



Technische Universität Braunschweig

**Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Fachbereich Physikalische Chemie**

**Seminararbeit
Physikalische Chemie der Grenzflächen
Sommersemester 2006
Seminarleiter: Dr. Rudolf Tuckermann**

Heterogene Katalyse an Festkörperoberflächen

**von
Anna Kulik
Ramona Saliger**

Anna Kulik
Hagenring 1b
38102 Braunschweig
annakulik@gmx.net
Matrikel-Nr: 2680996

Ramona Saliger
Illerstraße 22
38120 Braunschweig
ramonasaliger@web.de
Matrikel-Nr: 2856584

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Heterogene Katalyse	5
2.1	Allgemeines.....	5
2.2	Katalysatoren.....	5
2.2.1	Struktur der Katalysatoren.....	5
2.2.2	Wirkungsweise von Katalysatoren.....	6
2.2.3	Effektivität von Katalysatoren am Bsp. der Ammoniaksynthese.....	7
2.3	Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion.....	9
2.4	Kinetik heterogen-katalysierter Reaktionen.....	10
2.4.1	Adsorption an Festkörpern.....	10
2.4.2	Die Langmuir-Adsorptionsisotherme.....	11
2.4.3	Kinetische Aspekte.....	13
2.5	Reaktionsmechanismen bei der heterogenen Katalyse.....	14
2.5.1	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (1921).....	15
2.5.2	Eley-Rideal-Mechanismus (1943).....	17
3	Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren)	20
3.1	Katalysator.....	20
3.2	Synthese des Ammoniaks.....	20
3.3	Mechanismus der Ammoniaksynthese.....	21
3.4	Neue Katalysatoren für die Ammoniaksynthese.....	22
4	Zukünftige Entwicklungen in der heterogenen Katalyse	23
5	Literaturverzeichnis	24
6	Abbildungsverzeichnis	25
7	Anhang 1: Versuchsdurchführung für die praktischen Beispiele	

1. Einleitung

Die Katalyse ist schon seit sehr langer Zeit bekannt. Bereits in der Antike wusste man, dass es möglich war, durch den Prozess der alkoholischen Gärung aus Zucker Ethanol herzustellen. Ebenso war die Essigsäureherstellung in der damaligen Zeit bekannt. Die Katalyse war demnach ein allgegenwärtiges Phänomen, ohne jedoch den Reaktionsverlauf oder einen Namen für ein solches Prinzip zu kennen. Erst vor zwei Jahrhunderten begannen Forscher die Katalyse wissenschaftlich zu untersuchen. Pioniere der Katalysforschung waren zum einen Parmentier (1781), der die katalytische Spaltung von Stärke in Zucker entdeckte und zum anderen Priestley (1783), der erkannte, dass es möglich war aus Ethanol, in Gegenwart von Tonerde, Ethylen zu synthetisieren. Eine weitere revolutionäre Erfindung gelang 1823 Johann Wolfgang Döbereiner mit dem ersten Feuerzeug (Döbereinersches Platinfeuerzeug).

Das Feuerzeug bestand aus einem Glasgefäß, das mit Schwefelsäure gefüllt war. Durch die Betätigung des Auslösers wurde ein Zinkstab in die Säure getaucht, wodurch Wasserstoff entstand. Das Wasserstoffgas wurde dann beim Durchströmen eines Platin-Schwammes entzündet.

Den Begriff der Katalyse selbst wurde jedoch erst 1835 durch den schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius geprägt. Er kam zu der Erkenntnis, dass eine Vielzahl von Reaktionen nur dann erfolgte, wenn ein bestimmter Stoff zugegen war, der jedoch nicht verbraucht wurde. Seiner Ansicht nach wurden diese Stoffe nicht umgesetzt, lieferten jedoch durch ihre Anwesenheit die Energie für die Umsetzung der Substanzen über ihre katalytische Kraft. In den folgenden Jahren gelang es den Wissenschaftlern ein tieferes Verständnis für die thermodynamischen Hintergründe der Katalyse zu gewinnen. Den bis heute vielfach verwendeten Katalysatorbegriff führte der deutsche Chemiker Wilhelm Ostwald in den Jahren 1894-1901 ein. Er beschrieb den Katalysator als „...einen 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“ [11].

Die allgemeine Wirkungsweise eines Katalysators lässt sich wie folgt kurz darstellen:

Jede Reaktion benötigt einen Mindestbetrag an Energie, ohne die sie nicht abläuft. Dieser Energie-Mindestbetrag ist die Aktivierungsenergie E_A . Viele thermodynamisch mögliche Reaktionen sind kinetisch gehemmt, das heißt, sie laufen nicht mit merklicher Geschwindigkeit ab, weil ihre Aktivierungsenergien sehr hoch sind. Ein bekanntes Beispiel ist die Knallgasreaktion. Wasserstoff und Sauerstoff können miteinander unter starker

Energiefreisetzung reagieren. Allerdings ist dazu zunächst die Zuführung von Energie, etwa in Form eines Zündfunken, erforderlich.

Derartige Reaktionen werden demnach beschleunigt, wenn man ihnen durch Zusatz eines Katalysators einen Weg mit geringer Aktivierungsenergie eröffnet. Ein Katalysator beschleunigt somit eine chemische Reaktion, ohne jedoch die Lage des chemischen Gleichgewichts zu verändern.

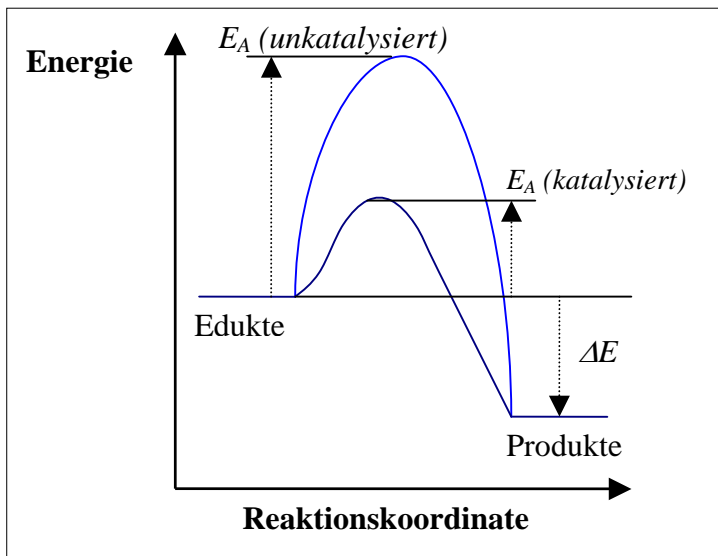


Abbildung 1:
Schematische Darstellung der Wirkung eines Katalysators. Die Aktivierungsenergie E_A wird durch die Anwesenheit des Katalysators abgesenkt.

In der Theorie lässt sich die Wirkung eines Katalysators mit Hilfe der Arrhenius Gleichung

beschreiben: $k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$

Mit einer Verringerung der Aktivierungsenergie E_A steigt die Geschwindigkeit der Reaktion, was zur Folge hat, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion schneller einstellt.

2. Heterogene Katalyse

2.1 Allgemeines

Von einer heterogenen Katalyse wird gesprochen, wenn bei einer chemischen Reaktion der Katalysator und die reagierenden Stoffe in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen, also wenn zwischen dem Katalysator und dem Reaktionsgemisch eine Phasengrenze vorhanden ist. Der Katalysator besteht dabei in der Regel aus einem Feststoff, während die Reaktanden gasförmig oder flüssig sind. Früher nannte man die heterogene Katalyse auch „Kontaktkatalyse“, da die Reaktion durch Kontakt mit der Katalysatoroberfläche initiiert wird.

2.2 Katalysatoren

Sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse lassen sich Katalysatoren unterteilen in reaktionsbeschleunigende („positive Katalysatoren“) und in reaktionsverzögernde („negative Katalysatoren“) Katalysatoren. Desweiteren unterscheiden sich die Katalysatoren in ihrer Funktion. Während in der Mehrzahl aller Fälle die Katalysatoren während des gesamten Reaktionsablaufs wirksam sein müssen, gibt es auch Reaktionen, bei denen lediglich der Start katalysiert zu werden braucht und die Weiterreaktion nach Art einer Kettenreaktion abläuft. In der heterogenen Katalyse bestehen die Katalysatoren in der Regel aus Metallen, wie zum Beispiel Eisen, Nickel, Silber, Platin, Palladium, oder Metalloxiden, wie zum Beispiel Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Eisen(III)-oxid und Chrom(III)-oxid.

2.2.1 Struktur der Katalysatoren

Katalysatoren sind in den meisten Fällen erst dann qualitativ einsetzbar, wenn sie in feiner Verteilung vorliegen, also wenn ihre Oberfläche groß ist. Daher verwendet man Feststoffkatalysatoren bei Reaktionen in flüssiger Phase meist in Form von Pulveraufschlämmungen, bei Gasphasenreaktionen dagegen in Form von Schüttungen poröser Formkörper, wie Kugeln, Strängen, oder regelloser Körper. Die Abmessungen der Körner liegen zwischen einigen Millimetern und einigen Zentimetern. Bei Wirbelschicht- oder Fließbettreaktoren verwendet man auch kleinerkörniges Material. Technische Katalysatoren

haben spezifische Oberflächen zwischen einigen Zehntel und einigen Hundert Quadratmetern je Gramm.

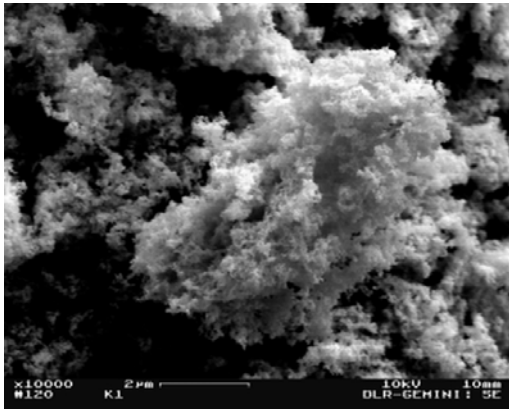


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Katalysators [17]

Aus der Abbildung 2 ist ersichtlich, dass Katalysatoren keine ebenen Oberflächen besitzen, sondern dass deren Oberflächen rau sind. Je rauer die Oberfläche ist, umso größer ist sie auch. Dies hat dann Auswirkung auf die chemische Reaktivität.

2.2.2 Wirkungsweise von Katalysatoren

Ob ein Katalysator für einen industriellen Prozess geeignet ist, hängt von seiner Aktivität, Selektivität und Stabilität ab.

Die Katalysatoraktivität lässt sich durch die Reaktionsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeitskonstante k und der Aktivierungsenergie E_A ausdrücken. Die Reaktionsgeschwindigkeit r berechnet sich dabei aus der zeitlichen Änderung der Stoffmenge n_A eines Reaktanden A bezogen auf das Reaktionsvolumen oder der Katalysatormasse:

$$r = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Reaktanden}}{\text{Volumen bzw. Katalysatormasse} \cdot \text{Zeit}} \quad [\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}] \quad \text{bzw.} \quad [\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}]$$

Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus dem Zerfallsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (\text{hier für eine Reaktion 1. Ordnung})$$

Diese Aktivitätsmaße sind der Praxis ausreichend. Sollen jedoch verschiedene Katalysatoren für eine Reaktion miteinander verglichen werden, ist es schwierig gleiche Konzentrationsverhältnisse und Temperaturen zu wählen, da jeder Katalysator andere Betriebsbedingungen benötigt. Für vergleichende Messungen liegen andere Aktivitätsmaße, wie Umsatz bei konstanten Reaktionsbedingungen, Raumgeschwindigkeit für einen

bestimmten, konstanten Umsatz oder Raumzeitausbeute, vor. So lässt sich für bestimmte Reaktionen nach einigen Testversuchen der entsprechende Katalysator finden.

Die Selektivität ist bei der technischen Katalyse von besonderer Bedeutung. Dies lässt sich am Beispiel der Synthesegaschemie zeigen, bei der, je nach eingesetztem Katalysator, ganz unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen:

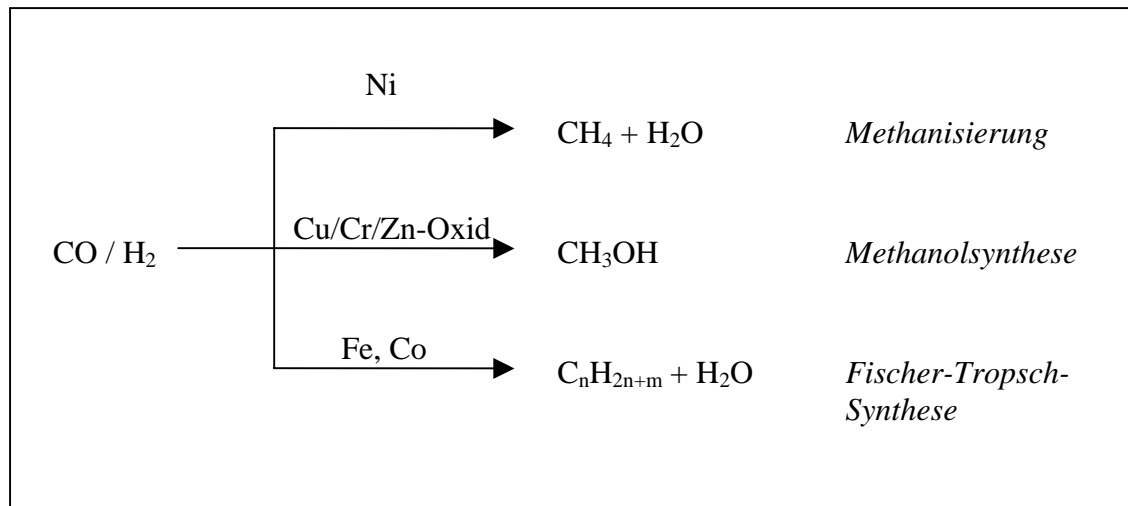


Abbildung 3: Katalysatorselektivität am Beispiel des Synthesegases CO/H₂

Die Beständigkeit eines Katalysators gegenüber chemischen, thermischen oder mechanischen Einflüssen bestimmt dessen Lebenszeit in Reaktoren. Durch Zersetzung, Verkokung und Vergiftung des Katalysators, kann dessen Stabilität stark beeinflusst werden. Wie stark ein Katalysator beeinträchtigt ist, kann durch Messungen der Aktivität oder Selektivität erkannt werden. Für eine effiziente Nutzung ist es daher notwendig, bestehende Prozesse zu verbessern.

2.2.3 Effektivität von Katalysatoren am Beispiel der Ammoniaksynthese

Die Effektivität eines Katalysators ist von mehreren Faktoren abhängig. Einerseits muss der Katalysator in der Lage sein, die Eduktmoleküle durch starke Chemisorption zu aktivieren, damit die Umsetzung zum Produkt überhaupt erfolgen kann. Andererseits darf die Katalysator-Adsorbat-Bindung nicht zu stark sein, da ansonsten die eigentliche Reaktion oder Desorption des Produkts verhindert wird, was als Katalysatordeaktivierung oder –vergiftung bezeichnet wird. Die katalytische Aktivität einiger Übergangsmetalle ist in Abbildung 4 zusammengestellt.

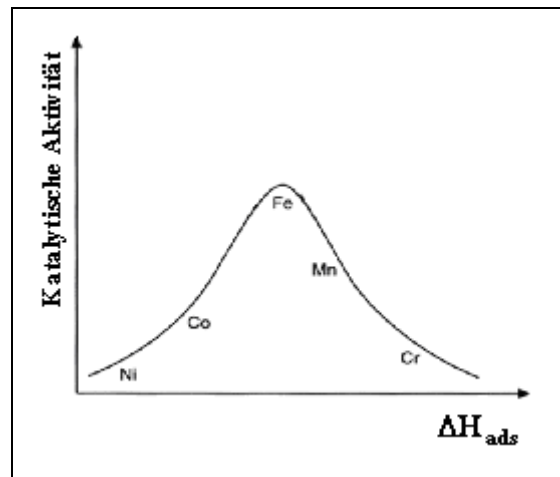


Abbildung 4: Vulkankurve der Ammoniaksynthese [5]

Nickel- und Cobalt-Katalysatoren führen zu einer starken dissoziativen Adsorption der Stickstoffmoleküle und verlangsamen die Weiterreaktion zum Ammoniak.

Katalysatoren, die aus Mangan und Chrom bestehen adsorbieren dahingegen die Eduktmoleküle nur unzureichend. Solche Katalysatoren sind nicht in der Lage, die Bindung innerhalb des adsorbierten Moleküls dissoziativ zu spalten, um die Stickstoffmoleküle für die weiteren Reaktionsschritte zu aktivieren.

Die geeignete Aktivität für die Ammoniak-Synthese besitzen Eisen-Katalysatoren, mit denen die besten Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden können.

2.3 Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion

Die heterogene Katalyse besteht aus einer Vielzahl physikalischer und chemischer Teilschritte, die für den Ablauf der gesamten Reaktion von großer Bedeutung sind.

Eine Gasreaktion, die an einem Festkörperkatalysator abläuft, kann sich aus folgenden Vorgängen zusammensetzen:

1. Stoffübergang der Edukte durch die äußere Grenzschicht (Filmdiffusion)
2. Diffusion der Reaktanden in die Katalysatorporen (Porendiffusion)
3. Adsorption der Edukte an die Oberfläche des Katalysators
4. chemische Reaktion an der Festkörperoberfläche
5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusion der Produkte aus dem Katalysatorpartikel (Porendiffusion)
7. Stoffübergang der Produkte durch die Grenzschicht (Filmdiffusion)

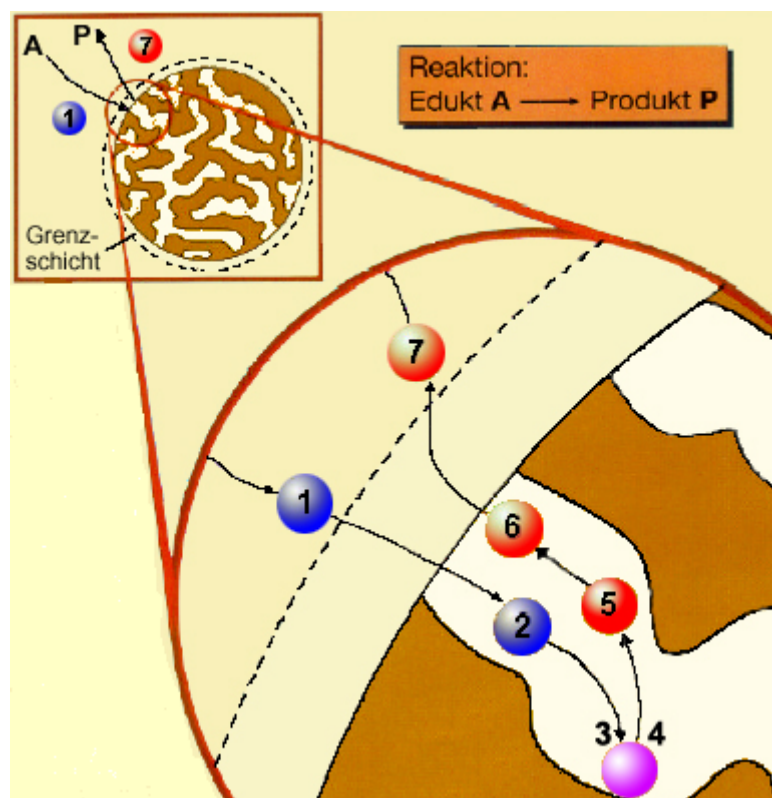


Abbildung 5: Teilschritte der heterogenen Katalyse [14]

Da bei heterogen-katalysierten Reaktionen die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge ebenso wichtige Teilschritte wie die eigentliche Reaktion sind, werden diese mit der chemischen Reaktion verbunden und in der Mikrokinetik der Reaktion berücksichtigt.

Ist die Geschwindigkeit der Reaktion nicht nur von den Teilschritten 3 -5 abhängig, sondern zusätzlich von der Geschwindigkeit des äußeren und inneren Stofftransportes (Film- und Porendiffusion) muss das Zusammenwirken von chemischer Reaktion und Stofftransport (Makrokinetik) betrachtet werden.

Die Filmdiffusion zur Katalysatoroberfläche kann allerdings in ausreichend durchmischten Systemen vernachlässigt werden. Wird außerdem ein sehr feinpulveriger Katalysator verwendet, muss auch das Phänomen der Porendiffusion nicht berücksichtigt werden.

Da in dieser Arbeit die Vorgänge an der Festkörperoberfläche betrachtet werden sollen, wird angenommen, dass die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte Adsorption, Reaktion oder Desorption sind.

2.4 Kinetik heterogen-katalysierter Reaktionen

2.4.1 Adsorption an Festkörpern

Die Adsorption wird aufgrund unterschiedlicher Substrat-Katalysator-Bindungen in zwei Arten unterteilt:

- physikalische Adsorption (Physisorption)
- chemische Adsorption (Chemisorption).

Während bei der Physisorption das Adsorbat an der Festkörperoberfläche durch van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden ist, werden bei der Chemisorption chemische (kovalente) Bindungen ausgebildet. Die wichtigsten Merkmale und Unterschiede der Physi- und Chemisorption sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Unterschiede zwischen Physi- und Chemisorption [13]

Parameter	Physisorption	Chemisorption
Adsorbens	alle Feststoffe	nur spezifische Feststoffe
Adsorbat	alle Gase unterhalb ihrer kritischen Temperatur	einige chemisch reaktive Gase
T-Bereiche	tiefe Temperaturen	üblicherweise hohe Temperaturen
Adsorptionswärme	klein ($\approx \Delta h_{Kondensation}$)	hoch, entspricht etwa Reaktionswärmen oder Dissoziationsenergien
Belegung	Mehrfachschichten möglich	Monoschicht
Reversibilität	vollständig. reversibel	oft irreversibel (Kat. Desaktiv.)
Oberflächenanalytik	Ermittlung der Oberfläche + Porenverteilung	Ermittlung der Fläche der aktiven Zentren + Reaktionskinetik

Bei der heterogenen Katalyse werden die Eduktmoleküle durch chemische Adsorption an das Adsorbens gebunden. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Beschaffenheit, d.h. „Heterogenität der Oberfläche wie Ecken und Kanten“ [5], da die Adsorption überwiegend an diesen so genannten aktiven Zentren des Katalysators erfolgt.

Die Moleküle können dissoziativ oder assoziativ an die Katalysatoroberfläche gebunden werden. Bei der assoziativen Chemisorption bleiben alle Bindungen innerhalb des Moleküls erhalten, während die dissoziative Chemisorption zum Bindungsbruch und somit zur Adsorption der einzelnen Fragmente führt

Als Maß für die Adsorption wird der Bedeckungsgrad θ verwendet, der als Quotient der Anzahl besetzter aktiver Zentren und noch vorhandener Stellen definiert wird.

2.4.2 Die Langmuir-Adsorptionsisotherme

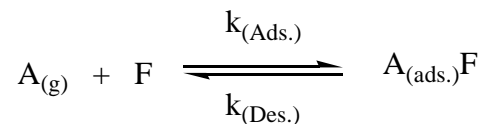
Die Adsorptionsisotherme stellt den Verlauf des Bedeckungsgrades θ in Abhängigkeit des Partialdruckes p der gasförmigen Komponente bei einer konstanten Temperatur dar. An dieser Stelle sei nur kurz erwähnt, dass es unterschiedliche Isothermen gibt.

Die Langmuir-Isotherme beruht auf folgenden Annahmen:

1. Die Adsorption erfolgt nur an nicht besetzten Stellen, wobei eine Monoschicht chemisorbierter Moleküle entsteht.
2. Die Festkörperoberfläche ist ideal (homogen aufgebaut).

3. Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen.
4. Bereits chemisorbierte Moleküle haben keinen Einfluss auf die weitere Adsorption.

Zwischen den Adsorptions- und Desorptionsvorgängen stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, wobei die Adsorption an den freien Stellen F der Katalysatoroberfläche erfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(Ads.)}$ und $k_{(Des.)}$ beziehen sich auf den jeweiligen Vorgang der Adsorption oder Desorption.



Unter Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes (MWG) kann nun die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_A definiert werden:

$$K_A = \frac{k_{(Ads.)}}{k_{(Des.)}} \quad (1)$$

Die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades $\frac{d\theta}{dt}$ durch Adsorption ist abhängig von der Gesamtzahl $f(1-\theta)$ der noch verfügbaren Zentren auf der Katalysatoroberfläche und dem Partialdruck p_A der gasförmigen Komponente A:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{(Ads.)} \cdot p_A \cdot f(1-\theta) \quad (2)$$

Der Bedeckungsgrad ändert sich aber auch zeitlich durch die stattfindende Desorption und ist somit abhängig von der Anzahl $f\theta$ der chemisorbierten Moleküle:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{(Des.)} \cdot f\theta \quad (3)$$

Da hier Adsorptionsgleichgewichte betrachtet werden, erfolgt keine zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades. Durch Gleichsetzen der Gleichung (2) und (3) und Auflösen nach dem Bedeckungsgrad ergibt sich folgender Ausdruck, der als Langmuir-Isotherme bezeichnet wird:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A} \quad (4)$$

Der Verlauf der Langmuir-Adsorptionsisotherme ist in Abbildung 6 dargestellt.

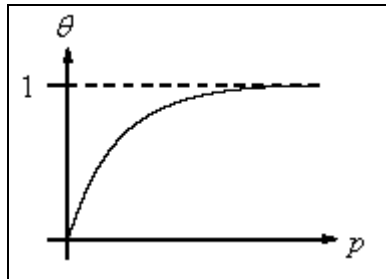


Abbildung 6: Langmuir-Isotherme [5]

Die Langmuir-Isotherme wird zur Aufstellung von Geschwindigkeitsgesetzen heterogen-katalysierter Gasreaktionen verwendet (s. 2.5.1 und 2.5.2).

2.4.3 Kinetische Aspekte

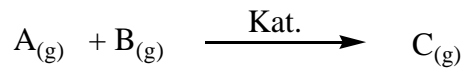
Die Reaktionsgeschwindigkeit einer beliebigen chemischen Reaktion ist definiert als Änderung der Molzahl innerhalb einer Zeiteinheit und ist von Faktoren wie der Temperatur und der Konzentration (Partialdruck) der Reaktanden abhängig.

Da bei katalysierten Reaktionen eine bestimmte Menge eines Katalysators verwendet wird, wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit auf seine Masse m_{kat} oder die spezifische Festkörperoberfläche A_{kat} bezogen.

$$r_{eff} = -\frac{1}{v_A \cdot m_{kat}} \frac{dn_A}{dt} \quad [kmol \cdot kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}] \quad (5)$$

$$r_{eff} = -\frac{1}{v_A \cdot A_{kat}} \frac{dn_A}{dt} \quad [kmol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (6)$$

Katalysierte Reaktionen lassen sich in den meisten Fällen nicht durch Geschwindigkeitsgesetze ganzzahliger Ordnung ausdrücken und werden durch formalkinetische Ansätze beschrieben. Dazu zählt z. B. der Potenzansatz, der am Beispiel einer Reaktion zweier Gase aufgestellt werden soll.



Der Potenzansatz beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Partialdrücken der Reaktanden und ihrer Teilreaktionsordnung (Exponenten a , b und c). Da das gebildete Produkt C zunächst chemisorbiert vorliegt, kann es einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben und muss im Potenzansatz berücksichtigt werden.

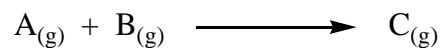
$$r = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b \cdot p_C^c \quad (7)$$

Die Reaktionsordnungen a , b und c der einzelnen Reaktanden sind ebenfalls von der Temperatur und dem Druck abhängig, so dass aus dem Potenzansatz keine exakten Aussagen gemacht werden können.

Um die Kinetik genau beschreiben zu können, muss der Mechanismus der Reaktion bekannt sein. In den meisten Fällen reicht es aber aus, die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion auf den langsamsten und somit geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt zu beziehen.

2.5 Reaktionsmechanismen bei der heterogenen Katalyse

Katalysierte Reaktionen können nach zwei unterschiedlichen Mechanismen verlaufen, die am Beispiel einer bimolekularen Gasreaktion vorgestellt werden.



2.5.1 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (1921)

Bei diesem Mechanismus wird davon ausgegangen, dass zwei Gase A und B nicht dissoziativ an unterschiedliche aktive Zentren der Festkörperoberfläche chemisorbiert werden. Nach der Adsorption der Gase erfolgt die eigentliche chemische Umsetzung zwischen den direkt benachbarten Molekülen. Das dabei gebildete Produkt C ist zunächst ebenfalls an der Oberfläche des Katalysators chemisorbiert und wird zum Schluss desorbiert.

Der genaue Reaktionsablauf wird durch die folgende Abbildung veranschaulicht.

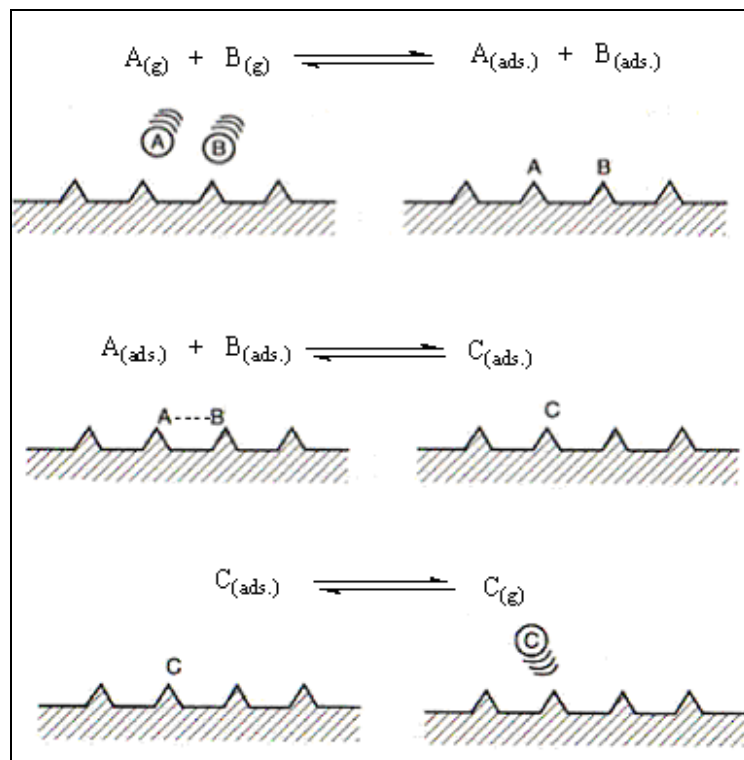


Abbildung 7: Reaktionsverlauf nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [5]

Wie bereits erwähnt wurde, können hier alle dargestellten Teilschritte geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge sein.

Wird davon ausgegangen, dass die Umsetzung der chemisorbierten Moleküle geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r_{eff} = \frac{dp_c}{dt} = k\theta_A\theta_B \quad (8)$$

Durch Einsetzen der Langmuir-Isotherme (Gleichung (9) und (10)) wird das Geschwindigkeitsgesetz als Funktion der Partialdrücke erhalten und führt zu Gleichung (11):

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (9)$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_B p_B + K_A p_A} \quad (10)$$

$$r_{eff} = \frac{k K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (11)$$

Bei der Betrachtung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} als Funktion des Partialdrucks der Komponente A (bei einem konstanten Partialdruck der Komponente B) wird die in Abbildung 8 dargestellte Kurve erhalten.

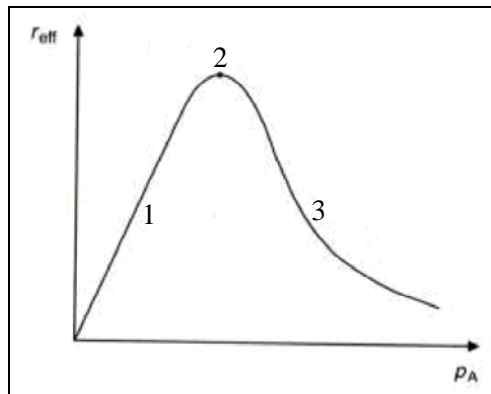


Abbildung 8: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} vom Partialdruck p_A [5]

Die Kurve lässt sich in drei unterschiedliche Bereiche unterteilen.

Im Bereich 1 sind die Partialdrücke p_A niedrig und führen zu kleinen Bedeckungsgraden θ_A der Festkörperoberfläche. Die Umsetzung der chemisorbierten Moleküle A und B ist in diesem Bereich nicht gehindert und ergibt somit einen nahezu proportionalen Anstieg der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Partialdruck p_A .

$$r_{eff} \sim p_A \quad (12)$$

Ab einem bestimmten Partialdruck wird das Maximum dieser Kurve (Bereich 2) und somit auch das Maximum der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. In diesem Punkt ist die Katalysatoroberfläche jeweils zur Hälfte mit A und B besetzt. Daher folgt:

$$K_A p_A = K_B p_B \quad (13)$$

Mit weiter zunehmendem Partialdruck p_A sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit (Bereich 3). Die Oberfläche wird nun überwiegend von der Komponenten A bedeckt, so dass die eigentliche Reaktion der chemisorbierten Moleküle A und B nur eingeschränkt oder gar nicht stattfinden kann.

$$r_{eff} \sim \frac{1}{p_A} \quad (14)$$

2.5.2 Eley-Rideal-Mechanismus (1943)

Im Gegensatz zum Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beruht der Eley-Rideal-Mechanismus auf der Annahme, dass nur eine Komponente an die Katalysatoroberfläche adsorbiert wird. Die eigentliche chemische Reaktion erfolgt dann zwischen einem chemisorbierten und gasförmigen Molekül. Auch in diesem Mechanismus wird davon ausgegangen, dass das bereits gebildete Produkt C zunächst chemisorbiert ist und desorbiert werden muss.

Der exakte Mechanismus ist in Abbildung 9 dargestellt.

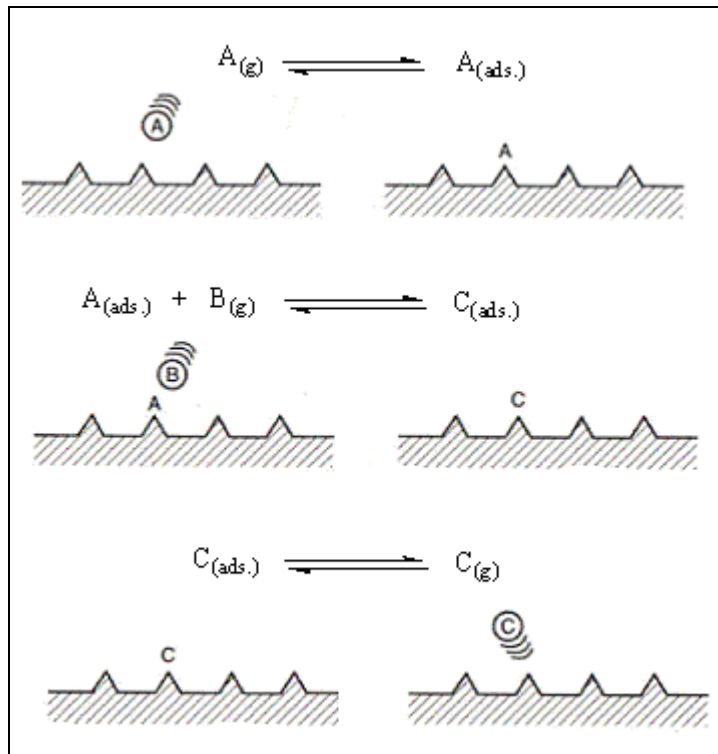


Abbildung 9: Reaktionsverlauf nach dem Eley-Rideal-Mechanismus [5]

Bei diesem Mechanismus ist für die Reaktionsgeschwindigkeit nur der Bedeckungsgrad θ_A der Komponente A und der Partialdruck p_B von Bedeutung. Daher ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r_{eff} = k p_B \theta_A \quad (15)$$

Folgt die Adsorption einer Langmuir-Isotherme nimmt der Geschwindigkeitsausdruck die Form in Gleichung (16) an.

$$r_{eff} = k \frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} p_B \quad (16)$$

Der Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Partialdruck des Gases A und bei einem konstanten Druck des Gases B wird in der folgenden Abbildung dargestellt.

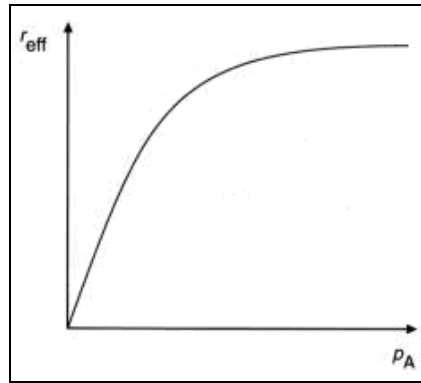


Abbildung 10: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} von Partialdruck p_A [5]

Wie aus dieser Abbildung zu erkennen ist, steigt zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit zunehmendem Partialdruck des Gases A und nähert sich dann einem konstanten Wert an, bei dem alle aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche von der chemisorbierten Spezies A besetzt sind. Somit ergibt sich für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit folgender Ausdruck:

$$r_{\text{eff}} \sim \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (17)$$

3. Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren)

Der katalytische Prozess zur Ammoniaksynthese gehört zu den wichtigsten Erfindungen, die je gemacht wurden. 1913 nahm die BASF in Ludwigshafen die weltweit erste Ammoniak-Produktionsanlage nach dem Haber-Bosch-Verfahren in Betrieb, deren Grundprinzip sich bis heute nicht verändert hat.

Die Weltjahresproduktion an Ammoniak beträgt über 100 Millionen Tonnen. Der Grossteil der Produktion wird als Ausgangsstoff für Stickstoffdünger verwendet. Des Weiteren dient Ammoniak als Kältemittel in umweltfreundlichen Kälteanlagen und zur Produktion von Farbstoffen und Sprengmitteln.

3.1 Katalysator

Als Katalysator bei der Ammoniaksynthese dient ein promotierter Eisenkatalysator. Er entsteht durch das Zusammenschmelzen von Eisen(II)-oxid oder Eisen(III)-oxid mit geringen Mengen von Aluminiumoxid, Kaliumoxid, Magnesiumoxid und Calciumoxid bei 1500°C. Nach dem Erstarren wird er auf eine geeignete Körnung gebracht. Der eigentliche Katalysator ist das α -Eisen, welches durch Reduktion der Vorstufe mit Wasserstoff gewonnen wird. Das Aluminiumoxid verhindert hierbei, als struktureller Promoter, das Zusammensintern der Eisenpartikel. Kaliumoxid wirkt demgegenüber als elektronischer Promoter und erhöht die spezifische α -Eisen-Aktivität auf ungefähr das Doppelte. Zur Stabilisierung der Makrostruktur des Katalysators dient der Calciumoxid- und Magnesiumoxidzusatz.

3.2 Synthese des Ammoniaks

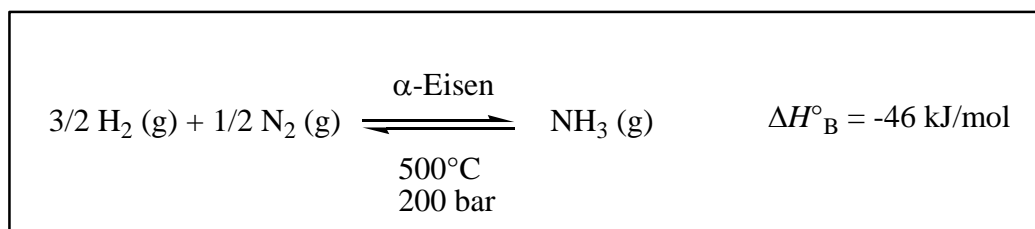


Abbildung 11: Darstellung von Ammoniak

Ammoniak wird im Haber-Bosch-Verfahren aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff synthetisch hergestellt. Das Gasgemisch wird an einem Eisenkatalysator bei 500°C und 200 bar zur Reaktion gebracht. Durch den hohen Druck und der Konzentrationsänderung, durch

Entnahme von Ammoniak, wird eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes in Richtung des Ammoniaks erreicht, wodurch eine ausreichende Ausbeute an Ammoniak erhalten wird. Obwohl eine niedrigere Temperatur für eine noch höhere Ammoniakausbeute günstig wäre, lässt man die Reaktion bei höheren Temperaturen ablaufen, da sich nur so eine für die Industrie geeignete Reaktionsgeschwindigkeit ergibt.

Die Ammoniak-Kontaktöfen bestehen aus hohen, meterdicken Stahlrohren. In ihrem Inneren befindet sich entweder ein System aus Wärmeaustauschrohren, die von der Katalysatormasse umgeben sind (Abbildung 12, a), oder ein System von mehreren übereinander liegenden getrennten Schichten von der Katalysatormasse (Abbildung 12, b). Das eintretende Gas nimmt die Reaktionsenthalpie des austretenden, bereits umgesetzten Gases auf und gelangt somit vorgewärmt in den Kontaktraum, wo unter Wärmeentwicklung die Ammoniakbildung erfolgt.

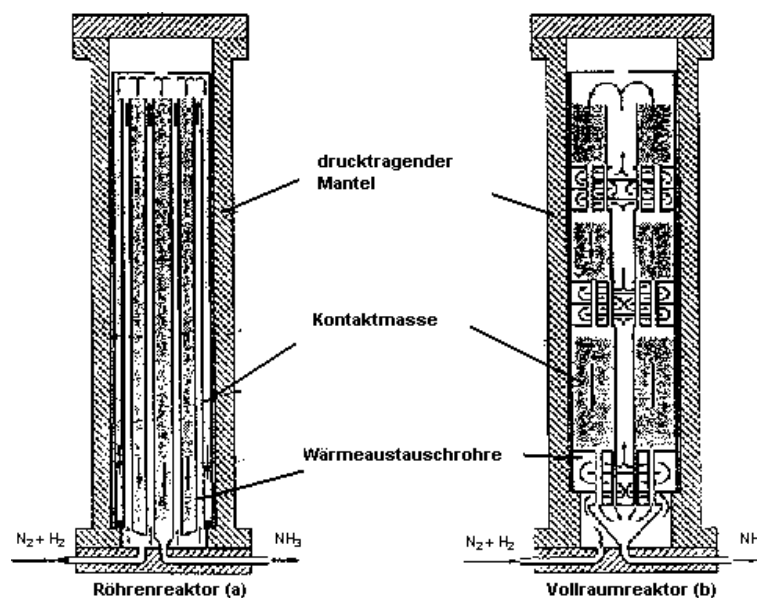


Abbildung 12: Kontaktöfen [1]

3.3 Mechanismus der Ammoniaksynthese

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ammoniaksynthese ist die exotherme dissoziative Adsorption (Chemisorption) von molekularem Stickstoff (Abbildung 13, 1) auf der Eisenoberfläche.

Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion hängt dabei von der Oberflächenstruktur des Eisens ab und wächst mit dem Bedeckungsgrad der Oberfläche an Stickstoffatomen. Die Reaktivität der Flächen ergibt sich hier zu $(111) > (100) > (110)$. Die Stickstoffatome reagieren mit der Eisenoberfläche zu einem Oberflächennitrid $[FeN]$. Dieses addiert dann in schnellen Folgereaktionen Wasserstoffatome, die ebenfalls durch dissoziative Adsorption von

molekularem Wasserstoff auf der Eisenoberfläche gebildet wurden (*Abbildung 13, 2*) und auf dieser sehr beweglich sind. Auf diesem Wege entsteht letztendlich über ein Oberflächenimid und –amid ein Oberflächenammoniakat, das leicht unter Ammoniakabgabe (Desorption) zerfällt (*Abbildung 13, 3*).

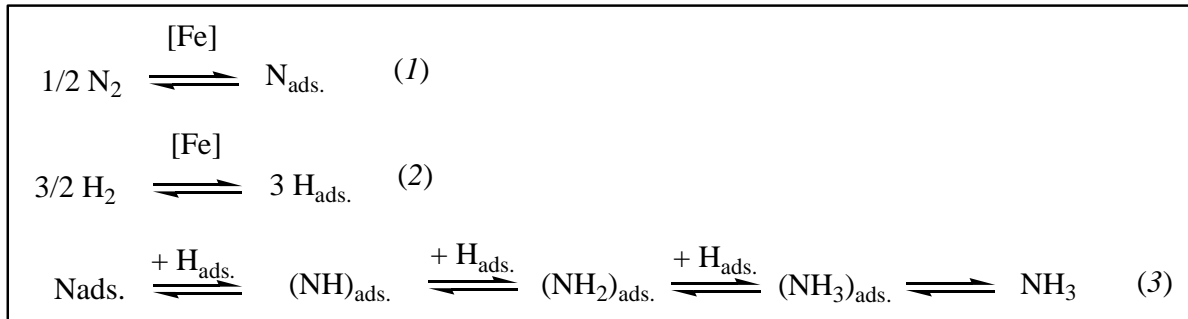


Abbildung 13: Mechanismus der Ammoniaksynthese [1]

3.4 Neue Katalysatoren für die Ammoniaksynthese

Aufgrund der großen Bedeutung des Ammoniaks, ist es notwendig nach neueren und effizienteren Verfahren für die Produktion zu suchen. In jüngster Zeit erwiesen sich Rutheniumkatalysatoren als besonders katalytisch aktiv, sogar noch aktiver als die bisher verwendeten Eisenkatalysatoren. Ein Katalysator, der von kommerzieller Bedeutung ist, wurde in einer Arbeitsgruppe der British Petroleum entwickelt. Dieser besteht aus Ruthenium auf einem stabilisierten Kohlenstoffträger. Durch Copromotierung mit Cäsium und Barium wird die hohe katalytische Aktivität erreicht. In Experimenten zeigte sich, dass der Barium-promotierte Rutheniumkatalysator höhere Ausbeuten an Ammoniak erzielte, als der Eisenkatalysator. Beim Eisenkatalysator sind ein mehr als doppelt so hoher Druck und höhere Temperaturen erforderlich, um diese hohen Ausbeuten zu erzielen. Durch neuartige Katalysatoren lässt sich demnach der Energiebedarf der Ammoniaksynthese senken, wobei jedoch gleichzeitig eine höhere Ausbeute erhalten wird.

4. Zukünftige Entwicklungen in der heterogenen Katalyse

Da etwa 85 bis 90 Prozent aller Chemieprodukte während ihrer Herstellung mindestens eine katalytische Stufe durchlaufen, die dabei größtenteils heterogen katalysiert ist, ist der Einsatz von Katalysatoren für die industrialisierte Welt am Ende des 20. Jahrhunderts von entscheidender Bedeutung. Die Katalysatoren beeinflussen entscheidend die wirtschaftlichen Verfahren, bei denen sie zum Einsatz kommen. Ihre ökonomische Bedeutung ist deswegen sehr hoch. Aus diesem Grund werden auch in Zukunft Katalysatoren für die heterogene Katalyse Gegenstand der Forschung und Entwicklung sein. Da Details über die Einzelschritte und Mechanismen für viele heterogen katalysierte Reaktionen bekannt sind, bietet dies eine gute Grundlage für die Suche nach Verbesserungen in den Prozessen, wodurch die Effizienz der einzelnen Prozesse gesteigert werden könnte. Desweiteren ist es heutzutage notwendig, vor allem nach umweltfreundlichen Wegen für die Chemieproduktion zu suchen. Ein besonderes Augenmerk gilt hierbei den Abgasen, die in jeder Industrieanlage, sowie in Automobilen entstehen. In der Theorie und in der Praxis gibt es dafür bereits einige Lösungen, wie zum Beispiel die Brennstoffzelle, die lediglich Wasserstoff benötigt und nur Wasser freisetzt, wobei sie chemische Energie in elektrische Energie umwandelt. Die Technik ist jedoch noch nicht ganz ausgereift. Zudem ist die Produktion, gerade die für die benötigten Katalysatoren, noch sehr teuer. Aber auch hier sind bereits Forschungen im Gange. Am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr hat die Arbeitsgruppe um Manfred T. Reetz ein neues Verfahren für Brennstoffzellen-Katalysatoren entwickelt, um diese einfach, preiswert und umweltfreundlich herzustellen.

Da bei der heterogenen Katalyse die Reaktion auf der Oberfläche des Katalysators abläuft, ist und wird es weiterhin Gegenstand der Forschung sein, diese mit geeigneten technischen Geräten noch genauer zu untersuchen, um dann die Möglichkeiten zu finden die Prozesse zu verbessern und ebenso die Abläufe bei der Reaktion noch besser zu verstehen. Moderne Methoden zur Strukturaufklärung bieten hier die Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse (EXAFS) und die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) an.

Das Gebiet der heterogenen Katalyse bleibt also auch in Zukunft noch ein interessantes Forschungsgebiet und es lässt sich kaum erahnen wie viele Entdeckungen hier noch gemacht werden können.

5. Literaturverzeichnis

- [1] Hollemann/Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, **1995**, S.647-649
- [2] Riedel, E. , *Anorganische Chemie*, 5.Auflage, de Gruyter, Berlin-NewYork, **2000**, S. 468-469
- [3] Schlosser, E.G., *Heterogene Katalyse*, VCH, **1972**
- [4] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, 3. korrigierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 929 ff.
- [5] Hagen, J., *Technische Katalyse – Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**
- [6] Bond, G.C., *Heterogeneous Catalysis*, Oxford Science Publications, Oxford, **1987**
- [7] H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler, *Angew.Chem.* **2001**, 113, S. 1093-1096
- [8] R. Schlögl, *Angew.Chem.* **2003**, 115, S. 2050-2055
- [9] J. M. Thomas, *Angew.Chem.* **1994**, 106, S. 963-989
- [10] Catalysis Research and Testing Center, History of Catalysis, <http://crtc.caer.uky.edu/history.htm>, 26. Juni 2006
- [11] Wikipedia, Katalysator, <http://de.wikipedia.org/wiki/Katalysator>, 26. Juni 2006
- [12] Wikipedia, Platinfeuerzeug, <http://de.wikipedia.org/wiki/Platinfeuerzeug>, 26. Juni 2006
- [13] Uni-Oldenburg, Praktikum Technische Chemie, www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Adsorption.pdf, 11. Juni 2006
- [14] VLU, Teilschritte der Katalyse, http://www.chemgapedia.de/vsengine/printvlu/vsc/de/ch/10/heterogene_katalyse/teilschritte_der_katalyse/teilschritte_der_katalyse.vlu.html, 11. Juni 2006
- [15] G. Ertl, "Brot aus Luft"- Zum Mechanismus des Haber-Bosch-Verfahrens, www.akademienunion.de/_files/akademiejournal/2003-1/AKJ_2003-1-S-14-18_ertl.pdf, 28. Juni 2006
- [16] Welt der Physik, Nanoteilchen nach einfacher Rezeptur, <http://www.weltderphysik.de/de/1706.php>, 29. Juni 2006
- [17] Umicore, Forschung und Entwicklung - Einzigartige Technologiekompetenzen, <http://www.automotivecatalysts.unicore.com/de/forschungEntwicklung/>, 29. Juni 2006
- [18] Institut für Technische Thermodynamik, Projektgruppe: Materialentwicklung, <http://www.dlr.de/tt/institut/abteilungen/elchemenergietechnik/ntbz/materialentwicklung/>, 29. Juni 2006.

6. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Wirkung eines Katalysators.

Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Katalysators [17]

Abbildung 3: Katalysatorselektivität am Beispiel des Synthesegases CO/H₂

Abbildung 4: Vulkankurve der Ammoniak-Synthese [5]

Abbildung 5: Teilschritte der heterogenen Katalyse [14]

Abbildung 6: Langmuir-Isotherme [5]

Abbildung 7: Reaktionsverlauf nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [5]

Abbildung 8: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} vom Partialdruck p_A [5]

Abbildung 9: Reaktionsverlauf nach dem Eley-Rideal-Mechanismus [5]

Abbildung 10: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} von Partialdruck p_A [5]

Abbildung 11: Darstellung von Ammoniak

Abbildung 12: Kontaktöfen [1]

Abbildung 13: Mechanismus der Ammoniaksynthese [1]

7. Anhang 1: Versuchsdurchführung für die praktischen Beispiele

Versuch 1: Zucker brennt!



Es gelingt nicht, mit einem Streichholz – auch nicht mit einem Gasbrenner – einen Zuckerwürfel in Brand zu setzen.



Gibt man auf den Zuckerwürfel aber etwas Zigarettenasche, so lässt er sich entzünden und brennt mit kleiner, unscheinbarer Flamme. Eisenverbindungen, die in geringer Menge in der Asche vorhanden sind, wirken hierbei als Katalysator.

Quelle:

<http://www.chemie-master.de/FrameHandler.php?loc=http://www.chemiemaster.de/lex/begriffe/k03.html>

Versuch 2: Die Schlange des Pharaos (*Favouritversuch)



Geräte und Chemikalien:

Feuerfeste Unterlage, Schutzbrille, Messzylinder, Feuerzeug, Sand, Ethanol, Emser Pastillen

Versuchsdurchführung:

Auf eine feuerfeste Unterlage wird Sand zu einem kleinen Berg aufgeschüttet, dann werden in die Mitte drei bis vier Emser Pastillen gesetzt. Im Messzylinder werden 5 ml Ethanol abgemessen und über die Pastillen gegeben. Der Alkohol wird dann mit dem Feuerzeug entzündet.

Beobachtung:

Nach einiger Zeit werden die Pastillen schwarz, blähen sich auf und eine oder mehrere "Schlangen" wachsen heraus. Nach etwa 10 Minuten ist der Prozess beendet und die bis zu einem Meter langen, daumendicken, ebenfalls schwarzen "Schlangen" kühlen sich ab. Sie haben eine poröse Struktur, sind federleicht und formstabil.

Quelle:

http://www.kkgwhv-schule.kwe.de/kkg_chem/ag_allg/schlange/schlange.htm