

# Lineare Energiebeziehungen und rechnergestütztes Design selektiver Hydrierungs-/Dehydrierungskatalysatoren\*\*

Thomas Bligaard\*

Computerchemie · Dehydrierungen ·  
Heterogene Katalyse · Hydrierungen

Die Entwicklung von effizienten Verfahren zur Umwandlung von fossilen Rohstoffen in eine breite Palette an Chemikalien, Werkstoffen und Kraftstoffen kann zweifellos als eine der wichtigsten wissenschaftlichen Errungenschaften des vergangenen Jahrhunderts angesehen werden. Die Herstellung der meisten Chemikalien beruht heute auf katalytischen Prozessen, und nahezu sämtliche Kraftstoffe werden mit katalytischen Verfahren raffiniert.<sup>[1]</sup> Die Herstellung von Ammoniak, das durch seine Verwendung zur Erzeugung von Kunstdüngern einen erheblichen Beitrag zur Ernährung von rund der Hälfte der Weltbevölkerung leistet,<sup>[2]</sup> nach Haber und Bosch<sup>[3]</sup> ist ein Beispiel für diese wichtigen katalytischen Prozesse. In einem „Millennium-Essay“ in *Nature* wurde dieser Prozess als die wichtigste Entdeckung des vergangenen Jahrhunderts vorgeschlagen.<sup>[2]</sup> Wie viele andere Prozesse stützt sich auch die Ammoniaksynthese sehr stark auf fossile Rohstoffe, da der Wasserstoff, der bei der Reaktion verbraucht wird, in erster Linie aus Erdgas gewonnen wird (durch die ebenfalls katalytischen Dampfreformierungs- und Wassergas-Shift-Prozesse).

Man ist längst zu der Einsicht gelangt, dass unsere Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen die Umweltbelastung drastisch erhöht hat. Selbst die besten Verfahren laufen nicht ganz ohne Bildung unerwünschter Nebenprodukte ab, was zur Entwicklung einer Reihe katalytischer Verfahren – wie des Dreiwegekatalysators für Ottofahrzeuge und der selektiven katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid in Erdöl- und Erdgaskraftwerken – zur Verringerung der damit verbundenen Problematik führte. Der ständig steigende

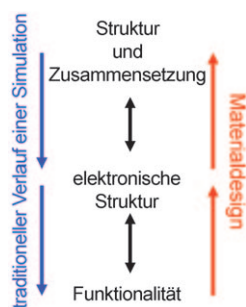
Verbrauch fossiler Rohstoffe trägt auch direkt zum steigenden Kohlendioxidgehalt in der Atmosphäre bei. Es wird immer deutlicher, dass der Verbrauch fossiler Kohlenstoffquellen, die über einen Zeitraum von mehreren Zehnmillionen Jahren abgelagert wurden, im Laufe nur weniger Jahrhunderte drastische Auswirkungen auf die globale Klimaentwicklung hat. Dies ist einer der Gründe, warum momentan verstärkt Anstrengungen zur Reduzierung unserer Abhängigkeit von fossilen Kohlenstoffquellen unternommen werden. Dazu gehört die Entwicklung einer Reihe neuer und verbesserter katalytischer Prozesse und im Besonderen nachhaltiger Katalysatechniken. Technologien der Zukunft mit wesentlich geringerer Umweltbelastung bedürfen einer großen Zahl neuer Katalysatoren und Verfahren, mit besonderem Augenmerk auf Katalysatoren, die eine bedeutend höhere Selektivität aufweisen als die bislang bekannten. Unsere Fähigkeit, diese Herausforderung zu meistern, dürfte wesentlich dafür sein, dass wir den hohen Lebensstandard im industrialisierten Teil der Welt erhalten und den Lebensstandard in den Schwellenländern verbessern können.

Die Katalyseeigenschaften des aktiven Zentrums eines Katalysators werden gänzlich durch die lokale elektronische Struktur bestimmt, und es ist daher ein äußerst erstrebenswertes Ziel, sie verstehen und durch Änderung der Struktur und Zusammensetzung des katalytisch aktiven Materials „entwerfen“ zu können. Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich unser Verständnis, warum ein bestimmtes Material bei einer bestimmten Umsetzung katalytisch aktiv ist, wesentlich verbessert. Dieses verbesserte Verständnis ist auf die Integration von experimentellen und theoretischen Methoden im Bereich der Oberflächenforschung zurückzuführen.<sup>[4]</sup> Die Zahl der möglichen Atomanordnungen, die man zur Entwicklung eines neuen und hochselektiven Katalysators für komplexe chemische Umsetzungen untersuchen und verstehen muss, ist enorm, und ein detailliertes Verständnis eines funktionierenden Katalysatorsystems auf atomarer Ebene ist daher noch keine Garantie, dass ein neues System mit guten Katalyseeigenschaften einfach entwickelt werden kann. Der wesentlichste Aspekt der Design-Herausforderung – die Umkehrung der Vorgehensweise – gilt also nach wie vor: Wie können wir, anstatt die Katalyseeigenschaften von bekannten Materialien und Zusammensetzungen abzuleiten, geeignete Materialien und ihre Strukturen und Zusammensetzungen

[\*] Prof. T. Bligaard  
Center for Atomic-scale Materials Design  
Department of Physics, Technical University of Denmark  
2800 Kgs. Lyngby (Dänemark)  
und  
Materials Sciences Division  
Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
E-Mail: bligaard@fysik.dtu.dk  
Homepage: <http://www.camd.dtu.dk/>

[\*\*] Der Autor dankt Prof. G. A. Somorjai und seiner Arbeitsgruppe an der U.C. Berkeley für die Gastfreundschaft. Das Center for Atomic-scale Materials Design wird von der Lundbeck-Stiftung finanziell unterstützt.

allein aus dem Wissen um die gewünschten Katalyseeigenschaften und möglicherweise die entsprechenden Reaktionsbedingungen ableiten (Schema 1)?<sup>[5]</sup>



**Schema 1.** Darstellung des Arbeitsablaufs zur Erklärung von Materialeigenschaften mithilfe herkömmlicher Simulationen der elektronischen Struktur und der Umkehrung, die notwendig ist, um Materialdesign mittels solcher Simulationen durchzuführen.

Das Ziel eines Designs der elektronischen Struktur auf atomarer Ebene durch Engineering ist nicht auf die Entwicklung von Katalysatorsystemen beschränkt. Vergleichbare Herausforderungen gibt es in Materialwissenschaften, Chemie, Physik und Molekularbiologie, wobei in einigen Bereichen bereits bedeutende Fortschritte erzielt wurden; genannt seien hier neue Verbindungen für die homogene Katalyse<sup>[6]</sup> sowie Materialien für die Wasserstoffspeicherung,<sup>[7]</sup> für Batterien<sup>[8]</sup> und für die Photoabsorption.<sup>[9]</sup> Katalytische Reaktionen an Oberflächen könnten sich ganz besonders für diesen Engineering-Ansatz eignen, da der Zusammenhang zwischen den atomaren Eigenschaften und den makroskopischen Funktionalitäten bereits relativ gut verstanden ist.<sup>[5]</sup> Dieses Verständnis beruht größtenteils auf theoretischen Beschreibungen von Oberflächenreaktionen und wurde durch eine breite Palette quantitativer experimenteller Studien zur Adsorption an Oberflächen und zu den Eigenschaften von Oberflächenreaktionen wesentlich geschärft.<sup>[10]</sup>

Trends in den Adsorptionseigenschaften von Übergangsmetalloberflächen lassen sich mit dem d-Bandmodell erklären.<sup>[11]</sup> In der einfachsten Version dieses Modells ist für ein bestimmtes Adsorbat die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche im Energiezentrum des d-Elektronenbands der Metalloberfläche linear. Dies führt zu linearen Skalierungsbeziehungen zwischen den Adsorptionsenergien verschiedener Adsorbate.<sup>[12]</sup> Da die Übergangszustandsstrukturen über verschiedenen Metallen im Allgemeinen sehr ähnlich sind, besteht oft auch eine lineare Beziehung zwischen den Adsorptionsenergien der Übergangszustände und den Positionen der zugehörigen d-Bandzentren. Dies führt zu einer linearen Beziehung zwischen der Adsorptionsenergie eines bestimmten Adsorbats und dem zugehörigen Übergangszustand, die einer Fülle von Untersuchungen von Brønsted-Evans-Polanyi-Beziehungen auf Übergangsmetalloberflächen und ihren Auswirkungen auf die Katalysekinetik zugrundeliegt.<sup>[13]</sup> Eine Möglichkeit, die Schwierigkeiten beim Katalysatordesign umzukehren, besteht darin, Deskriptoren für die katalytische Aktivität auf der Basis der zugrundelie-

genden linearen Energiebeziehungen abzuleiten,<sup>[14]</sup> womit die Bestimmung genauer und verlässlicher linearer Energiebeziehungen von zentraler Bedeutung für ein rechnergestütztes Katalysatordesign wird.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung beschreiben Loffreda et al. Skalierungsbeziehungen von beispielloser Genauigkeit für ein Reaktionsnetzwerk beispielloser Komplexität unter Beteiligung verhältnismäßig großer organischer Moleküle.<sup>[15]</sup> Sie zeigen, dass die Genauigkeit der Skalierungsbeziehungen ausreicht, um die Selektivität bei der Hydrierung von ungesättigten Aldehyden über Pt(111) anzugehen. Die Tatsache, dass eine derart komplexe Eigenschaft, wie die Selektivität zwischen den so ähnlichen Hydrierungsreaktionen derart komplexer organischer Moleküle, mit hoher Verlässlichkeit behandelt werden kann, gibt Anlass zur Hoffnung auf ein künftiges rechnergestütztes Design selektiver Katalysatoren für die Hydrierung und Dehydrierung komplexer Kohlenwasserstoffe, ein Feld mit großer industrieller Bedeutung.<sup>[16]</sup> Auf der Basis von Einsichten und DFT-Rechnungen war es bereits möglich, für einfachere Systeme Oberflächen mit besseren katalytischen Aktivitäten maßzuschneidern, was hoffen lässt, dass dieser Ansatz schließlich zu einer vielseitigen Strategie für das Design aktiver Katalysatoren auch für komplexere Reaktionen wird.

Dazu muss allerdings ein Reihe von Herausforderungen bewältigt werden. Über Übergangsmetallkatalysatoren hinausgehen könnte aus theoretischer Sicht sehr schwierig werden. Ein detaillierter Vergleich von theoretischen und experimentellen Ergebnissen zeigt, dass DFT sehr zuverlässig bei einfachen Molekülen auf Übergangsmetallen angewendet werden kann, jedoch für andere Katalysesysteme wie stark korrelierte Oxide weniger geeignet sein dürfte.<sup>[17]</sup> Das Auftreten von Skalierungsbeziehungen auch bei Adsorbaten auf Oxiden, Nitriden und Sulfiden gibt Hoffnung, dass auf Deskriptoren basierendes Katalysatordesign schließlich auch auf diese Klasse von Materialien übertragen werden kann.<sup>[18]</sup> Bei vielen Adsorbaten ist eine über den derzeitigen Stand der Theorie hinausgehende Behandlung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen<sup>[19]</sup> von großer Bedeutung. Theoretische Fortschritte der letzten Jahre wecken die Hoffnung, dass dies bald möglich sein wird.<sup>[20]</sup> Wir brauchen außerdem bessere Beschreibungen von elektrokatalytischen und photokatalytischen Prozessen insbesondere dann, wenn es unser Ziel ist, Energie von Sonnenlicht in einem Ausmaß zu gewinnen und zu speichern, das im Hinblick auf den weltweiten Energieverbrauch signifikant ist. Gute Aktivität und Selektivität sind oft notwendige Voraussetzungen für einen neuen Katalysator, doch andere Faktoren wie das Ansprechen auf Promotoren, die Stabilität gegenüber Katalysatorgiften, eine lange Lebensdauer, geringe Materialkosten, das Fehlen selbst geringster Mengen an Nebenprodukten und niedrige Produktionskosten können ebenfalls von Bedeutung sein. Selbst wenn diese Faktoren zum Teil berechnet oder simuliert werden können, wird man auf experimentelle Versuche unter realistischen Reaktionsbedingungen bei der Entwicklung neuer technischer Katalysatorsysteme nicht verzichten können. Während jedoch experimentelle Verfahren im Laufe der Zeit in der Regel teurer werden, verringern sich die Kosten rechnergestützter Verfahren durch die Entwicklung immer

schnellerer Rechner und durch verbesserte Algorithmen. Dies allein lässt schon vermuten, dass rechnergestützte Verfahren zum Design und zur Entdeckung von Katalysatoren ein Hoffnungsträger sind.

Eingegangen am 14. September 2009

Online veröffentlicht am 24. November 2009

- 
- [1] J. M. Thomas, W.-J. Thomas, *Principle and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [2] V. Smil, *Nature* **1999**, *400*, 415.
- [3] F. Haber, Z. *Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1910**, *16*, 244.
- [4] G. A. Somorjai, Y. Li, *Top. Catal.* **2009**, im Druck (Proceedings des ACS G. A. Somorjai Award Symposium).
- [5] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46.
- [6] T. Wondimagegn, D. Wang, A. Razavi, T. Ziegler, *Organometallics* **2008**, *27*, 6434–6439.
- [7] S. V. Alapati, J. K. Johnson, D. S. Sholl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1438–1452.
- [8] G. Ceder, Y. M. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. I. Jang, B. Huang, *Nature* **1998**, *392*, 694–696.
- [9] P. Piquini, P. A. Graf, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 186403.
- [10] a) G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578–3590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524–3535; b) G. A. Somorjai, Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2. Auflage, Wiley, New York, **2010**; c) D. W. Goodman, R. D. Kelley, T. E. Madey, J. T. Yates, *J. Catal.* **1980**, *63*, 226–234; d) Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 392–401; e) *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces* (Hrsg.: A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, J. K. Nørskov), Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [11] a) B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1995**, *343*, 211–220; b) B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1996**, *376*, 238–240.
- [12] F. Abild-Pedersen, J. Greeley, F. Studt, J. Rossmeisl, T. R. Munter, P. G. Moses, E. Skúlason, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 016105.
- [13] a) V. Pallassana, M. Neurock, *J. Catal.* **2000**, *191*, 301–317; b) A. Logadottir, T. H. Rod, J. K. Nørskov, B. Hammer, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2001**, *197*, 229–231; c) D. Loffreda, F. Delbecq, D. Simon, P. Sautet, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8101–8111; d) J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivančanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2002**, *210*, 275–278; e) A. Michaelides, Z. P. Liu, C. J. Zhang, A. Alavi, D. A. King, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3704–3705; f) T. Bligaard, J. K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. H. Christensen, J. Sehested, *J. Catal.* **2004**, *224*, 206–217; g) R. A. van Santen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 57–66.
- [14] a) J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Kleis, *Science* **2009**, *324*, 155; b) F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2008**, *320*, 1320–1322.
- [15] D. Loffreda, F. Delbecq, F. Vigné, P. Sautet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8978.
- [16] K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [17] a) X. Solans-Monfort, V. Branchadell, M. Sodupe, M. Sierka, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 6034–6041; b) S. Chretien, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 074705; c) I. de P. R. Moreira, F. Illas, R. L. Martin, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 155102.
- [18] E. M. Fernández, P. G. Moses, A. Toftelund, H. A. Hansen, J. I. Martínez, F. Abild-Pedersen, J. Kleis, B. Hinnemann, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4761–4764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4683–4686.
- [19] F. Eder, J. A. Lercher, *Zeolites* **1997**, *18*, 75–81.
- [20] a) S. D. Chakarova-Käck, E. Schroder, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146107; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
-