

# Grundprinzipien in der Katalyse: Wie entwickelt man einen Katalysator theoretisch?

Rutger A. van Santen\*

Computerchemie · Heterogene Katalyse · Katalysatordesign · Oberflächenchemie · Reaktionskinetik

Dem MPI für Kohlenforschung anlässlich des 100-jährigen Bestehens gewidmet

**K**önnen wir einen Katalysator von Grund auf berechnen? Dieser Frage wurde in den Katalysewissenschaften leidenschaftlich nachgegangen. Wenn wir es könnten, wäre dies der Beweis, dass wir Katalyse wirklich verstehen. Wie weit entfernt sind wir von diesem Ziel?

Jüngste Fortschritte bei der Berechnung von Katalysatoren mittels First-Principles-Methoden stützen sich auf die absoluten Grundlagen der Katalysewissenschaften. Dort finden wir Berzelius' klassische<sup>[1]</sup> Erkenntnis, dass ein Katalysator in der von ihm eingeleiteten Reaktion nicht verbraucht wird. Dieser Befund hat die wichtige Folgerung, dass eine Katalyse eine in einem Kreislauf stattfindende Reaktion ist. Warum sind also die meisten katalytischen Reaktionen nicht oszillierend?

Wir werden erklären, wie Erkenntnisse über komplexe Systeme zur Beantwortung dieser Frage beitragen können.<sup>[2,3]</sup> Die stationäre oder oszillierende Natur einer Reaktion ist das Ergebnis einer Kombination von Ereignissen, die sich auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen abspielen. Wie wir weiter unten diskutieren werden, sind solche Ereignisse von Veränderungen des Katalysators begleitet (d.h. seiner Oberfläche im Fall eines heterogenen Katalysators) und werden durch die Reaktion eingeleitet.

Ostwalds Gesetz, das besagt, dass ein Katalysator die Geschwindigkeit der Produktbildung verändert, nicht aber das chemische Gleichgewicht zwischen den Reaktanten und Produkten,<sup>[4]</sup> war der Ausgangspunkt für zahlreiche Durchbrüche in der Katalyseforschung, vor allem in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Das Gesetz gibt Auskunft über die Bedingungen, die nötig sind, damit eine Reaktion abläuft, es liefert aber kein Rezept für den gezielten Entwurf des optimalen katalytischen Materials.

Sabatier formulierte das dritte grundlegende Gesetz der Katalyse,<sup>[5]</sup> eines, das uns beim Design einer Katalyse hilft. Molekulare Reaktionskomplexe, die aus dem Katalysator und dem Reagens gebildet werden, sollten am besten eine mittlere Stabilität aufweisen. Ist der Komplex zu stabil, wird der Katalysator vergiftet. Ist er zu instabil, wird die Reaktion nicht ablaufen. Diese Feststellung lädt dazu ein, eine Theorie der Katalysatoraktivität als Funktion der Katalysatorzusammensetzung zu formulieren.

[\*] Prof. R. A. van Santen  
Institute of Complex Molecular Sciences  
Technical University Eindhoven (Niederlande)

Für die heterogene Katalyse, die der Gegenstand dieses Essays ist, steht eine solche Theorie seit kurzem zur Verfügung.<sup>[6]</sup> Es ist eine sehr praktische Theorie, da quantenchemische Rechenmethoden verfügbar geworden sind, die für eine katalytische Reaktion die relativen Stabilitäten der Reaktionszwischenstufen als eine Funktion der Struktur und Zusammensetzung des Reaktionszentrums des Katalysators vorhersagen können.

Ein solcher Fortschritt bedeutet einen großen Erfolg für die computergestützte Katalyse. Die verbleibende Herausforderung besteht darin, den genauen Zustand des Katalysators während der Reaktion vorherzubestimmen. Bei einem heterogenen Katalysator können die Zusammensetzung der Adsorbschicht und die Struktur des katalytisch reaktiven Zentrums im Verlauf der Reaktion Veränderungen unterliegen, und sie hängen dann von der Art der Reaktion sowie den Reaktionsbedingungen ab. Im Verbund mit der Stabilität der Reaktionszwischenstufe bestimmen diese Faktoren die insgesamte katalytische Reaktivität des Katalysators.

## Der Zustand des reaktiven Katalysators

Selbstorganisation und Selbstassemblierung sind fundamentale Prozesse, die den Zustand des Katalysators bestimmen. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbaten und Oberflächenatomen kann zum Austausch von Oberflächenatomen und der Neustrukturierung der Katalysatoroberfläche führen.<sup>[7]</sup> Zum Beispiel kann eine Übergangsmetallocberfläche in eine Oberflächenverbindung wie ein Oxid oder Carbid umgewandelt werden.

Um in der Lage zu sein, den Zustand des reagierenden Katalysators vorherzubestimmen, benötigt man eine Theorie zur Beschreibung der Dynamik des Oberflächenatomaustauschs und dessen Beziehung zu katalytischen Reaktionsereignissen. Kinetik und Oberflächenzustände des Katalysators hängen wechselseitig voneinander ab. Den Oberflächenzustand von reaktiven Katalysatoren im kinetischen Verlauf der Reaktion vorherzubestimmen, ist eine der Herausforderungen der modernen Katalysetheorie. Um eine Lösung zu finden, wird es erforderlich sein, die derzeit verfügbaren Methoden zur Berechnung der thermodynamischen Stabilität und Zusammensetzung einer adsorbatbedeckten Oberfläche im Gleichgewicht mit einem reaktiven Gas oder einer reaktiven Flüssigkeit zu erweitern.<sup>[8]</sup>

Es gibt ein interessantes Wechselspiel zwischen den Prozessen auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen und Änderungen des Zustands der Katalysatoroberfläche. Dieses Wechselspiel kann z.B. in kinetischen Monte-Carlo(KMC)-Simulationen<sup>[9]</sup> der gut verstandenen CO-Oxidationsreaktion auf Platinoberflächen beobachtet werden. Ertl<sup>[10]</sup> beobachtete und beschrieb die Bedingungen, unter denen diese Reaktion oszillierend wird. KMC-Simulationen verfolgen reaktive Ereignisse einzelner molekularer und atomarer Bewegungen auf einem von der Oberflächentopologie definierten Gitter.

Als ein Resultat seiner besonderen nichtlinearen Kinetik kann das CO-Oxidationssystem als ein anregbares System betrachtet werden. Solch ein System hat einen autokatalytischen sowie auch einen hemmenden Reaktionsschritt. Selbstorganisiertes oszillierendes Verhalten tritt auf, wenn die Triebkraft (die chemische Affinität) der Reaktion einen bestimmten Wert überschreitet.

Auf mikroskopischer Ebene ist die Reaktion autokatalytisch bezüglich der Bildung von Oberflächenfehlstellen. Diese werden für die Spaltung von  $O_2$  in adsorbierte  $O$ -Atome benötigt, die mit CO zu  $CO_2$  reagieren. Die Desorption des  $CO_2$  erhöht die Geschwindigkeit der  $O_2$ -Dissoziation, weil dieser Vorgang mehr Oberflächenfehlstellen erzeugt als vor der Reaktion vorhanden waren.

Umgekehrt ist die Abreicherung des CO an der Oberfläche durch die  $CO_2$ -Bildung Bestandteil des Hemmprozesses. Adsorbiertes CO stabilisiert die reaktive Oberfläche. Die Desorption verursacht einen Wechsel von einem Oberflächenzustand hoher Reaktivität zu einem Zustand niedriger Reaktivität, wodurch die Reaktion gehemmt wird, weil die  $O_2$ -Dissoziation nur an der reaktiven Oberfläche stattfinden wird.

In Simulationen mit kleinem Modellgitter mit nur wenigen Reaktionszentren lässt sich eine selbstorganisierte oszillierende Zeitabhängigkeit beobachten, wenn die Reaktionsbedingungen richtig gewählt werden. Werden die Simulationen hingegen realistischer (und komplexer), indem man ein größeres Simulationsgitter wählt, wird die Amplitude dieser Oszillationen kleiner und kann sogar verschwinden. Da Stöße von Gasphasenteilchen mit der Oberfläche zeitlich stochastisch sind, sind die Zeitpunkte, zu denen Nanoreaktionszyklen lokal eingeleitet werden, nicht korrelierbar.

Wenn langreichweitige Wechselwirkungen eingeführt werden – in diesem Fall durch Diffusion –, und diese Wech-

selwirkungen eine bestimmte Stärke übersteigen, synchronisieren sich die Nanoreaktionszyklen, und makroskopische räumlich-zeitliche Muster in Form von sich bewegenden, selbstregenerierenden Spiralen oder pulsierenden Bewegungen lokal unterschiedlicher Oberflächenflecken können beobachtet werden. Die lokalen Nanoreaktionszyklen können mit Neuronen im Gehirn verglichen werden, die sich zum Zwecke der Hirnaktivität synchronisieren.

Die Konzepte wie Amplifikation, Hemmung, Synchronisation und Selbstorganisation von anregbaren Systemen sind Bestandteile der nichtlinearen Physik und der Theorie komplexer chemischer Systeme.<sup>[2]</sup> Sie lassen sich auf eine breite Spanne von Systemen anwenden, von der Laserphysik und biologischen evolutionären Dynamik bis hin zu Börsenschwankungen.<sup>[11]</sup> Im Gegensatz zum stationären Zustand, in dem sich das System nahe am Entropiemaximum befindet (nahe am chemischen Gleichgewicht), ereignen sich selbstorganisierte räumlich-zeitliche Prozesse nahe an einem Zustand minimaler Entropie (weit entfernt vom Gleichgewicht) und erzeugen also Ordnung.<sup>[3]</sup>

Das Konzept anregbarer Systeme hat zu einer wichtigen Hypothese bezüglich des Ursprungs der Chiralität in natürlichen Molekülen geführt. Nach F. C. Frank<sup>[12]</sup> beschreibt der gleiche mathematische Ausdruck, der für synchronisierte anregbare Systeme verwendet wird, die Amplifikation der Konzentrationsfluktuationen in einem äquimolaren Enantiomerengemisch, wodurch eines der Enantiomere angereichert wird. Soai et al.<sup>[13]</sup> entwarfen ein Reaktionssystem mit einem autokatalytischen sowie hemmenden Reaktionsschritt, das ein solches Verhalten zeigte.

## Die Zahl der aktiven Oberflächenzentren

Jede makroskopische Reaktion wird stationäres Verhalten zeigen, solange ihre chemische Triebkraft nicht allzu groß ist. Auf der mikroskopischen Ebene wird dann die zyklische Abfolge der katalytischen Reaktionen zu stochastischem Verhalten führen, nicht jedoch zu temporaler Selbstorganisation.

Selbst wenn die Reaktion in einem stationären Zustand ist, folgt aus der selbstassemblierten Natur der reaktiven Oberflächenzustände, dass die Zahl der reaktiven Zentren, zu der die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion proportional ist, keine wohldefinierte Konstante ist. Ein Beispiel hierfür ist, dass sich der Oberflächenzustand eines Cobaltkatalysators während der Fischer-Tropsch-Reaktion, die CO und  $H_2$  in Kohlenwasserstoffe umwandelt, verändert.<sup>[14]</sup> Eine STM-Analyse durch Wilson et al.<sup>[15]</sup> offenbarte große Strukturänderungen im Katalysator, die durch die Reaktion verursacht wurden.

Adsorbierte CO-Moleküle oder Kohlenstoffatome, die während der Reaktion auf der Oberfläche abgeschieden werden, induzieren eine Transformation der anfänglich dichten und reaktiven Metallocberflächen zu Oberflächenstrukturen, die eine geringere Dichte an Metallatomen aufweisen. Diese Strukturveränderung verursacht einen Ausstoß von Oberflächenmetallatomen, was zur Bildung von Kantenplätzen führt.<sup>[7]</sup> Auf solchen Kantenplätzen verlaufen



Rutger van Santen promovierte 1971 in theoretischer organischer Chemie an der Universität Leiden, Niederlande. Nach einem Postdoktorat am SRI in Menlo Park, Kalifornien, arbeitete er zunächst bei Shell Research in Amsterdam, bevor er 1988 Professor an der Eindhoven University of Technology (TU/e) wurde. 1991 wurde er Gründungsdirektor des Netherlands Research Institute of Catalysis. Zurzeit ist er Professor am Institute of Complex Molecular Systems an der TU/e. 2000 hielt er die Karl-Ziegler-Vorlesung am MPI für Kohlenforschung in Mülheim.

Bindungsdissoziationsreaktionen schnell.<sup>[10]</sup> Die große Herausforderung besteht darin, die Konzentration solcher Plätze zu bestimmen, da diese auch von der Beweglichkeit der Metall-Adatome abhängt, die in einer Erniedrigung der Konzentration reaktiver Zentren resultieren kann.

In der Zeolithkatalyse finden wir ein Beispiel für die In-situ-Bildung von katalytischen reaktiven Zentren bei der Umwandlung von Methanol in Olefine.<sup>[16]</sup> Der Katalysator ist eine feste Säure, aber das katalytisch aktive Zentrum wird in situ durch die Reaktion gebildet und besteht aus kationischen kohlenstoffhaltigen molekularen Fragmenten, die mit der Zeit agglomerieren können. Letzteres wird zur Deaktivierung des Katalysators führen.

Solche Szenarien sind universell und illustrieren das Wechselspiel zwischen der Bildung von reaktiven Katalysatorstellen und dem Einsetzen einer Deaktivierung. Für eine optimale Katalysatorleistung müssen Reaktivität und Stabilität des Katalysatorzustandes ausbalanciert sein.

Die Situation ist komplex, weil der oberflächenreaktive Zustand selbst über viele katalytische Zyklen gemittelt ungeordnet bleiben kann, wie z.B. Schlägl et al. für Mischoxidkatalysatoren aufgezeigt haben.<sup>[17]</sup>

Der Vorgang der Oberflächenreorganisation, der in diesem Abschnitt diskutiert wird, ist ein Selbstassemblierungsprozess. Der Zustand verbleibt wie er ist, wenn die Triebkraft seiner Bildung abgeschaltet wird. Dieser Prozess steht im Gegensatz zu dem selbstorganisierten System im vorigen Abschnitt, das zu seinem Gleichgewichtszustand zurückgekehrt ist. Die nichtlinearen physikalischen Ereignisse, die beiden Phänomene zugrundeliegen, bieten ein reichhaltiges Forschungsfeld für zukünftige Studien.

## Katalysatordesign

Ein Katalysatordesign, das die verschiedenen Kriterien einer Katalysatoroptimierung erfüllt, wird mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer komplexen Zusammensetzung des Katalysators führen.

Komplexe selbstorganisierte Systeme können sich verhalten, als wären sie mit einem bestimmten Ziel entworfen worden. Zum Beispiel würde man gerne wissen, wie die zufälligen Ereignisse der molekularen Biologie jemals dazu führen könnten, ein komplexes funktionelles Enzym wie die rotierende Protonenpumpe entstehen zu lassen. Trotz seiner Komplexität ist diese molekulare Maschine das Ergebnis eines einer hohen Wahrscheinlichkeit folgenden evolutionären Prozesses.<sup>[18]</sup> Gerichtete evolutionäre Methoden wurden mit großem Erfolg in biologischen Systemen genutzt, um verbesserte Enzymsysteme zu entwerfen.<sup>[19,20]</sup> Künstliche evolutionäre katalytische Systeme wurden ebenfalls durch Mutation und Adaption entworfen, und theoretische Methoden für evolutionäre Dynamiken wurden für ihre Beschreibung entwickelt.<sup>[21]</sup>

Der adaptive Prozess, der als Antwort auf die Reaktion den reaktiven Oberflächenzustand erzeugt, stabilisiert bestimmte Fluktuationen in der Oberflächenstruktur. Diese Fluktuationen sind analog zu Mutationen in biologischen Systemen. Das häufige Vorgehen in der Katalyse, die Bildung des reaktiven Oberflächenzustands durch die Zugabe von promotierenden Verbindungen zu beeinflussen, ist ein Versuch, den Adoptionsprozess zu steuern.

In der Zeolithsynthese<sup>[22]</sup> beeinflussen Templatmoleküle die Katalysatorstruktur in einer Weise, dass die erwünschte Reaktion begünstigt wird, indem sie die Mikrokavitäten des Katalysators an die Form der Reaktionszwischenstufen adaptieren.

Aus der Komplexitätswissenschaften entlehnte Methoden sind eine Inspiration für zukünftige Theorien des Katalysatordesigns. Insbesondere die Theorien der katalytischen Materialsynthese könnten hierdurch enorm profitieren.

Eingegangen am 18. Dezember 2013,  
veränderte Fassung am 27. März 2014  
Online veröffentlicht am 2. Juni 2014

- [1] J. J. Berzelius, *Edinburgh New Philos. J.* **1836**, 21, 223.
- [2] *Engineering of Chemical Complexity* (Hrsg.: A. S. Mikhailov, G. Ertl), World Scientific, Singapore, **2013**.
- [3] I. Prigogine, *From Being to Becoming*, Freeman, New York, **1980**.
- [4] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1894**, 15, 705.
- [5] P. Sabatier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1984.
- [6] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, J. K. Nørskov, *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, Elsevier, Amsterdam, **2008**, pp. 255–322.
- [7] G. A. Somorjai, *Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, **1994**.
- [8] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 046193.
- [9] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 5921; O. Kortlüke, V. N. Kuzovkov, W. von Niessen, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2164.
- [10] G. Ertl, *Reactions at Solid Surfaces*, Wiley, **2009**.
- [11] R. M. May, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2013**, 371, 20120376.
- [12] F. C. Frank, *Biochim. Biophys. Acta* **1953**, 11, 459.
- [13] K. Soai, T. Shibata, H. Morida, K. Choji, *Nature* **1995**, 378, 767.
- [14] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst.-Chem.* **1928**, 7, 97–118.
- [15] J. H. Wilson, C. P. M. de Groot, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7860–7866.
- [16] U. Olsbye, M. Bjorgen, S. Svelle, K. P. Lillerud, S. Kolboe, *Catal. Today* **2005**, 106, 108–111.
- [17] H. Bluhm, M. Havecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, A. Liskowski, R. Schlägl, D. S. Su, *Top. Catal.* **2003**, 23, 99–107.
- [18] G. C. Finnigan, V. Hanson-Smith, T. H. Stevens, J. W. Thornton, *Nature* **2012**, 481, 360.
- [19] F. H. Arnold, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 125.
- [20] M. T. Reetz, K. E. Jaeger, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 200, 31; M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12480.
- [21] M. Eigen, *From Strange Simplicity to Complex Familiarity*, Oxford University Press, Oxford, **2013**.
- [22] C. R. A. Catlow, R. A. van Santen, B. Smit, *Computer Modelling of Microporous Materials*, Elsevier, Amsterdam, **2004**.