

Kraft, deren Ort sich im Begriffsnetz der exakten Wissenschaften nicht bestimmen läßt.

*Ostwald* hat sich bei seinen philosophischen Bestrebungen dem um eine Generation älteren Zoologen *Ernst Haeckel* nahe gefühlt und das Wort Monismus von ihm übernommen. Beide standen unter einer Faszination, durch die sie zu Verkündern einer Weltanschauung wurden, die sie Philosophie nannten. Für *Haeckel* war der Gegenstand der Faszination die *Darwinsche* Evolutionstheorie, für *Ostwald* war sie die deterministische klassische Physik, deren ganze Weite über ein durchsichtiges Ordnungsgefüge hinweg sich auf wenige Sätze der Mechanik und der Elektrodynamik zusammenziehen läßt — ein Sachverhalt, dessen faszinierender Kraft sich wohl niemand ganz entziehen kann, obgleich oder auch gerade weil er allem Menschlich-Persönlichen mit seiner Anfälligkeit fernbleibt.

Wie schwach bei *Ostwald* auch der Inhalt der ethischen Sätze gegenüber dem Andrang seiner Beweggründe wirkt, so richten sie doch in der Anwendung einmal ein Bild von Größe auf, nämlich da, wo er sie folgerichtig auf sein eigenes Leben anwandte. Wie nämlich *Ostwald* mit streng rationeller Klugheit und nüchternster Selbstbeherrschung die Kraft seines eigenen Lebens zur Wirkung gebracht hat, ist unübertrefflich. Sicher ist *Ostwald* einer der stärksten Arbeiter seines Jahrhunderts gewesen. In diesem Zusammenhang werden anekdotische Züge bedeutungsvoll. *Walden* rechnet aus, daß nur bis zum Jahre 1904, der Umfang der von ihm allein mit der Hand geschriebenen Buchmanuskripte etwa 16000 Druckseiten umfaßt, wozu noch 1630 Seiten Originalpublikationen kommen, und für die Zeitschrift für physikalische Chemie hat er bis dahin 3380 Referate und 920 Bücherbespre-

chungen verfaßt. Dabei fehlte ihm gewiß nicht der innere Reichtum zur Muße, und nicht selten nahm er sie sich auch. Seine Arbeitsweise war bis ins kleinste rationalisiert, er bedachte bei den verschiedenen Schreibfederarten die Häufigkeit des Eintauchens und verschaffte sich zum Schreiben seiner Bücher die Umgebung eines anderen Zimmers als dessen, in dem er seine Post erledigte. Es war die höchste Anspannung der Lebenskraft und deren klügste Verwendung, die seinem Leben die große Wirkungsbreite gegeben hat, — und das mit dem Erfolg für ihn selbst, daß er es am Ende als glücklich bezeichnet hat.

Seine Manuskripte — darunter noch mehrere, die nicht veröffentlicht sind — und die sehr umfangreichen Korrespondenzen hat seine älteste Tochter, Fräulein *Grete Ostwald*, auf das genaueste geordnet und verwaltet sie in Großbothen als die verstehende und getreue Hüterin seines bis heute noch unverletzten Erbes. Auch der schöne Landbesitz, ein eindrucksvolles Bild des Erfolges bürgerlicher Lebenstüchtigkeit, besteht noch unverändert wie bei *Ostwalds* Tod in einer dort sonst veränderten Umgebung. *Ostwalds* Asche ist auf seinem eigenen Grund und Boden beigesetzt, zusammen mit der seiner Lebensgefährtin, *Helene Ostwald*. Die Urnen sind in die Felswand eines Steinbruches eingemauert, es gibt schwerlich ein eindrucksvollereres Grab.

Er selbst hat als alter Mann geschrieben: „Was war, hat seine Zeit gehabt, was werden will, verdient unsere ganze Hingabe“. Der Blick auf sein Leben und Wirken kann in der Überzeugung bestärken, daß, wenn auch der Mensch als Träger der Vernunft noch nicht zulänglich bestimmt ist, doch die Bemühung um alle erreichbare vernunftgemäße Klarheit ein Anliegen seines Herzens sein soll.

Einig. am 5. Oktober 1953 [A 527]

## Der gegenwärtige Stand der wissenschaftlichen Erforschung der technischen Katalyse

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB, München\*)

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München

Die wissenschaftliche Erforschung ist die Vorbedingung für die technische Anwendung der Katalyse. Die zu erforschenden Probleme können die Reaktionsführung und die Reaktion selbst betreffen. Bei der Reaktionsführung sind Fragen der Temperaturverteilung und des Wärmetransports von ausschlaggebender Wichtigkeit für die Dimensionierung der Anlagen. Auch die Diffusion innerhalb der Katalysatorporen ist zu berücksichtigen. Eine besondere Lösung stellt das Wirbelschichtverfahren dar. Die Probleme der chemischen Reaktion betreffen ihr thermodynamisches Verhalten sowie besonders ihre Kinetik. Fälle von aufgeklärter Kinetik technischer Katalysen werden angeführt. Die Frage der Katalysatorauswahl beginnt jetzt durch die Erkenntnis von dem elektronischen Mechanismus der heterogenen Katalyse in ein rationales Stadium zu treten. Ähnliches läßt sich auch über die Mischkatalysatoren sagen.

Niemand wird in Abrede stellen, daß der technische Fortschritt unseres Zeitalters nur durch eine Anwendung der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung auf die materiellen Bedürfnisse der Menschheit möglich geworden ist. Lediglich auf dem Gebiet der technischen Katalyse ist die Behauptung gebräuchlich, daß die Technik der Wissenschaft weit voraus und die wissenschaftliche Forschung für die Technik recht bedeutungslos sei. Nun wäre es natürlich sehr überraschend, wenn gerade auf diesem einen Spezialgebiet so abweichende Verhältnisse herrschen würden, und tatsächlich zeigt eine kurze historische Betrachtung sofort das Gegenteil. So war das ganze 19. Jahrhundert

angefüllt mit vergeblichen Versuchen einer Ammoniak-Synthese. Diese gelang erst im 20. Jahrhundert, nachdem *Haber* die wissenschaftlichen Grundlagen dafür gelegt hatte. Ebenso war die Verbrennung des Ammoniaks zu Stickoxyd oder Salpetersäure schon seit langem bekannt (*Kuhlmann* 1838), aber erst ihre wissenschaftliche Durcharbeitung durch *Ostwald* im Jahre 1901, also zur Zeit der aufkommenden physikalischen Chemie, machte ihre technische Verwirklichung möglich. Die Kontaktsschwefelsäure-Synthese, die von *Philips* schon 1831 erfunden worden war, mußte erst durch *L. Wöhler* 1852 wissenschaftlich untersucht und durch *Deacon* 1871 thermodynamisch und kinetisch erklärt werden. Erst daraufhin war *Winkler* 1875 in der Lage, die wissenschaftlichen Grundlagen für

\*) Nach einem Vortrag auf dem Kongreß für Angewandte Chemie in Paris am 24. Juni 1953.

den technischen Erfolg von *R. Knietsch* (1890) zu geben. Der Deacon-Prozeß zur Chlor-Gewinnung (heute aus wirtschaftlichen Gründen verlassen) war von *Henri* schon 1826 entdeckt worden, und dessen Kupferkatalysator von *Vogel* schon 1855; aber erst nach seiner gründlichen Untersuchung durch *Deacon* im Jahre 1867 wurde er zu einer praktisch brauchbaren Methode.

Man könnte diese Beispiele noch beliebig vermehren. Auf der anderen Seite gibt es natürlich technisch-katalytische Verfahren, über die wir wissenschaftlich noch nicht genügend informiert sind, wie etwa die Kohlehydrierung, den Fischer-Tropsch-Prozeß oder die Acetylen-Chemie, denn diese Methoden sind sehr rasch auf dem Boden schon existierender wissenschaftlicher Erkenntnisse entwickelt worden. Diese Verfahren sind es, die den oben beschriebenen Gesamteindruck erweckt haben. Nun ist tatsächlich die Wahl eines Katalysators für eine bestimmte Reaktion ein Gebiet, wo die praktische Erfahrung der Wissenschaft überlegen ist. Nur in seltenen Fällen und in sehr allgemeiner Weise kann die Wissenschaft einen Katalysator voraussagen, und auch dann noch muß der technische Kontakt in langen Versuchsreihen aufgesucht und erprobt werden. Immerhin ist auch hier die Lage nicht mehr so schlimm wie vor 30 Jahren, als *Mittasch* 10000 Präparate ausprobieren mußte, um den Ammoniak-Kontakt zu finden. Wir werden auch sehen, daß die Aufstellung allgemeiner Prinzipien zu dieser Frage gerade eines der Hauptziele der wissenschaftlichen Forschung ist.

### Probleme

Bei der wissenschaftlichen Erforschung technischer Katalysatoren hat man es mit Problemen von zweierlei Art zu tun: die einen beziehen sich auf die Reaktionsführung und die anderen auf die Reaktion selbst. Man kann vielleicht sagen, daß die ersten den Chemie-Ingenieur und die zweiten den Chemiker angehen. Die Probleme der Reaktionsführung erstrecken sich auf Gestalt und Größe des Reaktionsofens, auf Zu- und Abfuhr der Wärme, auf Gestalt und Anordnung des Katalysators, die Strömungsgeschwindigkeit der Gase usw. Natürlich ist die erste Voraussetzung für die Bestimmung aller dieser Größen eine Kenntnis der Reaktion selbst hinsichtlich ihrer Natur, ihrer Wärmobilanz, ihres Gleichgewichtes und ihrer Geschwindigkeit. Solche Kenntnisse sind fernerhin unentbehrlich für die Auffindung des Katalysators. Wir werden im folgenden diese beiden Klassen von Problemen getrennt betrachten, wobei allerdings auch Fragen auftreten, die beiden Klassen zugleich angehören.

### I. Probleme der Reaktionsführung

#### a) Wärmetransport und Temperaturverteilung

Die erste und wichtigste Frage ist die nach der Wärmobilanz des Reaktionsofens. Wenn ein Gas einen körnigen Katalysator durchströmt und dabei quantitativ oder doch zum großen Teil abreagiert, so läßt sich leicht zeigen, daß es unmöglich ist, die Reaktion adiabatisch auszuführen, ohne daß sich die Temperatur beträchtlich ändert. Reaktionswärmen liegen ja in der Größenordnung einiger kcal/Mol, während die spezifischen Wärmen einige kleine cal/Mol betragen. Ferner sind alle katalytischen Reaktionen exotherm, weil nur dann ihre Durchführung bei tiefer Temperatur mit Hilfe von Katalysatoren einen Sinn hat. Man hat demnach Temperaturerhöhungen zu erwarten, die sich auf einige hundert Grad belaufen können. So kommt man zu Temperaturen, die für die Ausbeute ungünstig sind, oder bei temperaturabhängiger Reaktions-

richtung zu unerwünschten Produkten, wie etwa zu Methan statt Benzin bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Es ist demnach erforderlich, eine Ableitung der Wärme durch die Wände des Reaktionsrohres zu ermöglichen, und dies ist der Grund für die beherrschende Wichtigkeit der Wärmeleitfähigkeit des aus den Katalysatorkörnern und dem Gas bestehenden Systems sowie für die Wichtigkeit des Wärmedurchgangs vom Gas auf die Wände. Diese beiden Größen bestimmen zusammen mit der Reaktionsgeschwindigkeit und Strömungsgeschwindigkeit die Temperaturverteilung längs der Ofenachse und über den Ofenquerschnitt. Diesen Fragen ist schon sehr viel Arbeit gewidmet worden, und wir können hier nur die wichtigsten Ergebnisse aufführen.

Wenn ein Gas von der Temperatur  $\Theta_A$  in einen Reaktionsofen mit der Wandtemperatur  $\Theta_w$  eintritt, dann stellt sich eine parabolische Temperaturverteilung über den Querschnitt ein, derart, daß ein Minimum (wenn das Gas kälter ist) oder ein Maximum (wenn das Gas wärmer ist)  $\Theta_i$  auf der Achse liegt, während an der Wand ein Temperatursprung  $\Theta_w - \Theta_0$  auftritt. Diese Verteilung ist in Bild 1 dargestellt. Dasselbe gilt, wenn ein Gas, das

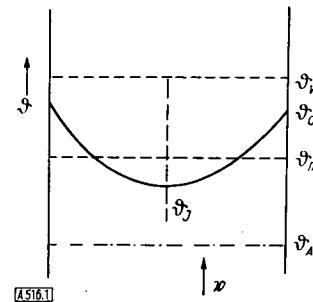


Bild 1  
Temperaturverteilung im Querschnitt bei Eintritt eines Gases in einen Ofen anderer Temperatur

reagiert und dabei Wärme erzeugt, durch ein Rohr (Katalysen-Ofen) von der Wandtemperatur  $T_w$  strömt: auf der Achse wird die Temperatur am höchsten sein ( $T_m$ ), sie wird parabolisch auf  $T_0$  fallen, und vor der Wand wird ein Temperatursprung  $T_0 - T_w$  liegen, wie dies Bild 2 zeigt.

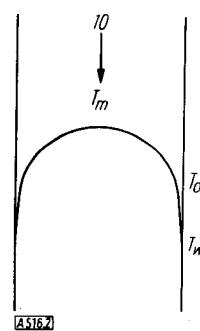


Bild 2  
Temperaturverteilung im Querschnitt bei Wärmeerzeugung durch das Gas

Was die Temperaturverteilung längs der Rohrachse angeht, so wird die Übertemperatur des Gases beim Eintritt null sein, weil es dort noch nicht reagiert; dann wird die Temperatur in der Strömungsrichtung ansteigen, weil die je Längeneinheit erzeugte Wärme größer ist als die nach den Wänden abgeleitete. Später wird die Temperatur ein Maximum dort erreichen, wo diese beiden Wärmemengen gleich sind, und wird schließlich asymptotisch auf

die Wandtemperatur fallen, weil bei Aufbrauch der reagierenden Gase die Wärmeproduktion schließlich aufhört. Eine typische Kurve dieser Art zeigt Bild 3.

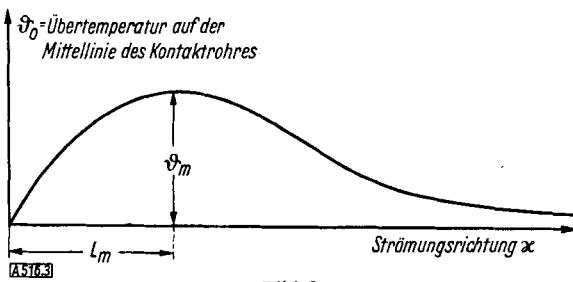


Bild 3  
Temperaturverteilung längs der Ofenachse

Um nun die Abmessungen des Katalyseofens zu finden, muß man dafür sorgen, daß eine gewisse Grenztemperatur nicht überschritten wird, mit anderen Worten, daß man irgendwo im aufsteigenden Ast der Kurve des Bildes 3 bleibt. Hierzu ausgehend hat *Damköhler* eine Formel für den noch erlaubten Rohrdurchmesser angegeben, die folgendermaßen lautet:

$$d^2 < \frac{16 \bar{\lambda} \theta}{f U_a Q} \cdot e^{-q\theta/RT^2} \quad (1)$$

Hier bedeutet  $f$  eine kinetische Konzentrations-Funktion, die kleiner als 1 ist,  $U_a$  die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur  $T$  der Wände bzw. des Eintritts,  $Q$  die Reaktionswärme,  $q$  die Aktivierungsenergie,  $\bar{\lambda}$  die effektive Wärmeleitfähigkeit des Systems Katalysator-Gas und  $\theta$  die erlaubte Übertemperatur. Man sieht, daß dabei ein bestimmter Durchmesser im absoluten Maß herauskommt. Um also eine Reaktion vom Laboratoriumsmaßstab auf den technischen Maßstab zu übertragen, kann man nicht einfach den Apparat auf Grund geometrischer Ähnlichkeit vergrößern, vielmehr müssen die hierfür verwendbaren Ähnlichkeitsbetrachtungen den Druck, die Strömungsgeschwindigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigen. So ist es oft notwendig, die Gase mit inerten Gasen zu verdünnen oder den Umsatz auf einige Prozent zu beschränken und dafür einen Kreislauf einzuführen, um zu brauchbaren Dimensionen zu gelangen.

### b) Strömung und Diffusion

Wir haben gesehen, daß die Benutzung der Formel (1) die Kenntnis von  $f$ ,  $U_a$  (Reaktionsgeschwindigkeit am Eintritt),  $q$  und  $Q$  voraussetzt. Nun wird aber die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Strömungsgeschwindigkeit und durch die Diffusion in der Reaktionszone beeinflußt, und deshalb hängt auch die Ausbeute noch von diesen zusätzlichen Faktoren ab. Allerdings hat sich beweisen lassen, daß bei normalen Abmessungen des Ofens und der Kontaktkörner die Diffusion immer rasch genug ist, um eine über jeden Rohrquerschnitt gleichmäßige Konzentration aufrecht zu erhalten. Die Strömungsgeschwindigkeit muß aber auf alle Fälle berücksichtigt werden, weil sie ja die Aufenthaltsdauer in der Reaktionszone bestimmt. Hierbei gilt folgende allgemeine Formel:

$$\frac{L}{v_a} = \int_{c_{ja}}^{c_{je}} \frac{n_j - n \cdot c_{ja}/c}{(n_j - n \cdot c_j/c)^2} \cdot \frac{-dc}{U} \quad (2)$$

Hier bedeutet  $L$  die Ofenlänge,  $v_a$  die Strömungsgeschwindigkeit beim Eintritt,  $c_{ja}$  die Konzentration der  $j$ -Komponente am Eintritt bzw. Austritt,  $c$  die Gesamtkonzentration,  $n_j$  die stöchiometrisch reagierende Molzahl des Stoffes  $j$ ,  $n$  die Gesamtänderung der Molzahl und  $U$

die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Konzentration  $c_j$  des Stoffes  $j$ . Man könnte aus dieser Formel die Ausbeute  $c_{je}$  berechnen, wenn  $U$  als Funktion von  $c$  bekannt wäre, und tatsächlich werden wir sehen, wie dies z. B. bei der Fischer-Tropsch-Synthese oder der Ammoniak-Synthese gelungen ist. Gewöhnlich wird jedoch diese Formel verwandt, um umgekehrt  $U$  aus dynamischen Versuchen zu berechnen. Auf alle Fälle zeigt sie uns, daß eine Verlängerung des Ofens eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit ohne Einbuße an Ausbeute erlaubt, weil die Aufenthaltsdauer  $L/v_a$  konstant bleibt.

Ein besonderes Problem tritt nun noch auf, wenn die aktiven Zentren des Katalysators sich vorwiegend im Inneren der Poren der porösen Kontaktkörner befinden. In diesem Falle, der bei den meisten technischen Katalysatoren auftritt, ist es zweifelhaft, ob die Diffusion rasch genug ist, um die Konzentration  $c_j$  des Außenraumes auch im ganzen Poreninneren aufrecht zu erhalten, oder nicht vielmehr die Gasmischung ins Gleichgewicht kommt, bevor sie noch bis zum Grunde der Poren eingedrungen ist. Im letzteren Falle würde nur ein Teil des Porenvolumens des Katalysators ausgenutzt werden, und die tiefer liegenden Teile wären nutzlos. Für eine Reaktion 1. Ordnung ohne Volumänderung läßt sich zeigen, daß der Ausnutzungsgrad des Katalysators folgender Formel folgt:

$$\eta = \frac{k_{eff}}{k_0} = \frac{\frac{k_0 \varphi}{\varphi}}{\varphi} = L \sqrt{\frac{k_0}{D_{eff}}} \quad (3)$$

Hier bedeutet  $k_{eff}$  die beobachtete Geschwindigkeitskonstante,  $k_0$  die wahre Geschwindigkeitskonstante in den Poren,  $L$  die Porenänge, also etwa den Kornhalbmesser,  $D_{eff}$  den effektiven Diffusionskoeffizienten im Poresystem und  $\varphi$  eine für das System charakteristische dimensionslose Zahl. In Bild 4 ist  $\log \eta$  als Funktion von  $\log \varphi$

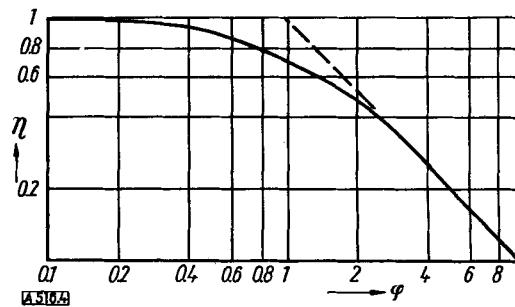


Bild 4  
Porenausnutzung als Funktion der Kennzahl  $\varphi$

dargestellt. Im linken Teil sieht man, daß  $\eta = 1$  ist, das heißt, daß die Poren voll ausgenutzt werden, wenn  $\varphi$  kleiner ist als 0,175, also bei kleinen Körnern, rascher Diffusion und langsamer Reaktion. Auf der rechten Seite, wo  $\varphi$  größer als 2,64 und  $\eta$  kleiner als 0,375 ist, hat man andererseits den Näherungsausdruck

$$\eta = \frac{1}{\varphi} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_{eff}}{k_0}}; \quad k_{eff} = \frac{1}{L} \sqrt{D_{eff}} \cdot \sqrt{k_0} \quad (4)$$

Hier wird die Ausnutzung um so schlechter, je größer die Körner sind, je langsamer die Diffusion und je rascher die Reaktion ist. Da ferner  $D_{eff}$  dem Druck  $P$  umgekehrt proportional ist, so wird in diesem Gebiet der Ausnutzungsgrad der Quadratwurzel des Druckes umgekehrt proportional. Er fällt also bei Drucksteigerung und er fällt auch, wenn die Diffusion durch Zusatz von Inertgas verzögert wird. Besonders interessant ist in diesem Gebiet die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d \log k_{eff}}{dT} = \frac{1}{2} \frac{d \log k_0}{dT}; \quad q_{eff} = \frac{1}{2} q_0 \quad (5)$$

Die Aktivierungsenergie ist dann nur die Hälfte der wahren, denn bei steigender Temperatur wird die Beschleunigung der chemischen Reaktion teilweise kompensiert durch die Verminderung der Porenwirksamkeit. Man sieht ohne weiteres, daß diese experimentell und theoretisch erhaltenen Ergebnisse von Wichtigkeit sind für die Auswahl des Druckes, der Korngröße des Katalysators und auch der Ofendimensionen, denn die effektive Aktivierungsenergie geht ja in die oben genannte Formel (1) für den Durchmesser des Reaktors mit ein.

### c) Wirbelschicht-Methode

In neuerer Zeit ist in die technische Katalyse eine ganz neue Methode eingeführt worden: an Stelle der ortsfesten Katalysatorschichten, die wir bisher behandelt haben, wird ein Katalysator verwandt, der durch einen aufsteigenden Gasstrom emporgewirbelt und so dauernd durchmischt wird. Dieses Prinzip wurde zum ersten Mal in dem Winklerschen Gas-Generator benutzt und wird heute weitgehend angewandt, z. B. bei der Krackung von Kohlenwasserstoffen. Der Vorteil dieser Methode soll ein besserer Wärmetransport durch die Wirbelschicht sein. Messungen haben ergeben, daß der Material- und Wärmetransport von den Körnern in das Gas in der Wirbelschicht geringer ist als in einer ruhenden Schicht, daß aber die Gase etwa 1000 mal besser durchmischt werden, und daß infolgedessen auch die effektive Wärmeleitfähigkeit sehr viel größer ist. Infolge dieser Erhöhung von  $\lambda$  kann man mit Wirbelschichten gemäß der vorher angegebenen Gleichung (1) weitere Röhren benutzen.

## II. Probleme der chemischen Reaktion

### a) Thermodynamik

Da ein Katalysator das Gleichgewicht nicht verschieben kann, so ist die erste Frage die, ob die chemische Reaktion in der gewünschten Richtung thermodynamisch möglich ist. Gewöhnlich weiß man dies schon auf Grund von Laboratoriumsversuchen. Nur in zwei Fällen ist eine besondere Lage gegeben: bei unvollständigen Reaktionen und bei mehrsinnigen Reaktionen.

1.) Wenn das Gleichgewicht nicht ganz auf der Seite der Produkte liegt, sondern bei einem nur mäßigen Umsatz, so muß man die Gleichung für das Gleichgewicht genau kennen, um die günstigen Druck- und Temperaturbedingungen wählen zu können. Hierher gehört der Fall der Ammoniak-Synthese. Hier haben die thermodynamischen Arbeiten von Nernst, Haber, Larson und anderen Klarheit geschaffen. Zu betonen ist dabei, daß bei den Drucken dieser Reaktion das ideale Gasgesetz nicht mehr gilt, sondern daß empirische Zustandsgleichungen mit Virialkoeffizienten einzuführen sind, bzw. mit Fugazitäten statt Konzentrationen zu rechnen ist. Für die Mischungen von Stickstoff und Wasserstoff mit dem gebildeten Ammoniak sowie mit sich anreicherndem Argon sind diese Korrekturen hinreichend bekannt.

2.) Der andere Fall der mehrsinnigen Reaktionen liegt dann vor, wenn dieselbe Ausgangsmischung zu verschiedenen Gleichgewichten gelangen kann. So sind Kohlenoxyd und Wasserstoff im Gleichgewicht mit Sauerstoffhaltigen Verbindungen bei hohen Temperaturen und hohen Drucken, mit Methan bei hoher Temperatur und niedrigem Druck und mit Kohlenwasserstoffen bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck. Dies liefert uns Grenzbedingungen für die Methanol-Synthese oder die Fischer-Tropsch-Synthese. Jedoch wird letzten Endes die Frage, welches Gleichgewicht sich nun vollständig einstellt, durch

die Auswahl des Katalysators entschieden. So stellt Nickel das Methan-Gleichgewicht rascher ein als Kobalt, und deshalb ist Kobalt für die Paraffin-Synthese geeigneter. Ähnlich liegen die Bedingungen bei der Krack-Reaktion. Im Prinzip hat man ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu erwarten und kann dieses mit modernen statistischen Methoden berechnen. Die wirkliche Zusammensetzung des Krackproduktes hängt jedoch weitgehend vom Katalysator ab und muß experimentell, etwa durch Massenspektrographie, ermittelt werden.

### b) Kinetik

Diese Bemerkungen deuten schon darauf hin, daß ein viel entscheidender Faktor die Kinetik der Reaktion ist. Ihre Beziehungen zur Thermodynamik sind bekannt: die Kinetik entscheidet, bis zu welchem Prozentsatz das Gleichgewicht sich einstellt. So weiß man, daß die Schwefelsäureanhydrid-Synthese bei einer gewissen Temperatur ein Optimum hat: fern vom Gleichgewicht steigt die Ausbeute mit der Temperatur wegen der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Annäherung ans Gleichgewicht, das heißt bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur, fällt die Ausbeute, weil nunmehr das Gleichgewicht ungünstiger wird. Je wirksamer der Katalysator ist, um so tiefer wird die optimale Temperatur und

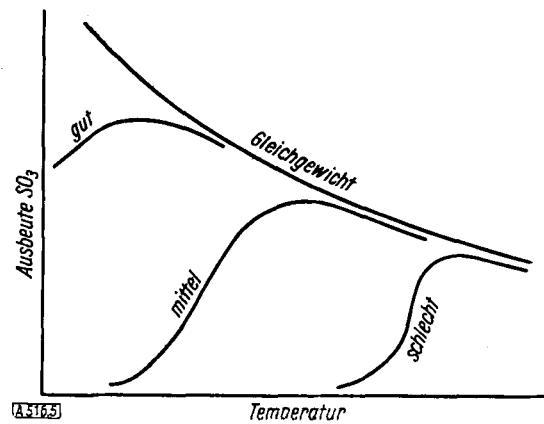


Bild 5  
SO<sub>3</sub>-Ausbeute als Funktion der Temperatur (schematisch)

damit um so höher die optimale Ausbeute liegen, wie dies schematisch in Bild 5 dargestellt ist. Nach unserer Gleichung (2) muß eine Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit denselben Effekt haben wie eine Verbesserung des Katalysators. Für das Beispiel der Ammoniak-Synthese ist diese Tatsache aus Bild 6 zu ersehen.

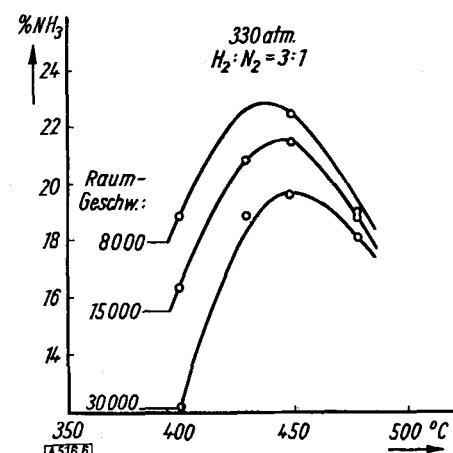


Bild 6. NH<sub>3</sub>-Ausbeute als Funktion von Temperatur und Raumgeschwindigkeit

Am gründlichsten sind diese Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Gleichgewicht bei der Ammoniak-Synthese geklärt worden. Hier sind die amerikanische und die russische Schule einig in der Geschwindigkeits-Gleichung

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = k_1 \frac{[N_2][H_2]^{1.6}}{[NH_3]} - k_2 \frac{[NH_3]}{[H_2]^{1.6}} \quad (6)$$

Der erste Summand bedeutet dabei die Synthese-Geschwindigkeit, der zweite die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks an den verstärkten technischen Katalysatoren. Für die Geschwindigkeit 0 ergibt sich daraus der thermodynamische Gleichgewichts-Ausdruck. Allerdings ist die Deutung dieser Geschwindigkeits-Gleichung etwas verwickelt: Sicher ist, daß die Geschwindigkeit bei der Synthese durch die Chemosorption des Stickstoffs bestimmt wird, und bei der Ammoniak-Spaltung durch die Stickstoff-Desorption, d. h. die Zersetzung des Eisennitrids. Ferner herrscht bestimmt zwischen chemisorbiertem Stickstoff, freiem Ammoniak und freiem Wasserstoff Gleichgewicht. Man muß sich aber zu der Annahme entschließen, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit der schon adsorbierten Menge umgekehrt proportional und die Desorptionsgeschwindigkeit ihr proportional ist. Das erste Postulat bedeutet, daß die Adsorptionswärme an verschiedenen Teilen der Oberfläche verschieden sein muß.

Auch die Methanol-Synthese ist unter den Bedingungen des technischen Prozesses reversibel. Vom kinetischen Standpunkt läßt sie sich beschreiben als eine Reaktion 2. Ordnung zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Formaldehyd oder doch zu einem Zwischenprodukt von dessen Zusammensetzung. Dieses Zwischenprodukt reagiert dann mit Wasserstoff zu Methanol in einer Gleichgewichts-Reaktion von unmeßbar hoher Geschwindigkeit. Sowohl die Bildungs- als auch die Spaltungsreaktion des Methanols werden durch die Bildung bzw. Spaltung des Zwischenprodukts bestimmt. Dabei bedeutet der bimolekulare Mechanismus der Primärreaktion, daß beide Ausgangsgase am Katalysator schwach adsorbiert sind.

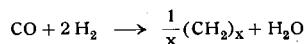
Auch für die Fischer-Tropsch-Synthese ist eine solche kinetische Analyse neuerdings möglich. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Nach diesen Ergebnissen wird am Kobalt Kohlenoxyd so stark adsorbiert, daß die Reaktion nur an dem kleinen, von ihm

Co:  $1 \text{ atm}: \frac{-d[CO]}{dt} = k \frac{[H_2]^2}{[CO]}$

$$> 10 \text{ atm}: \frac{-d[CO]}{dt} = k \frac{[H_2]}{[CO]} \cdot \frac{[H_2]}{1 + b[H_2]}$$

Fe:  $2 \text{ CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \frac{1}{x} (\text{CH}_2)_x + \text{CO}_2 :$

$$\frac{-d[CO]}{dt} = k \frac{[H_2]}{[CO]} \cdot \frac{1}{1 + \frac{([CO_2] + [H_2O])^2}{([CO] + [H_2])^2}}$$



$$\frac{-d[CO]}{dt} = k \frac{[H_2]^2}{[CO]} \cdot \frac{1}{1 + \frac{([CO_2] + [H_2O])^5}{([CO] + [H_2])^5}}$$

Tabelle 1

frei gelassenen Teil der Oberfläche vor sich geht. Erst mit höheren Drucken wird auch die Adsorption des Wasserstoffes merklich. Am Eisen sind zwei Hydrierungsreaktionen zu unterscheiden, von denen die eine Wasser, die andere Kohlendioxyd als Nebenprodukte liefert. Die Kinetik beider entspricht dem soeben geschilderten Bild, nur

daß die Wirksamkeit des Katalysators stark von der Zusammensetzung der Gasmischung abhängt, indem er nämlich nur im reduzierten Zustand wirksam ist.

### c) Probleme des Katalysators

Die kinetische Analyse der technisch-katalytischen Reaktionen verschafft uns Kenntnis von dem Elementarvorgang, der die Geschwindigkeit U der Gesamtreaktion bestimmt, und was dann die Auswahl des Katalysators betrifft, so hat man einen solchen zu wählen, der diesen Elementarvorgang zu beschleunigen vermag. Bei der Ammoniak-Synthese z. B. ist es deshalb notwendig, daß an dem betreffenden Katalysator die Stickstoff-Adsorption rasch verläuft. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese muß der Katalysator Kohlenoxyd stark und Wasserstoff schwach adsorbieren usw. Dies sind jedoch auf alle Fälle nur notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen; vor allem ist es notwendig, daß die oben erwähnte Chemosorption eine ausreichende Aktivierung hervorbringt. Aus wellenmechanischen Betrachtungen geht hervor, daß diese Aktivierung in einer Schwächung der Bindungen innerhalb der reagierenden Molekülen besteht zu Gunsten neuer Bindungen zwischen den Bruchstücken dieser Molekülen und der Katalysator-Oberfläche. Die Grundfrage ist demnach die, welcher Katalysator imstande ist, solche Bindungen mit gewissen Atomen zu bilden, um dadurch die intramolekularen Bindungen zu schwächen und so die Aktivierungsenergie für die chemische Reaktion herabzusetzen. Hierfür besitzen wir allerdings empirische Regeln: So verwendet man für die Hydrierung Metalle aus der 8. Gruppe des periodischen Systems (Nickel, Platin, Palladium), für die Oxydation verwendet man Metalle variabler Wertigkeit oder deren Verbindungen, für die Dehydratation solche Oxyde, die Hydrate bilden können, usw. Aber das Ziel der Grundlagenforschung müßte es sein, die allgemeinen Beziehungen aufzufinden, die zwischen der Natur der zu katalysierenden Reaktion und der inneren Struktur des Katalysators bestehen müssen, oder, anders ausgedrückt, zwischen den Valenzelektronen in den zu schließenden oder zu lösenden Bindungen und der Elektronenanordnung in den katalysierenden Festkörpern. Solche Beziehungen würden es dann eines Tages erlauben, unser oben stehendes Postulat zu erfüllen und zum mindesten in groben Zügen den Katalysator für jeden Reaktionstypus vorauszusagen.

Erst während der letzten 10 Jahre sind zu diesem Problem allgemeine Gesichtspunkte aufgefunden worden. So konnten wir zeigen, daß Hydrierungen und Dehydrierungen am besten durch solche Metalle katalysiert werden, deren Leitfähigkeitsband (1. Brillouin-Zone) relativ elektronenarm ist, wie etwa Kupfer, Silber oder Gold. In Legierungen dieser Metalle wirkt das Zufügen eines Elements mit mehreren freien Elektronen, wie Zink oder Arsen, vergiftend, indem die erforderliche Aktivierungsenergie erhöht wird. Diese Regel erklärt sich so, daß die Bindung zwischen Metall und Wasserstoff durch Teilung von Elektronen zwischen beiden Partnern hervorgebracht wird, und zu diesem Zweck müssen für diese Elektronen unbesetzte Energieniveaus im Metall vorhanden sein.

Später haben dann englische Forscher gefunden, daß die Elektronen des Wasserstoffs nicht nur in die Brillouin-Zone der Metalle eintreten können, sondern auch in unbesetzte Niveaus einer inneren Schale der Atome, insbesondere in die Lücken in der d-Schale der Übergangsmetalle. Dies ist ein Grund für die katalytische Bedeutung dieser Elemente. Der andere Grund ist ihre Fähigkeit zum

Valenzwechsel, die natürlich auch von den leeren Niveaus der vorletzten Schale herrührt. Auf diesen Mechanismus geht z. B. die Wirkung des Vanadiums bei der Schwefelsäure-Synthese oder bei der Herstellung von Phthalsäure aus Naphthalin zurück. Dasselbe gilt für die meisten metallhaltigen Enzyme des Organismus, wie Cytochrom usw.

Natürlich kann man nicht erwarten, daß bei allen Reaktionen gerade die Elektronen der zu adsorbierenden Molekülen Bindungselektronen werden. Es könnte durchaus Reaktionen geben, in denen die Moleküle so beschaffen sind, daß sie Elektronen aus dem Metall beanspruchen, um gebunden oder adsorbiert zu werden. In der Tat wird Stickstoff an Metalle um so besser chemosorbiert, je reicher die Metall-Legierung an Elektronen ist, und die besten Hydrierkontakte, wie Nickel oder Platin, sind zur Ammoniak-Synthese unfähig. Die fast einzigartige Brauchbarkeit des Eisens für diese Reaktion muß mit seiner doppelten Natur zusammenhängen: es besitzt zwei freie Elektronen je Atom in der 1. Brillouin-Zone, um Stickstoff damit zu aktivieren, und gleichzeitig eine d-Lücke, um den Wasserstoff damit zu aktivieren. Höchstwahrscheinlich werden sich die technischen Katalysen einteilen lassen in Elektronen-Donator-Reaktionen, wie etwa die Kohlenoxyd-Verbrennung am Hopkalit, und Acceptor-Reaktionen, wie etwa die Stickstoff-Aktivierung oder die Hydroperoxyd-Zersetzung. Wenn das gelingt, dann ist man schon viel näher an dem Ziel der Vorherbestimmung des Katalysators.

Nachdem so gezeigt werden konnte, daß zwischen der katalytischen Wirkung eines Metalls und seiner Konzentration an freien Elektronen ein direkter Zusammenhang besteht, liegt die Versuchung nahe, dasselbe auch bei nichtmetallischen Katalysatoren zu versuchen, insbesondere bei Oxyden, die ja in der Technik als Katalysatoren eine so wichtige Rolle spielen (Oxydationen, Dehydrierungen, Isomerisationen). Hier können wir nicht mehr von freien Elektronen sprechen, sondern höchstens von quasi-freien. Die elektrische Leitfähigkeit eines Oxyds kommt von einem Elektronen-Überschuß oder einem Elektronenmangel. Diese Fehlordnung kann hervorgerufen werden durch Ionen auf Zwischengitterplätzen oder leere Gitterplätze oder durch Ionen mit anomaler Ladung. Im Augenblick wird von vielen Seiten versucht, Beziehungen zwischen dieser Fehlordnung der Halbleiter und ihrer katalytischen Wirkung zu finden. Die Ergebnisse sind noch nicht recht eindeutig. Bei der Zersetzung des Distickstoffmonoxyds z. B. begünstigt ein Elektronenüberschuß die Chemosorption des Ausgangsstoffes, ein Elektronenmangel aber wieder die Desorption des Reaktionsproduktes. In einem Einzelfall, bei den ferritischen Spinellen, konnten wir zeigen, daß zwei katalytische Wirkungen entgegengesetzten Sinnes, nämlich die Kohlenoxyd-Oxydation und die Hydroperoxyd-Spaltung, sich verschieden verhalten, jedoch mit den oben für die Metalle auseinandergesetzten Gesichtspunkten in Einklang stehen. Auf jeden Fall darf man sagen, daß das Verständnis für diese Art von Katalysen nicht lange auf sich warten lassen wird.

#### d) Die Mischkatalysatoren

Bis jetzt haben wir die Katalyse durch eine chemisch reine, feste Substanz besprochen. Es ist jedoch allgemein bekannt, daß fast alle technischen Katalysen mit gemischten Katalysatoren vorgenommen werden, und daß diese

Mischungen häufig eine Wirksamkeit haben, wie sie keiner ihrer Komponenten zukommt. Für diesen katalytischen Verstärkereffekt, auf den sich die ganze technische Katalyse stützt, brauchen keine Beispiele angeführt zu werden. In der wissenschaftlichen Erforschung dieser Erscheinung ist der erste Schritt die Unterscheidung verschiedener Verstärkungsarten gewesen. Wir haben da zunächst den Fall, daß die Bestandteile einer Mischung jeweils Katalysatoren für bestimmte Glieder eines Systems von Folge- oder Nebenreaktionen darstellen. So beschleunigt bei der Methanol-Synthese Zinkoxyd die Bildung von Methanol, ein Zusatz von Chromoxyd oder Alkali führt zu hohen Alkoholen, von Eisenoxyd zu Methan usw. Ferner gibt es den wichtigen Fall der sog. „strukturellen“ Verstärkung, der besonders gründlich an dem verstärkten Eisenkontakt der Ammoniak-Synthese erforscht worden ist. Adsorptionsstudien und Röntgenaufnahmen haben hier bewiesen, daß bei der Reduktion des Mischkristalls bzw. der chemischen Verbindung zwischen Eisenoxyd und Aluminiumoxyd äußerst kleine Eisenkristalle gebildet werden, die durch Aluminiumoxyd voneinander getrennt sind, und daß so die Verschlechterung des Katalysators durch Rekristallisation des Eisens hintangehalten wird. Der selbe Mechanismus ist in den meisten technischen Katalysatoren am Werke, insbesondere in allen Trägerkontakte. Ein Erfahrungssatz sagt, daß Stoffe mit hohem Schmelzpunkt die besten Träger abgeben.

Auf der anderen Seite steht die sog. „synergetische“ Verstärkung: An den Phasengrenzen innerhalb des Katalysators bilden sich aktive Zentren mit einem Energieüberschuß, der von der besonderen Überlagerung des äußeren Feldes der beiden Gitter herrührt. Dieser Typus kann von dem vorhergehenden unterschieden werden durch Messung der Aktivierungsenergie, die kleiner ausfällt als die der Komponenten. Häufig findet auch die Reaktion an den isolierten Komponenten überhaupt nicht statt.

Ein recht gut aufgeklärter Fall dieser Art ist der Krack-Katalysator aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd. Wenn ein Aluminium-Atom ein Silicium-Atom im Siliciumdioxid-Gitter ersetzt, so ändert sich seine Koordinationszahl von sechs auf vier, und gleichzeitig tritt ein Mangel an positiver Ladung auf. Dieser Mangel muß durch Protonen kompensiert werden, und das bedeutet, daß der Misch-Katalysator eine Säure wird. Die besondere Energie der Mischung drückt sich also hier durch die Säurereaktion aus. Die gebildete Säure adsorbiert die Kohlenwasserstoffe als Carbonium-Kationen und ruft so in den organischen Molekülen eine Umordnung der Elektronenwolken hervor, die zur Zersetzung, eben zur Krackung, führt.

#### Schlußfolgerungen

Wir haben gesehen, daß die wissenschaftliche Erforschung der technischen Katalysen einen in anbetracht der Kompliziertheit der Erscheinungen ziemlich hohen Stand erreicht hat. Man könnte sogar sagen, daß der Stand dieser Forschung recht befriedigend sei, wenn es sich nicht um ein Gebiet handelte, wo die Forderungen der Praxis so besonders dringend sind. Da dem aber so ist, so wird noch sehr viel wissenschaftliche Arbeit erforderlich sein, ehe wir zu einer vollständigen Theorie der technischen Katalyse kommen. Diese Arbeit bedarf der Förderung durch dauerndes Zusammenwirken der Industrie-Laboratorien und der wissenschaftlichen Forschungsstätten auf übernationaler Grundlage.

Eingeg. am 11. August 1953 [A 516]