

# Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

## 12. Heterogene Katalyse

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- ❏ Oberflächenprozesse, insbesondere Ad- und Desorption, spielen eine entscheidende Rolle bei der heterogenen Katalyse.
- ❏ Kinetische Untersuchungen oberflächenkatalysierter Reaktionen genügen nicht zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen.
- ❏ Die konkrete Oberflächenbeschaffenheit ist entscheidend für die stattfindenden Prozesse und damit die Katalyse.
- ❏ Zwei wichtige Mechanismen der heterogenen Katalyse sind Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismus.
- ❏ Einige der (nicht nur) wirtschaftlich bedeutsamsten Reaktionen werden großtechnisch heterogen katalysiert durchgeführt.

Besonderheiten der heterogenen Katalyse

Struktur von und Prozesse an festen Oberflächen

Mechanismen der heterogenen Katalyse

Prominente Beispiele heterogener Katalyse

### homogene Katalyse

Reaktanten und Katalysator liegen in der gleichen Phase vor; typischerweise ist die Phase Gas oder Lösung.

### heterogene Katalyse

Reaktanten und Katalysator liegen in unterschiedlichen Phasen vor; meist handelt es sich um Gasphase oder Lösung für die Reaktanten in Zusammenhang mit Festkörper-Katalysatoren.

 homogene Katalyse war Thema der letzten Vorlesung

## Heterogene Katalyse

- ▶ grundsätzliche Gemeinsamkeiten mit der homogenen Katalyse
- ▶ Adsorption und Desorption an (katalytischen) Oberflächen von besonderer Bedeutung
- ▶ zusätzlich Diffusionsprozesse (vgl. homogene Katalyse in Lösung)
- ☛ heterogene Katalyse dominiert von Oberflächenprozessen

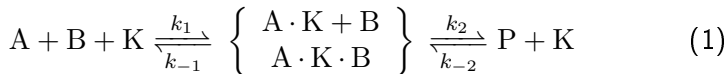
## Konsens

Kinetische Messungen alleine erlauben keine Aussagen zum jeweiligen Reaktionsmechanismus der heterogenen Katalyse.

### Katalysator

Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beschleunigt, ohne selbst dabei (netto) verbraucht zu werden

allgemeines Schema einer katalysierten Reaktion



A, B – Edukte, P – Produkt, K – Katalysator

- ☛ Katalysator interagiert i.d.R. mit mindestens einem Edukt

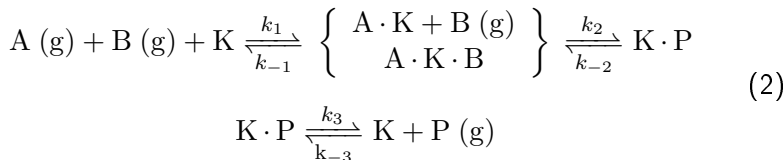
### Wiederholung: Wie funktioniert Katalyse?

- ▶ Absenken der notwendigen Aktivierungsenergie für eine Reaktion
- ▶ kein Unterschied in  $\Delta G$
- ▶ Erinnerung: Thermodynamik definiert die Grenzen des Möglichen, Kinetik bestimmt die Geschwindigkeit eines Vorgangs
- ▶ Verringerung von  $E_A$  auf unterschiedlichem Weg möglich: alternativer Reaktionsweg, Stabilisierung des Übergangszustands

### Wichtig

Ein Katalysator beeinflusst lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit, ändert aber nichts an der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\ominus$  oder der thermodynamischen Lage des Gleichgewichtes einer Reaktion.

### Erweiterung des Schemas auf die heterogene Katalyse



A, B – Edukte, P – Produkt, K – Katalysator

- ▶ zusätzlich Adsorptions- und Desorptionsvorgänge
- 👉 Die Edukte und Produkte müssen nicht in Gasphase, sondern können auch in flüssiger Phase vorliegen.



### Mindestens fünf Schritte einer heterogen katalysierten Reaktion

- 1 Diffusion der Reaktanten zum Katalysator hin
  - 2 Adsorption der Reaktanten an der Katalysatoroberfläche
  - 3 Reaktion zwischen den Reaktanten
  - 4 Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
  - 5 Diffusion der Produkte vom Katalysator weg
- ▶ 1, 3 und 5 auch in der homogenen Katalyse (zumindest in Lösung)
  - ▶ 2 und 4 (Adsorption und Desorption) wesentlicher Unterschied, machen Untersuchung der heterogenen Katalyse kompliziert
  - ☛ Diffusionsprozesse oft zur Vereinfachung nicht betrachtet

### Wiederholung: Faktoren, die die Adsorption beeinflussen

- ▶ chemische Natur des Adsorptivs; selektive Adsorption
- ▶ chemische Natur des Adsorbens
- ▶ Oberflächenentwicklung des Adsorbens
- ▶ Struktur der Oberfläche (Flächenspezifität der Adsorption)
- ▶ Druck des Adsorptivs in der Gasphase bzw. seiner Konzentration in Lösung
- ▶ Temperatur
- ▶ Gegenwart anderer Adsorptive (Verdrängungsadsorption)
- 👉 Aufklärung von Mechanismen der heterogenen Katalyse rein aus kinetischen Daten quasi unmöglich, da Adsorption (und Desorption) oft die entscheidende Rolle spielt.

## Wichtig

Kernaspekt der heterogenen Katalyse ist, dass Moleküle im adsorbierten Zustand für die gewünschte Reaktion eine wesentlich kleinere Aktivierungsenergie aufweisen als im gasförmigen oder gelösten Zustand.

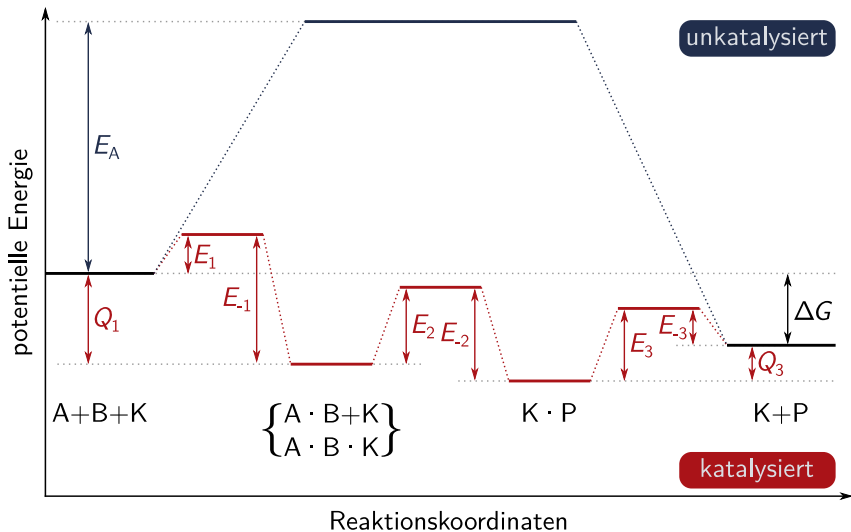
## Frage

Worauf ist die Verringerung der Aktivierungsenergie zurückzuführen?

- ▶ Physi-/Chemisorption: Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorptiv verändern Bindungssituation innerhalb des Adsorptivs
- ▶ zusätzliche Bindung an das Substrat schwächt Bindungen innerhalb des Adsorptivs (spektroskopisch nachweisbar)

# Heterogene Katalyse

## Schema des Reaktionsverlaufs



### Allgemeine Kriterien für heterogen katalysierte Reaktionen

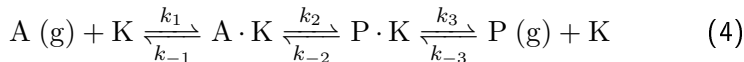
- ▶  $Q_1$  – bei Adsorption der Edukte freigesetzte (Wärme-)Energie
  - eher groß
  - aktiviert die adsorbierten Moleküle für die folgende Reaktion
- ▶  $E_1$  (Adsorption),  $E_2$  (Reaktion),  $E_3$  (Desorption)
  - Aktivierungsenergien der Teilschritte
  - möglichst klein
- ▶  $Q_3$  – bei Desorption der Produkte aufgewandte (Wärme-)Energie
  - möglichst klein
  - wichtig für effiziente Desorption der Produkte
- ☛ rein qualitative Betrachtung
- ☛ hilfreich für ein Verständnis der grundlegenden Vorgänge

## Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen

einfachstes mögliches Beispiel: Zerfallsreaktion



Drei Teilschritte:



- Vernachlässigung der Diffusion der Reaktanten und Produkte zur und von der Oberfläche
- Trotzdem Reihe weiter vereinfachender Annahmen
- Ziel: Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion

### Vereinfachende Annahmen

- ▶ Einstellung eines stationären Zustands am Katalysator
  - nach kurzer Anlaufphase
  - Belegung der Katalysatoroberfläche ( $\theta$ ) zeitlich konstant
- ▶ Rückreaktion gegenüber Hinreaktion bedeutungslos
  - $k_{-2} \ll k_2$
  - Gleichgewicht auf Seite der Produkte
- ▶ Readsorption der Produkte ebenfalls vernachlässigbar
  - $k_{-3} \ll k_3$
  - bei Adsorption der Produkte freigesetzte Energie klein

### Fahrplan

- ▶ Geschwindigkeitsgesetze für die Teilreaktionen aufstellen
- ▶ Geschwindigkeitsgesetz unabhängig von den Belegungsgraden  $\theta_i$

Weist man nun jedem Teilschritt  $i$  eine Geschwindigkeit  $v_i$  zu, so ergibt sich mit den obigen Annahmen für die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$ :

$$v_R = \frac{d[\text{P (g)}]}{dt} = v_3 \quad (5)$$

Für die einzelnen Teilgeschwindigkeiten unter Annahme eines stationären Zustands am Katalysator (konstanter Bedeckungsgrad):

$$v_1 = \frac{d[\text{A} \cdot \text{K}]}{dt} = v_{-1} + v_2 \quad (6)$$

$$v_2 = \frac{d[\text{P} \cdot \text{K}]}{dt} = v_3 \quad (7)$$

☛ Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Bedeckungsgrades  $\theta$



Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Bedeckungsgrades  $\theta$

- ▶  $\theta_i$  – Bruchteil der aktiven Oberfläche
- ▶  $1 - \sum_i \theta_i$  – noch freier Oberflächenanteil

Annahme: jedes Adsorbat benötigt einen Platz

$$v_1 = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_P) \quad (8)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \theta_A \quad (9)$$

$$v_2 = k_2 \theta_A \quad (10)$$

$$v_3 = k_3 \theta_P \quad (11)$$

- ☛ Bedeckungsgrade im Allgemeinen nicht experimentell zugänglich
- ☛  $v_R$  unabhängig von  $\theta_i$  formulieren

Ausgangspunkt: Gesamtreaktionsgeschwindigkeit  $v_R$  :

$$v_R = v_3 \qquad v_3 = k_3 \theta_P \qquad (12)$$

$$v_R = k_3 \theta_P \qquad (13)$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_2$  aufgrund der oben genannten Annahmen identisch mit  $v_3$  ist, gilt:

$$v_2 = v_3 \qquad v_2 = k_2 \theta_A \qquad (14)$$
$$v_3 = k_3 \theta_P$$

$$k_2 \theta_A = k_3 \theta_P \qquad (15)$$

$$\theta_A = \frac{k_3}{k_2} \theta_P \qquad (16)$$

### Zwischenstand

- ▶ Ausdruck für  $\theta_A$
- ▶ lässt sich später in Ausdruck für  $\theta_P$  einsetzen

nächster Schritt: Ausdruck für  $\theta_P$

$$\begin{aligned}v_1 &= k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_P) \\v_1 &= v_{-1} + v_2 \\v_{-1} &= k_{-1} \theta_A \\v_2 &= k_2 \theta_A\end{aligned}\tag{17}$$

$$k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_P) = k_{-1} \theta_A + k_2 \theta_A\tag{18}$$

- ☛ Umstellen nach  $\theta_P$
- ☛ Beziehung für  $\theta_A$  einsetzen

Umstellen nach  $\theta_P$

$$0 = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_P) - k_{-1} \theta_A - k_2 \theta_A \quad \theta_A = \frac{k_3}{k_2} \theta_P \quad (19)$$

$$0 = k_1 p_A \left( 1 - \frac{k_3}{k_2} \theta_P - \theta_P \right) - k_{-1} \frac{k_3}{k_2} \theta_P - k_2 \frac{k_3}{k_2} \theta_P \quad (20)$$

$$0 = k_1 p_A - k_1 p_A \frac{k_3}{k_2} \theta_P - k_1 p_A \theta_P - k_{-1} \frac{k_3}{k_2} \theta_P - k_3 \theta_P \quad (21)$$

$$k_1 p_A = \theta_P \left( k_1 p_A \frac{k_3}{k_2} + k_1 p_A + k_{-1} \frac{k_3}{k_2} + k_3 \right) \quad (22)$$

$$\theta_P = \frac{k_1 p_A}{k_1 p_A \frac{k_3}{k_2} + k_1 p_A + k_{-1} \frac{k_3}{k_2} + k_3} \quad (23)$$

### Weitere Vereinfachungen

$$\theta_P = \frac{k_1 p_A}{k_1 p_A \frac{k_3}{k_2} + k_1 p_A + k_{-1} \frac{k_3}{k_2} + k_3} \frac{k_2}{k_1} \quad (24)$$

$$\theta_P = \frac{k_2 p_A}{k_3 p_A + k_2 p_A + \frac{k_{-1} k_3}{k_1} + \frac{k_3 k_2}{k_1}} \quad (25)$$

$$\theta_P = \frac{k_2 p_A}{(k_2 + k_3) p_A + (k_{-1} + k_2) \frac{k_3}{k_1}} \quad (26)$$

### Ergebnis

$$v_R = k_3 \theta_P = \frac{k_2 k_3 p_A}{(k_2 + k_3) p_A + (k_{-1} + k_2) \frac{k_3}{k_1}} \quad (27)$$

### Betrachtung zweier Grenzfälle

- ▶ geringer Partialdruck  $p_A$
- ▶ hoher Partialdruck  $p_A$

### Vorgehen: Umformung des Nenners

$$v_R = \frac{k_2 k_3 p_A}{(k_2 + k_3) p_A + (k_{-1} + k_2) \frac{k_3}{k_1}} = \frac{k_2 k_3 p_A}{p_A + \underbrace{\frac{(k_{-1} + k_2) k_3}{k_2 + k_3}}_x} \quad (28)$$

- ☛ qualitative Diskussion zweier Grenzfälle:  $p_A \ll x$  und  $p_A \gg x$

Fall 1: geringer Partialdruck  $p_A$

$$v_R = \frac{k_2 k_3 p_A}{(k_2 + k_3) p_A + (k_{-1} + k_2) \frac{k_3}{k_1}} \quad p_A \ll \frac{k_{-1} + k_2}{k_2 + k_3} \frac{k_3}{k_1} \quad (29)$$

☛  $p_A$  mitsamt Vorfaktor vernachlässigbar,  $(k_2 + k_3)$  ebenfalls klein

Einfaches Kürzen ergibt:

$$v_R \approx \frac{k_2 k_3 p_A}{(k_{-1} + k_2) \frac{k_3}{k_1}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} p_A \quad (30)$$

- ☛ Adsorption ( $k_1$ ) und Reaktion ( $k_2$ ) geschwindigkeitsbestimmend
- ☛ Reaktion erster Ordnung

Fall 2: hoher Partialdruck  $p_A$

$$v_R = \frac{k_2 k_3 p_A}{(k_2 + k_3) p_A + (k_{-1} + k_2) \frac{k_3}{k_1}} \quad p_A \gg \frac{k_{-1} + k_2}{k_2 + k_3} \frac{k_3}{k_2} \quad (31)$$

☛ rechter Term im Nenner vernachlässigbar

Einfaches Kürzen ergibt:

$$v_R \approx \frac{k_2 k_3 p_A}{(k_2 + k_3) p_A} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} \quad (32)$$

- ☛ Reaktion ( $k_2$ ) und Desorption ( $k_3$ ) geschwindigkeitsbestimmend
- ☛ Substrat gesättigt, Reaktion nullter Ordnung



### Ergebnis der Betrachtung der Grenzfälle

- ▶ Reaktionsordnung druckabhängig
- ▶ geringer Partialdruck  $p_A$ :  $v_R$  erster Ordnung
- ▶ hoher Partialdruck  $p_A$ :  $v_R$  nullter Ordnung

### ? Frage

An welche anderen besprochenen Vorgänge erinnert dieses Verhalten einer druck- bzw. konzentrationsabhängigen Reaktionsordnung?

### qualitativ identisches Verhalten

- ▶ Langmuir-Isotherme
- ▶ Enzymkinetik nach Michaelis und Menten

### Vergleich der mathematischen Struktur

$$v_R = \frac{k_2 k_3 p_A}{(k_{-1} + k_2) \frac{k_3}{k_1} + (k_2 + k_3) p_A} \quad \text{heterogen katalysierte} \quad (33)$$


Zerfallsreaktion

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \text{Langmuir-} \quad (34)$$

Isotherme

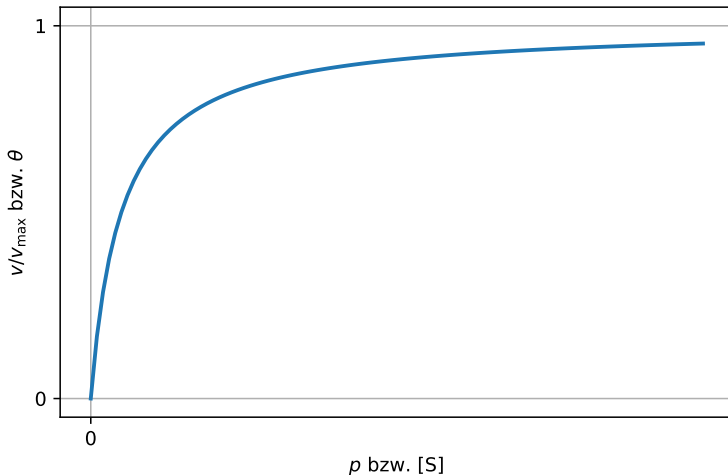
$$v_0 = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad \text{Michaelis-Menten} \quad (35)$$

$$y = \frac{x}{1 + x} \quad \text{allgemein} \quad (36)$$

 Kurvenverlauf identisch: Sättigungskurve

# Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen

## Allgemeiner Kurvenverlauf



Besonderheiten der heterogenen Katalyse

Struktur von und Prozesse an festen Oberflächen

Mechanismen der heterogenen Katalyse

Prominente Beispiele heterogener Katalyse

## Wichtige Erkenntnis

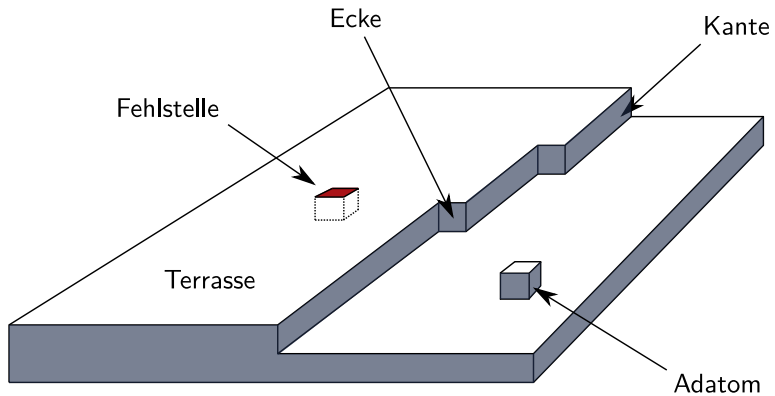
- ▶ Festkörperoberflächen verhalten sich anders als das Innere von Festkörpern

## Grund

- ▶ Atome/Moleküle an der Oberfläche haben weniger Bindungspartner als jene innerhalb des Festkörpers
- ▶ entscheidend für die Reaktivität von Oberflächen

## Zahl der Defekte

- ▶ hängt u.a. von der Art des Schnitts durch einen Festkörper ab
- ▶ Schnitt entlang 100: quasi nur Terrassen, wenige Defekte
- ▶ Schnitt entlang 111: viele Ecken



### ❓ Frage

Was ist die Auflösung heute verfügbarer Methoden zur Abbildung von Oberflächen? Lassen sich einzelne Moleküle und Atome in ihrer räumlichen Anordnung „sichtbar“ machen?

### Einige Untersuchungsmethoden nach Anwendungsgebiet

- ▶ Zusammensetzung von Oberflächen (XPS/UPS, Auger)
- ▶ Strukturveränderung durch Adsorption (LEED)
- ▶ Oberflächenstruktur (SEM, AFM, STM)
- ▶ Bindungssituation in Molekülen (FTIR)

### Adsorptionsrate $r_A$

Rate, mit der Teilchen auf der Oberfläche adsorbiert werden; steht aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes stets in Beziehung zu einer Desorptionsrate. Einfachste mathematische Formulierung:

$$r_A = sZ \quad (37)$$

- ▶ Haftkoeffizient  $s$ 
  - Wahrscheinlichkeit eines Teilchens, an der Oberfläche zu haften
- ▶ Stoßzahl  $Z$ 
  - Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit auf die Oberfläche treffen



### Stoßzahl

- ▶ kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie abgeschätzt werden

$$Z_W = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (38)$$

### Haftkoeffizient

- ▶ stark vom untersuchten Objekt abhängig
- ▶ wichtige Faktoren: Oberflächenstruktur, Bedeckungsgrad etc.

$$s = v \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (39)$$

- ▶ gleiche mathematische Gestalt wie Arrhenius-Gleichung
- ▶ präexponentieller Faktor  $v$ , Aktivierungsenergie der Adsorption  $E_A$

### ? Frage

Was ist funktional die Bedeutung des präexponentiellen Faktors in der Arrhenius-Gleichung? Was bedeutet das für den Haftkoeffizienten?

- ▶ Aktivierungsenergie
  - resultiert aus den Veränderungen am Adsorbat
  - manche dissoziieren ( $H_2$ ,  $O_2$ ), andere ändern Konfiguration ( $CO_2$ )
- ▶ präexponentieller Faktor
  - Haftwahrscheinlichkeit eines Teilchens an freiem Adsorbatplatz
  - Anteil der freien Adsorbatplätze
- ▶ Beispiele für Werte des Haftkoeffizienten an Fe
  - Chemisorption von  $O_2$  und  $H_2$ : 1
  - Chemisorption von  $N_2$  bei Normalbedingungen:  $1 \times 10^{-6}$

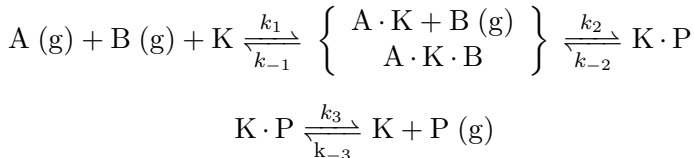
Besonderheiten der heterogenen Katalyse

Struktur von und Prozesse an festen Oberflächen

Mechanismen der heterogenen Katalyse

Prominente Beispiele heterogener Katalyse

### Allgemeines Schema der heterogenen Katalyse



### zwei Grenzfälle

- ▶ beide Reaktanten interagieren mit dem Katalysator
- ▶ nur ein Reaktant interagiert mit dem Katalysator
  
- ☛ starke Vereinfachung
- ☛ Grenzfälle früh beschrieben und nach ihren Entwicklern benannt

### Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

- ▶ beide Reaktanten adsorbieren auf der Katalysatoroberfläche
- ▶ reagieren anschließend beim Aufeinandertreffen miteinander
- ☛  $v$  von Adsorption *beider* Reaktanten abhängig



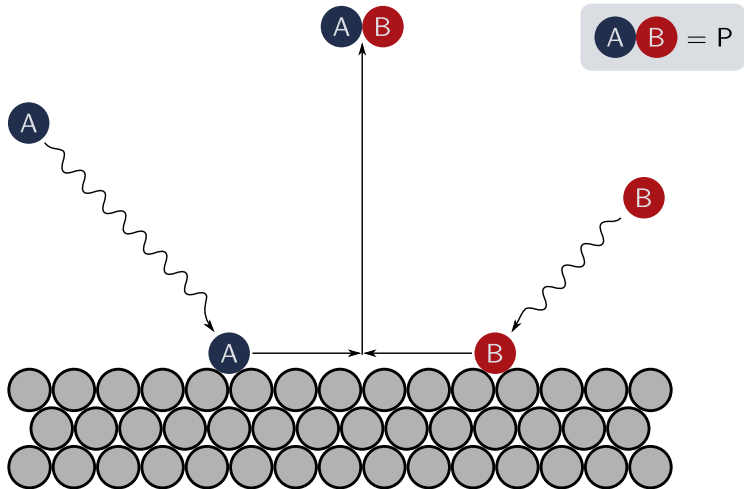
Annahme: Langmuir-Isotherme gültig für A und B:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad (41)$$

$$v = \frac{k_R K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \qquad (42)$$

# Mechanismen der heterogenen Katalyse

## Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus



### Eley-Rideal-Mechanismus

- ▶ nur ein Reaktant adsorbiert auf der Katalysatoroberfläche
- ▶ Reaktion durch Diffusion des zweiten Reaktionspartners
- ☛  $v$  von Adsorption *eines* Reaktanten abhängig



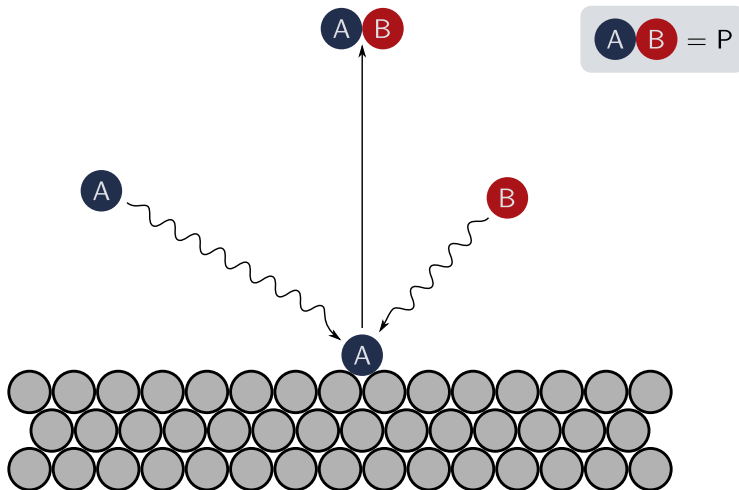
Annahme: Langmuir-Isotherme gültig für A:

$$\theta_A = \frac{K p_A}{1 + K p_A} \qquad (44)$$

$$v = \frac{k_R K p_A p_B}{1 + K p_A} \qquad (45)$$

# Mechanismen der heterogenen Katalyse

## Eley-Rideal-Mechanismus





### Vergleich der Geschwindigkeitsgesetze

$$v = \frac{k_R K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad \text{Langmuir-Hinshelwood} \quad (46)$$

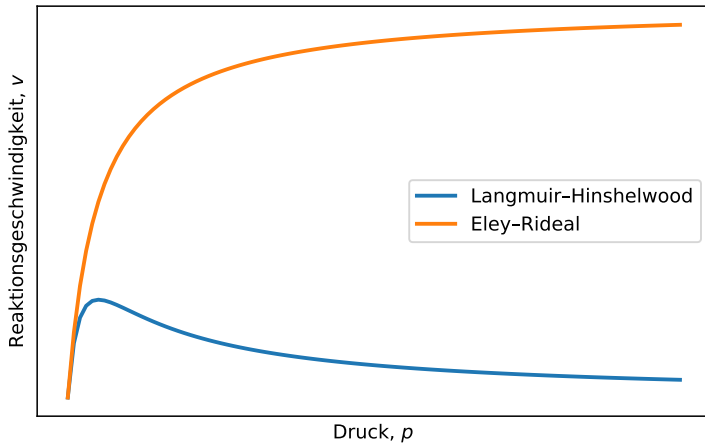
$$v = \frac{k_R K p_A p_B}{1 + K p_A} \quad \text{Eley-Rideal} \quad (47)$$

### Experimentelle Unterscheidung

- ▶  $p_B$  konstant halten
- ▶  $v$  als Funktion von  $p_A$  messen und auftragen

# Mechanismen der heterogenen Katalyse

## Vergleich und Unterscheidung der Mechanismen



Besonderheiten der heterogenen Katalyse

Struktur von und Prozesse an festen Oberflächen

Mechanismen der heterogenen Katalyse

Prominente Beispiele heterogener Katalyse

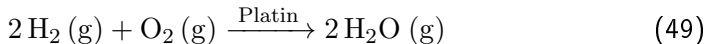
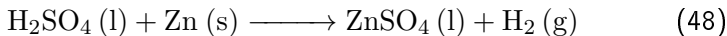
## Prominente Beispiele heterogener Katalyse

- ▶ Döbereinersches Feuerzeug
  - frühes 19. Jahrhundert
  - großer kommerzieller Erfolg
- ▶ Haber–Bosch-Verfahren
  - frühes 20. Jahrhundert
  - Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff
- ▶ Ostwald-Verfahren
  - frühes 20. Jahrhundert
  - Salpetersäuresynthese aus Ammoniak
- ☛ zur Erinnerung: ca. 90% aller großtechnisch genutzten chemischen Prozesse werden katalysiert
- ☛ Haber–Bosch- und Ostwald-Verfahren greifen ineinander

### Döbereinersches Feuerzeug

- ▶ Vermutlich eine der ersten kommerziellen und erfolgreichen Verwendungen heterogener Katalyse.
- ▶ Grundprinzip: Katalyse der Knallgasreaktion an Platin unter Entzündung des Gases.

Ablaufende Reaktionen:



- ☛ erster Schritt ist *keine* Katalyse (warum?)
- ☛ Platinschwamm dient als Katalysator (warum Schwamm?)

### Aufbau und Funktionsweise

- ▶ Ein Zinkstück befindet sich innerhalb einer Glasglocke in einem Behälter mit verdünnter Schwefelsäure.
- ▶ Die Glasglocke kann nach oben durch ein Ventil belüftet werden.
- ▶ Über dem Ventil befindet sich ein Platinschwamm.
- ▶ Zink reagiert mit Schwefelsäure zu Zinksulfat unter Freisetzung von Wasserstoff.
- ▶ Der Wasserstoff entzündet sich am katalytisch wirkenden Platin und verbrennt mit (Luft-)Sauerstoff zu Wasser.
- ▶ Bei geschlossenem Ventil verdrängt entstehender Wasserstoff die Schwefelsäure soweit, dass sie Kontakt mit dem Zink verliert, die Wasserstoffbildung hört auf.

# Prominente Beispiele heterogener Katalyse

Döbereinersches Feuerzeug

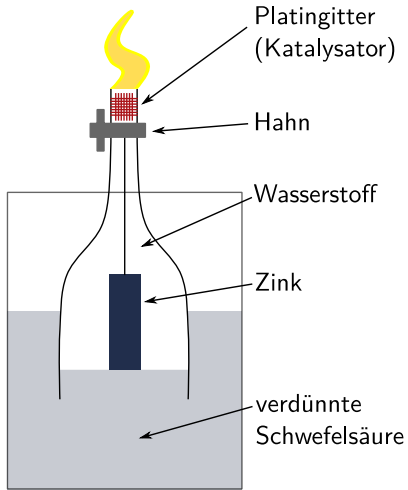


Abb. rechts © D. Dauer, CC-BY-SA 4.0

### Ammoniaksynthese aus den Elementen



☛ großtechnisch durch das Haber–Bosch-Verfahren realisiert

#### ? Frage

Was ist bei der Reaktion von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  zu  $\text{NH}_3$  die Herausforderung aus chemischer Sicht? (Hinweis:  $\Delta G^\ominus = -32,37 \text{ J mol}^{-1}$  bei 300 K).

Die enorm stabile Dreifachbindung von  $\text{N}_2$ :

$$E_{\text{diss}} = 941,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



### ? Frage

Was ist die (wirtschaftliche) Bedeutung dieser Reaktion und damit des Haber–Bosch-Verfahrens?

- ▶ technisch-industriell
  - Ammoniak Ausgangspunkt für quasi alle anderen synthetisch hergestellten Stickstoffverbindungen
  - mengenmäßig am bedeutsamsten: Kunstdünger (Ammoniumnitrat)
  - Ammoniumnitrat gleichzeitig potenter Sprengstoff
- ▶ generelle Bedeutung für das Leben auf der Erde
  - Stickstoff wesentlicher Bestandteil biologischer Moleküle (Aminosäuren, DNA)
  - molekularer Stickstoff für die meisten Lebewesen nicht verwertbar

Hinweis auf Bedeutung des Verfahrens

bislang drei (!) Nobelpreise



1918 Fritz Haber

„für die Synthese von Ammoniak aus seinen Elementen“

1931 Carl Bosch (gemeinsam mit Friedrich Bergius)

„in Anerkennung ihrer Beiträge zu Erfindung und Entwicklung chemischer Hochdruckverfahren“

2007 Gerhard Ertl

„für seine Untersuchungen chemischer Prozesse an festen Oberflächen“

### Problem der Reaktion von $N_2$ und $H_2$

- ▶  $N\equiv N$ -Bindung muss aufgebrochen werden
- ▶ Aktivierungsenergie ca.  $E_{\text{diss}}(N_2) = 941,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ▶ zur Erinnerung:  $\Delta G^\ominus = -32,37 \text{ J mol}^{-1}$  bei 300 K

### Thermodynamik vs. Kinetik

Das Gleichgewicht liegt *thermodynamisch* bei  $NH_3$ ,  
die Aktivierungsenergie verhindert *kinetisch* die Reaktion.

### Situation auf einem Eisen-Katalysator

- ▶  $E_{\text{diss}}(N_2) \approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ▶ zusätzlich dissoziative Chemisorption von  $H_2$

### typische Parameter der Haber–Bosch-Reaktion

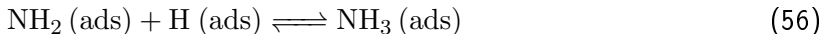
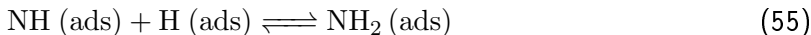
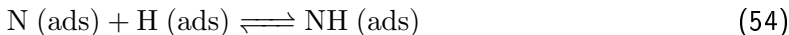
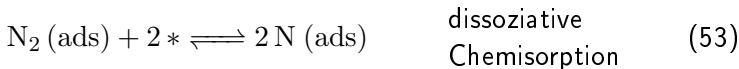
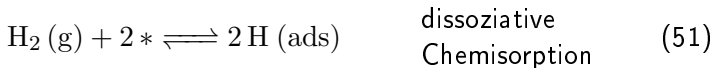
- ▶ Druck: 250 bis 350 bar
- ▶ Temperatur: 450 bis 550 °C
- ▶ Ca. 1% der Weltenergieproduktion gehen in das Haber–Bosch-Verfahren.

### ? Frage

Was sind technische Herausforderungen des Haber–Bosch-Verfahrens?

- ▶ Material für den Reaktor, das den Bedingungen standhält
- ▶ Verhinderung der Diffusion von Wasserstoff

### Experimentell bestätigte Teilreaktionen



\* – freie Bindungsstelle auf dem Katalysator

Rate der Ammoniak-Katalyse von zwei Parametern abhängig

- ▶ Aktivierungsenergie für die dissoziative Chemisorption von  $N_2$  ausgehend vom physisorbierten Vorläuferzustand
- ▶ Stärke der resultierenden N–Metall-Bindung
- ☛ Beide Parameter variieren je nach eingesetztem Metall.

zwei Trends mit zunehmender Zahl von  $d$ -Elektronen

- ▶ Stärke der N–Metall-Bindung verringert sich  
sollte zu einer Zunahme der Produktion von  $NH_3$  (g) führen
- ▶ Aktivierungsbarriere der dissoziativen Chemisorption von  $N_2$  steigt  
führt zu einer Abnahme der Produktion von  $NH_3$  (g)
- ☛ Ergebnis: „Vulkan-Kurve“ (aufgrund der Form)  
klares Maximum, Abnahme für weniger und mehr  $d$ -Elektronen

### Effizienz einer oberflächenkatalysierten Reaktion

- ▶ von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig

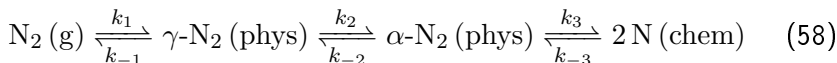
### Beispiel Eisen

- ▶ 111-Oberfläche: rau
  - höchste katalytische Aktivität
- ▶ 110-Oberfläche: glatt
  - quasi keine katalytische Aktivität
- 👉 Ergebnis ausführlicher experimenteller Untersuchungen: katalytische Aktivität von Aktivierungsbarrieren der dissoziativen Chemisorption von  $N_2(g)$  an die Oberfläche abhängig
- 👉 genauerer Blick auf die Adsorption von  $N_2(g)$

### Adsorption von $N_2$ (g)

- ▶ relativ komplexer Prozess
- ▶ zwei Adsorptionszustände für die Physisorption
  - $\gamma$ - $N_2$  –  $N_2$ -Molekül senkrecht auf der Oberfläche
  - $\alpha$ - $N_2$  –  $N_2$ -Molekül parallel auf der Oberfläche

### Allgemeines Schema der Adsorption von $N_2$



„phys“ – Physisorption; „chem“ Chemisorption des Stickstoffs.

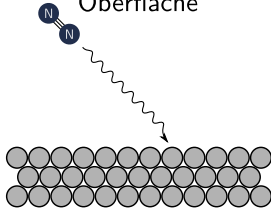
- ▶ Physisorptionswärme sehr klein
- ▶ Raumtemperatur: Desorptionsrate überwiegt Chemisorption



# Prominente Beispiele heterogener Katalyse

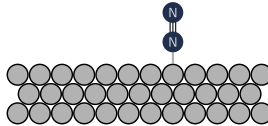
Adsorption von  $N_2$  (g)

**1** Diffusion zur Oberfläche

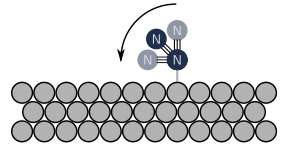


**2** Physisorption

$\gamma$ - $N_2$

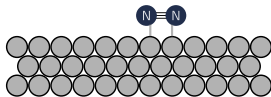


**3** Umlagerung



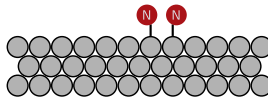
**4** Physisorption

$\alpha$ - $N_2$

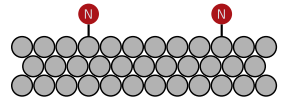


**5** Chemisorption

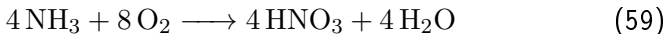
2 N



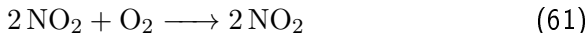
**6** Diffusion auf der Oberfläche



### Salpetersäuresynthese aus Ammoniak



### Ostwald-Verfahren



- ☛ großtechnische Herstellung von Salpetersäure
- ☛ Ammoniak bevorzugt durch Haber-Bosch-Verfahren gewonnen

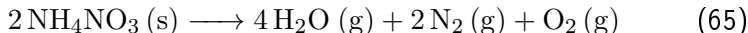
### Ammoniumnitrat-Synthese aus Ammoniak und Salpetersäure



- ☛ Verknüpfung von Haber–Bosch- und Ostwald-Verfahren

### Bedeutung von Ammoniumnitrat

- ▶ Düngemittel (Hauptbestandteil von Kunstdünger)
- ▶ Sprengstoff
  - kann durch starke Initialzündung detonieren
  - setzt sich dabei vollständig in gasförmige Produkte um





- ❏ Oberflächenprozesse, insbesondere Ad- und Desorption, spielen eine entscheidende Rolle bei der heterogenen Katalyse.
- ❏ Kinetische Untersuchungen oberflächenkatalysierter Reaktionen genügen nicht zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen.
- ❏ Die konkrete Oberflächenbeschaffenheit ist entscheidend für die stattfindenden Prozesse und damit die Katalyse.
- ❏ Zwei wichtige Mechanismen der heterogenen Katalyse sind Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismus.
- ❏ Einige der (nicht nur) wirtschaftlich bedeutsamsten Reaktionen werden großtechnisch heterogen katalysiert durchgeführt.