

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

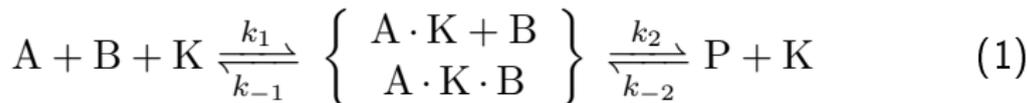
Konsens

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

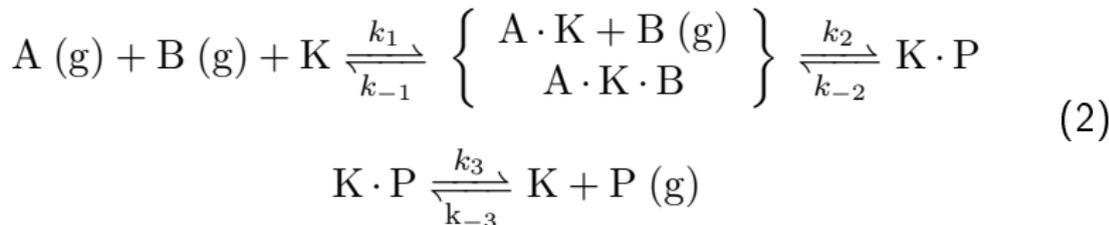
Wiederholung: Wie funktioniert Katalyse?

- ▶ Absenken der notwendigen Aktivierungsenergie für eine Reaktion
- ▶ kein Unterschied in ΔG
- ▶ 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 ΔG^\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.

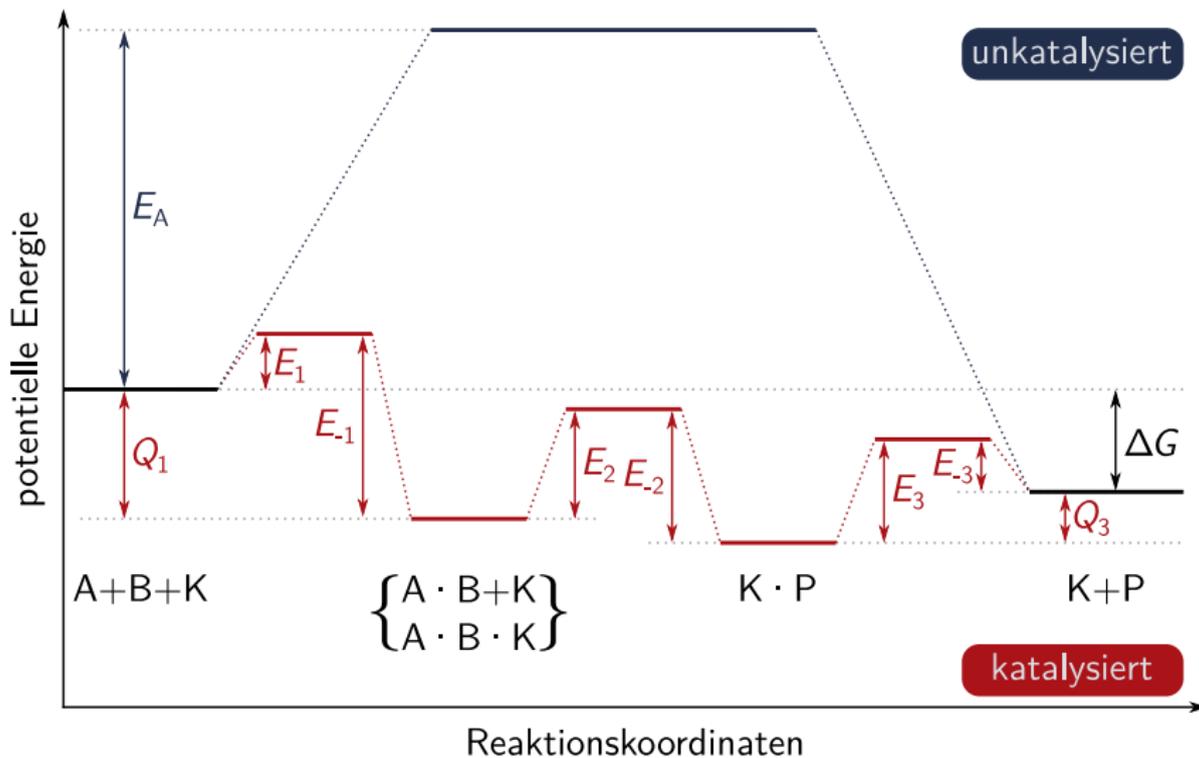
❓ Frage

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 (θ) 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 θ_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 θ

Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Bedeckungsgrades θ

- ▶ θ_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 θ_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 θ_A
- ▶ lässt sich später in Ausdruck für θ_P einsetzen

nächster Schritt: Ausdruck für θ_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 θ_P
- ☛ Beziehung für θ_A einsetzen

Umstellen nach θ_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

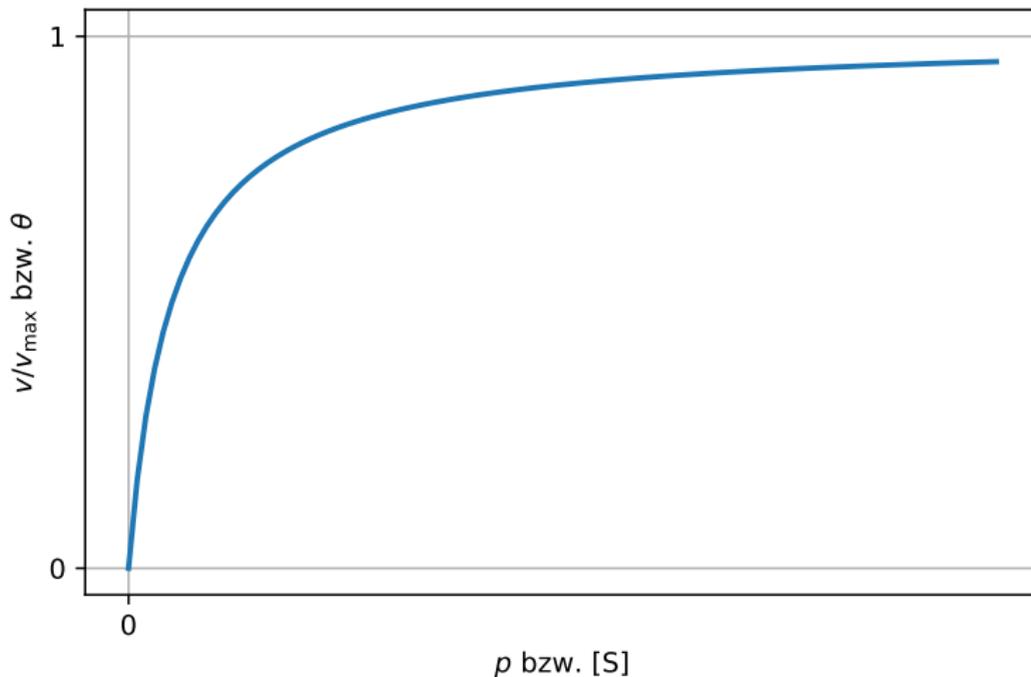
$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \text{Langmuir-} \quad (34)$$

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



Besonderheiten der heterogenen Katalyse

Struktur von und Prozesse an festen Oberflächen

Mechanismen der heterogenen Katalyse

Prominente Beispiele heterogener Katalyse

Wichtige Erkenntnis

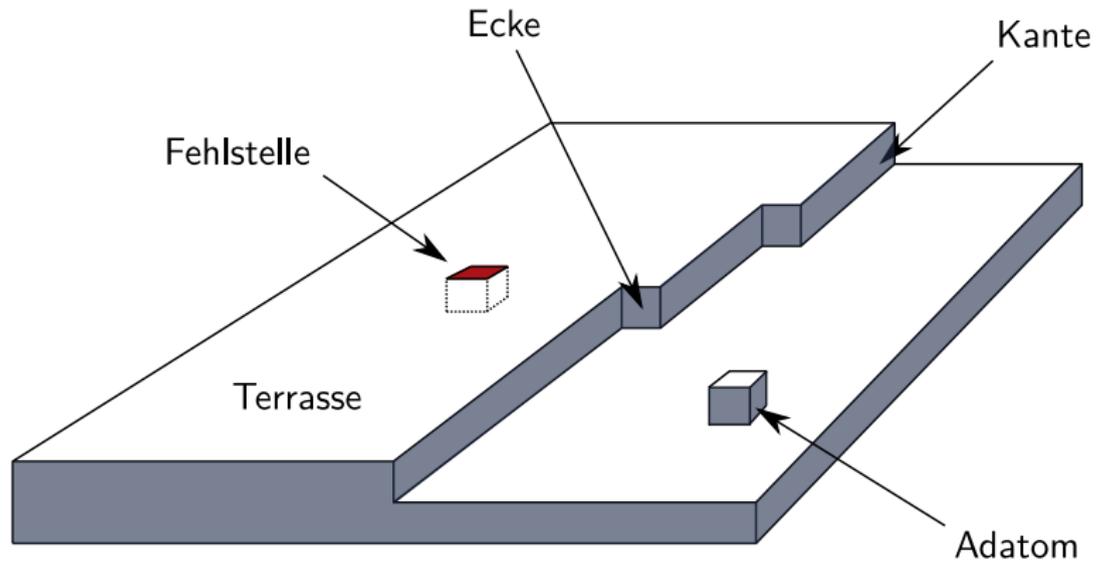
- ▶ Festkörperoberflächen verhalten sich anders als das Innere von Festkörpern

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: 1×10^{-6}

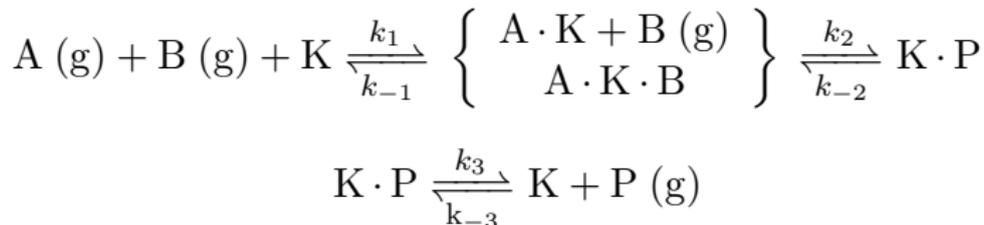
Besonderheiten der heterogenen Katalyse

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



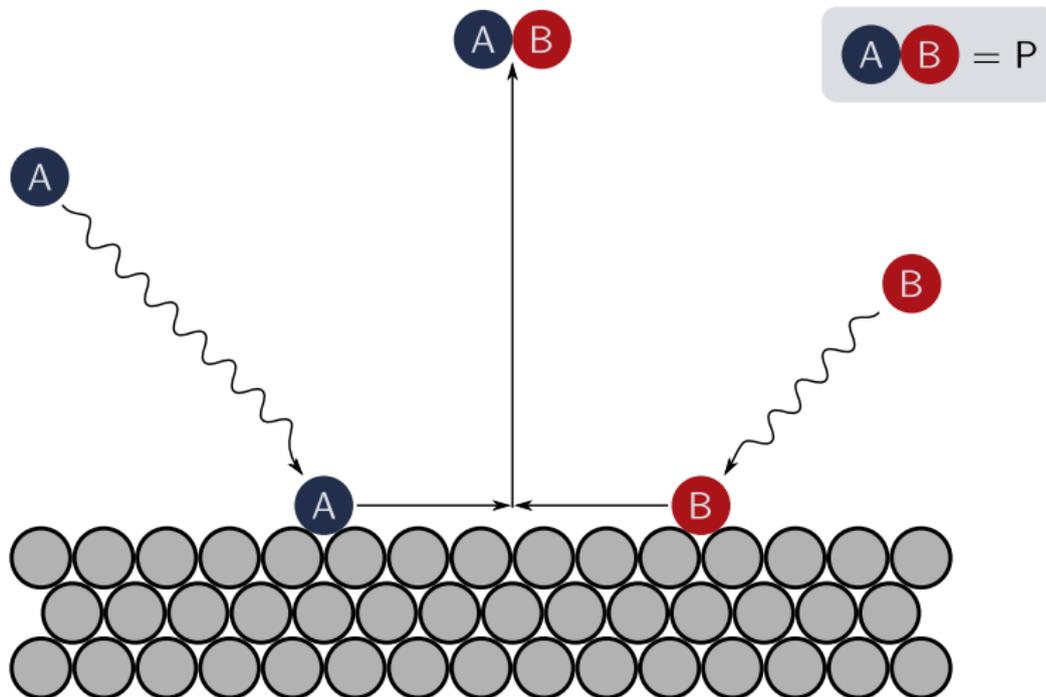
Annahme: Langmuir-Isotherme gültig für A und B:

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

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

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



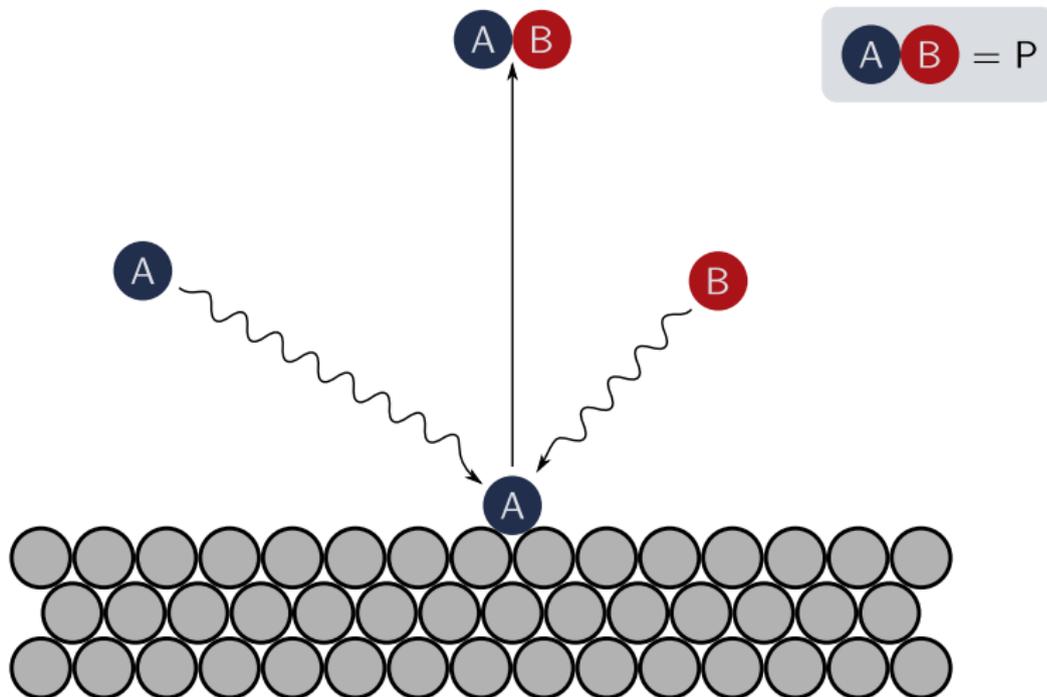
Annahme: Langmuir-Isotherme gültig für A:

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

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

Mechanismen der heterogenen Katalyse

Eley-Rideal-Mechanismus



Vergleich der Geschwindigkeitsgesetze

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

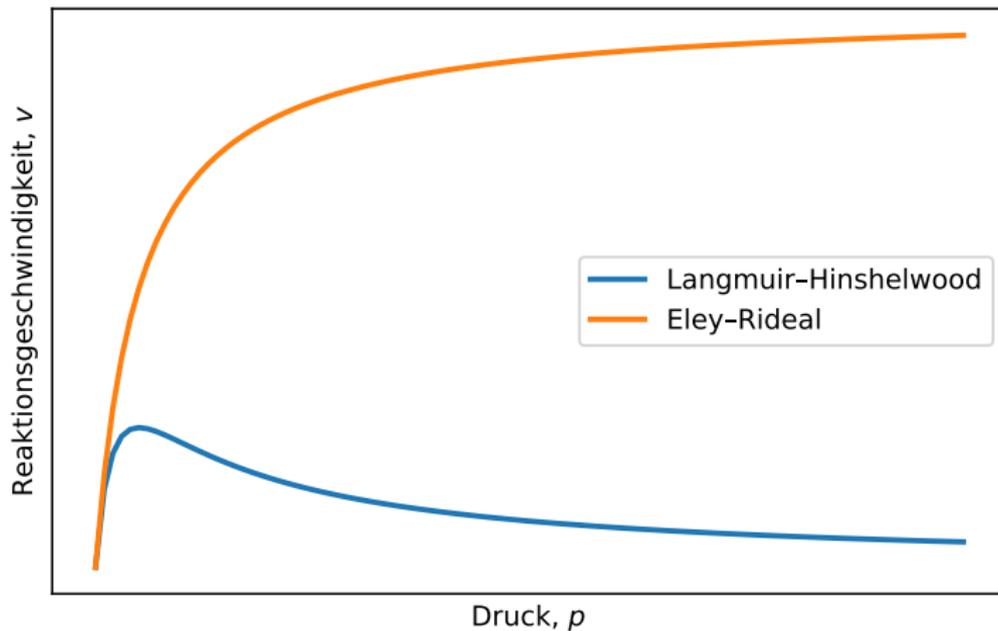
$$v = \frac{k_R K p_A p_B}{1 + K p_A} \quad \text{Eley-Rideal} \quad (47)$$

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

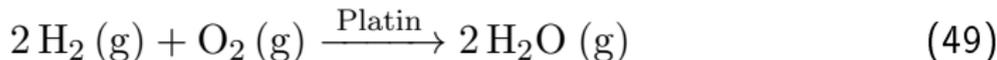
Prominente Beispiele heterogener Katalyse

- ▶ 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

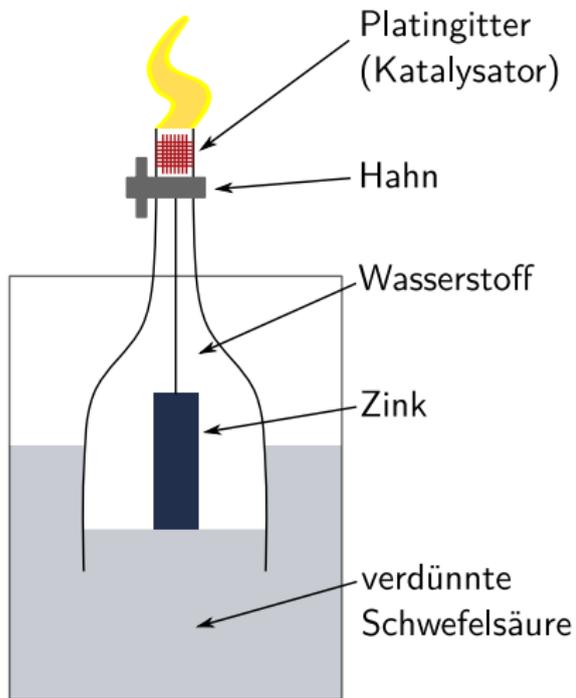


Abb. rechts © D. Dauer, CC-BY-SA 4.0

Ammoniaksynthese aus den Elementen



☛ großtechnisch durch das Haber–Bosch-Verfahren realisiert

? Frage

Was ist bei der Reaktion von N_2 und H_2 zu 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 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

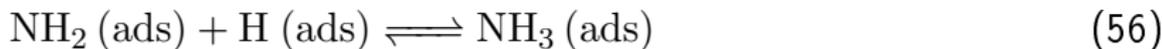
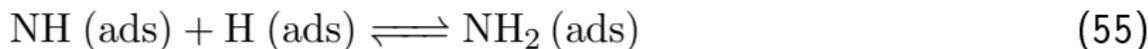
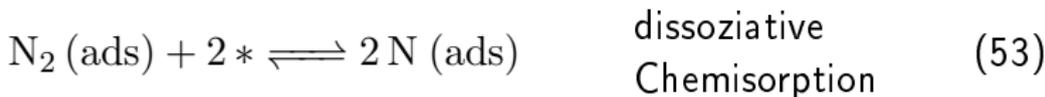
- ▶ Druck: 250 bis 350 bar
- ▶ Temperatur: 450 bis 550 °C
- ▶ Ca. 1% der Weltenergieproduktion gehen in das Haber–Bosch-Verfahren.

? 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

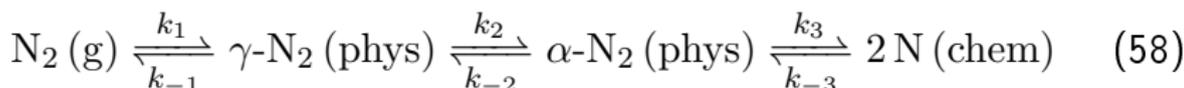
Beispiel Eisen

- ▶ 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
 - γ - N_2 – N_2 -Molekül senkrecht auf der Oberfläche
 - α - N_2 – N_2 -Molekül parallel auf der Oberfläche

Allgemeines Schema der Adsorption von N_2



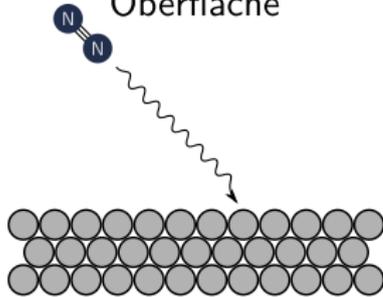
„phys“ – Physisorption; „chem“ Chemisorption des Stickstoffs.

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

Prominente Beispiele heterogener Katalyse

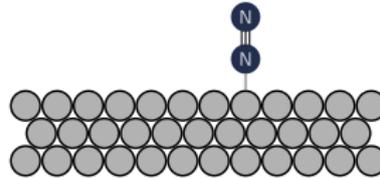
Adsorption von N_2 (g)

1 Diffusion zur Oberfläche

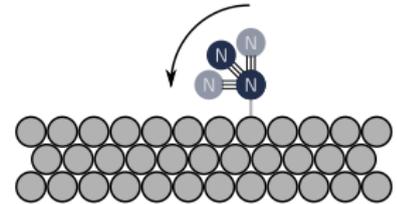


2 Physisorption

γ - N_2

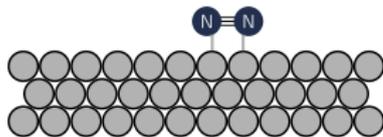


3 Umlagerung



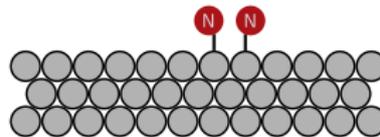
4 Physisorption

α - N_2

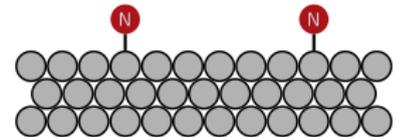


5 Chemisorption

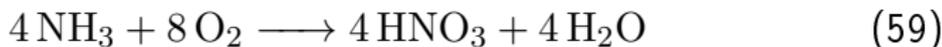
2 N



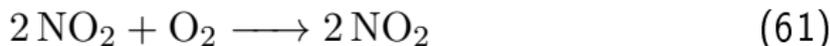
6 Diffusion auf der Oberfläche



Salpetersäuresynthese aus Ammoniak



Ostwald-Verfahren



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

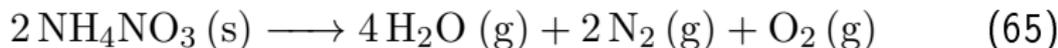
Ammoniumnitrat-Synthese aus Ammoniak und Salpetersäure



- ☛ 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.