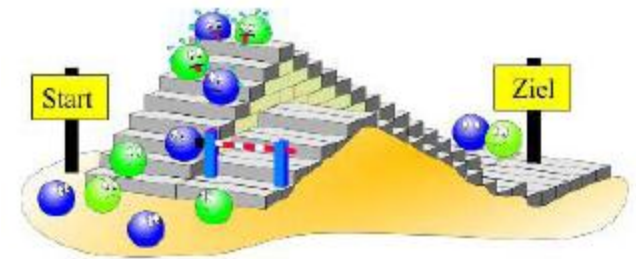


Katalyse I / Heterogene Katalyse / Teil 2

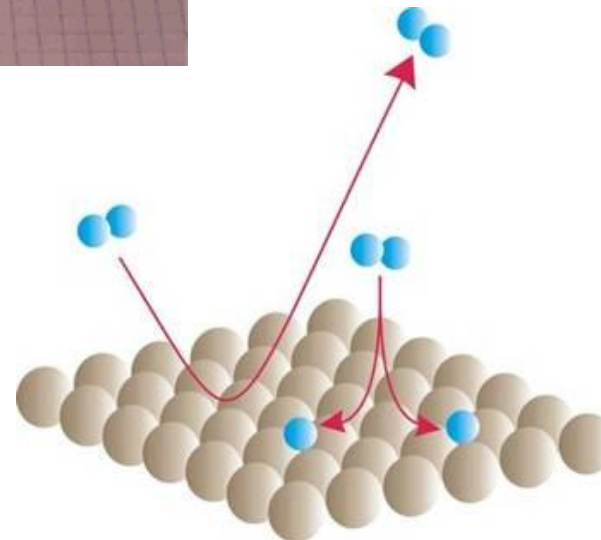
Katalyse I
Heterogene Katalyse
Dr. J. Harloff

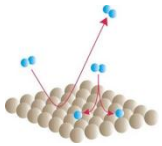


Heterogene Katalysatorsysteme

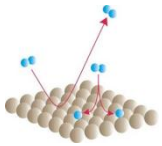


Döbereiner Feuerzeug (1823)

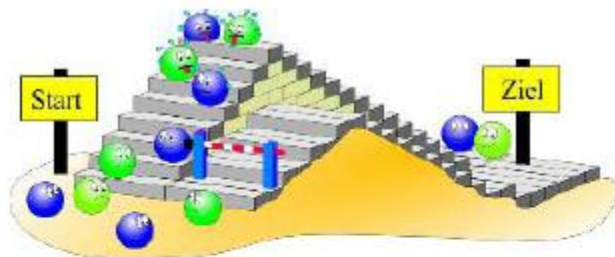




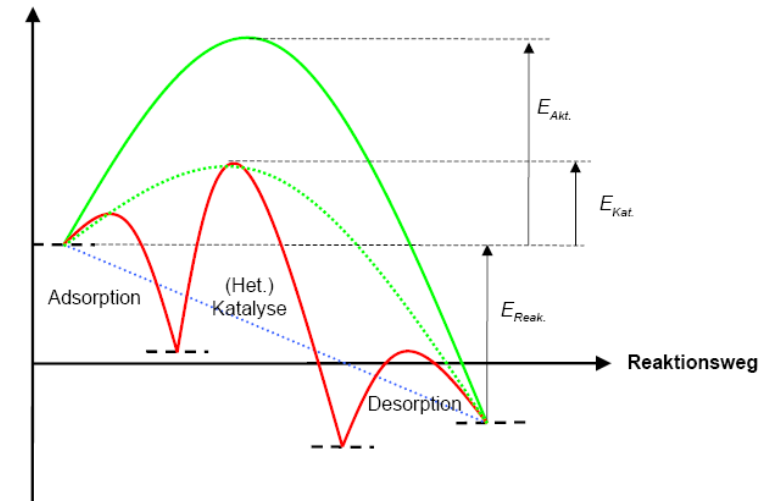
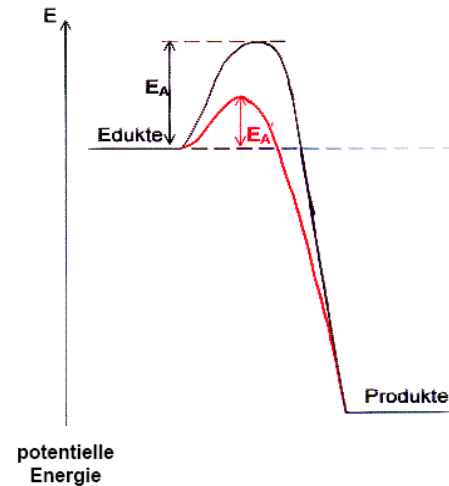
- Katalysator allgemein
- Feststoffkatalysatoren
- Herstellung heterogener Katalysatoren
- Physikalische Struktur
- Adsorption
- Oberfläche
- Teilschritte der Katalyse
- Übersicht heterogener Katalysen
- Heterogene Katalyse in der Zukunft

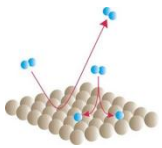


- verändert die Reaktionsgeschwindigkeit einer chem. Reaktion
- wird nicht verbraucht
- setzt die notwendige Aktivierungsenergie herab
- verändert die Lage des Gleichgewichts nicht



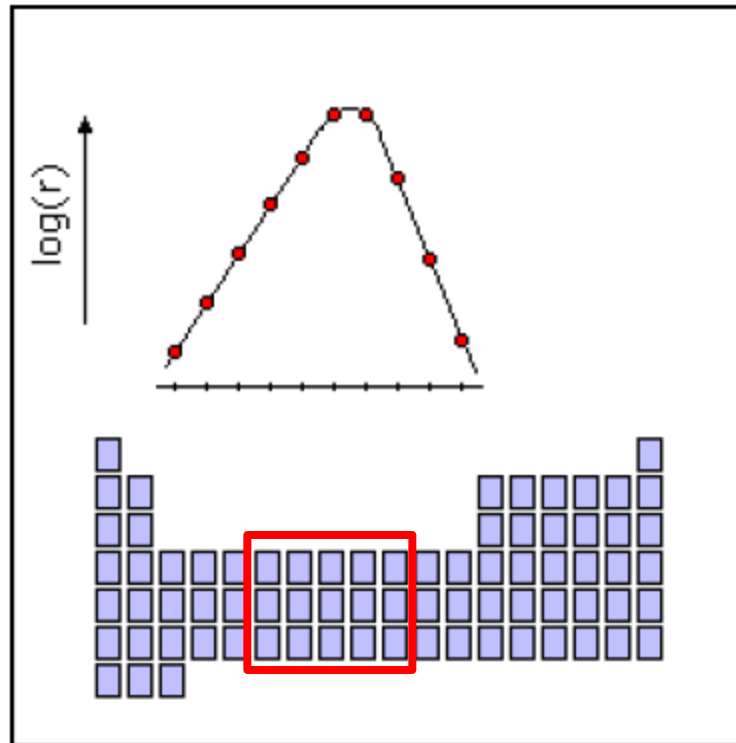
Energiediagramm einer Reaktion mit und ohne Katalysator

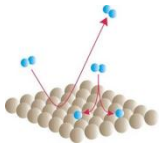




Wenn unterschiedliche Metalle als Katalysatoren ein und derselben Reaktion benutzt werden, kann eine allgemeine Korrelation zwischen der Reaktionsrate und der Position des Metalls im Periodensystem der Elemente beobachtet werden:

Vulkankurve





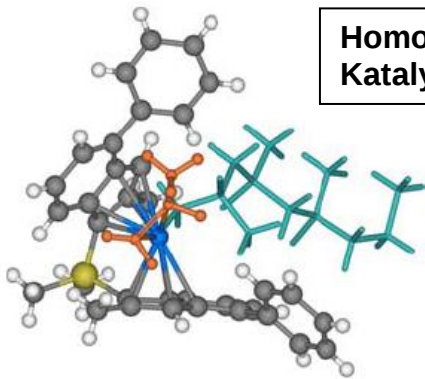
Die drei Hauptgruppen:

Katalysatoren

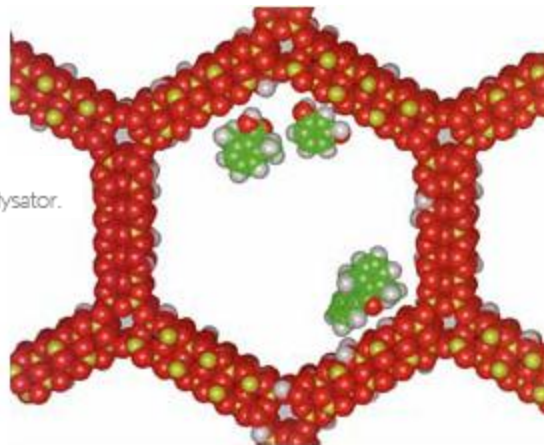
Homogene
Katalysatoren

Heterogene
Katalysatoren

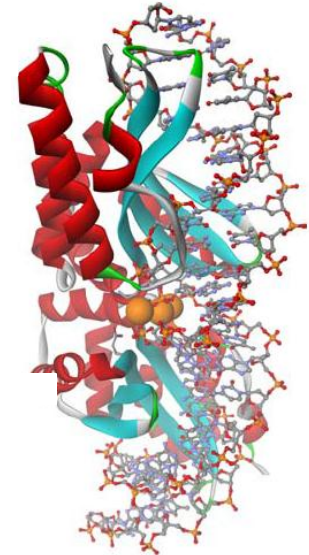
Biokatalysatoren



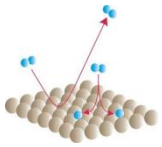
Beispiel: Polymerisation von Propylen
zu isotaktischem Polypropylen (iPP) mit einem Metallocenkatalysator.



Beispiel: an mesoporösem MCM-41 katalysierte Fries-Reaktion
von Arylcarbonsäuren und Resorcin zu Benzophenonderivaten.



Beispiel: hydrolytische Spaltung der DNA (Phosphatester) durch
ein Enzym (Endonuklease I-CreI). Die Reaktion wird 10^{17} -fach beschleunigt



Homogene Katalysatoren:

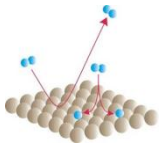
→ In Lösung: Metallkomplexe

Heterogene Katalysatoren:

→ Feste Form: Metalle, Mischoxide ...

Biologische Katalysatoren:

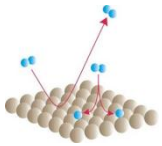
→ Enzyme, RNA



Vor- und Nachteile der verschiedenen Katalysertypen

Homogene Katalysatoren:

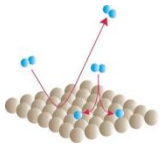
- + hohe Selektivität
- + milder Temperaturbereich (50-200°C)
- schwierig vom Produkt abtrennbar
- nicht lange beständig



Vor- und Nachteile der verschiedenen Katalysertypen

Heterogene Katalysatoren:

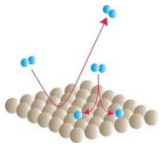
- + keine Katalysatorabtrennung nötig
- + beständige Metalle bzw. Mischoxide
- strenge Reaktionsbedingungen ($> 250^{\circ}\text{C}$)
- geringere Selektivität als homogene Katalysatoren



Vor- und Nachteile der verschiedenen Katalysertypen

Biokatalysatoren:

- + streng selektiv (keine Nebenreaktionen)
- + milder Temperaturbereich (Raumtemperatur)
- katalytische Aktivität entfaltet sich nur im pH- und Temperaturoptimum
- empfindlich auf Schwermetallsalze

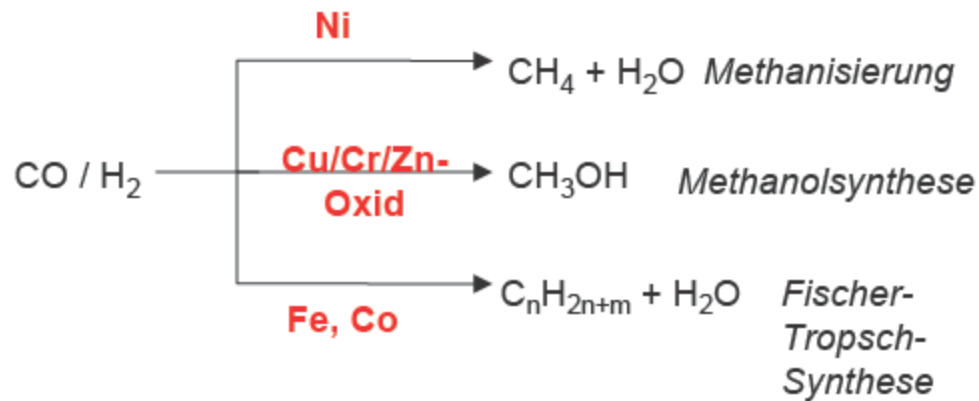


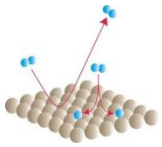
Eigenschaften des Katalysators

Aktivität (Verringerung der Aktivierungsenergie, Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit)

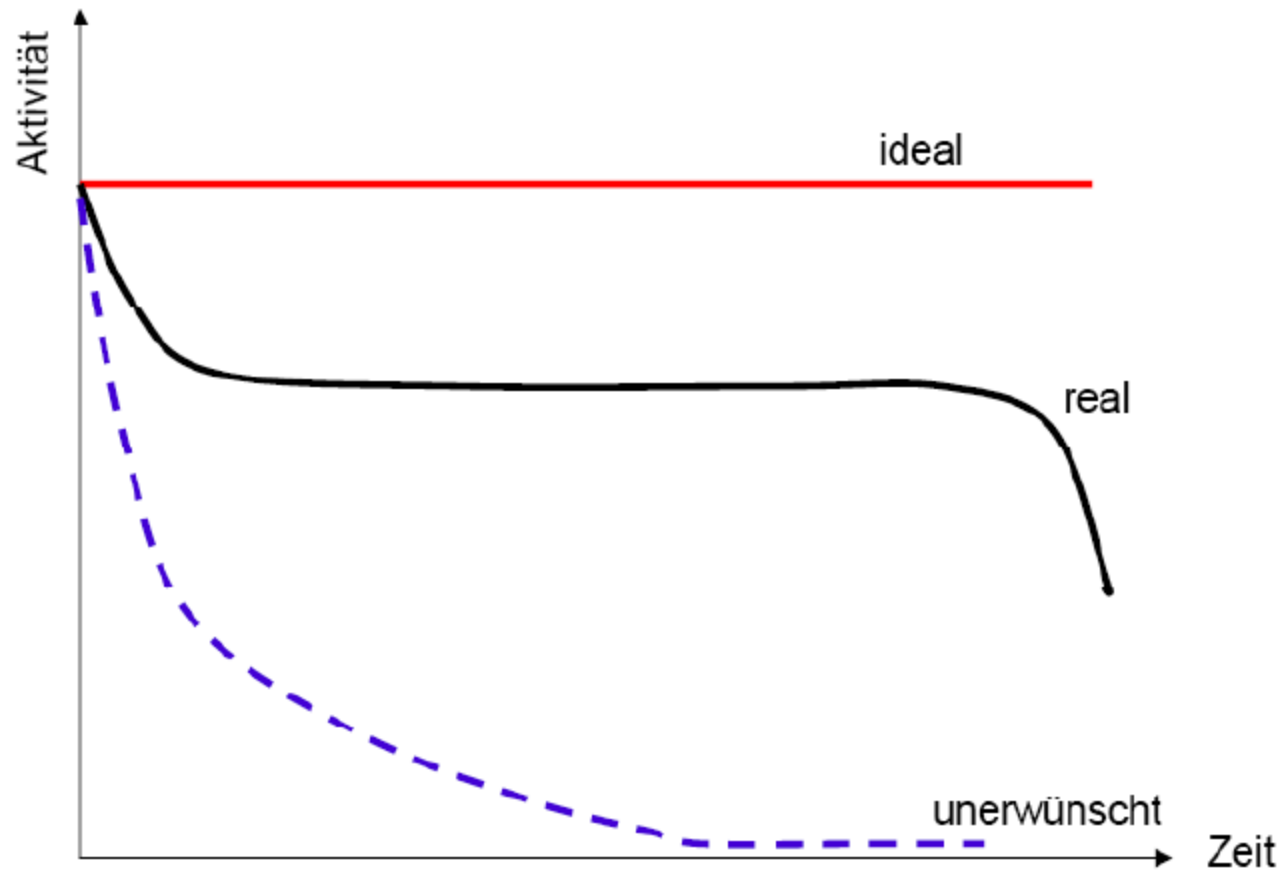
Stabilität (Der Katalysator sollte unbeschadet aus der Reaktion hervorgehen sowie eine hohe chemische, thermische und mechanische Beständigkeit aufweisen.)

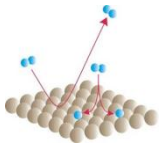
Selektivität (Für unterschiedliche Reaktionen müssen unterschiedliche Katalysatoren eingesetzt werden.)





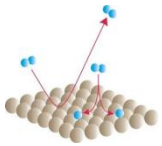
Katalysatordeaktivierung





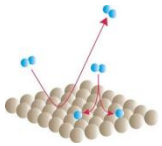
Katalysatordeaktivierung

- **Chemische Vergiftung**
- **Thermisches Sintern**
- **Verstopfung der Poren / Bedeckung der aktiven Stellen**
- **Verdampfung von aktiven Komponenten**



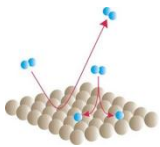
Katalysatordeaktivierung

Grundtypen von Katalysator - Desaktivierungsmechanismen	
Aktiver Katalysator	Desaktivierter Katalysator
a) 	Ablagerung
b) 	Thermische Sinterung
c) 	Vergiftung
d) 	Verlust über Dampfphase



Regenerationverfahren

- **Abbrennen von Koks** von Kontakten, die in Crack-Prozessen oder dem katalytisches Reforming eingesetzt werden
- **Oxychlorierung** zur Wiederherstellung acider Zentren
- wenn Regeneration nicht mehr sinnvoll → Austausch des Katalysators; bei Edelmetallkatalysatoren → Schmelzen der Träger und **Rückgewinnung der Edelmetalle** durch Verhüttung und elektrochemische Prozesse



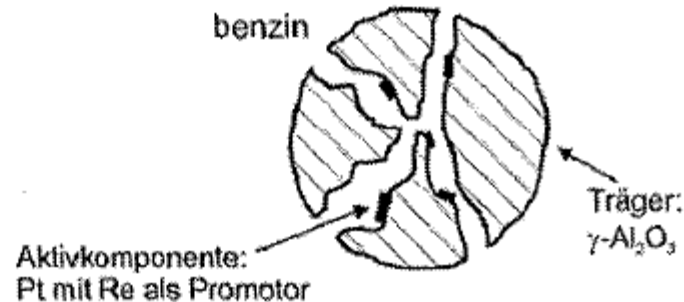
Vollkatalysatoren

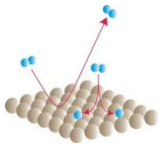
Die gesamte feste Materie besteht aus der katalytisch aktiven Komponente. Beispiel: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Katalysator im Claus-Verfahren



Trägerkatalysatoren

Die katalytisch aktive Komponente befindet sich in feiner Verteilung in den Poren des Trägers. Beispiel: $\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ für das Reformieren von Schwerbenzin





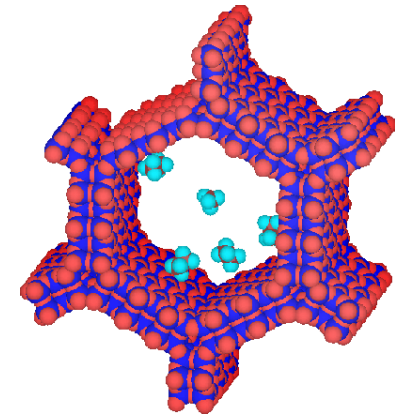
Typische Katalysatorträger:

Poröse Festkörper →

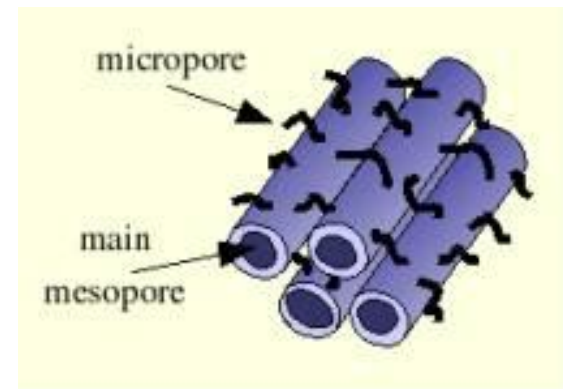
- Aluminiumoxide (Al_2O_3)
- Kieselsäuren (SiO_2), insbesondere neue mesoporöse Materialien wie MCM-41 oder SBA-15
- Zeolithe (Alumosilikate)
- Alumophosphate
- TiO_2 ; MgO ; ZrO_2
- Aktivkohle
- MOFs und COFs

Vorteile:

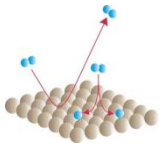
- Kostenersparnis
- Thermisch stabil
- Hoher Metallverteilungsgrad (Dispersion)



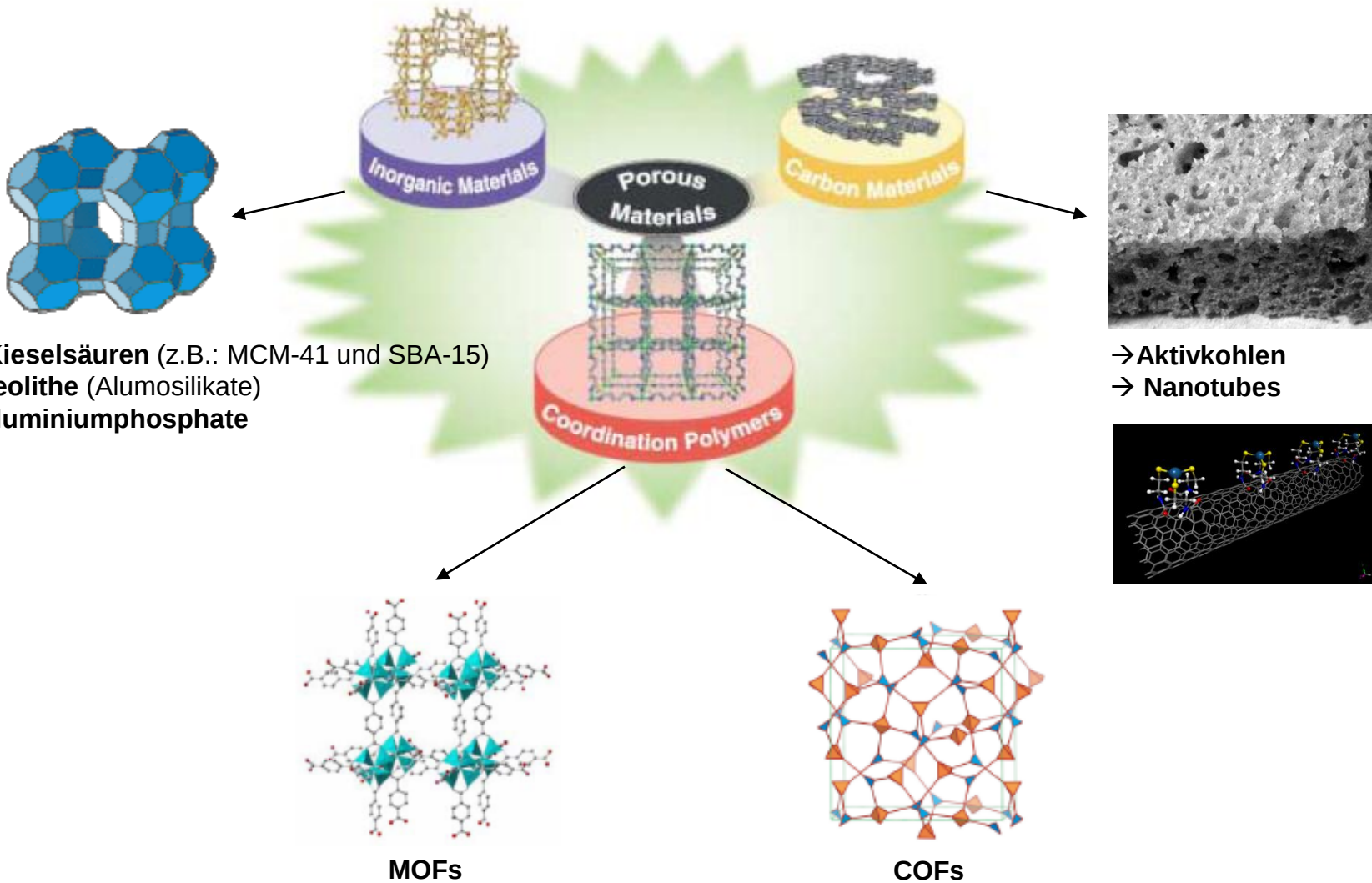
MCM-41
(Mobil Composition of Matter)

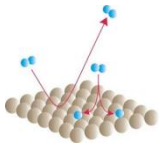


SBA-15
(Santa Barbara Amorphous type material)

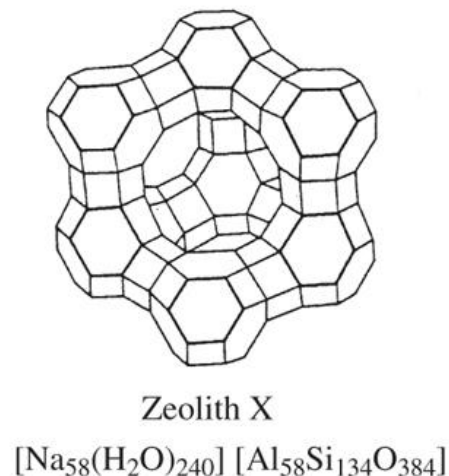
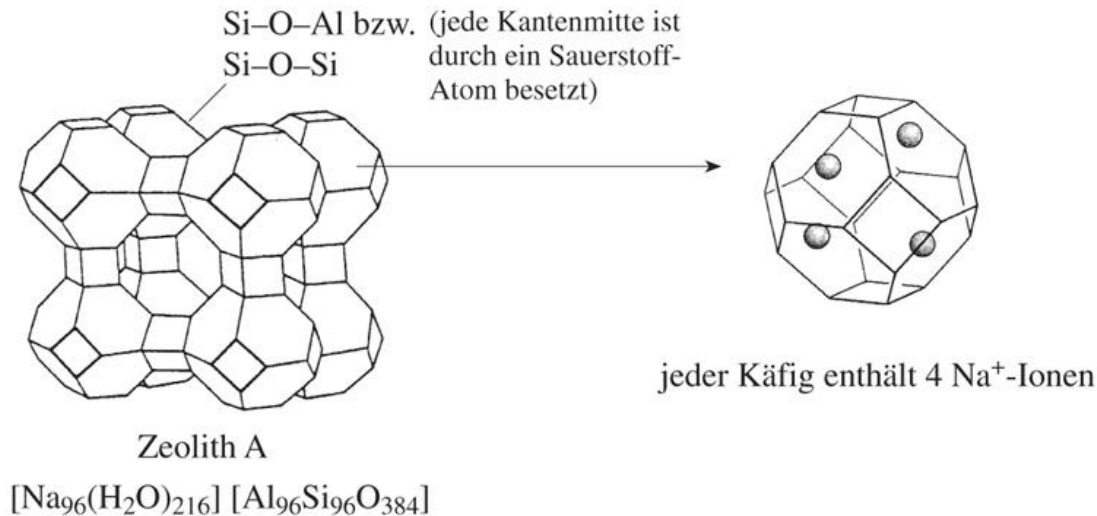


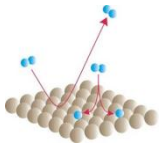
Klassen poröser Materialien



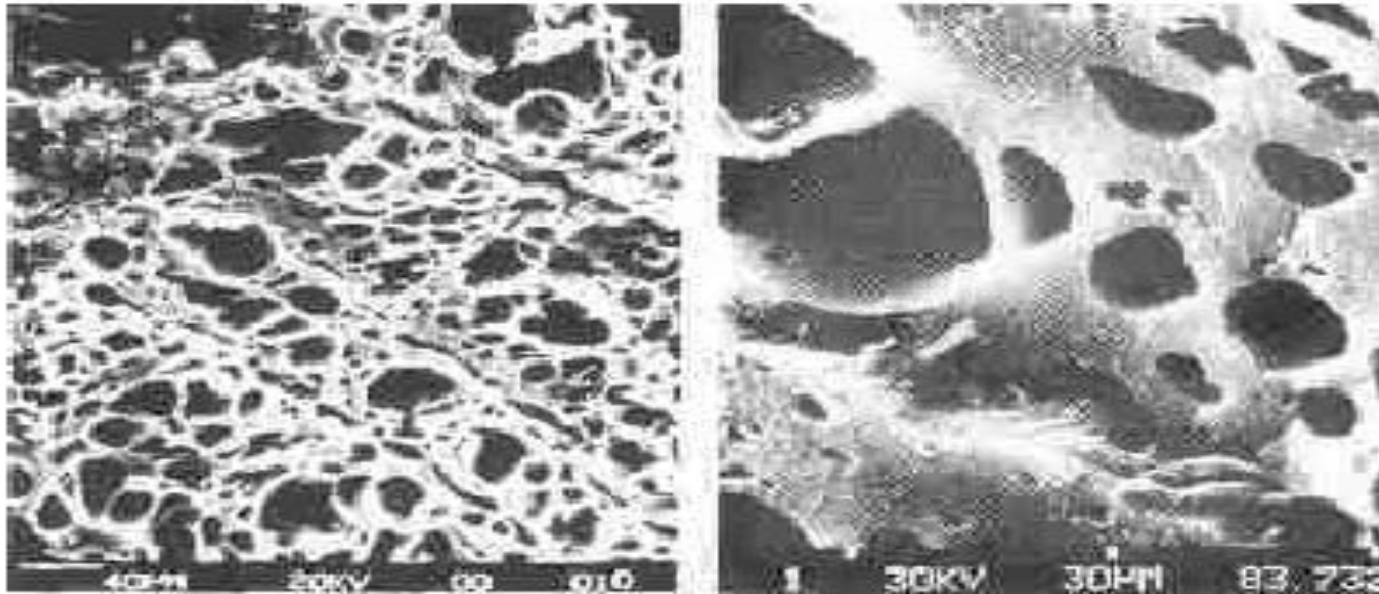


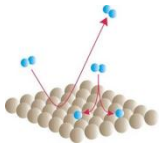
Zeolithe (kristalline Alumosilikate aus Al, Si und O-Atomen und eingebauten Kationen (z.B. Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}))





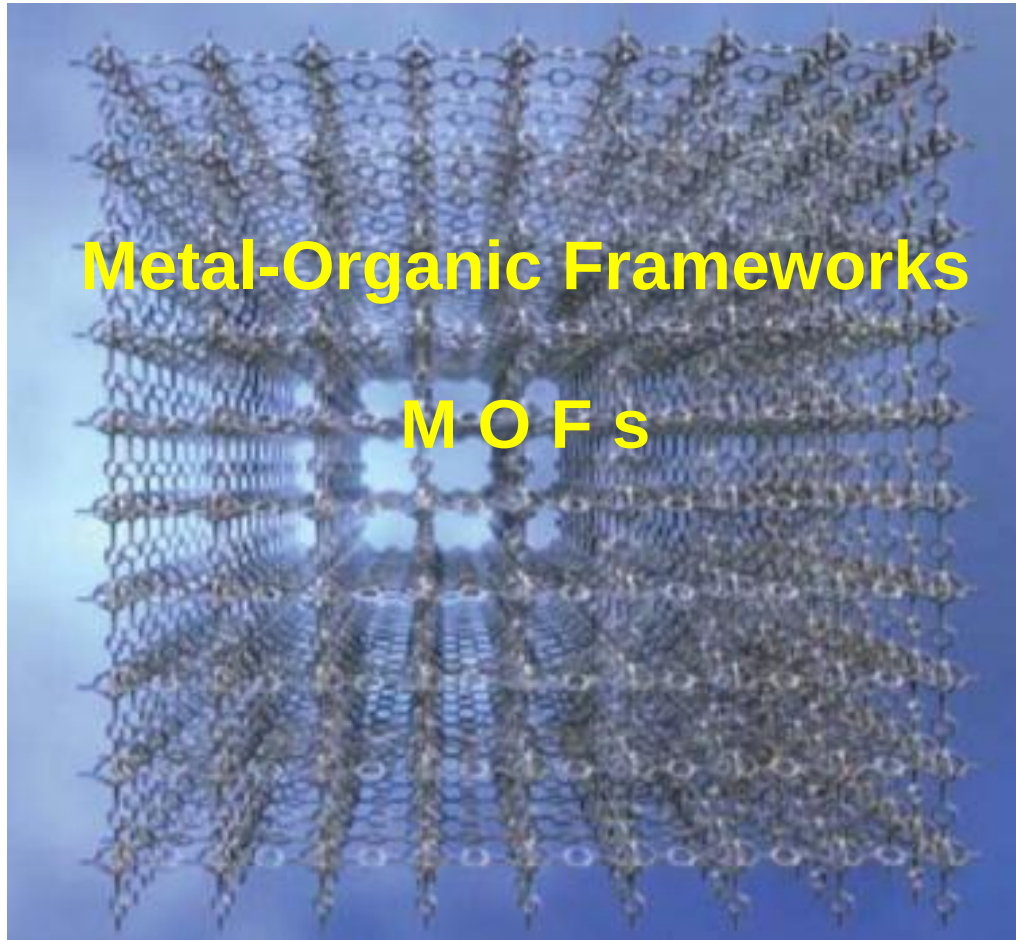
Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) von Aktivkohle.

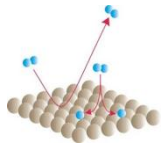




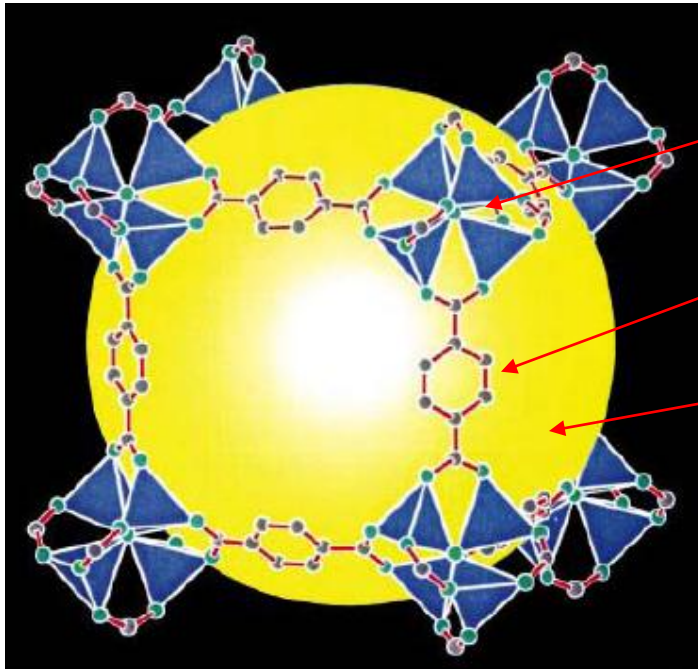
Metal-Organic Frameworks

M O F s





MOF-5

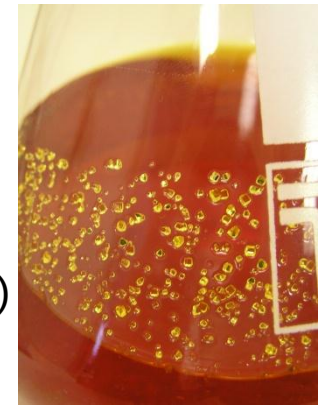


$[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ - Cluster

Terephthalat-Anion (BDC)

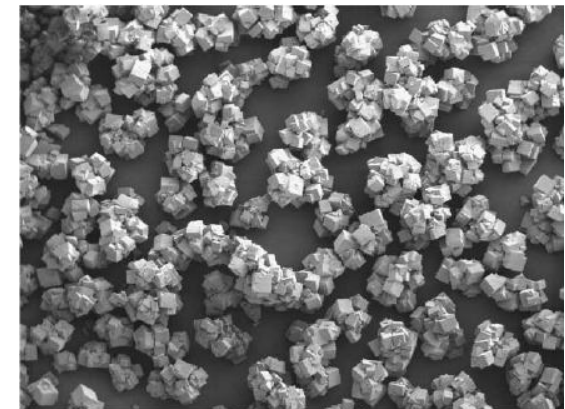
Hohlraum (Durchmesser: 1,85 nm)

(zunächst mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt, diese werden nach der Synthese durch Erhitzen und ggf. im Vakuum entfernt)



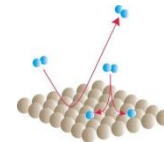
Eigenschaften:

- kubische Kristalle
- stabil bis 400°C (673 K)
- Porengröße (Durchmesser: 1,12 nm)
- große innere Oberfläche: 2.900 – 3.400 m²/g
- hohes Adsorptionsvermögen

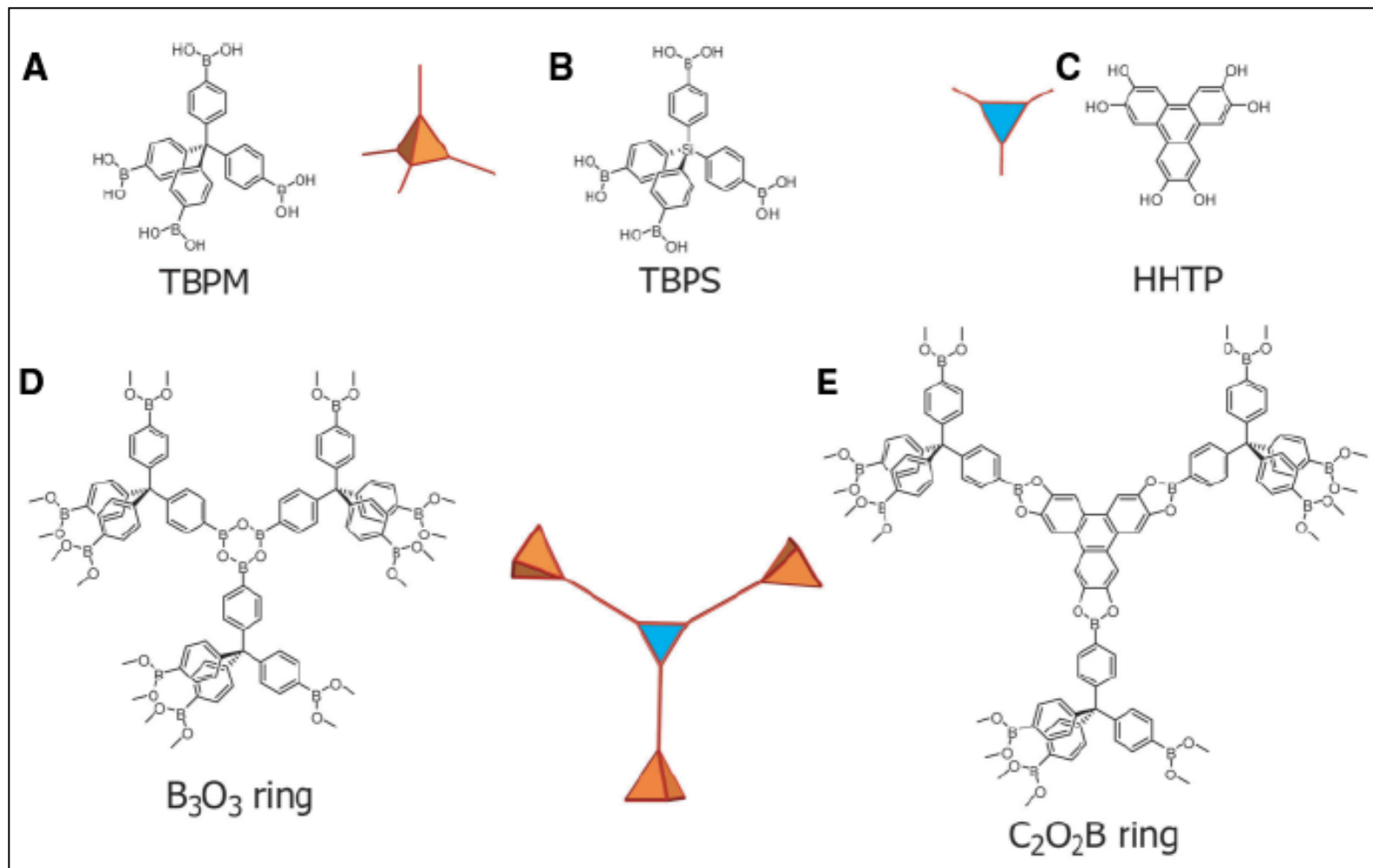


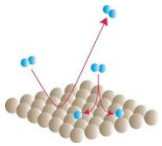
1 mm

SEM-Aufnahme von **MOF-5**-Kristallen



Kovalente organische Gerüststrukturen (engl.: Covalent Organic Frameworks (COFs))

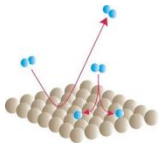




1.) Formkörperkatalysatoren (in Festbettreaktoren)

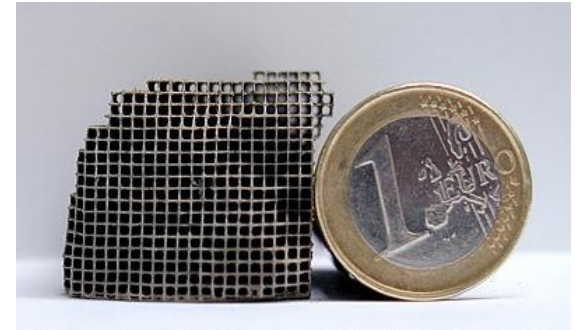
Typische Dimensionen sind hier z. B. 3×3 - 6×6 mm Zylinder oder Kugeln mit Durchmessern zwischen 2 bis 6 mm.





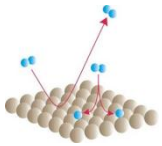
2.) Monolithkatalysatoren (z.B. in Autoabgaskatalysatoren)

Der wabenförmige Grundkörper besteht aus mineralischer Keramik wie Cordierit oder aus Metall. Der Washcoat ist eine Pulversuspension, zum Beispiel ein Gemisch aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid und anderen Metalloxiden.



3.) Pulverkatalysatoren (in Wirbelschichtreaktoren)

Das Katalysatorpulver wird durch Adsorption oder Tränken eines Trägers mit zum Beispiel Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliziumoxid und andere mit einer Metallsalzlösung, die die aktive Komponente beinhaltet, hergestellt.

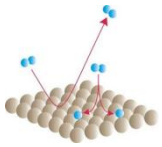


Im Zusammenspiel mit den **reaktionstechnischen Bedingungen** muss versucht werden, die **Aktivität, Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute des Kontaktes zu optimieren**. Neben den chemisch wichtigen Eigenschaften muss der Kontakt den prozesstechnischen Anforderungen entsprechen, das heißt, Eigenschaften wie die **Regenerierbarkeit**, die **Abriebfestigkeit**, die **Reproduzierbarkeit der Herstellung** müssen einstellbar und zu so **geringen Kosten** wie möglich erfolgen.

Fällung

Die Fällung (auch Präzipitation) oder Co-Fällung ist ein gängiges Verfahren zur **Herstellung von Vollkatalysatoren**. Ein bekanntes Beispiel ist die Herstellung von Kupfer-Zinkoxid-Alumina-Katalysatoren für die Methanolherstellung. Nach der Fällung folgen in der Regel die Schritte **Waschen, Trocknen, Calcinieren** und **Aktivieren des Katalysators**.

Durch die Herstellungsbedingungen werden zum Beispiel **Gitterfehler** erzeugt, die eine **höhere katalytische Aktivität** aufweisen. Dies kann etwa **durch die Einfügung von Heteroatomen** in die aktive Phase geschehen.



Imprägnierung

- wichtige Methode zur **Herstellung industrieller Trägerkatalysatoren**. Bei der Imprägnierung werden poröse Trägermaterialien mit großer innerer Oberfläche mit einer in der Regel wässrigen Lösung eines Metallsalzes versetzt.

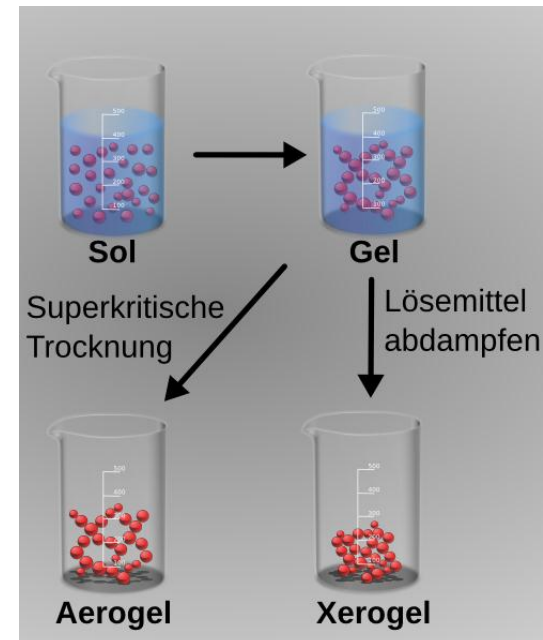
a) **Diffusionskontrollierte Imprägnierung**

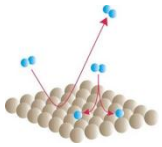
a) **Trockene Imprägnierung** (Kapillarimprägnierung)

Sol-Gel-Prozess

- zur Herstellung anorganischer Katalysatoren aus kolloidalen Dispersionen, den so genannten Solen

- durch Vernetzung und Trocknung lassen sich Pulver, Fasern, Schichten oder Aerogele hoher Reinheit und mit definierter Porengrößenverteilung erzeugbar



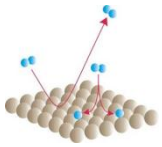


Chemische Gasphasenabscheidung

- durch Adsorption von flüchtigen anorganischen oder metallorganischen Verbindungen aus der Gasphase (engl. **CVD**, **C**hemical **V**apor **D**eposition oder **MOCVD**, **M**etal-**O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition)
- meist bei höheren Temperaturen im Vakuum

Heterogenisierung homogener Katalysatoren

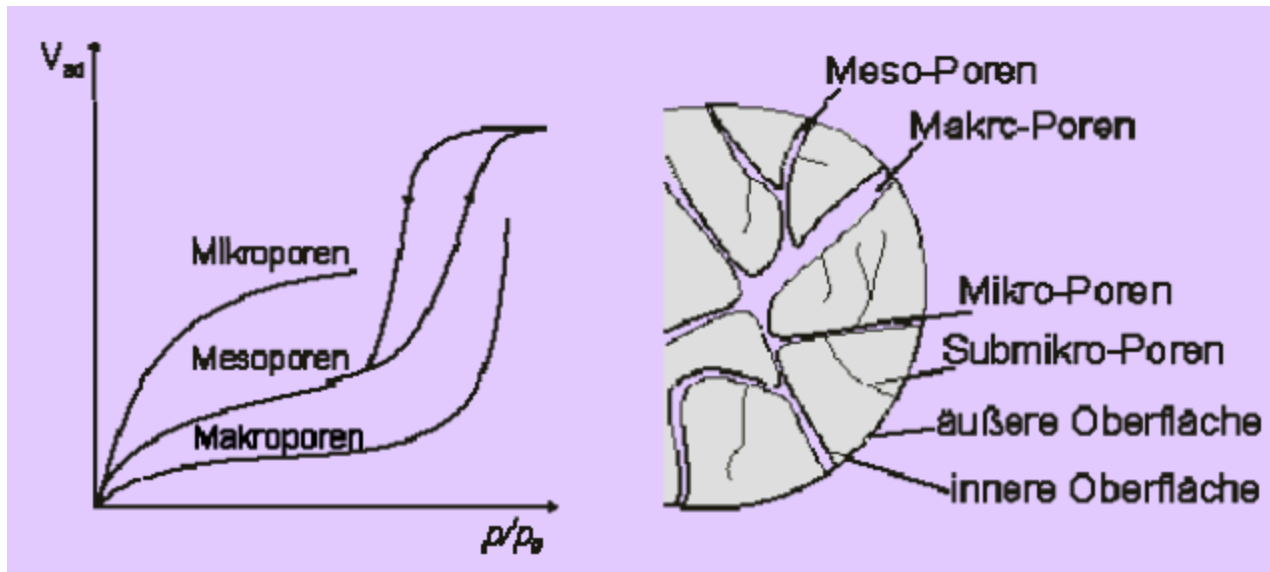
- durch **Immobilisierung** homogener Katalysatoren **vereinigen der Vorteile der homogenen Katalyse**, wie hohe Selektivität und vollständige Verfügbarkeit der katalytisch aktiven Spezies, **mit denen der heterogenen Katalyse**, wie der leichten Abtrennbarkeit von Katalysator und Reaktanden
- zu starke Fixierung → Nachlassen der katalytischen Aktivität
- zu schwache Fixierung → „Ausbluten“ oder „**leaching**“ des Komplexes aus dem Trägermaterial

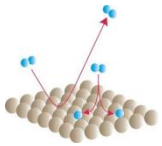


- Porenvolumen

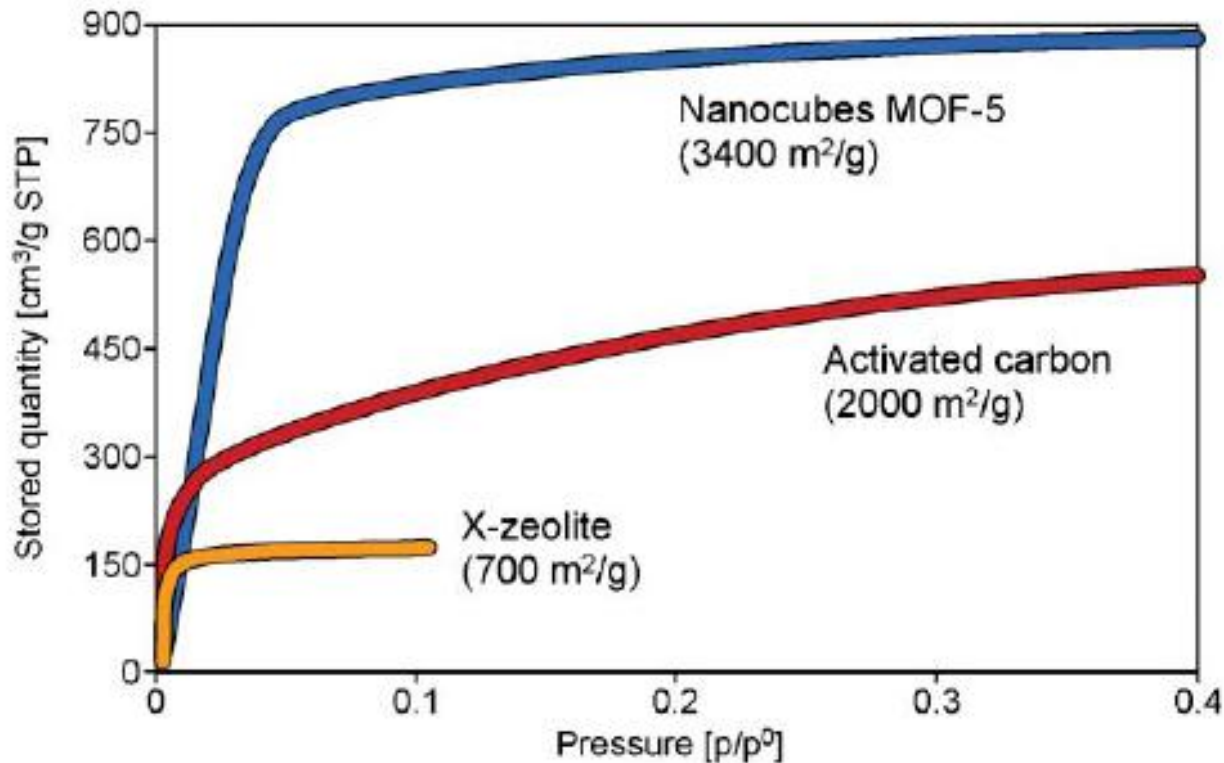
Einteilung von Poren:

- Mikroporen (< 2 nm)
- Mesoporen (2–50 nm)
- Makroporen (> 50 nm)

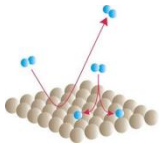




Spezifische Oberfläche (m^2/g)

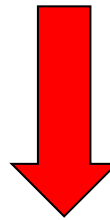
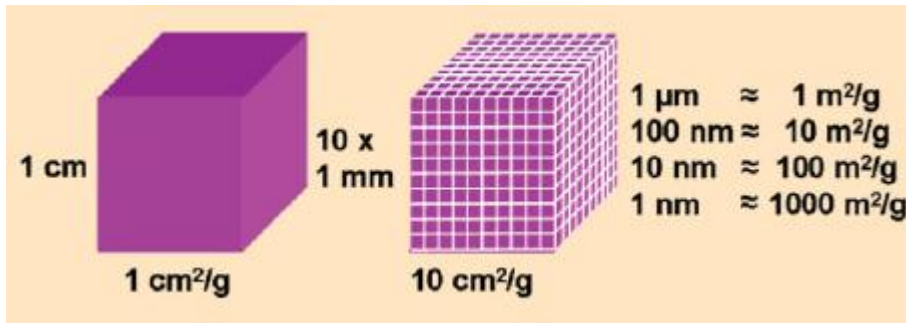


Adsorptionsisothermen von Argon bei 87 K



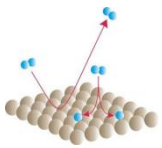
Spezifische Oberfläche (m^2/g)

Schematische Darstellung der Entwicklung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen mit der Zerteilung. Für die Zahlenwerte ist eine Dichte des Materials von 6 g cm^{-3} angenommen.



Kolloidale Nanopartikel

Aktivität und Selektivität werden häufig von den strukturellen Gegebenheiten auf der Nanometerskala bestimmt.



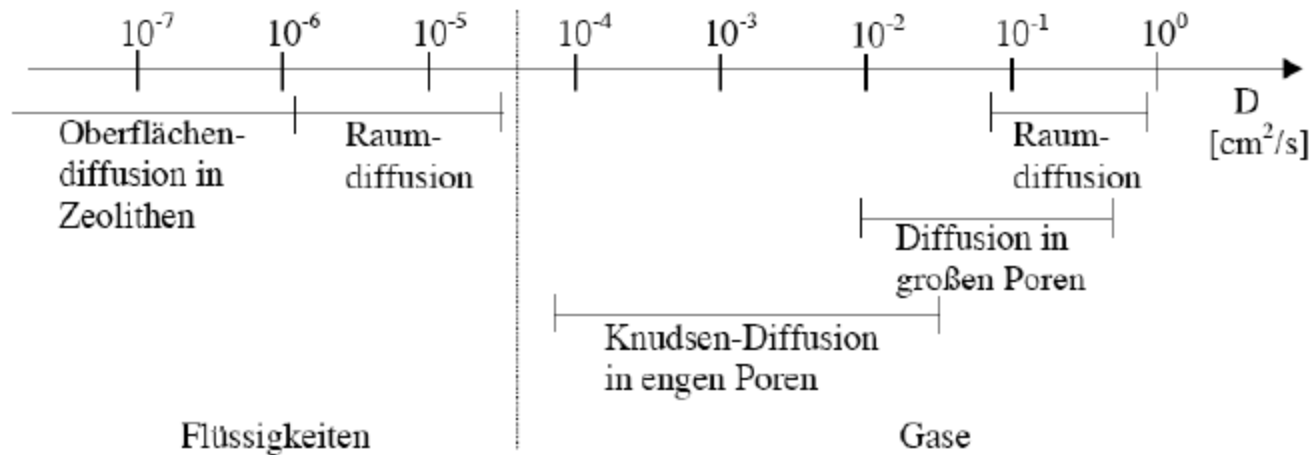
Charakteristische Katalysatordaten

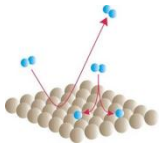
Prozeß	Katalysator	Pelletdurchmesser d_K [mm]	Porenradius r_P [nm]	Porosität ϵ [-] ¹⁾	Verwinklungsfaktor [-] ²⁾	Katalysatornutzungsgrad η [-]
NH ₃ -Synthese	γ -Eisen	4 – 16	200	0,52	3,8	> 0,8
Cracken von KW	Zeolithe	0,05 – 0,07	20 – 80	0,4 – 0,6	3 – 10	0,6 – 0,8

¹⁾ $\epsilon = 0,3$ (wenig porös) bis 0,8 (stark porös)

²⁾ = 2 (wenig verwinkelt) bis 10 (sehr verwinkelt)

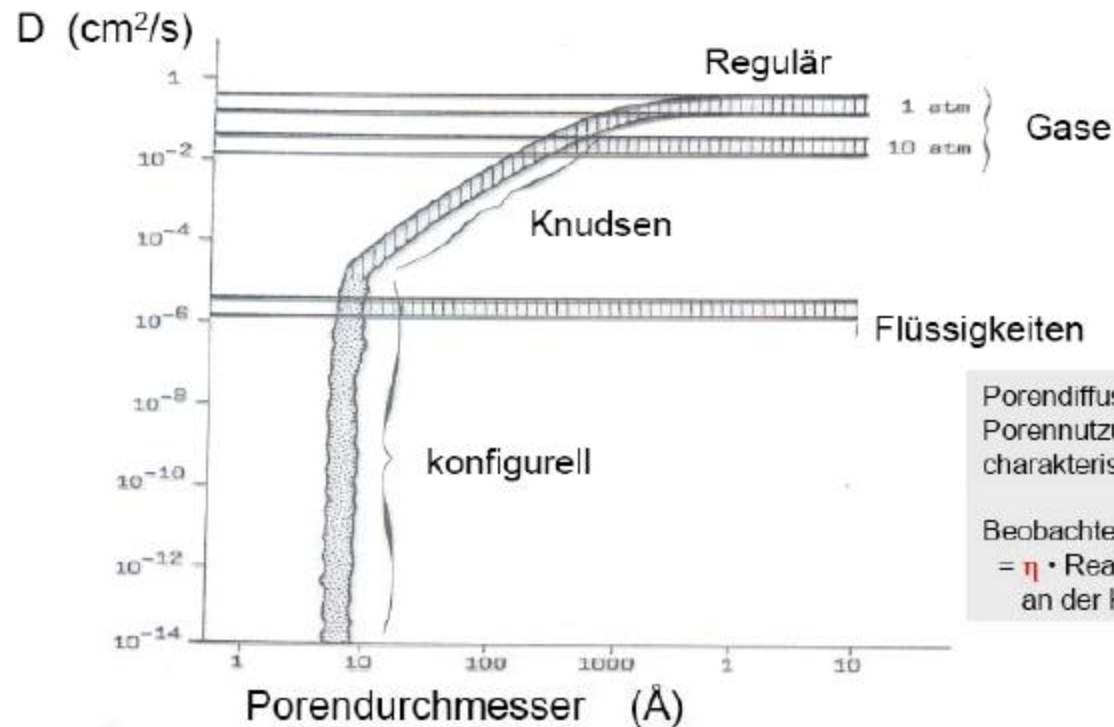
Größenordnung von Diffusionskoeffizienten:





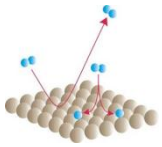
Porendiffusion

Größenordnung des Diffusionskoeffizienten D_e

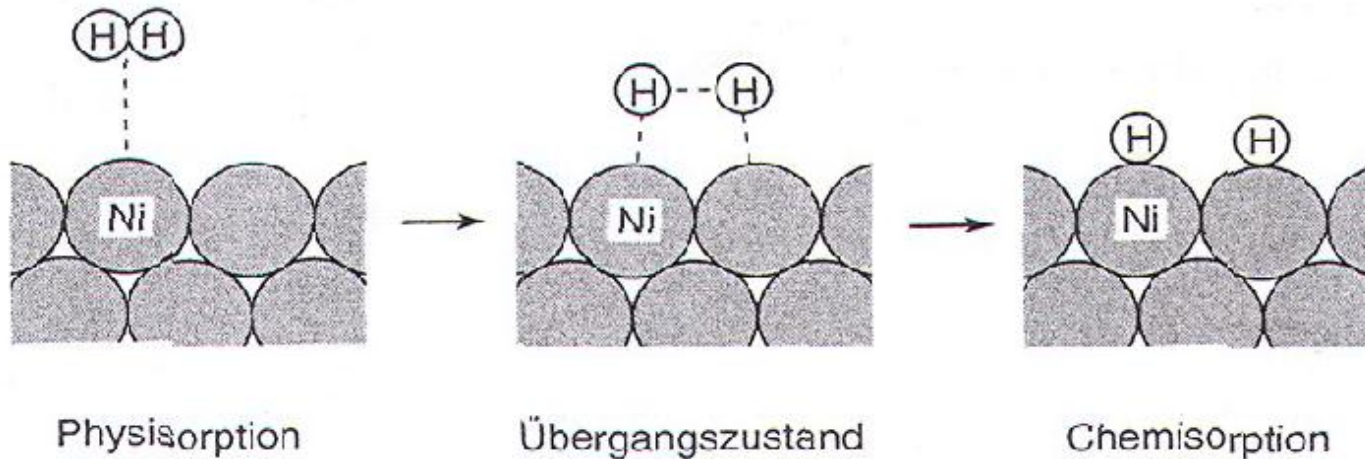


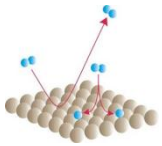
Porendiffusion ist durch den Porennutzungsgrad η charakterisiert.

Beobachtete Reaktionsrate
 $= \eta \cdot \text{Reaktionsrate}$
an der Katalysatoroberfläche



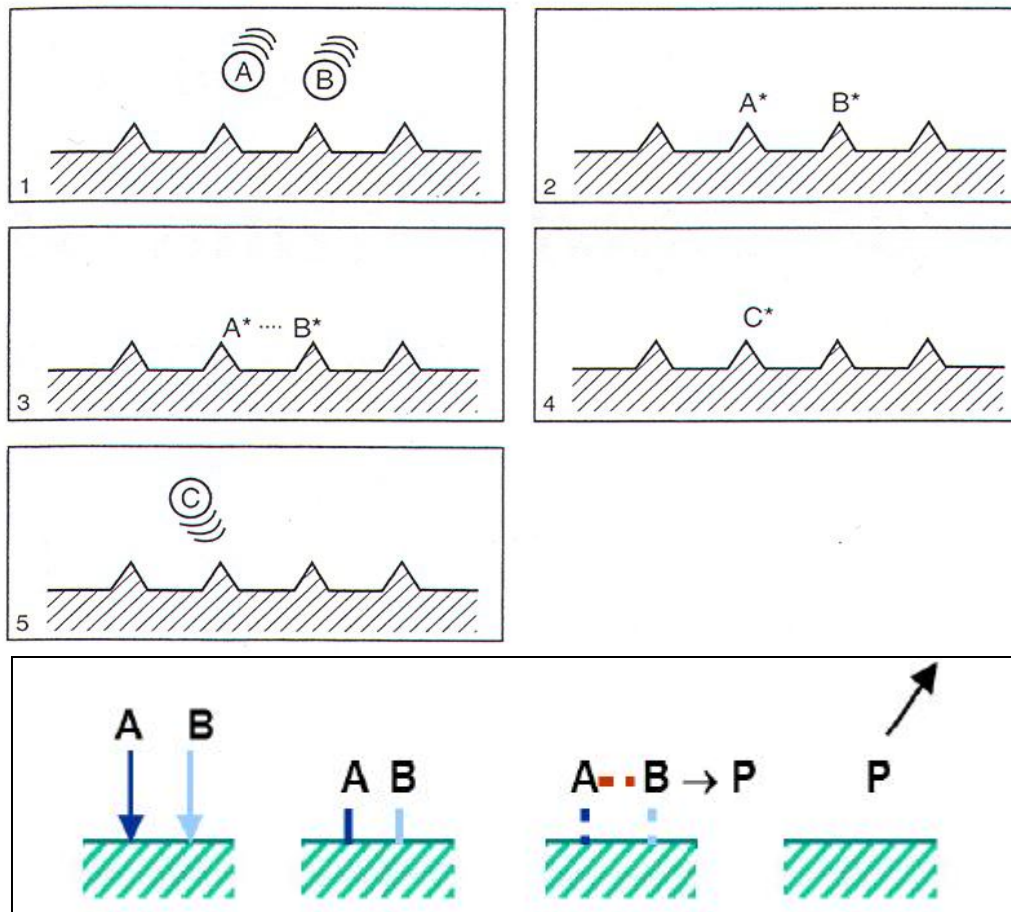
- Physisorption -> Physikalische Adsorption
- Chemisorption -> Chemische Adsorption

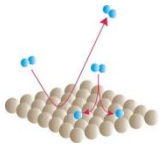




Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

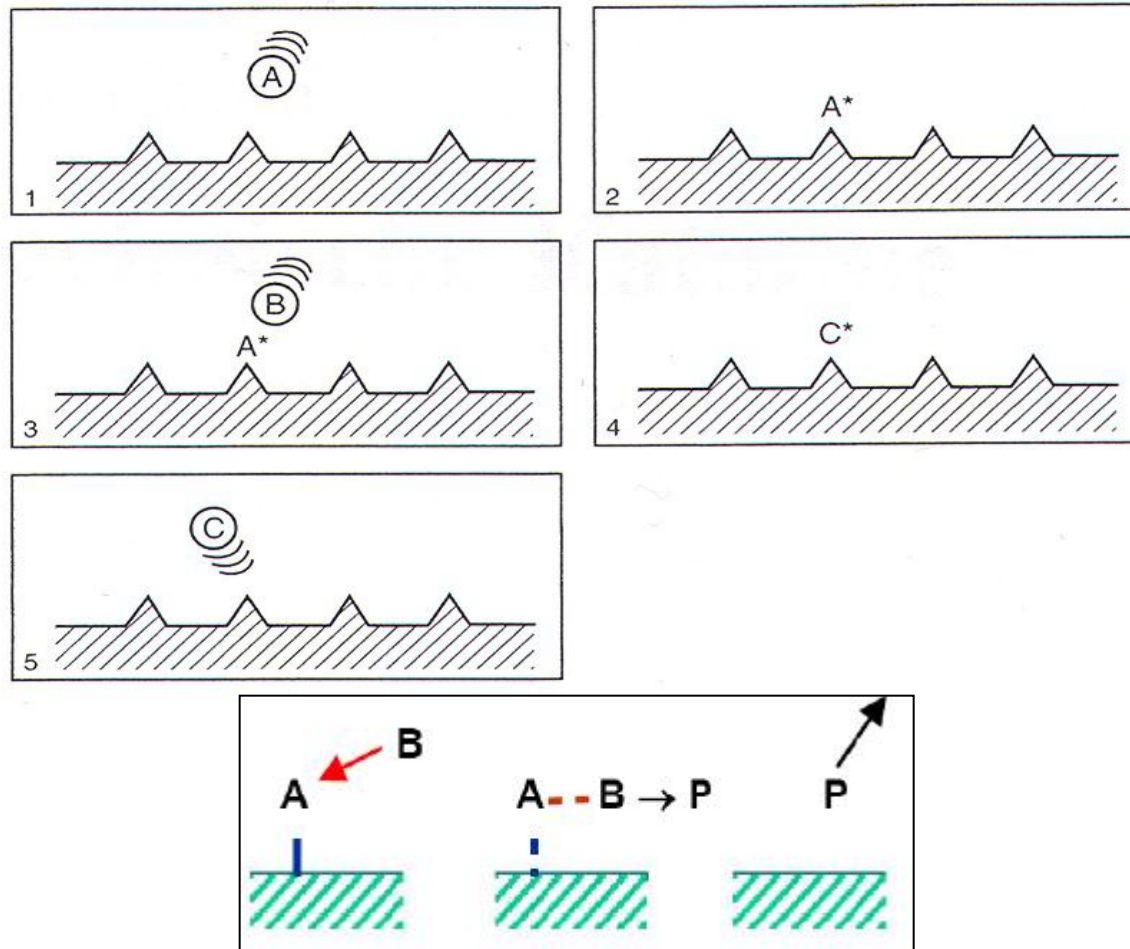
Annahme: Umsetzung der Gase A und B zu Produkt auf Katalysatoroberfläche – beide Reaktanden adsorbiert

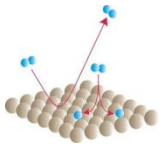




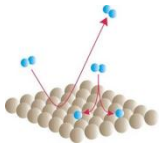
Eley-Rideal-Mechanismus

Annahme: Nur eine Komponente A auf Oberfläche adsorbiert,
andere Komponente B reagiert aus Gasraum



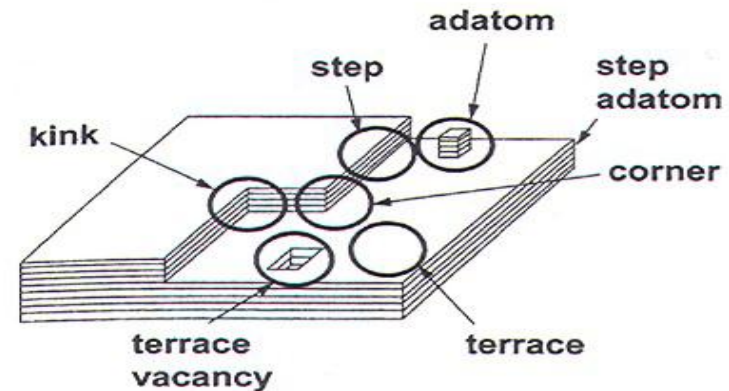


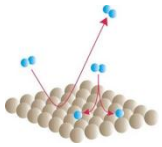
- Geometrische Faktoren
- Elektronische Faktoren



Geometrische Faktoren

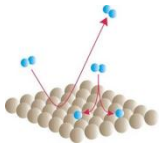
- „aktive Zentren“ -> freie Valenzen und Defekte
- Verschiedene Netzebenen



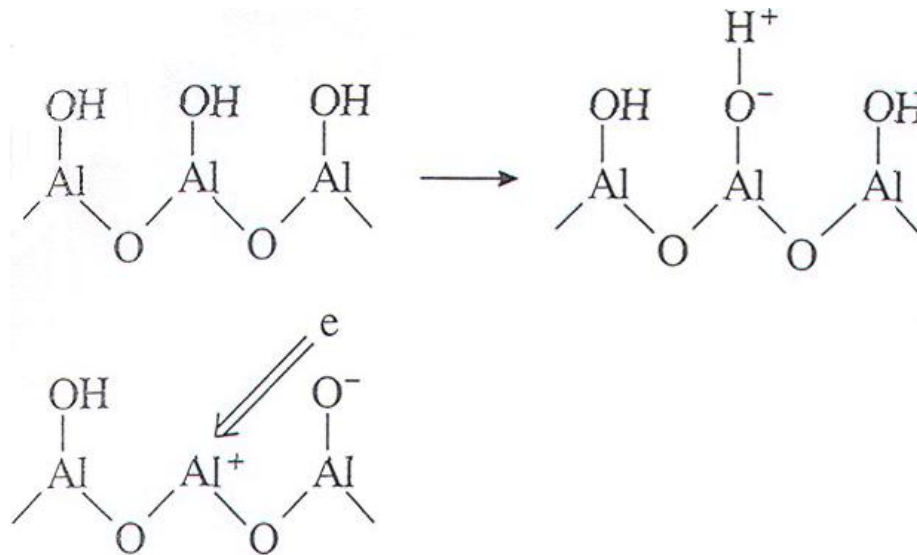


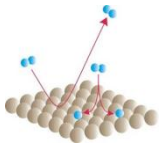
Elektronische Faktoren

- Metalle
- Halbleiter (ZnO, NiO)
- Saure Katalysatoren (Al_2O_3 ; Zeolithe)
- Basische Katalysatoren (Alkali-Erdalkali-
verbindungen z.B. MgO)



- Saure Katalysatoren





Der Katalysator – ein komplexes System

Matrix:

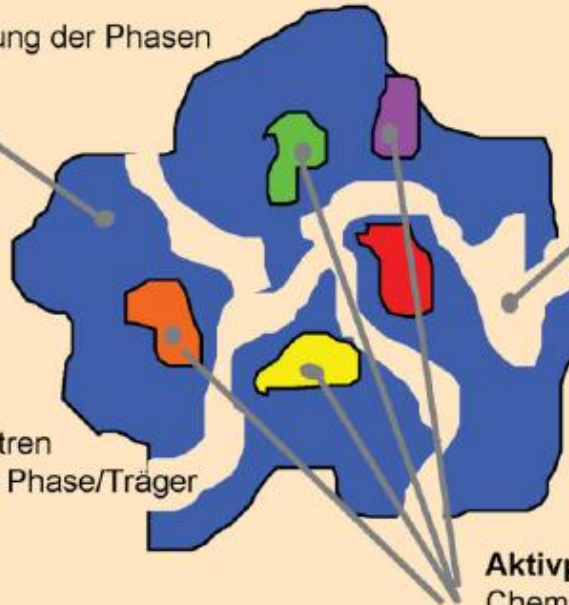
Chemische Zusammensetzung
Phasen
Chem. Zusammensetzung der Phasen
Kristallinität
Defektstruktur

Porensystem:

Spezifische Oberfläche
Porenform
Volumen
Radienverteilung
Tortuosität

Andere:

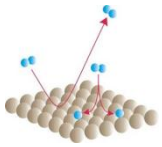
Zugänglichkeit der Zentren
Wechselwirkung aktive Phase/Träger
Partikelgröße
Textur
Binder



Aktivphase:

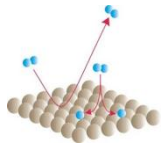
Chemische Zusammensetzung
Oberflächenzusammensetzung
Dispersion
Phasen
Promotoren
Kristallinität
Defektstruktur

Schematische Darstellung der Komplexität eines typischen festen Katalysators, der aus einer Matrix oder einem Träger und der oder den Aktivkomponenten besteht. Aufgelistet sind nur einige der Parameter, die die Eigenschaften des Katalysators beeinflussen.



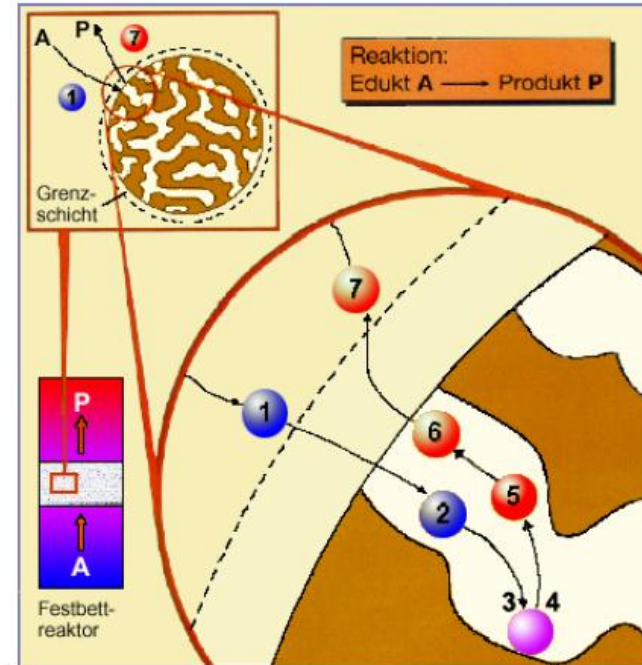
Ammoniaksynthese

- Trägersubstanzen: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2
- Promotoren: K_2O , CaO
- Katalysator: Eisen (Eisenoxide)
- Oberfläche: $111 > 100 > 110$

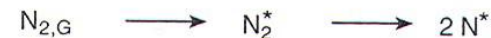


Ammoniaksynthese

1. Diffusion der Edukte zur Katalysatoroberfläche
2. Diffusion der Edukte in die Poren
3. Adsorption der Reaktanden an der inneren Oberfläche
4. Ablauf der chem. Reaktion
5. Desorption der Produkte
6. Diffusion der Produkte aus dem Poreninneren
7. Diffusion der Produkte vom Katalysator weg



1) Dissoziative Chemisorption der Edukte

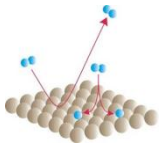


2) Zusammenlagerung von adsorbierten Atomen

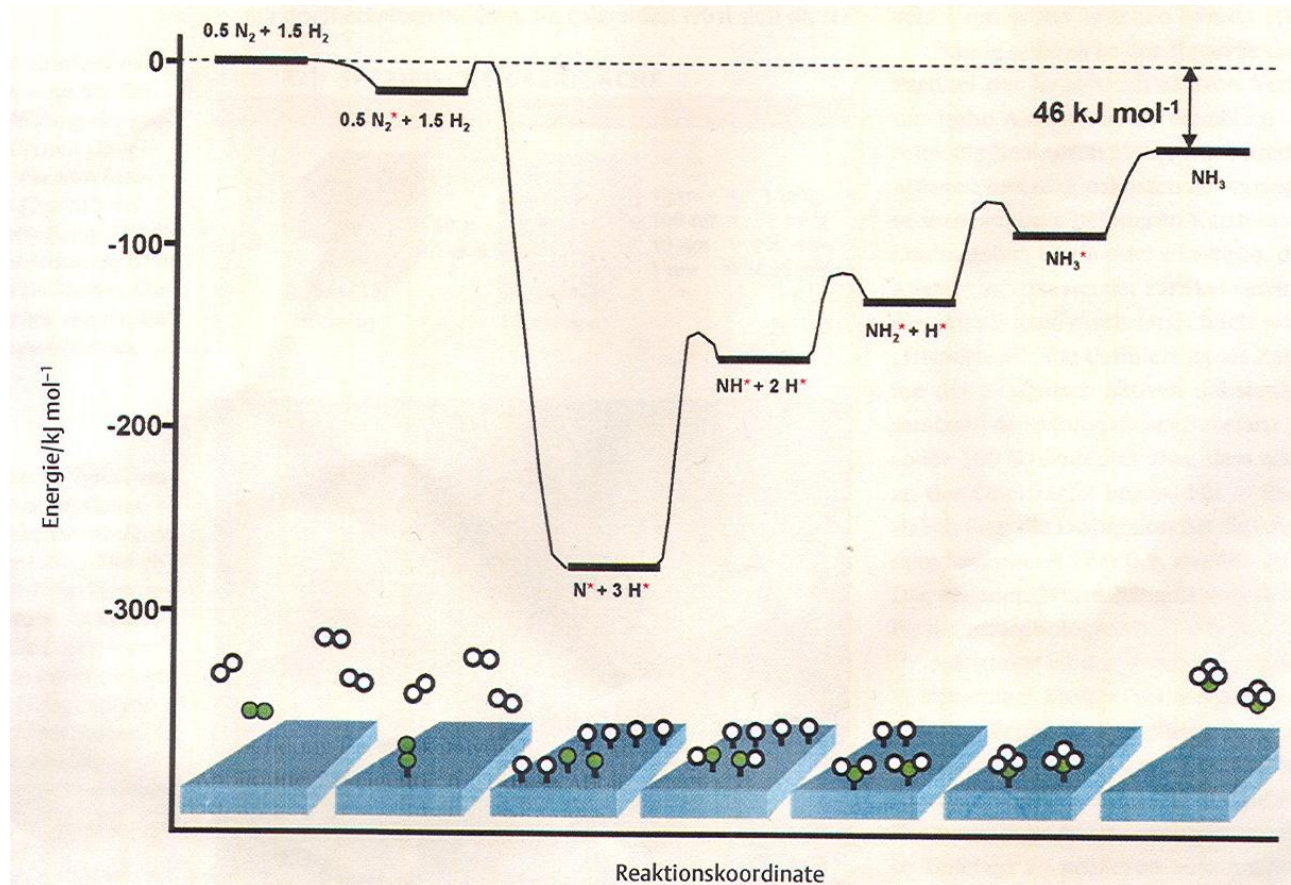


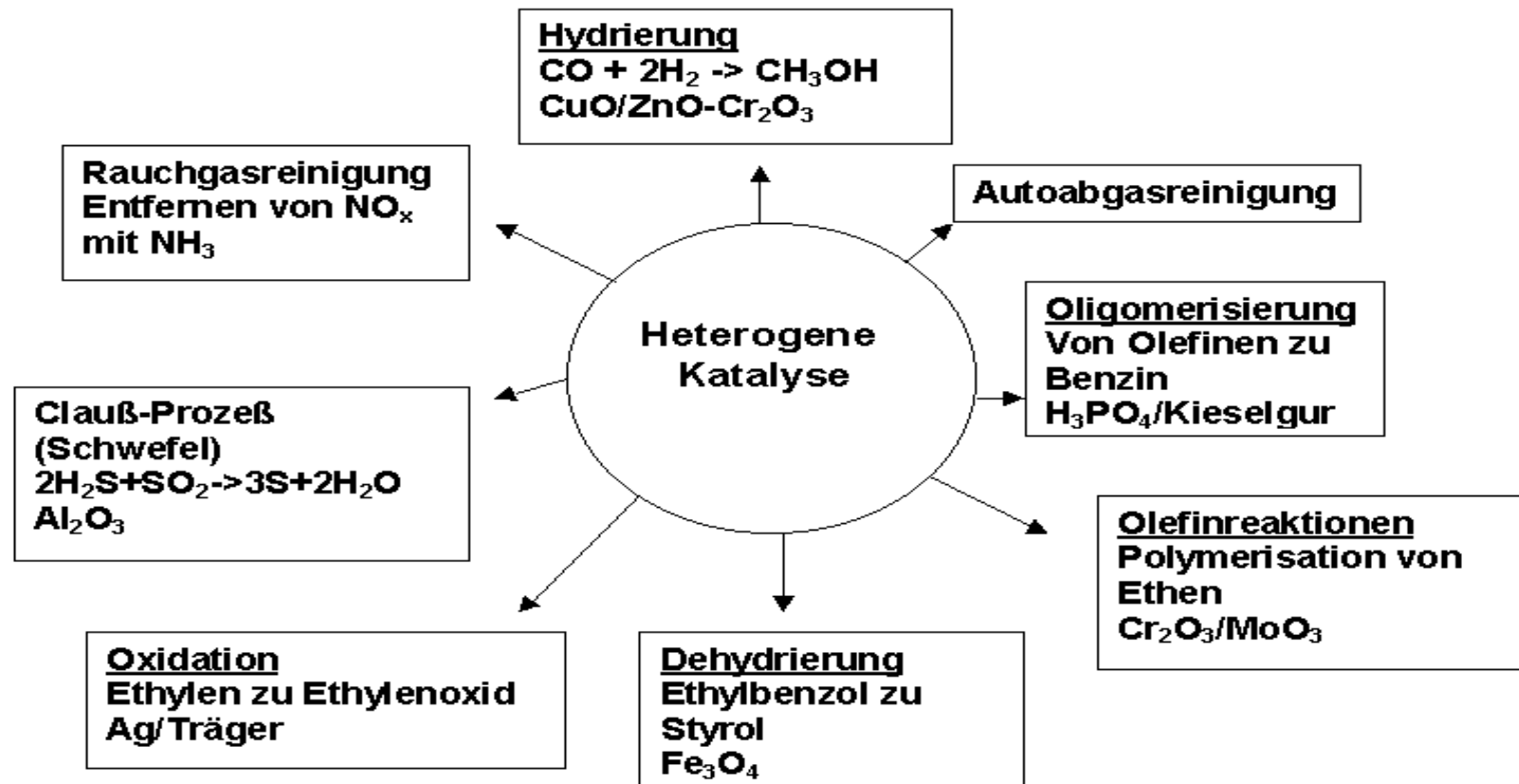
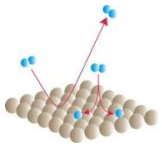
3) Desorption des Produktes





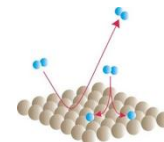
Ammoniaksynthese





Übersicht heterogener Katalysen

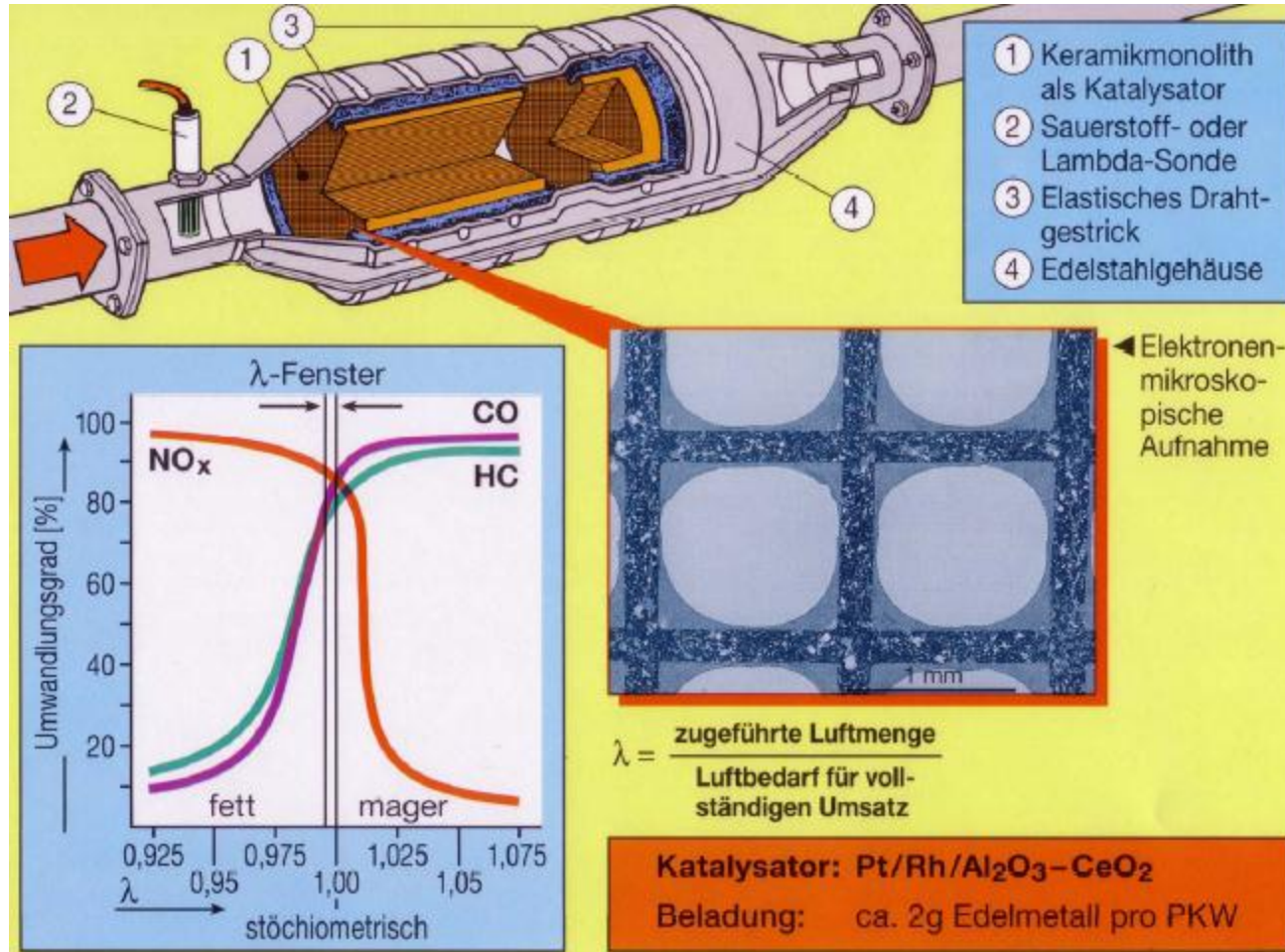
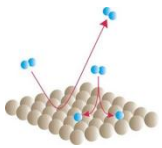
Katalyse I
Heterogene Katalyse
Dr. J. Harloff



Reaktion	Katalysator	Bemerkungen
Katalytisches Cracken	Saure Zeolithe, meist vom Y-Typ	
Hydrotreating	Co-Mo/Al ₂ O ₃ , Ni-Mo/Al ₂ O ₃	Entfernt Schwefel, Stickstoff und Metall aus fossilen Brennstoffen
Reformierung	Pt/Al ₂ O ₃	Verbessert Kraftstoff-Qualität
Claus-Prozess	Al ₂ O ₃	Oxidation von H ₂ S zu elementarem Schwefel. Dient zur Entschwefelung von Erdöl, Erdgas etc.
Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen	Ni/Al ₂ O ₃	Dient zur Herstellung von Synthesegas, meist ausgehend von CH ₄ . Auch andere Träger genutzt
Fischer-Tropsch	Fe oder Co	Dient zur Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe und synthetischem Benzin aus Synthesegas
Methanolsynthese	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Ausgehend von Synthesegas, mit geringen Mengen CO ₂
Ammoniaksynthese	Fe	Neue Anlagen teils mit Ru-Katalysatoren
Ammoniakoxidation	Pt-Netze	Erzeugt NO als erste Stufe der Salpetersäure
Schwefelsäuresynthese	Alkalioxid-V ₂ O ₅ /SiO ₂	
Autoabgasreinigung	Pt und andere Edelmetalle auf Al ₂ O ₃ -Washcoat	Washcoat aufgebracht auf keramischen Monolith
Stickoxidreduktion in Kraftwerken mit NH ₃ (SCR=selective catalytic reduction)	V ₂ O ₅ auf TiO ₂	Auf keramischen Monolithen. Auch andere Katalysatoren bekannt
Ethenoxidsynthese	Ag/α-Al ₂ O ₃	
Acrolein-Synthese	Bismutmolybdat	
Fetthydrierung	Ni, geträgert oder Raney-Ni	Margarineherstellung
Ethylbenzol durch Alkylierung von Benzol	Saure Katalysatoren, wie Zeolithe, BF ₃ /γ-Al ₂ O ₃ , geträgerte H ₃ PO ₄	Auch homogene sauer katalysierte Prozesse bekannt
Ethylbenzol-Dehydrierung	Fe-Oxide, mit Kaliumverbindungen promotiert	Wichtigster Prozess zur Styrolherstellung

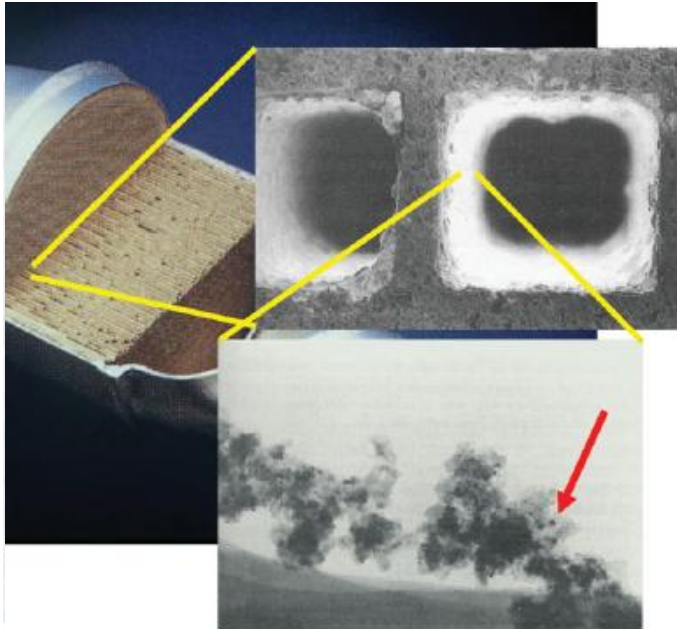
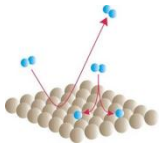
Die Funktion des 3-Wege-Katalysators

Katalyse I
Heterogene Katalyse
Dr. J. Harloff



Die Funktion des 3-Wege-Katalysators

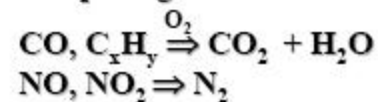
Katalyse I
Heterogene Katalyse
Dr. J. Harloff



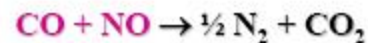
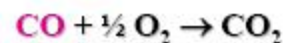
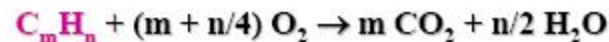
Größtes Anwendungsgebiet edelmetallhaltiger (Platin, Palladium, Rhodium) Trägerkatalysatoren.

Metall- oder Keramikträger werden mit Al₂O₃ (wash coat) überzogen (zur Vergrößerung der Oberfläche) und dann mit Edelmetallkomponenten belegt.

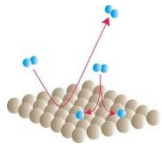
Hauptaufgabe:



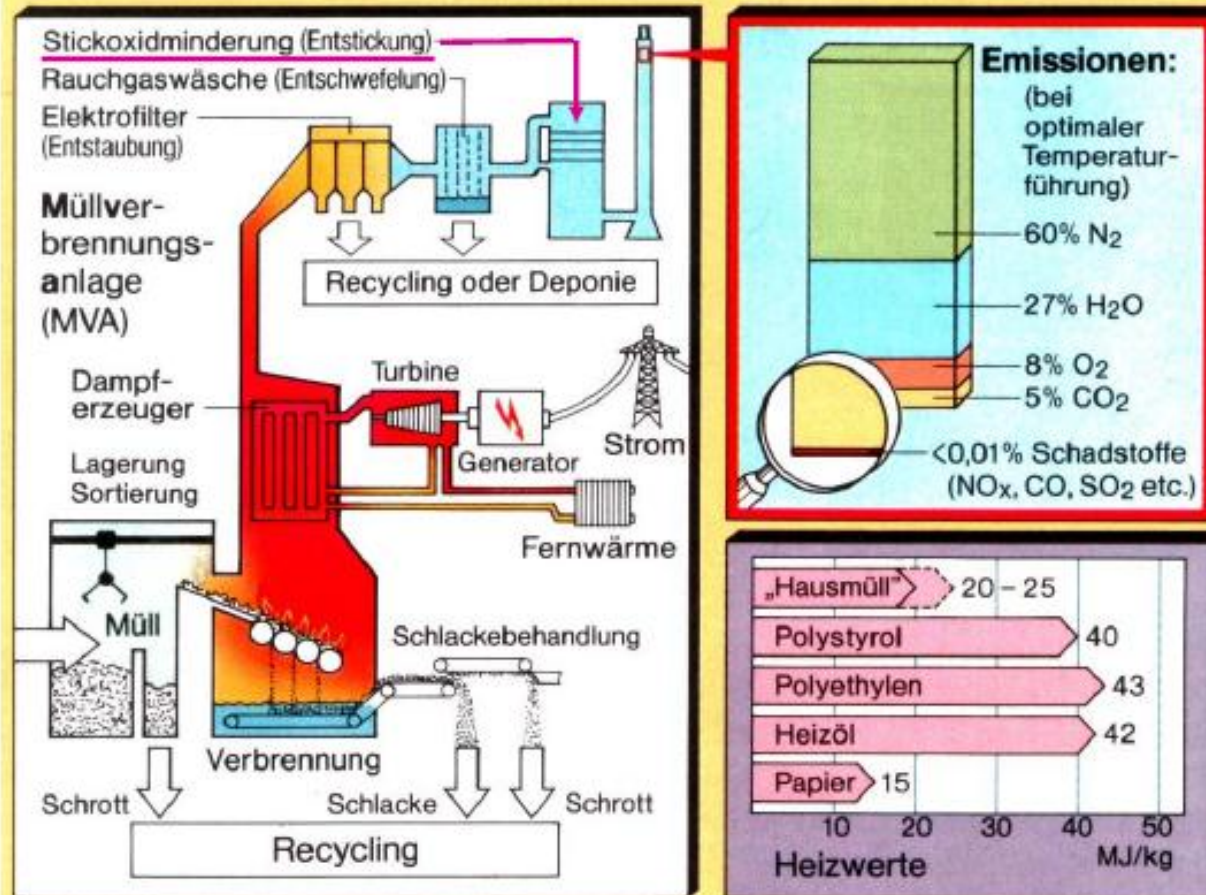
Beispielhaft einige Reaktionen:



Obwohl die Abgase nur max. 400 ms mit dem Katalysator in Kontakt sind, werden ca. 96% der C_xH_y und des CO sowie 76% der NO_x entfernt.

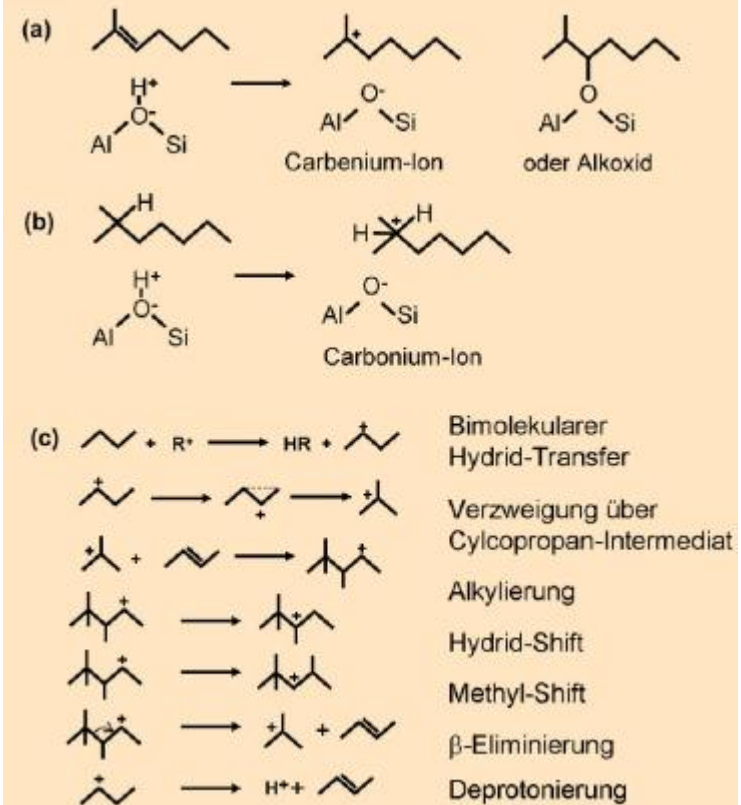
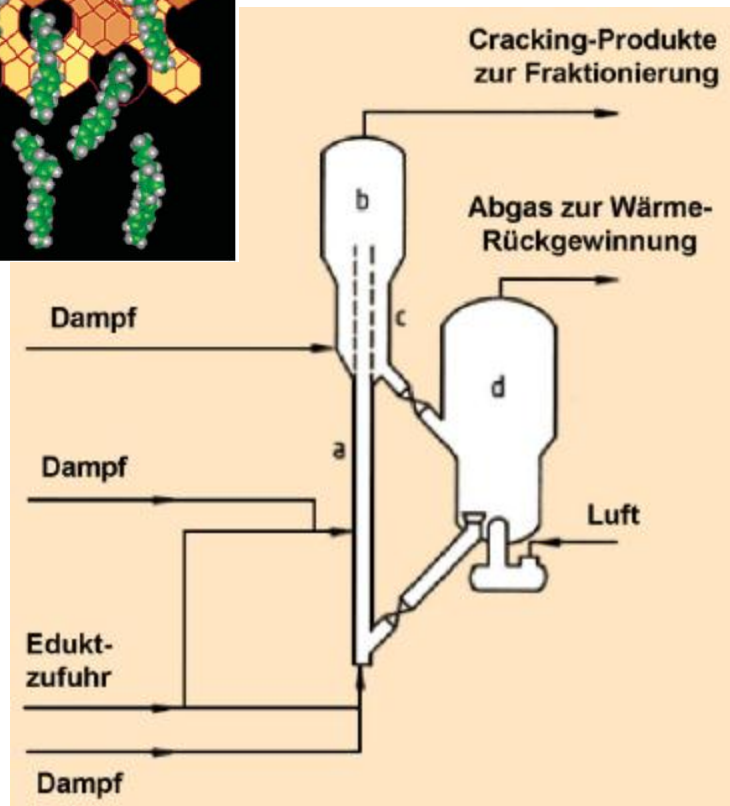
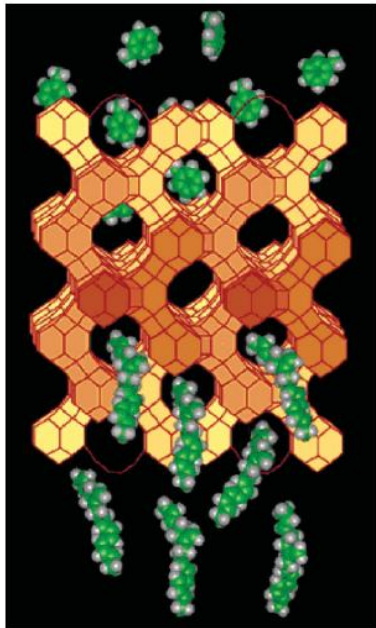
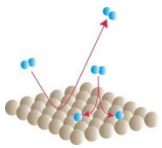


Entfernung von NO_x



Cracking-Reaktionen in Zeolith Y - Poren

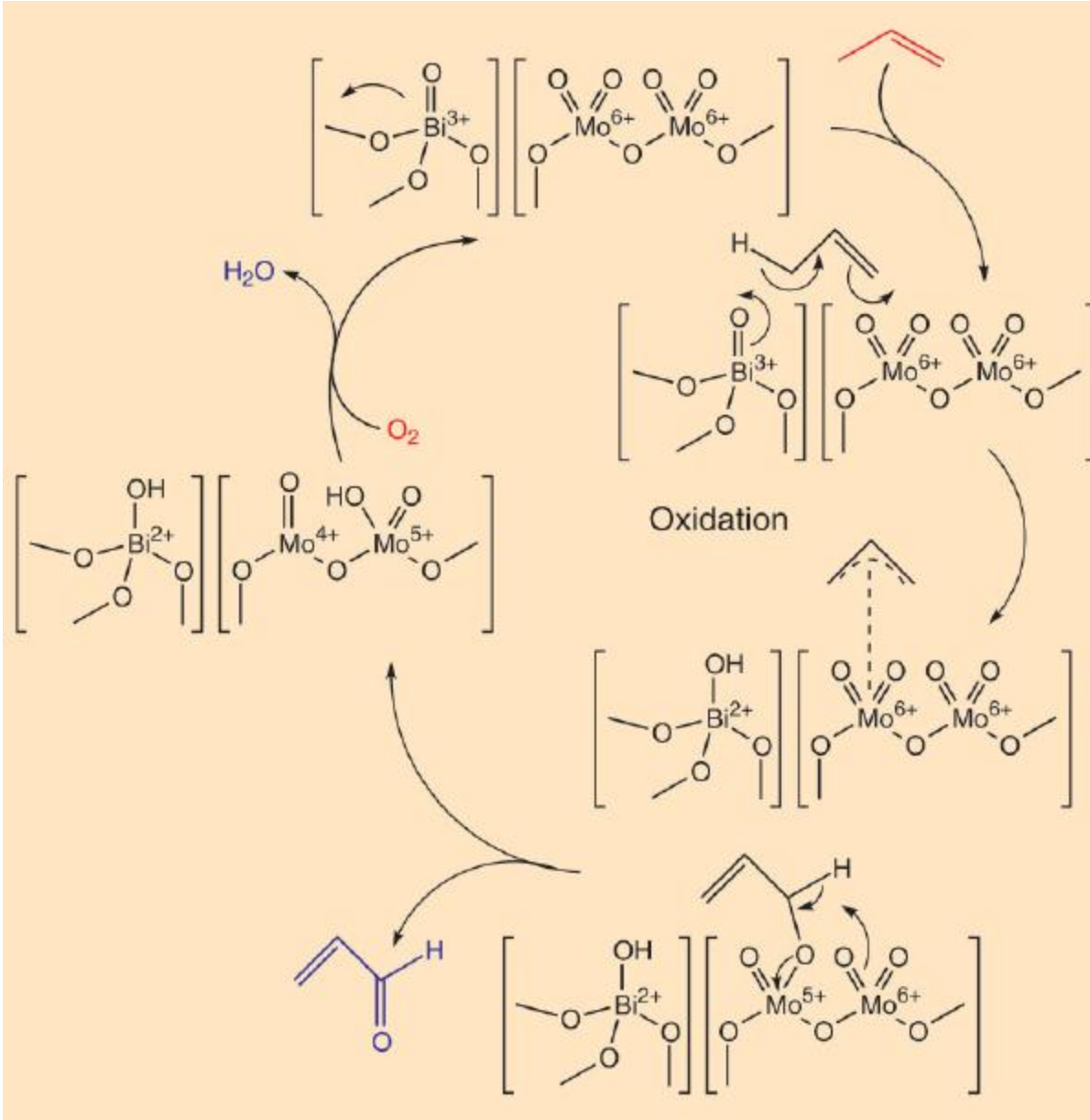
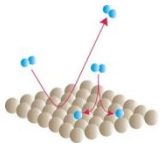
Katalyse I
Heterogene Katalyse
Dr. J. Harloff



Sauer katalysierte Reaktionen

Acrolein aus Propen

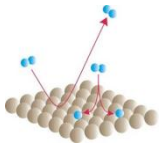
Katalyse I
Heterogene Katalyse
Dr. J. Harloff



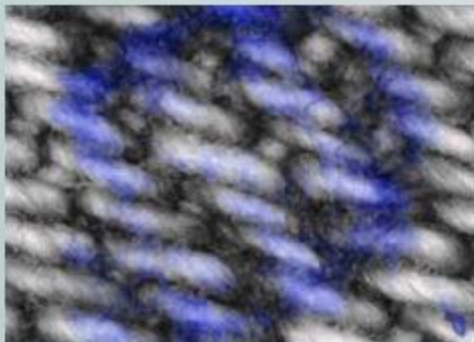
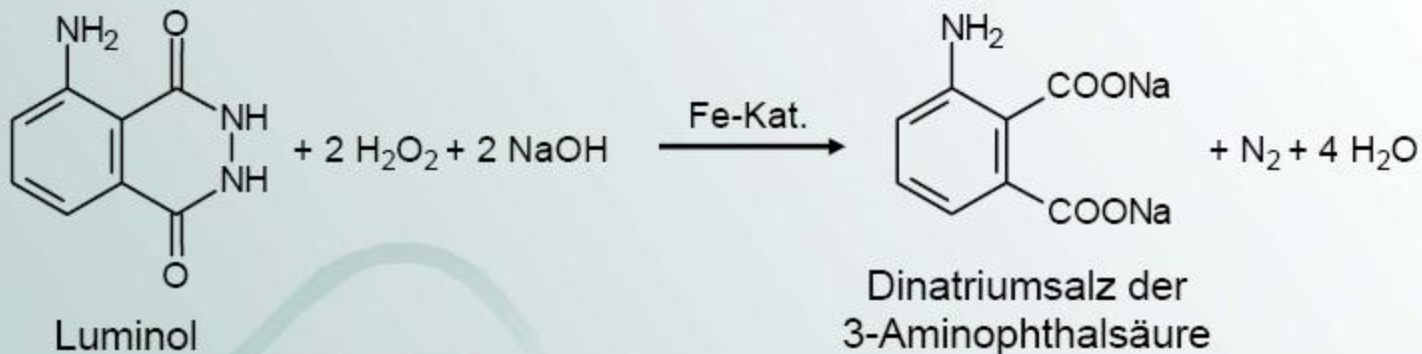
Bismutmolybdat-Kat.
(aber bis zu zehn weitere Elemente können enthalten sein: P, Fe, Co, Cr, Alkali- oder Erdalkalielelemente u.a.)



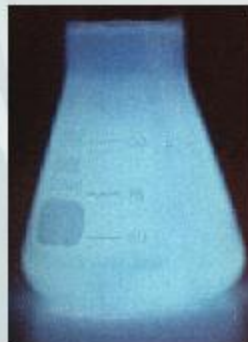
Optimierung der Zusammensetzung mittels **Hochdurchsatz-Screening** und **kombinatorischer Chemie**



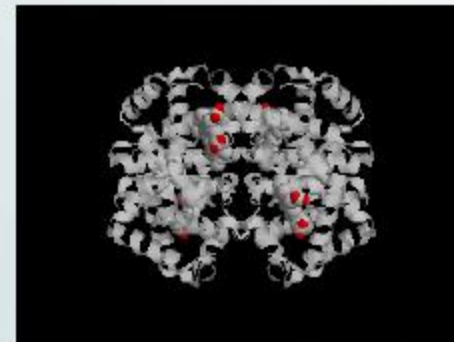
Leuchtendes Blut



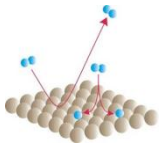
Verwendung in der Forensik:
Bild eines mit Blut
kontaminierten Stoffteils



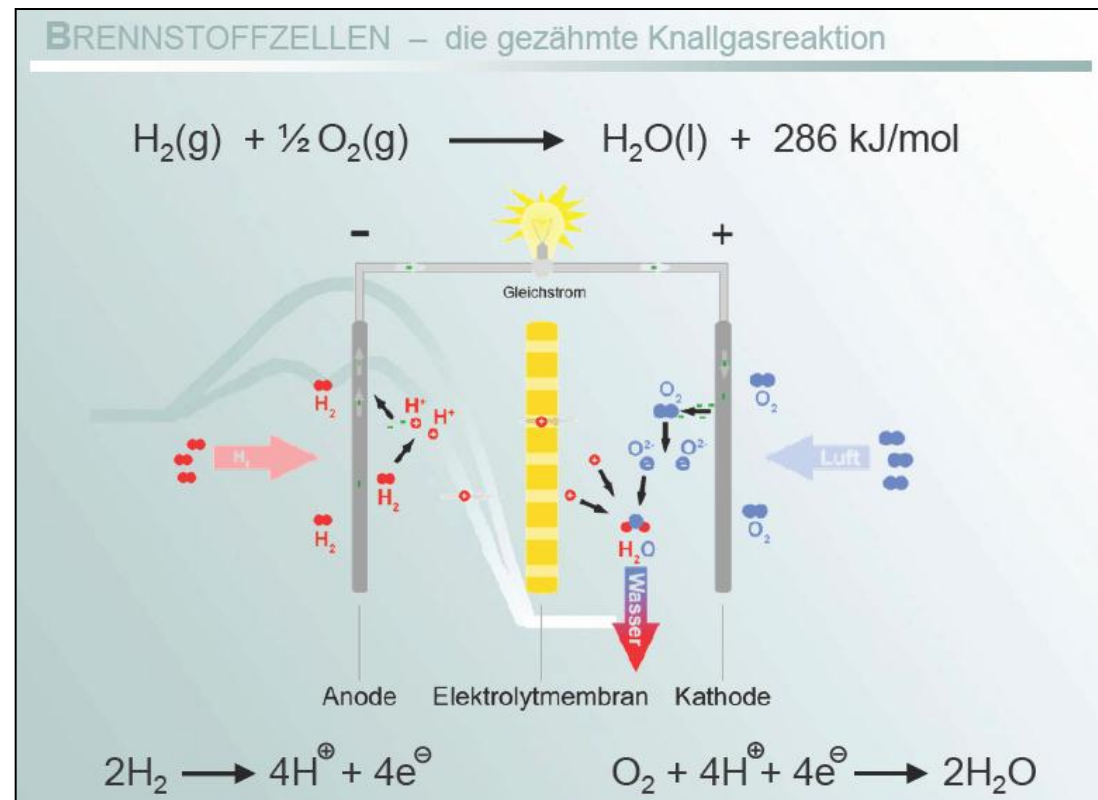
$\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$

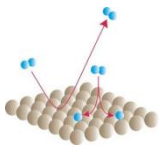


Katalysator:
Hämoglobin



- Brennstoffzelle
- Photokatalysatoren (Heterolyt. Spaltung von Wasser)
- Neue bzw. optimierte Voll- und Trägerkatalysatoren
- Verbesserung der Autoabgaskatalysatoren





Chemienobelpreisträger - Katalyse



A. B. Nobel



W. Ostwald

1909



F. Haber

1918



K. Ziegler u. G. Natta

1963



S. Moore u. W. H. Stein

1972



Y. Chauvin, R.H. Grubbs
u. R.R. Schrock

2005



W.S. Knowles, R. Noyori
u. K.B. Sharpless

2001



J. W. Cornforth
u. V. Prelog

1975



E. O. Fischer
u. Sir G. Wilkinson

1973