



## Aktueller Forschungsschwerpunkt:

### Wie funktioniert ein heterogener Katalysator?

Katalyse ist die Wissenschaft und die Technologie zur Beeinflussung der Geschwindigkeit des Ablaufes chemischer Reaktionen. Dazu wird das Reaktionssystem (Edukte) mit einem Funktionsmaterial (Katalysator) in einem hochspezifischen Apparat (Reaktor) unter wohldefinierten Bedingungen von Druck, Temperatur und Verweilzeit in Kontakt gebracht, um schnellstmöglich eine maximale Menge von gewünschtem Produkt bei minimalem Einsatz von Energie und minimaler Bildung von ungewünschten Nebenprodukten zu erhalten.

In der Natur ist dieses Prinzip der Führung chemischer Prozesse mittels Katalysatoren Grundlage aller Lebensvorgänge. Die Katalysatoren sind dabei Enzyme und die Reaktionsapparate Zellorgane. In der Technik werden bei der Herstellung nahezu aller Stoffklassen, welche die Grundlage unserer Zivilisation bilden, Katalysatoren eingesetzt. Kraftstoffe, Düngemittel und alle Bausteine für Polymere sind die mengenmäßig bedeutendsten Stoffgruppen. Farben, Klebstoffe, und Produktionsmittel für die Halbleiterherstellung stellen weitere Materialklassen dar, die Grundstoffen und Strukturmaterialien ihre vielfältigen Funktionen verleihen. Waschmittel, Körperpflegemittel und Arzneimittel sind Endprodukte komplexer Produktionsprozesse

mit Katalysatoren. Nur beim kleinen Segment der Autoabgaskatalysatoren kommt der Einzelne der Katalyse praktisch nahe, die überwiegende Anwendung spielt sich in Industrien ohne Kontakt zum Endverbraucher ab.

Trotz einer etwa 100 jährigen Entwicklungsgeschichte und dem Vorbild der Natur hat die Katalyse bisher noch nicht den Stand einer beherrschten Technologie erreicht, der sich durch die Fähigkeit zum Entwurf von Katalysatoren für eine Zielreaktion definieren lässt. Alle bisherigen Anwendungen wurden durch umfangreiche Reihenversuche empirisch gefunden und optimiert. Der aktuelle Trend der kombinatorischen Katalysatorentwicklung verleiht dieser Methode die Geschwindigkeit des Roboterzeitalters durch parallele Ausführung von Herstellung und Testung von Proben, die allerdings ohne Verständnis der mit ihnen ablaufenden Prozesse erzeugt werden.

Die ungeheure Komplexität der Funktion eines Katalysators, wie sie sich aus der oben gegebenen Definition erahnen lässt, ist die Ursache der mangelnden Beherrschung der Katalyse. Viele Dimensionen von Raum und Zeit, die in der Abbildung 1 skizziert sind, müssen für die Aufklärung der Funktion von Katalysatoren beherrscht werden. Dies übersteigt die Grenzen traditioneller Wissensbereiche und erfordert einen transdisziplinären Forschungsansatz, an dessen Realisation die Max Planck Gesellschaft in verschiedenen Instituten und in allen

Abteilungen des Fritz-Haber-Institutes intensiv mitwirkt.

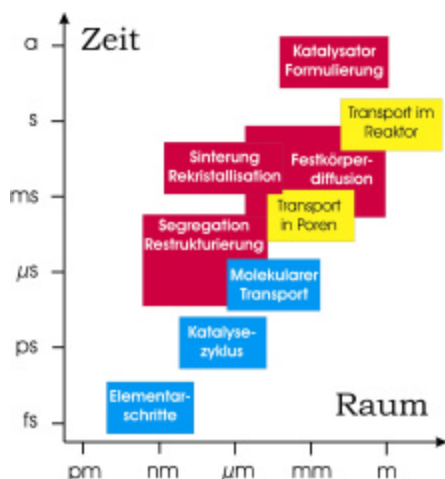


Abbildung 1: Das Phänomen "Katalyse" erstreckt sich über viele Dimensionen von Raum und Zeit. Für eine gute Funktion müssen alle Eigenschaftsfelder optimal aufeinander abgestimmt sein. Die unterschiedliche Farbgebung ordnet die Felder den Wissenschaftsdisziplinen Chemische Physik (Blau), Chemie (rot) und Ingenieurwissenschaften (gelb) zu.

Die Abteilung Anorganische Chemie beschäftigt sich mit der Identifikation der Wirkungskomponenten in heterogenen Katalysatoren. Diese Klasse von Funktionsmaterialien besteht aus komplex aufgebauten Festkörpern, die mit flüssigen oder gasförmigen Edukten in Kontakt gebracht werden. Die Oberfläche, an denen der Kontakt der heterogenen Stoffe (Edukte und Katalysator in unterschiedlichen Aggregatzuständen) erfolgt, ist dabei der Wirkungsort des Katalysators. Die genaue Kenntnis von chemischer und elektronischer Struktur dieses Ortes ist Voraussetzung für alle funktionalen Aufklärungsversuche.

Das Studium des Wirkungsortes Oberfläche ist dadurch sehr erschwert, dass er sich in ständiger Dynamik bezüglich seiner Struktur und Zusammensetzung befindet. Nur dann kann er nämlich die Funktion der Beeinflussung des Ablaufes einer chemischen Reaktion erfüllen. Die Untersuchung von

chemischen und strukturellen Eigenschaften erfordert dagegen statische Bedingungen, die umso strikter zu erfüllen sind, je genauer die Eigenschaften bestimmt werden sollen. Dieses Dilemma wird durch die Verwendung von modellhaften „eingefrorenen“ Oberflächenzuständen, welche mittels Ultra-Hochvakuum-Methoden (UHV) präpariert und charakterisiert werden, überbrückt. Da dazu einkristalline Oberflächen als Grundlage benutzt werden, spricht man vom „Einkristallansatz“.

Die Untersuchungszustände der Modellsysteme sind durch die technischen Möglichkeiten von Herstellung und Analyse bestimmt und entsprechen nicht notwendigerweise den funktional erforderlichen Zuständen. Andererseits kann eine Vielzahl von eingefrorenen Zuständen und in geringem Maße auch deren Dynamik heute von modernen Theorieansätzen in ausreichender Komplexität beschrieben werden. Damit eröffnet sich die Kombination von experimentellen Studien an Modellsystemen mit der theoretisch begründeten Überbrückung der Lücken in Stoffeigenschaften und Dynamik als Strategie zur funktionalen Beschreibung katalytischer Prozesse. Dies ist in den vergangenen 25 Jahren in einer globalen Forschungsanstrengung als prinzipiell erfolgreicher Weg nachgewiesen worden. Außer einigen chemisch einfachen Prozessen lassen sich die wichtigen komplexen Umwandlungen von Kohlenwasserstoffmolekülen damit jedoch noch nicht behandeln.

Dies darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass in den vergangenen Jahrzehnten ein tiefes allgemeines Verständnis der Wirkungsweise eines heterogenen Katalysators erzielt wurde. Seine Wirkung beruht auf der zeitlichen und räumlichen Entkopplung der chemischen Elementarprozesse, die für die Umwandlung der Eduktmoleküle zu den Produkten erforderlich sind. Ein Elementarprozess ist dadurch definiert, dass sich die Koordinaten zweier, an einer chemischen Bindung

beteiligter, Atome von einem Ausgangszustand über einen „Übergangszustand“ in einen Endzustand verändern. Es wird sofort klar, dass eine chemische Reaktion auch nur mäßig komplexer Moleküle viele Elementarschritte umfasst. Zu diesen kommen im Fall der Ausführung einer katalytischen Reaktion noch die Elementarschritte, welche die Veränderung der Koordinaten der reagierenden Moleküle relativ zu den Atomen des Katalysators umfassen. Diese beschreiben die erforderlichen nicht-reaktiven Prozesse von Adsorption, Diffusion und Desorption.

Wir kennen heute den exakten Ablauf einer ganzen Reihe von solchen Elementarschritten von den geometrischen Beziehungen bis hin zu allen Details des Austausches von Energie zwischen Molekül und Katalysator. Dieser tritt nicht als kontinuierliches Material, sondern als ein Ausschnitt von einigen Atomen mit wohldefinierter relativer Geometrie, dem sogenannten „aktiven Zentrum“ in Erscheinung. Leider ist es bis heute nicht gelungen das raum-zeitliche Zusammenwirken der Elementarschritte am aktiven Zentrum auch nur einer katalytischen Reaktion experimentell zu beobachten. Die vielfältigen und sehr detaillierten Teilergebnisse sind jedoch für einige Reaktionen mit Hilfe von Theorie in ein konsistentes Bild des Reaktionsablaufes gebracht worden. Dieses Wissen bildet die Basis unseres modernen Katalyseverständnisses auf atomarer Ebene und leitet die weitere Entwicklung.

Die Abteilung Anorganische Chemie des FHI hat sich zur Aufgabe gestellt, die experimentellen Ursachen der beschränkten Anwendbarkeit des Einkristallansatzes aufzuklären und Wege zu deren Überwindung zu finden. Diese Aufgabe nimmt eine Mittlerstellung zwischen der empirischen Katalysatorentwicklung und der grundlegenden physikalischen Chemie der Katalyse ein. Die bisherigen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es nicht an grundsätzlichen Eigenschaften der Strategie, sondern vielmehr an den Details des Vorgehens liegt, warum immer noch so wenig

gesicherte Erkenntnisse von der Funktionsweise praktisch wichtiger Systeme bekannt sind.

Diese Einsicht gründet sich auf die Ergebnisse sogenannter in-situ Untersuchungen von praktischen Katalysatorsystemen. Dabei wird die Bedingung der statischen Präparation des Katalysators aufgehoben und mittels in ihrer Aussage eingeschränkter physikalischer Untersuchungsverfahren ein Einblick in die Chemie und Dynamik des arbeitenden Katalysators gewonnen. Diese extrem anspruchsvollen Untersuchungen müssen mit mehreren komplementären Verfahren am selben System durchgeführt werden, um den Informationsverlust durch das Zulassen des dynamischen Zustandes des Untersuchungsobjektes auszugleichen.

Bisher fanden wir in allen Fällen, dass die Eigenschaften des arbeitenden Katalysators grundlegend verschieden von denen des statischen Materials sind. Daher sind die Modellsysteme, welche von uns und anderen gewählt wurden, meist untypisch für das reale System. Die sich hier auftuende „Materiallücke“ erklärt die oftmals angetroffenen Schwierigkeiten bei der Übertragung von Ergebnissen an Modellsystemen in die Praxis der Anwendung der Katalyse. Diese Übertragung wird weiter dadurch erschwert, dass in den meisten Fällen nichts über die Funktion des Katalysators auf atomarer Ebene bekannt ist, dass also nicht bekannt ist, welche kinetisch kritischen Elementarschritte der Katalysator beeinflussen soll.

Die Herstellung geeigneter neuer Modellsysteme ist eine sehr erfolgversprechende Strategie zur Verallgemeinerung des Einkristallansatzes. Die Arbeit der Abteilung Anorganische Chemie beschäftigt sich vor allem mit der Identifizierung der Materiallücke und ihrer präparativen Überwindung. Ein Ziel ist es, der Oberflächenphysik funktional verifizierte Modellsysteme zur Verfügung stellen. Dies wird aussichtsreich, da die Oberflächenphysik

ihrerseits mittels ihrer modernsten Verfahren nun auch chemisch und strukturell komplexe Systeme genau beschreiben kann. Nur wenn wohldefinierte Funktion und Struktur zusammenkommen, kann ein System „Modellcharakter“ beanspruchen. Zentraler Bestandteil unserer Strategie ist die in-situ Analyse komplexer technischer Systeme zur Gewinnung von Vorab-Informationen über die geometrische und elektronische Struktur potentieller Modellsysteme, die chemisch erheblich einfacher als die technischen Ausgangsmaterialien sind. Nach deren Realisation folgt die funktionale Verifikation mit in-situ Testexperimenten, bevor die eigentliche Aufklärung der Elementarprozesse in Kooperation mit anderen Gruppen angegangen wird. Wie dieses Vorgehen umgesetzt wird, zeigt das nun folgende Beispiel.

### Die Styrolsynthese

Styrol ist ein Baustein zur Herstellung einer Vielzahl von Kunststoffen und Funktionsmaterialien, von denen das Isolier- und Verpackungsmaterial „Styropor“ eine allgemein bekannte Erscheinungsform ist. Styrol wird in einem Umfang von etwa 25 Millionen Tonnen pro Jahr durch Dehydrogenierung von Ethylbenzol hergestellt. Die Reaktion wird, wie in Abbildung 2 dargestellt, unter harten Bedingungen mittels eines vielfachen Überschusses von Wasserdampf über einem komplexen Eisenoxidkatalysator durchgeführt.

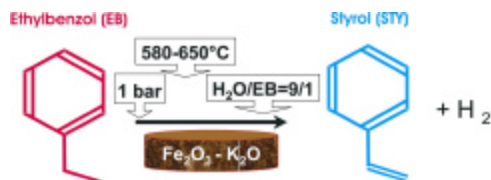


Abbildung 2: Die Zielreaktion. Der technische Katalysator ist ein komplexes Oxidgemisch mit weiteren, hier nicht betrachteten Promotoren.

Thermodynamische Eigenschaften begrenzen die Ausbeute auf etwa 50%. Sehr störend wirkt sich bei der Durchführung der enorme Energieverbrauch für die Erhitzung des Wasserdampfes aus, der nach der Bruttoreaktionsgleichung nicht benötigt wird, aber ohne den keine stabile Betriebsweise der Reaktion erzielbar ist. Weiter stört die Deaktivierung des Katalysators. Nach einiger Zeit scheidet sich Kohlenstoff, entstanden durch Polymerisation des Produktes Styrol, auf dem Katalysator ab und verhindert den Zugang der Eduktmoleküle zur Oxidoberfläche. Abbildung 3 veranschaulicht in einer elektronenmikroskopischen Aufnahme die Umhüllung des Katalysators mit Kohlenstoff.

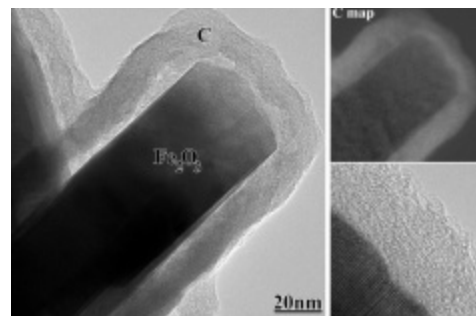


Abbildung 3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines gebrauchten technischen Katalysators. „Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ bezeichnet die Hauptphase eines Oxidkristalls. „C map“ bezeichnet eine elementspezifisches Bild (ELNES) für Kohlenstoff. Die hochauflösende Aufnahme (unten) zeigt die relative Ordnung der Graphitkristallite parallel zur Oberfläche des Oxidkristalls, dessen (311) Netzebenen abgebildet sind.

Dieser Prozess und der Austrag eines essentiellen Promotors (Ko-Katalysator), Kalium, aus dem System werden für das Versagen des Katalysators verantwortlich gemacht. Es ist eine Funktion des Wasserdampfes, den Kohlenstoff unter katalytischer Wirkung des Kaliumpromotors im Betrieb zu vergasen und somit für eine Selbstreinigung des Eisenoxidkatalysators zu sorgen. Diese plausiblen Vermutungen waren bekannt, als wir vor 15 Jahren, angeregt durch

ein Industrieprojekt, mit der Untersuchung des Reaktionssystems begonnen.

### Der technische Katalysator

Unter Reaktionsbedingungen besteht der technische Katalysator aus einem Träger von Eisenoxid, auf dem eine sehr dünne Schicht eines Kalium-Eisenoxides liegt. Entscheidend für die Funktion ist das Vorliegen einer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Phase im Ausgangsmaterial. Alle anderen Oxidphasen des Eisens sind inaktiv. Das Kalium-Eisenoxid entsteht nur unter Reaktionsbedingungen und sein Verschwinden ist eindeutig mit dem Versagen des Katalysators verbunden. Dies kann aus der Kombination der Daten eines in-situ Röntgenbeugungsexperimentes mit elektronenmikroskopischen Befunden, die in der Abbildung 4 dargestellt sind, geschlossen werden.

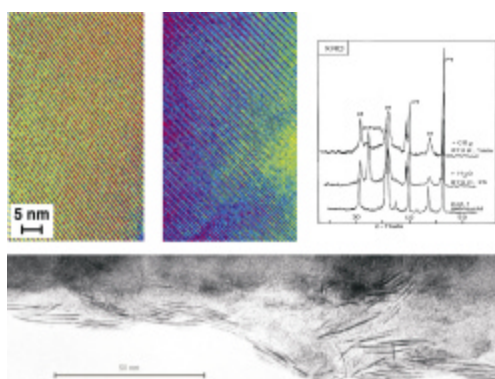


Abbildung 4: Struktur des aktiven technischen Katalysators: Die in-situ Röntgendiffraktogramme zeigen im aktiven Zustand die Anwesenheit der Phase „ $\text{KFeO}_2$ “, die in der Vorverbindung und nach Vergiftung mit Kohlendioxid fehlt. Die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder oben zeigen die (311) Netzebenen (gelb-grün) von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und die (211) Netzebenen von epitaktisch eingewachsenem  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  (blau-rot) im Volumen des Katalysators. Die Oberfläche aktivierter Katalysatoren zeigt Reste von  $\text{KFeO}_2$  mit Netzebenen (200), deren Abstand von 340 pm dem Hauptreflex im in-situ Röntgenbeugungsdiagramm entspricht.

Die Bedeckung der Eisenoxidoberfläche mit Hydroxylgruppen, wie sie bei der beginnenden Zersetzung des Kalium-Eisenoxides entstehen, wurde durch eine in-situ elektronenspektroskopische Analyse von unterschiedlichen Betriebszuständen des Katalysators als Ursache des Versagens direkt an der Oberfläche nachgewiesen. Damit ergab sich ein konsistentes Modell des technischen Katalysators, das in Abbildung 5 schematisch dargestellt ist. Kalium, das unter Reaktionsbedingungen aus einer schwach angereicherten Speicherphase  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  an die aktive Oberfläche wandert, bildet ein ternäres Oxid  $\text{KFeO}_2$  als Katalysator. Diese Phase existiert als dünne Schicht und ist metastabil unter Reaktionsbedingungen. Die Desaktivierung des Katalysators geschieht über die Verkokungsreaktion und gleichzeitig über den Zerfall der aktiven Komponente. Dieser kann reversibel durch Rückdiffusion in das Oxidvolumen oder irreversibel unter Phasentrennung in Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und  $\text{KOH}$  erfolgen. Damit sind durch in-situ Studien die relevanten Materialien und ihre chemische Dynamik bekannt. Allerdings bleibt die Funktion des Systems spekulativ; chemisch ist die starke Basizität eines Kalium-Eisenoxides als aktive Komponente plausibel, wenn man bedenkt, dass die Zielreaktion die Entfernung zweier Protonen aus dem Molekül erfordert.

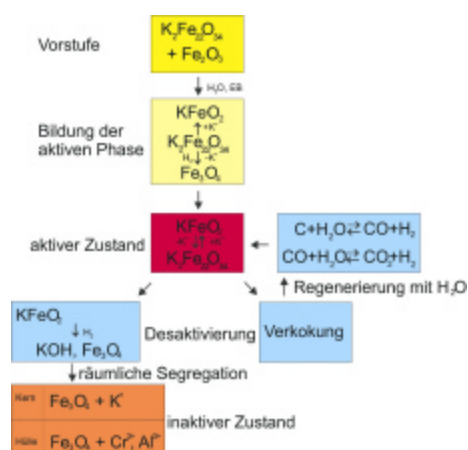


Abbildung 5: Der „Lebenszyklus“ der Aktivmasse im technischen Styrolkatalysator.

## Ein erstes Modellsystem

Um diesen Vorgang weiter zu untersuchen, wurde eine Familie von einkristallinen Eisenoxiden hergestellt und charakterisiert. Mit oberflächenphysikalischen Methoden konnten die Oberflächenstrukturen (Terminierung) bestimmt und durch eine noch laufende Kooperation mit der Abteilung Theorie auch verstanden werden. Nur die essentielle Phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verändert ihre Terminierung als Funktion realistischer chemischer Potentiale von Sauerstoff. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 6 wiedergegeben. Mittels Vermessung der

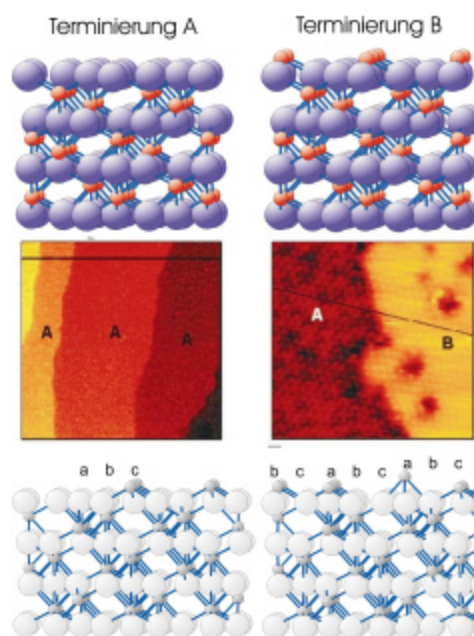


Abbildung 6: Strukturmodelle und rastertunnelmikroskopische Abbildungen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Modelloberflächen. Terminierung „A“ entspricht einer reinen Sauerstoff-Oberfläche, Terminierung „B“ einer Eisen-Hydroxyl-Oberfläche. Die kleinen Buchstaben in den unteren Bildern kennzeichnen die relative laterale Lage der Eisenatome bezüglich der Achse senkrecht zur Schnittdarstellung. Man beachte die starke Variation der Eisen (klein)-Sauerstoff (groß) Abstände in den unterschiedlichen Terminierungsarten.

Stufenhöhen zwischen den Terrassen kann zwischen der Ko-existenz von zwei

Terminierungen (linkes Bild) und einer einheitlichen Terminierung zwischen monostrukturellen Stufen (rechtes Bild) unterschieden werden.

Die schematischen Darstellungen lassen erkennen, dass die Terminierungsstrukturen sehr verschieden von den Atomanordnungen im Volumen sind, und dass eine Vielzahl von Terminierungsstrukturen möglich ist. Diese werden je nach Präparationsbedingungen auch realisiert und liegen oft im Gemisch untereinander vor. Die Darstellung ist vereinfacht, da bei niederen Sauerstoffaktivitäten nicht eine eiseterminierte Oberfläche vorliegt, sondern sich eine Belegung mit OH Gruppen an den Defekten der Sauerstoffterminierung ausbildet. Der nötige Wasserstoff stammt aus dem Hintergrundgas der UHV Apparatur.

Da die Dehydrogenierung eine Reaktion ist, bei der sowohl Protonen transportiert werden, als auch Elektronen zeitlich verschoben im Reaktionsgeschehen über den Katalysator an das Produkt Wasserstoff abgegeben werden, ist zu erwarten, dass sowohl Eisenzentren (Elektronentransfer) als auch Sauerstoffatome (Protonentransfer) zum aktiven Zentrum beitragen und in direktem Bindungskontakt zum Ethylbenzolkemol stehen müssen. Dies ist nach den Strukturbestimmungen nur an Defekten der Oberfläche möglich. Sowohl an Punktdefekten, wie an Stufen treten beide Atomsorten nahe der Oberfläche auf und erlauben einen direkten Kontakt zwischen Adsorbat und Katalysator.

Die hohe geometrische Ordnung der Oberfläche ermöglichte es, die Adsorption des Eduktes Ethylbenzol auf der Oberfläche durch Röntgenabsorption mit polarisierter Synchrotronstrahlung genau zu studieren. Es zeigte sich, dass das Molekül auf der aktiven  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Oberfläche bei geringen Bedeckungsgraden, wie sie unter Katalysebedingungen vorliegen, flach aufliegt und in einer nachweisbaren chemischen Wechselwirkung mit Eisenatomen der Oberfläche steht. Die zu modifizierende Ethylgruppe des Moleküls steht somit nicht im

Kontakt mit der Oberfläche. Nur an Defekt en ist es möglich, dass das Edukt und der Katalysator in eine innige Wechselwirkung treten.

Solche Defekte treten auch auf nominell hochgeordneten Oberflächen auf, wie man in Abbildung 7 erkennt. Sowohl die geometrische Molekülgestalt, als auch die reguläre Terminierung der stabilen Oberfläche schließen eine reaktive Verbindung Edukt-Katalysator auf einer perfekten Gleichgewichtsoberfläche aus. In Abbildung 7 ist ein Modell des Ablaufes der Reaktion unter Zugrundelegung eines minimalen aktiven Zentrums dargestellt. Es fasst die Ergebnisse

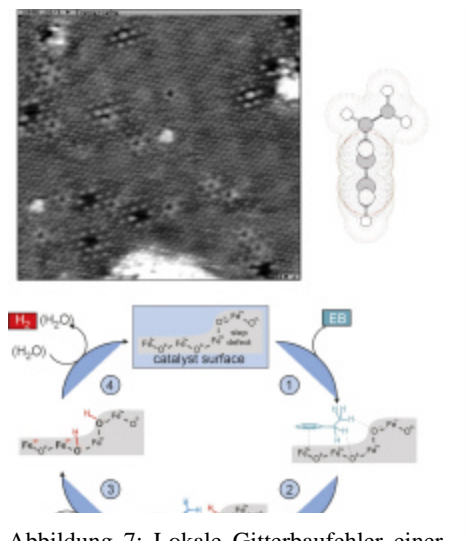


Abbildung 7: Lokale Gitterbaufehler einer Eisenoxidoberfläche mit sehr guter langreichweitiger Ordnung. Die Elektronenstruktur der Oberfläche ist teilweise erheblich stört. Solche Bereiche könne aktive Zentren für die Umwandlung des EB Moleküls sein, dessen gewinkelte Gestalt auch im Mittel bei Reaktionstemperatur erhalten bleibt. (MOPAC) Das Schemabild zeigt einen plausiblen Reaktionsweg an einem Stufendefekt, der 4 Phasen umfasst. Jede Phase besteht aus mehreren Elementarschritten.

auf molekularer Ebene zusammen, ist aber immer noch keine Beschreibung in Elementarschritten. Insbesondere noch zu klären ist die vierte Phase, bei der durch die

Wirkung von Wasser die ursprüngliche Struktur des aktiven Zentrums wiederhergestellt wird.

### Der Funktionstest

In diesem Stadium der Untersuchung ist zu fragen, ob das Modellsystem die gewünschte Reaktion unter den praktischen Bedingungen zu katalysieren vermag und ob die kinetischen Konstanten für das Modellsystem mit denen des praktischen Systems übereinstimmen. Wenn dies zutrifft, ist der enorme Aufwand, den die Untersuchung der Elementarprozesse erfordert, an diesem Modellsystem gerechtfertigt.

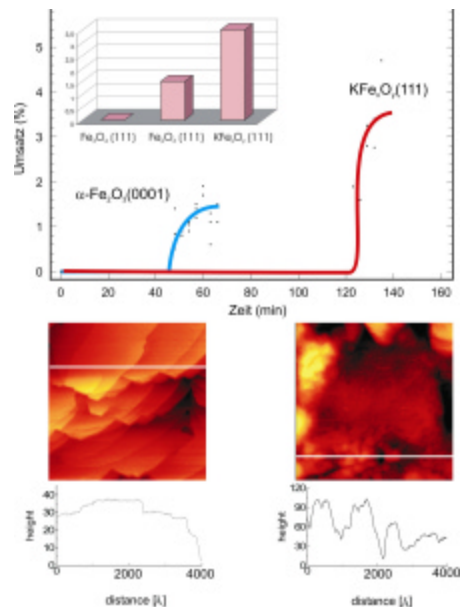


Abbildung 8: Katalytische Umsätze von Modelloberflächen in der EB Reaktion unter den Bedingungen der Abbildung 2. Die rastertunnelmikroskopischen Bilder zeigen Aufnahme von KFe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> vor und nach der Aktivierung.

Die Durchführung der Dehydrogenierung von Ethylbenzol unter den in Abbildung 2 genannten Bedingungen mit einem Modellkatalysator von 1cm<sup>2</sup> Oberfläche stellt eine erhebliche Herausforderung für den Bau eines Reaktors und für den empfindlichen Nachweis des Produktes dar. In der Technik werden 4 m lange Rohre mit Katalysator

gefüllt, um einen Umsatz von etwa 50% zu erreichen. Es stellt einen erheblichen Erfolg dar, dass mit der Oberfläche der Modellsysteme eine Ausbeute von einigen Prozent erzielbar war, wie man aus den Daten der Abbildung 8 erkennen kann.

In Übereinstimmung mit der Praxis wurde gefunden, dass  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die einzige aktive binäre Oxidphase ist. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der Praxis ist der erhebliche Gewinn an Ausbeute, wenn der Promotor Kalium zugefügt wird. Berechnet man aus den Umsatzdaten kinetische Konstanten, so fällt auf, dass die oberflächenbezogene spezifische Aktivität der Modellsysteme erheblich höher ist, als diejenige der technisch perfektionierten Katalysatoren. Dies deutet darauf hin, dass die technischen Systeme durch Transportprobleme von Stoffen und Energie im Katalysatorbett in ihrer Wirkung begrenzt werden.

Die zunächst erfolgreiche Verifikation der Funktion des Modellsystems muss jedoch revidiert werden, wenn man die Ursachen für die ungewöhnliche zeitliche Entwicklung der Aktivität mit ausgeprägten Induktionsperioden, wie sie in Abbildung 8 zu sehen sind, mit in Betracht zieht. Für beide Katalysatoren ergaben sich massive strukturelle und chemische Umwandlungen der ursprünglichen Modelloberfläche. Erst nach deren Beendigung wurden die Katalysatoren aktiv, was zeigt, dass die Modelloberflächen in ihrer strukturell wohldefinierten Form nicht die Katalysatoren, sondern ihre Vorläufer sind. Die Menge der Baufehler der Oberfläche scheint unter technischen Bedingungen so groß zu sein, dass die Bezeichnung „Fehler“ unangebracht wird und man von neuen, unbekanntenen Strukturen auszugehen hat. Somit ist die Auswahl der Modellsysteme zu überdenken, bevor weitergehende Versuche angestellt werden.

Für das Kalium-Eisenoxid zeigen die Rasertunnelmikroskopischen Bilder der Abbildung 8 nach Entwicklung der Aktivität eine enorme Aufräumung und den Verlust der atomaren Ordnung, was durch Elektronenbeugung (LEED) bestätigt wurde. Mittels der extrem oberflächenempfindlichen

Ionenstreuenspektroskopie, deren Ergebnisse in Abbildung 9 dargestellt sind, wurde offensichtlich, dass die aktive Form des Katalysators nur aus Kohlenstoff besteht und die Eisenoxidphase nicht mehr oberflächlich zugänglich ist. Während der Induktionsperiode findet ein minimaler Umsatz des Eduktes statt, der aber nicht in die Gasphase gelangt, sondern an der Oberfläche einen graphitischen Kohlenstofffilm bildet, wie mittels Augenspektroskopie nachgewiesen wurde. Dieser Film, der einige Sauerstoffatome enthält, stellt offenbar die aktive Oberfläche dar.

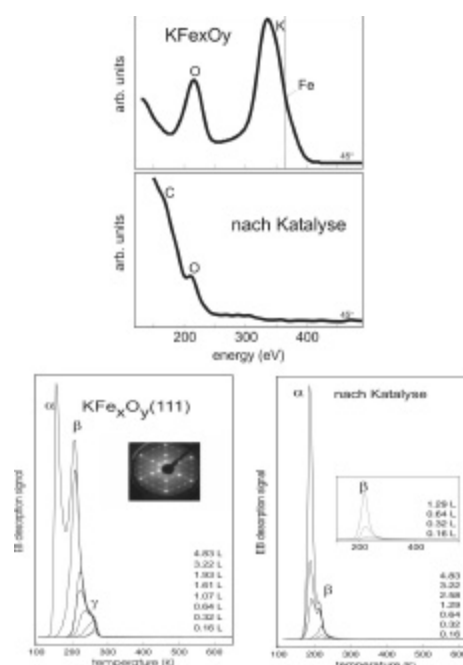


Abbildung 9: Oben: Ionenstreuenspektren (He, 600eV) des Modellkatalysators vor und nach Aktivierung im Hochdruckreaktor (siehe auch Abb. 7). Unten: Thermodesorptionsspektren von EB vom Modellkatalysator vor und nach Aktivierung.

Dieser im krassen Widerspruch zur Auffassung der deaktivierenden Wirkung von Kohlenstoff stehende Befund wurde durch thermische Desorptionsspektroskopie des Eduktes bestätigt. In entsprechenden Experimenten, die für frische und gebrauchte Katalysatoren in Abbildung 9 dargestellt sind, zeigt sich klar, dass die oxidspezifischen Adsorbatzustände ( $\gamma$  in Abbildung 9) auf dem aktivierten Katalysator fehlen, während die unspezifischen



Bindungszustände auf beiden Oberflächen unverändert auftreten. Somit wird das Eisenoxid offenbar nicht für die Umsetzung des Eduktes benötigt. Die elektronenmikroskopischen Bilder aus Abbildung 3 belegen, dass auch der technische Katalysator, im aktiven Zustand transferiert, von einer dünnen Kohlenstoffschicht umhüllt ist. Die hochauflösende Aufnahme lässt erkennen, dass die supramolekularen Baueinheiten der Kohlenstoffschicht exakt parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind, und sich dadurch von Ruß unterscheiden, der in alle Richtungen zufällig verteilt auf desaktivierten Proben gefunden wird.

### Ein verbessertes Modellsystem

Ein derartig unerwartetes Ergebnis der Modellstudien bedarf einer unabhängigen Bestätigung. In Kooperation mit Gruppen in Russland und Frankreich gelang es, Modellkohlenstoffe, die eine sehr ähnliche Mikrostruktur wie der planare Kohlenstoff auf dem Eisenoxid aufweist, in ausreichenden Mengen herzustellen, um Katalysatortests durchführen zu können. Diese Kohlenstoffe stammen aus der Familie der nanostrukturierten Systeme und sind als Nanoröhrchen und Nanofilamente bekannt. Abbildung 10 zeigt typische Bilder. Eine Kombination von Elektronenmikroskopie, Ramanstreuung und Röntgenbeugungsverfahren erlauben zusammen mit thermischen Desorptionsverfahren eine umfassende Charakterisierung der Kohlenstoffe, die damit den Rang eines Modellsystems erhalten. Die Tests ergaben, wie aus Abbildung 11 ersichtlich ist, dass Kohlenstoff in der Tat aktiv und stabil ist, wenn man dem Reaktionsgemisch Sauerstoff oder einen Überschuss an Wasser zusetzt. Dabei spielt die korrekte Mikrostruktur eine entscheidende Rolle, da sonst Vergasung des Katalysators eintritt und kein stabiler Umsatz erreicht werden kann. In den Bildern der Abbildung 10 erkennt man, dass die erfolgreichen Systeme aus Bündeln von Nanoröhrchen vom „Chinahut“-Typ bestehen. Diese zeichnen sich

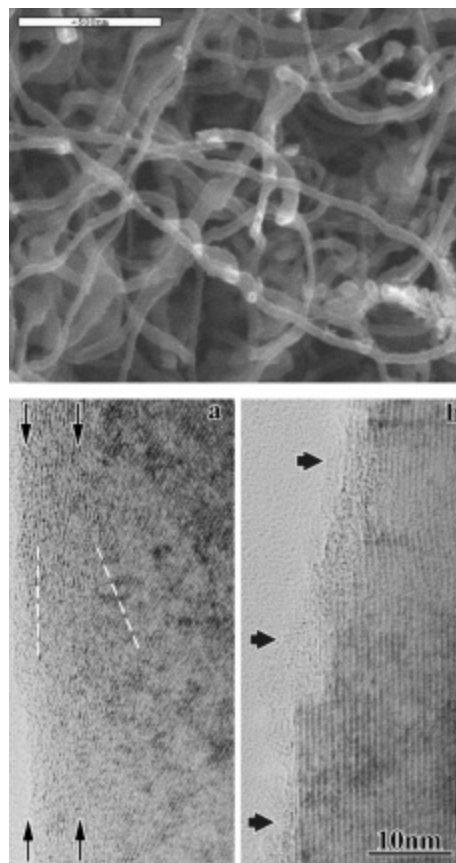


Abbildung 10: Kohlenstoffnanofilamente als Katalysatoren. Oben: rasterelektronenmikroskopisches Bild von Filamenten. Unten: (a) transmissionselektronenmikroskopisches Bild eines Filamentes vor und (b) nach Aktivierung in der oxidativen Dehydrogenierung von EB. Die weißen Markierungen zeigen die Stapelachsen der Graphitschichten, die schwarzen Pfeile markieren die aktiven Zentren an Prismenflächen.

durch Graphitebenen aus, die in einem kleinen Winkel zur Faserachse gestapelt sind (Bild 10a). Im aktiven Zustand erkennt man, (Bild 10b) dass an den Stufenkanten loser Ruß aus der Polymerisation von Styrol abgeschieden wird, der analog zum Eisensystem vergast werden muss. Die durch mesoskalige Ordnung bewirkte Ambivalenz des Elements Kohlenstoff wird hier sehr deutlich, das sowohl die katalytische Aktivität trägt, wenn es hochgeordnet ist, als auch deren Vernichtung durch Verhinderung des

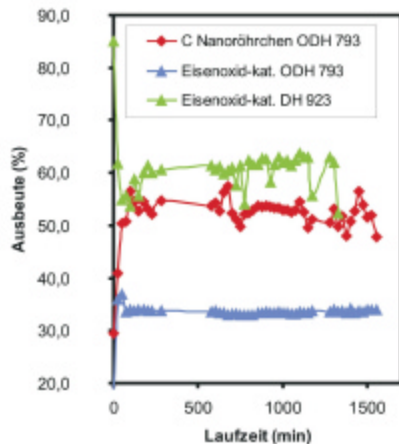


Abbildung 11: Ausbeute an STY gegen die Laufzeit für technische und Kohlenstoffmodellkatalysatoren in unterschiedlichen Betriebsarten. Die Zahlen der Probenbezeichnungen geben die Betriebstemperatur in K. Die Aktivität des technischen Katalysators in der DH Reaktion verringerte sich unaufhaltsam über mehrere hundert Stunden trotz der Zugabe eines großen Überschusses an Wasser. In der gleichen Zeit blieb die Aktivität des Modellkatalysators bei durchschnittlich 56% erhalten.

Zuganges zu den aktiven Zentren an den Stufenkanten bewirkt. Die funktionale Untersuchung dieses neuen Modellsystems ist nun im Gange.

### Wie funktioniert der technische Katalysator?

Aus all den geschilderten Experimenten kann ein Modell des technischen Systems erstellt werden. Es vereint alle bekannten Tatsachen widerspruchlos, ist aber noch nicht bewiesen, da bisher weder eine quantitative Beschreibung noch eine Analyse der Elementarschritte erfolgten. Beide Ansätze sind gegenwärtig in Bearbeitung. Das in Abbildung 12 gezeigte Modell dient dabei als Arbeitshypothese, da es alle funktional notwendigen Komponenten aufzeigt.

Das dynamische Verhalten der Kalium-Eisenoxide, das in den Experimenten mit dem

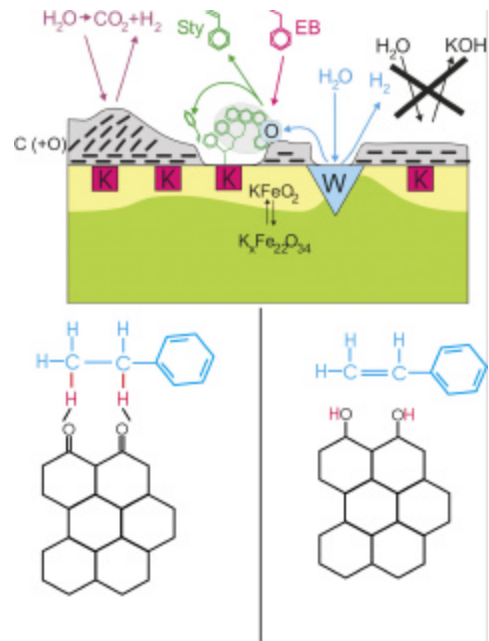


Abbildung 12: Gesamtmodell der Funktionsweise des technischen Katalysators. „K“ bezeichnet mobiles Kalium, „W“ die Wasserspaltfunktion. Das untere Schema zeigt die Chemie der Dehydrogenierung mittels chinoide Funktionen am Kohlenstoff.

technischen System gefunden wurde, zeigte sich auch in den Modellsystemen und wurde daher ins Modell übernommen. Das Kalium an der Oberfläche polymerisiert einen Teil des Produktes Styrol und bewirkt die Bildung einer geordneten Kohlenstoffschicht. Nach einigen Lagen wächst das Polymer ohne dirigierend Wirkung der Oberfläche als ungeordneter Ruß (siehe auch Abbildung 10b) und wird unter Mitwirkung von freiem Kalium vergast. Kalium-Eisenoxid spaltet Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff während des Dehydrogenierungsbetriebes. Diese Wirkung welche die hohe Reaktionstemperatur erfordert, baut auf der metastabilen Natur des ternären Oxides auf und erklärt die schwer einsehbare Tatsache, dass ein unter Reaktionsbedingungen instabiler Stoff wichtig für die katalytische Funktion ist. Die Kohlenstoffschicht moderiert den Zerfall der Kalium-Eisenoxide, die ungeschützt bei

Reaktionstemperatur in Sekundenschnelle zerstört würden.

Der Spaltsauerstoff oder Sauerstoff aus der Gasphase bilden funktionalen Gruppen an den Rändern des aktiven Kohlenstoffes, wie in Abbildung 12 schematisch dargestellt ist. Dort findet die eigentliche Reaktion unter Beteiligung von mit mehreren Methoden nachgewiesenen chinoiden Funktionen statt. Die notwendige Dehydrogenierung der primär entstanden Hydrochinone erfolgt entweder oxidativ durch Sauerstoff aus der Gasphase unter Bildung von Wasser (netto: Oxidehydrierung) oder thermisch unter Bildung von Wasserstoff (netto: Dehydrogenierung).

### **Praktische Konsequenzen**

Die bisherigen Ergebnisse zur Aufklärung der Styrolsynthese erbrachten eine völlig neue Vorstellung über den Reaktionsverlauf und die Funktion des Katalysators. Da sich der essentielle Katalysator Kohlenstoff selbst aus den Reaktanden bildet, übt der promotierte Eisenoxidkatalysator nur die Funktion eines Ko-katalysators aus, die auch anderweitig erbracht werden kann. Wünscht man den technischen Katalysator weiterzuverbessern, so hat man eine gesicherte Vorstellung von den eigentlich zu erbringenden Wirkungen, die einmal in der Bildung und Reinigung der aktiven Kohlenstoffstruktur und andererseits in der Erzeugung von aktivem Sauerstoff als Komponente des Hauptkatalysators liegen. Damit ergeben sich neue Perspektiven für die festkörperchemische Strukturierung der aktiven Oxidmasse. Weiterhin hat man Belege für die Bedeutung der Transportlimitierung für eine optimale Funktion.

Noch wichtiger scheint, dass das neue Modellsystem Nanokohlenstoff auch für einen praktischen Prozess geeignet ist. Erstmals konnte gezeigt werden, dass geeignet strukturierter Kohlenstoff eine Oxidehydrierungsreaktion katalysieren kann, ohne selbst vergast zu werden. Dadurch kann

die thermodynamische Limitierung des Umsatzes ebenso überwunden werden, wie die Verwendung der energieintensiven Beigabe von Wasserdampf überflüssig wird. Es konnte gezeigt werden, dass etwa 60% Ausbeute an Styrol auf einem Temperaturniveau von 150 K unterhalb der gegenwärtigen Praxis ohne Einbußen an Selektivität (Verbrennung von Ethylbenzol zu Kohlendioxid) über eine Laufzeit von 800 Stunden erzielbar ist. Damit ist die Grundlage gelegt, einen neuen Prozess zu entwickeln, der als Vorteile einfachere und kleinere Reaktoren sowie eine vereinfachte Lösung der Energietransportprobleme beinhaltet. Die noch erheblichen Entwicklungsaufgaben für eine großtechnische und entsprechend preisgünstige Synthese der Nanokohlenstoffe, deren Grundzüge bekannt sind, werden nun im Rahmen einer industriellen Ausgründung weiterverfolgt. (*Schlögl, Ranke, Mestl, Su, Weiss, Joseph, Kuhrs, Ketteler, Maximova, Roddatis, in Zusammenarbeit mit M. Muhler, Ch. Wöll U. Bochum, G. Vesper MPK Mühlheim*).