



Katalyse

Martin Babilon
Universität Paderborn

14 Juli 2011

I



Übersicht

- Motivation & Einleitung
- Katalyse-Zyklus
- homogene Katalyse
- heterogene Katalyse



Motivation





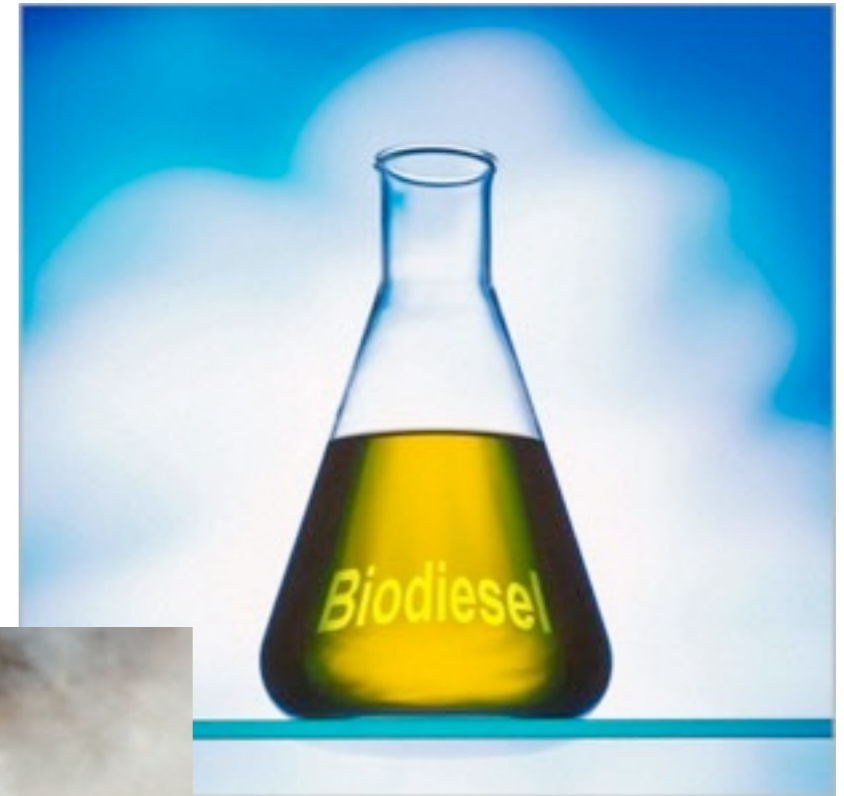
Geschichte der Katalyse

- 6000 v. Christus: Alkoholvergärung aus Zucker, Essigherstellung aus Alkohol (Enzyme als Katalysator)
- 1781 Stärkespaltung zu Zucker (Säurekatalyse)
- 1901 Fetthärtung durch katalytische Hydrierung von Ölsäuren (Grundlage der Margarineherstellung)
- 1910 Ammoniak-Oxidation an Platin zur Herstellung von Nitrat-Dünger
- Herstellung von hochoktanigen Benzin aus niedrigoktanigen Alkanen





Wirtschaftliche Bedeutung





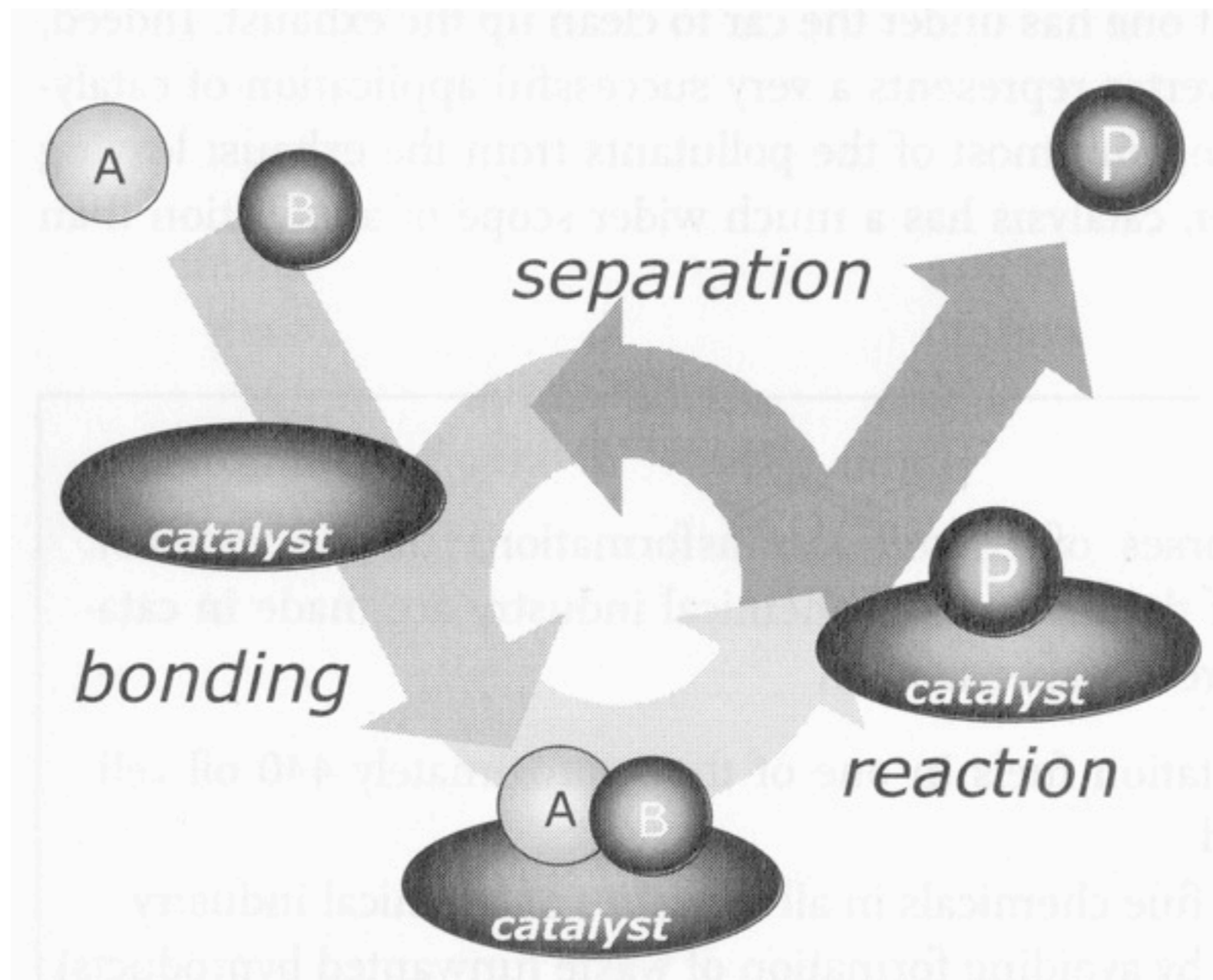
Katalysator

- Definition (Ostwald 1894):
„Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes“
- *„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.“*





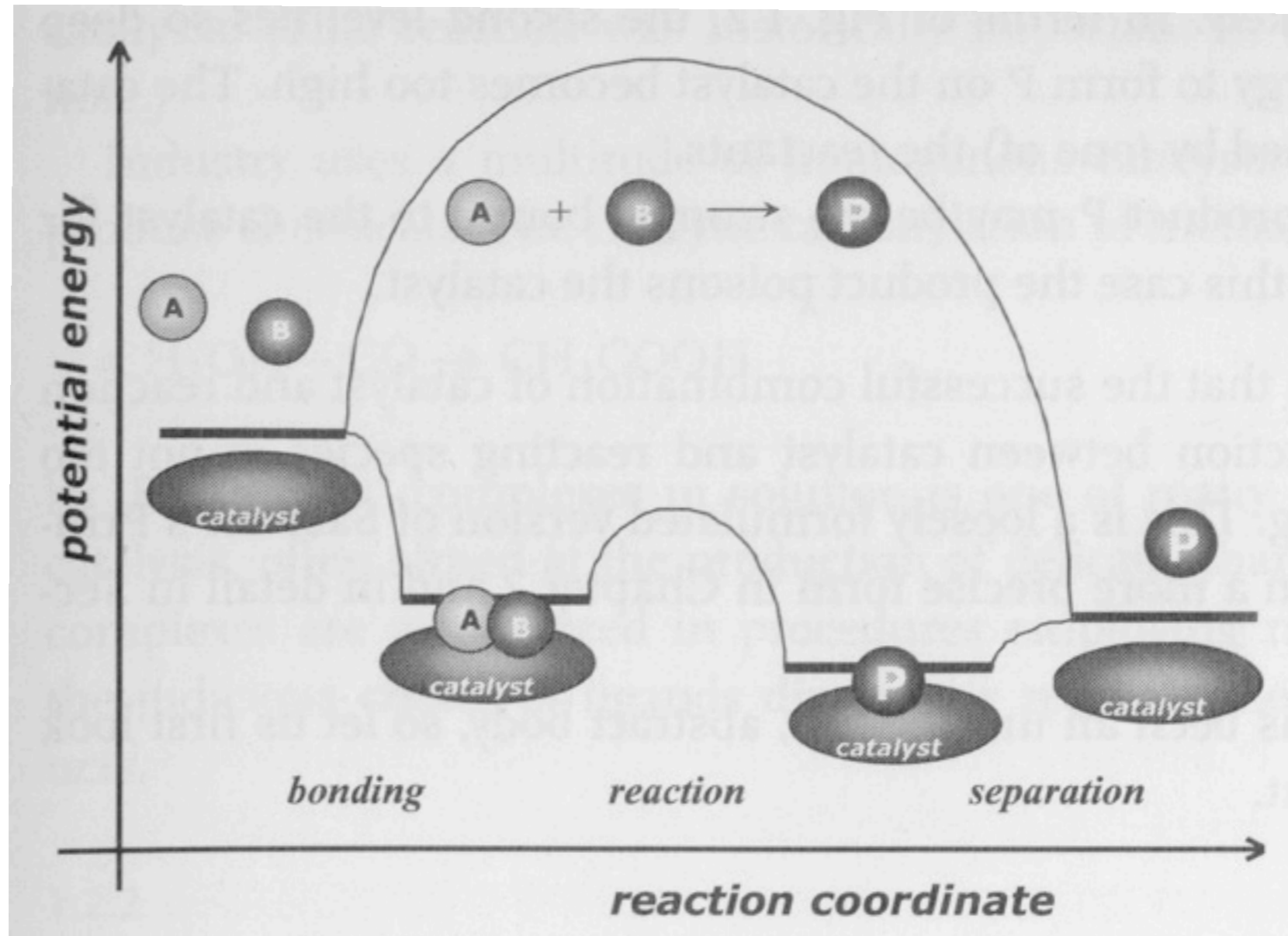
Was ist Katalyse?





Energetik

- Vergleich: katalysierte und nicht katalysierte Reaktion
- Katalysator ermöglicht alternativen Reaktionsweg





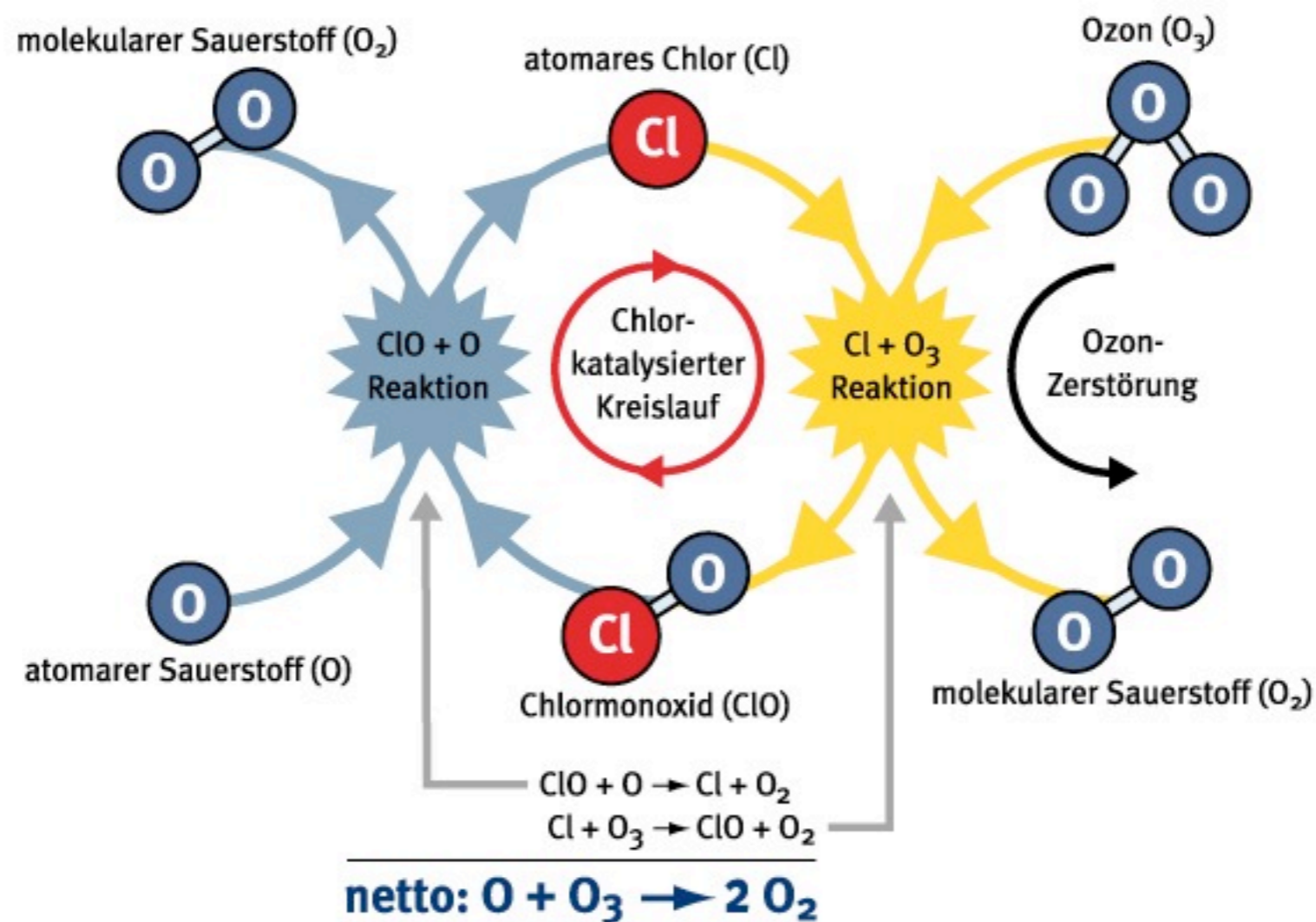
Eigenschaften des Katalysator

- Aktivierungsenergie ist geringer als bei „normaler“ Reaktion
- Gesamtänderung der freien Energie ist für beide Reaktionen gleich, Katalysator ändert Kinetik aber nicht die Thermodynamik
- Ist Bindung zu stark, so wird Katalysator von Edukt besetzt
- Katalysatorgift: Verunreinigung, die Katalysator blockiert, z.B. Blei in Benzin
- Selektivität: Nur die erwünschte Reaktion wird beschleunigt (Nebenprodukte vermeiden)



Homogener Katalysator

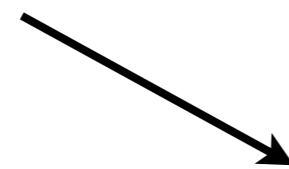
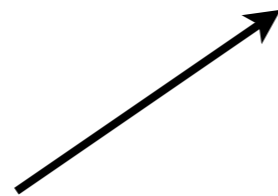
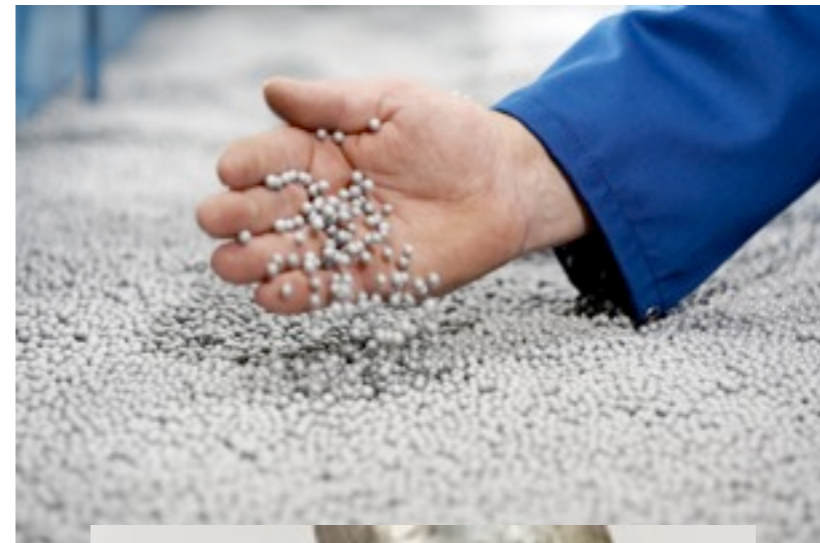
- Katalysator und Reaktanden in gleicher Phase
- Anwendung: chemische Industrie (Herstellung von Chemikalien)





Hydrierung

- Hydrierung: Addition von H an andere chem. Element oder Verbindung
- wichtiges Verfahren in der Industrie

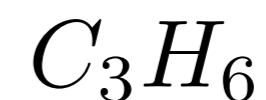
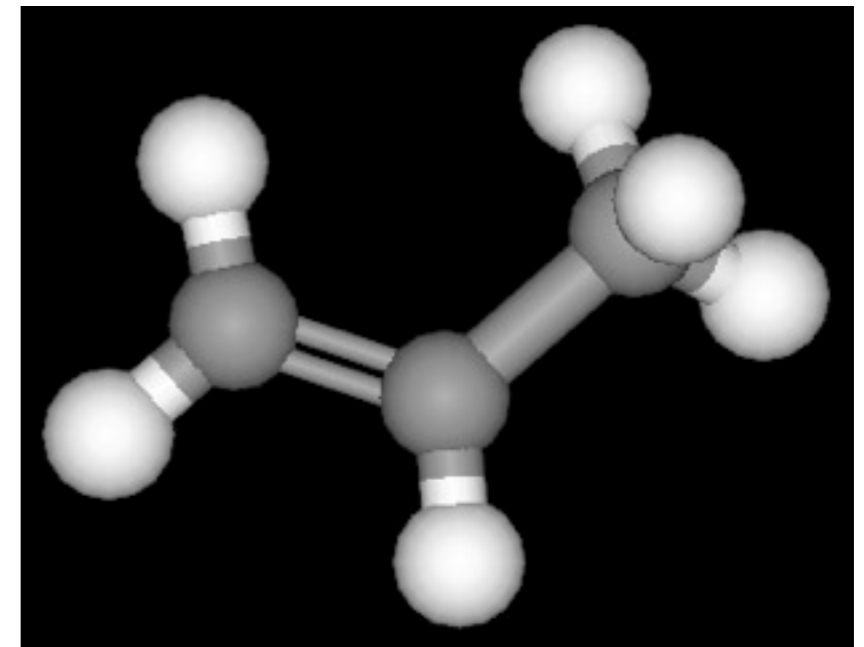
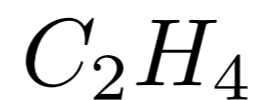
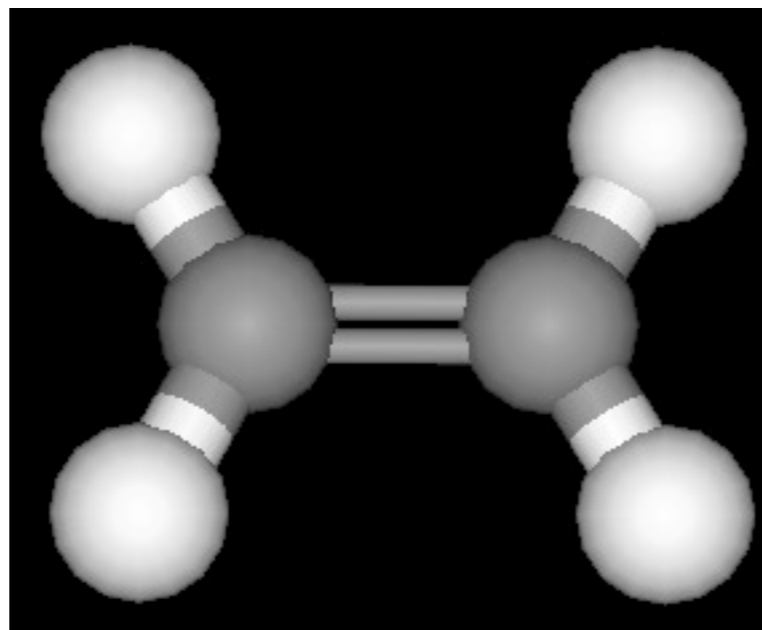


||



Alkene

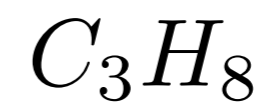
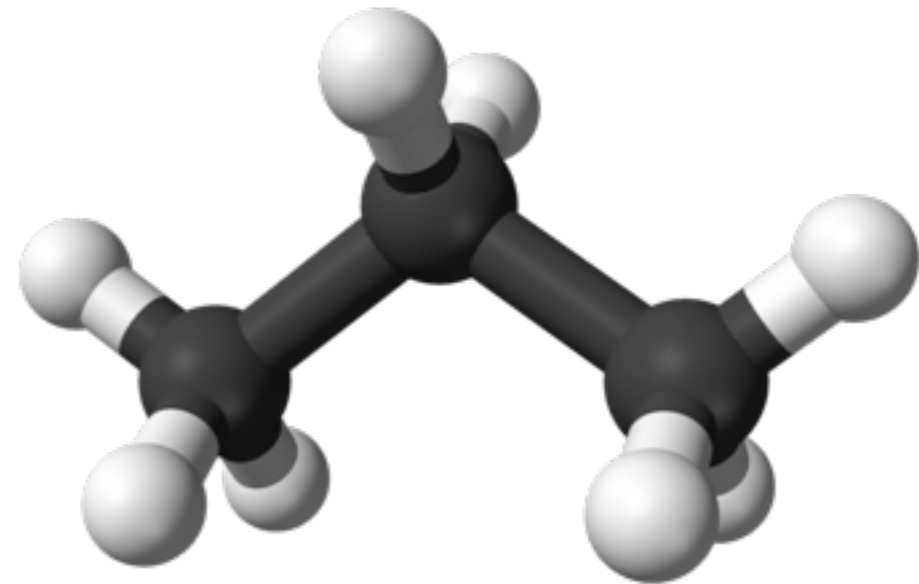
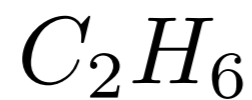
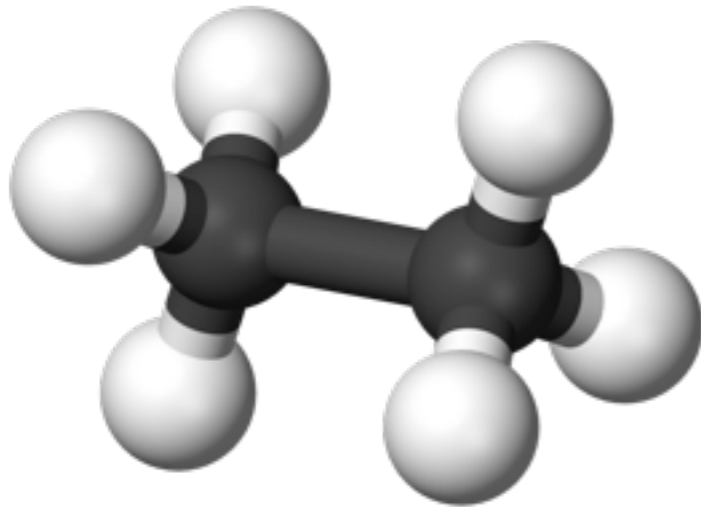
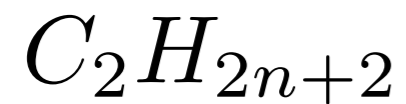
- chem. Verbindung aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, mit mind. einer Doppelbindung
- Summenformel:





Alkane

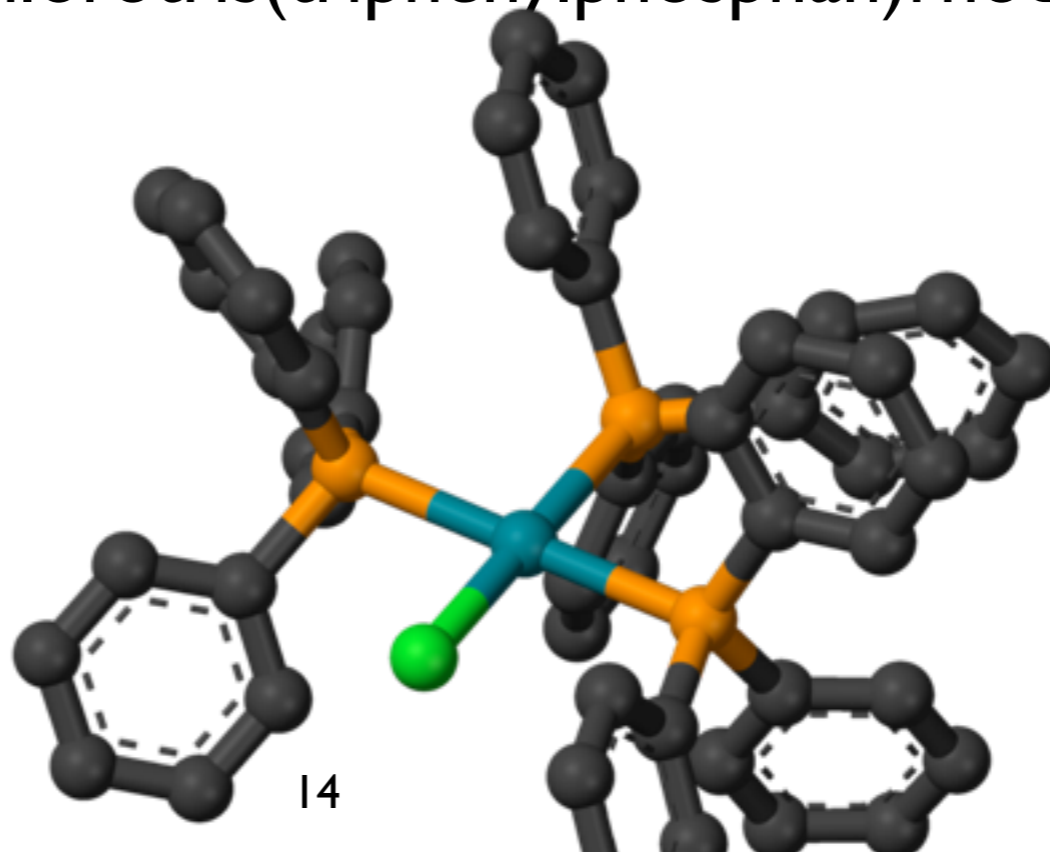
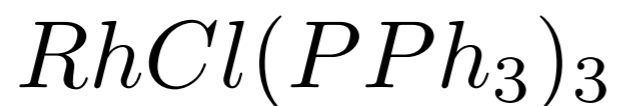
- chem. Verbindung aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, hier sind alle Bindungen gesättigt (keine C-Doppelbindung)
- Summenformel:





Hydrierung von Alkenen

- thermodynamisch günstig (Ethen zu Ethan: Energiegewinn: 101 kJ/mol), jedoch langsam -> Katalysator
- Bringt Wasserstoff und Alken an einem Zentralatom zusammen
- Anschließende Abgabe des Produktes liefert den ursprünglichen Katalysator zurück
- Wilkinson-Katalysator: Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium



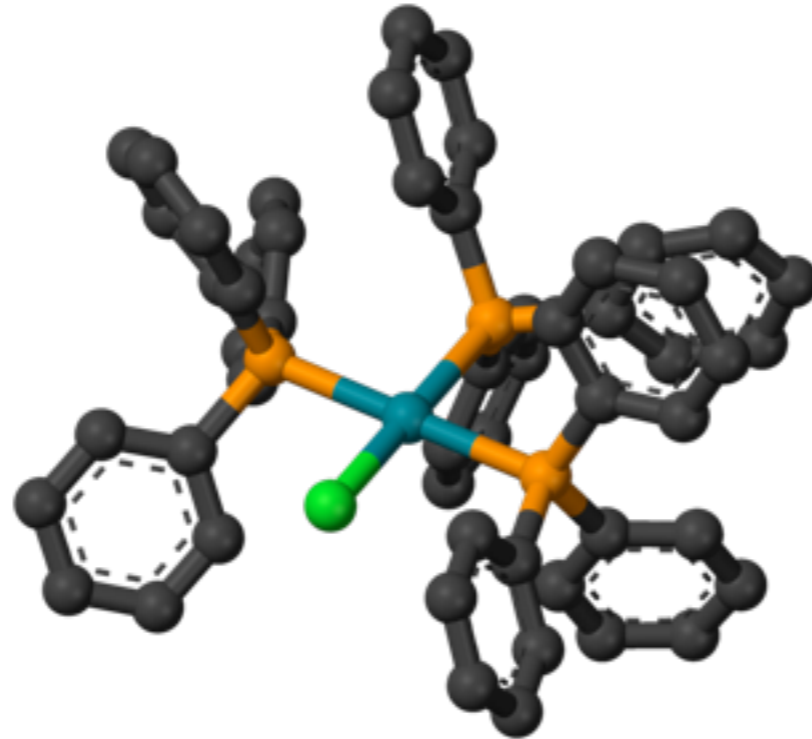


Komplexe als Katalysatoren

- Reaktionen finden in Koordinationssphäre des Metallatoms statt
- Koordinationszahl, Koordinationsstellen des Metalls
- 18 Elektronen-Regel:
 - Bei Komplexen ist die Summe aus d-Elektronen und Elektronen der Liganden maximal 18 (besonders stabil)
 - Regel stammt aus Molekülorbitaltheorie
- Verbindungen mit 18 Elektronen -> koordinativ gesättigt
- Verbindungen mit weniger 18 Elektronen -> koordinativ ungesättigt



Koordinative Sättigung

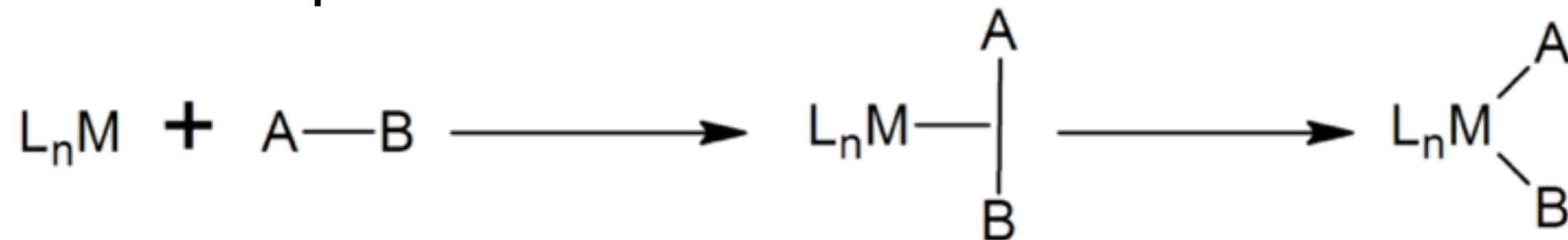


- Rhodium: 8 d Elektronen
- Chlor trägt mit 2 Elektronen zur Bindung bei
- ebenso PPh₃ auch mit 2 Elektronen
- Insgesamt: 16 Elektronen -> Komplex koordinativ ungesättigt

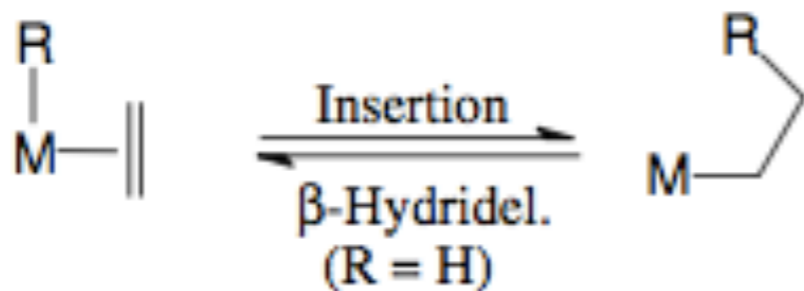


Reaktionen bei der Katalyse

- Oxidative Addition:
Anlagerung von Substratmolekül unter Bindungsbruch an einem Metallkomplex

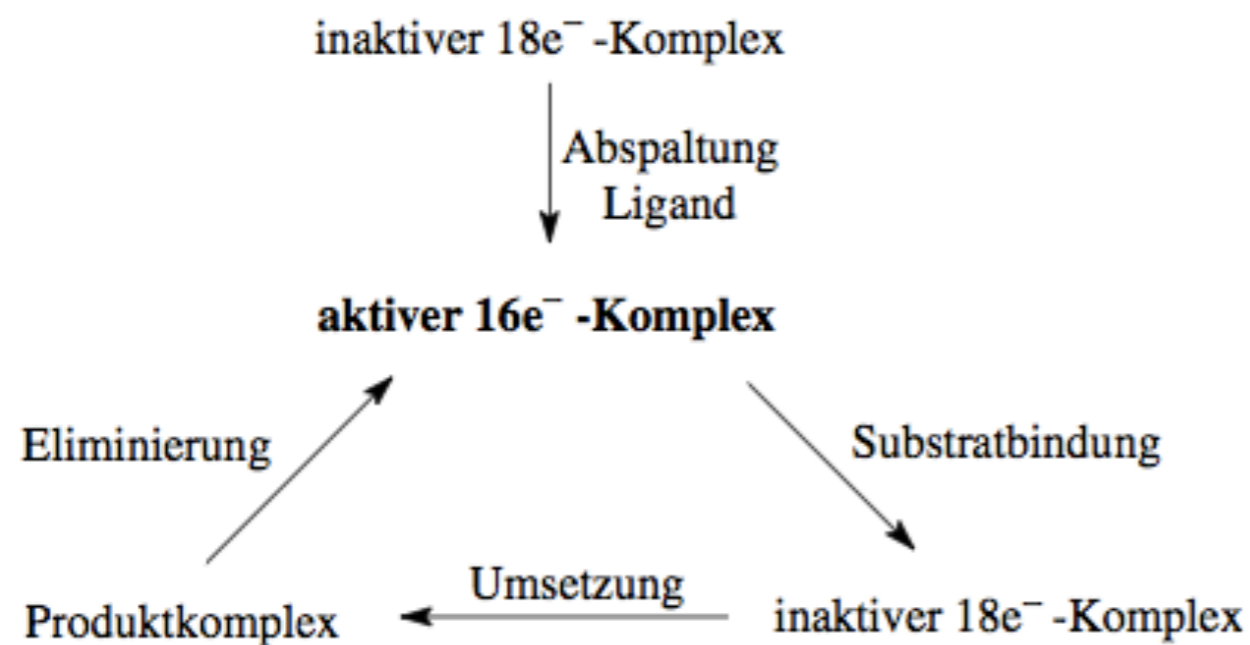


- Insertion/Einschubreaktion:
Aufbrechen einer Bindung und Einfügen eines Molekülfragmentes, die Bindung wird an anderer Stelle wieder neu gebildet





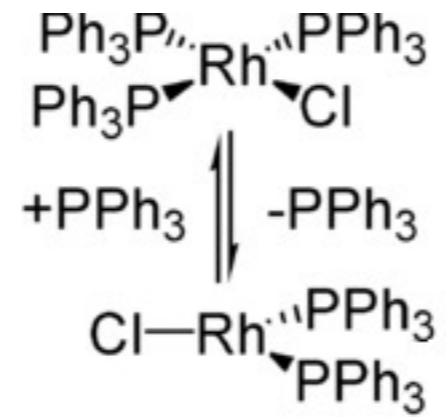
Katalysator Ablauf



- Gleichgewicht zw. 16e⁻ und 14e⁻ Komplex
- durch H₂ steigt Koordinationszahl um 2 (oxidative Addition)
- ebenso durch Bindung von Alken
- erhalten inaktiven 18e⁻ Komplex
- Einschubreaktion
- Eliminierung des Alkans

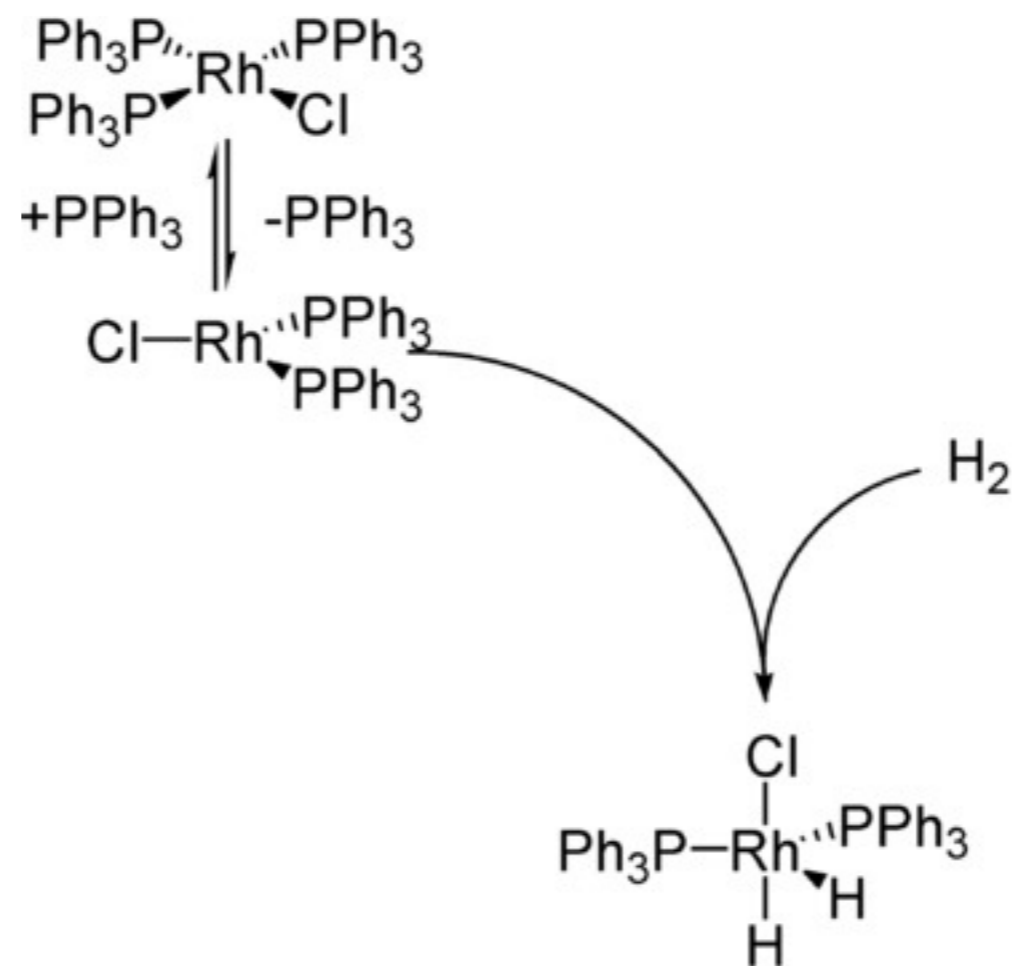


Katalysekreis



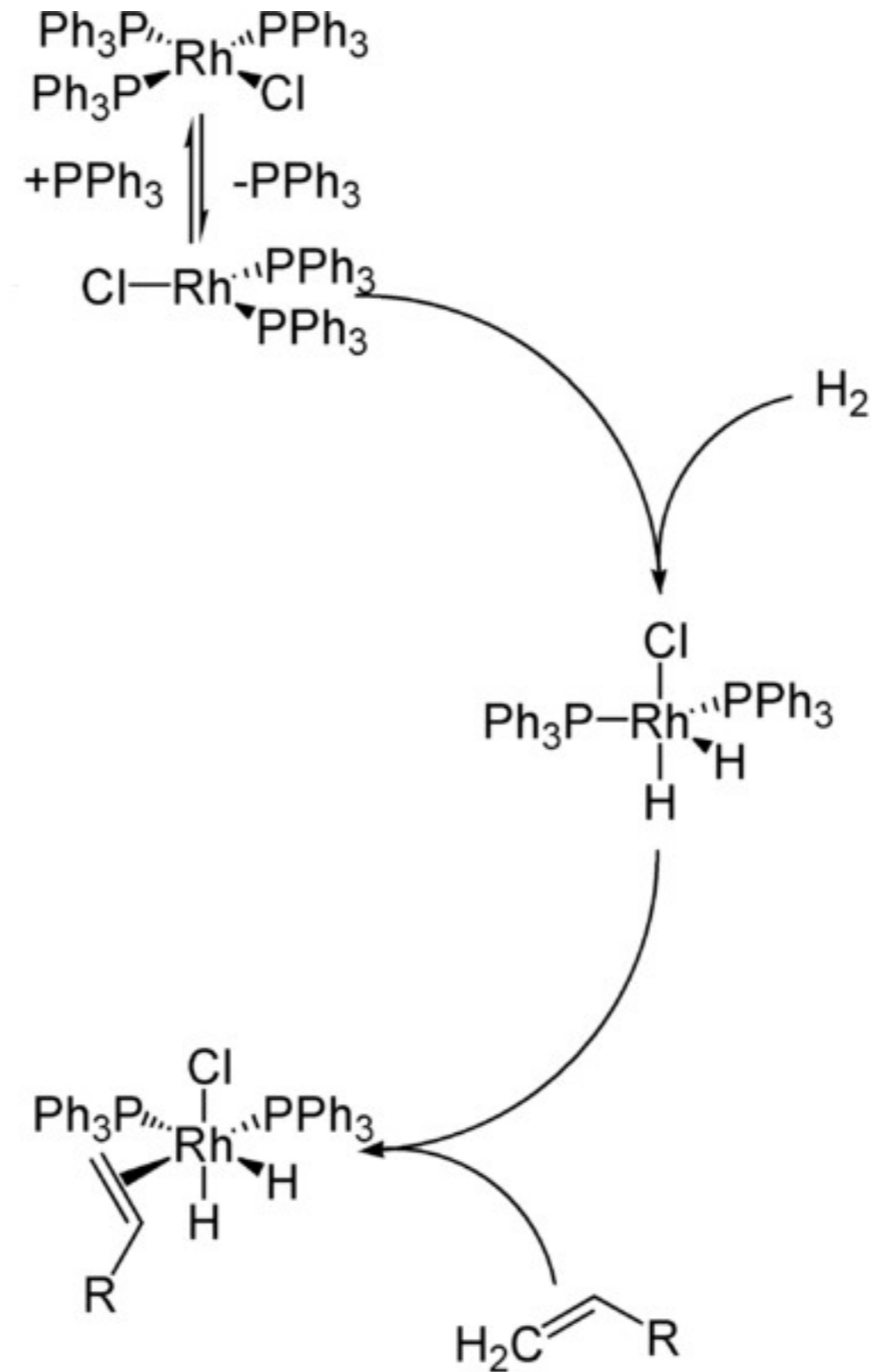


Katalysekreis



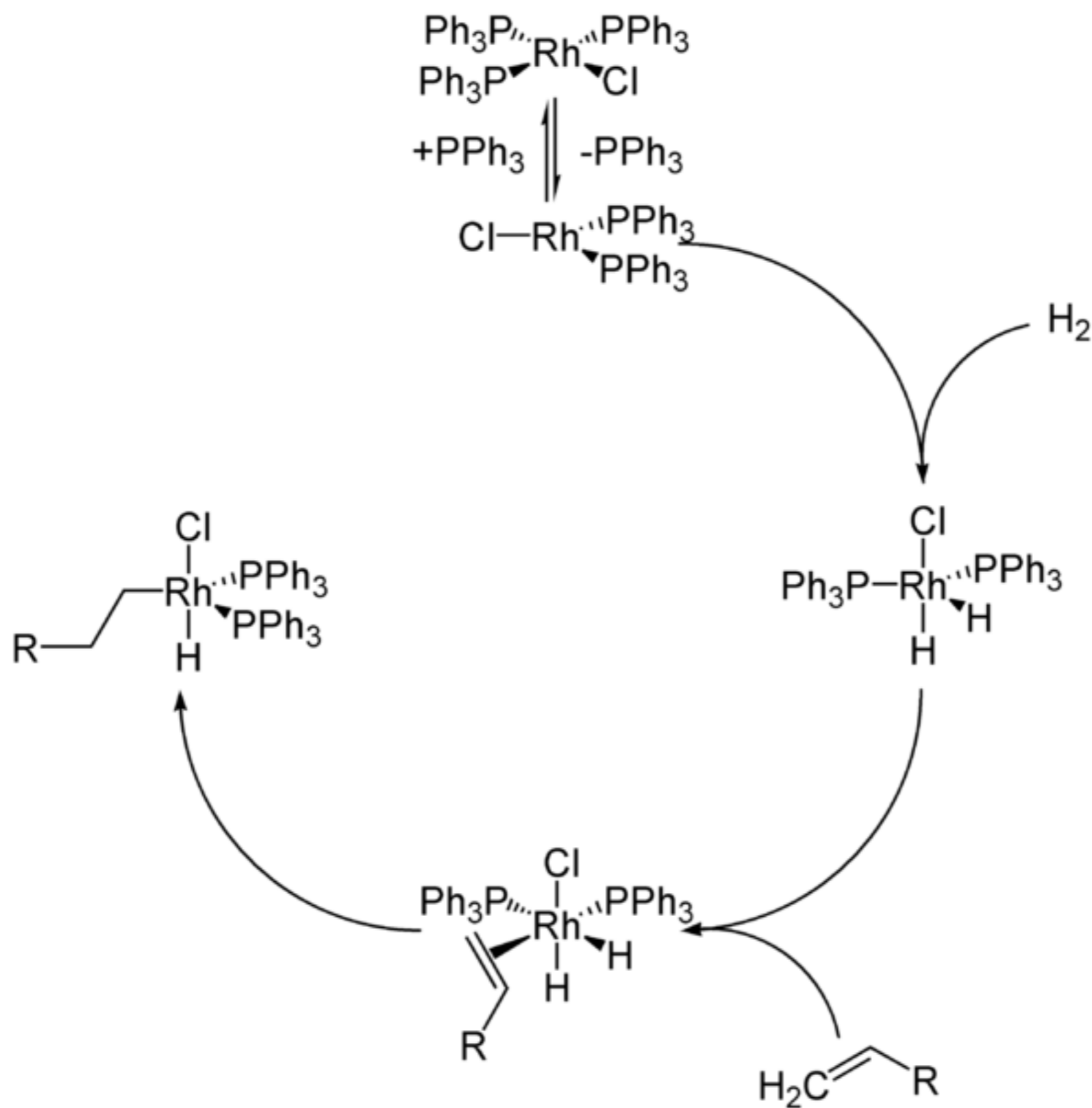


Katalysekreis



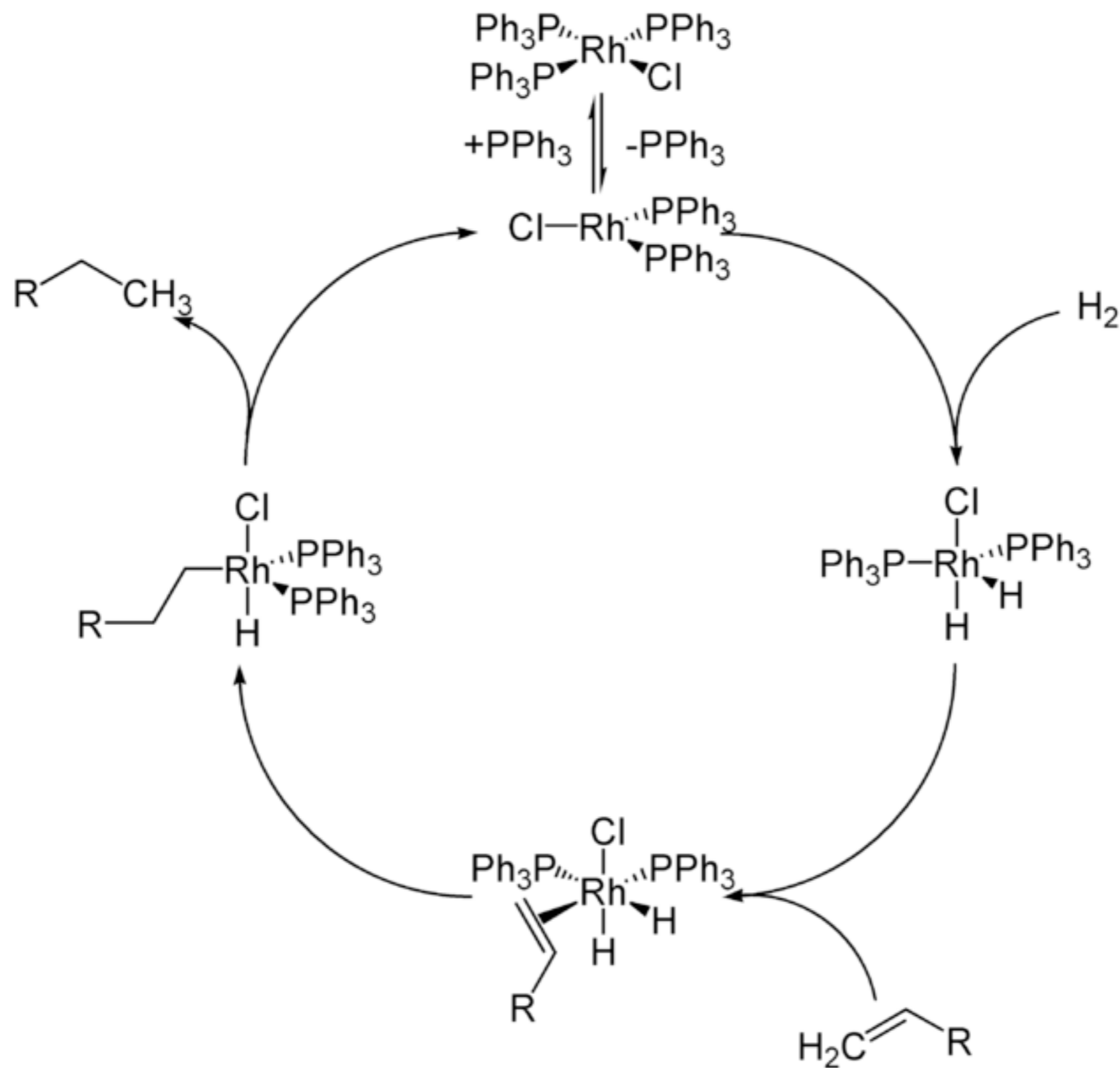


Katalysekreis





Katalysekreis





Heterogene Katalyse

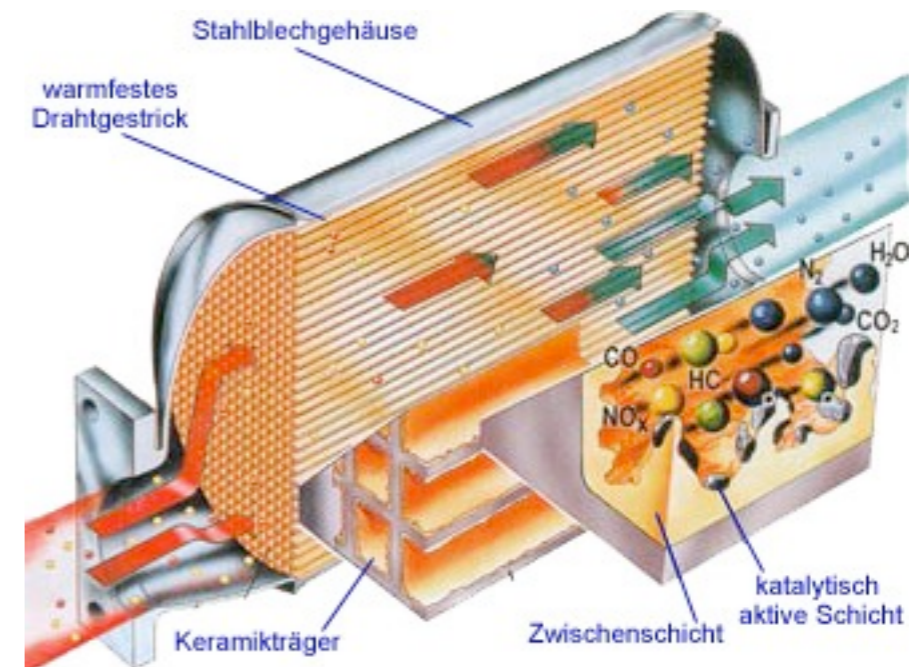


- Katalysator und Reaktanden in verschiedenen Phasen
- meist Katalysator in fester Form
- hohe Temperaturbeständigkeit
- einfaches Abtrennen der Produkte vom Katalysator



Heterogene Katalyse

- zur Wechselwirkung müssen Reaktanden und Katalysator in Kontakt gebracht werden
- möglichst große Oberfläche (bis zu $100 \text{ m}^2/\text{g}$ bei Autokatalysatoren)
- wabenförmiger Träger mit porösen Aluminiumoxid beschichtet

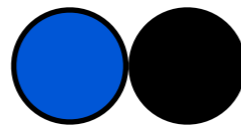
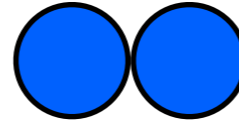




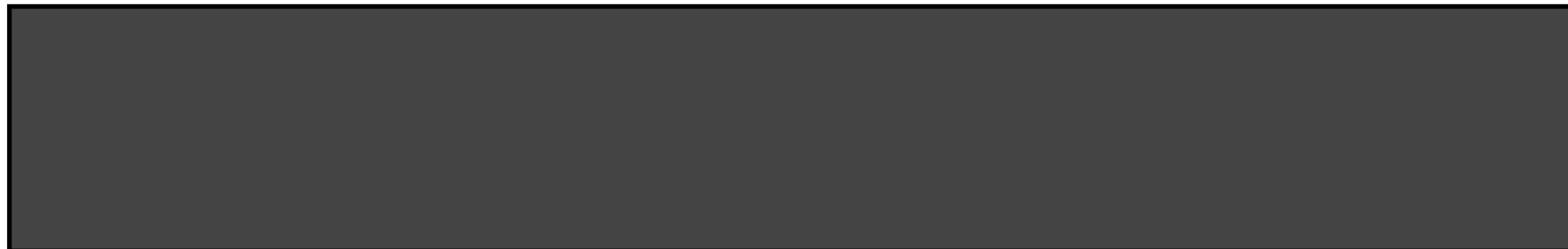
Anwendung Autokatalysator

- Umwandlung von CO in CO₂
- Katalysator sind Edelmetalle: Pd, Pt, Rh

CO

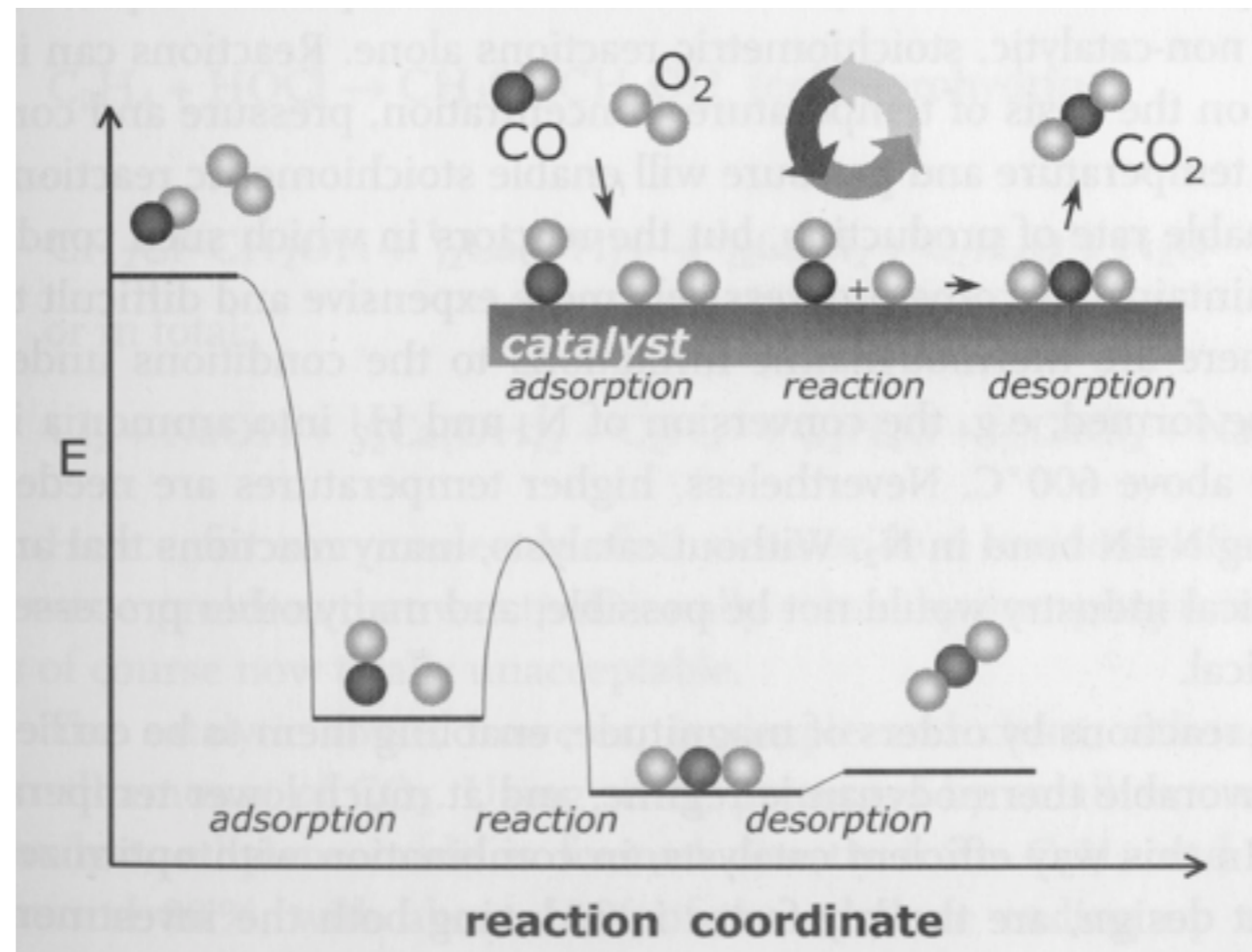
O₂

Pt





Einfluss des Katalysators



- Für Reaktion in Gasphase ist Aktivierungsenergie: 500 kJ/mol
- Für katalysierte Reaktion ist diese nur 50-100 kJ/mol
- Desorption: 15-30 kJ/mol



Katalysator Vergleich

	Homogene Katalyse	Heterogene Katalyse
Effektivität		
Aktive Zentren	alle Metallatome	nur Oberflächenatome
Konzentration	gering	hoch
Selektivität	hoch	geringer
Diffusionsprobleme	praktisch nicht vorhanden	vorhanden (stofftransport-kontrollierte Reaktionen)
Reaktionsbedingungen	mild (50-200 C°)	härter (häufig >250 C°)
Anwendungsbreite	begrenzt	weit
Aktivitätsverlust	irreversible Reaktion mit Produkten; Vergiftung	Verkokung, Vergiftung, Sintern, Abrieb



Zusammenfassung

- Katalyseprozess
- keine Beeinflussung der Thermodynamik, sondern der Kinetik
- homogene Katalyse



- heterogene Katalyse





Quellen

- Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, I. Chorkendorff
- Anorganische Chemie, Shriver/Atkins/Langford
- Anorganische Chemie, Huheey
- Grundlagen der Anorganischen Chemie, Cotton/Wilkinson/Gaus
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Wilkinson-Katalysator>
- <http://de.wikipedia.org/wiki/Katalyse>
- http://www.uni-saarland.de/fak8/kazmaier/PDF_files/vorlesungen/Katalyse.pdf



Vielen Dank!