

Katalyse – moderne Alchemie?

Alte Fragen, neue Antworten!

DOI: 10.1002/cite.201250750

Die Katalyse hat eine zentrale Bedeutung in der Chemischen Industrie und deshalb auch einen hohen wirtschaftlichen Stellenwert. Dies hat eine Datenflut – Literatur, Patentreiteratur, Studien, Kongresse, u. v. m. – zur Folge, was die Orientierung erschwert.

Im Jahr 1990 diskutierten vier Katalytiker – zwei aus der Industrie (Dr. Karl Kochloeffl, Süd-Chemie AG, München und Dr. Matthias Schwarzmann, BASF AG, Ludwigshafen) und zwei Hochschulvertreter (Prof. Dr. Manfred Baerns, Ruhr-Universität Bochum und Prof. Dr. Jochen Bock, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin) – über den Stand der Technik und die Entwicklung des Fachgebietes (*Chemische Industrie*, 1990, 10, Oktober, 43–46).

Die damals diskutierten Fragen haben auch 23 Jahre später noch Bestand. Sie wurden nun erneut von kompetenten Partnern diskutiert, die paritätisch die industrielle und die nichtindustrielle Forschung repräsentieren (Prof. Dr. Manfred Baerns, Ruhr-Universität Bochum, Dr. Dirk Demuth, BASF AG, Ludwigshafen, Dr. Richard W. Fischer, Technische Universität München und Prof. Dr. Hans-Joachim Freund, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin), und ergeben ein Meinungsbild über Fortschritt, Trends und ungelöste Probleme sowie über die Streitfrage nach dem Realitätsbezug der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Katalyse.

Sie können wie ein Wegweiser in einer unübersichtlichen Landschaft auf die gelösten und anstehenden Probleme hinweisen und außerdem den Fortschritt der letzten 23 Jahre aufzeigen.

Der Dechema-Blog (<http://dechema.wordpress.com/2013/11/19/katalyse/>) enthält beide Interviews in vollständiger Länge. Die Fragen stellte Dr. Hans Kral.

Am Anfang des letzten Jahrhunderts hat die Grundlagenforschung den technischen Fortschritt auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse bestimmt. Das belegen vier Nobelpreise für katalytische Prozesse. Was hat sich seitdem geändert?

Demuth: Seit dem Jahr 2000 wurden erneut Auszeichnungen für Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse vergeben, wenn auch – mit Ausnahme des Nobelpreises für Gerhard Ertl – auf dem gewöhnlich als „Homogene Katalyse“ bezeichneten Arbeitsgebiet. In der Zeit davor hatte sich eher die Vergabe-Politik des Nobelkomitees als die Leistungskraft der heterogenen Katalyse geändert. Auch nach den bahnbrechenden Entwicklungen in der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts hat es grundlegend spektakuläre Entwicklungen gegeben: man denke nur an den industriellen Einsatz von Zeolithen im FCC-Verfahren, an die Reppe-Chemie, an die Entwicklung hochselektiver Katalysatoren für die Oxidation von Propen zu Acrolein/Acrylsäure, an die Entwicklung des Katalysators für die Herstellung von Ethylenoxid aus Ethylen oder auch an die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in einem Überschuss von 98 % Ethylen. Genau wie zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts entstanden diese Verfahren in Industrie-Laboratorien, weil es ein klar definiertes und auch wirtschaftlich begründetes Entwicklungsziel gab. Gleichzeitig gab es Persönlichkeiten, die erkannten, dass ihre im Labor gemachten Ent-

deckungen geeignet waren, diese Ziele zu erreichen. Dies wurde so auch schon im Jahr 1990 gesehen.

Fischer: Kaum ein industriell geführtes chemisches Verfahren kommt heutzutage ohne heterogene, (klassisch) homogene oder enzymatische Katalyse aus. Im Verlauf der letzten 25 Jahre ist auch eine Verzahnung der verschiedenen Katalyse-Systeme erfolgt, so haben sich Verfahren etabliert, die die Vorzüge der homogenen und der heterogenen Katalyse verbinden. Prominentes Beispiel ist hier die effiziente Hydroformylierung kurzkettiger Olefine in Mehrphasen-Systemen mittels wasserlöslicher, hochaktiver und vergleichsweise robuster Ligand-Metall-Systeme. Weitere Beispiele sind der SHOP-Prozess zur Synthese höherer Olefine oder das IFP-Verfahren. Aktuelle Entwicklungen befassen sich in diesem Zusammenhang mit sogenannten SILP-Systemen (= supported ionic liquid phase) die effiziente Homogenkatalysatoren, in nichtflüchtiger aber flüssiger Salzphase (als Lösungsmittel) gelöst, auf festen Trägermaterialien einsetzen. Nicht zuletzt durch die spezifisch einstellbaren Eigenschaften der Solvent-Phase können hier maßgeschneiderte Mehrphasen-Katalysatoren entwickelt und eingesetzt werden. Auch hier zeigt sich, dass akademische Forschung dieses Wissensgebiet gleichfalls verfolgt und in bestimmten Fällen ein Erfahrungs- und Kenntnisaustausch erfolgen kann.

Freund: Die Grundlagenforschung in der Katalyse – mein Statement bezieht sich auf die Oberflächenchemie – hat sich in den letzten Jahrzehnten sehr weit fortentwickelt. Es gab das Zeitalter der oberflächenanalytischen Methoden unter ultrahohen Vakuumbedingungen, die uns früher unglaublich erscheinende Einblicke in die atomaren Prozesse an Festkörperoberflächen, idealerweise an Metall-Einkristall-Oberflächen, ermöglichten. Das war die 1990 von Jochen Block erwähnte „Phase intensiver Kleinarbeit, um viele Einzelheiten der Chemie an Festkörperoberflächen zu verstehen“, die 2007 mit dem Nobelpreis für Gerhard Ertl gekrönt wurde.

In den letzten Jahrzehnten hat die Grundlagenforschung in der Katalyse die thematische Breite (Bio-, Elektro-, Photo-Katalyse sowie die Homogene Katalyse usw.) ausgedehnt und das methodische Spektrum entsprechend erweitert.

Baerns: Die 1990 gegebene Antwort ist heute noch gültig und soll deshalb wiederholt werden: „Die bei einer katalytischen Reaktion ablaufenden Vorgänge werden in Einzelfällen (z. B. Ammoniak-Synthese oder auch einige Oxidations- und Hydrierreaktionen) heute sicher sehr gut verstanden, ohne dass damit jedoch schon eine umfassende Theorie der heterogenen Katalyse besteht,“ obwohl in den letzten 20–25 Jahren erhebliche Fortschritte erzielt wurden. Beispielhaft seien die Arbeiten von Somorjai und Schlögl zur Nanostruktur metalloxidischer Katalysatoren erwähnt, wodurch detaillierte Kenntnisse über deren Wirkungsweise gewonnen werden konnten. Noskov sagte in seiner Gruppe die katalytische Wirkungsweise verschiedener Übergangsmetall(oxid)oberflächen für die klassische Hydrierung von CO zu Methanol mittels der „density functional theory“ Berechnungen voraus. Ausgetestete Legierungen zeigten vergleichbare Aktivitäten wie die industriell verwendeten Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysatoren. Die Ergebnisse dieser methodisch neueren Arbeiten der Grundlagenwissenschaft werden sicher bald Erfolg in der industriellen Praxis haben. Eingehende Erkenntnisse zu metallischen Katalysatoren wurden bereits von H. J. Freund beantwortet.

Die zentrale Bedeutung der Katalyse in der chemischen Industrie ist unbestritten. Trotzdem erfolgen Entwicklung und Optimierung neuer Katalysatoren meist empirisch. Warum?

Baerns: Die Entwicklung heterogener Katalysatoren ist eine komplexe Thematik, die m. E. erst in den letzten 20 Jahren wirklich zu einer auf Grundlagenwissen basierenden Vorgehensweise geführt hat. Dies soll im Folgenden erläutert werden: Aus praktischer Sicht ist seit langem bekannt, dass die Bedingungen der Herstellung eines katalytisch wirksamen Feststoffes die Leistung des fertigen Katalysators, d. h. Aktivität, Selektivität und Deaktivierung, beeinflussen. In dem Herstellungsverfahren wird meist nur ein Katalysatorvorläufer erhalten, während die aktive Phase üblicherweise erst bei dessen Konditionierung gebildet wird, die meist in Gegenwart der reagierenden Moleküle erfolgt. Die aktiven Zentren werden oft in einer aus mehreren Übergangsmet-

alloxiden bestehenden Festkörper-Matrix gebildet. Ähnlich wie bei Metall-Katalysatoren hängt die katalytische Aktivität und Selektivität von der Nanostruktur dieser Materialien ab. Unterschiedliche Ergebnisse von Katalysatoren der gleichen Zusammensetzung können meist auf das Phänomen der Nanostrukturierung zurückgeführt werden, das wiederum durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen beeinflusst wird.

Beispielhaft sei ein quaternärer Übergangsmetall-Oxid Katalysator erwähnt, der aus den Oxiden von Mo, V, Te, und Nb besteht und für die selektive Oxidation von Propan zu Acrylsäure sehr interessant ist. Je nach den spezifischen Bedingungen der Vorbereitung kann der Katalysator aus zwei katalytischen Phasen, die durch Anwendung einer Sol-Gel-Technik erhalten wurden, zusammengesetzt sein. Die Phase M1 ist orthorhombisch und die Phase M2 ist pseudo-hexagonal; durch beide Phasen wird die Selektivität bestimmt. Gute Katalysatoren für die selektive Oxidation von Propan zu Acrylsäure zeichnen sich durch chemische und strukturelle Homogenität, angepasste Porenstruktur, gleichmäßige Kornverteilung und eine geeignete Form der Nanopartikel und deren mechanische Stabilität aus.

Die Optimierung der Herstellungsverfahren erfolgt mehr oder weniger empirisch, da dieses Erfahrungsgebiet nicht im Fokus der Grundlagenforschung steht. Hilfreich bei der Entwicklung ist das Know-How (und Patentliteratur) speziell über diverse Verfahren sowie über die verwendeten Präkursoren. Dabei ermöglicht es der Einsatz von High-Throughput-Methoden unter Einschluss evolutionärer (genetische Algorithmen) oder auch anderer Optimierungsstrategien, die Herstellverfahren zu beschleunigen und schnell zu neuen Katalysatorzusammensetzungen zu gelangen. Hierauf wird im Nachfolgenden aus industrieller Sicht weiter eingegangen.

Demuth: Um diese Frage beantworten zu können, muss man die Komplexität der heterogenen Katalyse in der chemischen Industrie verstehen. Ich will versuchen, dies anhand der verschiedenen Arbeitsebenen eines katalytischen Systems aus Aktivzentrum, Katalysatorformkörper, Katalysatorbett und katalytischem Reaktor zu erläutern. Als Beispiel soll die Selektivhydrierung an einem Palladiumkatalysator dienen:

Zoomt man bis auf die atomare Ebene einer der äußeren Kristallflächen von einem der im Katalysator enthaltenen Pd-Cluster ein, so stellt man fest, dass diese Ebene nicht perfekt ist, sondern Defekte aufweist und zudem diese Kristallfläche eine Grenzfläche mit den anderen Kristallflächen besitzt. Dort unterscheidet sich die lokale Umgebung der Pd-Atome von derjenigen in der Kristallfläche. Zoomt man weiter, bis man den gesamten Pd-Cluster betrachten kann, stellt man fest, dass es mehrere Kristallflächen mit Korngrenzen (intergrain boundaries) gibt, zudem macht sich der Träger jetzt bemerkbar, denn es gibt Kristallflächen die an die Oberfläche des Trägers angrenzen und somit wieder eine andere Umgebung für die Pd-Atome besitzen. Zoomt man noch eine Stufe weiter, so stellt man fest, dass

der Träger selbst keine durchgehende ideale Oberfläche ist, sondern aus kleinen Domänen mit defekthaltigen Oberflächen besteht, die ein poröses Gebilde ergeben, auf denen sich die Pd-Cluster in verschiedenen Größen verteilt haben. Auch hier hat jeder Pd-Cluster seine eigene einzigartige Umgebung. Zoomt man noch weiter aus, so stellt man fest, dass der Träger einen Formkörper bildet, z. B. eine Kugel mit 2 mm Durchmesser. Wenn wir für unser Beispiel von einer homogenen Verteilung des Palladiums in diesem Formkörper ausgehen, so finden wir Pd-Cluster sowohl an der äußeren Oberfläche als auch im Inneren des Formkörpers, und somit wieder in einer jeweils einzigartigen Umgebung. Für eine technische Anwendung wird nicht ein einziger, sondern es werden mehrere tausend Formkörper in einen Reaktor gefüllt. Die Lage der einzelnen Formkörper im Reaktor stellt ebenfalls wieder eine einzigartige Umgebung dar: je nachdem wie die Gas- und/oder Flüssigkeits- und/oder Temperaturverteilung ist, befindet sich jeder Formkörper in einer anderen Reaktionsumgebung.

Bis hierher haben wir uns nur mit den statischen Aspekten beschäftigt. Unter Reaktionsbedingungen hat man zudem mit dynamischen Aspekten zu tun: Kristallflächen werden unter Einwirkung der Reaktanden rekonstruiert, die Pd-Cluster wachsen und wandern auf der Oberfläche, die Edukte müssen zu den katalytisch aktiven Zentren wandern, es wird Energie freigesetzt, etc.

In der heterogenen Katalyse hat man zwangsläufig immer mit den statischen und dynamischen Aspekten zu tun. Ein System ab initio vollständig zu verstehen würde bedeuten, dass man alle wichtigen statischen und dynamischen Aspekte quantifizieren kann. Dies ist nur für einen Bruchteil der industriellen katalytischen Prozesse ansatzweise erreicht. Die dafür erforderlichen Grundlagen-Arbeiten haben mehrere Jahrzehnte gedauert.

Der empirische Ansatz ist daher für die Entwicklungsarbeit in der chemischen Industrie eine alternativlose Methode, um mit dem hochkomplexen System der heterogenen Katalyse klarzukommen. Ich sehe auch keinen Grund, warum dieses als Forschung zweiter Klasse angesehen werden sollte. Die Entwicklung und Optimierung neuer Katalysatoren verläuft nicht wesentlich empirischer als beispielsweise die Entwicklung und Optimierung neuer Synthesen in der Organischen Chemie. Es gibt ein breites, in vielen Fällen auf validen Arbeitshypothesen fußendes und immer noch wachsendes Verständnis davon, mit welchen Materialien man welche Art Umsetzungen grundsätzlich katalysieren kann, vergleichbar dem grundsätzlichen Verständnis der Chemie funktioneller Gruppen in der Organik. Echte Empirie ist kein stumpfes Abarbeiten oder Sammeln, sondern vor allem die Rückkopplung der eigenen Schlüsse an sauber verstandene Rahmenbedingungen mit dem geschulten und offenen Blick auf experimentelle Fakten.

Fischer: Es gibt nicht *ein* einheitliches, analog funktionierendes, heterogenes Katalysatorsystem, sondern gefällte Systeme, hydrothermal kristallisierte Systeme, imprägnierte

Systeme, beschichtete Systeme, etc. Jedes steht für eine weitgehend eigene „Welt“ im Universum der Heterogenen Katalyse. Dazu kommt eine Vielzahl unterschiedlich ablaufender katalysierter Reaktionen unter unterschiedlichsten, nicht immer statischen Prozess-Bedingungen. Jedes neue Problem bzw. Thema muss daher auch als solches behandelt werden. Aber dies erfolgt nicht immer ausschließlich empirisch, was zwei Beispiele verdeutlichen:

Die Weiterentwicklung leistungsfähiger Methanol-Synthesekatalysatoren in den letzten 15 Jahren, also ca. drei Katalysator-Generationen, ist zum einen durch den erheblichen, existenten Erfahrungsschatz, ganz besonders aber durch die Anwendung modernster Charakterisierungsmethoden technischer Katalysatoroberflächen – auch in situ unter Synthesebedingungen – und die intellektuell aufwendige, akribische Interpretation der Analyseergebnisse beflügelt worden. Durch die Symbiose von Praxisdaten und anwendungsbezogenen Theorien konnten Präparationsmethoden abgeleitet werden, die dann rasch und sehr erfolgreich in die Fertigung implementiert wurden.

Der Einsatz kombinatorischer Methoden zur Parallelsynthese von heterogenen Katalysatoren sowie deren Testung unter realistischen Bedingungen in leistungsfähigen High-throughput-Anlagen beschleunigt das primäre und sekundäre Screening eminent. Bedient man sich beim Data-Mining sowohl bei der Auswahl der [Start-]Parameter (via statistischer Versuchsplanung) als auch bei der Identifizierung der neuen Syntheseparameter der nächsten (und übernächsten und über-über-nächsten, etc.) Generation(en) selbstlernender neuronaler Netzwerke, gibt man dem rein empirischen Vorgehen jeweils die optimierte Richtung vor. In bisher unbekannt kurzen Zyklus-Zeiten gelangt man somit oft zu einem hervorragenden Ziel.

Freund: Der Wunsch, katalytische Eigenschaften vorherzusagen ist nicht neu, wie Prof. Block in der vergangenen Interviewrunde bereits feststellte: „Dies kam z. B. 1968 auf dem *International Congress of Catalysis* zum Ausdruck, als das Hauptthema *Principles of Predicting Catalytic Activity* lautete“. Da das Auffinden von neuen Katalysatoren sowie deren Optimierung ein mehrdimensionales Problem darstellt, wird die Kombination von theoretischem Wissen, bereichert durch die Ergebnisse der „surface science“, mit empirischen Methoden nach wie vor den dominierenden Zugang darstellen.

Wie kann der oft zitierte „gap“ zwischen der Grundlagenforschung (Modellkatalysatoren) und der technischen Entwicklung realer Systeme überwunden werden?

Demuth: Erst einmal ist nichts gegen die Verwendung von Modellkatalysatoren zur Aufklärung von katalytischen Elementarschritten einzuwenden. Die eben genannten Erkenntnisse über den Aufbau eines katalytischen Systems gehen ja auf die Grundlagenforschung zurück. Besonders spektakulär sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten von Gerhard Ertl, der mit raffinierten Experimenten den dynamischen Charakter einer Katalysator-Oberfläche nachge-

wiesen hat, als er das Wesen der ursprünglich von Ewald Wicke entdeckten, isothermen katalytischen Oszillationen mit der adsorbat-induzierten Rekonstruktion der Katalysatoroberflächen erklären konnte.

Dennoch habe ich auch an einen Grundlagenforscher den Anspruch, dass ihm bekannt ist, unter welchen Bedingungen die von ihm studierte Reaktion als technischer Prozess abläuft; dieses halte ich sogar für eine zwingende Voraussetzung dafür, den komplexen technischen Prozess im Modellexperiment auf das eigentliche Problem zu reduzieren. Last but not least gehört zum realen System auch die Synthese des Katalysators, die in sehr vielen Fällen zum Ziel hat, eine Defektstruktur zu erzeugen, deren Umwandlung in die Gleichgewichtsstruktur bei Einwirkung der Reaktanden kinetisch gehemmt ist. Dazu bedarf es eines intensiven Informationsaustausches zwischen Grundlagen- und anwendungsorientierter Forschung. Dieser Austausch findet gerade in Deutschland viel zu wenig statt.

Ein Teil des Gaps erklärt sich somit daraus, dass die in der Grundlagenforschung untersuchten Systeme das katalytische Problem nicht „repräsentativ vereinfachen“. Ein Beispiel sind metallkatalysierte Hydrierungen: Technische Hydrier-Katalysatoren sind in aller Regel geträgert, und der Katalysator-Träger ist in vielen Fällen für das Reaktionsgeschehen nicht inert. In diesem Zusammenhang sind die in der Arbeitsgruppe von Herrn Freund präparierten und untersuchten geträgerten definierten Metallcluster ein immer noch idealisiertes und vereinfachtes Modellsystem – aber ein ganzes Stück näher an der Realität als Einkristalloberflächen.

Fischer: Eine Möglichkeit diesen oft systemimmanenten Gap deutlich zu verkleinern, ist es, die Parteien Hochschulen und angewandte industrielle Entwicklung so nahe wie möglich zusammen zu bringen. Ein Code-Word hierfür ist *Industry on Campus*. Mittlerweile gibt es mehrere Beispiele in Deutschland: CaRLa (Uni Heidelberg/BASF, seit 2006), CAT-Catalytic Center (RWTH/Bayer, seit 2008), MuniCat (TU München/Clariant, seit 2010), Joint Lab Unicat (TU-Berlin/BASF, seit 2011). Dies wird exemplarisch an Munic Catalysis (MuniCat) erläutert: Im Rahmen einer strategischen Allianz im Bereich Katalysatorforschung haben sich Clariant und die Technische Universität München zunächst für einen Zeitraum von zehn Jahren der gemeinsamen, auf Augenhöhe erfolgenden, Forschung im Bereich neuer katalytischer Materialien und Methoden verpflichtet. An definierten Projekten, nämlich sowohl anwendungsnahen als auch risikoreicheren Themen, wird gemeinsam an der TUM gearbeitet, und ggf. an Standorten der Clariant wie z. B. in Heufeld, dem wichtigsten Katalysator-Entwicklungslabor der Clariant und ehemals traditionsreichsten Standort der Süd-Chemie, ergänzend entwickelt und skaliert. Durch die unmittelbare Nähe der MuniCat-Forscher (so ist zum Beispiel der Koordinator der Katalyse-Allianz seitens der Clariant an die TUM delegiert) entsteht rasch ein gemeinsames Verständnis der Projektziele und der Detail-Parameter. Die Bindung von akademischer Expertise mit der Scale-Up-

Produktions- und Markt-Erfahrung des industriellen Partners vermeidet Missverständnisse, minimiert Fehlentwicklungen und beschleunigt den Erkenntnisgewinn und nicht zuletzt time-to-market eindrucksvoll.

Freund: Dieses Zeitalter (siehe meine Antwort zur Frage 1) brachte uns die Erkenntnis, dass es drei Lücken (auf das „gap“ hatte Jochen Block schon hingewiesen) zwischen der Grundlagenforschung der genannten Art und der Realkatalyse gibt, die es zu schließen gilt:

- die Materiallücke,
- die Drucklücke,
- die Komplexitätslücke.

Die Materiallücke bildet den Unterschied zwischen einem Metalleinkristall und einem aus verschiedenen Komponenten bestehenden pulverförmigen Realkatalysator ab. Die Drucklücke bezieht sich auf den Druckunterschied zwischen Ultrahochvakuum und Atmosphären- oder höherem Druck. Die Komplexitätslücke schließt alle zusätzlichen Schwierigkeiten, die mit dem Material- und Energie- oder Wärmetransport in einem Reaktor zusammenhängen, ein. Alle drei Lücken sind im letzten Jahrzehnt detailliert angegangen worden, und es haben sich recht klare Antworten abgezeichnet, die auch zum Teil bereits formuliert wurden oder deren Formulierung sich für die nähere Zukunft klar abzeichnet.

Die Materiallücke kann durch systematisches Aufbauen wohldefinierter Modellkatalysatoren – immer vom Einfachen zum Komplexen voranschreitend – überbrückt werden. Der Fortschritt zeigt sich darin, dass man im Gegensatz zu früher in der Lage ist, zwei für die Katalyse wesentliche Aspekte bei Modellen auf atomarem Niveau experimentell zu berücksichtigen, die im Metal Single Crystal Approach nicht berücksichtigt werden konnten: Die Metall-Träger-Grenzfläche und die finite Größe der Metallpartikel. Beides spielt für die Chemie der Systeme eine ausschlaggebende Rolle. Die Bedeutung der Experimente kann erst jetzt in ihrer vollen Breite richtig eingeschätzt werden.

Modelle schließen heute auch Materialsysteme ein, die unter einer flüssigen Phase reagieren. Die Drucklücke bei Reaktionen unter Gasdruck hat sich als ein nicht so gravierendes Problem herausgestellt, weil man die bei hohen Drücken auftretenden hohen Bedeckungen durch tiefe Temperaturen recht gut simulieren kann und darüber hinaus Verfahren entwickelt hat, die es erlauben, bei höheren Drücken und auch erhöhter Temperatur direkte spektroskopische und strukturmorphologische Information zu gewinnen. Als Beispiele für Methoden, mit denen man diese überwinden kann, können Polarisations-Modulations-FT-IR-Spektroskopie, Summenfrequenzmischung, high-PSTM und andere genannt werden. Auf den Gesichtspunkt der Methodenentwicklung hatte bereits Jochen Block im ersten Interview hingewiesen.

Auch bei der Komplexitätslücke haben sich Vorstellungen entwickelt, wie man durch spezielle Techniken, wie zum Beispiel NMR-basierte Techniken, Positron-Annihilation

und andere Techniken, Einblicke in die Komplexität von Reaktoren mit Wärme- und Materialtransport erhalten kann. Außerdem hat die quantentheoretische Modellierung von Oberflächenreaktionen, gekoppelt mit der Modellierung der reagierenden und strömenden Gasphase, weitere wichtige und unerwartete, bis vor kurzem für unmöglich gehaltene Einblicke ermöglicht.

Dies wirft die Frage nach einer allgemeinen Theorie der Katalyse auf. Der Wunsch nach ihr ist alt und resultierte in den Vorstellungen der „active sites“ („aristocratic site“ wie Taylor diese nannte) oder in der von Volkenshtein und Schwab propagierten „electronic theory of catalysis“ (ETC). Alles das sind verschiedene Seiten derselben Medaille. Die allgemeine Theorie der Katalyse ist identisch mit der Theorie der Oberfläche fester Stoffe in ihrer strukturellen Komplexität in Wechselwirkung mit einer reaktiven und reagierenden Gasphase, die das chemische Potenzial des Systems unter Druck bestimmt. Nach einer eigenen, allgemeinen Theorie der Katalyse zu suchen, ist also nicht sinnvoll.

Darüber hinaus spielt im experimentellen Bereich auch die Entwicklung der Mikroskopie im Allgemeinen und der Transmissionselektronenmikroskopie im Besonderen eine wichtige Rolle. Die kürzlich in kommerzielle Mikroskope integrierte Aberrationskorrektur (Cs, sphärische Aberration) hat zu wesentlichen neuen Einblicken in die Struktur von Realoberflächen geführt, die eine Reihe von Vorstellungen, die bisher nur an Modellen entwickelt wurden, für die Realkatalyse bestätigt hat. Zum Beispiel gelingt nun der Nachweis einzelner Fremdatome in einer Matrix eines Trägers sowie der Nachweis und die Abbildung der Morphologie sehr kleiner Teilchen und deren Einfluss auf die beachtete Reaktivität.

Durch die Zusammenschau all dieser Entwicklungen kann man sicherlich einen Trend in Richtung auf eine Überbrückung oder gar einem Schließen der Lücken erkennen. Bei der Modellkatalyse gehen die Bemühungen bei der Mikroskopie noch weiter: bei mit Cs und Cc (chromatische Aberration) korrigierten Mikroskopen kann man hoffentlich bald einzelne Teilchen auf einem Träger auswählen und dann Adsorption und Reaktion daran verfolgen. Insofern kann man optimistisch auf die kommenden Entwicklungen blicken und schließen, dass sich in absehbarer Zeit ein weitergehendes Zusammenspiel von Grundlagen- und angewandter Katalyse-Forschung ergeben wird.

Es stellt sich dann die Frage: Warum untersucht man nicht gleich das reale System? Man muss dabei beachten:

Sofern es sich nicht um triviale Aspekte handelt, weiß man nicht a priori an welchen strukturellen Aspekten die beobachteten Besonderheiten liegen. Diese Information kann nur durch systematische Untersuchungen, die vom Einfachen zum Komplexen fortschreiten, gewonnen werden.

Danach kann man den Einfluss der Gasphase als Funktion von Druck und Temperatur untersuchen, bis man für das Realsystem die entscheidenden Faktoren identifiziert hat.

Baerns: Auch in diesem Fall möchte ich meine alte Antwort wiederholen und sie dann entsprechend ergänzen: „Anzustreben wäre jedoch dabei, daß der einzelne Forscher zur Überwindung des Gaps die Probleme der realen Katalyse kennt und sich darum bemüht, zumindest seine Erkenntnisse zu deren Lösung anzuwenden oder besser noch, seine Grundlagenforschung darauf auszurichten, nach dem Motto von Leonardo da Vinci: „Bedenke, daß du zu jeder Erkenntnis ihre Nutzenanwendung setzen mußt, damit die Wissenschaft nicht unnützlich sei.“ Ein Hauptziel der theoretischen Arbeiten über katalytische Reaktionen, die teilweise mit experimentellen Arbeiten kombiniert wurden, ist die Entwicklung von molekularen Vorstellungen für die heterogene Katalyse. Durch theoretische Modellierung der katalytischen Reaktion und durch In-situ-Charakterisierung von Katalysatoren, insbesondere nanostrukturierter katalytischer Materialien, nimmt das Verständnis über heterogen katalysierte Reaktionen stetig zu. Von einem angewandten Gesichtspunkt her nähert sich die Verbesserung oder sogar die Entwicklung neuer Katalysatoren für industrielle Anwendungen stetig einer Realisierung. Hierauf wurde in den jetzt vorliegenden Antworten ausführlich eingegangen.

Aus all den verschiedenen Kommentaren der Interviewpartner wird deutlich, dass das Wissen über Katalyse enorme Fortschritte gemacht hat. Trotzdem verbleiben noch genügend offene Fragen, die es zu beantworten gilt. Wie diese Antworten zu erhalten sind, wurde ebenfalls aufgezeigt, es sind Antworten, die sowohl für die Wissenschaft als auch für die Industrie dienlich sind.

Das große Ziel, Katalysatoren für neue Prozesse vorherzusagen, ist noch nicht erreicht. Sind aussichtsreiche Methoden erkennbar?

Demuth: Die Frage – so wie sie gestellt ist – suggeriert, dass genau diese Methode der Vorhersage Erfolg haben könnte, was ich stark in Zweifel ziehen möchte. Ich möchte sogar die These aufstellen, dass es gar keinen Bedarf für diese Art von „Vorhersage“ gibt. Ein Bedarf für neue Verfahren und damit verbundene neue katalytische Umwandlungen kann aus zwei Gründen entstehen:

Zum einen stehen neue Rohstoffquellen zur Verfügung. Dann muss in jedem Einzelfall genau geprüft werden, ob sich unter Berücksichtigung von thermodynamisch möglichen Umsätzen, dem erforderlichen Energie-Einsatz und einer als optimal angenommenen Produktselektivität ein Vorteil gegenüber der etablierten Alternative ergeben kann. Thermodynamische Limitierungen lassen sich manchmal durch geschickte Verfahrensführung, aber nicht durch den Katalysator umgehen. Wenn die Prüfung der genannten Randbedingungen positiv ausfällt, beginnt die Suche nach einem Katalysator, der die im Bewertungsszenario angenommene Produkt-Selektivität auch tatsächlich besitzt. Wenn man zu diesem Zeitpunkt vorhersagen könnte, wie der Katalysator aussehen sollte, wäre das höchst wünschenswert. Es gab vor etwa 20 Jahren Versuche, diese Aufgabe mit einem EDV-gestützten Experten-

system zu lösen, das die personengebundene Empirie ablösen sollte. Vielleicht lohnt es sich, diesen Ansatz mit der heute verfügbaren Rechenleistung und den für Suchmaschinen entwickelten Algorithmen noch einmal aufzugreifen.

Zweitens gibt es Fälle, in denen die Anwendungs-Funktionalitäten einer etablierten Chemikalie durch eine ganz anders aufgebaute Chemikalie für den gleichen Einsatz ersetzt werden kann. Als Beispiel möchte ich Verpackungspolymere nennen, wo in Teilgebieten Poly-Ethylen durch Poly-Milchsäure ersetzt worden ist. In solchen Fällen entsteht wieder ein Bedarf nach neuen Verfahren.

Wichtig ist, dass in beiden Fällen der Nachweis geführt werden muss, dass sie unter bestimmten Rahmenbedingungen im Wettbewerb bestehen können. Entwicklungen, die diesen Test nicht bestehen, haben jedenfalls in der Industrie keine Chance.

Fischer: Dem oben Gesagten schließe ich mich voll an. Je nach System sind Vorhersagen für verbesserte Katalysatoren für etablierte Prozesse und Produkte in Grenzen machbar und damit Optimierungen planbar – dies ist aber keine Gesetzmäßigkeit. Für neue Prozesse ist dies nicht auszuschließen, hängt aber streng vom zu betrachtenden Fall ab und ist nicht zu verallgemeinern. Eine „Weltformel“ für die Katalyse ist nicht zu erwarten.

Freund: Die Entwicklung von Prognosemethoden in Kooperation mit anderen Disziplinen wird erst dann erfolgen, wenn „für das Realsystem die entscheidenden Faktoren identifiziert sind“ (siehe letzter Satz meiner Antwort für die dritte Frage).

Baerns: Auch hier ist es angebracht, mein altes Statement kurz zu wiederholen: „Bei der Beschränkung auf eine mögliche Voraussage der Aktivität und der Selektivität als Ausdruck des katalytischen Verhaltens eines Feststoffes für eine vorgegebene katalytische Reaktion lässt sich gewiss sagen, daß hier in den beiden letzten Jahrzehnten bedeutende Fortschritte gemacht worden sind. In Einzelfällen sind durchaus vorzeigbare Ergebnisse erzielt worden. Die Zeolith-Katalyse, besonders zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen ist hierfür ein ausgezeichnetes Beispiel: Für die Aktivität ist meist die Säurestärke das entscheidende Kriterium, während für die Selektivität die Geometrie bestimmend ist.“

Ab 1960/1970, als Zeolithe in verschiedenen Spezifikationen erstmals in der Katalyse eingesetzt wurden, erhielt deren Charakterisierung durch Pulver-Röntgenbeugungs-, NMR und Transmissionselektronenmikroskopie große Bedeutung; es konnten wichtige Informationen im molekularen bzw. auch atomaren Maßstab bereitgestellt werden. In den letzten zwei Jahrzehnten wurde die Verwendung von In-situ-Charakterisierungsmethoden ausgedehnt; damit können die katalytischen Materialien unter Bedingungen der katalytischen Reaktion, d. h. in Gegenwart der Reaktanden, über einen weiten Bereich der experimentellen Bedingungen charakterisiert werden. Solche Methoden werden

mittlerweile als unverzichtbares Werkzeug in allen modernen katalytischen akademischen und industriellen Laboratorien eingesetzt.

Bislang sind wir fast ausschließlich auf die Probleme der Katalyse im engeren Sinne eingegangen, ohne die Art der Durchführung heterogen katalysierter Reaktionen in den Fokus zu stellen, die durch das Gebiet der Reaktionstechnik katalytischer Reaktionen erfasst werden.

Welche Entwicklungslinien sind erfolgversprechend und sollten deshalb mehr Beachtung finden?

Demuth: Ich wundere mich, wie selten Heterogenkatalysatoren als thermodynamisch kontrollierte Aggregatzustände untersucht, diskutiert und verstanden werden. Insbesondere oxidische Katalysatoren sind in ihrer chemischen Zusammensetzung oder Struktur und damit wiederum auch in ihrer Reaktivität abhängig von den Prozessbedingungen oder dem Reaktionsfortschritt und damit etwa auch von ihrer Position innerhalb einer Reaktorfüllung. Auch dort werden sie direkt thermodynamisch kontrolliert. Hier seien etwa Styrol-Katalysatoren bei tiefen Dampf/Ethylbenzol-Verhältnissen oder Bi/Mo-Oxid-Katalysatoren bei tiefen Sauerstoffpartialdrücken genannt. Auch wenn es gelegentlich interessante Ansätze (etwa von Shanks) gibt, wird solchen Fragestellungen viel zu wenig Aufmerksamkeit zuteil. Vielfach werden aufgrund der Testbedingungen wie kurzen Laufzeiten, geringen Umsätzen, wenig belastende Feed-Zusammensetzungen Limitierungen durch thermodynamische Kontrolle des Heterogenen Katalysators noch nicht einmal wahrgenommen. In diesem Zusammenhang sollte ein starkes Augenmerk auf das Verständnis der im guten Sinne empirisch entwickelten Katalysator-Synthesen gelegt werden. Dort warten in der schwierigen Welt der anorganischen Defektstrukturen viele grundlegende Fragestellungen auf ihre Aufklärung. Es sollte möglich sein, mit den in den letzten Jahrzehnten weiterentwickelten Analysemethoden neue Erkenntnisse zu gewinnen. Eine weitere aussichtsreiche Entwicklungsrichtung ist die in letzter Zeit möglich gewordene Modellierung von heterogen katalysierten Reaktionspfaden. Mit den inzwischen zur Verfügung stehenden Rechenleistungen kann erwartet werden, dass die in der molekularen Welt schon fast zum Standard-Tool gewordenen Methoden sich auch für die Modellierung von Reaktionen an komplexen Katalysator-Oberflächen etablieren. Eine schon länger bekannte Form der Modellbildung sind kinetische Modelle: Hier wäre es aus der Sicht der Industrie wünschenswert, dass man sich in der akademischen Welt mit Kinetikmessungen unter industriell relevanten Bedingungen beschäftigt, also unter Einschluss der Katalysator-Alterung, im Feed vorhandener Verunreinigungen und unter Berücksichtigung des Einflusses von gebildeten Nebenkomponenten auf die Performance des Katalysators. Auch hier profitiert man davon, dass große Rechenleistungen, die mittlerweile preiswert zur Verfügung stehen, entweder für die Steuerung von hoch parallelisierten Testanlagen

oder für die Auswertung der generierten Datenmengen verwendet werden können.

Last but not least ist es unabdingbar, dass auch in der akademischen Welt verschiedene Disziplinen projektorientiert zusammenfinden, um mit ihren jeweiligen Lösungspotenzialen Gesamtprobleme und nicht nur isolierte Ausschnitte eines Problems zu lösen.

Fischer: Auch dem ist praktisch nicht viel hinzuzufügen. Einige Anregungen können sein:

- Intensive Kooperation der Verfahrenstechnik, der Anlagenbauer und der Katalysatorentwickler,
- Betrachtung des Katalysators als entscheidenden Prozess-Parameter, -Teil und nicht lediglich nur als Mittel zum Zweck,
- Ermittlung thermochemischer und u. a. kinetischer Daten unter relevanten Prozessbedingungen, inklusive An- und Abfahrverhalten,
- Verschränkung von Theorie, Modellierung und Simulation mit der parallel oder konsekutiv verlaufenden Materialforschung und Skalierung und schließlich wie oben erwähnt
- Parallelsynthese und -Testung unter Zuhilfenahme modernster Tools zur Datenanalyse und selbstlernenden, iterativen Versuchsplanung.

Freund: Die gegenwärtigen ökologischen und energiepolitischen Herausforderungen bestimmen auch die Entwicklungslinien der Katalyseforschung. Ein Beispiel von vielen ist die selektive Umsetzung von Methan zu wertvollen Produkten.

Baerns: Manche Anliegen verlieren nicht ihre Aktualität, wie aus meiner vor 23 Jahren gegebenen Antwort, zu entnehmen ist: „[...] es ist nötig, in systematischer Weise alle Kenntnisse aus der Grundlagenforschung und das empirische Wissen über Katalysatoren zu sammeln und in geeigneter Weise zu verarbeiten.“

Die früher favorisierten und 1990 erwähnten Expertensysteme haben jedoch inzwischen ihre Attraktivität verloren, dennoch halte ich den Vorschlag von Herrn Demuth, EDV-gestützte Expertensysteme noch einmal aufzugreifen, für sinnvoll.



Manfred Baerns promovierte 1961 und habilitierte sich 1969 in Technischer Chemie an der TU Hannover. Es folgte bis 1974 eine Industrietätigkeit im Bereich Chemische Verfahrensentwicklung bei der Krupp-Chemieanlagenbau Essen bevor Manfred Baerns eine Professur für Technische Chemie an der Ruhr-

Universität Bochum antrat. Seine Arbeitsgebiete sind Heterogene Katalyse und Chemische Reaktionstechnik. Von 1995 – 2003 war er Wissenschaftlicher Direktor am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (jetzt Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock); als Professor Emeritus ist er Gast am Fritz-Haber-Institut der MPG, Abteilung für Anorganische Chemie. An der Humboldt-Universität, Berlin, und der TU Berlin hält er Honorarprofessuren. 1999 verlieh ihm die DECHEMA die DECHEMA-Plakette in Titan. Manfred Baerns ist Verfasser zahlreicher Publikationen auf den Gebieten Heterogene Katalyse und Chemische Reaktionstechnik: ca. 350 wissenschaftliche Zeitschriftenartikel und Buchkapitel sowie ca. 20 Patente. Er ist Herausgeber und Co-Autor des Buches „Basic Principles of Applied Catalysis“ und hat als Co-Autor auch die Bücher „Combinatorial Development of Solid Catalytic Materials“ und das „Lehrbuch für Technische Chemie“ mit verfasst.



Dirk Demuth promovierte an der Universität Mainz im Fachgebiet Angewandte Materialwissenschaften bevor er als Projektleiter in der Katalysatorforschung im Bereich Grundchemikalien und Zwischenprodukte bei der BASF AG in Ludwigshafen arbeitete. 1999 war er an der Gründung der hte Aktiengesellschaft, Heidelberg, beteiligt, die er

schließlich leitete. Seit Anfang 2013 ist Dirk Demuth als Senior Vice President, Catalysis Research für die weltweite Katalysatorforschung der BASF auf den Gebieten Kraftfahrzeugabgaskatalyse, Polymerisations-, Raffinations- und Chemiekatalyse zuständig. 2001 wurde Dirk Demuth gemeinsam mit Kollegen der Deutsche Wissenschaftspreis vom Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft verliehen, für die erfolgreiche Symbiose von Grundlagenforschung und kommerzieller Nutzung.



Richard W. Fischer studierte an der Technischen Universität München (TUM) Chemie und promovierte 1994. Bis 2000 leitete er die Projekte Homogene Katalyse der Zentralforschung der Hoechst AG und die Forschung und Entwicklung der Geschäftseinheit Oxo-Produkte der Celanese AG.

Bis 2002 war er für die Forschung der Refinery & Petrochemical Catalysts der Süd-Chemie Inc. in Louisville (Kentucky, USA) verantwortlich. Nach Rückkehr an den traditionsreichen Produktions- und Forschungsstandort der Süd-Chemie AG in Heufeld leitete Richard W. Fischer die Forschung des Geschäftsbereiches Katalysatoren. Seit 2011 ist er als Koordinator der strategischen Allianz Munich Catalysis (MuniCat) an der TUM tätig. MuniCat umfaßt die gemeinsamen Projekte der Clariant und der TUM, die im Catalysis Research Center (CRC) bearbeitet werden. Prof. Fischer engagiert sich seit über zehn Jahren in der Lehre mit praxisbezogenen Vorlesungen im Bereich der industriellen Katalyse. Prof. Fischer wurde am 28. November 2012 zum Honorarprofessor für das Fachgebiet Industrielle Katalyse bestellt.



Hans Kral promovierte 1959 und war anschließend bis 1961 wissenschaftlicher Assistent bei G.-M. Schwab. Von 1961 bis 1971 war er als Abteilungsleiter bei W.C. Heraeus, Hanau, zuständig für Entwicklung, Produktion und Vertrieb von Edelmetallkatalysatoren, von 1972 bis 1978 Projektleiter für neue Produkte

im Elektroschmelzwerk, Kempten. 1978 bis 1994 wirkte er als Fachreferent für Technische Chemie bei der DECHEMA, Frankfurt, der er auch nach seinem Übertritt in den Ruhestand bis 1997 als freier Mitarbeiter verbunden blieb. Von 2001 bis 2009 organisierte er den Graduiertenkurs „Catalysis – Fundamental Aspects and Common Principles“. Er verfasste neben Beiträgen für die Enzyklopädie „Catalysis from A to Z“ 37 Publikationen und vier Patente.



Hans-Joachim Freund studierte Physik und Chemie an der Universität zu Köln und promovierte dort 1978. 1983 habilitierte er sich an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln. Zwischen 1979 und 1981 arbeitete er in der Abteilung Physik der University of Pennsylvania als Postdoc.

1983 erhielt Hans-Joachim Freund einen Ruf auf eine Professur für Physikalische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg und 1987 auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum. 1995 nahm er einen Ruf an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft als wissenschaftliches Mitglied und Direktor der Abteilung Chemische Physik an. Hans-Joachim Freund ist Honorarprofessor an fünf Universitäten. Er erhielt zahlreiche nationale und internationale Auszeichnungen und ist Mitglied verschiedener Akademien und wissenschaftlicher Organisationen sowie in verschiedenen Gremien wissenschaftlicher Fachzeitschriften.