

Design von Katalysatoren

Ein Großteil der chemischen Produkte wäre ohne Katalysatoren gar nicht oder zumindest nicht wirtschaftlich herstellbar. Diese Stoffe beschleunigen Reaktionen, ohne selbst verbraucht zu werden. Seit ihrem ersten Einsatz zu Anfang des Jahrhunderts bis in unsere Zeit findet man geeignete Katalysatoren im wesentlichen durch Ausprobieren. Mittlerweile aber sind die zugrundeliegenden Mechanismen immer besser bekannt, und neue Katalysatoren lassen sich gezielter entwickeln.

Grundlagen heterogener Katalyse

Von Gerhard Ertl

Eine merkwürdige Gruppe von Reaktionen suchte der schwedische Chemiker Jöns Jacob Freiherr von Berzelius (1779 bis 1848) zu klassifizieren, als er 1835 den Begriff Katalyse – griechisch für Auflösung – in die Terminologie der Chemie einführte. Das Besondere an ihnen war, daß ein an der Reaktion beteiligter Stoff dabei nicht verbraucht wurde. Dieses Phänomen war zunächst in der Fachwelt heftig umstritten, bis dann der deutsche Chemiker und Philosoph Wilhelm Ostwald (1853 bis 1932; Nobelpreis 1909) vor etwa einem Jahrhundert einen Katalysator als Stoff definierte, der die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne im Endprodukt aufzutauchen.

Indem die Reaktionspartner kurzfristig mit dem Katalysator eine Bindung eingehen, steht ihnen ein Reaktionsweg offen, den sie insgesamt schneller durchlaufen können. Dieses Prinzip ist lebenswichtig: In biologischen Systemen haben Enzyme diese Funktion. Aber auch die chemische und erdölverarbeitende Industrie könnte ohne Katalysatoren nicht bestehen, und in der noch jungen Umweltchemie reinigen solche Substanzen Abgase von Schadstoffen.

Befinden sich Katalysator und reagierende Teilchen im gleichen Aggregatzu-

stand, sind sie zum Beispiel flüssig, spricht man von homogener Katalyse. Häufiger ist allerdings der Katalysator ein Festkörper. Die Reaktionspartner entstammen dann einer angrenzenden flüssigen oder gasförmigen Phase und wechselwirken mit seiner Oberfläche; in solchen Fällen spricht man von heterogener Katalyse (Spektrum der Wissenschaft, Juni 1993, Seite 72). Sie hat ge-

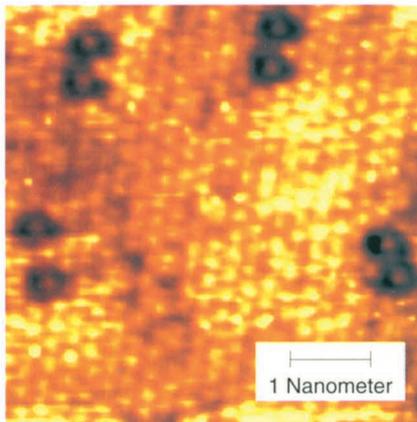


Bild 1: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Platinoberfläche nach Chemisorption von vier Sauerstoffmolekülen.

genüber der tendenziell wirksameren homogenen den großen praktischen Vorteil, daß sich der auf einer Oberfläche fixierte Katalysator nach der Umsetzung sehr leicht vom Produkt trennen läßt.

Musterfall Ammoniaksynthese

Die erste wirtschaftlich bedeutsame heterogene Katalyse wurde zur Synthese von Ammoniak aus Stickstoff (N) und Wasserstoff (H) nach der Reaktionsgleichung $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ genutzt. Zwischen 1905 und 1910 arbeitete der deutsche Chemiker Fritz Haber (1868 bis 1934; Nobelpreis 1918) die Grundlagen aus. Wenige Jahre später gelang dem Chemiker Carl Bosch (1874 bis 1940; Nobelpreis 1931) die großtechnische Umsetzung bei der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, heutzutage kurz BASF genannt. Dazu nutzte er einen von dem Industriechemiker Paul Alwin Mittasch (1869 bis 1953) entwickelten Katalysator, so daß bereits 1913 die Produktion nach dem Haber-Bosch-Verfahren in Ludwigshafen beginnen konnte (Bild 2 links); Mittasch leitete das Ammoniaklabor des Unternehmens von 1917 bis 1932.

Im Jahre 1995 wurden weltweit 142,7 Millionen Tonnen Ammoniak produziert, das damit nach Schwefelsäure das zweitgrößte Chemieprodukt darstellt (Bild 2 rechts). Davon wird der allergrößte Teil zu Düngemitteln weiterverarbeitet. Dem-

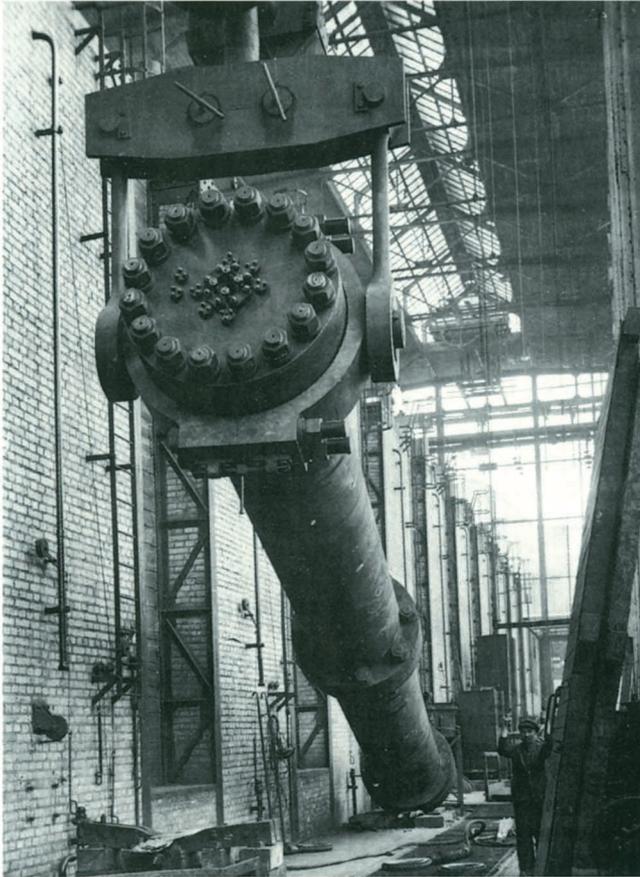


Bild 2: Der erste großtechnische Einsatz von Katalysatoren, entwickelt von dem Industriechemiker Alwin Mittasch und fast unverändert auch heutzutage eingesetzt, war die Herstellung von Ammoniak im Werk Ludwigshafen der Badischen Anilin- &

Soda-Fabrik (BASF). Das linke Bild zeigt den ersten dafür verwendeten Reaktor, das rechte einen heutzutage üblichen. Mittlerweile werden weltweit fast 150 Millionen Tonnen Ammoniak produziert und zum überwiegenden Teil zu Düngemitteln verarbeitet.

entsprechend entwickelt sich die Ammoniakproduktion seit vielen Jahren parallel zum Wachstum der Weltbevölkerung.

Mittasch hatte den geeigneten Katalysator in vielen tausend Einzelversuchen gefunden, und seine Rezeptur wird nach wie vor fast unverändert eingesetzt. Der Katalysator besteht vor allem aus Eisen mit geringen Zusätzen von Kalium, Aluminium und Calcium. Solche sogenannten Promotoren vervielfachen die Aktivität eines derartigen Systems.

Bei der heterogenen Katalyse ist die wirksame Oberfläche von Bedeutung. Im Elektronenmikroskop zeigt sich die des Ammoniak-Katalysators aus etwa zehn Nanometer großen Partikeln aufgebaut (Bild 3). Dadurch stehen für die Reaktion etwa 20 Quadratmeter Fläche pro Gramm Katalysator zur Verfügung.

Vor wenigen Jahren nahm eine Anlage den Betrieb auf, die mit einem Katalysator auf der Basis von Ruthenium arbeitet. Es bleibt aber noch abzuwarten, ob der Mittasch-Katalysator davon langsam verdrängt wird.

Untersuchungen an Modellen

Auch gegenwärtig hat die praktische Katalysatorforschung noch ausgeprägt empirischen Charakter; das heißt, neue werden durch Versuch und Irrtum gefunden. Andererseits versteht man Aufbau und Wirkungsweise einiger heterogener Katalysatoren – wie diejenigen für die Ammoniaksynthese – mittlerweile recht gut, kann sie also gezielter entwickeln. Dazu trägt ein ganzes Arsenal neuer physikalischer Methoden bei, die Einblicke bis in die atomaren Details einer reagierenden Oberfläche ermöglichen.

Den prinzipiellen Mechanismus aus heutiger Sicht wollen wir im folgenden an der im Autoabgas-Katalysator ablaufenden Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid (CO₂) nach der Reaktionsgleichung $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ schildern.

Die umzusetzenden Gase durchströmen einen Konverter. Dieser ist mit einer keramischen Wabenstruktur gefüllt, deren Wände wieder mit kleinen Partikeln

des Katalysatormaterials – in der Regel einer Mischung aus Platin und Rhodium – bedeckt sind. Die Oberflächen dieser Partikel sind Kristallebenen, auf denen die katalytischen Elementarschritte ablaufen: Aus der Gasphase auftreffende Moleküle binden sich an die Oberfläche, man spricht von Chemisorption. Dabei wird die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung innerhalb von Kohlenmonoxidmolekülen (CO) nur modifiziert, die Bindung in Sauerstoffmolekülen (O₂) aber aufgebrochen.

Die chemisorbierten Moleküle und Atome sind auf der Oberfläche beweglich und können miteinander wechselwirken, wobei wiederum neue Bindungen ausgebildet werden können. So entsteht im vorliegenden Fall aus der Kollision von chemisorbiertem Sauerstoff und Kohlenmonoxid ein Kohlendioxidmolekül, das sofort desorbiert, also in die Gasphase übertritt. Bindungsplätze auf der Katalysatoroberfläche werden somit wieder frei und stehen erneut für eine Reaktion zur Verfügung. Bei einer typischen

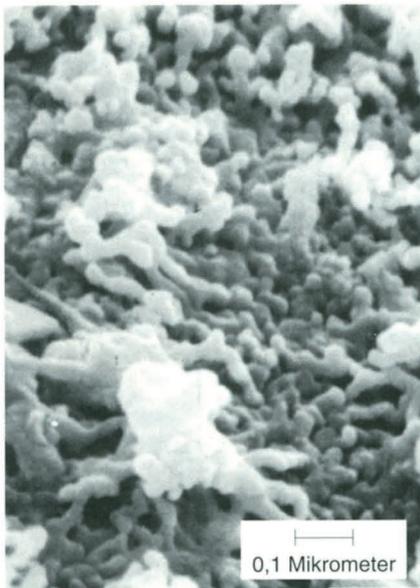


Bild 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Mittasch-Katalysators für die Ammoniaksynthese, wie er seit 1913 kaum verändert industriell genutzt wird.

Betriebstemperatur von 200 Grad Celsius dauert dieser Vorgang etwa eine zehntausendstel Sekunde.

Die Oberflächen von Katalysatoren sind freilich in der Realität recht inhomogene Systeme, denn ihre Zusammensetzung und Struktur – und damit auch ihre Reaktivität – variieren. Um trotzdem detaillierte Vorstellungen zu gewinnen, untersucht man Modellsysteme, in denen bestimmte Einflußgrößen keine Rolle spielen beziehungsweise gezielt verändert werden. Das bedeutet in diesem Zusammenhang, Oberflächen möglichst genau definierter Zusammensetzung und Struktur zu erzeugen, also von Fremdatomen freie mit einheitlicher Gitterkonfiguration. Dazu eignen sich Einkristalle, die unter Ultrahochvakuum-Bedingungen untersucht werden.

Die wichtige Fähigkeit, Bindungen in Molekülen ohne großen Energieaufwand aufzubrechen und dabei die Bruchstücke festzuhalten, hat mein Mitarbeiter Joost Winterlin für ein zweiatomiges Molekül wie O_2 mit dem Rastertunnelmikroskop studiert. Bei einer Temperatur von minus 120 Grad Celsius wurden von einer Platin(111)-Einkristalloberfläche Sauerstoffmoleküle unter Bindungsbruch chemisorbiert (Bild 1). Weil dabei Überschußenergie frei wird, fliegen die beiden Atome noch etwa einen halben Nanometer (millionstel Millimeter) weit auseinander – bei diesem Material sind das zwei Gitterabstände –, ehe sie zur Ruhe kommen. Erhöht man die Tempe-

ratur, so werden die chemisorbierten Sauerstoffatome beweglich; bei Raumtemperatur halten sie sich an einem Ort nur noch für etwa eine zehntel Sekunde auf. Dabei verändern sie die elektronische Struktur der Oberfläche in ihrer unmittelbaren Umgebung, und das wiederum ermöglicht die Wechselwirkung zwischen chemisorbierten Teilchen.

Im vorliegenden Falle dissoziierten die O_2 -Moleküle auf einem perfekten Bereich der Einkristall-Oberfläche. Häufig gibt es aber Defekte wie Stufen infolge einer weiteren Atomlage. Dort ist die katalytische Aktivität oft erhöht.

Zweidimensionale Kristalle

Die Wechselwirkungen zwischen chemisorbierten Atomen und Molekülen bewirken häufig, daß sich bei höheren Konzentrationen – also stärkerer Bedeckung der Oberfläche – und ausreichender Beweglichkeit geordnete Phasen ausbilden. Man hat dann quasi zweidimensionale Kristalle. Wie sich die Struktur von dreidimensionalen mittels Interferenz von Röntgenstrahlen aufklären läßt, kann man zweidimensionale – allerdings mit deutlich höherem Aufwand – durch Beugung niederenergetischer Elektronen analysieren.

Wir untersuchten beispielsweise, wie die Bedeckung einer Rhodium(111)-Oberfläche mit Kohlenmonoxidmolekülen ihre Fähigkeit beeinflusst, das Gas in Kohlendioxid umzusetzen (Bild 4). Demnach sind die CO -Moleküle, wenn ihre Zahl etwa ein Drittel jener der Rhodiumatome in der obersten Atomlage ausmacht, jeweils an ein Rhodiumatom gebunden und bilden einen abschirmen-

den Teppich, der die Chemisorption und damit die Spaltung von O_2 verhindert. So wird verständlich, daß die katalytische CO -Oxidation bei höherer Bedeckung mit dem zu entgiftenden Schadgas zum Erliegen kommt: Einer der Reaktanden wirkt selbst als sogenanntes Katalysatorgift. Erst wenn die Temperatur etwa 150 Grad Celsius übersteigt, verläßt ein Teil der Kohlenmonoxidmoleküle wieder die Oberfläche und macht Plätze für die Sauerstoff-Chemisorption frei. Aus diesem Grunde ist der Katalysator von benzinbetriebenen Fahrzeugen beim Kaltstart wirkungslos.

Die chemisorbierten Sauerstoffatome sind, wie die Untersuchungen zeigen, jeweils an drei benachbarte Rhodiumatome der Oberfläche gebunden (Bild 4 b). Sie bilden somit eine relativ offene Struktur, in die ohne weiteres Kohlenmonoxidmoleküle zusätzlich aufgenommen werden können (Bild 4 c). Sauerstoff und Kohlenmonoxid liegen dann in unmittelbarer Nachbarschaft und können leicht zu Kohlendioxid reagieren. Die Bindung dieses Moleküls an die Oberfläche ist so schwach, daß es – wie erwähnt – sofort desorbiert.

Bei kontinuierlichem Fluß von Sauerstoff und Kohlenmonoxid über die Oberfläche des Modells stellen sich die Oberflächenbedeckung und die Reaktionsgeschwindigkeit meist zeitlich konstant ein, und zwar je nach den Partialdrücken der beiden Gase und der Temperatur. In der Praxis werden beispielsweise verschiedene Kristallflächen und Strukturdefekte unterschiedliche Aktivitäten aufweisen, die sich aber zu einer – dann wieder zeitlich konstanten – Gesamtaktivität summieren sollten.

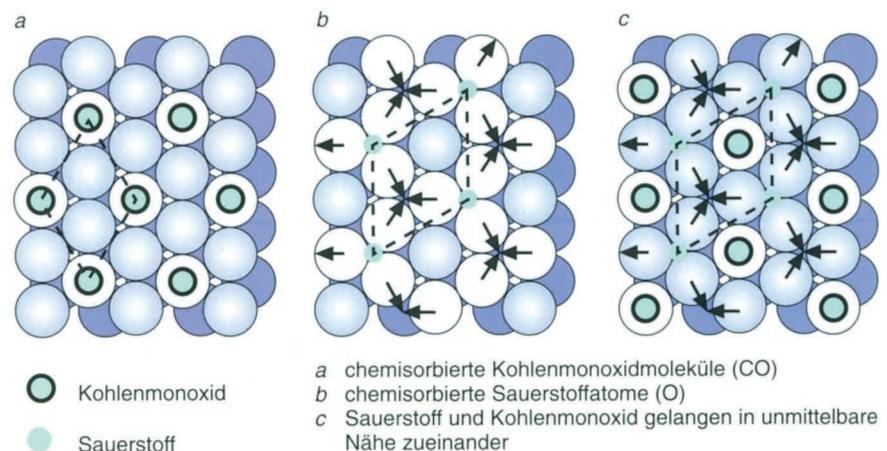


Bild 4: Strukturmodelle für geordnete Chemisorptionsphasen auf einer Rhodiumoberfläche. An einer Bindung beteiligte Rhodiumatome einer Lage sind hell darge-

stellt, solche, die zur darunterliegenden Schicht gehören, dunkel. Pfeile zeigen eine Verrückung infolge der Bindung, gestrichelte Linien die Einheitszelle des Gitters.

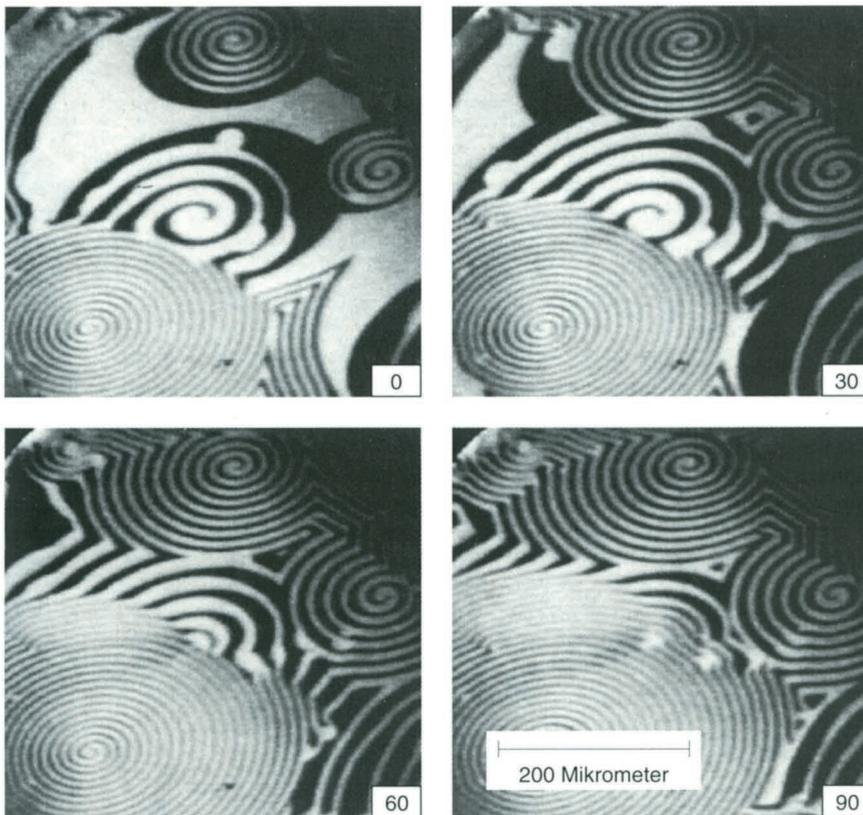


Bild 5: Entwicklung von Spiralmustern auf einer Platinoberfläche während der katalytischen Kohlenmonoxid-Oxidation (Angaben in Sekunden). Dunkle Bereiche sind vorwiegend mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckt, helle mit Kohlenmonoxid. Die Längenskala von 200 Mikrometern (tausendstel Millimetern) ergibt sich aus der Kinetik der Reaktion und dem Diffusionsverhalten der chemisorbierten Stoffe.

Nichtlineare Effekte

Überraschenderweise ist das aber nicht unbedingt der Fall: Bei der Kohlenmonoxid-Oxidation an handelsüblichen Platin-Katalysatoren entdeckten Mitarbeiter des Instituts für Physikalische Chemie der Universität München bereits 1970, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für bestimmte Parameterbereiche periodisch variieren kann. Inzwischen wurde dieses Verhalten in unserem Labor auch mit modellhaften Einkristalloberflächen untersucht. Demnach

kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur oszillieren, sondern sogar chaotisch werden. Auch verteilen sich die chemisorbierten Moleküle nicht unbedingt gleichmäßig auf der Oberfläche, sondern können Konzentrationsmuster ausbilden, die sich mit der Zeit wellenartig ausbreiten (Bild 5).

Diese Phänomene sind in dem nichtlinearen Charakter der Prozesse begründet. Die nichtlineare Dynamik ist derzeit eines der aktuellsten Gebiete naturwissenschaftlicher Forschung, das zur Klärung raumzeitlicher Strukturbildungen in

sehr unterschiedlichen Bereichen von Physik, Chemie, Biologie und Ingenieurwesen herangezogen wird und sich im vorliegenden Beispiel sehr schön experimentell präsentiert.

Darin begründete Effekte haben durchaus Konsequenzen für die praktische Katalyse. Außer der erwähnten Schwankung der Reaktionsgeschwindigkeit kann der Prozeß auch seine Temperatur bei ansonsten konstanten äußeren Bedingungen variieren, und Reaktionsfronten breiten sich von aktiveren in weniger reaktive Bereiche einer Katalysatoroberfläche aus. Schließlich ist daran zu denken, durch bewußte Mikrostrukturierung von Katalysatoren derartige Phänomene zu nutzen, um die Ausbeute eines bestimmten Produkts selektiv zu fördern. Insgesamt gibt die Kenntnis der atomaren Vorgänge bei der heterogenen Katalyse die Möglichkeit, die Katalysatorforschung gezielter anzugehen.

Prof. Dr. Ertl ist Physiker. Er habilitierte sich 1967 in physikalischer Chemie an der Technischen Hochschule München. Von 1968 bis 1973 war er ordentlicher Professor und Direktor am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Hannover. Danach hatte er die gleiche Funktion an der Universität München inne, bis er 1986 das Direktorat des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin übernahm. Zudem ist er Honorarprofessor an der Freien Universität Berlin, der Technischen Universität Berlin und der Humboldt-Universität zu Berlin. Er erhielt zahlreiche nationale und internationale Auszeichnungen, darunter den Preis der japanischen Stiftung für Wissenschaft und Technologie und den Leibniz-Preis der Deutschen Forschungsgemeinschaft, war Gastprofessor zahlreicher amerikanischer Universitäten und ist Mitglied verschiedener wissenschaftlicher Akademien.