

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201601231
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201601231

Heterogene Katalyse: vom Verständnis zum Design und vom Design zur Anwendung

Avelino Corma*



Avelino Corma
 Professor, Instituto de
 Tecnología Química
 Universitat Politècnica
 de València

Das eigentliche Ziel der Katalyseforschung ist das Ab-initio-Design von Katalysatoren, indem diejenigen aktiven Zentren eingefügt werden, die die Reaktion selektiv zum gewünschten Produkt hinführen. Das könnte im Prinzip mit molekularen Katalysatoren gelingen, da die Art der aktiven Zentren mithilfe der Computerchemie verstanden und simuliert und der Katalysator anschließend synthetisiert werden kann. Zudem lässt sich der Reaktionsmechanismus auf molekularer Ebene mit Mikrokinetikstudien, Markierungsexperimenten und der Operando-Spektroskopie verfolgen. Bei der heterogenen Katalyse ist die Situation komplizierter, denn die Reaktion läuft an üblicherweise schlecht definierten Fest-Gas- oder Fest-flüssig-Grenzflächen ab. Die Inhomogenität dieser Grenzflächen erschwert die Bestimmung der exakten Struktur eines aktiven Zentrums, vor allem wenn man die Dynamik einer Oberfläche in Gegenwart von Reaktanten und die Tatsache bedenkt, dass manchmal das eigentlich aktive Zentrum wohl erst unter den Reaktionsbedingungen entsteht. Damit ist die Simulation der genauen Art des aktiven Zentrums von Feststoffkatalysatoren, die Untersuchung der Reaktion und das Ermitteln detaillierter Mikrokinetikmodelle in so komplexen Systemen mit weiteren Schwierigkeiten verbunden.

Die inhärenten Schwierigkeiten, ausgehend von den Kenntnissen auf molekularer Ebene allgemeingültige Modelle für das A-priori-Design von Feststoffkatalysatoren zu finden, und die

sehr große wirtschaftliche und strategische Bedeutung der heterogenen Katalyse haben Forscher motiviert, einen eher empirischen Ansatz zu wählen. Man kann sehr wohl behaupten, dass Fortschritte in der heterogenen Katalyse vor allem gesammeltem Wissen, Versuch und Irrtum sowie einer durchdachten Interpretation von Ergebnissen geschuldet sind. Auch wenn Hochdurchsatz- und kombinatorische Methoden sicherlich bei der Katalysatoroptimierung hilfreich sind, hat man erkannt, dass mehr Wissen auf molekularer Ebene entscheidend für die Entwicklung neuer Konzepte und für das Erreichen des eigentlichen Ziels – gezielt entworfene Feststoffkatalysatoren – ist. Die beiden Methoden, eine eher pragmatische, die ohne ein tiefes Verständnis des Prozesses auf molekularer Ebene zu Katalysatoren führt, und eine, die auf einem tiefen Verständnis der katalytischen Phänomene auf molekularer Ebene beruht, werden sicherlich weiterentwickelt werden und sich gegenseitig befrieten. Eine wissensbasierte Methode sollte enorm dabei helfen, statt nur kleiner Verbesserungen größere Fortschritte bei der Entwicklung der heterogenen Katalyse zu erreichen. Zum Glück können Forscher diese Aufgabe heute systematisch angehen. So trägt die Erforschung der Katalyse mit Feststoffen als interdisziplinäre Aufgabe zu den Fortschritten bei der Herstellung von Nanomaterialien, der Computerchemie und der Operando-spektroskopischen Charakterierung realistischer Katalysatoren und Reaktionsbedingungen bei und profitiert zugleich von ihnen. Kombiniert mit einem guten Verständnis der Mikrokinetik und des Mechanismus des Katalyseprozesses sowie des Reaktordesigns sollten es all diese Techniken uns ermöglichen, das für das Verständnis der molekularen Wechselwirkungen an Fest-Gas- und

Fest-flüssig-Grenzflächen notwendige Wissen und damit die Grundlage für das Design und die Synthese effizienter Feststoffkatalysatoren zu schaffen.

Feststoffkatalysatoren mit gut definierten singulären oder multiplen aktiven Zentren, die die erwünschte Selektivität der Katalyse sicherstellen, sind ein erstrebenswertes Ziel. Das Vorbild in der Natur dafür sind die Enzyme mit ihren isolierten und gut definierten aktiven Zentren. Die genannten Merkmale sind notwendig, aber nicht hinreichend, um die außergewöhnliche Selektivität der Enzyme zu erreichen. Andere Schlüsselfigenschaften wie die Molekülauswahl unter Ausnutzung von schwachen Wechselwirkungen und Strukturparametern, die „gerichtete“ Adsorption und die Stabilisierung des Übergangszustands sind von überragender Bedeutung, um die große katalytische Aktivität und Selektivität der biologischen Systeme zu erklären. Mit Heterogenkatalysatoren sollte es möglich sein, einige der Einschränkungen der natürlichen Enzyme zu umgehen. Im Bereich der künstlichen Katalyse gelang es vor allem bei Homogenkatalysatoren wie Übergangsmetallkomplexen und Organokatalysatoren, gut definierte und isolierte Zentren zu erzeugen, deren elektronische Eigenschaften durch wohl durchdachte Wahl der Liganden und funktionalen Gruppen modifiziert werden konnten. Doch der Einsatz solcher Katalysatoren bei anspruchsvoller experimentellen Bedingungen und ihre Rückgewinnung können bei einer Vielzahl chemischer Prozesse schwierig sein. Feststoffkatalysatoren dagegen sind ro-

[*] Prof. Dr. A. Corma
 UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química Avda. de los Naranjos s/n Valencia, 46022 (Spanien)
 E-Mail: acorma@itq.upv.es

buster und können unter nahezu allen experimentellen Bedingungen eingesetzt werden. Allerdings ist es – wie bereits erwähnt – im Fall von Feststoffen schwierig, große und reguläre Oberflächen mit gut definierten, getrennten und homogen verteilten aktiven Zentren zu erzeugen. Zudem erschweren die eingeschränkte Flexibilität von Feststoffen und die Herausforderung, eine einheitliche atomare Zusammensetzung der nächsten und übernächsten Nachbarn der aktiven Zentren zu erreichen, die Feineinstellung der MoleküladSORption ebenso wie die Wahl und Stabilisierung des Übergangszustands. Fortschritte gab es hier mit dem Design und der Synthese von Zeolithen und zeolithischen Materialien, die als Molekularsiebe zur Reaktantenawahl genutzt werden können. Außerdem lassen sich gut getrennte, singuläre oder multiple aktive Zentren in die Zeolithwände einbauen und sind dort für Reaktanten durch reguläre Poren und Hohlräume zugänglich, die die ReaktantenaDSORption und die Übergangszustandsstabilisierung beeinflussen können. Diese Materialien dienen inzwischen bei vielen wichtigen Reaktionen als außergewöhnliche Feststoffkatalysatoren. Dennoch gibt es immer noch einige wichtige ungelöste Aufgaben. Die erste ist das Design und die Synthese von Zeolithen, bei denen sich die aktiven Zentren ausschließlich an den erwünschten Gerüstpositionen befinden. Die zweite, schwierigere, ist, die Flexibilität des Gerüsts zu erhöhen, um die für eine Optimierung der Übergangszustandsenergie und -entropie notwendige molekulare Anpassbarkeit zu erreichen. Eine dritte ist, chirale Zentren in Zeolithen und zeolithischen Materialien zu schaffen, deren Chiralität sich auf eine Vielzahl von Molekülen übertragen lässt. Fortschritte bei diesen drei Themen werden die Feststoffkatalyse enorm voranbringen.

Eine höhere Flexibilität von Feststoffkatalysatoren sollte mithilfe strukturierter organisch-anorganischer Hybride feststoffe mit den aktiven Zentren entweder in einer oder in beiden Komponenten erreichbar sein. Dazu gehören hybride Zeolithe, periodische mesoporöse Organosiliciumverbindungen (PMOs), Metall-organische Gerüstver-

bindungen (MOFs) und, allgemein, hybride organisch-anorganische Katalysatoren, die alle dank der organischen Komponente die Möglichkeit bieten, multifunktionelle Feststoffkatalysatoren herzustellen. Man kann sich Hybride katalysatoren mit aktiven Zentren vorstellen, die mit Enzymen, molekularen Katalysatoren, Metall- und Metall-oxidnanopartikeln sowie Säure- und Basenzentren zusammengeschaltet werden und so gemeinsam mehrstufige Reaktionen in Eintopfverfahren oder sogar in Form einer Kaskadenreaktion katalysieren.

Bei Feststoffkatalysatoren denkt man vorrangig an Nanomaterialien, da zu ihnen nano-/mesoporöse Feststoffe, Metall- und Metalloxidnanopartikel oder auch Composite gehören; neuere Entwicklungen in den Materialwissenschaften haben es unter anderem aber auch ermöglicht, die Form und Größe von Metall- und Metalloxidkatalysatoren zu verbessern und zu verstehen, Materialien (wie Nitride und Carbide) mit größeren Oberflächen zu synthetisieren oder Multimetallkatalysatoren herzustellen. In einigen Fällen, z.B. bei Gold, nahm die katalytische Aktivität erheblich zu, als die Größe der Metallpartikel auf einen Durchmesser von 1–2 nm reduziert wurde. Die Möglichkeiten, auf die Größe, Form und Zusammensetzung von Metallnanopartikeln Einfluss zu nehmen, sollten bei der Synthese von Feststoffkatalysatoren helfen, in denen statt Edelmetallen Metalle wie Kupfer, Cobalt oder Eisen verwendet werden.

Wir nähern uns nun dem Punkt, an dem der Einsatz von einzelnen Atomen oder kleinen Metallclustern aus 3–10 Atomen die Aktivität von Metallkatalysatoren um mehr als drei Größenordnungen verbessern kann, wenn sie über ihre Grenzorbitale wechselwirken. Noch interessanter ist, dass solche Systeme „*in silico*“ modelliert und die molekularen Wechselwirkungen und die Reaktivität von homo- und heteronucleären Metallclustern untersucht werden können, was weitere Möglichkeiten für das Design von Katalysatoren schafft. Natürlich gibt es noch Einschränkungen bei der praktischen An-

wendung, und das Stabilisieren „nackter“ Atome und Cluster ist eine Herausforderung. Man sollte jedoch nicht vergessen, dass ihr Einsatz in Industrieprozessen durch die Umsatzzahlen diktiert werden wird, die erreicht werden können, bevor die komplexen Cluster, ähnlich wie einige derzeit in der Industrie genutzte Übergangsmetallkomplexe, schlicht „verschwinden“. Ist die Stabilisierung nackter Metallatome und -cluster erst erreicht, wird es sehr interessant sein herauszufinden, ob sie die Bildung und Spaltung nichtaktivierter C-C- und C-H-Bindungen, die Funktionalisierung von C-H-Bindungen und auch chemo-, regio- und enantioselektive Hydrierungen oder Oxidationen katalysieren.

Als Wissenschaftler sollten wir uns nicht nur dafür verantwortlich fühlen, das Wissen über die Art und das Verhalten von Materie zu mehren, sondern wir sollten dieses Wissen auch für die Verbesserung des Lebensstandards der Menschen nutzen. Darum müssen wir uns über die gesellschaftlichen Megatrends im Klaren sein, um künftige Probleme bei der Suche nach einem nachhaltigen Wachstum vorherzusehen. Themen wie das Bevölkerungswachstum, eine alternde Gesellschaft, das Gesundheitswesen, der Klimawandel und die Endlichkeit der Rohstoffe sowie die zunehmende Forderung nach Nachhaltigkeit, Miniaturisierung und automatischen Systemen erfordern eine frühe Antwort von Wissenschaft und Technik. Die Chemie, und ganz sicher die Katalyse, kann eine wichtige Rolle bei den Themen Gesundheit, Nachhaltigkeit und Energie spielen, wie auch bei der Nahrungsproduktion und der Versorgung mit sauberem Wasser. Es ist sicherlich zutreffend, dass das Schaffen einer nachhaltigen Zukunft und das Verstehen der Grundlagen molekularer Wechselwirkungen an Fest-Gas- und Fest-flüssig-Grenzflächen zusammen mit dem Wissen, wie man feste Oberflächen so herstellt, dass sie die gewünschten katalytischen Wechselwirkungen bieten, ein Muss ist.

Zitierweise:

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 6112–6113
Angew. Chem. **2016**, *128*, 6218–6219