

Kombinatorische Chemie in der heterogenen Katalyse: ein neuer wissenschaftlicher Ansatz oder „des Kaisers neue Kleider“?*

Robert Schlögl*

Bei Überlegungen zu den Zukunftsaufgaben der Chemie spielt die Katalyse eine wichtige Rolle. Zwar nehmen die Biokatalyse und die homogene Katalyse an Bedeutung zu, doch bleibt die heterogene Katalyse auf absehbare Zeit das Arbeitspferd zur industriellen Herstellung vieler Chemikalien und zur Verringerung der Emission von Schadstoffen in die Umwelt.^[1] Daher besteht ein hoher Entwicklungs- und Optimierungsbedarf für neue bzw. bestehende heterogen-katalytische Verfahren.

Der „empirische Ansatz“ der Katalysatorentwicklung ist der bisher einzige erfolgreiche in der industriellen Praxis. Er ist jedoch sehr arbeitsintensiv und unökonomisch, da das Optimierungspotential aus bereits durchgeführten Versuchen gering ist. Mit der Erarbeitung eines tieferen Verständnisses der Wirkungsweise heterogener Katalysatoren beginnt sich der „rationale Ansatz“ der Katalysatorentwicklung auch im industriellen Bereich zu etablieren. Vor allem die Erfolge des „Einkristallansatzes“,^[2a] nach dem die komplexen Abfolgen katalytischer Prozesse in eine Reihe von einzeln beobachtbaren Elementarschrittreaktionen zerlegt werden, haben zu zahlreichen qualitativen und quantitativen Vorstellungen über den Ablauf heterogen-katalytischer Reaktionen geführt.^[2b] Darüber hinaus beobachten wir enorme Fortschritte, katalytische Phänomene theoretisch zu beschreiben (mikrokinetische Modellierung)^[3] und spezifische analytische Methoden^[4] (In-situ-Techniken, Rastersondenverfahren) weiter-

zuentwickeln. Diese könnten in einigen ausgewählten Fällen bereits heute den Zeitaufwand bei der Optimierung technischer Prozesse enorm verkürzen, wenn sie konsequent eingesetzt würden.

Der rationale Ansatz fordert eine Reihe von Schritten, die möglichst parallel anzugehen sind, da jeder Teilschritt arbeitsintensiv ist. Am Ende steht jedoch ein Vorschlag mit weiterem Optimierungspotential, da er auf das Verständnis der chemischen Vorgänge gegründet ist. Außerdem ist der Vorschlag bereits auf seine technische Durchführbarkeit hin ausgerichtet, da technische Aspekte früh in die Cyclen der Verbesserung eingebaut werden. Tabelle 1 nennt wesentliche Bestandteile des rationalen Ansatzes und zeigt die Bedeutung der Interdisziplinarität in derartigen Arbeiten.

Es ist offensichtlich, daß ein derartiger Ansatz sehr aufwendig ist und gut koordiniert werden muß. In der Praxis beobachten wir daher heute Mischformen aus einem zaghafte rationalen und einem traditionellen empirischen Ansatz als Strategie zur industriellen Katalysatorentwicklung. In dieser Situation ist der Vorschlag zur Anwendung der kombinatorischen Chemie für derartige Entwicklungen^[5] von Aktualität^[6] und großem technischen^[7] wie akademischen Interesse.^[8]

Der kombinatorische Ansatz unterscheidet sich zunächst von einer empirischen Strategie durch die wesentlich genauere Ausleuchtung eines gegebenen mehrdimensionalen Para-

Tabelle 1. Wesentliche Arbeitsschritte des „rationalen Ansatzes“ der Erforschung heterogener Katalysatoren und dabei beteiligte Wissenschaftsdisziplinen.

Arbeitsschritte	wissenschaftliche Disziplin
Katalysatorscreening mit chemischer Intuition	Chemie
Minireaktortests zur Optimierung der stofflichen und der Reaktionsbedingungen	Chemie, Verfahrenstechnik
technische Durchführbarkeit	Verfahrenstechnik
Identifizierung der aktiven Phase(n)	Physikalische Chemie, Festkörperchemie
Synthese phasenreiner Modellsubstanzen der aktiven Phase(n)	Festkörperchemie
qualitative und quantitative Analyse wesentlicher Elementarschritte	Oberflächenwissenschaft (Physik und Physikalische Chemie)
Aufstellung eines mikrokinetischen Modells	Verfahrenstechnik, Physikalische Chemie

[*] Prof. Dr. R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-mail: schloegl@fhi-berlin.mpg.de

[**] Die erwähnte eigene Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Das Beispielerperiment wurde von R. Gottschall, N. Pfänder und G. Mestl durchgeführt.

meterraums. Diese wird durch modernste Techniken wie Mikroreaktoren und automatisierte mikroanalytische Verfahren^[9] (Mikro-Gaschromatographie) sowie durch Computerunterstützung sichergestellt. Durch die Auswertung der Ergebnisse der vorherigen Testreihe werden in einem derartigen Ansatz die interaktive Beeinflussung nachfolgender Versuchsreihen formalisiert und somit die Zahl unnötiger

Experimente verringert. Dazu ist eine schnelle und umfassende Auswertung einer Vielzahl von analytischen Daten erforderlich. Schließlich ermöglicht die hohe Zahl der Experimente und deren gut reproduzierbare vollautomatische Ausführung in Verbindung mit Methoden der Statistik und der Qualitätssicherung eine Absicherung der Ergebnisse der Testreihen. Dadurch wird das Risiko einer systematisch fehlgeleiteten Entwicklung herabgesetzt.

Die großen Erfolge des kombinatorischen Ansatzes in mehreren Bereichen der Molekülchemie^[8] dürfen jedoch nicht zu Erwartungen ebensolcher Erfolge in der heterogenen Katalyse^[10] führen. Zur Begründung sollen einige Problemfelder^[11] beim Einsatz der kombinatorischen Chemie kurz skizziert werden.

Der kombinatorische Ansatz verlangt eine gesicherte Hypothese zur Struktur-Wirkungs-Beziehung für den angestrebten Prozeß, also die Kenntnis einer „Leitstruktur“. Derartige Leitstrukturen oder Wirkungsvorstellungen existieren in verwertbarer Form jedoch noch nicht in der heterogenen Katalyse, wenn man von wenigen Ausnahmen absieht wie dem Konzept des „selektiven Gittersauerstoffes“ in der Katalyse von Partialoxidationen. Es ist eine wesentliche Aufgabe der gegenwärtigen Katalysatorforschung, derartige Leitstrukturen als gesicherte und experimentell verifizierte Hypothesen bereitzustellen. Hierzu ist es nötig, daß die herkömmliche Katalysatorforschung mit der Theoretischen Chemie und der Oberflächenphysik zusammenwirkt. Erste Fortschritte lassen diese Aufgabe aus heutiger Sicht als lösbar erscheinen, sie ist jedoch bisher noch weitgehend ungelöst.

Ein weiteres Problemfeld betrifft die Bereitstellung klar definierter Synthesebausteine und Synthesestrategien für die kombinatorische Chemie. Solche Bausteine gibt es in der Festkörperchemie zur gezielten Synthese der Katalysatoren im wesentlichen nicht. Dies liegt an der enormen chemischen Komplexität von heterogenen Grenzflächenreaktionen, welche die Grundlage der Synthese der meisten Katalysatoren bilden (Fällung, Oxidation, Reduktion, Calcinieren).

Ein erhebliches Problem betrifft die Dimension des Wirkungsradius eines Stoffes. Struktur und Dynamik kleiner Moleküle können heute sehr gut beschrieben werden. Ihr Wirkungsraum ist im wesentlichen auf das Molekül und eventuell eine Solvathülle begrenzt. Damit bestimmen also molekulare Eigenschaften die Materialeigenschaften, da jedes Molekül einer Verbindung die gleichen Eigenschaften hat. Die Struktur und die Dynamik reaktiver Festkörper sind jedoch weit schwieriger zu beschreiben, da der Wirkungsraum periodisch ausgedehnter ist und seine mit Baufehlern behafteten Strukturen ungleich größer sind als bei kleinen Molekülen. Damit ist der Zusammenhang zwischen Stoff- und Materialeigenschaften der meisten Katalysatorsysteme nicht eindeutig definiert und diese somit auch nicht gezielt synthetisierbar. Unsere bisherige Kenntnis lehrt jedoch, daß es gerade die Defekte^[12] in Oberfläche und Volumen sind, an denen chemische Reaktionen ablaufen. Typische Beispiele sind hier die Phänomene der Struktursensitivität, der Metall-Träger-Wechselwirkung und der Wirkung von Ablagerungen auf der Oberfläche auf die Reaktivität. In sehr vielen Katalysatorsystemen beobachten wir die Bildung der wirksamen Phase als Folge einer Strukturumorientierung (Restruk-

turierung)^[13] von Oberfläche und Volumen^[14] unter den Reaktionsbedingungen. Diese Formierungsphase kann von Minuten bis zu einigen 100 Stunden dauern^[15] und spiegelt die Festkörperdynamik fernab vom Gleichgewicht unter dem Einfluß der Reaktionsbedingungen wider. Da die Methoden zur Charakterisierung derartiger Defekte noch sehr unzureichend sind, ist die direkte, gezielte Synthese von Defektstrukturen in katalytisch relevanten Materialien bisher nicht möglich. Auch in der kombinatorischen Chemie muß auf die Festkörperdynamik der Testsubstanzen Rücksicht genommen werden, und es sind Formierprozesse zu beachten. Für die kombinatorische Chemie fehlen also die Voraussetzungen existierender Synthesebausteine und rational begründeter Synthesestrategien.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen hierbei die mikro- und makroporösen Materialien ein. Wir glauben, daß die Struktur und die Lokalisierung der aktiven Zentren im Inneren der Festkörper in Ansätzen beschrieben werden können.^[16]

Bei der Übertragung der Ergebnisse aus der automatischen Katalysatorsynthese sind erhebliche Probleme zu befürchten, die gleichen im Screening beobachteten katalytischen Eigenschaften bei größeren Stoffmengen zu reproduzieren und auf diese zu übertragen.

Abbildung 1 zeigt ein Beispiel für die Komplexität der Struktur-Wirkungs-Beziehung in der heterogenen Katalyse. In der Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd mit einem Multielement-Oxid-Katalysator beobachten wir enorme Unterschiede in der Wirksamkeit – gemessen an der Produktselektivität zugunsten von Formaldehyd – bei einer nur geringfügigen Veränderung der Fernordnung des Katalysators. Die gezeigten sehr unterschiedlichen Aktivitätsverläufe wurden mit der exakt gleichen Probe eines Mo_5O_{14} -Katalysators^[17] erzielt. In beiden Zuständen ist der Katalysator röntgenamorph und chemisch gleichartig zusammengesetzt. Eine analytisch nicht erfaßbare Nichtstöchiometrie in der Sauerstoff-Teilstruktur, bedingt durch das in den Hochauflösungs-Rastertunnelmikroskopie (HR-TEM)-Aufnahmen ersichtliche unterschiedliche Verknüpfungsmuster der Elementarzellen, entscheidet über die Wirksamkeit. Dieser Unterschied in der Fernordnung wurde durch einen Calcinierungsschritt unter inerten Bedingungen erzielt. Die Bedingungen der Calcinierung wurden durch In-situ-Strukturuntersuchungen und durch Thermoanalyse vorher festgelegt.

Der letzte Problembereich betrifft den Parameterraum der Testexperimente. Bei Anwendungen in der Biologie oder etwa bei der Suche nach Leuchtstoffen^[18] sind die Testbedingungen in engen Grenzen festgelegt. Dadurch ist eine Plattform für den quantitativen Vergleich der Ergebnisse gewährleistet. Die Festlegung von A-priori-Testbedingungen in heterogenen Reaktionen mit unterschiedlichen Katalysatoren ist nicht sinnvoll möglich, wenn ein gegebener Stoff auf seine optimale Leistungsfähigkeit hin getestet werden soll. Selbst stofflich sehr ähnliche Katalysatoren benötigen deutlich unterschiedliche Reaktionsbedingungen für die optimale Leistung. Daher müßte ein effizientes Testprotokoll für kombinatorisches Arbeiten eine automatische Variation der Reaktionsbedingungen über erhebliche Bereiche des verfügbaren Parameterraumes von Eduktzusammensetzung, Tem-

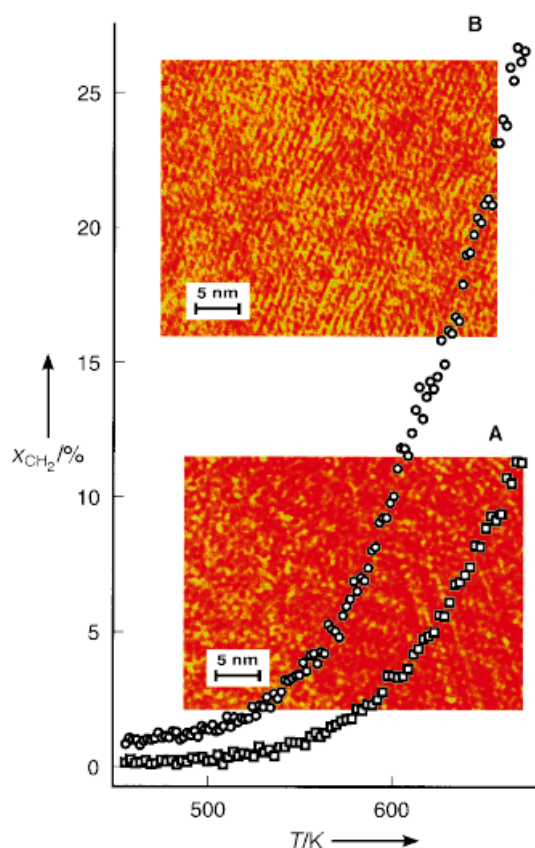


Abb. 1. Ausbeute x an Formaldehyd bei der katalytischen Oxidation von Methanol mit einer stöchiometrischen Reaktionsgasmischung. 25 mg Katalysator wurden als röntgenamorpher Vorkatalysator entweder direkt mit der Reaktionsmischung beaufschlagt (A) oder vorher unter Ar unter langsamer Temperaturerhöhung bis 573 K thermisch behandelt (B). Die HR-TEM-Bilder (Phillips CM 200 FEG, 200 kV, Pulver auf Kohlefolie) verdeutlichen den Unterschied in der Fernordnung, der sich im Röntgendiffraktogramm kaum, wohl aber in Differential-Scanning-Kalorimetrie-Messungen klar nachweisen läßt. Der katalytisch hochaktive Zustand ist ein metastabiles Zwischenprodukt der Kristallisation des amorphen Vorkatalysators.

peratur, Druck, Verweilzeit und Belastung aufweisen. Bisherige Erfahrungen zeigen, daß Katalysatortests unter Bedingungen mit gewollt geringen Umsätzen für chemisch komplexere Reaktionen nur sehr bedingt auf praktische Einsatzbedingungen mit optimierten Umsatz- und Selektivitätsparametern übertragbar sind.

Eine Variante des Problems besteht in der Tatsache, daß die Wirkung eines Katalysators entscheidend von seiner Umgebung^[19] abhängt. Damit sind nicht nur die Reaktionsbedingungen gemeint, sondern auch die Auslegung der Verfahrenstechnik (Reaktortyp, Energie- und Stofftransport, Katalysatorformulierung). Diese Abhängigkeit ist eine Ursache des wohl bekannten „Scale-up-Problems“, das die Übertragung einer Laborreaktion in den technischen Maßstab enorm behindert. Der Schritt zu Mikroreaktoren und automatisch synthetisierten, jedoch nicht reproduzierbar herstellbaren Katalysatormassen in mikroskopischen Mengen, wird dem Scale-up-Problem eine weitere Dimension hinzufügen, die erhebliche Zeitverluste in der Umsetzung der Ergebnisse erwarten läßt.

Bereits diese unvollständige Erörterung der Problematik ermöglicht es, die Titelfrage differenziert zu beantworten. Die kombinatorische Chemie als Synthesemethode in der Molekülchemie ist ein neuer wissenschaftlicher Ansatz. Bei der heterogenen Katalyse erinnern die bisher bekannt gewordenen Vorstellungen allerdings sehr an das traditionelle Vorgehen, das bereits von A. Mittasch^[20] im Jahre 1950 skizziert wurde, und bestätigen daher den Verdacht, der in der Titelfrage geäußert wurde. Würde man jedoch die speziellen Erfordernisse der heterogenen Grenzflächenprozesse berücksichtigen, könnte mit den angestoßenen Entwicklungen ein Instrument zur Vorselektion von Katalysatoren geschaffen werden, das den ersten Schritt einer Entwicklung sinnvoll ergänzen und die Sicherheit einer optimalen Auswahl erhöhen würde. Die Resultate dieses Instrumentes werden jedoch nicht direkt in die Synthese größerer Stoffmengen katalytisch wirksamer Materialien übersetzbar sein. In keinem Fall ist die Entwicklung eines „Kochrezeptes“ für einen Katalysator aus kombinatorischen Experimenten zu erwarten. Eine Phase der Charakterisierung und der Festkörpersynthese wird sich den Auswertungen der Ergebnisse der kombinatorischen Experimente anschließen müssen. Deren Ergebnisse können dann nach dem in Tabelle 1 angegebenen Verfahren in den rationalen Ansatz übergeben werden. Ebenfalls nicht zu erwarten ist das Auffinden des globalen Optimums einer gegebenen heterogen katalysierten Reaktion mit den Methoden der kombinatorischen Chemie, da damit auf absehbare Zeit keine gezielte Synthese von Proben mit gegebenen Materialeigenschaften möglich ist.

Diese Einschätzung wird nicht von Berichten über erfolgreiche kombinatorische Entwicklungen in der Materialforschung^[18a] widerlegt. In ihnen wird unter bewußter Inkaufnahme der oben skizzierten Problemfelder^[18b] und auf eine sehr eng begrenzte Eigenschaft hin eine Materialentwicklung betrieben, die eine parallele Synthese mikroskopischer Substanzmengen^[18c] in anorganischen „Bibliotheken“ zum Inhalt hat. Derartige Ansätze, so nützlich sie im einzelnen sein mögen, enthalten keine grundsätzliche wissenschaftliche Neuerung gegenüber dem herkömmlichen empirischen Vorgehen und verdienen daher das Titelprädikat trotz der enormen technologischen Entwicklungen, die für das parallele Herstellen und Testen der Bibliotheken erbracht werden.

Der kombinatorische Ansatz in der heterogenen Katalyse ist somit keine Alternative zum rationalen Ansatz, sondern sollte als ein Instrument neben anderen, wie dem des Einkristallansatzes, betrachtet werden. Anders als dieser Ansatz, der für sich genommen ebenfalls keine Katalysatorentwicklung ermöglicht, jedoch entscheidende Erkenntnisse^[21] über die untersuchte Reaktion erbringt, schafft der kombinatorische Ansatz in der heute möglichen Form keine Erkenntnisse über die fragliche Reaktion. Er ermöglicht allerdings eine wissenschaftlich besser abgesicherte Vorauswahl interessanter Stoffe, als sie durch die konventionelle Synthese größerer Stoffmengen unter Anwendung der chemischen Intuition möglich wäre. Damit kann ein erheblicher Zeitgewinn in einer Gesamtentwicklung eines chemischen Verfahrens verbunden sein, welcher vor allem aus technischer Sicht das Vorantreiben der Aktivitäten zur Einführung des kombinatorischen Ansatzes in der Katalysatorforschung rechtfertigen

mag. Die Intuition des Chemikers wird dann allerdings sowohl bei der Programmierung der entsprechenden Experimente als auch bei der Verwertung der Resultate benötigt werden.

Stichwörter: Festkörperchemie • Heterogene Katalyse • Kombinatorische Chemie • Korrespondenz • Oberflächenchemie • Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), 5 Bde., WILEY-VCH, Weinheim, **1997**.
- [2] a) G. Ertl in *Catalysis, Science and Technology, Vol. 4* (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1983**, S. 209; b) *Surface Reactions, Vol. 34* (Hrsg.: R. J. Madix), Springer Series in Surface Sciences, Springer, Berlin, **1994**.
- [3] J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Reksok, A. A. Trevino, *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*, ACS Professional Reference Book, ACS, Washington, **1993**.
- [4] J. A. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [5] S. Bormann, *Chem. Eng. News* **1996**, 74(45), 37.
- [6] O. Reiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, 44, 1182.
- [7] „Kombinatorische Chemie und ihre Anwendungsperspektiven“: DE-HEMA Positionspapier im Auftrag des BMBF, Frankfurt, **1997**.
- [8] A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 112; K. Burgess, H. J. Lim, A. M. Porte, G. A. Sulikowski, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 220; G. Quinkert, H. Bang, D. Reichert, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1260; C. von dem Bussche-Hünnefeld, F. Balkenhohl, A. Landsky, C. Zechel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 3; C. Gennari, H. P. Nestler, U. Piarulli, B. Salom, *Liebigs Ann.* **1997**, 637.
- [9] R. C. Wilson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4803.
- [10] C. L. Hill, R. D. Gall, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 114, 103.
- [11] E. K. Wilson, *Chem. Eng. News* **1997**, 75(49), 24.
- [12] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, **1997**, S. 328.
- [13] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**, S. 55.
- [14] a) X. Bao, G. Lehmppfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 865; b) T. Ilkenhans, B. Herzog, T. Braun, R. Schlögl, *J. Catal.* **1995**, 153, 275.
- [15] M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Catal.* **1995**, 138, 413.
- [16] J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1557.
- [17] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 153.
- [18] a) G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X. D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273; b) E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944; c) X. D. Sun, C. Gao, J. Wang, X. D. Xiang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 3353.
- [19] J. N. Armor, *Catal. Today* **1995**, 25, 197.
- [20] A. Mittasch, *Adv. Catal.* **1950**, 2, 81.
- [21] *Surface Science of Catalysis, Vol. 482* (Hrsg.: D. J. Dwyer, F. M. Hoffmann), ACS Symposium Series, ACS, Washington, **1992**.

VERANSTALTUNGEN

Ausschreibung des Arfvedson-Schlenk-Preises

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) zeigt an, daß der von der Chemetall GmbH der GDCh gestiftete Arfvedson-Schlenk-Preis im Herbst 1999 erstmalig verliehen werden soll. Der Preis ist benannt nach dem Entdecker des Elements Lithium, Gustav Arfvedson, und dem Pionier der Lithiumorganischen Chemie, Wilhelm Schlenk.

Mit dem Arfvedson-Schlenk-Preis werden herausragende wissenschaftliche und wissenschaftlich-technische Leistungen auf dem Gebiet der Chemie des Lithiums ausgezeichnet.

Nominierungen zu diesem Preis werden bis Ende des Jahres 1998 von der Geschäftsstelle der GDCh, Postfach 90 04 40, D-60444 Frankfurt/Main entgegengenommen. Der Vorschlag sollte neben einer kurzen Begründung Lebenslauf und Schriftenverzeichnis des/der Kandidaten/in enthalten. Eigenbewerbungen sind ausgeschlossen.

Die Preisverleihung wird am 28. September 1999 im Rahmen einer GDCh-Festsitzung am Tag vor dem „VI. Hydrid-Symposium“ der Chemetall GmbH in Goslar stattfinden.

Prof. Dr. J. Heitbaum
Vorsitzender der Auswahlkommission