

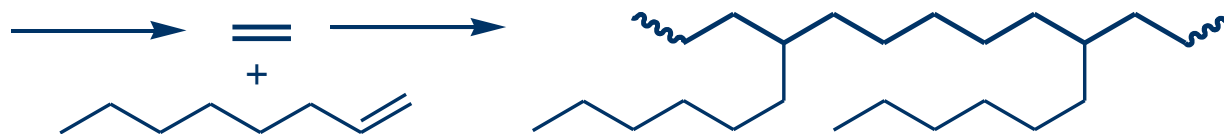
Einführung in die heterogene Katalyse

Axel Schulz



Leben beruht auf katalytischen Reaktionen

Erdöl



HP-Polymere

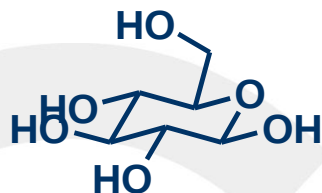
NO_x

Abgase



$\text{N}_2 + \text{O}_2$

"saubere Luft"



Kohlenhydrate



$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

"Energie"

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2$

"Inertgase"

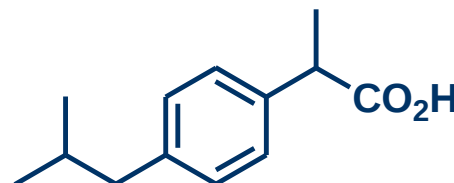


2NH_3

Ammoniak



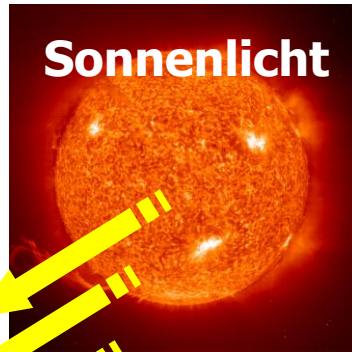
Feinchemikalien



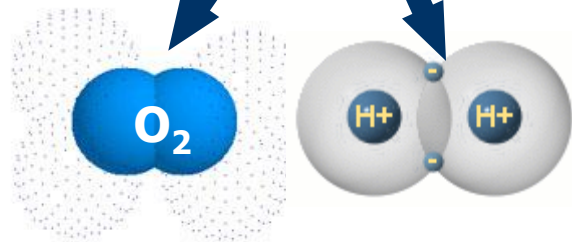
Arzneimittel



Eine Vision für Nachhaltigkeit durch Katalyse



Katalyse



Katalyse

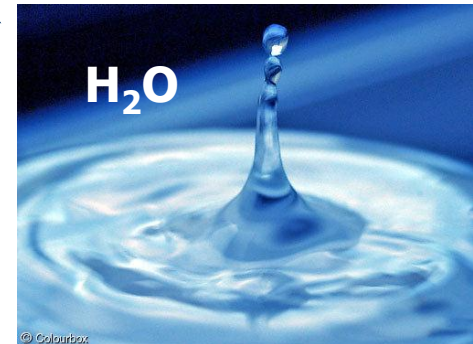


Materialien



Wirkstoffe

H₂O



CO₂



Katalyse und Katalysator

καταλυσις

**Zersetzung
Zerstörung**

Cui-Hua

**Scheidungsanwalt
Hebamme**

催化

**Einkehr
Herberge**

Cui-Hua

**Heiratsvermittler
„der Etwas zusammenbringt“**

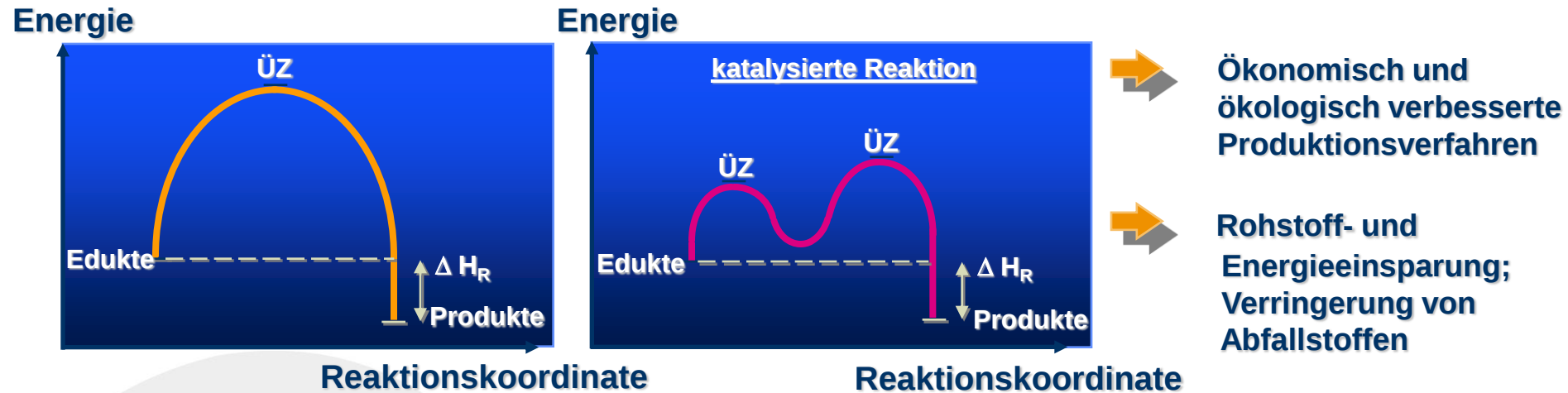


Zur Geschichte - Meilensteine

- 6000 BC: Alkoholvergärung aus Zucker, von den Sumerern in Mesopotamien
- 1806: das Bleikammerverfahren
- 1835: Jöns Jakob Berzelius prägte den Begriff *Katalyse* in Analogie zu *Analyse*: *...Ich werde sie die katalytische Kraft der Körper, und die Zersetzung durch dieselbe Katalyse nennen. Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper ihre bloße Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einen zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solche andere Verhältnisse ändern, durch welche eine größere elektrisch-chemische Neutralisierung hervorgebracht wird...*
- 1894: Wilhelm Ostwald: *...Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes. Später spezifiziert zu: Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern...*
- 1910: die Ammoniak-Synthese (Haber-Bosch-Verfahren)
- 1913: Wacker-Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus Olefinen und Sauerstoff an Palladium-Katalysatoren
- 1925: Fischer-Tropsch-Verfahren, CO und H₂ an Eisen-Cobalt Katalysatoren zu Paraffinen und Olefinen



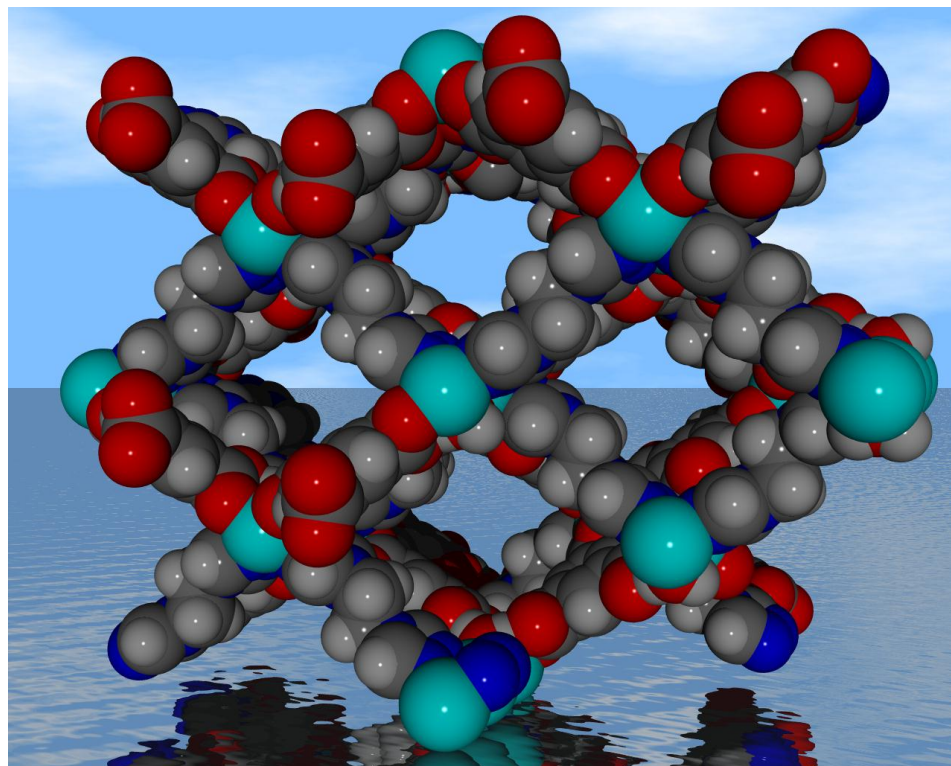
Katalyseforschung



- Die Wissenschaft von der Beschleunigung chemischer Reaktionen.
- Mehr als 80 % aller Produktionsprozesse in der chemischen und pharmazeutischen Industrie verwenden katalytische Reaktionen.
- Marktwert der durch katalytische Verfahren hergestellten Produkte $> 2.5 \times 10^6$ Mio US\$.
- Schlüsseltechnologie für Energiesektor und Umwelttechnologien.

Einteilung der Katalyse

- **Homogene Katalyse**
- **Heterogene Katalyse**
- Biokatalyse
- Photokatalyse
- Phasentransferkatalyse
- Autokatalyse



Definitionen

- **Katalysator** = Spezies, die Reaktionsweg mit geringerer **Aktivierungsenergie** eröffnet;
Katalysator beeinflusst nur Geschwindigkeit,
nicht GGW-Zusammensetzung,
wird **nicht** verbraucht
- **Heterogene Katalyse:**
 - Katalysator und Reaktanden in verschiedenen Phasen
 - i.d.R. **Adsorption** mindestens einer Spezies
 - Praxis: Dispersion des Kat. (< 2 nm) auf porösem, oxidischen Träger (z.B. Zeolithe)

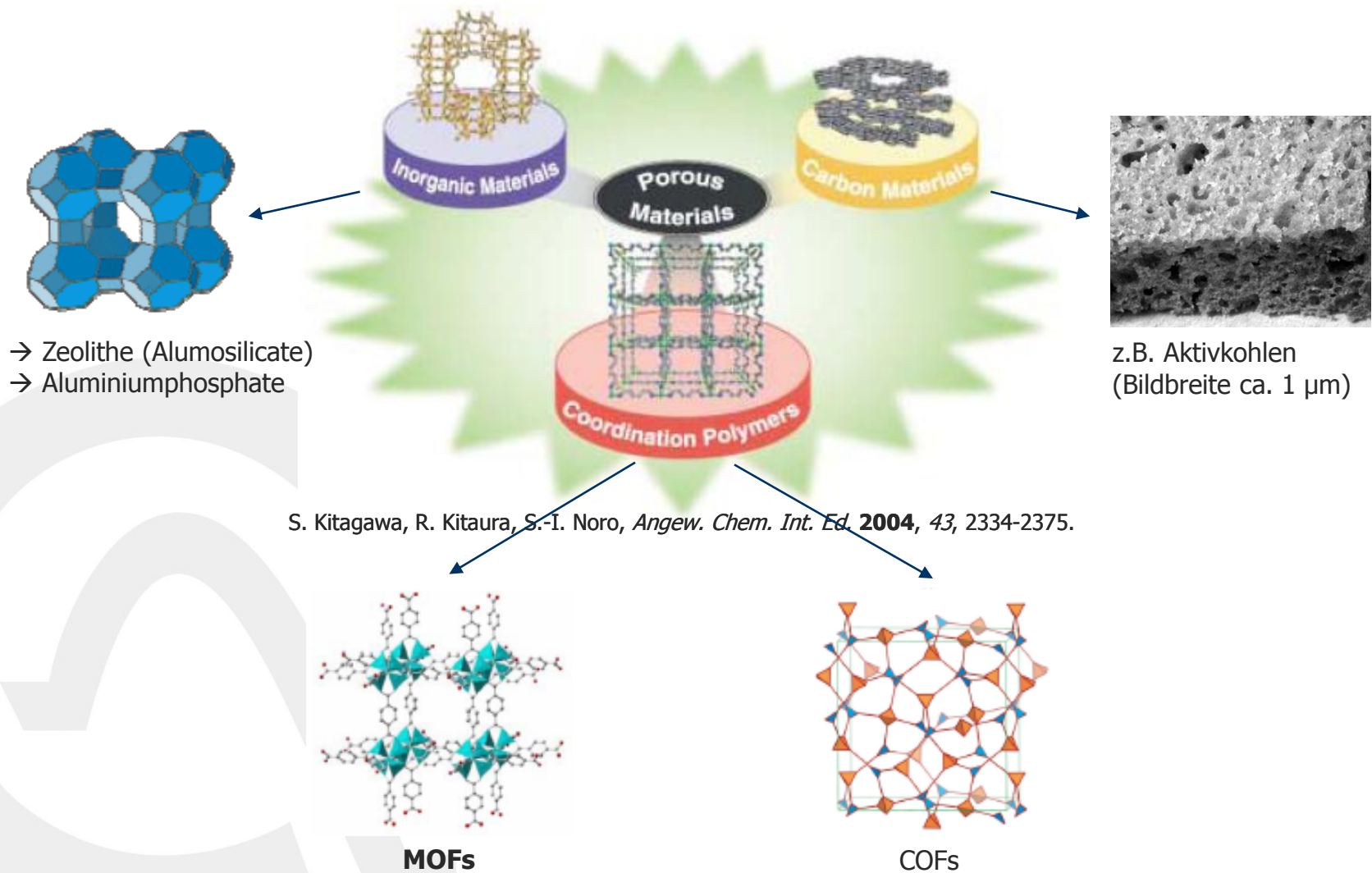


Definitionen

- **Adsorbat** adsorbierte Spezies
- **Adsorbens** Oberfläche des kat. aktiven Feststoffes
- **Physisorption** VdW-Kräfte zw. Adsorbat und Adsorbens
- **Chemisorption** Ausbildung chemischer Bindungen zw. Adsorbat und Adsorbens
(beschränkt auf eine Adsorbatschicht)
- **Bedeckungsgrad θ**
$$= \frac{\text{Anzahl besetzter Ads. - Plätze}}{\text{Anzahl freier Ads. - Plätze}}$$

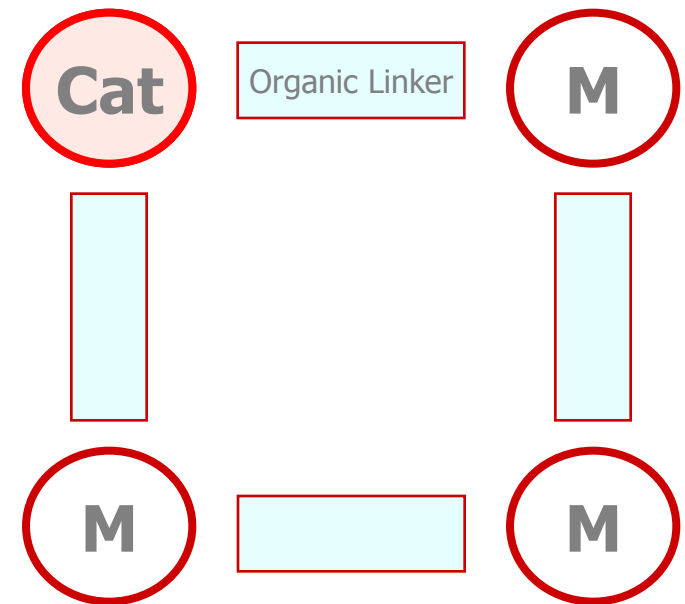


Poröse Materialien



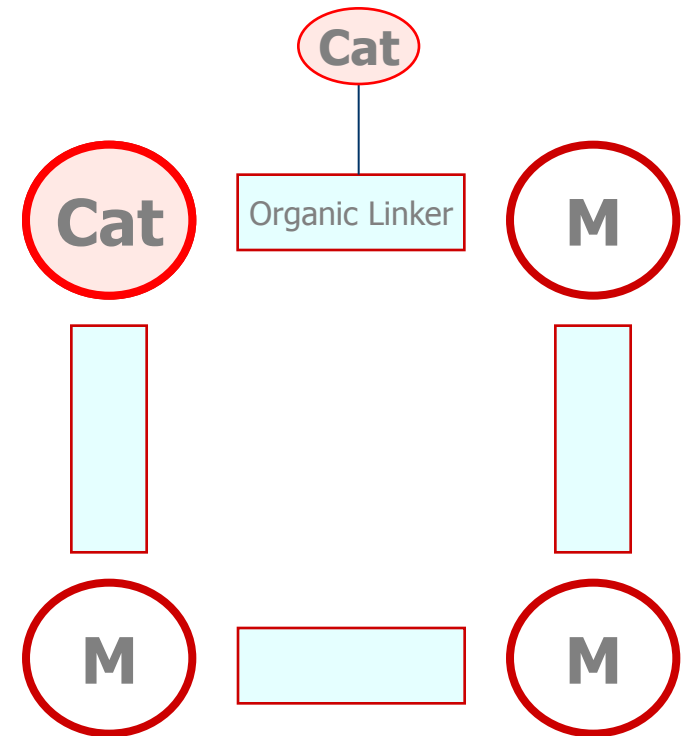
Vier Strategien zum MOF-Design

- M = aktives Zentrum (inorganic coordination centers)
- aktives Zentrum ist Teil des organischen Linkers
- MOF als Träger (für aktive Zentren)
- Abscheidung von MOF nano-Teilchen auf Trägern (z.B. Al_2O_3)



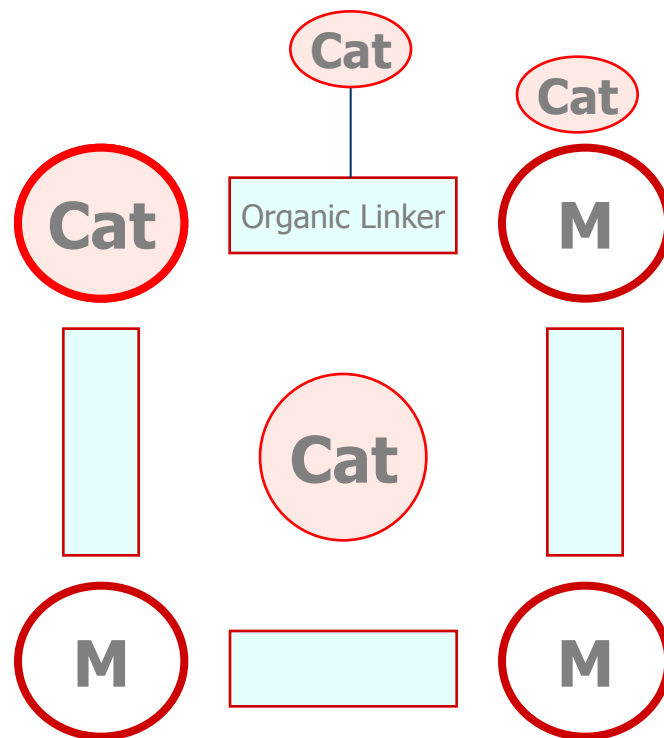
Vier Strategien zum MOF-Design

- M = aktives Zentrum (inorganic coordination centers)
- aktives Zentrum ist Teil des organischen Linkers
- MOF als Träger (für aktive Zentren)
- Abscheidung von MOF nano-Teilchen auf Trägern (z.B. Al_2O_3)



Vier Strategien zum MOF-Design

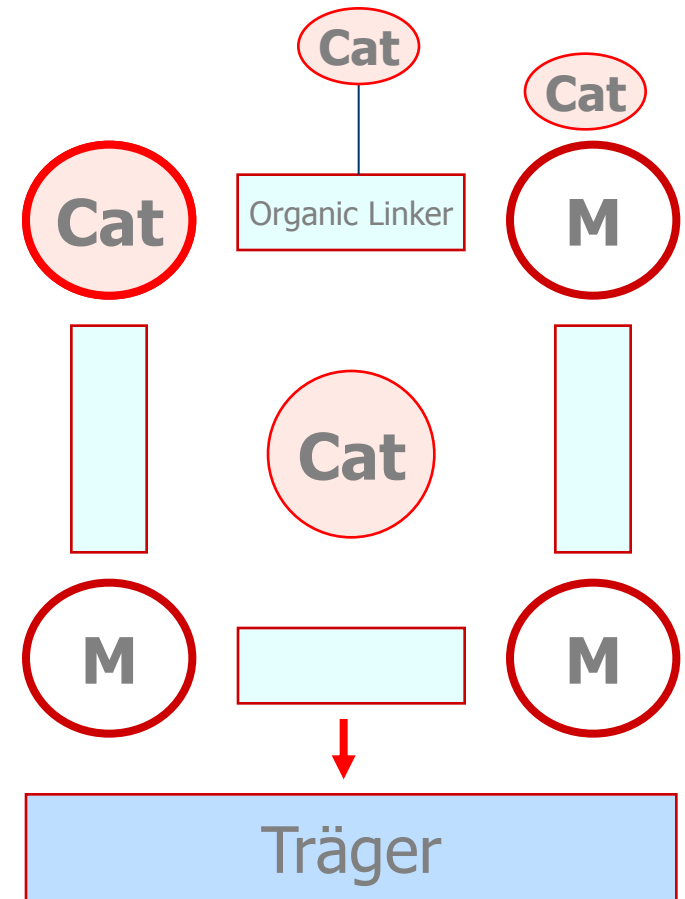
- M = aktives Zentrum (inorganic coordination centers)
- aktives Zentrum ist Teil des organischen Linkers
- MOF als Träger (für aktive Zentren)
- Abscheidung von MOF nano-Teilchen auf Trägern (z.B. Al_2O_3)



Katalysatordesign am Beispiel MOF

Vier Strategien zum MOF-Design

- M = aktives Zentrum (inorganic coordination centers)
- aktives Zentrum ist Teil des organischen Linkers
- MOF als Träger (für aktive Zentren)
- Abscheidung von MOF nano-Teilchen auf Trägern (z.B. Al_2O_3)



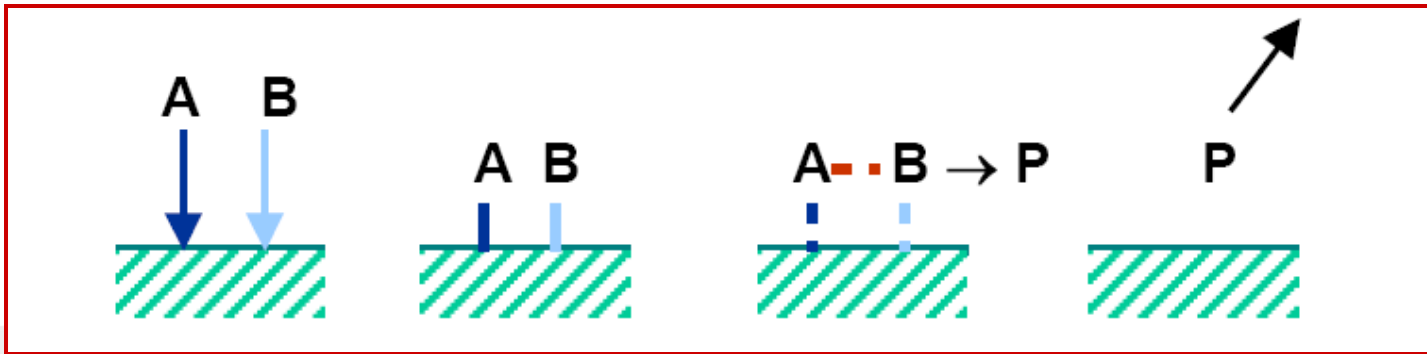
Porengrößen

Einteilung von Poren



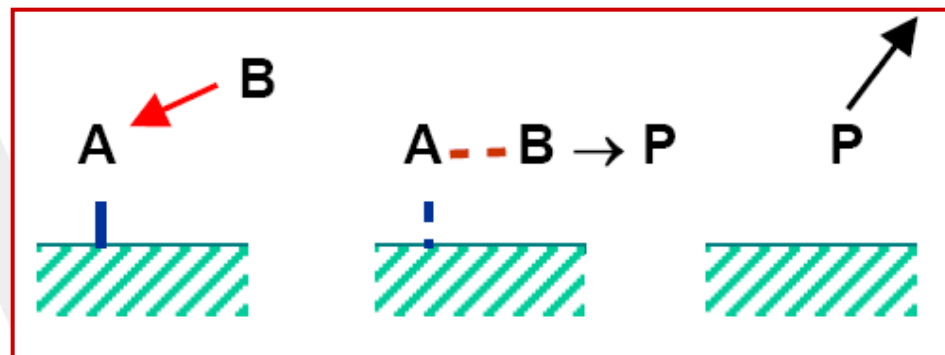
Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

→ Reaktion durch Stöße zw. an Kat.-Oberfläche adsorbierten Teilchen:



Eley-Rideal-Mechanismus

→ Reaktion durch Stöße zw. einem an Kat.-Oberfläche adsorbierten Teilchen und einem Teilchen aus der Gasphase:



Im Folgenden: Betrachtung von Gasreaktionen an festem Kat.

wichtig: Verlauf von θ mit Druck bei $T = \text{const.}$
→ Adsorptions-Isotherme

einfachste theoretische Beschreibung:

Langmuir-Isotherme

- höchstens eine Adsorbat-Monolage
- alle Bindungsstellen gleich
- keine WW zw. adsorbierten Molekülen

Makro- vs. Mikrokinetik

- **Makrokinetik:**

- Temperatur und Konzentrationsgradienten um Katalysatorkorn
- Temperatur in Konzentrationsgradienten im Katalysatorkorn

interne (Poren-) Diffusion

> externer Wärmetransport

> externe (Film-) Diffusion

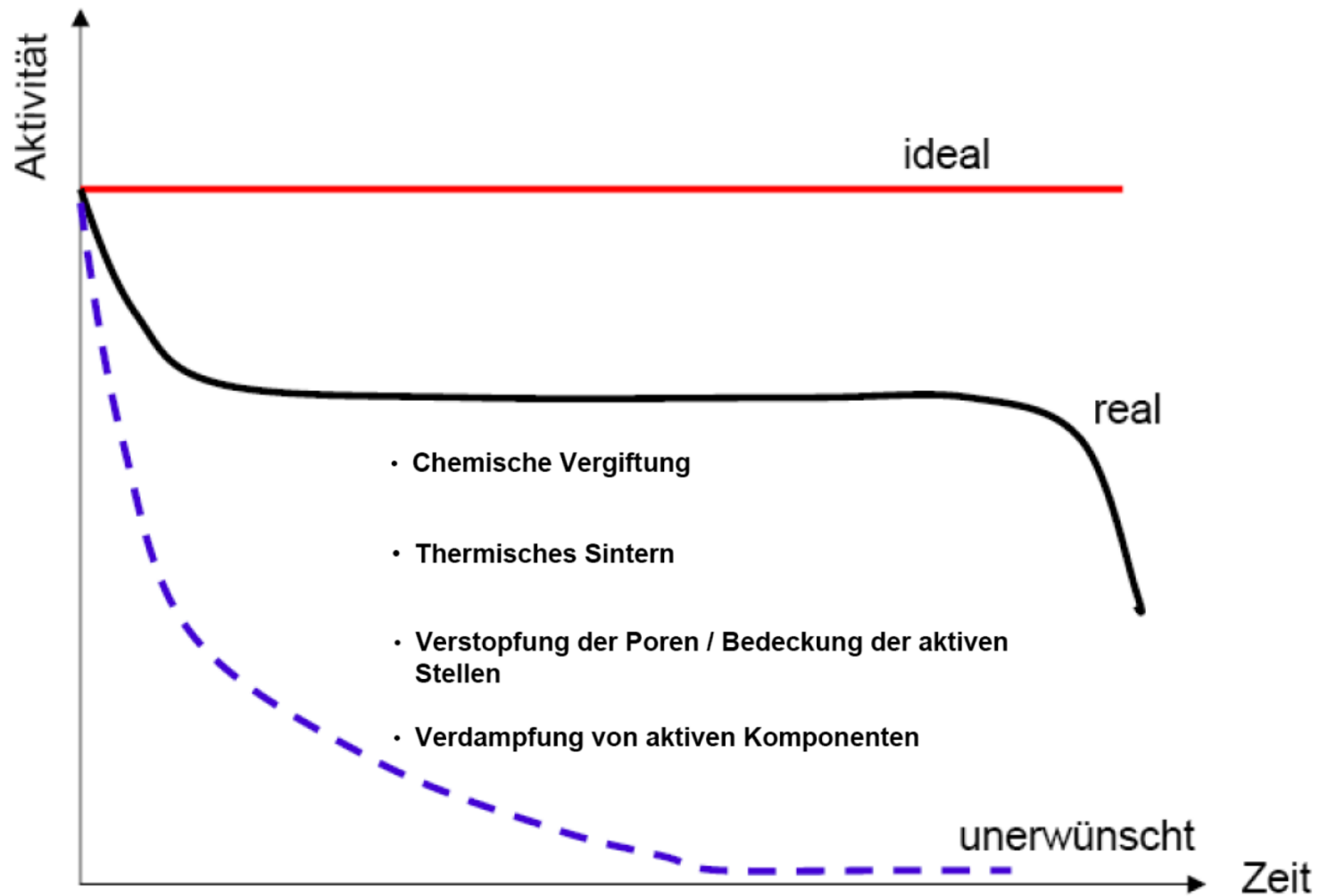
> interne Wärmeleitung

- **bestimmt** Reaktorleistung
- Scale-down von technischen Reaktoren für hydrodynamische Ähnlichkeit

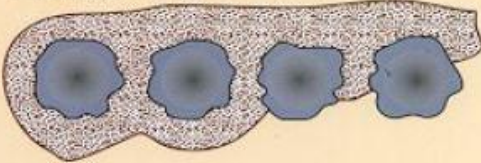
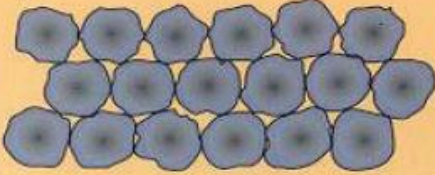
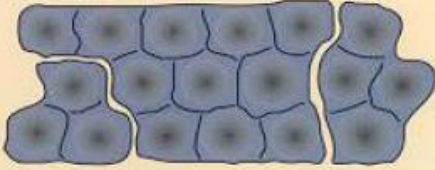
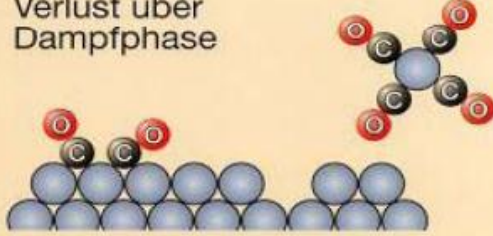
- **Mikrokinetik**

- “Inhärente” chemische Reaktionskinetik
- Bestimmt vom Reaktionsmechanismus
- Allgemeingültigkeit

Katalysatordeaktivierung



Beispiele für Desaktivierung

Aktiver Katalysator	Desaktivierter Katalysator
a) 	Ablagerung 
b) 	Thermische Sinterung 
c) 	Vergiftung 
d) 	Verlust über Dampfphase 

Zusammenfassung Heterogene Katalyse

- Heterogene Katalyse in der industriellen Praxis:
Gas- oder Flüssigphasenreaktionen an festem, geträgertem Katalysator
- Adsorption mindestens einer Spezies:
Langmuir-Isotherme etc.
- Wichtige Mechanismen:
Langmuir-Hinshelwood (beide Spezies adsorbieren)
Eley-Rideal (eine Spezies adsorbiert)
Aufklärung des Reaktionsmechanismus durch experimentelle Untersuchung (Bedeckungsgrad, Reaktionsgeschwindigkeit)