

Manfred Baerns  
 Angelika Brückner  
 Evgenii Kondratenko  
 David Linke  
 Andreas Martin  
 Uwe Rodemerck

## Heterogene Katalyse

Eine ständige Herausforderung  
 an die anwendungsorientierte Forschung

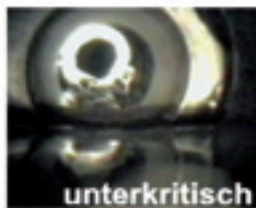
Das Verständnis der Katalyse und die Entwicklung heterogener Katalysatoren für chemische Produktionsprozesse ist während der letzten 100 Jahre eine ständige Herausforderung an Wissenschaft und Technik gewesen, ohne dass ein Erkenntnisstand erreicht ist, der es in der Regel erlaubt, a priori Voraussagen über die katalytische Wirkungsweise eines Feststoffmaterials für ein industrielles Verfahren zu treffen. Aktuelle Beispiele aus der Arbeit des Instituts für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. (ACA), das dem Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin eng verbunden ist, dienen der Erläuterung der erforderlichen anwendungsorientierten Forschung auf diesem Gebiet. Es werden katalytische Reaktionen und die dabei auftretenden Wechselwirkungen zwischen Reaktanten und Katalysator sowie methodische Vorgehensweisen bei der Entwicklung neuer Katalysatoren, denen eine aus der Biologie bekannte Evolutionsstrategie zugrunde liegt, sowie der Einsatz von mikrostrukturierten Reaktoren als Entwicklungs- und Produktionswerkzeug erläutert.

### Katalytische Reaktionen und Katalysatoren

Zielsetzung ist die Entwicklung und Verbesserung katalytischer Verfahren und Katalysatoren auf der Basis von Kenntnissen der katalytischen Wirkungsweise unterschiedlicher Feststoffe. Dazu wird ein breit angelegtes Spektrum von Gebieten bearbeitet:

- Redoxkatalyse (Selektivhydrierung und -oxidation)
- Raffinerie- und petrochemische Reaktionen
- Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen
- Umweltkatalyse (Behandlung von Abgasen und Abwässern)
- Reaktionen in Gas-, Flüssig- und überkritischer Phase
- Katalyse an festen Säuren und Basen
- Präparation nanoskaliger Katalysatoren und Materialien
- Immobilisierung von homogenen Katalysatoren.

Abb. 1  
 Illustration des Übergangs einer unterkritischen in eine überkritische Phase.



Im Mittelpunkt der Arbeiten stehen dabei auf der Grundlage einer anwendungsorientierten Forschung die Lösung industrieller Problemstellungen. Die Untersuchungen sind auf verallgemeinerungsfähige Ergebnisse ausgerichtet. Ein ausgewähltes Beispiel wird nachfolgend erläutert.

Bei der Untersuchung chemischer Reaktionen, wie Oxidationen und Aminierungen in überkritischer Phase sind thermodynamische Kenntnisse zum Phasenverhalten von Reaktant- und Produktgemischen erforderlich. Zur Nutzung der Vorteile einer überkritischen Reaktionsführung (z. B. flüssigkeitsähnliches Lösevermögen und gasähnliche Transporteigenschaften) muss das Phasenverhalten bekannt sein. Zweckmäßigerweise wird dieses unter Nutzung des Opaleszenzeffektes in Druckbehältern, die über Fenster verfügen, untersucht. Mit zunehmendem Druck bzw. zunehmender Temperatur verschwindet die Phasengrenze eines unterkritischen gasflüssigen Systems, am kritischen Punkt wird eine deutliche Eintrübung beobachtet, aus der in der überkritischen Phase ein homogenes Fluid hervorgeht. (Abb. 1)

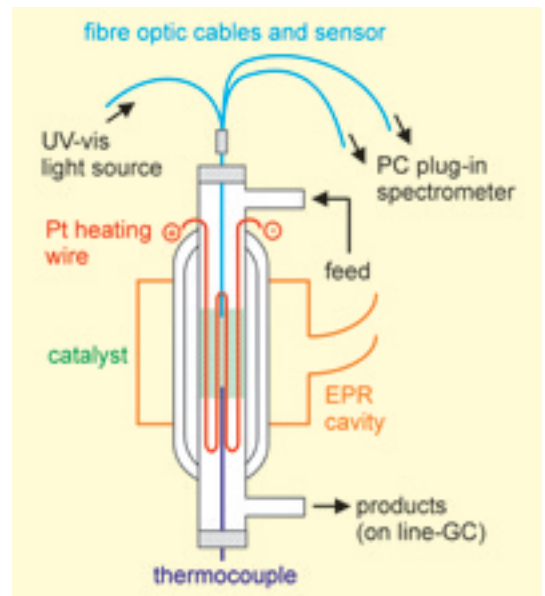


Abb. 2

Durch Simultankopplung von EPR/UV-vis/on-line-GC können Struktur-Wirkungsbeziehungen schneller, authentischer und umfassender erhalten werden als mit konventionellen Methoden.

### Katalytische Wirkungsweise heterogener Feststoffmaterialien

Transientenexperimente für mechanistische und kinetische Erkenntnisse

Zur katalytischen Wirkungsweise von Übergangsmetalloxiden werden Forschungsarbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 546 »Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten« der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Dabei werden Zusammenhänge zwischen der Natur aktiver  $VO_x$ -Zentren an realen Katalysatorsystemen, ihrer Nahordnung auf der Oberfläche und ihrer physikalisch-chemischen sowie ihren katalytischen Eigenschaften bei der oxidativen Umwandlung kurzketziger Alkane untersucht. Diese Kenntnisse sollen zur weiteren Verbesserung des Wissens um die Katalysatorwirkungsweise und damit zu neuen und verbesserten Grundlagen für die Katalysatorherstellung führen. So wurde festgestellt, dass unabhängig vom Oxidationsmittel ( $O_2$  oder  $N_2O$ ) der Gittersauerstoff der  $VO_x$ -Aggregate die aktive Spezies sowohl für die Propen- als auch für  $CO_x$ -Bildung ist. Die ausgeprägten Katalysatoren werden hinsichtlich Phasenzusammensetzung, Reduktion, Dispersion und Struktur von  $VO_x$ -Aggregaten sowohl deren elektronische Eigenschaften mit unterschiedlichen *in-situ* und *ex-situ* Methoden charakterisiert. Aus der kinetischen Auswertung von Transientenexperimenten im TAP (Temporal-Analysis-of-Products)-Reaktor werden kinetische und mechanistische Informationen über die Aktivierung des Sauerstoffs und der Alkane (Propan, Ethan) auf  $VO_x/\gamma-Al_2O_3$  und komplexen vanadiumhaltigen Mischoxiden erhalten. Basierend auf der Charakterisierung und katalytischen Ergebnissen wurde festgestellt, dass für den selektiven Verlauf der oxidativen Propandehydrierung, d. h. zum Olefin, eine optimale Konzentration von  $VO_x$ -Spezies und deren Verteilung auf der Katalysatoroberfläche erforderlich ist.

### Charakterisierung von Katalysatoren und Reaktionsabläufen

Es werden strukturelle Schlüsseigenschaften von Katalysatoren und deren dirigierender Einfluss auf den Verlauf heterogen-katalytischer Reaktionen erforscht. Da diese Zusammenhänge bislang häufig nicht bekannt sind, werden Katalysatoren heute überwiegend noch empirisch konzipiert. Kostengünstiger und zeiteffektiver ist es, Katalysatoren »maßzuschneidern«, d. h. ihre Eigenschaften gezielt den Erfordernissen der jeweiligen chemischen Reaktion anzupassen. Hierzu ist detailliertes Wissen über die Wirkungsweise von Katalysatoren notwendig, das zuverlässig nur gewonnen werden kann, wenn die Mikrostruktur der Katalysatoren und deren Wirkprinzipien identifiziert werden können.

Neben einer Reihe von Charakterisierungsmethoden, die umfassende Informationen über Zusammensetzung, Volumen- und Oberflächenstruktur von Festkörpern liefern (z. B. XRD, TEM, XPS, EXAFS), wird ein modernes Instrumentarium physiko-chemischer in-situ-Techniken als Monitor des Reaktionsgeschehens entwickelt und eingesetzt (XRD, ESR, FTIR, UV/VIS, Puls-Thermoanalyse, Temporal-Analysis-of-Products (TAP), Leitfähigkeit). Erstmals wurde für simultane Messungen von EPR- und UV/VIS-Spektren während heterogenkatalytischer Gasphasenreaktionen ein UV/VIS-Lichtleitersensor in den mit on-line-GC ausgestatteten in-situ-EPR-Durchflussreaktor implementiert (Abb. 2). Damit können EPR- und UV/VIS-Untersuchungen zeitgleich an derselben Probe unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, die sich von denen eines katalytischen Reaktors praktisch nicht unterscheiden. Wie beispielhaft bei der oxidativen und nicht-oxidativen Dehydrierung von Propan an  $\text{VO}_x$ - bzw.  $\text{CrO}_x$ -Trägerkatalysatoren gezeigt werden konnte, ist diese Technik insbesondere für Übergangsmetalloxid-Katalysatoren von großem Vorteil, da das Spektrum simultan detektierbarer Oxidationsstufen sowie deren reaktionsbedingte Umwandlung ineinander erheblich erweitert und die Identifizierung aktiver Zentren ermöglicht wird.

Dieses wissenschaftliche Konzept wird gegenwärtig bei einer Reihe industriell relevanter Reaktionen angewendet (selektive Oxidation und Ammoxidation aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe an Metalloxid-Katalysatoren, selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden an Metalloxid-Trägerkatalysatoren und übergangsmetalldotierten Zeolithen, Dehydrierung, Aromatisierung von Paraffinen).

### Methodische Technologien

Verfahren und Apparate, die zu einer Beschleunigung der Entwicklung von neuen katalytischen Verfahren

beitragen oder eine Verbesserung der bestehenden zum Ziel haben, werden entwickelt. Dabei stehen im Vordergrund:

- Schnelle Entwicklung von Katalysatoren durch deren parallele Herstellung und Ausprüfung und Einsatz geeigneter Optimierstrategien (genetische Algorithmen, künstliche neuronale Netze)
- Entwicklung mikroporöser anorganischer Membranen für die Stofftrennung und den Einsatz in Membranreaktoren
- Anwendung mikrostrukturierter Reaktoren (Mikroverfahrenstechnik)
- Schnelle Ermittlung und Auswertung kinetischer Daten als Grundlage der reaktionstechnischen Modellierung katalytischer Reaktionsabläufe und der Simulation und Optimierung des Reaktorverhaltens
- Beschleunigte Erfassung langsamer Deaktivierungsvorgänge von Katalysatoren.

Beispielhaft werden Fragestellungen aus der beschleunigten Katalysatorentwicklung und der Mikroverfahrenstechnik illustriert.

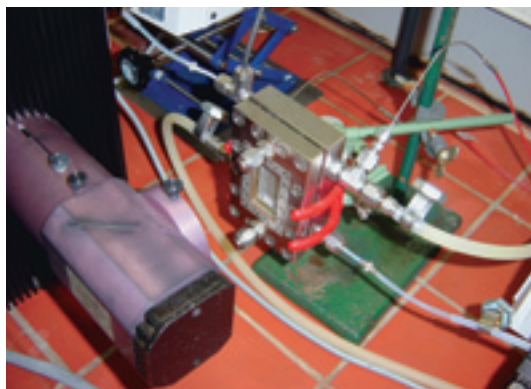
### Mikroreaktionstechnik

Mikrostrukturierte Reaktoren haben Abmessungen von nur wenigen hundert Mikrometern. Diese kleinen Dimensionen bewirken ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, wodurch gegenüber herkömmlichen chemischen Reaktoren ein verbesserter Wärmeaustausch mit der Umgebung gewährleistet wird; auch der Stoffaustausch zwischen unterschiedlichen Phasen »gas, fest, flüssig« wird beschleunigt. Auf diesem Wege können besonders schnelle und stark wärmefreisetzende chemische Reaktionen bei gleichbleibender Temperatur durchgeführt werden, wodurch in vielen Fällen eine verbesserte und gefahrlose Prozessführung ermöglicht wird. So konnte gezeigt werden, dass bei der direkten Fluorierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffes mit elementarem Fluor, die oft explosionsartig abläuft, im Mikrostrukturreaktor ein Gefährdungspotenzial ausgeschlossen

### Heterogeneous Catalysis

The understanding of catalysis and the development of heterogeneous catalysts for chemical processes has been a continuous challenge to science and industry for the last hundred years. The knowledge has, however, not yet reached a level which makes it possible to fully predict the catalytic performance of a solid material for an industrial process. Current illustrations of the Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V. (ACA) having close links to the Institut für Chemie of Humboldt University serve the purpose of explaining application-oriented research in the field of catalysis. Catalytic reactions and the interaction of the reactants with the catalyst surface as well as the approaches in the development of catalysts are presented besides some reaction engineering aspects.

**Abb. 3**  
Mikroreaktor  
(Fallfilmreaktor)  
Mikroreaktionstechnik auf  
dem Weg in die industrielle  
Praxis.

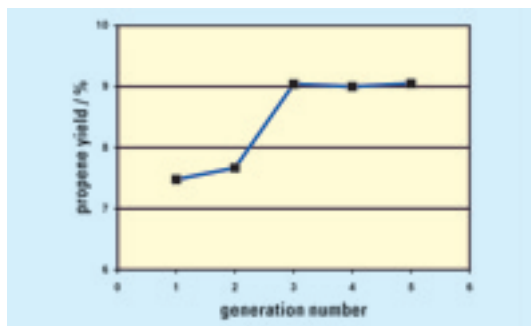


sen werden kann. Mikrostrukturierte Reaktoren werden auch für die Durchführung unterschiedlicher Reaktionen wie katalytische Gasreaktionen, Gas/Flüssig-Reaktionen und Reaktionen, die durch Licht induziert werden, eingesetzt und getestet. Diese Arbeiten erfolgen überwiegend mit industriellen Partnern. (Abb. 3)

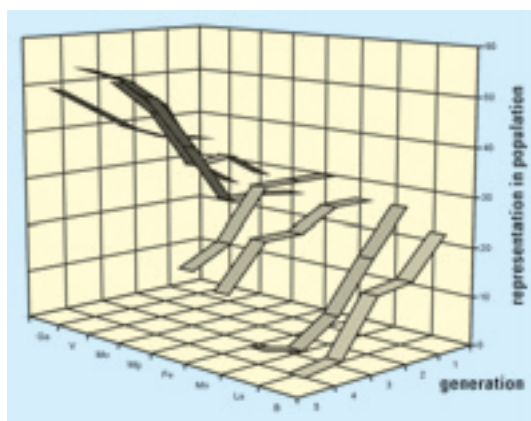
*Hochdurchsatzmethoden und evolutionäre Strategien bei der Katalysatorentwicklung am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Propan zu Propen*

Bei der Hochdurchsatzexperimentation zur sog. kombinatorischen Katalysatorentwicklung werden unter Zuhilfenahme einer evolutionären Strategie in automati-

**Abb. 4**  
Steigerung der Propenausbeute der besten Katalysatoren mit der Generationsfolge (60 Katalysatoren je Generation).



**Abb. 5**  
Zahl der Katalysatoren, in denen die angegebenen Elemente enthalten sind in Abhängigkeit von der Generationsnummer.



sierten Apparaturen viele anorganische Materialien (sog. Katalysatorbibliotheken) parallel synthetisiert und auf ihre katalytische Leistungsfähigkeit ausgeprüft. Mit mathematischen Optimierverfahren (genetischer Algorithmus) wird mit möglichst wenigen Versuchen ein Katalysator mit den gewünschten Eigenschaften entwickelt. Daneben werden verschiedene Datenanalyse-Methoden genutzt, um Zusammenhänge zwischen der Katalysatorzusammensetzung und den katalytischen Eigenschaften zu ermitteln. Das Ziel der kombinatorischen Katalyse ist die Verkürzung der Entwicklungszeit von Katalysatoren und somit die Beschleunigung der Entwicklung von neuen Verfahren. Beispielhaft wird die Herangehensweise einer Katalysatorentwicklung für die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen erläutert.

Für die Suche nach einer optimal geeigneten Katalysatorrezeptur wurde ein von uns patentiertes Optimierverfahren verwendet, das nach einer evolutionären Strategie arbeitet und genetische Algorithmen verwendet. Ähnlich wie bei der Evolution in der Biologie werden neue Katalysatoren durch Mutation (zufällige Änderung der Zusammensetzung) oder Kreuzung (Austausch von Katalysatorbestandteilen zwischen zwei Katalysatoren) erzeugt. Die jeweils besten Katalysatoren, die hohe Propen-Ausbeuten ermöglichen, bilden dafür die Grundlage. Auf diese Weise werden von Generation zu Generation verbesserte Katalysatoren erzeugt, bis die optimale Katalysatorzusammensetzung erreicht ist. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass nach relativ wenigen Versuchen (ca. 500 – 1000) mit ca. 10 Generationen die optimale Katalysatorzusammensetzung gefunden wird. Für die oxidative Dehydrierung von Propan wurden aufgrund der bekannten möglichen Reaktionsmechanismen die Oxide der Elemente V, Mo, Mn, Fe, Ga (geeignete Redox-Eigenschaften); La (Fähigkeit zur dissoziativen Sauerstoffadsorption); B, Mg (nicht entfernbare Gitter-Sauerstoff) als mögliche Katalysatorbestandteile identifiziert. Diese Elemente wurden der evolutionären Strategie zugrunde gelegt. Abb. 4 zeigt, wie sich die Propenausbeute der besten Katalysatoren von Generation zu Generation verbessert.

In Abb. 5 ist dargestellt, wie sich die Häufigkeit der Elemente in den Katalysatoren jeder Generation verändert. Zu Beginn der Optimierung sind alle Elemente in den Katalysatoren vertreten. Nach 5 Generationen enthalten die Katalysatoren hauptsächlich Mo, V, Mg und Ga, während die anderen Elemente nur noch in wenigen Katalysatoren vertreten sind. Das zeigt deutlich, dass das Optimierverfahren auf eine optimale Katalysatorzusammensetzung hinstrebt. Durch die evolutionäre Strategie werden die Katalysatoren von Generation zu Generation ähnlicher.

Das Beispiel zeigt, dass es durch Anwendung einer auf evolutionären Prinzipien basierenden Strategie möglich ist, ausgehend von einem sehr großen Parameterraum (8 Elemente, beliebige Konzentration) mit nur wenigen Versuchen, die optimale Katalysatorzusammensetzung zu ermitteln.

### Literatur

#### Katalytische Reaktionen und Katalysatoren

B. Kerler / A. Martin / M.-M. Pohl / M. Baerns,  $(VO)_2P_2O_7$  catalysed partial oxidation of propane in dense  $CO_2$  Catal. Lett., 78 (2002) 259.

M. Richter / A. Trunschke / U. Bentrup / K.W. Brzezinka / E. Schreier / M. Schneider / M.M. Pohl / R. Fricke, Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over egg-shell  $MnO_x/NaY$  composite catalysts, J. Catal., 206 (2002) 98.

A. Trunschke / D. L. Hoang / J. Radnik / H. Lieske, Influence of lanthana on the nature of surface chromium species in  $La_2O_3$ -modified  $CrO_x/ZrO_2$  catalysts, J. Catal., 191 (2000) 456.

#### Katalytische Wirkungsweise heterogener Feststoffmaterialien

E. V. Kondratenko / M. Baerns, Catalytic oxidative hydrogenation of propane in the presence of  $O_2$  and  $N_2O$  – the role of vanadia distribution and oxidant activation, Appl. Catal. A: General 222 (2001) 133–143.

A. Brückner, Looking on Heterogeneous Catalytic Systems from Different Perspectives: Multitechnique Approaches as a New Challenge for In Situ Studies, Catal. Rev. Sci. Eng. 45 (2003) 97.

M. Bron / J. Radnik / M. Fieber-Erdmann / P. Bogdanoff / S. Fiechter, EXAFS, XPS and electrochemical studies on oxygen reduction catalysts obtained by heat treatment of iron phenanthroline complexes supported on high surface area carbon black, J. Electroanal. Chem. 535 (2002) 113.

#### Methodische Technologien

K. Jähnisch / V. Hessel / H. Löwe / M. Baerns, Chemie in Mikrostrukturreaktoren, Angew. Chem. (zur Publikation angenommen).

H. Ehrlich / D. Linke / K. Morgenschweis / M. Baerns / K. Jähnisch, Application of Microstructured Reactor Technology for the Photochemical Chlorination of Alkylaromatics, CHIMIA 56 (11), 647–653 (2002).

D. Wolf / O. V. Buyevskaya / M. Baerns, An Evolutionary Approach in the Combinatorial Selection and Optimization of Catalytic Materials, Appl. Catal. A: General 200, 63–77 (2000).

M. Holena / M. Baerns, Artificial Neural Networks in Catalyst Development, in: Experimental Design for Combinatorial and High Throughput Materials Development (Editor: James N. Cawse), ISBN: 0-471-20343-2 (2003).



**Prof. Dr. Manfred Baerns**

Jg. 1934. Chemie-Studium in Braunschweig und Hannover; Promotion 1961. Postdoktorand am Argonne National Laboratory, USA (1962–64); 1969–74 Leiter »Chemische Forschung und Entwicklung« bei Krupp-Chemieanlagenbau Essen; Habilitation 1970 in Technischer Chemie an der Universität Hannover; 1974–95 Lehrstuhlinhaber für Technische Chemie und seit 1999 Professor Emeritus an der Ruhr-Universität Bochum; ab 1995 wissenschaftlicher Direktor des Instituts für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. Honorarprofessor an der Humboldt-Universität zu Berlin und der Technischen Universität Berlin; DEHEMA-Medaille in Titan (1999).

#### Kontakt

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. Richard-Willstätter-Str. 12 D-12489 Berlin  
Tel.: +49-30-6392-4444  
Fax: +49-30-6392-4454  
E-Mail: baerns@ACA-Berlin.de  
www.aca-berlin.de/german/index.html



**Dr. habil. Angelika Brückner**

Jg. 1956. Chemiestudium, Promotion sowie Habilitation an der Humboldt-Universität. 1985–92 Wiss. Mitarbeiterin am ZI für Anorganische Chemie und am Zentrum für Anorganische Polymere in Berlin. Seit 1997 Leiterin der Forschungsgruppe Struktur-Wirkungsbeziehungen am ACA. **Forschungsschwerpunkte:** Entwicklung und Anwendung von in-situ-Methoden zum Studium heterogen katalysierter Vorgänge.



**Dr. Evgenii Kondratenko**

Jg. 1967. 1984–91 Chemiestudium an der Universität Nowosibirsk; 1994 Promotion (Kandidat der chemischen Wissenschaften); 1997–99 als Stipendiat der Alexander von Humboldt Stiftung am ACA und seit 1999 Wiss. Mitarbeiter.

**Dr. David Linke**

Jg. 1970. Chemiestudium, Promotion 2001 (TU Berlin), seit 2002 Leiter der FG »Reaktionstechnik« und seit 2003 Leiter des Forschungs- und Entwicklungsbereichs



»Methodische Technologien« am ACA.



**Dr. Andreas Martin**

Jg. 1955. Chemiestudium, 1986 Promotion an der AdW der DDR, seit 1998 Forschungsgruppenleiter am ACA »Petro, Fein- und Spezialchemikalien«, seit 2002 Forschungs- und Entwicklungsbereichsleiter »Katalytische Prozesse und Katalysatoren«.



**Dr. Uwe Rodemerck**

Jg. 1959. Leiter der Forschungsgruppe »Hochdurchsatz-Experimentation (kombinatorische Katalysatorentwicklung)« am ACA. Promotion an der Universität Bochum im Fach Chemie. **Forschungsinteressen:** reaktionstechnische Fragestellungen.