



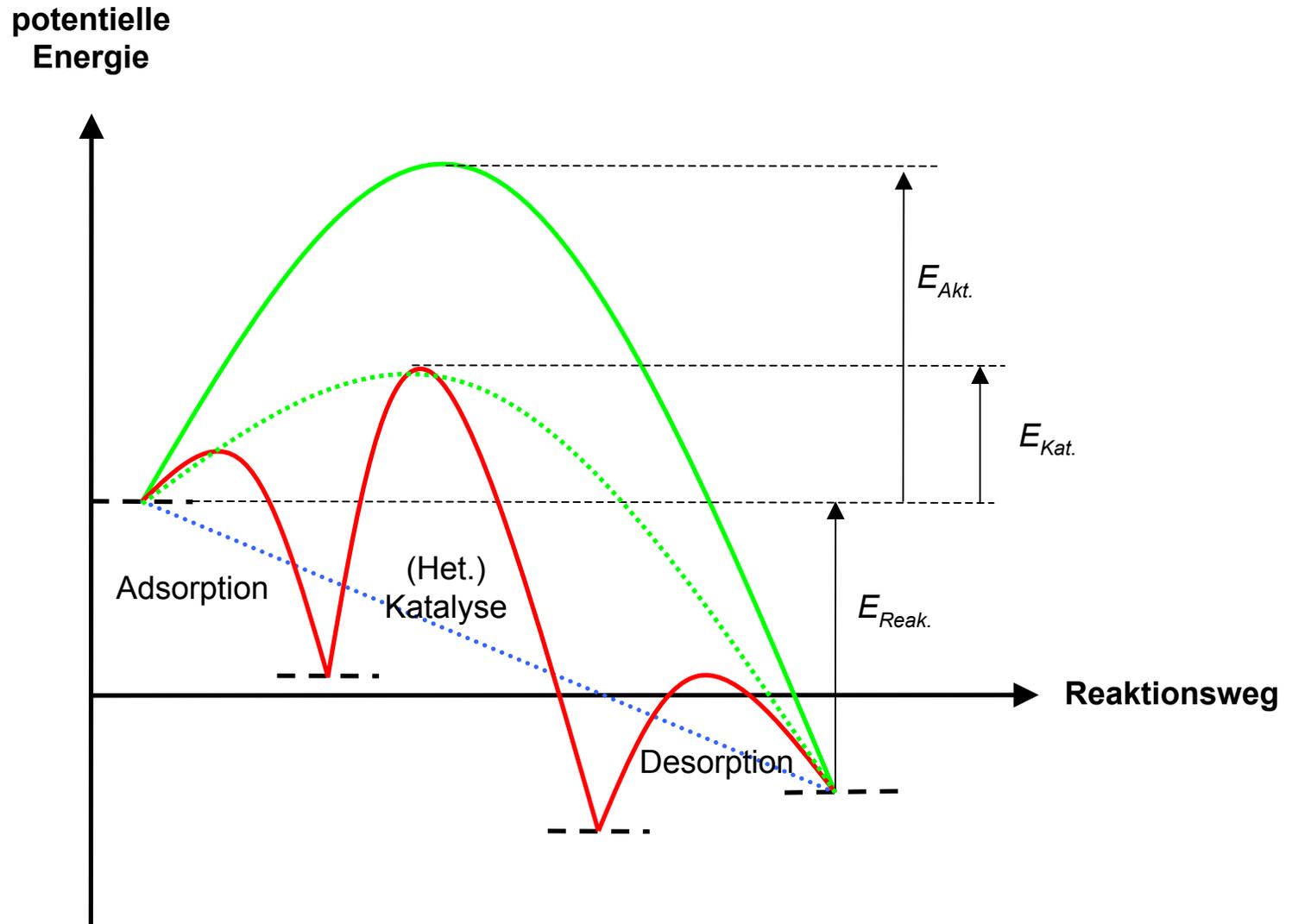
Als **Katalyse** (griech. **κατάλυσις**, *katálysis* - *die Auflösung, Abschaffung, Aufhebung*) wird die Veränderung (Beschleunigung, Veränderung der Selektivität) einer chemischen Reaktion durch Beteiligung eines Katalysators bezeichnet. Der Katalysator geht aus der Gesamtreaktion wieder hervor und kann somit mehrere Katalysezyklen durchlaufen.

Bei der **homogenen Katalyse** gehört der Katalysator der gleichen Phase an wie das Reaktionssystem (z. B. flüssiger Katalysator in flüssiger Reaktionsmischung gelöst).

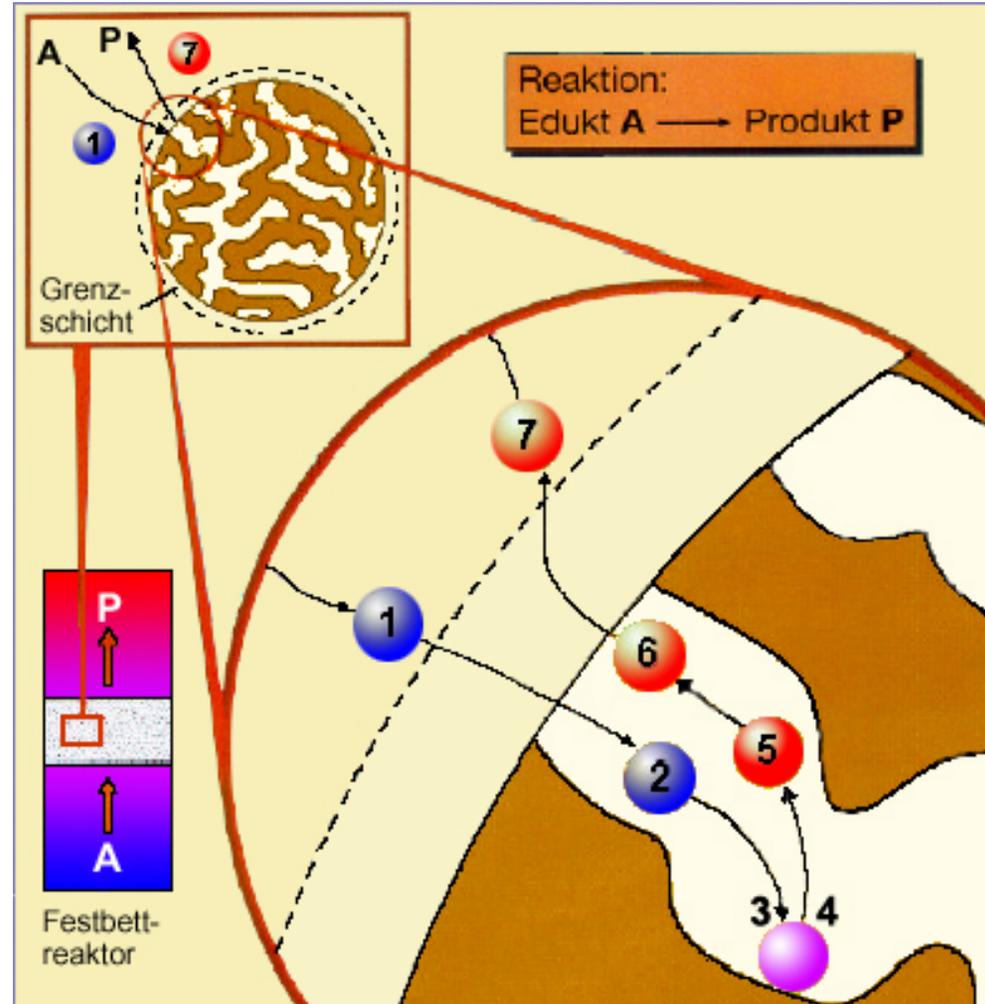
Bei der **heterogenen Katalyse** liegt der Katalysator im allgemeinen als Feststoff vor, d.h. die Reaktanden (flüssig oder gasförmig) und der Katalysator sind einander berührende, jedoch verschiedene Phasen.



# Heterogene Katalyse



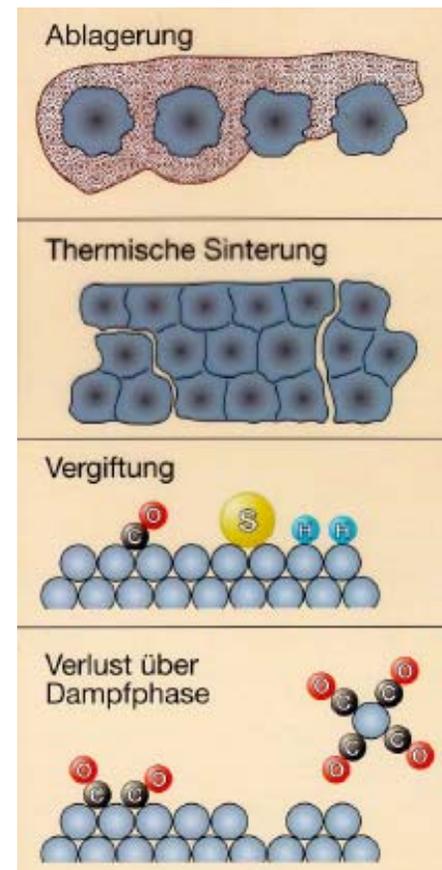
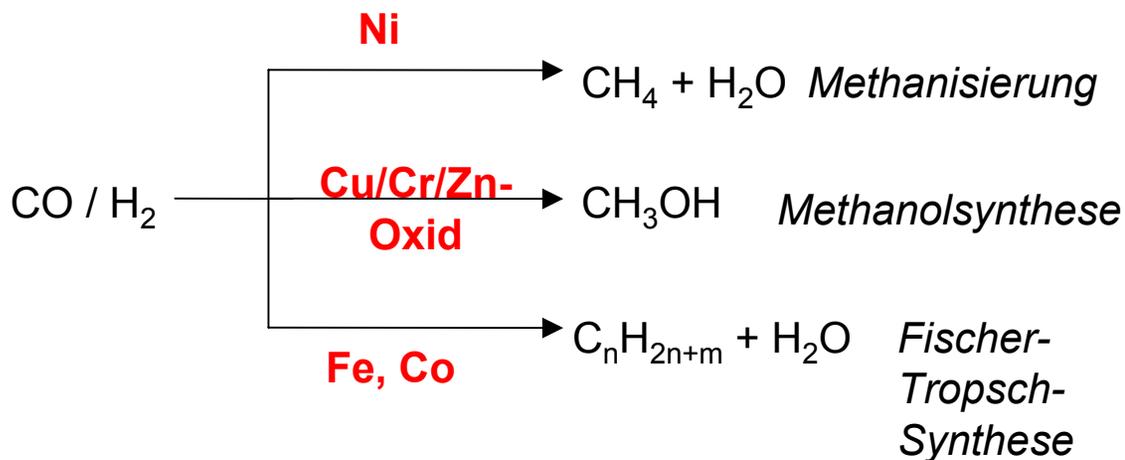
- Äußere und innere Diffusion der Reaktanden zur Oberfläche (1,2)
- Adsorption an der Oberfläche (3)
- Diffusion auf der Oberfläche
- Reaktion (4)
- Desorption von der Oberfläche (5)
- Innere und äußere Diffusion der Produkte von der Oberfläche weg (6,7)



**Aktivität** (Verringerung der Aktivierungsenergie, Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit)

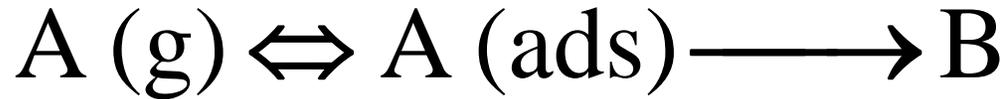
**Stabilität** (Der Katalysator sollte unbeschadet aus der Reaktion hervorgehen sowie eine hohe chemische, thermische und mechanische Beständigkeit aufweisen.)

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





- **Langmuir-Hinshelwood** (Reaktion zwischen adsorbierten Molekülen/Atomen)
- **Eley-Rideal** (Reaktion zwischen adsorbiertem und ankommenden Molekül/Atom)



Der Abbau erfolgt gleichmäßig entlang der Oberfläche. Die Produkte sind nur schwach gebunden und desorbieren rasch von der Oberfläche.

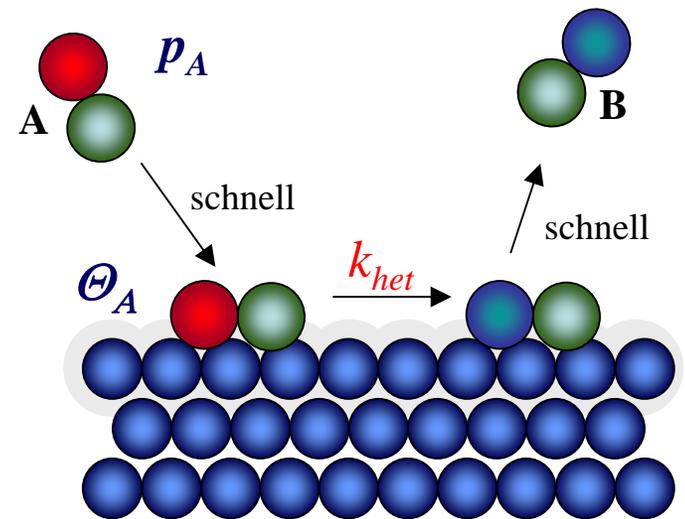
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Abbaureaktion an der Oberfläche.

$$\text{Reaktionsrate} = k_{kat} \theta_A$$

Für Langmuir-Adsorption

$$\text{Rate} = \frac{kbp}{1 + bp}$$

mit  $b = k_{ads}/k_{des}$





# Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für unimolekulare Reaktionen

Grenzflächenchemie  
SS 2006  
Dr. R. Tuckermann

**Niedriger Druck  
bzw. schwache  
Bindung**

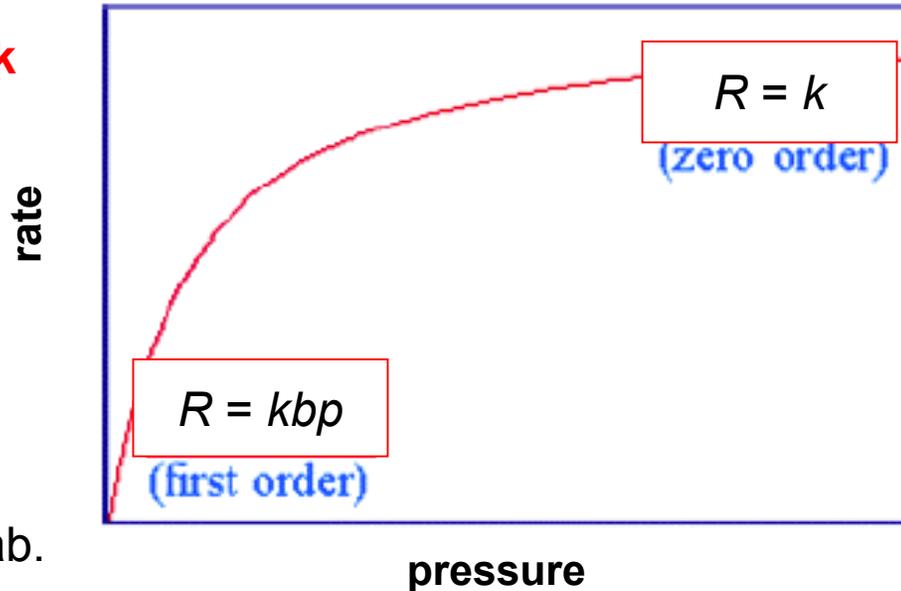
$$bp \ll 1$$

$$\text{Rate} \approx kbp$$

Reaktionsrate  
hängt linear vom  
Gaspartialdruck ab.

Reaktion erster  
Ordnung.

Bedeckungsgrad  
der Oberfläche  
sehr gering.



**Hoher Druck bzw.  
Starke Bindung**

$$bp \gg 1$$

$$\text{Rate} \approx k$$

Reaktionsrate ist  
unabhängig vom  
Gaspartialdruck.

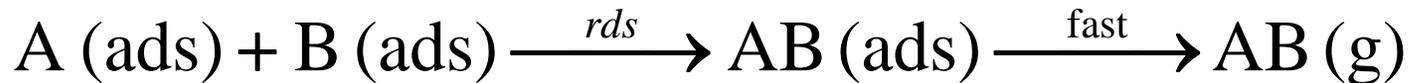
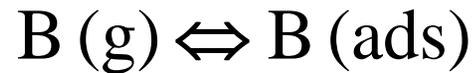
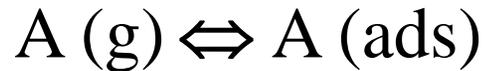
Reaktion nullter  
Ordnung.

Bedeckungsgrad  
der Oberfläche  
annähernd eins.



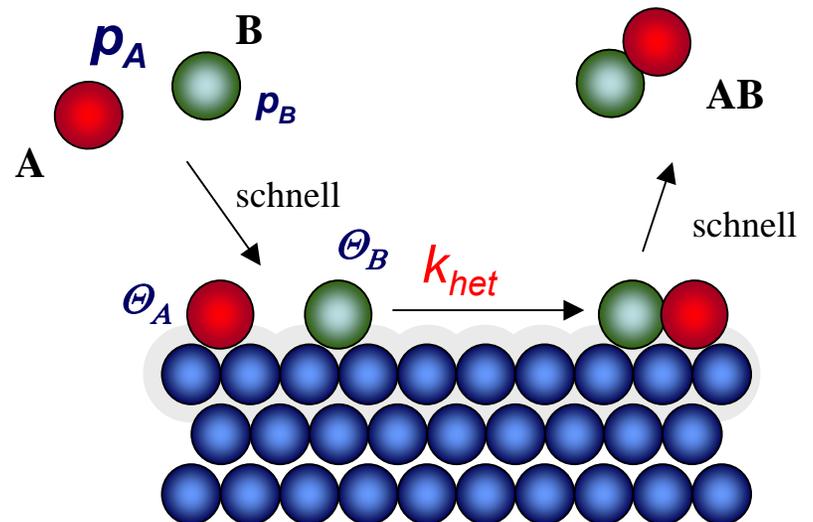
# Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für bimolekulare Reaktionen

Langmuir-Hinshelwood-Reaktion mit Oberflächenreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt:



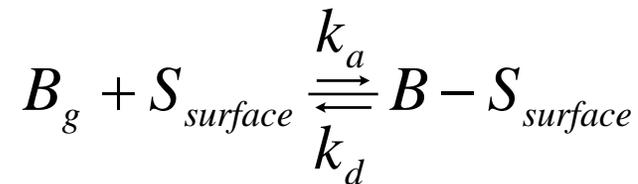
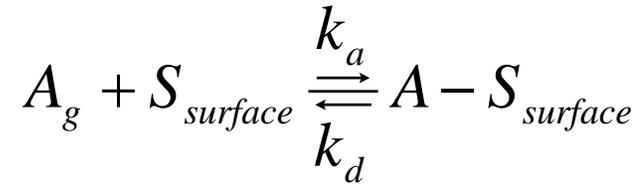
Reaktionsrate =

$$k \theta_A \theta_B$$





# Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für bimolekulare Reaktionen



$$\text{Adsorptionsrate für A} = \frac{d\theta_A}{dt} = k_a p_A (1 - \{\theta_A + \theta_B\})$$

$$\text{Desorptionsrate} = \frac{d\theta_A}{dt} = k_d \theta_A$$

$$\text{Adsorptionsrate für B} = \frac{d\theta_B}{dt} = k_a p_B (1 - \{\theta_A + \theta_B\})$$

$$\text{Desorptionsrate} = \frac{d\theta_B}{dt} = k_d \theta_B$$



# Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für bimolekulare Reaktionen

Grenzflächenchemie  
SS 2006  
Dr. R. Tuckermann

Im Gleichgewicht:

$$k_{aA} p_A \theta_S = k_{dA} \theta_A$$

$$\theta_A = b_A p_A \theta_S \text{ mit } b_A = \frac{k_{aA}}{k_{dA}}$$

$$k_{aB} p_B \theta_S = k_{dB} \theta_B$$

$$\theta_B = b_B p_B \theta_S \text{ mit } b_B = \frac{k_{aB}}{k_{dB}}$$

Für den Bedeckungsgrad gilt:

$$\theta_S = (1 - \{\theta_A + \theta_B\})$$

$$\theta_S + \theta_A + \theta_B = 1$$



# Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für bimolekulare Reaktionen

$$\theta_S + b_A p_A \theta_S + b_B p_B \theta_S = 1$$

$$\theta_S (1 + b_A p_A + b_B p_B) = 1$$

$$\theta_S = \frac{1}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)}$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)}$$

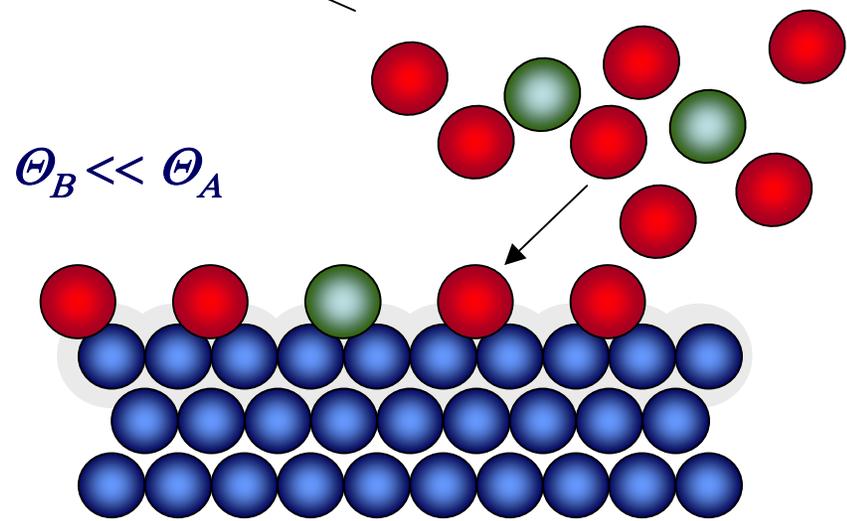
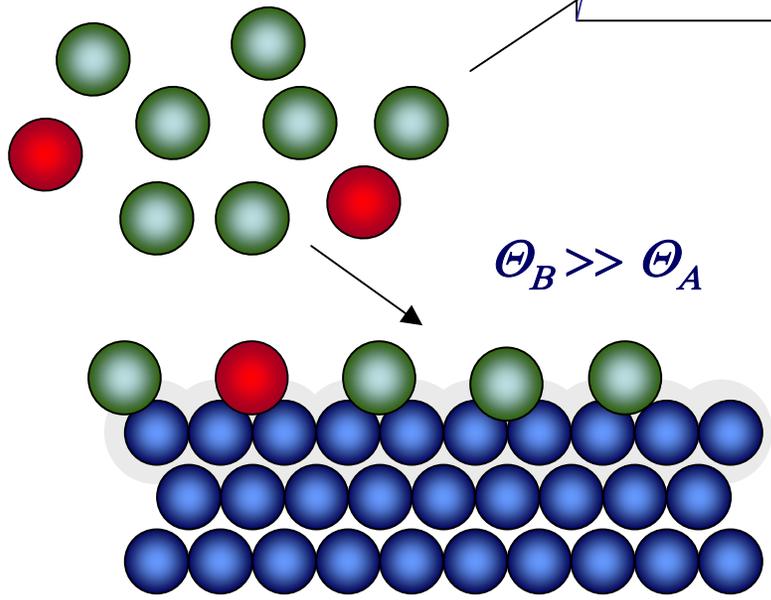
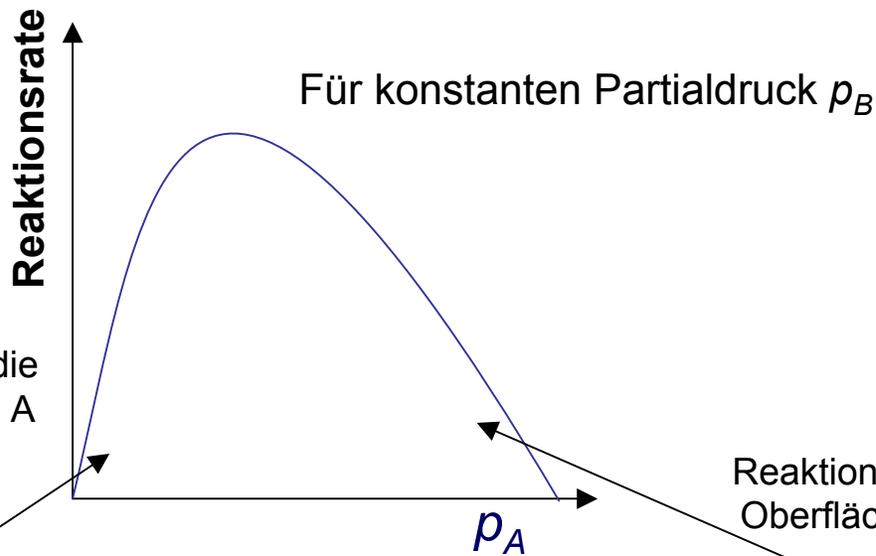
$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)}$$

Mit der Reaktionsrate  $\longrightarrow$   
 $= k \theta_A \theta_B$

$$\text{Rate} = \frac{k b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$



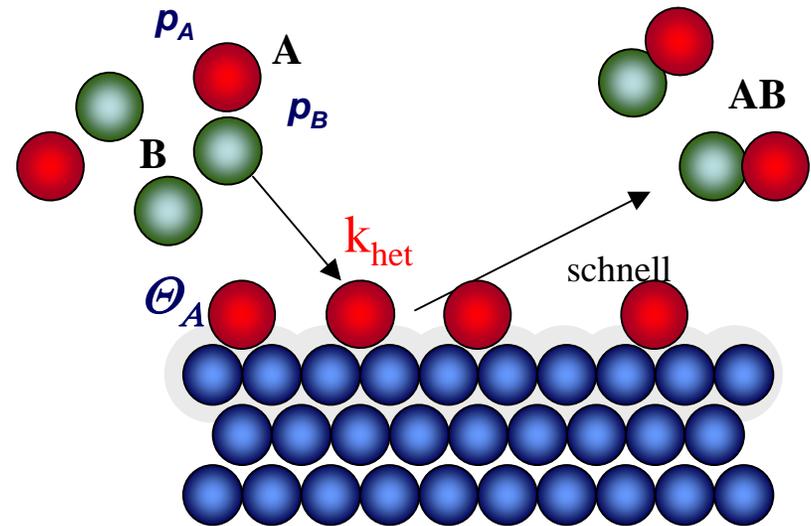
# Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für bimolekulare Reaktionen





# Eley-Rideal-Mechanismus für bimolekulare Oberflächenreaktionen

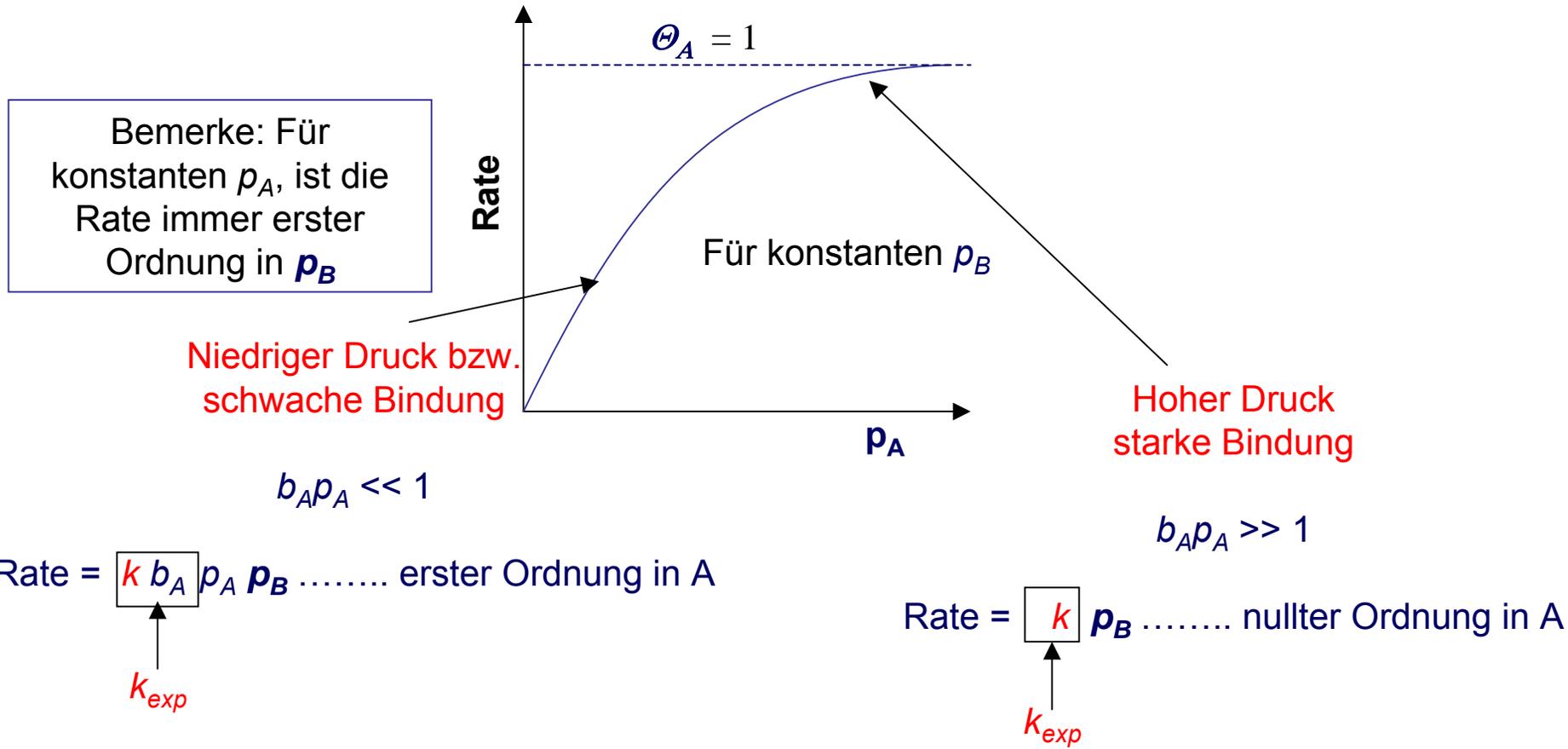
Ein adsorbiertes Molekül kann direkt mit einem auftreffenden Gasmolekül reagieren.





# Eley-Rideal-Mechanismus für bimolekulare Oberflächenreaktionen

$$\text{Reaktionsrate} = k \Theta_A p_B = k b_A p_A p_B / (1 + b_A p_A)$$





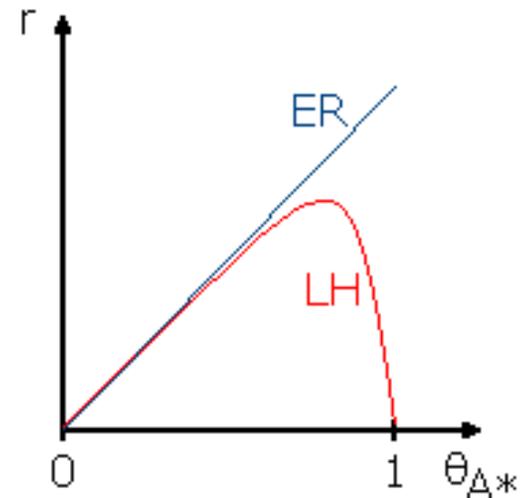
# Vergleich

Wenn man die Reaktionsrate als Funktion des Bedeckungsgrades durch die Komponente A misst, steigt sie zu Beginn für beide Mechanismen an.

**Eley-Rideal:** Die Reaktionsrate wächst bis zum Bedeckungsgrad  $\Theta_A = 1$  an.

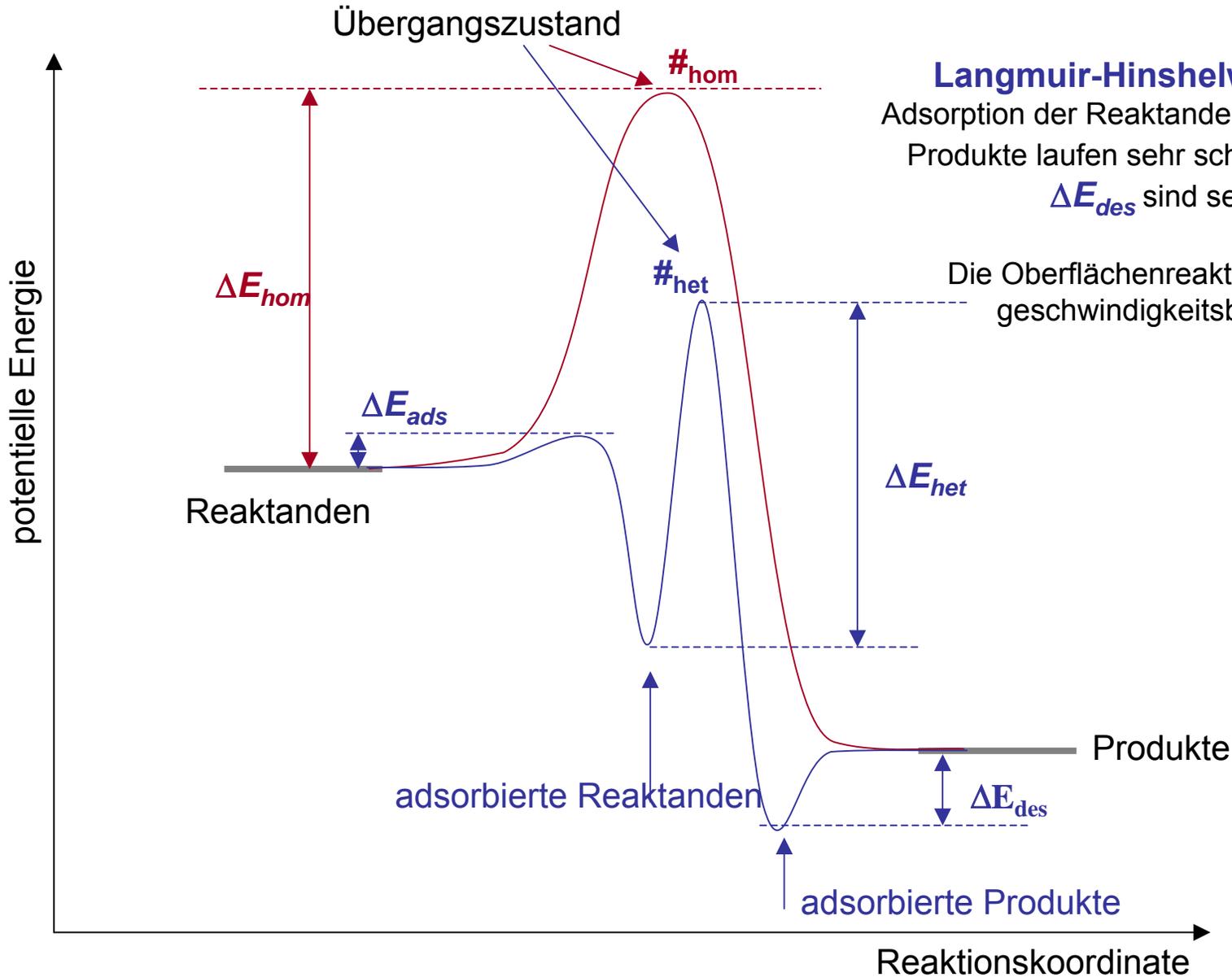
**Langmuir-Hinshelwood:** Die Reaktionsrate durchläuft ein Maximum und endet bei  $\Theta_A = 1$  bei Null.

Die Reaktion  $B + S \rightleftharpoons B-S$  kann nicht erfolgen wenn die gesamte Oberfläche durch A blockiert ist.





# Energetische Betrachtung



**Langmuir-Hinshelwood Kinetics**  
Adsorption der Reaktanden und Desorption der Produkte laufen sehr schnell ab.  $\Delta E_{ads}$  und  $\Delta E_{des}$  sind sehr klein.

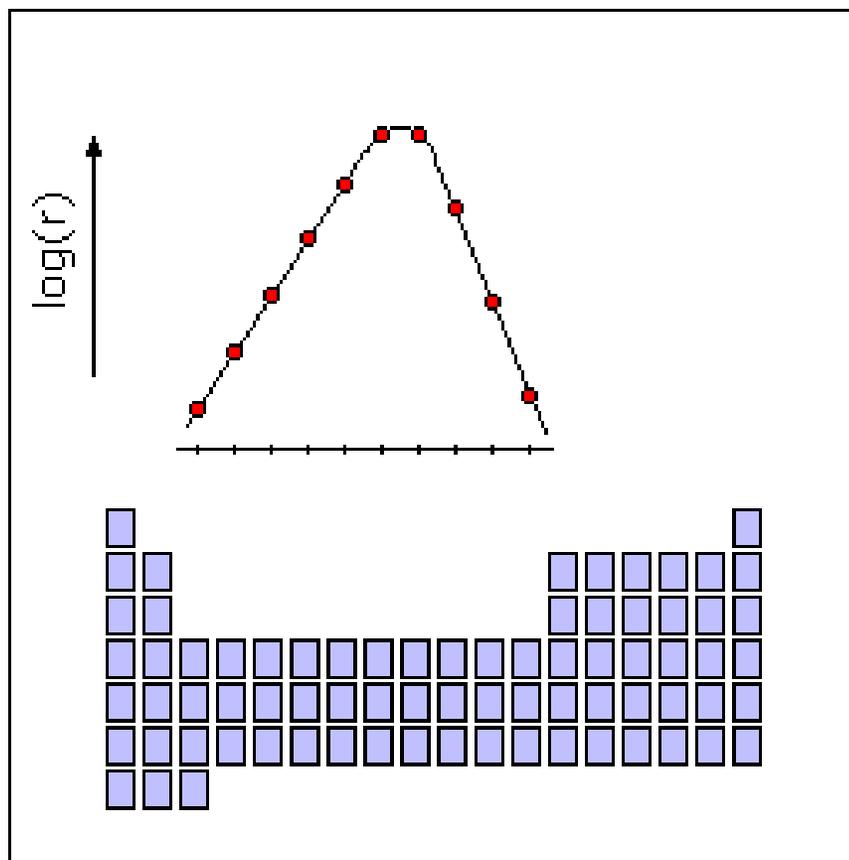
Die Oberflächenreaktion mit  $\Delta E_{het}$  ist geschwindigkeitsbestimmend.



# Prinzip von Sabatier

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





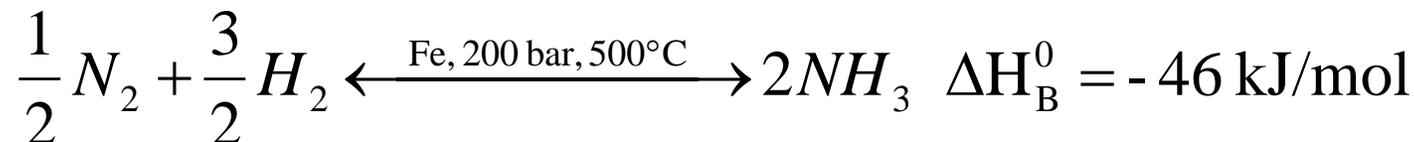
- Die katalytische Aufspaltung (Cracking) von Erdöl zu Benzinprodukten in Erdölraffinerien.
- Reduktion von Stickoxiden aus den Motorabgasen im Platin-Katalysator von Kraftfahrzeugen
- Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren)
- Oxidation von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser in Brennstoffzellen
- Nahezu alle biochemischen Vorgänge werden durch Enzyme katalysiert.



# Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren

## Wissenschaftliche Leistungen:

- Untersuchung der zugrunde liegenden chemischen Reaktion (Fritz Haber, Walther Nernst)
- Systematische Suche nach geeigneten Katalysatoren (Alwin Mittasch)
- Technische Realisierung im großen Maßstab, wobei zum Teil vollkommen neue Lösungen entwickelt werden mussten (Carl Bosch, Fritz Haber)
- Patentanmeldung des Haber-Bosch-Verfahrens durch die BASF 1910
- Nobelpreise für Chemie für Fritz Haber (1918) und Carl Bosch (1931)

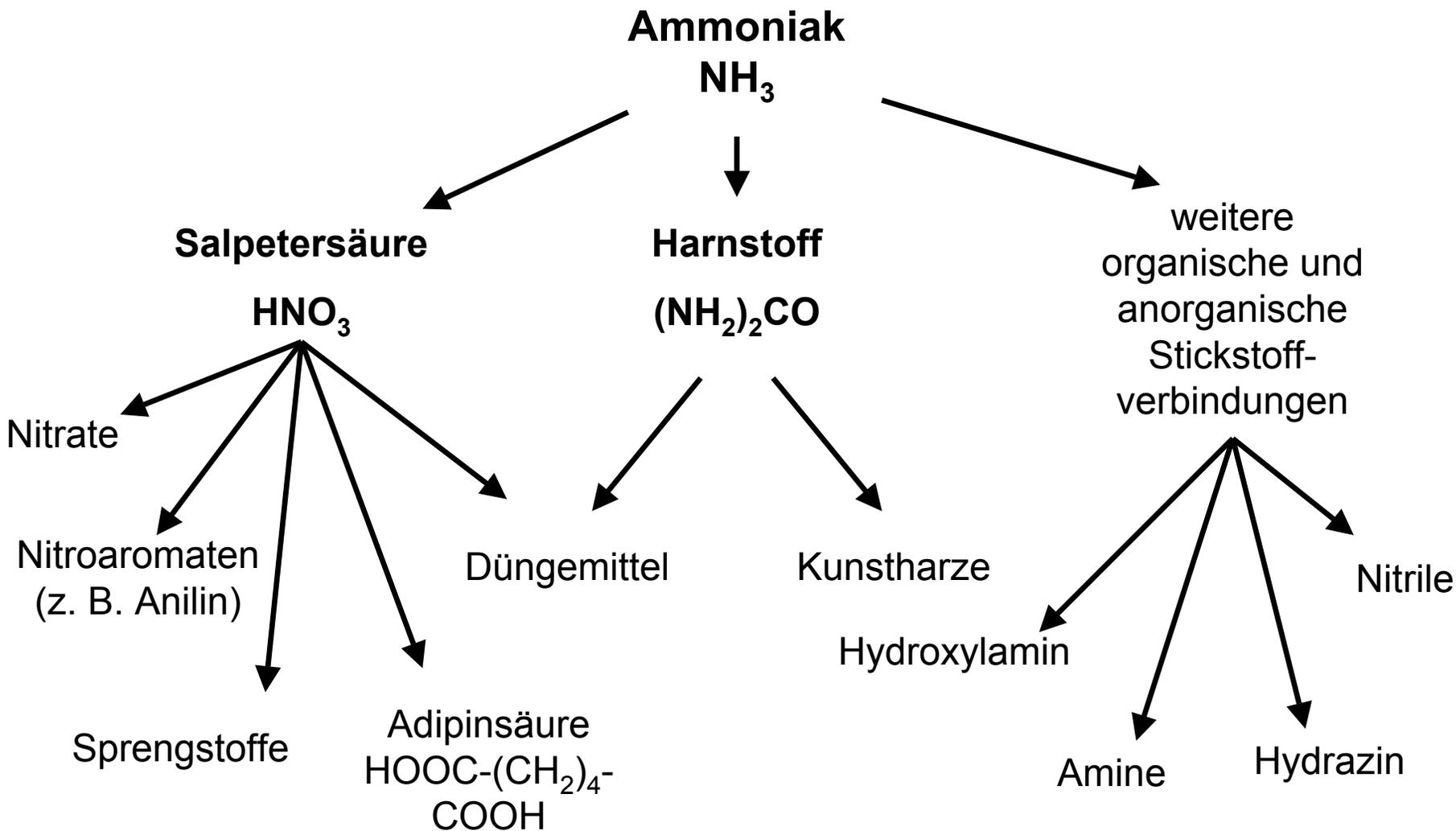


## Ökonomische Bedeutung:

- Weltweite, jährliche Ammoniakproduktion beträgt ca.  $97 \cdot 10^6$  t (im Jahr 1997)
- 90% der weltweiten Ammoniaksynthese wird durch das Haber-Bosch-Verfahren realisiert.
- NH<sub>3</sub>-Synthese einzig technisch bedeutsame Verfahren, bei dem der reaktionsträge Stickstoff der Luft in chemische Verbindungen überführt wird.
- Ammoniak Vorläufersubstanz für z. B. Düngemittel und Sprengstoffe
- Ca. 3% des Weltenergieverbrauches wird zur Synthese von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren verwendet.



# Bedeutung/Verwendung von Ammoniak



# Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren

