaltige Energiewirtschaft verstärken die Rolle der Katalyse als Schlüsseltechnologie.¹⁾ Energierelevante Prozesse, die den chemischen Stoffkreislauf schließen oder regenerative Kraftstoffe erzeugen, erweitern das ohnehin breite Portfolio von Reaktionen, für die dringender Bedarf an verbesserten Katalysatoren besteht. Verbesserungen betreffen neben der Aktivität insbesondere die Selektivität hin zu erwünschten Produkten und eine verlängerte Stabilität, um die Materialeffizienz zu steigern.

Um maßgeschneiderte Katalysatoren zu entwickeln, ist ein immer umfassenderes Verständnis der beteiligten Prozesse auf allen Längen- und Zeitskalen nötig. Hier etabliert sich die Theorie als eigenständiger Partner durch skalenübergreifende Simulationen, die von quantenchemischen Rechnungen bis zur Reaktormodellierung reichen.

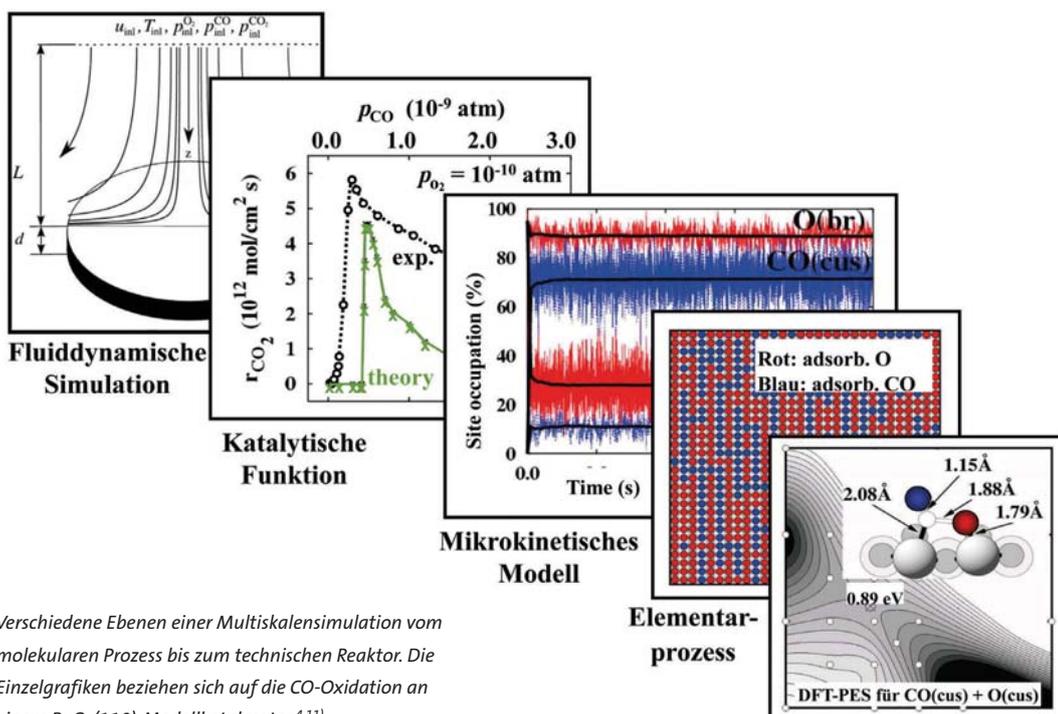
Katalyse als Multiskalenphänomen

◆ Die Wirkungsweise eines heterogenen Katalysators ergibt sich aus einem komplexen Wechselspiel zwischen Reaktion und Stofftransport über einen weiten Bereich von Längen- und Zeitskalen (Abbildung). Die reaktive Oberflächenchemie ist zunächst durch das Zusammenspiel einer größeren Zahl molekularer Prozesse charakterisiert. Die Eigenschaften jedes einzelnen dieser Elementarprozesse sind dabei auf der Ebene der elektronischen Struktur bestimmt mit Zeitskalen im Femto- bis Pikosekundenbereich. Durch die aktivierte Natur der beteiligten Prozesse entwickelt sich das statistische Wechselspiel zwischen ihnen im Ensemble jedoch erst auf mesoskopischen Zeitskalen. Zuletzt koppelt die resultierende lokale katalytische Funktion noch mit dem makroskopischen Wärme- und Massentransport in der Reaktorgeometrie, also mit den Strömungsprofilen hin zu und weg von den aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche.

Integration verschiedener Theorien

◆ Die Multiskalenmodellierung integriert Theorien, die den jeweiligen Skalen eigen sind. Auf der Ebene der Elementarprozesse sind dies Verfahren der Ab-initio-Elektronenstrukturtheorie, insbesondere die moderne Dichtefunktionaltheorie. Die hierdurch möglichst quantitativ bestimmten kinetischen Parameter (Ratenkonstanten) der Einzelprozesse bilden dann die Grundlage für mikrokinetische Modelle. Diese lassen sich mit Methoden der Nichtgleichgewichts-statistischen-Mechanik auswerten.²⁾ Verstärkt kommt hierbei neben dem etablierten Ratengleichungsansatz kinetisches Monte Carlo (kMC) zum Einsatz. Solche Simulationen erlauben es erstmals, die explizite räumliche Verteilung der Spezies auf der Oberfläche zu berücksichtigen.³⁾

Die mikrokinetische Modellierung liefert eine Beschreibung der makroskopischen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der lokalen chemischen Zusammensetzung und Temperatur von



fluider und fester Phase.⁴⁻⁷⁾ Um Wärme- und Massentransporteffekte in der gegebenen Reaktorgeometrie zu berücksichtigen, muss diese Beschreibung der feststoffkatalytischen Funktion als Randbedingung zuletzt noch in fluiddynamische Simulationen integriert werden.⁸⁻¹¹⁾

Herausforderung Fehlerpropagation

◆ Eine durchgängige Multiskalenmodellierung muss die einzelnen Verfahren sauber verknüpfen. Allerdings gelingt eine effiziente Verknüpfung oft nur durch Vergrößerungs- oder Entkopplungsannahmen. Beispiele sind Gittermodelle in der kMC-Simulation³⁾ oder die Annahme einer instantanen Anpassung der reaktiven Oberflächenchemie an sich verändernde Strömungsparameter bei der Integration mikrokinetischer Modelle in fluiddynamische Simulationen.^{11,12)} Solche Kopplungsannahmen fügen zusätzlich zu denen der jeweiligen Einzeltheorien weitere Unsicherheitsfaktoren hinzu. Eine stringente Kontrolle der Fehlerpropagation ist entsprechend eine der größten konzeptionellen Herausforderungen in der aktuellen Multiskalenmodellierung.

Herausforderung Ab-initio-Kinetik

◆ Die genaue Beschreibung kinetischer Parameter von Elementarprozessen, also beispielsweise ihrer Aktivierungsbarrieren, ist seit jeher ein zentrales Ziel der Quantenchemie. Herausforderungen ergeben sich bei der Feststoffkatalyse insbesondere durch dispersive Wechselwirkungen, stark lokalisierte Elektronen (etwa f-Elektronensysteme) oder durch elektronisch nichtadiabatische Prozesse.¹³⁾ Für die Multiskalenmodellierung kommt erschwerend hinzu, dass kinetische Parameter für alle beteiligten Elementarprozesse benötigt sind, um ein ab-initio-basiertes mikrokinetisches Modell aufzustellen. Für komplexere Reaktionsme-

chanismen ergibt dies schnell eine so große Zahl von Elementarschritten, dass die Berechnung der kinetischen Parameter selbst mit numerisch weniger aufwendigen (und ungenaueren) Verfahren nicht mehr durchführbar ist.

Darüber hinaus ergibt sich das Problem, dass der Reaktionsmechanismus im Detail – also mit allen beteiligten Elementarschritten – in der Regel nicht bekannt ist. Bislang muss daher zumeist auf einen nur durch chemische Intuition und/oder durch Experimente motivierten Satz an Elementarprozessen zurückgegriffen werden. Verfahren zu einer automatisierten Bestimmung aus den Simulationen selbst heraus stecken noch in den Kinderschuhen.^{3,14,15)}

Herausforderung Mikrostruktur

◆ Auf der Ebene der Kopplung mikrokinetischer Modelle an fluiddynamische Simulationen ist die zentrale Herausforderung die Auflösung der Mikrostruktur des Katalysators.¹²⁾ Insbesondere ab-initio-basierte mikrokinetische Modelle beschränken sich bislang fast ausschließlich auf dominante Kristallfacetten der aktiven Teilchen. Fluiddynamische Simulationen gerade im verfahrenstechnisch-industriellen Bereich beschränken sich hingegen oft auf reduzierte Dimensionen: beispielsweise das eindimensionale ideale Plug-flow-Modell beim Durchfluss durch ein Strömungsrohr.

Bei der Integration empirischer mikrokinetischer Modelle stören die reduzierten Dimensionen nicht allzu sehr. Effekte in den im fluiddynamischen Modell nicht aufgelösten Bereichen – beispielsweise Stofftransportlimitierungen im porösen Medium – sind zumindest effektiv in den gefitteten kinetischen Parametern berücksichtigt. Für ab-initio-basierte Mikrokinetik funktioniert dies jedoch nicht mehr, da die hier einfließenden kinetischen Parameter nur noch den eigentlichen mikroskopischen Prozess beschreiben. Entsprechend muss für

eine erfolgreiche Integration die Realstruktur des Katalysators in den fluiddynamischen Simulationen wesentlich besser aufgelöst werden. In welchem Umfang und bis zu welchem Level atomistische Details der Wechselwirkung an der Katalysator-Fluid-Grenzfläche hierbei eine Rolle spielen, ist jedoch noch unklar.

Neueste Entwicklungen

◆ In den letzten Jahren hat sich die Multiskalenmodellierung in der heterogenen Katalyse als hochgradig dynamisches Feld gezeigt. Zum großen Teil nährt sich diese Dynamik aus dem hohen Grad an Interdisziplinarität. Viel Potenzial birgt hierbei insbesondere der sich aktuell vollziehende Schulterschluss von sich in den Skalen nach oben arbeitenden theoretischen Physikern und Chemikern mit sich in den Skalen herarbeitenden Verfahrenstechnikern und Ingenieuren. So zeichnen sich anstelle der bisherigen rein bottom-up oder top-down gerichteten Modellierung neue Ansätze ab, die eine iterative Verfeinerung der Beschreibung erreichen, indem sie kontinuierlich zwischen größeren und kleineren Skalen hin und her wechseln: Auf größerer Skala werden kritische Punkte identifiziert, deren Beschreibung dann auf kleinerer Skala verfeinert wird und die anschließend wieder in das größerskalige Modell einfließt.

Ein zentrales Element in diesen Ansätzen sind Sensitivitätsanalysen.¹⁶⁾ Neben der Kontrolle der Fehlerpropagation lässt sich damit vor allem identifizieren, welche Aspekte einer genauen Beschreibung bedürfen und für welche eine geringere Genauigkeit ausreicht.¹⁷⁾ So ist es möglich, den Modellierungsaufwand auf die wirklich kritischen Aspekte zu fokussieren. Dies rückt die Durchführbarkeit auch für komplexe katalytische Prozesse und den damit einhergehenden Traum eines skalenübergreifenden Verständnisses vom molekularen Prozess bis zum technischen Reaktor in greifbare Nähe. →

Literatur:

- 1) *Katalyse – eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum, Roadmap der deutschen Katalysatorforschung*, www.gecats.de.
- 2) K. Reuter, C. Stampfl, M. Scheffler, in *Handbook of Materials Modeling, Part A. Methods* (Hrsg: S. Yip), Springer, Berlin, 2005.
- 3) K. Reuter, in *Modelling Heterogeneous Catalytic Reactions: From the Molecular Process to the Technical System* (Hrsg: O. Deutschmann), Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- 4) K. Reuter, D. Frenkel, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 116105.
- 5) K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* 2005, 307, 555.
- 6) O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 129, 1751.
- 7) A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1402.
- 8) D. Vlachos, *AIChE J.* 1997, 43, 3031.
- 9) R. Kissel-Osterrieder, F. Behrendt, J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* 1998, 27, 2267.
- 10) D. Majumder, L. J. Broadbelt, *AIChE J.* 2006, 52, 4214.
- 11) S. Matera, K. Reuter, *Catal. Lett.* 2009, 133, 156; *Phys. Rev. B* 2010, 82, 085446.
- 12) O. Deutschmann, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Auflage (Hrsg: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weinkamp), Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 13) E. A. Carter, *Science* 2008, 321, 800.
- 14) G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 9657.
- 15) F. El-Mellouhi, N. Mousseau, L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* 2008, 78, 153202.
- 16) H. Meskine, S. Matera, M. Scheffler, K. Reuter, H. Metiu, *Surf. Sci.* 2009, 603, 1724.
- 17) M. Maestri, K. Reuter, *Angew. Chem.* 2011, 123, 1226.

Karsten Reuter, Jahrgang 1970, hält seit dem Jahr 2009 den Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der TU München. Er studierte in Erlangen, York, und Madrid Physik und promovierte in Erlangen zur theoretischen Oberflächenphysik. Nach Aufenthalt am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (MPG) und am FOM-Institut in Amsterdam habilitierte er sich 2005 an der FU Berlin. Bis zu seiner Berufung nach München und seiner Arbeit am dortigen Zentralinstitut für Katalysatorforschung leitete er eine selbstständige MPG-Nachwuchsgruppe. Seine Hauptarbeitsgebiete liegen in der quantitativen Multiskalen-Modellierung mit der heterogenen Katalyse als einem Anwendungsschwerpunkt. karsten.reuter@ch.tum.de



Quanten-Cluster-Gleichgewicht

Kondensierte Phase und elektronische Struktur

◆ Soll bei Berechnungen der flüssigen Phase die elektronische Struktur explizit behandelt werden, so geschieht dies heutzutage mit der Car-Parrinello- oder der Born-Oppenheimer-Molekulardynamik (CPMD bzw. BOMD) – beides wird unter dem Stichwort Ab-initio-Molekulardynamik (AIMD) in der Literatur geführt.¹⁾ Bei der AIMD wird ein Ensemble von Molekülen dynamisch behandelt, indem die Kräfte aus separaten Rechnungen – meist Dichtefunktionaltheorie – in der Simulation bestimmt werden. Dies ist sehr viel zeitaufwendiger als die Verwendung vorparametrisierter Potenziale wie in der traditionellen Molekulardynamik.

Verbesserungen der elektronischen Strukturrechnungen in solchen AIMD-Simulationen betreffen neuerdings unter anderem die Korrektur der mangelhaften Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen bei den eingesetzten Dichtefunktionalen.^{2,3)} Röthlisberger und Mitarbeiter verfolgen einen Ansatz, bei dem ein effektiver, atomzentrierter, nicht-lokaler Term zum Austauschkorrelationsfunktional addiert wird.²⁾ Grimme und Mitarbeiter verwenden als Korrektur dagegen einen atompaarweisen, abstandsabhängigen Energieterm.³⁾ Dieser Term enthält einen Skalierungs- und einen Dämpfungsfaktor sowie atomabhängige Dispersionskoeffizienten. Im neuesten Korrekturmodell werden die Dispersionskoeffizienten mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie bestimmt. Dabei gehen Effekte der lokalen Molekülstruktur in die einzelnen Koeffizienten ein.⁴⁾

Schon mit den älteren Grimme-Modellen wurden erstmalig sehr gute Werte bei der BOMD für die Dichte von Wasser erzielt.⁵⁾ Dass dennoch Probleme bestehen – und

zwar wenn gradientenkorierte (GGA) Funktionale⁶⁾ nicht genügen, um die elektronische Struktur zu beschreiben – zeigt die Publikation von McGrath, Kuo und Siepmann über AIMD-Simulationen im isotherm-isobaren Ensemble von Wasser, Methanol und Fluorwasserstoff.⁷⁾ Zwar wurde auch hier die experimentelle Dichte gut wiedergegeben, aber die Dichten von Methanol und Fluorwasserstoff lagen um 25 bzw. 50% zu hoch. Weiterhin fand man bei allen drei Flüssigkeiten Überstrukturierung; auch die kohäsiven Energien wurden in jedem der Fälle überschätzt.

Die Quanten-Cluster-Gleichgewichts-Methode

◆ Eine wenig bekannte Alternative zur AIMD, welche die elektronische Struktur in der kondensierten Phase explizit behandelt, bildet die Quanten-Cluster-Gleichgewichtsmethode (quantum cluster equilibrium, QCE) von Weinhold.^{8,9)} QCE beschreibt den flüssigen bis gasförmigen Aggregatzustand mit dem Modell eines schwach wechselwirkenden Gases. Dieses besteht aus N_{\wp} nichtpunktförmigen Clustern verschiedener Größe (mit $i(\wp)$ = Zahl der Monomere im Cluster \wp). Die Eingangsgrößen einer QCE-Rechnung sind somit elektronische Energien, Schwingungen und Clustergeometrien, die wiederum aus hochgenauen statischen Ab-initio-Rechnungen stammen können und die genäherten Zustandssummen q_{\wp}^{tot} der einzelnen Cluster \wp bestimmen.¹⁰⁾ In den QCE-Berechnungen dient die kanonische Zustandsfunktion des Clustersatzes als Produktnäherung für die Zustandsfunktion der flüssigen Phase. Dies liefert zusammen mit der Teilchenzahlerhaltung (N_1^{tot} = totale Anzahl der Monomere):

$$N_1^{\text{tot}} = \sum_{\wp=1}^{\infty} i(\wp) N_{\wp}$$