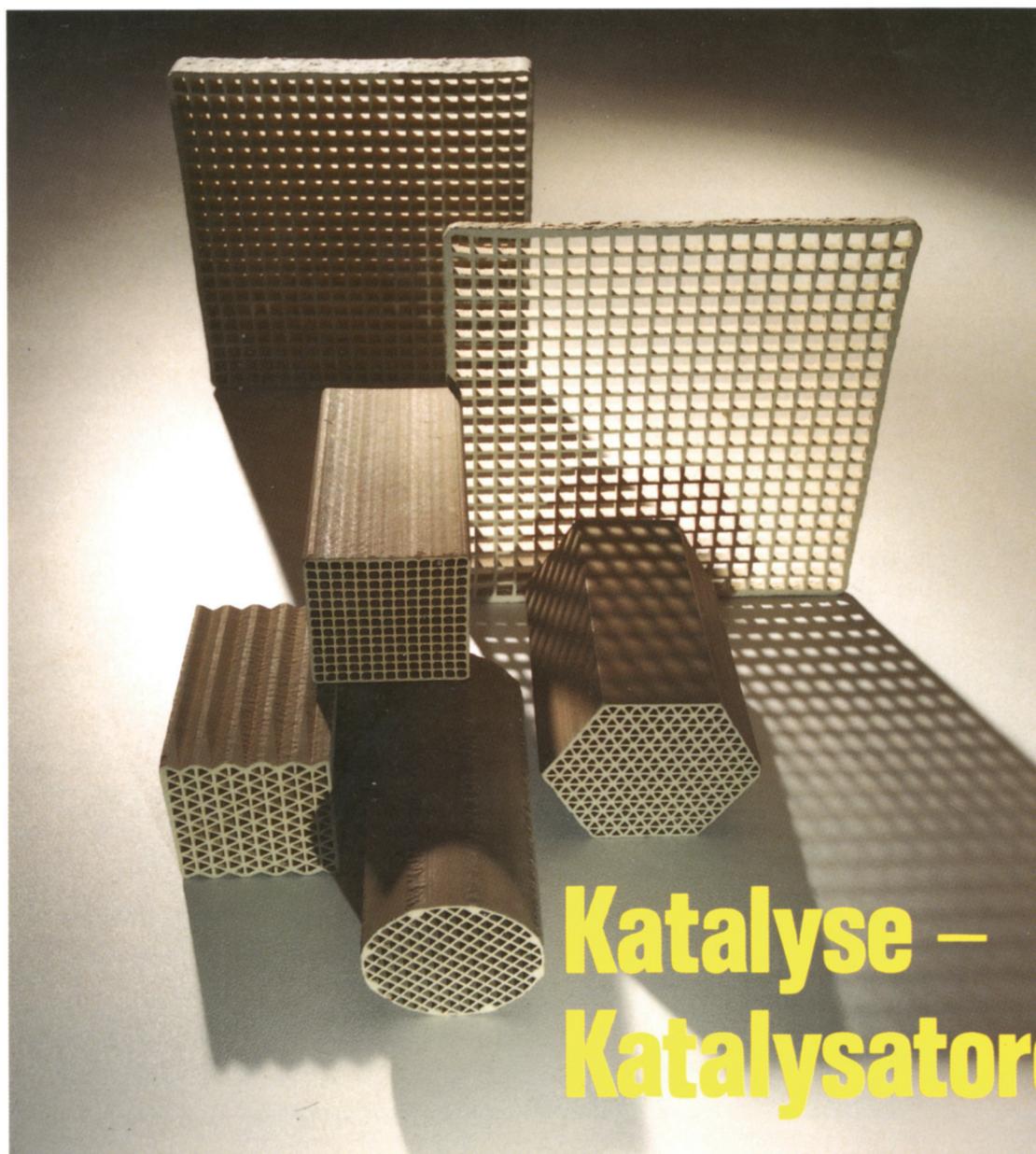


# *Praxis der Naturwissenschaften*

# **Chemie**

Aulis Verlag Deubner & Co KG · Köln



# Konzepte

## der heterogenen Katalyse

R. J. Schwankner

„Die Tatsache der Katalyse beweist, daß das chemische Geschehen kein mechanisches ist.“ (W. Ostwald)

### 1 Katalyse — Frühgeschichte eines Begriffs

Mit der Hinwendung zur mikroskopischen Deutung von Stoffumwandlungs-Prozessen im 19. Jahrhundert kommt der Beobachtung einer Variation der Umsatzrate chemischer Prozesse entscheidende Bedeutung zu.

In den im Verein damit geprägten Begriffen Katalyse (griechisch: Auflösung), Katalysator, katalytische Kraft (*Berzelius* 1835), Enzym/Ferment (griechisch: Sauerteig bzw. Gärung) ging die Erkenntnis der Naturforscher ein, daß die ersten gezielt gelenkten chemischen Prozesse des Menschen katalytische Vorgänge (z. B. alkoholische Gärung) waren (Abb. 1 [1]).

Dazu sollen zwei Altmeister moderner Katalysforschung, *G.-M. Schwab* und *A. Mittasch*, zu Worte kommen [2, 3]:

„Wenn wir deshalb vom Feuer absehen, so sind die zuerst bekannt gewordenen und gewollt ausgeführten Katalysen enzymatische Vorgänge gewesen, nämlich die Weinbereitung und die Essigbildung aus alkoholischen Flüssigkeiten, also Vorgänge, bei denen die Natur selbst dem ahnungslosen Menschen den Katalysator lieferte. Besonders die alkoholische Gärung tritt gleichzeitig mit den ersten Kulturdokumenten überhaupt, also in der Zeit der Chinesen und Ägypter auf, ohne daß selbst die letzteren trotz ihrer sonst so guten chemischen Kenntnisse ihre Natur erkannt hätten. Den ersten Fall, wo ein Katalysator künstlich dem Reaktionssystem zugesetzt wurde, finden wir dann erst in der bekanntlich von Abu Musa Dschabir (vulgo Geber, geb. 702) entdeckten Bildung von Äther aus Alkohol durch Schwefelsäure. Aber auch hier ist das Wesen der Wirkung noch nicht erkannt worden; hielt sich doch noch sehr lange die Ansicht, der „Schwefeläther“ enthalte Schwefel.

Um so verwunderlicher und durch keinerlei praktische Erfahrung erklärbar ist demnach, daß wir in der Folgezeit, im alchemistischen Mittelalter, den Gedanken der Katalyse in einer das chemische Denken geradezu beherrschenden Rolle antreffen. . . . Da der Satz galt: „Forma educitor de potentia materiae“ (was etwa heißt: Die Umsetzungen gehen in der Richtung einer Verminderung der freien Energie vor sich), sind solche Formveränderungen, wenn sie überhaupt eintreten können, freiwillig verlaufende Vorgänge. Daß man gerade darauf verfiel, solche Vorgänge durch Hinzufügen eines Stoffes (den wir Katalysator nennen würden) unterstützen zu wollen, scheint an der seinerseits so engen Beziehung der Chemie zur Heilkunde zu liegen, wo man längst wußte, daß Medizinen das Bestreben der Natur unterstützen. Es ist bezeichnend, daß derselbe Stoff, der „Stein der Weisen“ oder die „Quinta essentia“, sowohl Gesundheit und langes Leben verleihen, als auch unedle Metalle in Gold verwandeln sollte.

Wir sehen so in dem Gedanken vom Stein der Weisen weitgehend die moderne Definition eines Katalysators enthalten. Auch das weitere Kennzeichen der Katalyse, daß beliebig kleine Mengen des Katalysators beliebig große Umsätze bewerkstelligen können, spiegelt sich merkwürdig genau in den alchemistischen Arbeitsvorschriften wieder“ [2].

Und unter Berufung auf den wohl berühmtesten Sproß der Bombaste von Hohenheim, *Paracelsus*:

„Und von anderer Seite: „Der Herr Theophrastus schickte seinen Kammerdiener, den er erstlich vor wenigen Tagen angenommen, zu dem Hofmeister, daß er demselben ein kleines Papierlein, darinnen ein Bluthrothes Pülverlein war, sollte zustellen mit dem Befehl, daß er dasselbe zu dem geschmolzenen Bley in den Tiegel schütten und wohl umrühren sollte . . . Ließ darauf seinen Wirth bitten, daß er dieses gemachte Gold zum Müntz-Meister des Ortes bringen möchte, welcher . . . etliche tausend Gulden ihm dafür bezahlet hat.“

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, in wie merkwürdiger Weise die mittelalterlichen Phantasien vom Stein der Weisen unsere heutigen Kenntnisse von den Katalysatoren entsprochen haben. Sie muten an wie eine Allegorie für die vielen tausend Gulden, die heute durch katalytische Reaktionen verdient werden!

Der so in den Träumen der Alchemisten bereits schlummernde katalytische Gedanke wurde aber erst durch die Entstehung einer exakten chemischen Forschung gegen Ende des 18. Jahrhunderts zu praktischem Leben erweckt“ [2].

Kein geringerer als *A. Mittasch*, der Vater des optimierten Ammoniak-Katalysators, nimmt in seiner Monographie „Katalyse und Determinismus — ein Beitrag zur Philosophie der Chemie“ dazu wie folgt Stellung:

„Die kausale Betrachtung der Welt, wie sie dem Kulturmenschen eigentümlich ist, hat ihren Vorläufer in einer „magischen“ Auffassung, die in den Begriffen „Zauberei“ und „Wunder“ (als edlerer Form) bis ins wissenschaftliche Zeitalter hineinragt und die in dem Begriff der „Katalyse“ (*Berzelius* 1835) hier und da letzte Spuren und Anklänge hinterlassen hat. Auch

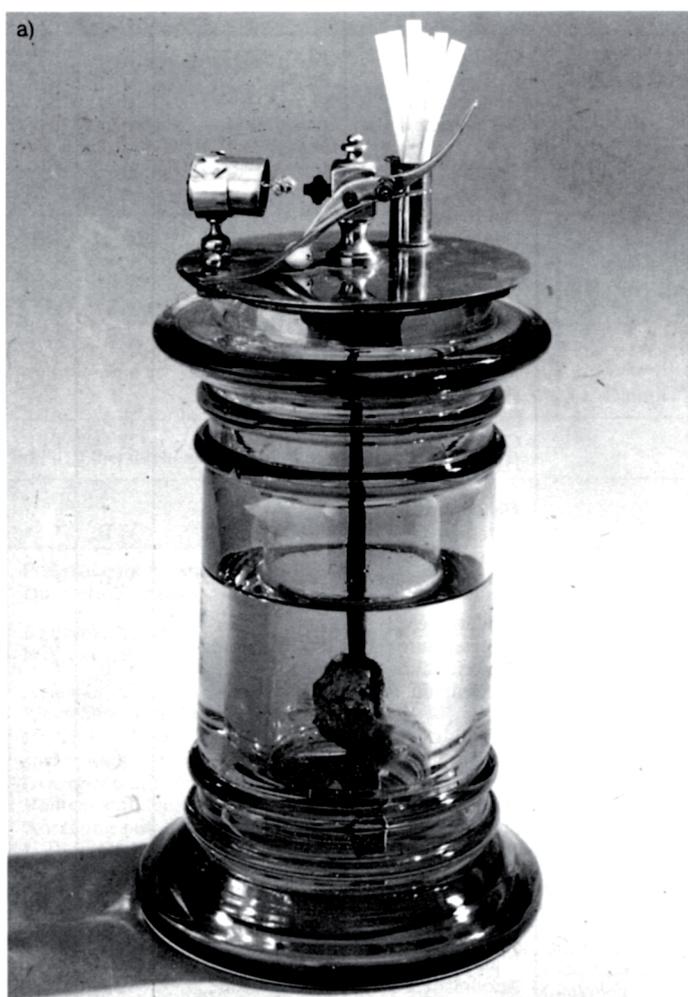
Abb. 1: Daten zur Geschichte der Katalyse (aus [1])

Katalytische Reaktion	Entdecker/Jahr
Alkoholische Gärung $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Enzyme}} 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$	?/?
Essigsäure-Herstellung $C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{\text{Enzyme}} CH_3COOH + H_2O$	?/?
Stärke → Traubenzucker $(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[\text{+ n H}_2O]{\text{Säure}} n C_6H_{12}O_6$	<i>Parmentier</i> 1781
Ethylen aus Ethanol $C_2H_5OH \xrightarrow{\text{Tonerde}} C_2H_4 + H_2O$	<i>Priestley</i> 1783
Ammoniak-Spaltung $2 NH_3 \xrightarrow{\text{Glas}} N_2 + 3 H_2$	<i>Davy</i> 1803
Bleikammerprozeß $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{NO_x} SO_3$	<i>Désormes, Clement</i> 1806
Methan-Oxidation $CH_4 + 2 O_2 \xrightarrow{Pt} 2 H_2O + CO_2$	<i>Davy</i> 1817
Wasserstoffperoxid-Zerfall $2 H_2O_2 \xrightarrow{Ag, MnO_2} 2 H_2O + O_2$	<i>Thénard</i> 1818
Chlorwasserstoff-Oxidation $2 HCl + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{CuSO_4} Cl_2 + H_2O$	<i>Deacon</i> 1867
Ammoniak-Herstellung $N_2 + 3 H_2 \xrightarrow{Fe} 2 NH_3$	<i>Mittasch, Haber, Bosch</i> 1910
Methanol-Herstellung $CO + 2 H_2 \xrightarrow{ZnO/Cr_2O_3} CH_3OH$	<i>Mittasch</i> 1923
Kohlehydrierung $\text{Kohle} \xrightarrow{Fe, Mo, Sn} \text{Kohlenwasserstoffe}$	<i>Pier</i> 1927
Cracken von Kohlenwasserstoffen $C_{16}H_{34} \xrightarrow{Al_2O_3/SiO_2} C_8H_{18} + C_8H_{16}$	<i>Houdry</i> 1937
Ethylen-Polymerisation $n C_2H_4 \xrightarrow{\text{Ti-Verbindungen}} (-CH_2-CH_2-)_n$	<i>Ziegler, Natta</i> 1954

uns Kulturmenschen des 20. Jahrhunderts, die wir das „Sichwundern“ nur allzusehr verlernt haben, gewährt es immer wieder eine Art „wunderbaren“, ja „zauberischen“ Eindrucks, wenn eine ruhende Wasserstoffsuperoxydlösung durch Einführung von „indifferentem“ Silberstaub, Braunstein od. dgl. in lebhaft Gasentwicklung gerät (Thénard 1818) oder wenn träges Knallgas durch Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur zur Entflammung gebracht wird (Döbereiner 1823). Ein letzter Rest der ursprünglichen, magischen, zauber- ja „fettschhaften“ Ursach-Auffassung hat sich so in die Katalyse geflüchtet und ist hier für das „Gefühl“ mit seiner Wertung bis heute am Leben geblieben.

Eine Inkongruenz von Ursache und Wirkung wird hier sichtbar, erinnernd an den „Stein der Weisen“ oder die „Tinctura“ vergangener Jahrhunderte. Soll doch Alchemist Schwärzer (1585) Verwandlungen in Gold hervorgebracht haben, wobei „ein Teil 1024 Teile unedle Substanz tingieret“ hätte (Kunkel von Löwensterns „Laboratorium chymicum“, 4. Aufl. 1767) und auch Leistungen bis auf das 3000-, ja 4000fache werden behauptet. Was so die Alchemie erstrebt und verheißt, hat die Natur, wenn schon in anderer Weise, von jeher in der Katalyse und Biokatalyse vollbracht, und der Che-

**Abb. 2:** a) *Döbereiner*-Feuerzeug. Der erzeugte Wasserstoff strömt auf den Platinschwamm, welcher in Rotglut kommt. An ihm können Papierstreifen entzündet werden (Photo Deutsches Museum); b): Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse am Beispiel der exothermen Wassersynthese („Knallgasreaktion“; → E: Energieabfuhr) aus [1]



miker des 19. und 20. Jahrhunderts hat nachahmend und lernend einiges hiervon erfassen können“ [3].

Als Datum der ersten exakten Beschreibung des Phänomens Katalyse läßt sich wohl das Jahr 1781 mit der Entstehung der Stärkespaltung zu Traubenzucker durch *Parmentier* angeben.

*Davy* (1817) und *Döbereiner* (1823) erkannten schon früh, daß sich Wasserstoff, Kohlenstoffmonooxid und Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Platin oxidieren lassen.

So gibt es in den auf uns gekommenen Naturalienkabinetten und Sammlungen der naturwissenschaftlichen Museen gleichnamige katalytische Feuerzeuge (Abb. 2a), welche die Wirren der Zeit überdauert haben. Bestandteil des Feuerzeugs ist ein kleiner kipp-ähnlicher Apparat, mit dessen Hilfe Wasserstoff durch Säure/Metall-Reaktion freigesetzt wird und auf Platinschwamm strömt. Die dort lokal aufgehobene kinetische Hemmung (katalytische Wirkung) führt unter starker Wärmeentwicklung zur Wassersynthese (Abb. 2b). Der somit glühende Katalysatorschwamm eignete sich zum Anstecken einer Zigarre. Die Handhabung dieser in zahlreichen Formen mit unterschiedlicher Ikonologie unterlegten, uns überlieferten *Döbereinerschen* Feuerzeuge scheint jedoch nach Aussagen von Zeitgenossen zu manch bedauernden Unfällen, sei es durch den Bruch des Säurebehälters, oder gar Knallgas-induzierte Explosionen, Anlaß gegeben zu haben [4].

In der Folgezeit gewannen die als Feststoffe eingesetzten Katalysatoren immer mehr an Gewicht im Bereich der industriellen Produktion, wie etwa die Chlorgewinnung (*Deacon* 1867), die Ammoniaksynthese (*Haber, Bosch, Mittasch* et al., 1910), die Kohlehydrierung (*Pier* et al. 1927), usf. [5, 6].

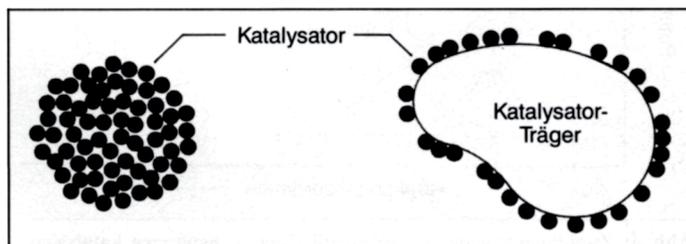


Abb. 3: Träger-Katalysator aus [8]

## 2 Verbrauch und Verwendung von Katalysatoren

Sucht man nach einer geeigneten Definition eines Katalysators, so stellt sich zunächst die Frage, in welcher Phase er sich bezüglich der Edukte/Produkte befindet. Bei der homogenen Katalyse gehört der Katalysator der gleichen Phase an wie das Reaktionssystem (z. B. gemeinsam mit den Reaktionspartnern gelöst), in der heterogenen Katalyse hingegen verschiedenen einander berührenden Phasen [7].

Der Katalysator kann auch — zwecks Vergrößerung der inneren Oberfläche — auf einem geeigneten, inerten Trägermaterial aufgebracht sein. Diese Imprägniertechnik verhindert ein Zusammensintern mit zunehmender Gebrauchszeit (Abb. 3).

Die innere Oberfläche kann z. B. durch Stickstoffadsorption bei tiefen Temperaturen (BET-Oberfläche [9]) bestimmt werden.

Unter Katalyse verstehen wir heute nach *Ostwald* die Beschleunigung bzw. Gleichgewichtseinstellung einer chemischen Reaktion, ohne daß der Katalysator verbraucht wird.

Ein Katalysator vermag jedoch *niemals* thermodynamisch nicht erlaubte Prozesse ablaufen zu lassen.

Bis vor etwa 10 Jahren war der volkswirtschaftlich größte Markt für Katalysatoren im Bereich der chemischen und petrochemischen Industrie angesiedelt, wobei überwiegend heterogene Systeme zum Einsatz kamen. Die weltweiten Verbrauchswerte für Katalysatoren wurden 1984 bilanziert und sind in Tab. 1 dargestellt [10].

Tab. 1: Verbrauch von Katalysatoren (weltweit) (nach [10])

Verbraucher	in Millionen Dollar			
	USA	West-europa	Japan und andere	Summe
Chemie	490	321	370	1181
Petrochemie	545	105	295	945
Emissionsschutz	450	33	130	613
Summe	1485	459	795	2749

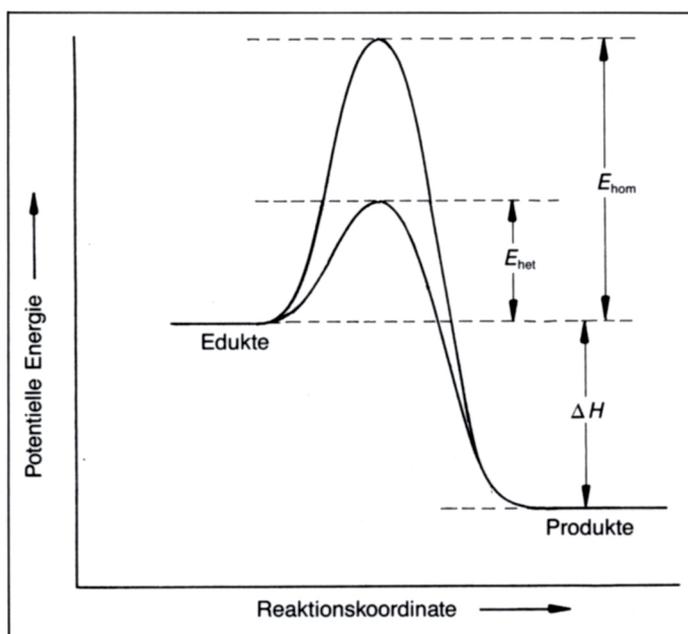


Abb. 4: Zweidimensionales Energieprofil einer — heterogen katalysierten ( $E_{het}$ ), bzw. — nicht katalysierten ( $E_{hom}$ ) Reaktion aus [14]

Zur Zeit werden **zwei Drittel aller produzierten Chemikalien** auf dem Wege der **heterogenen Katalyse** hergestellt, die überwiegende Zahl aller neu in Betrieb genommenen Chemieanlagen arbeitet nach katalytischen Verfahren [11, 12]. Trotz des zum Teil hohen Edelmetallgehalts ist die durch Katalysator-Anwendung bewirkte Wertschöpfung sehr hoch, der Kostenanteil für den Katalysator schlägt im Produktwert im Mittel mit weniger als 1% zu Buche.

15–20% aller in den USA hergestellten Waren durchlaufen mindestens einen katalytischen Reaktionsschritt; man denke dabei an Schwefelsäure, Ammoniak, aromatische KW, KW, Butadien, Cyclohexan, Phenylacetat, Acetaldehyd, Ameisensäure, Alkohole, künstlichen Gummi, allgemein Kunststoffe... (Tab. 2) [13].

Der steigende Umfang, in dem Katalysatoren eingesetzt werden, liegt allerdings noch in zwei weiteren volkswirtschaftlichen Aspekten begründet: Nachdem Katalysatoren die Aktivierungsenergie von Reaktionen herabsetzen können, ist damit die Effizienz von Energieeinsparungen (vgl.  $E_{hom}/E_{het}$ ) gekoppelt (Abb. 4 und Tab. 3).

Andererseits werden durch die an relativ hohen Raum/Zeit-Ausbeuten orientierten Prozeßtemperaturen oft eine Reihe

von Reaktionskanälen *simultan* geöffnet, die mit der Entstehung unerwünschter Nebenprodukte verknüpft sind. Da sich die kontinuierliche Emission derselben in die Ökosphäre verbietet, werden Wege gesucht, solche Stoffe ohne zusätzlichen Energieaufwand in unbedenklichere Komponenten zu überführen; die Beseitigung von Industrie- oder die katalytische Nachverbrennung von Motorabgasen sind Anwendungsbeispiele der heterogenen Katalyse im Dienste des Umweltschutzes.

Ohne Zweifel kann zusammenfassend festgestellt werden, daß auf dem Katalysatormarkt und seinem Umfeld, sei es der *heterogenen*, der *homogenen* und/oder der *enzymati-*

Tab. 2: Katalysatoren — Einteilung nach Anwendungsgebieten (aus [11])

Anwendungsgebiet	Verfahren oder Produkt	Hauptkomponenten	Aufbau	Aggregatzustand
I. Erdölraffination	Cracken	$Al_2O_3/SiO_2$	V	f
	Reforming	$Pt/Al_2O_3$	Tr	f
	Isomerisierung	$Pt/Al_2O_3$	Tr	f
	Alkylierung	$Al_2O_3/SiO_2$ ; $H_3PO_4$	V,Tr	f
	Desulfurierung	$Co/Mo/Al_2O_3$	Tr	f
II. Chemie	<b>Synthesegas</b>			
	Dampf-reformierung	$Ni/Al_2O_3$	Tr	f
	Ammoniak-synthese	$Al_2O_3/Fe_2O_3/(K_2O)$	V	f
	Methanol-synthese	$CuO/ZnO/Al_2O_3$	V	f
	<b>Hydrierungen</b>			
	Ölhärtung	$Ni/SiO_2$	Tr	f
	Cyclohexan-Herstellung	$Ni/Al_2O_3$	Tr	f
	<b>Dehydrierungen</b>			
	Butadien-Herstellung	$Cr_2O_3/Al_2O_3$	V, Tr	f
	Styrol-Herstellung	Fe-Cr-K-Oxide	V, Tr	f
	<b>Oxidationen</b>			
	Salpetersäure	Pt/Rh-Netze	V	f
	Schwefelsäure	$V_2O_5$	V, Tr	f
	Ethylenoxid	Ag/Keram. Träger	Tr	f
	Formaldehyd	Ag krist.	V	f
	Maleinsäureanhydrid	$V_2O_5$	Tr	f
	Phthalsäureanhydrid	$V_2O_5$	Tr	f
	Acetaldehyd	$PdCl_2, CuCl_2$	Lösung	fl
	<b>Ammoniak-Oxidationen</b>			
	Blausäure	Pt/Keram. Träger	Tr	f
Acrylnitril	Bi-Mo-Oxide	V,Tr	f	
<b>Alkylierung</b>				
Cumol	$H_3PO_4/SiO_2$	Tr	f	
Alkylate für Waschmittel	$AlCl_3/HF$	—	f	
Ethylbenzol	$Al_2O_3/SiO_2$	V	f	
<b>Polymerisation</b>				
z. B. Polyethylen	Ti- $AlCl_3$	Lösung	fl	
III. Umweltschutz	Autoabgasreinigung	Pt, Pd, Rh/ $Al_2O_3$	Tr	f
	DENOX (Rauchgasreinigung)	$TiO_2, V_2O_5$	V	f

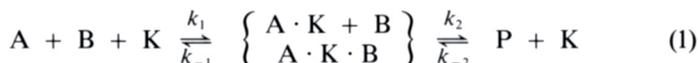
Tr = Trägerkatalysator, V = Vollkontakt, f = fest, fl = flüssig

schen Katalyse noch mit beträchtlichen Zuwachsraten zu rechnen ist.

### 3 Heterogene Katalyse

#### 3.1 Elementarschritte

Ostwald faßte 1907 den Katalysebegriff schärfer, indem er Reaktionszwischenprodukte ( $A \cdot K$ ,  $A \cdot K \cdot B$ ) definierte, welche unter vollständiger Rückbildung des Katalysators ( $K$ ) wieder zerfallen.



Als Ort des tatsächlichen Geschehens ist die verfügbare aktive Oberfläche des Katalysators anzusehen. Neben dem reaktiven Geschehen ist die Kinetik insgesamt durch die Ankopplung von Transportprozessen bestimmt. Die Elementarschritte der heterogenen Katalyse lauten somit:

- Antransport der Reaktanden zum Katalysator
- Adsorption der Edukte

Tab. 3: Aktivierungsenergien (in kJ/mol) jeweils für die nicht katalysierte und katalysierte Reaktion [20]

Reaktion	$E_{\text{hom}}$	$E_{\text{Kat}}$	Katalysator
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	—	—
	—	105	Au
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	—	59	Pt
	245	—	—
Pyrolyse von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	121	Au
	224	134	Pt
—	—	144	$\text{I}_2$ -Dampf

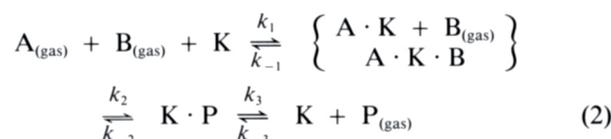
Tab. 4: Oberflächenanalytische Meßmethoden [1]

Methode	Abkürzung	Information
Elektronenmikroskopie Durchstrahlungsmethoden	TEM	Mikromorphologie
Rastermethoden Mikroanalyse	REM	(Elementverteilung)
Auger-Elektronenspektroskopie Photoelektronenspektroskopie <sup>1)</sup> (Anregung mit Röntgenstrahlen Anregung mit UV-Strahlen)	AES	Oberflächenchemie
IR-Spektroskopie	XPS	Elektronische Struktur und Wertigkeitsstufen von Oberflächenatomen und adsorbierten Molekülen
	UPS	
Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie	IRS	Struktur- und Bindungsart adsorbierter Moleküle
	HREELS	Struktur- und Bindungsart von Oberflächenatomen und adsorbierten Molekülen
Ionenstreuungsspektroskopie	ISS	Struktur und Zusammensetzung von Festkörperoberflächen
Sekundärionen-Massenspektroskopie	SIMS	Oberflächenzusammensetzung
Beugung langsamer Elektronen	LEED	Oberflächenstrukturen
Röntgenkantenabsorption-Feinstrukturanalyse	EXAFS	Oberflächenstrukturen
Thermische Desorptions-Spektroskopie	TDS	Sorptionsenergieverteilung ads. Spezies

<sup>1)</sup> Ein Teilbereich wird auch ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) genannt

- Reaktive Wechselwirkung
- Desorption der Produkte
- Abtransport der Produkte (vgl. Abb. 5)

Da die Oberflächen-Konzentrationen der einzelnen wechselwirkenden Spezies auf der reaktiven Oberfläche nicht ohne Schwierigkeiten simultan bestimmbar sind, ist man auf die Informationsgewinnung aus der Gasphase resp. überstehenden Lösung angewiesen, was eine nur sehr indirekte Informationsgewinnung über das mikroskopische Geschehen gestattet. Dies ist auch der Grund, warum formalkinetische Ansätze durch die o.g. Informationsreduktion nur einen beschränkten Beitrag zur Klärung von Mechanismen liefern können. Erst in den letzten Jahren ist es durch die Entwicklung einer breiten Palette von oberflächensensitiven Meßmethoden (z. B. die Verwendung von langsamen Elektronen als Sonden [17]) gelungen, erste Einblicke in den mechanistischen Ablauf des eigentlichen mechanistischen Geschehens auf der Oberfläche zu gewinnen [18]. Die Aufgliederung des Phänomens heterogene Katalyse in Elementarschritte (s. o.)



zeigt, wenn man die Energie gegen den Reaktionsfortschritt anträgt (Abb. 6), daß die Senkung der Aktivierungsenergie (in Bezug auf die homogenen Gasphasen-, bzw. Lösungsreaktionen) in mehreren Teilbeiträgen der einzelnen (mehr oder minder) aktivierten Prozeßschritte steckt.

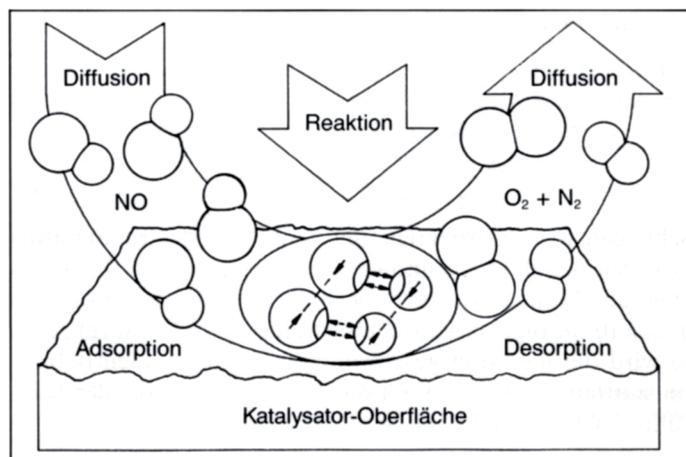
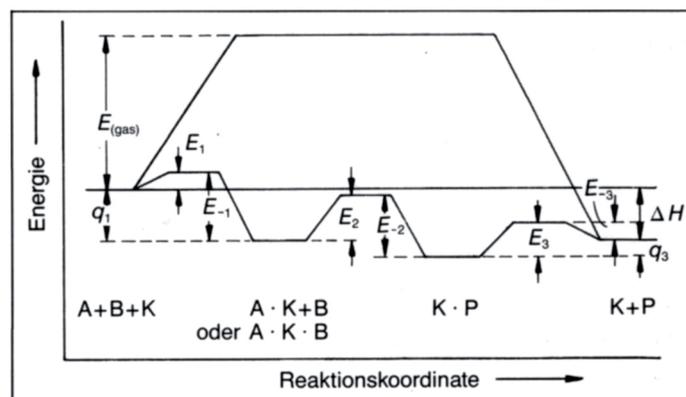


Abb. 5: Ablauf einer katalytischen Reaktion am Beispiel des Zerfalls von Stickstoffmonoxid

Abb. 6: Energie in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate.  $E$  bedeutet Aktivierungsenergie,  $q$  Adsorptionswärme und  $\Delta H$  Reaktionsenthalpie. — Wirkung des Katalysators: Gegenüber dem Weg über die Gasphase (homogene Reaktion) wird  $E$  in kleine Teilbeiträge (d. h. Adsorption, reaktive Wechselwirkungen, Desorption) aufgespalten



ständnis des Mikrogesehens auf der Oberfläche zu sein (Tab. 6 [12]). Neben dem Konzept aktiver Oberflächen-Zentren (*Taylor* 1925), welchen man gerade in unserer Zeit mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops (STM) [23] näher zu kommen versucht, gewinnt neben dem sterischen der elektronische Faktor an Bedeutung. Geometrischen Korrelationen liegt dabei der Gedanke zugrunde, daß die Anordnung der aktiven Oberflächen-Zentren auf die Aktivität einen Einfluß ausübt. So wird z. B. bei der katalytischen Hydrierung bzw. Dehydrierung von mehrkernigen KW das Konzept der *geometrischen* Korrespondenz der Anordnung der reaktiven Oberflächen-Atome zur Molekülgeometrie des Adsorptivs als richtungsweisendes Kriterium gefunden. In Abb. 9a, b wird dies am Fall der der Ethenhydrierung vorausgehenden Adsorption unter Berücksichtigung von klassischen Arbeiten von *Beeck* [24] gezeigt. Untersucht man den Ni-CH<sub>2</sub>-Valenzwinkel auf unterschiedlichen Nickel-Einkristallflächen

Ni-Fläche	Ni-Ni (in pm)	∠ Ni-CH <sub>2</sub> -C (in Grad)
(100)	248	105
(110)	351	123

so zeigt sich, daß der Tetraeder-Geometrie (109°) am Zentrum Ni-CH<sub>2</sub>-C die Adsorption auf der Ni(100)-Fläche am nächsten kommt.

Dieser Adsorptionskomplex ist also gegenüber der (110)-Fläche relativ stabiler, was dazu führt, daß die (110)-Fläche etwa die fünffache katalytische Aktivität der (100)-Fläche zeigt.

In wesentlich spezialisierterer Weise begegnet uns dann der sterische Faktor bei der Enzym/Substrat-Wechselwirkung (Abb. 9a).

### 4.3 Aktivität/Selektivität technischer Katalysatoren

Unter Aktivität eines Katalysators versteht man das Ausmaß, mit welchem er die Reaktionsrate gegenüber unkatalysierten Standardbedingungen erhöht. Wie schon oben angedeutet, kann durch geschickte Auswahl des Katalysators unter adsorptionsenergetischen und sterischen Bedingungen im Screeningtest das optimale Katalysatorsystem gefunden werden. Die Präparationsbedingungen und Vorgeschichte des Katalysators bestimmen dabei natürlich die Oberflächentopographie und somit die Zahl der exponierten, geometrisch aktiven Zentren (Stufen, Kanten, Kristalldefekte, ...).

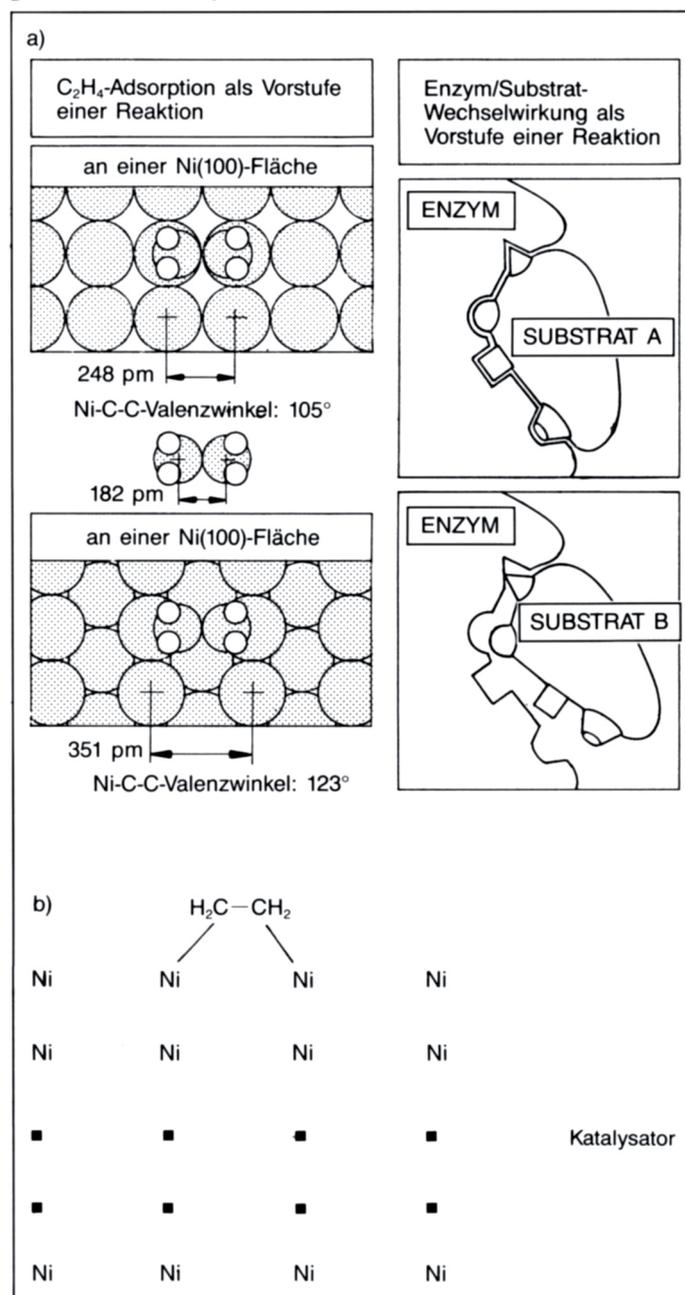
Ferner kann man mit zunehmender Standzeit unter Betriebsbedingungen eine Vergiftung, d. h. eine Blockierung der aktiven Zentren (z. B. Bildung von Nickelsulfid auf einem Nickel-Katalysator) ebenso eintreten, wie eine Belegung durch Ruß, Polymere oder andere Nebenprodukte der Reaktion. Auch ein Phasenumwandlungsprozeß hin zur Topographie geringerer Oberflächen-Energie (Sinterung) kann zu einem nachhaltigen Aktivitätsverlust führen. Andererseits ist es jedoch üblich, strukturelle und/oder elektronische Aktivatoren (Promotoren) bei der Katalysatorherstellung zuzuschlagen, welche oft bereits in sehr kleinen Konzentrationen beachtliche Aktivitätssteigerungen bewirken können, so z. B. der Zuschlag von Kaliumoxid K<sub>2</sub>O im Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO-System, dem Ammoniak-Katalysator.

Die Selektivität, d. h. die spezifische Anhebung der Reaktionsrate des Produkts und die möglichst davon nicht betroffene Förderung von thermodynamisch ebenfalls

Tab. 7: Selektive Kohlenstoffmonooxid-Hydrierung — Produkte der Fischer-Tropsch-Reaktion (aus [20])

Produkt (überwiegend)	Katalysator	Promotor
Methan	Co ZnO	ThO <sub>2</sub> , MgO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
gasförmige und flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe	Ni	ThO <sub>2</sub> , MgO
feste gesättigte Kohlenwasserstoffe	Ru	—
ungesättigte Kohlenwasserstoffe	Fe	Cu, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO, ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
verzweigte Kohlenwasserstoffe	ThO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Methanol	ZnO, Cu Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub>	—
höhere Alkohole (kettenverzweigt)	ZnO, Cu Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub>	Alkalioxide und -carbonate

Abb. 9: a) b) Sterische Aspekte der Ethenadsorption — Prinzip der geometrischen Korrespondenz nach [24]



erlaubten Reaktionskanälen unerwünschter Nebenprodukte kann durch entsprechende Zusätze gesteuert werden; Tab. 7 zeigt dies eindrucksvoll am Beispiel der Hydrierung des Kohlenstoffmonooxids unter *Fischer-Tropsch*-Bedingungen.

Es zeigt sich somit, daß die steigende Kenntnis der „surface science“ im Verein mit analytischen Methoden, welche es gestatten, das Oberflächen-Geschehen „in situ“ zu verfolgen, eine erfolversprechende Strategie in der Optimierung bisheriger bzw. Neukonzeption von Heterogen-Katalysatoren darstellt.

#### Literatur

- [1] Fonds der chemischen Industrie (Hrsg.), Katalyse — Begleitheft zur Folienserie Nr. 19. Frankfurt/M 1985
- [2] G. M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Springer Verlag, Berlin 1931
- [3] A. Mittasch, Katalyse und Determinismus — Ein Beitrag zur Philosophie der Chemie. Springer Verlag Berlin 1938
- [4] B. Rehfuß, Shakespeare und ein Feuerzeug. Kultur & Technik **8**, 4 (1978)
- [5] H. Harnisch, R. Steiner und K. Winnacker (Hrsg.), Chemische Technologie, Bd. 2, 3, 5, 6. Hanser Verlag, München 1982
- [6] B. C. Gates, J. R. Katzer und G. C. A. Schwit, Chemistry of Catalytic Processes. McGraw Hill, New York 1979
- [7] IUPAC, Pure Appl. Chem. **46**, 71 (1976)
- [8] A. Neumüller, Römpps Chemie-Lexikon. Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 8. Aufl. 1983
- [9] M. Eiswirth und R. J. Schwankner, Modellvorstellungen zur Adsorption. Praxis (Chemie) **32**, 363 (1983)

- [10] Anonym, Chemical Week, 26. Juni 1985
- [11] J. Jaffe und L. M. Pissmen, Heterogene Katalyse. Akademie Verlag, Berlin 1975
- [12] R. Krabetz und W. D. Mroß; in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie XIII. Verlag Chemie, Weinheim—New York, 4. Aufl. 1971
- [13] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Bd. 5. Wiley Interscience, New York—Chichester—Brisbane—Toronto 1979
- [14] D. P. Burke, Catalysts I, 2. Chemical Week, November 1, 23 (1972)
- [15] D. P. Burke, Catalysts I, II. Chemical Week, März 28, 42 (1979), April 4, 46 (1979)
- [16] St. C. Stinson, Catalysts: A chemical Market Poised for Growth. C&EN, Dezember 5, 19 (1983)
- [17] G. Ertl und J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Verlag Chemie, Weinheim—Deerfield Beach, Florida 1985
- [18] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Heterogene Katalyse und oberflächensensitive Analytik. Umschau **85**, 471 (1985)
- [19] G. Wedler, Adsorption — Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Verlag Chemie, Weinheim 1970
- [20] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim—Deerfield Beach, Florida—Basel 1982
- [21] R. J. Schwankner und M. Eiswirth Themen zur Festkörperchemie — Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte (Praxis Schriftenreihe Chemie, Bd. 41). Aulis Verlag, Köln 1984
- [22] E. G. Schlosser, Heterogene Katalyse. Verlag Chemie, Weinheim 1972
- [23] W. Hösler, R. J. Behm und E. Ritter, IBM Journal of Research and Development **30**, 403 (1986)
- [24] O. Beeck, Discuss. Faraday Soc. **8**, 118 (1950)
- [25] Siehe Ullmann ([12]), 4. Aufl., Bd. 7, 507

#### Anschrift des Verfassers:

Dr. Robert J. Schwankner, Regierungsrat Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Rosenkavalierplatz 2, 8000 München 81