

Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie

Heterogene Katalyse

FERDI SCHÜTH

Man schätzt, dass etwa 90% aller chemischen Produktionsprozesse katalysiert ablaufen. Die meisten davon sind heterogen katalysiert, geschehen also an der Oberfläche von Feststoffen. Zudem hängen zahlreiche andere technische Verfahren, etwa zur Abgasreinigung, von Katalysatoren ab. In der heterogenen Katalyse sind eine Reihe von leitenden Prinzipien bekannt und durch Entwicklungen in der instrumentellen Analytik, insbesondere durch in-situ-Methoden, haben wir mittlerweile detaillierte Einblicke in den Ablauf heterogen katalysierter Reaktionen. Dennoch sind wir an vielen Stellen von einem durchgängigen Verständnis der heterogenen Katalyse noch weit entfernt, und für zahlreiche „Traumreaktionen“ gibt es noch keine Ansätze zu ihrer katalytischen Durchführung.

Zahlreiche Umsetzungen in der Chemie sind thermodynamisch möglich, laufen aus kinetischen Gründen aber nicht ab. Das vielleicht bekannteste Beispiel für eine solche Reaktion ist die Knallgasreaktion. Wasserstoff und Sauerstoff können miteinander unter starker Energiefreisetzung reagieren. Allerdings ist dazu zunächst die Zuführung von Energie, etwa in Form eines Zündfunken, erforderlich. Alternativ kann man die Reaktion an einem festen Katalysator ablaufen lassen, wodurch die Aktivierungsenergie so weit abgesenkt wird, dass die Reaktion bereitwillig – und oft auch kontrollierter – abläuft. Feinverteilte Metalle, insbesondere die Edelmetalle, waren die ersten solcher Katalysatoren. Die an Platin katalysierte Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff war die Grundlage des Döbereinerschen Feuerzeugs (Abbildung 1), das von Johann Wolfgang Döbereiner im Jahre 1823 entwickelt worden war und zu einem der ersten kommerziellen Erfolge der Katalyse wurde. Es war im 19. Jahrhundert in fast jedem gehobenen Haushalt zu finden – heutzutage unvorstellbar, man denke nur an die erforderliche Schwefelsäure und die gelegentlich auftretenden Wasserstoffexplosionen. Auch Goethe, der als Dienstvorgesetzter an Döbereiners Arbeiten reges Interesse zeigte und von ihm eines der ersten Feuerzeuge geschenkt bekam, war von dieser Erfindung begeistert, wie er in einem Brief vom 7. Oktober 1826 an Döbereiner schrieb „...da Ihr so glücklich erfundenes Feuerzeug mir täglich zur Hand steht...“.

Berzelius versuchte als Erster eine Erklärung für den katalytischen Effekt, indem er formulierte, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart die bei dieser Temperatur sonst nur schlummernden Reaktionseigenschaften zu erwecken vermögen. Er führte auch den Terminus „Katalyse“ ein, vom griechischen „καταλυσις“: Auslösung, Loslösung. Eine der heute am häufigsten benutzten Definitionen des Begriffs Katalyse hat Anfang des 20. Jahrhunderts der Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald gegeben: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu verändern“. Diese Formulierung ist griffig und fasst das Wesentliche zusammen, wenn sie auch an manchen Stellen unzureichend ist. Jeder Praktiker der heterogenen Katalyse weiß, dass ein Katalysator zwar nicht stöchiometrisch verbraucht wird, aber doch starken Veränderungen unterworfen ist, wie etwa der Verkokung oder Sinterprozessen, die zum Verlust der katalytischen Aktivität führen. Außerdem ist die Formulierung „...die Geschwindigkeit einer chemi-



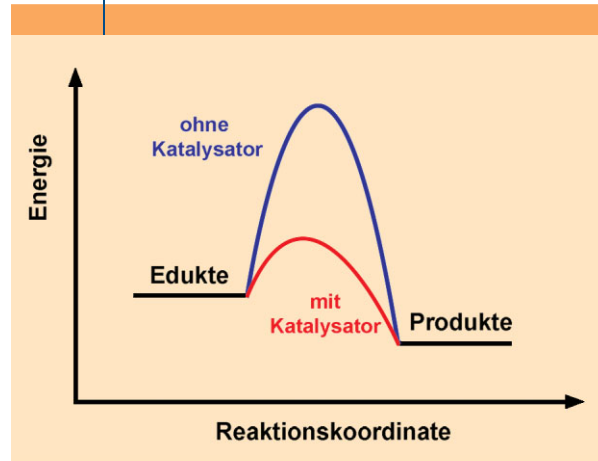
Abb. 1 Döbereinersches Feuerzeug. Das Zinkstück im Zentrum wird mit Schwefelsäure in Verbindung gebracht, die sich im Glaszylinder befindet. Der entstehende Wasserstoff entzündet sich an einem Platinschwamm.

schen Reaktion erhöht...“ zwar korrekt, trifft aber häufig nicht den Kern der Sache. Vielfach geht es darum, bei einer Reihe unterschiedlicher möglicher Konkurrenzreaktionen nur eine der Reaktionen stark zu beschleunigen, die anderen aber nicht, so dass nur das gewünschte Zielprodukt entsteht. Dies gilt etwa für die Herstellung von Ethenoxid aus Ethen und Sauerstoff, die sehr selektiv an Katalysatoren auf der Basis von Silber abläuft. Die thermodynamisch bevorzugte Reaktion ist die Totaloxidation zu Wasser und Kohlendioxid, der Silberkatalysator sorgt dafür, dass die Bildung des Ethenoxids so stark beschleunigt wird, dass die Verbrennung in den Hintergrund tritt.

Vor diesem Hintergrund ist auch die typische, in Lehrbüchern zu findende Abbildung für den katalytischen Effekt zu interpretieren (Abbildung 2). Eigentlich ist diese Abbildung nicht korrekt, denn es sind hier zwei Kurven, die mit und die ohne Katalysator, eingezeichnet, für die nicht die gleiche x-Achse gilt. Die Reaktionskoordinate für die Reaktion mit Katalysator ist normalerweise eine grundsätzlich andere als die ohne Katalysator, da die Energiehyperfläche in Anwesenheit des Katalysators ganz anders aussieht und ein anderer Reaktionspfad eingeschlagen wird. Die Aktivierung der Moleküle erfolgt normalerweise durch Adsorption an die Katalysatoroberfläche. Hierdurch werden Bindungen in den Eduktmolekülen geschwächt oder sogar bereits gespalten, so dass die nachfolgenden Reaktionen

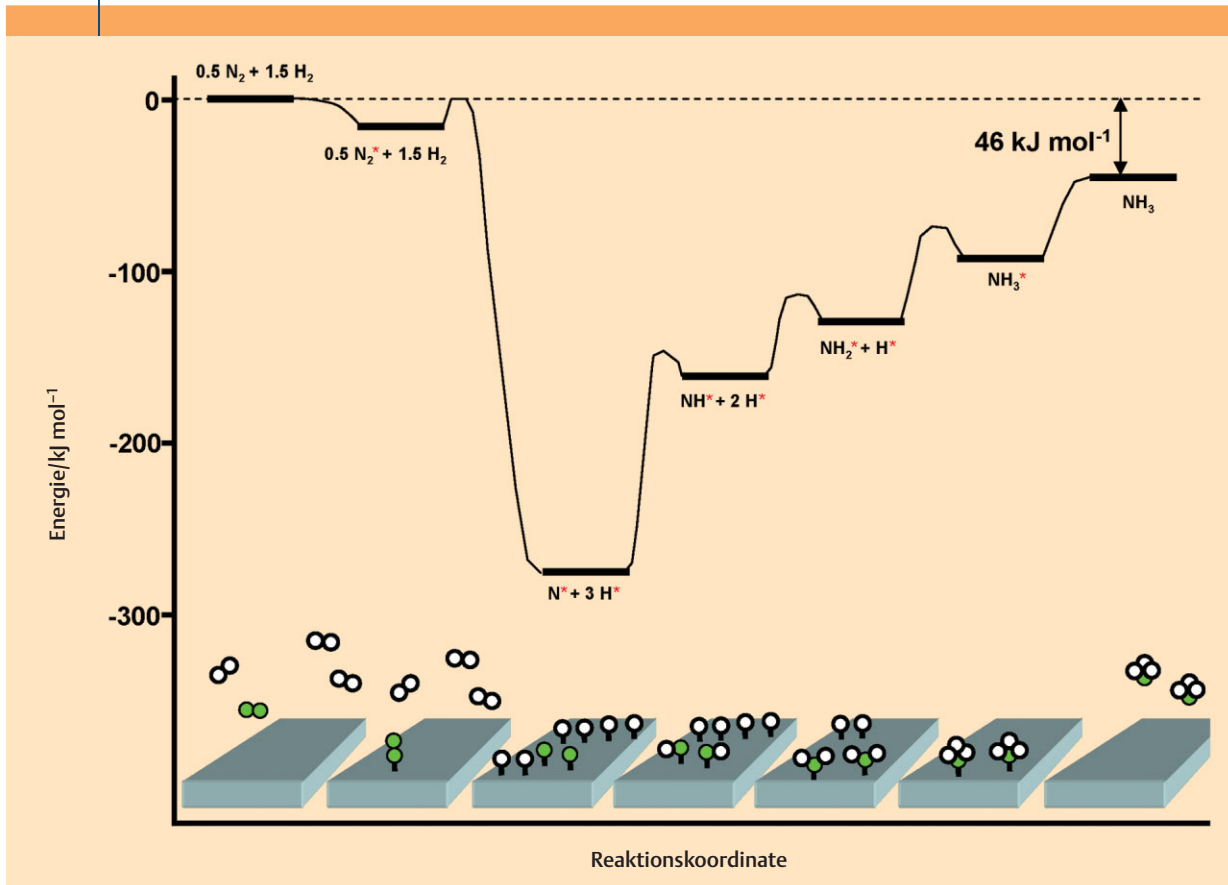
einfacher verlaufen. Dies kann man sich gut anhand der Ammoniak-Synthese vergegenwärtigen (Abbildung 3) [1]. In der Gasphasenreaktion müsste zunächst entweder die Bindung im Stickstoffmolekül oder die im Wasserstoffmolekül gebrochen werden, was sehr viel Energie erfordern würde. Daher findet die Gasphasenreaktion unter akzeptablen Bedingungen nicht statt. An den Eisen-haltigen technischen Katalysatoren dagegen werden Stickstoff und Wasserstoff zunächst dissoziativ adsorbiert, was Energie freisetzt, wor-

ABB. 2 | KATALYSATOR: WIRKUNG



Schematische Darstellung der Wirkung eines Katalysators. Die Aktivierungsenergie wird durch die Anwesenheit des Katalysators abgesenkt. Man sollte aber beachten, dass die Reaktionskoordinate mit Katalysator normalerweise gänzlich anders aussieht als ohne, weil sich die Energiefläche für die Reaktion stark verändert.

ABB. 3 | KATALYTISCHE AMMONIAKSYNTHESE: ENERGIEPROFIL



*Eindimensionales Energieprofil der katalytischen Ammoniaksynthese an Eisenkatalysatoren, abgeleitet aus Einkristalldaten [1] und schematische Darstellung der Teilschritte der katalytischen Reaktion darunter. * kennzeichnet adsorbierte Spezies. Die Geometrien der adsorbierten Zustände sind nur schematisch angegeben, außerdem ist die Bedeckung der Oberfläche unter technischen Bedingungen immer nahe der vollständigen Bedeckung.*

an sich die sukzessive Hydrierung des Stickstoffatoms zum Ammoniak mit nachfolgender Desorption in die Gasphase anschließt. Jeder dieser Einzelschritte hat eine relativ niedrige Aktivierungsenergie, wodurch die Gesamtreaktion mit technisch befriedigender Geschwindigkeit ablaufen kann.

Grundsätzlich können die verschiedensten Stoffe als Katalysatoren wirken, nicht nur Feststoffe. Üblicherweise wird die Katalyse in die drei Teilgebiete homogene Katalyse, heterogene Katalyse und Biokatalyse eingeteilt. In der homogenen Katalyse liegen Katalysator und Reaktanden in der gleichen Phase vor. Typisch ist ein in einem Lösungsmittel gelöster Übergangsmetallkomplex, an dem die Reaktanden reagieren. In der heterogenen Katalyse liegen Katalysator und Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vor. Meist ist ein fester Katalysator gasförmigen oder in flüssiger Phase vorliegenden Reaktanden ausgesetzt. In der Biokatalyse schließlich werden Enzyme als Katalysatoren eingesetzt. Gegenüber den beiden anderen Feldern wird also nicht durch die Art der Reaktionsführung abgegrenzt, sondern durch die Natur des Katalysators. Die Übergänge zwischen den Gebieten sind allerdings nicht so scharf, wie es zunächst den Anschein haben mag: Nanopartikel mit Größen von wenigen Nanometern liegen im Grenzbereich zwischen Molekül und Festkörper, Katalyse an Nanopartikeln könnte man daher beiden Gebieten zuordnen. Häufig werden auch molekulare Katalysatoren, wie etwa Übergangsmetallkomplexe, an Trägermaterialien angebunden. Die Reaktionsführung ist dann sicher heterogen, viele Charakteristika des homogen katalysierten Prozesses können jedoch erhalten bleiben. Im folgenden wird sich dieser

Beitrag ausschließlich mit festen Katalysatoren befassen und sich auf die heterogene Katalyse konzentrieren.

Die Oberfläche ist entscheidend

Bei heterogen katalysierten Prozessen spielen sich die entscheidenden Vorgänge an der Oberfläche des Festkörpers ab. Zumindest ein Reaktionspartner reagiert aus einem adsorbierten Zustand, der andere kann aus der Gasphase kommen (Eley-Rideal-Mechanismus) oder ebenfalls an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sein (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) [2]. Die Festkörperoberfläche bestimmt daher wesentlich die Leistungsmerkmale eines Katalysators, wie Aktivität, Selektivität oder Deaktivierungsverhalten. Wenn keine weiteren Komplikationen auftreten, ist ein Katalysator umso aktiver, je mehr katalytisch aktive Oberfläche pro Masse des Katalysators vorhanden ist, je höher also die spezifische Oberfläche ist. Eine kurze Überschlagsrechnung zeigt, welche spezifische Oberfläche für welche Partikelgrößen erreicht werden kann (Abbildung 4) [3]. Man betrachte einen Würfel mit einem Zentimeter Kantenlänge eines Materials, das eine Dichte von 6 g/cm^3 aufweist. Dann hat dieser Würfel eine Oberfläche von 6 cm^2 und damit eine spezifische Oberfläche von $1 \text{ cm}^2/\text{g}$. Zerteilt man diesen Würfel in 1000 kleinere Würfel von je einem Millimeter Kantenlänge, so ist die Gesamtoberfläche $1000 \times 6 \text{ mm}^2$, also 60 cm^2 , die spezifische Oberfläche steigt auf $10 \text{ cm}^2/\text{g}$. Jede weitere Zerteilung um einen Faktor zehn lässt die spezifische Oberfläche um einen Faktor zehn steigen, so dass $1 \mu\text{m}$ große Teilchen dieses Materials etwa $1 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen, 1 nm große Teilchen bereits $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Häufig geht es in der Katalyse darum, möglichst kleine Partikel der katalytisch aktiven Verbindung herzustellen, um hohe Aktivitäten zu erreichen. Dies erlaubt es einerseits, die Reaktoren kleiner zu bauen und somit bei großen Anlagen Investitionskosten zu verringern, andererseits wird so insbesondere bei teuren Katalysatormaterialien, wie den Edelmetallen Platin oder Rhodium, der Anteil „ungenutzter Atome“ im Inneren der Partikel verringert. Eine Maßzahl für den Anteil katalytisch tatsächlich wirksamer Atome ist die „Dispersion“, die definiert ist als Zahl der Oberflächenatome der katalytisch aktiven Substanz geteilt durch die Gesamtzahl der Atome dieser Substanz. Eine Dispersion von 1 (oder 100 %) bedeutet also, dass alle Atome des Materials an der Oberfläche liegen. Für typische katalytische Materialien liegt die Dispersion bei Teilchengrößen von unter einem Nanometer über 0,5, ab etwa 10 nm sinkt sie unter 0,1. Die genauen Werte hängen von den Atomradien und der Partikelmorphologie ab.

Allerdings ist die Verringerung der Teilchengröße häufig mit einem starken Verlust der Stabilität der Partikel verknüpft. Wenn die spezifische Oberfläche eines Materials sehr groß wird, liefert die Oberflächenenergie einen signifikanten Beitrag zur Gesamtenergie des Systems. Die Grenzflächenenergie kann verringert werden, wenn sich kleinere Teilchen zu größeren zusammenlagern, was zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche führt. „Nackte“, nicht in

Schematische Darstellung der Entwicklung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen mit der Zerteilung. Für die Zahlenwerte ist eine Dichte des Materials von 6 g cm^{-3} angenommen.

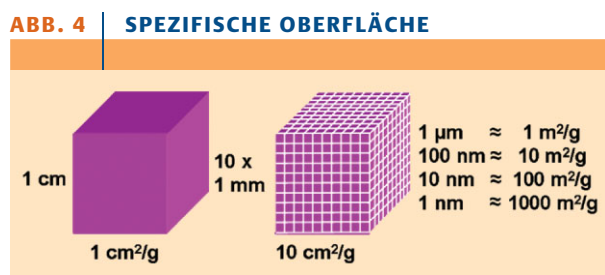
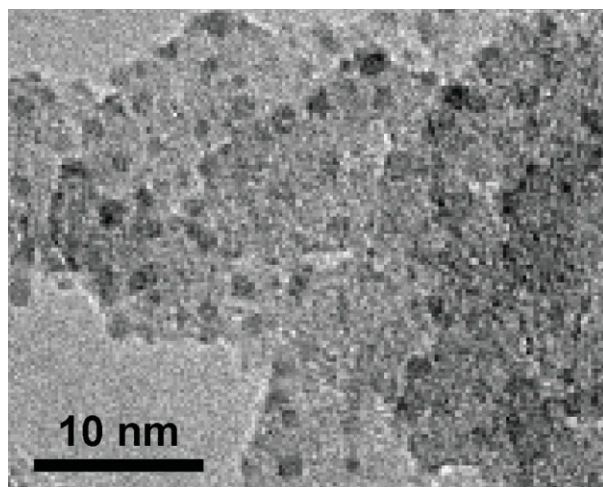


Abb. 5 Typisches transmissionselektronenmikroskopisches Bild eines Trägerkatalysators. In diesem Falle handelt es sich um Rhodium auf Magnesiumoxid mit hoher Oberfläche (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von M. Schwickardi und B. Spliethoff).



irgendeiner Weise stabilisierte Nanopartikel sind daher für alle praktischen Anwendungen unbrauchbar, da sie zu schnell wachsen. In der heterogenen Katalyse hilft man sich häufig damit, sehr kleine Teilchen des aktiven Materials auf einem Träger mit hoher spezifischer Oberfläche abzuscheiden. Durch die Wechselwirkung mit der Trägeroberfläche werden die Teilchen stabilisiert und haben eine deutlich verringerte Tendenz zu wachsen. Abbildung 5 zeigt einen solchen Trägerkatalysator in einer elektronenmikroskopischen Aufnahme.

Trägerkatalysatoren werden auf der Basis der verschiedensten Trägermaterialien hergestellt, wie etwa Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Kohlenstoff in Form von Aktivkohle, Titanoxid etc. Im Gegensatz zu Trägerkatalysatoren stehen die Vollkatalysatoren, bei denen das gesamte Material des Katalysators katalytische Aktivität aufweist.

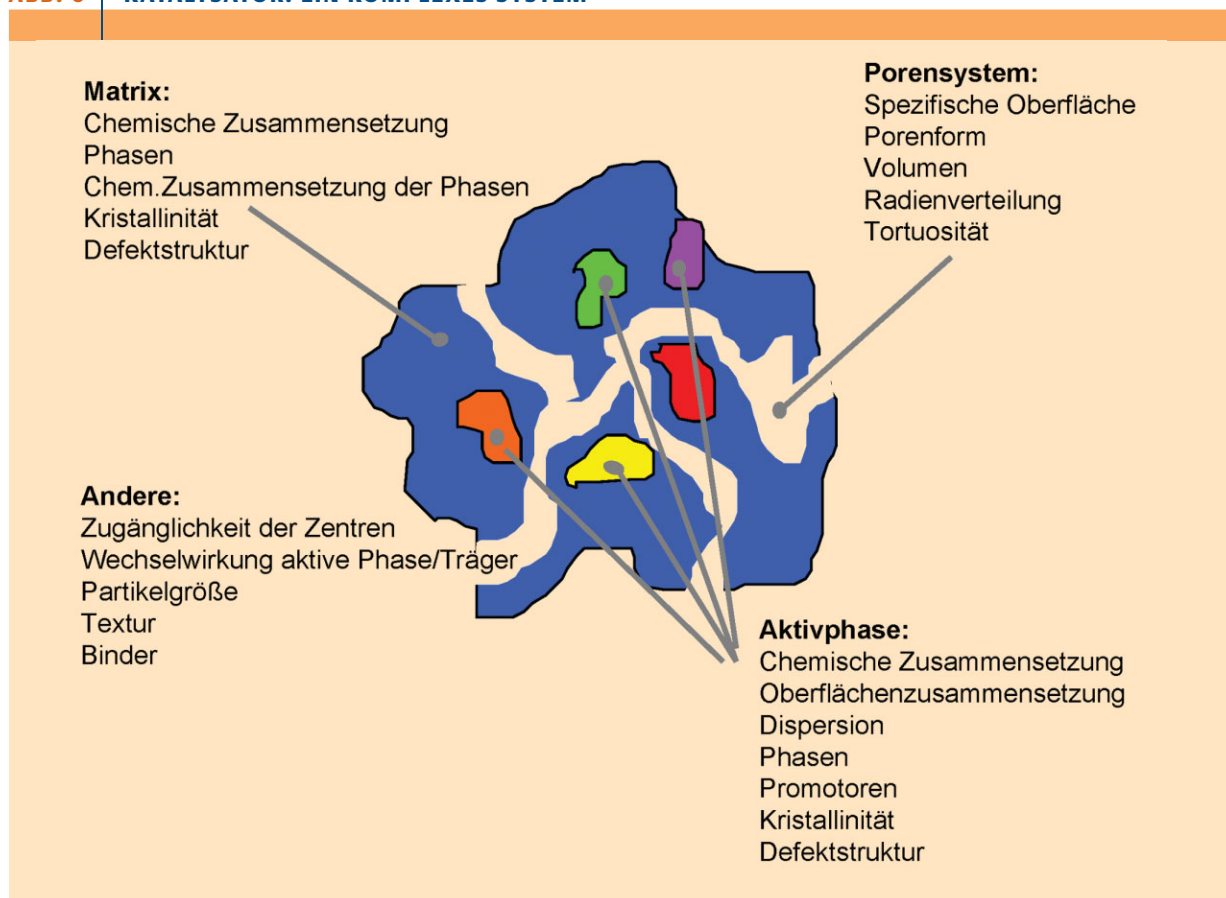
Unabhängig davon, ob es sich bei den eingesetzten Systemen um Vollkatalysatoren oder Trägerkatalysatoren handelt, die katalytische Reaktion findet an der Oberfläche statt. Diese Oberfläche stellt man sich zunächst einfach als Terminierung der Volumenstruktur vor. Dies ist jedoch häufig nicht der Fall. Die Oberflächen können beispielsweise „rekonstruiert“ sein, also eine unterschiedliche Struktur gegenüber der Volumenstruktur annehmen, um die Energie zu minimieren. Bei binären oder multinären Verbindungen tre-

ten sogenannte „polare Oberflächen“ auf. So kann etwa die (0001)-Oberfläche des ZnO entweder durch Zn-Ionen oder durch O-Ionen terminiert sein, wodurch sich grundsätzlich unterschiedliche Reaktivitäten ergeben können [4]. Außerdem nimmt man für viele katalytische Prozesse an, dass nicht die ungestörten, perfekten Oberflächen die höchsten katalytischen Aktivitäten aufweisen, sondern dass die katalytischen Prozesse besonders gut an Defekten oder niedrig koordinierten Oberflächenatomen an Kanten oder Ecken ablaufen. Schließlich kann sich die Oberflächenstruktur von Festkörpern auch durch die Wechselwirkung mit adsorbierten Molekülen, etwa mit den Reaktanden, verändern.

Ein fester Katalysator ist somit ein hochkomplexes System, dessen katalytische Eigenschaften von einer Reihe unterschiedlicher Faktoren beeinflusst werden. Abbildung 6 zeigt schematisch einen festen Katalysator mit den wesentlichen Größen, die Aktivität, Selektivität und Standzeit bestimmen.

Aufgrund der hohen Komplexität eines festen Katalysators ist dessen umfassende Charakterisierung mit enormen Schwierigkeiten verbunden. In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Verfahren zur Untersuchung der Oberfläche entwickelt, mit denen detaillierte Einblicke in die Struktur metallischer und auch oxidischer Oberflächen gewonnen werden können. Dabei wurden sowohl unbe-

ABB. 6 | KATALYSATOR: EIN KOMPLEXES SYSTEM



Schematische Darstellung der Komplexität eines typischen festen Katalysators, der aus einer Matrix oder einem Träger und der oder den Aktivkomponenten besteht. Aufgelistet sind nur einige der Parameter, die die Eigenschaften des Katalysators beeinflussen.

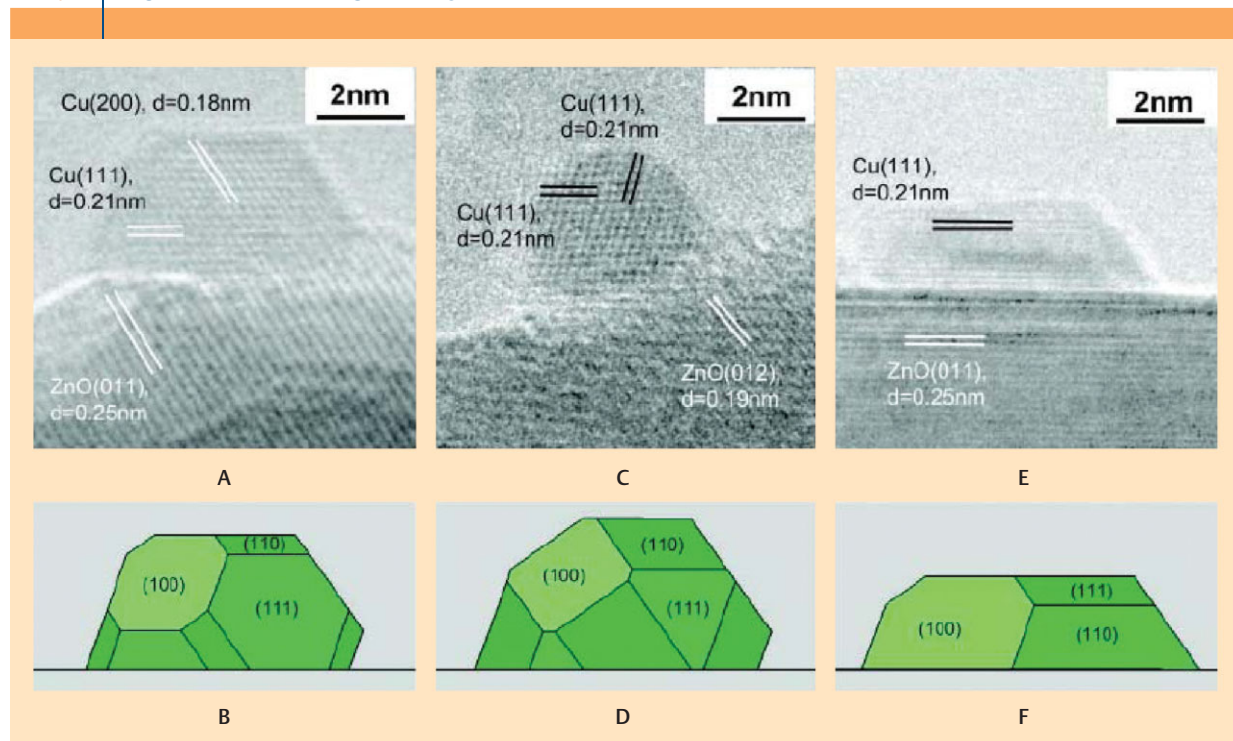
deckte Oberflächen untersucht als auch solche, an die die unterschiedlichsten Moleküle adsorbiert waren. Inwieweit die Ergebnisse jedoch auf Realkatalysatoren unter den Bedingungen des jeweiligen technischen Prozesses übertragen werden können, ist häufig unklar. Die oberflächenanalytischen Verfahren nutzen zumeist Elektronen, entweder als Sonden oder zur Anregung bestimmter Prozesse, wodurch es erforderlich wird, die Untersuchungen im Ultrahochvakuum (UHV) durchzuführen. Hinzu kommt, dass man nur unter UHV-Bedingungen saubere Oberflächen studieren kann. Mittels der kinetischen Gastheorie lässt sich einfach zeigen, dass bei einem Druck von einem Torr innerhalb von 10^{-6} Sekunden jeder Oberflächenplatz im Mittel von etwa einem Gasmolekül getroffen wird. UHV-Analysenmethoden benötigen also typischerweise Drücke von 10^{-8} Torr oder weniger. Von den Bedingungen der meisten technischen Prozesse sind sie damit um etwa 10 Größenordnungen entfernt! Dieser Unterschied im Druck, der die Übertragbarkeit der Ergebnisse schwierig macht, wird als „pressure gap“ bezeichnet [5]. Zudem werden für die meisten oberflächenphysikalischen Analysen Einkristalle eingesetzt, während im technischen Prozess oft komplexe Vielkomponentenkatalysatoren verwendet werden, was ebenfalls keine direkte Übertragung der Ergebnisse erlaubt. Dies ist das „materials gap“. Für einige Reaktionen, wie etwa die Ammoniaksynthese, ist trotz dieser gravierenden Probleme gezeigt worden, dass die UHV-Ergebnisse tatsächlich auf die Bedingungen technischer Prozesse extrapoliert werden können.

Dennoch geht man heute zunehmend dazu über, Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen oder zumindest nahe an den Bedingungen des technischen Prozesses mit spektroskopischen Methoden zu analysieren („in-situ Spektroskopie“, „operando Spektroskopie“) [6]. Einige analytische Verfahren können direkt dafür genutzt werden, wenn man entsprechende Messzellen einsetzt. Hierzu gehören etwa IR-Spektroskopie, insbesondere in diffuser Reflexion, Raman-Spektroskopie, Röntgendiffraktion, Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS, XANES) oder UV-Vis Spektroskopie.

Aber selbst Methoden, bei denen man zunächst nicht erwarten würde, dass sie unter „quasi-in-situ“ Bedingungen genutzt werden können, sind in den letzten Jahren so weiterentwickelt worden, dass Messungen durchgeführt werden können, die man vor 10 Jahren noch für unmöglich gehalten hat. Ein solches Verfahren ist die Elektronenmikroskopie, die es mittlerweile durch den Einsatz leistungsfähiger Systeme mit mehrfachen differentiellen Pumpstufen erlaubt, bei Drücken von etwa 1 Torr an der Probe Messungen durchzuführen. Abbildung 7 zeigt einen Cu/ZnO-Katalysator [7], bei dem je nach Zusammensetzung der Atmosphäre eine reversible Abflachung der Partikel im Elektronenmikroskop beobachtet werden kann. Das wohl spektakulärste Experiment dieser Art ist die elektronenmikroskopische in-situ-Beobachtung des katalysierten Wachstums von Kohlenstoff-Nanotubes in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre. Ein entsprechender Film kann aus dem Internet geladen werden [8].

In-situ transmissio-
nelektronenmik-
roskopisches Bild
eines Kupferparti-
kels auf ZnO in un-
terschiedlicher
Gasatmosphäre
mit den entspre-
chenden Wulff-
Konstruktionen
der Kupferpartikel
darunter. (A) 1.5
mbar H₂ bei 220°C;
(C) 1.5 mbar
H₂/H₂O 3:1, 220°C;
(E) 5 mbar H₂/CO
19:1, 220°C. In
stark reduzierender
Atmosphäre
flachen die Kup-
ferpartikel ab, der
Wechsel der Form
ist reversibel und
wird vermutlich
durch Anreduk-
tion des ZnO her-
vorgerufen, was
die Benetzbarkeit
des ZnO durch
Cu verbessert. (Mit
freundlicher Geneh-
migung aus [7])

ABB. 7 | KUPFERPARTIKEL AUF ZINKOXID



Klassifizierung heterogen katalysierter Reaktionen

Grundsätzlich werden alle katalytischen Reaktionen durch die gleichen Prinzipien bestimmt: In Anwesenheit eines Katalysators wird die Energiehyperfläche der Reaktion verändert, so dass Reaktionspfade mit niedrigeren Aktivierungsenergien möglich werden, die der unkatalysierten Reaktion nicht offen stehen. Auf dem Niveau quantenchemischer Rechnungen ist eine Klassifizierung katalytischer Reaktionen daher nicht wirklich erforderlich. Dennoch können solche Klassifizierungen hilfreich sein, wenn sie auf einfache Weise die Einführung von Konzepten erlauben, die eine Gruppe von Phänomenen zu verstehen helfen, ohne dass aufwendige quantenchemische Rechnungen erforderlich wären – die zum Teil heute ohnehin noch nicht möglich sind. Daher sollen im folgenden drei wichtige Reaktionsklassen vorgestellt werden.

Säure-Base-Katalyse

In dieser Gruppe sind die Säure-katalysierten Reaktionen sicher die mit der größten Bedeutung, feste Basen werden eher selten eingesetzt. Säure-katalysiert sind viele Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen in der petrochemischen Industrie (Cracking, Isomerisierungen, Alkylierungen) sowie zahlreiche Reaktionen in der Feinchemie. Diese Reaktionen verlaufen über Carbokationen, wie sie bereits von Olah formuliert wurden [9], mit der sich daran anschließenden Folgechemie (siehe unten im Abschnitt zum katalytischen Cracken).

Grundsätzlich kann man viele dieser Reaktionen auch mit homogenen Katalysatoren, etwa mit Schwefelsäure oder Flussäure, durchführen. Die Reaktionsmuster sind dabei ganz ähnlich: Auch hier entstehen Carbokationen, die entsprechend weiterreagieren. Allerdings entstehen bei der sauren Katalyse in Mineralsäuren große Mengen organisch verunreinigter Säureabfälle, die ein erhebliches Problem bei der Entsorgung der verbrauchten Säure darstellen. Die heterogene Reaktionsführung an festen Katalysatoren bietet daher substantielle Vorteile.

Es gibt eine ganze Reihe technisch nutzbarer saurer Katalysatoren, wobei bei den meisten Reaktionen Brønsted-Säurezentren, also Protonen, die entscheidenden sind. Beispiele für feste Säuren sind Zeolithe, Heteropolysäuren, sulfatiertes Zirconiumoxid, oder auch Polysulfonsäuren. Zeolithe sind die am weitesten verbreiteten festen Säuren. Sie sind mikroporöse, kristalline Alumosilicate, die sich konzeptionell von porösen SiO_2 -Polymorphen ableiten lassen. SiO_2 ist ladungsneutral. Ersetzt man das vierwertige Silicium im Gerüst durch dreiwertiges Aluminium, so trägt das Gerüst eine negative Überschussladung, die kompensiert werden muss. Abbildung 8 zeigt schematisch einen Ausschnitt aus der Struktur des häufig benutzten Zeolith Y [10]. Zur Ladungskompensation können unterschiedliche Kationen dienen, wie dies bei natürlichen Zeolithen der Fall ist. Ist als ladungskompensierendes Kation ein Proton vorhanden, so ist dieses Proton sehr acide (typischerweise ent-

spricht die Acidität auf der Hammett-Skala etwa der von konzentrierter Schwefelsäure). Die Porengrößen sind im Bereich unter einem Nanometer, mit entsprechend hohen spezifischen Oberflächen. Daher sind alle strukturellen OH-Gruppen für Reaktanden zugänglich, so dass verhältnismäßig hohe Konzentrationen saurer Zentren vorliegen, von bis zu einigen mmol/g.

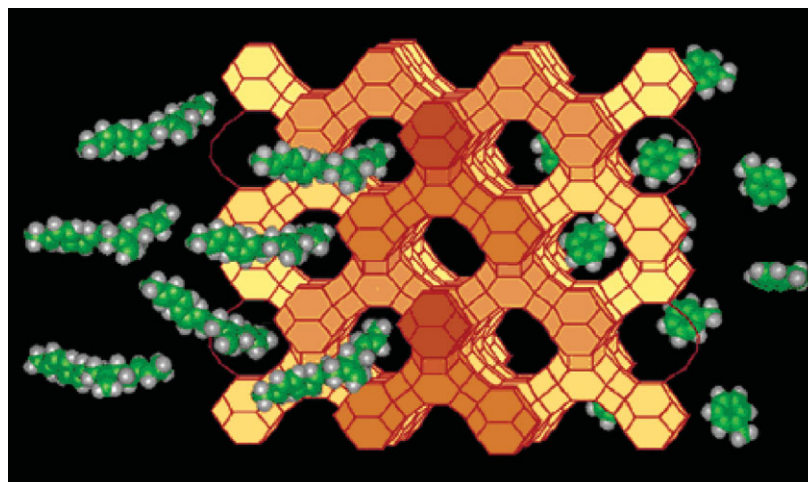
Ein großes Problem fester Säuren ist aber ihre Tendenz, während der Reaktion deaktiviert zu werden. Wenn am Katalysator Carbokationen entstehen, können als Folgeprodukte auch hochkondensierte, aromatische Systeme gebildet werden, die letztlich das Porensystem nicht mehr verlassen können und damit bei höheren Temperaturen zu einer Verkokung des Katalysators führen. Zwar können die Katalysatoren in vielen Fällen durch Abbrennen des Kohlenstoffs regeneriert werden, dies erschwert jedoch die Prozessführung, so dass der Einsatz von sauren Feststoffen für kleine Produktionsmengen oft nicht attraktiv erscheint.

Oxidationsreaktionen

Oxidationsreaktionen und insbesondere Oxyfunktionalisierungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, also solche Reaktionen, bei denen eine Sauerstoff-haltige funktionelle Gruppe in das Molekül eingeführt wird, bilden eine wichtige Klasse katalytischer Reaktionen, die auch von hoher grundsätzlicher Bedeutung ist. Thermodynamisch ist nämlich die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid und Wasser gegenüber allen anderen möglichen Reaktionen bei weitem bevorzugt. Daher ist für diese Reaktionen die Selektivität des Katalysators von besonderer Bedeutung.

Obwohl viele Metalle für Oxidationsreaktionen eine hohe Aktivität aufweisen, sind sie von wenigen Ausnahmen abgesehen eher unselektiv für die Aktivierung von Kohlenwasserstoffen. Eine wichtige technische Ausnahme ist der oben bereits erwähnte Silberkatalysator für die Direktsynthese von Ethenoxid aus Ethen und Sauerstoff. Die meisten anderen Katalysatoren für Selektivoxidationen sind Multielementoxide, die bis zu zehn verschiedene Elemente enthalten können. Vornehmlich stammen diese Elemente aus

Abb. 8 Cracking-Reaktion in den Poren des Zeolith Y. Die Struktur des Zeolith Y entspricht der des Minerals Faujasit. (mit freundlicher Genehmigung von L. McCusker, <http://www.iza-structure.org>)



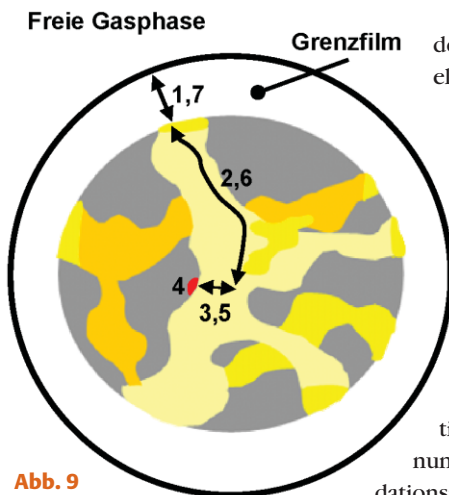
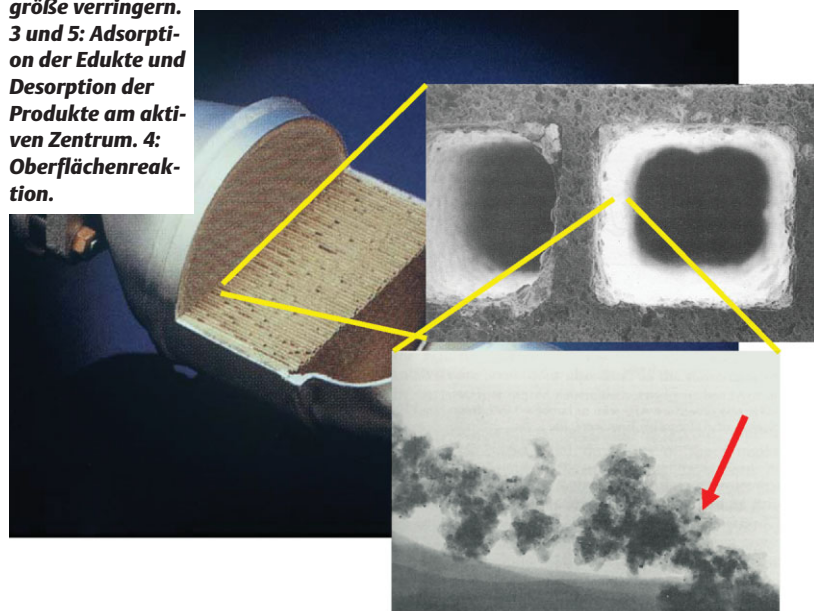


Abb. 9
Die wesentlichen Teilschritte bei einer katalytischen Reaktion. 1 und 7: Diffusion der Edukte zur und der Produkte von der Kornoberfläche durch die stationäre Grenzschicht. Durch Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit kann die Dicke der Grenzschicht verändert werden. 2 und 6: Diffusion von Edukten und Produkten im Porensystem des Katalysators. Falls dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend wird, kann man die Korngröße verringern. 3 und 5: Adsorption der Edukte und Desorption der Produkte am aktiven Zentrum. 4: Oberflächenreaktion.

der Mitte des Blocks der Übergangselemente, also etwa Chrom, Molybdän, Vanadium, Wolfram, aber auch Hauptgruppenelemente, die ihre Wertigkeit leicht wechseln, finden sich in solchen Katalysatoren, wie z.B. Antimon oder Bismut. Die strukturelle Vielfalt derartiger Mischoxide ist enorm, und für viele Systeme ist unklar, welche Phase tatsächlich unter Reaktionsbedingungen vorliegt und katalytisch aktiv ist. Ein wesentliches Ordnungsprinzip zum Verständnis von Oxidationsreaktionen ist die Art der beteiligten Sauerstoffspezies [11].

Adsorbierter Disauerstoff an einer Oberfläche kann als Superoxid-Ion oder als Peroxid-Ion aufgefasst werden, nach Dissoziation werden adsorbierte radikalische O-Spezies gebildet. All diese Spezies sind stark elektrophil, und greifen Reaktandenmoleküle an den elektronenreichsten Stellen an, also etwa an Doppelbindungen. Dieser Angriff führt bei heterogen katalysierten Reaktionen letztlich zur Spaltung der C-C-Bindung und damit zum Abbau des Moleküls, im Extremfall bis zu CO_2 und Wasser. Im Gegensatz dazu stehen Gerüstsauerstoffionen (O^{2-}) in oxidischen Katalysatoren. Diese Ionen haben keine oxidierenden Eigenschaften mehr, können aber nucleophil reagieren und damit in aktivierte Kohlenwasserstoffe über nucleophile Additionsreaktionen eingebaut werden. Solche Reaktionen sind normalerweise komplexe Sequenzen von H-Abstraktion und O-Insertion, wobei beide Schritte normalerweise andere Zentren erfordern. Multielementoxide sind für solche Reaktionen oft gut geeignet. Das primär oxidierende Agens ist bei solchen Katalysatoren das Metallzentrum, das später durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder regeneriert wird.



Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgt dabei nicht unbedingt am Ort der Reaktion, sondern der Sauerstoff kann auch durch Diffusion im Festkörper transportiert werden (Mars-van-Krevelen-Mechanismus). Dies erklärt auch die besondere Aktivität der genannten Oxide in Oxidationsreaktionen: Wenn Sauerstoffleerstellen im Zuge eines katalytischen Zyklus auftreten, so muss das entsprechende Metallzentrum zum einen den Oxidationszustand leicht wechseln können, zum anderen aber auch flexibel hinsichtlich seiner Koordinationsumgebung sein. Beides trifft für die oben genannten Elemente in hohem Maße zu.

Hydrierungen

Hydrierungen sind technisch ebenfalls von großer Bedeutung, konzeptionell aber einfacher zu fassen als Oxidationsreaktionen. Die meisten Hydrierkatalysatoren sind Metalle, wie etwa Nickel, Palladium, Platin, häufig aufgebracht auf einen Träger. Wasserstoff wird an diesen Metallen dissoziativ adsorbiert und kann in dieser Form leicht mit Doppelbindungen reagieren, seien es olefinische Doppelbindungen, Carbonylbindungen oder andere. Selektivitätsprobleme treten dann auf, wenn unterschiedliche hydrierbare Doppelbindungen in einem Molekül vorliegen. Dann muss der Katalysator an die zu lösende Frage angepasst werden, wofür aber umfangreiches Erfahrungswissen vorliegt. Ein katalytisch hydriertes Produkt, das einem im täglichen Leben häufig begegnet, ist die Margarine. Ungesättigte Fettsäuren der Pflanzenöle, die einen niedrigen Schmelzpunkt bewirken, werden bei der Margarineherstellung an Nickelkatalysatoren hydriert, wodurch sich der Schmelzpunkt so weit erhöht, dass feste Margarine entsteht.

Katalytische Teilschritte

So wichtig die eigentliche katalytische Reaktion am aktiven Zentrum ist, das heißt die Reaktion zwischen den adsorbierten Reaktionspartnern, es darf nicht vergessen werden, dass der Stofftransport zum aktiven Zentrum von entscheidender Bedeutung sein kann. Reaktionstechnische Aspekte dürfen daher bei der Entwicklung katalytischer Prozesse keinesfalls vernachlässigt werden. Die gesamte katalytische Reaktion an einem porösen Katalysatorkorn kann man in sieben Teilschritte aufteilen (Abbildung 9). 1 und 7 sind die Diffusion der Reaktanden zu und von der Kornoberfläche aus der freien Gasphase durch die stationäre Grenzschicht um das Korn. 2 und 6 sind die Diffusion der Edukte und Produkte im Porensystem des Korns, und nur die Schritte 3, 4 und 5, Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption, werden normalerweise im formalkinetischen Ausdruck für

Abb. 10 Ein Autoabgaskatalysator bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Das große Bild zeigt ein aufgeschnittenes Gehäuse mit dem keramischen Wabenkörper. In der ersten Vergrößerung ist ein rasterelektronenmikroskopisches Bild zweier Waben zu sehen, deren Innenseite mit dem porösen Washcoat beschichtet ist. Die letzte Vergrößerung zeigt ein transmissionselektronenmikroskopisches Bild des Washcoats, in dem die Edelmetallpartikel zu sehen sind (Pfeil).

die eigentliche katalytische Reaktion berücksichtigt. Dies ist unproblematisch, wenn die Diffusionsprozesse genügend schnell sind. Bei besonders aktiven Katalysatoren oder hohen Temperaturen kann jedoch die eigentliche Reaktion so schnell werden, dass die Diffusionsprozesse geschwindigkeitslimitierend werden. Die Reaktanden werden dann schon in den äußeren Bereichen des Katalysatorkorns umgesetzt (Geschwindigkeitskontrolle durch Porendiffusion) oder gar, sobald sie das Korn erreichen (Filmdiffusion). Ist dies der Fall, kann eine Verbesserung des Katalysators nicht mehr durch eine Erhöhung der intrinsischen Aktivität erreicht werden, sondern nur durch andere Maßnahmen, wie etwa eine andere Verteilung der Aktivkomponente im Korn (Schalenkatalysatoren), oder durch Verwendung kleinerer oder anders geformter Katalysatorpartikel.

Einige wichtige katalytische Reaktionen

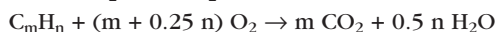
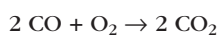
Abschließend sollen einige wichtige katalytischer Reaktionen kurz vorgestellt werden, die einerseits von immenser technischer Bedeutung sind und andererseits unterschiedliche, teils bereits angesprochene Aspekte prototypisch beleuchten.

Autoabgaskatalysator

Der Autoabgaskatalysator [12] hat sicherlich den Begriff „Katalysator“ in der breiten Öffentlichkeit bekannt gemacht. Abbildung 10 zeigt einen solchen Katalysator. Er besteht aus einem keramischen oder metallischen Monolithen, auf

den ein oberflächenreicher oxidischer Washcoat (meist Aluminiumoxid mit Beimengungen von Ceroxid und Zirconiumoxid) aufgetragen ist. Die Aktivkomponenten (Platin, Palladium, Rhodium und andere) sind in hoher Dispersion auf diesen Washcoat aufgebracht.

Bei Verbrennungsprozessen entstehen im wesentlichen die drei Schadstoffgruppen Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide. Motorseitige Maßnahmen allein reichen nicht aus, um deren Emission unter die zulässigen Grenzwerte zu drücken. Daher ist eine katalytische Abgasreinigung erforderlich. Die dabei zu lösende Aufgabe ist alles andere als trivial: Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe müssen zu Kohlendioxid oxidiert werden, gleichzeitig müssen die Stickoxide zu Stickstoff reduziert werden. Die wesentlichen dabei ablaufenden Reaktionen sind:



Zusätzlich werden Stickoxide auch durch unverbrannte Kohlenwasserstoffe reduziert, und die Wassergas-Shiftreaktion und die Kohlenwasserstoff-Dampfreformierung liefern Wasserstoff, der ebenfalls zur Reduktion dienen kann; diese Reaktionen vermindern zudem die Konzentrationen von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen weiter.

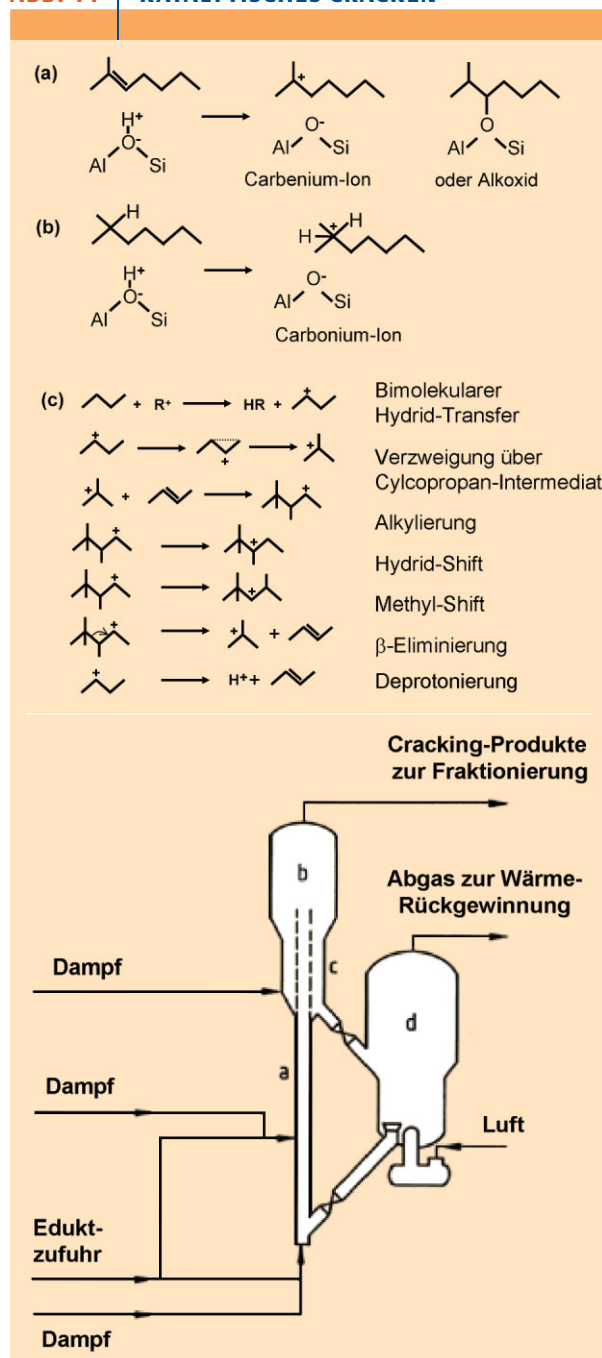
Tab. 1 Die Katalysatorformulierung ist vereinfacht dargestellt, technische Katalysatoren enthalten häufig zahlreiche weitere Komponenten, die die Leistung der Katalysatoren verbessern, oft gibt es alternative Katalysatorsysteme.

TAB. 1 | EINIGE WICHTIGE HETEROGEN KATALYSIERTE REAKTIONEN

| Reaktion | Katalysator | Bemerkungen |
|---|--|---|
| Katalytisches Cracken | Saure Zeolithe, meist vom Y-Typ | |
| Hydrotreating | Co-Mo/Al ₂ O ₃ , Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | Entfernt Schwefel, Stickstoff und Metall aus fossilen Brennstoffen |
| Reformierung | Pt/Al ₂ O ₃ | Verbessert Kraftstoff-Qualität |
| Claus-Prozess | Al ₂ O ₃ | Oxidation von H ₂ S zu elementarem Schwefel. Dient zur Entschwefelung von Erdöl, Erdgas etc. |
| Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen | Ni/Al ₂ O ₃ | Dient zur Herstellung von Synthesegas, meist ausgehend von CH ₄ . Auch andere Träger genutzt |
| Fischer-Tropsch | Fe oder Co | Dient zur Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe und synthetischem Benzin aus Synthesegas |
| Methanolsynthese | Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ | Ausgehend von Synthesegas, mit geringen Mengen CO ₂ |
| Ammoniaksynthese | Fe | Neue Anlagen teils mit Ru-Katalysatoren |
| Ammoniakoxidation | Pt-Netze | Erzeugt NO als erste Stufe der Salpetersäure |
| Schwefelsäuresynthese | Alkali-oxid-V ₂ O ₅ /SiO ₂ | |
| Autoabgasreinigung | Pt und andere Edelmetalle auf Al ₂ O ₃ -Washcoat | Washcoat aufgebracht auf keramischen Monolith |
| Stickoxidreduktion in Kraftwerken mit NH ₃ (SCR=selective catalytic reduction) | V ₂ O ₅ auf TiO ₂ | Auf keramischen Monolithen. Auch andere Katalysatoren bekannt |
| Ethenoxidsynthese | Ag/α-Al ₂ O ₃ | |
| Acrolein-Synthese | Bismutmolybdat | |
| Fetthydrierung | Ni, geträgert oder Raney-Ni | Margarineherstellung |
| Ethylbenzol durch Alkylierung von Benzol | Saure Katalysatoren, wie Zeolithe, BF ₃ /γ-Al ₂ O ₃ , geträgerte H ₃ PO ₄ | Auch homogene sauer katalysierte Prozesse bekannt |
| Ethylbenzol-Dehydrierung | Fe-Oxide, mit Kaliumverbindungen promotiert | Wichtigster Prozess zur Styrolherstellung |

Der Dreiwegekatalysator ist in der Lage, alle drei Schadstoffgruppen gleichzeitig zu minimieren, allerdings nur in einem relativ engen Fenster der sogenannten Luftzahl λ um 1. λ ist definiert als die Molzahl des Sauerstoffs im in den Motor eintretenden Benzin-Luftgemisch geteilt durch die für vollständige Verbrennung zu Kohlendioxid und Wasser erforderliche Sauerstoffmenge ($\lambda = 1$ bedeutet ein Luft/Kraftstoff-Verhältnis von etwa 14.7). Die Gemischzusammensetzung wird durch die sogenannte λ -Sonde geregelt, ein Festkörperelektrolyt im Abgasstrang, der auf das Redoxpotenzial des Abgases reagiert.

ABB. 11 | KATALYTISCHES CRACKEN



Unter ingenieurtechnischen Gesichtspunkten ist der Betrieb eines Dreiwegekatalysators ein Alptraum: Der Katalysator funktioniert gut nur in einem sehr engen Bereich von Gaszusammensetzungen, das System wird in ständig wechselnden Betriebszuständen gefahren, Temperaturen schwanken zwischen $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer kalten Winternacht und fast $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach langer Autobahnfahrt bei Vollgas, beim Abschalten des Motors bildet sich Kondenswasser im Katalysator, das im Winter auch gefrieren kann, Katalysatorgifte können im Abgasstrom enthalten sein, usw. Dennoch arbeiten heutige Katalysatoren so gut, dass die Emissionen, sobald der Katalysator auf Betriebstemperatur ist, nahe bei null liegen. Die Entwicklungsarbeit im Bereich von Dreiwegekatalysatoren richtet sich derzeit daher eher auf eine Verkürzung der Aufwärmphase als auf Verbesserungen im Stationärbetrieb.

Katalytisches Cracken

Das katalytische Cracken [13] ist eine andere katalytische Reaktion, die eng mit dem Automobil verknüpft ist. Um einen größeren Teil des Rohöls für die Nutzung als Benzin, Diesel oder Heizöl verfügbar zu machen, müssen die hochsiedenden, langkettigen Kohlenwasserstoffe des Rohöls in kleinere Kohlenwasserstoffe gespalten werden. Hierbei handelt es sich um eine typische Säure-katalysierte Reaktion (Abbildung 11, oben). Als Katalysatoren werden saure Zeolithe verwendet, meist solche des Y-Typs, die mit Seltenerd-Elementen dotiert sind, um unter den harschen Bedingungen der Reaktion ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, Wasserdampf) die Struktur zu stabilisieren.

Bei dieser Reaktion ist besonders die Reaktionstechnik von großem Interesse (Abbildung 11, unten). Aufgrund der hohen Temperaturen und der langkettigen Kohlenwasserstoffe, die im Eduktstrom enthalten sind, laufen Verko-kungsreaktionen mit enormer Geschwindigkeit ab. Die Ka-

Oben: Sauer katalysierte Transformationen von Kohlenwasserstoffen. (a) Bildung eines Carbenium-Ions aus einem Alkan. Es gibt aber experimentelle und theoretische Hinweise darauf, dass kleine Kohlenwasserstoffe nicht als freie Carbenium-Ionen existieren, sondern eher als Alkoxid-Spezies zu formulieren sind (rechts). (b) Bildung eines Carbonium-Ions aus einem Alkan. Dieser Prozess ist wesentlich langsamer als der in (a) gezeigte. Das Carbonium-Ion reagiert durch Wasserstoff-Eliminierung zu einem Carbenium-Ion bzw. Alkoxid. (c) Einige der möglichen Folgereaktionen nach der Bildung des Carbeniumions, gezeigt für relativ kurz-kettige Kohlenwasserstoffe. Die grundsätzlichen Mechanismen sind identisch auch für längere Ketten. Die β -Eliminierung ist die eigentliche Crackreaktion. Man erkennt, dass in solch sauer katalysierten Reaktionen ein breites Produktspektrum entstehen kann. Unten: Schema einer Anlage für das Katalytische Cracken. (a) Sogenannter „Riser“, in dem die feinen Katalysatorpartikel mit dem Eduktstrom mitgerissen werden. (b) Zyklonabscheider. (c) „Rinser“, in dem durch Dampf an den Katalysatorpartikeln anhaftende Kohlenwasserstoffe desorbiert werden. (d) Regeneriereinheit. (Mit freundlicher Genehmigung aus W.W. Irion, O.S. Neu-wirth, Oil Refining, in: Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 2002, online Edition)

talysatoren sind in wenigen Sekunden (!) komplett deaktiviert. Daher wird die Reaktion in einem sogenannten Risier-Reaktor durchgeführt, in dem die feinen Katalysatorkörner vom Eduktgasstrom mit hoher Geschwindigkeit mitgerissen werden. Nach wenigen Sekunden Verweilzeit im Reaktor wird der Katalysator in einem Zyklon abgetrennt und einem „Rinsler“ zugeführt, in dem zunächst leichtere Kohlenwasserstoffe desorbiert werden. Im sich anschließenden Regenerator wird die Verkokung mit Luft abgebrannt, um den Katalysator zu regenerieren, bevor er wieder in den Risier eintritt. Interessanterweise gibt es hunderte unterschiedliche Cracking-Katalysatoren, da jeder Feedstock einen genau auf diesen abgestimmten und optimierten Katalysator erfordert. Ein Nordseeöl erfordert deutlich andere Katalysatoren als beispielsweise solches aus dem Nahen Osten, das erheblich schwieriger zu prozessieren ist aufgrund höherer Anteile von Rückständen und der hohen Metallgehalte.

Das katalytische Cracken gehört sicher zu den wichtigsten technischen Prozessen überhaupt. Man schätzt, dass allein durch die Einführung von zeolithischen Katalysatoren für diesen Prozess anstelle der vorher benutzten amorphen Aluminosilicate eine Wertschöpfung von 40 Milliarden \$/Jahr erzielt wird, und insgesamt 400 Millionen Barrel Rohöl/Jahr eingespart werden [13].

Die Ammoniak-Synthese

Auch der katalytische Prozess zur Ammoniak-Synthese [14] gehört zu den wichtigsten Erfindungen, die je gemacht wurden. Es steht außer Frage, dass wir ohne die künstlichen Düngemittel, die letztlich aus Ammoniak hergestellt werden, nicht in der Lage wären, eine Weltbevölkerung von 6 Milliarden Menschen zu ernähren.

Die Ammoniak-Synthese markiert den Beginn der Hochdruck-Gaschemie zu Beginn des letzten Jahrhunderts. Für die Entwicklung des Prozesses war es nicht nur entscheidend, einen geeigneten Katalysator zu finden, sondern auch die gesamte Technologie um den Prozess herum musste entwickelt werden, da die Handhabung von Wasserstoff und Stickstoff bei Drücken im Bereich mehrerer hundert bar vorher nicht beherrscht war. Auch die thermodynamischen Grundlagen mussten noch erarbeitet werden.

Zur Entwicklung des Katalysators wurden von Alwin Mittasch bei der BASF AG mehrere Tausend Tests durchgeführt, eine frühe Variante der in den letzten zehn Jahren auch für die Katalyse entwickelten High-Throughput-Technologien. Der schließlich gefundene Katalysator beruht im wesentlichen auf α -Eisen, außerdem enthält er Kalium als elektronischen Promotor und Aluminium als Strukturpromotor, zudem häufig eine Reihe weiterer Elemente. Eine genau kontrollierte Herstellung und definierte Precursoren für den Katalysator sind in diesem Falle besonders wichtig. Der Katalysator wird vom Hersteller als Oxidgemisch geliefert, das im Reaktor reduziert wird nach einer genau spezifizierten Anfahrprozedur, in der Temperaturen, Zeiten, und Wassergehalt am Reaktorausgang spezifiziert werden.

Das sich dann bildende „Ammoniak-Eisen“ hat einen besonders hohen Anteil an (111) Oberflächen, die die aktivsten für die Ammoniak Synthese sind. Diese Oberflächen bilden sich nur unter genau kontrollierten Reduktionsbedingungen des oxidischen Precursors aus. Dabei wird die zunächst vorhandene Magnetit-Phase (außerdem liegen im Precursor bereits geringe Mengen Wüstit und α -Eisen vor) über Wüstit zu α -Eisen reduziert. Die Anwesenheit des Wüstits scheint dabei verantwortlich für die Ausbildung der Plättchenmorphologie mit einem hohen Anteil der gewünschten Fe(111) Oberflächen zu sein.

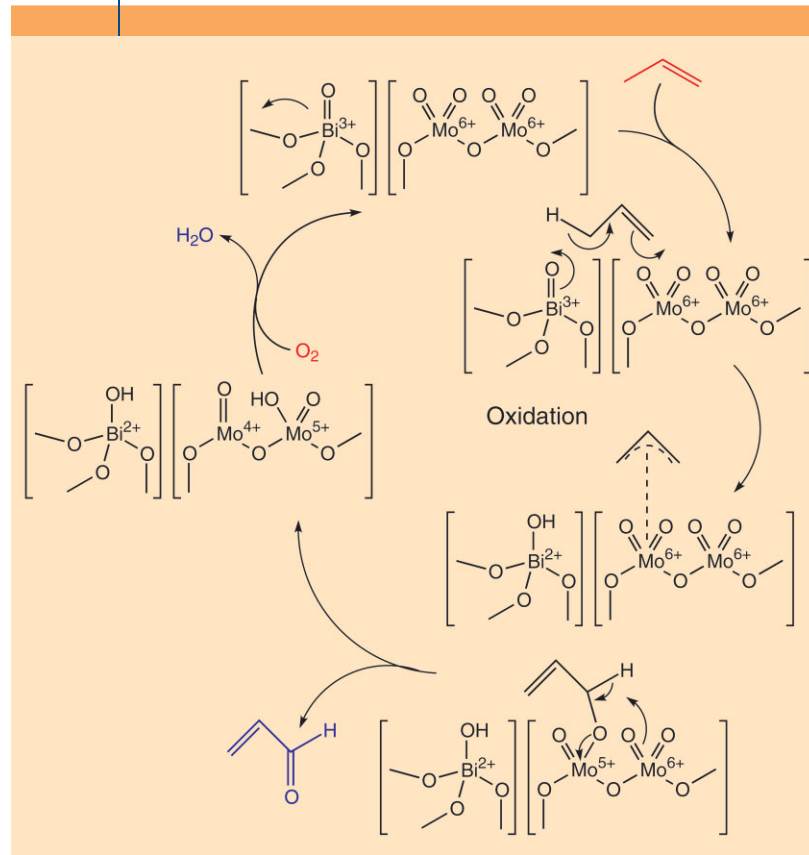
Die Ammoniak-Synthese an Eisen ist sicher eine der am besten untersuchten und verstandenen katalytischen Reaktionen überhaupt (Abbildung 3). Die Reaktivität verschiedener Einkristallflächen ist bekannt, die Teilschritte des Prozesses sind in Einkristallexperimenten gut dokumentiert, kinetische Daten aus Einkristallexperimenten können auf den technischen Prozess extrapoliert werden. Auch nach 90 Jahren sind Eisen-basierte Katalysatoren noch immer im Gebrauch in einer ähnlichen Zusammensetzung wie von Mittasch gefunden. Allerdings gibt es erste Anlagen, in denen Katalysatoren eingesetzt werden, die als Aktivkomponente Ruthenium enthalten.

Acrolein-Synthese

Die Synthese von Acrolein aus Propen ist ein wichtiger Schritt in der Herstellung von Polyacrylaten, einer wichti-

Mechanismus der durch Bismuth-molybdat-katalysierten Propen-Oxidation zu Acrolein. (Mit freundlicher Genehmigung aus R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto jr., C.G. Lugmair, A.F. Volpe jr. und T. Weingand, *Top.Catal.* 2003, 23, 5)

ABB. 12 | ACROLEIN AUS PROPEN



gen Gruppe von Polymeren. Acrolein wird weiter zu Acrylsäure umgesetzt, die dann polymerisiert werden kann.

Der für die Synthese eingesetzte Katalysator ist ein typisches Multielement-Oxid, in dem der Gerüstsauerstoff an der Reaktion beteiligt ist, wie durch Isotopenmarkierungsexperimente gezeigt werden konnte. Schlüsselkomponenten des kommerziell am häufigsten eingesetzten Katalysators sind Bismut und Molybdän, die technischen Katalysatoren können jedoch bis zu zehn weitere Elemente enthalten, wie etwa Phosphor, Eisen, Cobalt, Chrom, Alkali- oder Erdalkalielemente und andere). Ein katalytischer Zyklus, wie er für diese Reaktion vorgeschlagen wird, ist in Abbildung 12 zu sehen [15]. Propen wird am koordinativ ungesättigten Mo-Zentrum adsorbiert, anschließend wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Wasserstoffatom durch ein an Bismut gebundenes Gerüstsauerstoffatom abstrahiert. Es entsteht der π -Allyl-Mo-Komplex, der sich in einen σ -O-Allylkomplex umlagert. Im nächsten Schritt wird Acrolein gebildet und desorbiert, und die Bismut- und Molybdänzentren am aktiven Zentrum werden reoxidiert. Eine wesentliche Rolle der Additive, die teils in die Struktur der Bismutmolybdate eingebaut werden können, ist vermutlich die Aufrechterhaltung des erwünschten Oxidationszustands am Bi-O-Mo-Zentrum. Interessanterweise sind ganz ähnliche Katalysatoren auch für die Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril geeignet. In Anwesenheit von Ammoniak in der Gasphase wird ein Teil der Oxid-Spezies am Molybdän durch das isoelektronische Imid ersetzt, wodurch sich anstelle des σ -O-Allylkomplexes ein σ -N-Allylkomplex bildet. Ansonsten ist der Zyklus ganz ähnlich wie bei der Synthese von Acrolein.

Technologisch sind jedoch die Acrolein-Synthese und die Acrylnitril-Synthese unterschiedlich implementiert. Die Acrylnitril-Synthese wird häufig nach dem Sohio-Prozess in einem Wirbelbett durchgeführt, um die Abfuhr der Reaktionswärme effizient zu gestalten und die Isothermie des Reaktors zu gewährleisten. Acrolein dagegen wird in Rohrbündelreaktoren produziert, die über 20.000 mit Katalysator gefüllte, individuelle Rohre enthalten, die von einem Kühlmedium umströmt werden.

Herausforderungen in der Zukunft

Blickt man auf die Katalyse als Ganzes, so ist unstrittig, dass es sich hierbei um eine Schlüsseltechnologie für die gesamte chemische Technik und viele angrenzende Gebiete handelt. Etwa 90% aller chemischen Prozesse sind katalytische Verfahren, davon ist der weit überwiegende Teil heterogen katalysiert. Der Weltmarkt für Katalysatoren liegt bei etwa 10 Milliarden Euro, doch man schätzt, dass die mit Katalysatoren erzielte Wertschöpfung aufgrund des immensen Hebels etwa 100 Mal so groß ist.

Aufgrund der hohen Bedeutung der Katalyse ist sie ein hochaktuelles und zudem spannendes Forschungsgebiet, da viele grundlegende Fragen noch ungeklärt sind. Der Mechanismus zahlreicher heterogen katalysierter Reaktionen ist weitgehend unverstanden, erst in jüngster Zeit gelingt

es, durch neu entwickelte in-situ-Techniken tieferen Einblick in den Ablauf der Reaktionen zu gewinnen. Anforderungen aus der Katalyse treiben so die Entwicklung in vielen Bereichen der instrumentellen Analytik.

Zahlreiche katalytische Probleme sind noch ungelöst. Als Beispiele seien hier die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, die Direkt-epoxidierung von Propen mit Luftsauerstoff oder die direkte Oxyfunktionalisierung der meisten Alkane genannt. Schließlich stellt gerade die heterogene Katalyse auch noch immense Herausforderungen an die theoretische Chemie. Man überlege, was erforderlich ist, um für eine beliebige Reaktion einen ganz neuen Katalysator a priori auf der Basis quantenchemischer Rechnungen zu finden: Dazu wäre es erforderlich, jeweils die Energiehyperflächen der Zielreaktion in Anwesenheit einer unüberschaubaren Vielzahl komplexer Feststoffe zu berechnen und die Barrieren für die Reaktion mit der unkatalysierten Reaktion zu vergleichen. Sollte dabei ein System gefunden werden, von dem tatsächlich katalytische Aktivität erwartet wird, müsste dieses System synthetisiert werden, was angesichts des weitgehenden Fehlens einer anorganischen Syntheseplanung, der Komplexität von Festkörpern und der möglichen Bedeutung der Defektstrukturen sicher eine ebenso große Aufgabe wie die Berechnung selbst darstellt. Angesichts dieser Schwierigkeiten ist es ein geringes Risiko vorherzusagen, dass auf absehbare Zeit das Experiment sicher eines der wesentlichen Werkzeuge des Katalytikers bleiben wird, wenn auch die Unterstützung durch die Theorie zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Zusammenfassung

Heterogen katalysierte Reaktionen sind von enormer technischer Bedeutung. Zahlreiche Prozesse laufen an der Oberfläche fester Katalysatoren mit hoher Geschwindigkeit und Selektivität ab.

Durch moderne Methoden haben wir mittlerweile detaillierte Einblicke in den Ablauf vieler katalytischer Reaktionen gewonnen, teilweise können die Ergebnisse von Experimenten unter Ultrahochvakuumbedingungen auf die Bedingungen des technischen Prozesses extrapoliert werden. Wesentliche Reaktionsklassen werden diskutiert und an vier technischen Beispielen unterschiedliche Aspekte heterogen katalysierter Reaktionen erläutert.

Summary

Heterogeneously catalyzed reactions are technologically extremely important. Many processes proceed with high rates and selectivities at the surface of solid catalysts. Using modern analytical methods, detailed insight in the mechanisms of catalytic processes have been obtained, in some cases, results obtained with UHV methods could be extrapolated to the conditions of the technical processes. Important classes of reactions are discussed, and four technical processes are described to highlight different aspects of heterogeneously catalyzed reactions.

Schlagworte

Heterogene Katalyse, Feststoff-Katalysator, Oberfläche, technische Prozesse

Literatur

- [1] G. Ertl, *J.Vac.Sci.Technol.* **1983**, A1, 1247.
 [2] J.M. Thomas und W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1996**.
 [3] F. Schüth, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2003**, 42, 3604.
 [4] S.G. Girol, T. Strunskus, M. Muhler und C. Wöll, *J.Phys.Chem.B* **2004**, 108, 13736.
 [5] H.J. Freund, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, G. Rupprechter, M. Bäumer und H. Hamann, *Top.Catal.* **2001**, 15, 201.
 [6] M.A. Banares, *Catal.Today* **2005**, 100, 71.
 [7] P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, B.S. Clausen und H. Topsoe, *Science* **2002**, 295, 2053.
 [8] <http://www.nature.com/nature/journal/v427/n6973/supinfo/nature02278.html>
 [9] G.S. Olah, G.K.S. Prakash und J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**.
 [10] <http://www.iza-structure.org>
 [11] J. Haber, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **1997**, S. 2253.
 [12] E.S.J. Lox und B.H. Engler, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **1997**, S. 1560.
 [13] P.M.M. Blauwhoff, J.W. Gosselink, E.P. Kieffer, S.T. Sie und W.H.J. Stork, in: *Catalysis and Zeolites – Fundamentals and Applications*, (Hrsg.: J. Weitkamp und L. Puppe), Springer, Berlin, **1999**, S. 437.

- [14] R. Schlögl, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **1997**, S. 1697.
 [15] R.K. Grasselli, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **1997**, S. 2302.

Der Autor



Prof. Dr. Ferdi Schüth studierte Chemie und Jura an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster, wo er 1988 in Chemie promovierte und 1989 das erste juristische Staatsexamen ablegte. 1988/89 war er Post-Doc in der Gruppe von L.D. Schmidt am Department of Chemical Engineering an der University of Minnesota. 1989-1995 arbeitete er als Habilitand mit K. Unger in Mainz, dazwischen für fünf Monate 1993 mit G. Stucky in Santa Barbara. 1995 übernahm er einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt. 1998 wurde er als Direktor an das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim berufen. Seine Forschungsinteressen sind die Katalyse, poröse Festkörper, Wasserstoffspeicherung, High-Throughput-Experimentation in Katalyse und Materialforschung und Elementarprozesse bei der Festkörperbildung aus Lösung.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Ferdi Schüth
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1
 45470 Mülheim/Ruhr