

Jens Hagen

# Technische Katalyse

Eine Einführung



Weinheim · New York  
Basel · Cambridge · Tokyo

This Page Intentionally Left Blank

Jens Hagen

# Technische Katalyse



© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1996

Vertrieb:

VCH, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)

Schweiz: VCH, Postfach, CH-4020 Basel (Schweiz)

United Kingdom und Irland: VCH (UK) Ltd., 8 Wellington Court,  
Cambridge CB1 1HZ (England)

USA und Canada: VCH, 333 7th Avenue, New York, NY 10001 (USA)

Japan: VCH, Eikow Building, 10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

ISBN 3-527-28723-X

Jens Hagen

# Technische Katalyse

Eine Einführung



Weinheim · New York  
Basel · Cambridge · Tokyo

Prof. Dr. Jens Hagen  
Fachhochschule Mannheim –  
Hochschule für Technik und Gestaltung  
Windeckstraße 110  
D-68163 Mannheim

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Lektorat: Dr. Barbara Böck  
Herstellerische Betreuung: Claudia Grössl

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

**Hagen, Jens:**

Technische Katalyse : eine Einführung / Jens Hagen. –  
Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo : VCH, 1996  
ISBN 3-527-28723-X

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1996

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Einbandbild: Susanne Baum

Satz: Filmsatz Unger & Sommer GmbH, D-69469 Weinheim

Druck: strauss offsetdruck GmbH, D-69509 Mörlenbach

Bindung: Wilhelm Osswald + Co., D-67433 Neustadt

Printed in the Federal Republic of Germany

# Vorwort

Katalysatoren werden seit über hundert Jahren in der chemischen Industrie eingesetzt, viele großtechnische Verfahren sind nur mit ihrer Hilfe durchführbar. Jedoch erst seit den 70er Jahren ist die Katalyse in das Blickfeld der Öffentlichkeit gerückt, vor allem durch die stürmische Entwicklung des Umweltschutzes. Der Autoabgaskatalysator ist heute allgemein bekannt und verbreitet.

Die Katalyse ist ein fachübergreifendes Gebiet der Chemie, insbesondere der technischen Chemie; jeder, der sich mit chemischen Umsetzungen beschäftigt, hat irgendwann mit Katalysatoren zu tun.

Trotz der langen Erfahrungen mit Katalysatoren und der nahezu unüberschaubaren Flut von Veröffentlichungen über katalytische Verfahren gibt es bis heute keine grundlegende Theorie der Katalyse. Wie so oft in der Chemie hilft man sich – mehr oder weniger erfolgreich – mit empirischen Konzepten, um experimentelle Befunde zu deuten oder Vorhersagen über neue Reaktionen zu machen.

Bis heute gibt es kein Standardlehrbuch zur Katalyse, das gleichermaßen die homogene und heterogene Katalyse und ihre technischen Aspekte behandelt. Die bisher veröffentlichten Lehrbücher beschreiben meist nur Teilgebiete oder spezielle Aspekte der Katalyse und sind daher für die Lehre oder das Selbststudium weniger geeignet. Dem Studierenden und Berufsanfänger – egal welcher Qualifikation – fällt es deshalb nicht leicht, sich in dem komplexen Gebiet der Katalyse zurechtzufinden.

Dieses Buch baut auf eigenen Vorlesungen für Chemie-Ingenieure an der Fachhochschule auf, es wendet sich an die Studierenden der Chemie, technischen Chemie und Verfahrenstechnik, sowie an die im Beruf stehenden Chemiker, Ingenieure, Techniker und Laboranten, die mit Katalysatoren zu tun haben. Unter weitgehendem Verzicht auf komplizierte theoretische und mathematische Abhandlungen beschreibt das Buch die Grundlagen der technischen Katalyse auf leicht verständliche Weise. Zahlreiche Beispiele und Übungen mit kompletten Lösungen vertiefen das Verständnis, das Buch soll besonders dem Selbststudium dienen.

Vom Leser werden Grundkenntnisse der Chemie, insbesondere der Reaktionskinetik und der metallorganischen Chemie vorausgesetzt. Auf Basis der wichtigsten Katalysatorkonzepte werden die homogene Übergangsmetallkatalyse und die heterogene Katalyse behandelt und die Einsatzmöglichkeiten von Katalysatoren mit vielen Beispielen erläutert. Dem Praktiker wird Hilfestellung geboten, sich in die Systematik der Katalysatorentwicklung und -erprobung einzuarbeiten, deshalb werden auch Aspekte der Versuchsplanung, Optimierung und Reaktorsimulation behandelt.

Durch Beschränkung auf das Wesentliche mußten einzelne, für Spezialisten sicherlich wichtige Gebiete entweder in Kurzform behandelt werden oder ganz entfallen.

Mein Dank gilt allen, die mich bei der Gestaltung dieses Buches unterstützt haben. Herrn Dr. R. Eis danke ich besonders für die viele Mühe und Sorgfalt, die er für die Zeichnungen aufgewendet hat. Seine eigenen Beiträge und Anregungen waren für mich sehr wertvoll. Für die Überlassung von aktuellem Bildmaterial zur Katalyse bin ich den Firmen BASF AG, Ludwigshafen; Degussa, Hanau; Hoffmann-LaRoche, CH-Kaiseraugst; Döduco, Sinsheim, und VINCI-Technologies, F-Rueil-Malmaison, sehr zu Dank verpflichtet. Interessante Beispiele der Katalysatorentwicklung stammen aus Diplomarbeiten von Fachhochschulabsolventen, hier möchte ich die Herren K. Kromm und T. Zwick besonders erwähnen.

Der VCH-Verlagsgesellschaft danke ich herzlich für die sachkundige und gute Unterstützung. Mein Dank gilt Frau Dr. B. Böck für die redaktionelle Bearbeitung, Frau C. Grössl für die mit der Herstellung verbundenen Arbeiten und Frau S. Baum für die graphische Gestaltung des Einbandes.

Mannheim, Mai 1996

Jens Hagen



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Das Phänomen Katalyse .....	1
1.2	Wirkungsweise von Katalysatoren .....	4
1.3	Unterteilung der Katalysatoren .....	8
1.4	Vergleich von homogener und heterogener Katalyse .....	10
	<i>Übungen zu Kapitel 1</i> .....	14
<b>2</b>	<b>Homogene Katalyse mit Übergangsmetall-Katalysatoren</b> .....	<b>17</b>
2.1	Schlüsselreaktionen der homogenen Katalyse .....	18
2.1.1	Koordination und Austausch von Liganden .....	18
2.1.2	Komplexbildung .....	22
2.1.3	Säure-Base-Reaktionen .....	24
2.1.4	Redox-Reaktionen: Oxidative Addition und reduktive Eliminierung..	27
2.1.5	Einschub- und Eliminierungsreaktionen .....	33
2.1.6	Reaktionen an koordinierten Liganden .....	38
	<i>Übungen zu Abschnitt 2.1</i> .....	42
2.2	Katalysatorkonzepte in der homogenen Katalyse .....	45
2.2.1	Die 16/18-Elektronenregel .....	45
2.2.2	Katalytische Kreisprozesse .....	46
2.2.3	Harte und weiche Katalyse .....	48
2.2.3.1	Harte Katalyse mit Übergangsmetallverbindungen .....	49
2.2.3.2	Weiche Katalyse mit Übergangsmetallverbindungen .....	51
	<i>Übungen zu Abschnitt 2.2</i> .....	57
2.3	Charakterisierung homogener Katalysatoren .....	59
	<i>Übungen zu Abschnitt 2.3</i> .....	66
<b>3</b>	<b>Homogen katalysierte Verfahren in der Technik</b> .....	<b>67</b>
3.1	Übersicht .....	67
3.2	Beispiele industrieller Prozesse .....	70
3.2.1	Oxosynthese .....	70
3.2.2	Essigsäure durch Methanol-Carbonylierung .....	74

## VIII *Inhalt*

3.2.3	Selektive Ethylen-Oxidation nach dem Wacker-Verfahren . . . . .	75
3.2.4	Oxidation von Cyclohexan . . . . .	78
3.2.5	Asymmetrische Hydrierung: L-Dopa nach dem Monsanto-Verfahren . . . . .	79
3.2.6	Oligomerisation von Ethylen: der SHOP-Prozeß . . . . .	81
	<i>Übungen zu Kapitel 3</i> . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Heterogene Katalyse: Grundlagen</b> . . . . .	<b>87</b>
4.1	Teilschritte der heterogenen Katalyse . . . . .	87
4.2	Kinetik und Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen . . . . .	90
4.2.1	Die Bedeutung der Adsorption bei der heterogenen Katalyse . . . . .	90
4.2.2	Kinetische Ansätze . . . . .	95
4.2.3	Mechanismen heterogen katalysierter Gasreaktionen . . . . .	98
	<i>Übungen zu Abschnitt 4.2</i> . . . . .	104
4.3	Katalysatorkonzepte in der heterogenen Katalyse . . . . .	106
4.3.1	Energetische Aspekte der katalytischen Aktivität . . . . .	106
	<i>Übungen zu Abschnitt 4.3.1</i> . . . . .	123
4.3.2	Sterische Effekte . . . . .	125
	<i>Übungen zu Abschnitt 4.3.2</i> . . . . .	137
4.3.3	Elektronische Faktoren . . . . .	138
4.3.3.1	Metalle . . . . .	141
4.3.3.2	Halbleiter . . . . .	150
4.3.3.3	Isolatoren: saure und basische Katalysatoren . . . . .	165
	<i>Übungen zu Abschnitt 4.3.3</i> . . . . .	175
4.4	Wechselwirkung von Katalysatoren mit Trägern und Additiven . . . . .	177
4.4.1	Trägerkatalysatoren . . . . .	177
4.4.2	Promotoren . . . . .	187
	<i>Übungen zu Abschnitt 4.4</i> . . . . .	193
4.5	Katalysatordeaktivierung und -regenerierung . . . . .	194
	<i>Übungen zu Abschnitt 4.5</i> . . . . .	208
4.6	Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren . . . . .	209
4.6.1	Physikalische Charakterisierung . . . . .	209
4.6.2	Oberflächenanalysemethoden und chemische Charakterisierung . . . . .	214
	<i>Übungen zu Abschnitt 4.6</i> . . . . .	222

<b>5</b>	<b>Einsatzformen und Herstellung heterogener Katalysatoren</b> . . . . .	225
5.1	Verfahren der Katalysatorherstellung . . . . .	225
5.2	Immobilisierung von Homogenkatalysatoren . . . . .	232
	<i>Übungen zu Kapitel 5</i> . . . . .	241
<b>6</b>	<b>Formselektive Katalyse: Zeolithe</b> . . . . .	243
6.1	Aufbau und Struktur der Zeolithe . . . . .	243
6.2	Herstellung der Zeolithe . . . . .	246
6.3	Katalytische Eigenschaften der Zeolithe . . . . .	247
6.3.1	Formselektivität . . . . .	248
6.3.2	Acidität von Zeolithen . . . . .	254
6.4	Isomorph substituierte Zeolithe . . . . .	258
6.5	Metalldotierte Zeolithe . . . . .	260
6.6	Einsatzgebiete der Zeolithe . . . . .	262
	<i>Übungen zu Kapitel 6</i> . . . . .	265
<b>7</b>	<b>Planung, Entwicklung und Erprobung von Katalysatoren</b> . . . . .	269
7.1	Stufen der Katalysatorentwicklung . . . . .	269
7.2	Katalysatorplanung am Beispiel der Olefin-Umwandlung in Aromaten . . . . .	271
7.3	Auswahl und Test von Katalysatoren in der Praxis . . . . .	277
7.3.1	Katalysator-Screening . . . . .	278
7.3.2	Katalysortestreaktoren für reaktionstechnische Untersuchungen . . . . .	281
7.3.3	Statistische Versuchsplanung und Optimierung . . . . .	288
7.3.4	Kinetische Modellierung und Simulation . . . . .	303
	<i>Übungen zu Kapitel 7</i> . . . . .	318
<b>8</b>	<b>Heterogen katalysierte Verfahren in der Technik</b> . . . . .	321
8.1	Übersicht . . . . .	321
8.2	Beispiele industrieller Prozesse . . . . .	326
8.2.1	Die Ammoniak-Synthese . . . . .	326
8.2.2	Hydrierung . . . . .	329
8.3.3	Methanol-Synthese . . . . .	334
8.3.4	Selektive Propen-Oxidation . . . . .	337
8.3.5	Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden . . . . .	341
8.5.6	Olefin-Polymerisation . . . . .	343
	<i>Übungen zu Kapitel 8</i> . . . . .	346
<b>9</b>	<b>Katalysereaktoren</b> . . . . .	351
9.1	Zweiphasen-Reaktoren . . . . .	353
9.2	Dreiphasen-Reaktoren . . . . .	357

X	<i>Inhalt</i>	
9.2.1	Festbettreaktoren .....	359
9.2.2	Suspensionsreaktoren .....	361
9.3	Reaktoren für homogen-katalysierte Reaktionen. ....	365
	<i>Übungen zu Kapitel 9</i> .....	367
<b>10</b>	<b>Wirtschaftliche Bedeutung der Katalysatoren</b> .....	<b>371</b>
<b>11</b>	<b>Zukünftige Entwicklung der Katalyse</b> .....	<b>377</b>
11.1	Homogene Katalyse .....	377
11.2	Heterogene Katalyse .....	379
	<b>Lösungen der Übungen</b> .....	<b>385</b>
	<b>Weiterführende Literatur</b> .....	<b>423</b>
	Lehrbücher und Nachschlagewerke zur homogenen Katalyse (L) .....	423
	Lehrbücher, Nachschlagewerke und Broschüren zu heterogenen Katalyse (L)	423
	Literatur zu den Kapiteln 1–11 .....	424
	<b>Register</b> .....	<b>433</b>

# Formelzeichen und Abkürzungen

<i>A</i>	Fläche [m <sup>2</sup> ]
<i>A*</i>	adsorbierte (aktivierte) Moleküle der Komponente A
<i>a</i>	Katalysatoraktivität
<i>a<sub>s</sub></i>	massenspezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /kg]
ads	adsorbiert (als Index)
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
aq	wässriges Milieu (als Index)
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butylrest C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -
<i>c<sub>i</sub></i>	Konzentration der Komponente i [mol/L]
<i>c<sub>S,L</sub></i>	Substratkonzentration in der Flüssigkeit [mol/L]
<i>c<sub>S,S</sub></i>	Substratkonzentration an der Katalysatoroberfläche [mol/L]
C.I.	Zwangsindex (constraint index)
Cp	Cyclopentadienyl C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
<i>d</i>	Desaktivierung (als Index)
<i>E<sub>a</sub></i>	Aktivierungsenergie [J/mol]
<i>E<sub>F</sub></i>	Fermi-Niveau
eff	effektiv (als Index)
<i>E<sub>i</sub></i>	Ionisationsenergie
Et	Ethylrest C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
<i>e</i>	Elektronen
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie [J/mol]
G	Gas (auch als Index)
<i>H</i>	Henry-Konstante

XII *Formelzeichen und Abkürzungen*

$H_{\text{ex}}$	externer Holdup
$\Delta H_f$	Bildungsenthalpie [J/mol]
$H_m$	modifizierte Henry-Konstante
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie [J/mol]
$H_0$	logarithmische Aciditätsfunktion nach Hammett
HSAB	harte und weiche Säuren und Basen (hard and soft acids and bases)
h	hart
hdp	hexagonal dichteste Packung
ISS	Ionenstreuungsspektroskopie
$K$	Gleichgewichtskonstante
$K_i$	Adsorptionskonstante der Komponente i
KNV	katalytische Nachverbrennung
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_0$	präexponentieller Faktor, Häufigkeitsfaktor
$k_L a_L$	Stofftransportkoeffizient Gas–Flüssigkeit
$k_S a_S$	Stofftransportkoeffizient Flüssigkeit–Feststoff
$k_S$	Stoffübergangskoeffizient flüssig–fest [m/s]
$k_{\text{ges}}$	Gesamtdurchgangskoeffizient
kfz	kubisch flächenzentriertes Gitter
krz	kubisch raumzentriertes Gitter
L	Flüssigkeit (auch als Index)
L	Ligand
LEED	Beugung langsamer Elektronen (low energy electron diffraction)
LF	Flüssigkeitsbelastung (liquid flow) [L/min]
$M$	Modul bei Zeolithen
M	Metall
$m$	Masse [kg]
$m_{\text{kat}}$	Katalysatormasse [kg]
$n$	Stoffmenge [mol]
$n$	Reaktionsordnung in Geschwindigkeitsausdrücken
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom [mol/s]
$\dot{n}_{A,0}$	Zulaufstrom des Eduktes A in den Reaktor [mol/s]
OZ	Oxidationszahl

Oxad	oxidative Addition
$P$	Gesamtdruck [bar]
Ph	Phenylrest $C_6H_5-$
$PPh_3$	Triphenylphosphan
PSE	Periodensystem der Elemente
$p$	Druck [bar]
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$ [bar]
$p_0$	Sättigungsdruck (Gl. 4-93) [bar]
py	Pyridin
$R$	allgemeine Gaskonstante [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
$R$	Kreislaufverhältnis
$R$	Alkylrest
RZA	Raumzeitausbeute [ $mol L^{-1} h^{-1}$ , $kg L^{-1} h^{-1}$ ]
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit [ $mol L^{-1} h^{-1}$ ]
$r_{eff}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit [ $mol kg^{-1} h^{-1}$ ]
rel	relativ (als Index)
$r_d$	Desaktivierungsgeschwindigkeit
$r_i$	stoffbezogene Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktanden $i$ [ $mol L^{-1} h^{-1}$ ]
$S$	spezifische Feststoffoberfläche [ $m^2/kg$ ]
$\Delta S$	Entropieänderung [ $J mol^{-1} K^{-1}$ ]
$S_p$	Selektivität [mol/mol] oder [%]
$S$	Feststoff (auch als Index)
SCR	selektive katalytische Reduktion, Entfernung von $NO_x$ in Rauchgasen mit $NH_3$ (selective catalytic reduction)
SIMS	Sekundärionen-Massen-Spektroskopie
SLPC	Supported Liquid Phase Catalysts
SMSI	starke Metall-/Träger-Wechselwirkung (Strong Metal-Support Interaction)
SSPC	Supported Solid Phase Catalysts
$s$	Standardabweichung
$s^2$	Varianz, Streuungsmaß
$T$	Temperatur [K]
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

XIV *Formelzeichen und Abkürzungen*

$TON$	Turnover Number, Katalysatorumsatzzahl	$[\text{mol mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
$t$	Zeit	[s, h]
$U$	Umsatz	[mol/mol] oder [%]
$V$	Volumen	$[\text{m}^3]$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$[\text{m}^3/\text{s}]$
$V_M$	Volumen der Monoschicht	
$V_R$	Reaktionsvolumen	$[\text{m}^3]$
w	weich	
$\bar{x}$	Mittelwert	
$\vec{x}$	Ortsvektor	
$z$	Rohrlänge	[m]
0	(null) Kennzeichnung des Reaktorzulaufs	
$\delta$	prozentualer d-Charakter	
$\epsilon$	Anregungsenergie	[eV]
$\epsilon_P$	Pelletporosität	
$\eta$	Katalysatorwirkungsgrad, Katalysatornutzungsgrad	
$\theta_i$	Bedeckungsgrad der Komponente i	
$\nu$	Streckschwingungsfrequenz	$[\text{cm}^{-1}]$
$\rho$	Dichte	[g/mL]
$\rho_K$	Korndichte des Katalysators	[g/mL]
$\tau$	Tortuositätsfaktor	
$\sigma$	Oberflächenspannung	
$\phi_0$	Austrittsarbeit	[eV]
*	aktive Zentren an der Katalysatoroberfläche	



# 1 Einführung

## 1.1 Das Phänomen Katalyse

Die Katalyse ist der Schlüssel für chemische Stoffumwandlungen. Die meisten industriellen Synthesen und fast alle biologischen Reaktionen benötigen Katalysatoren. Die Katalyse ist ebenfalls die Schlüsseltechnologie für die Umwelttechnik, d. h. die Vermeidung von Emissionen. Allgemein bekannt wurde der Autoabgaskatalysator in der Öffentlichkeit.

Katalytische Reaktionen wurden schon im Altertum genutzt, ohne daß das zugrundeliegende Prinzip „Katalyse“ erkannt wurde. Es sei daran erinnert, daß die Vergärung von Zucker zu Ethanol und die Umsetzung von Ethanol zu Essigsäure durch Enzyme (Biokatalysatoren) katalysiert wird.

Die wissenschaftlich-systematische Durchdringung der Katalyse begann jedoch erst vor ungefähr 200 Jahren, sie hat bis heute zunehmend an Bedeutung gewonnen [2].

Der Begriff „Katalyse“ wurde bereits 1836 durch Berzelius eingeführt, um damit verschiedene Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen zu erklären. Er nahm besondere Kräfte bei Katalysatoren an, die die elektrochemische Affinität chemischer Substanzen beeinflussen können.

Eine auch heute noch zutreffende Definition geht auf Ostwald (1895) zurück: „Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, ohne die Gleichgewichtslage zu beeinflussen.“ Ostwald identifizierte die Katalyse als ein allgegenwärtiges Phänomen, das mit den Prinzipien der physikalischen Chemie in Übereinklang zu bringen war.

Während man früher annahm, daß ein Katalysator sich beim Reaktionsablauf nicht verändert, ist es heute wohlbekannt, daß Katalysatoren mit einem oder mehreren Reaktanden chemische Bindungen während des Katalyseprozesses eingehen und danach wieder zurückgebildet werden. Die Katalyse verläuft daher cyclisch: Reaktanden werden an einer Form des Katalysators gebunden, Produkte werden an einer anderen Form abgespalten und der Ausgangszustand wird wieder hergestellt.

Der Zyklus kann in einfachster Form wie folgt beschrieben werden [L9] (s. Abb. 1-1).

Die intermediär auftretenden Katalysatorkomplexe sind meist hoch reaktiv und oft schwer nachweisbar. Ein idealer Katalysator würde sich also nicht verbrauchen, dies widerspricht jedoch der Erfahrung. Durch Konkurrenzreaktionen wird der Ka-

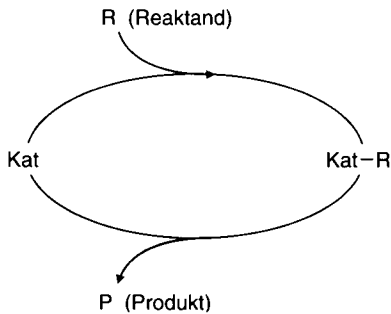


Abb. 1-1. Katalytischer Kreislauf

talysator mehr oder weniger schnell chemisch verändert, so daß er seine ursprüngliche Wirksamkeit verliert (Katalysatordeaktivierung). In der Praxis müssen Katalysatoren regeneriert oder schließlich ausgetauscht werden.

Katalysatoren haben jedoch außer der Reaktionsbeschleunigung infolge ihrer Aktivität noch eine zweite Eigenschaft: sie beeinflussen die Selektivität von chemischen Reaktionen. Das bedeutet, daß je nach Wahl des Katalysatorsystems aus einem Ausgangsstoff die unterschiedlichsten Produkte erhalten werden können. Diese Art der gezielten Reaktionslenkung ist in der Technik häufig noch bedeutender als die katalytische Aktivität [6].

Katalysatoren können Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe sein. Die meisten technischen Katalysatoren sind entweder Flüssigkeiten oder Feststoffe, die nur über ihre Oberfläche reagieren. Die überragende Bedeutung der Katalyse in der chemischen Technik geht daraus hervor, daß etwa 75 % aller Chemikalien unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt werden; bei den neuentwickelten Verfahren sind es sogar 90 %. Zahlreiche organische Zwischenprodukte, die für Kunststoffe und Kunstfasern, Arzneimittel, Farbstoffe, Pflanzenschutzmittel, Harze und Pigmente gebraucht werden, sind nur mit katalytischen Prozessen erhältlich.

In der Erdölverarbeitung und Petrochemie erfordern die meisten Prozesse wie Reinigungsstufen, Raffination oder chemische Umwandlungsschritte Katalysatoren. Umweltschutzverfahren wie z. B. die Reinigung von Autoabgasen, Kraftwerks- und Industrieabgasen, sind ohne Katalysatoren undenkbar [5].

Schon seit über 100 Jahren werden in industriellen Prozessen erfolgreich Katalysatoren eingesetzt, denken wir an die Schwefelsäure-Synthese, die Ammoniak-Umwandlung in Salpetersäure, die katalytische Hydrierung, um nur wenige Beispiele zu nennen. Spätere Entwicklungen waren neue, hochselektive Multikomponenten-Oxide und metallische Katalysatoren, die Zeolithe und die Einführung von homogenen Übergangsmetallkomplexen in die chemische Technik. Hinzu kamen neue, leistungsfähige Methoden zur Erprobung von Katalysatoren und zur Aufklärung der Mechanismen der heterogenen und der homogenen Katalyse.

Ein kurzer historischer Überblick zeigt, wie eng die Entwicklung der Katalyse mit der Geschichte der industriellen Chemie verknüpft ist [4] (vgl. Tab. 1-1).

**Tabelle 1-1.** Daten zur Geschichte der Katalyse industrieller Verfahren [4]

Katalytische Reaktion	Katalysator	Entdecker oder Firma/Jahr
Schwefelsäure nach dem Bleikammer-Prozeß	NO <sub>x</sub>	Désormes, Clement, 1806
Chlorgewinnung durch HCl-Oxidation	CuSO <sub>4</sub>	Deacon, 1867
Schwefelsäure, Kontaktverfahren	Pt, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Winkler, 1875; Knietzsch, 1888 (BASF)
Salpetersäure durch NH <sub>3</sub> -Oxidation	Pt/Rh-Netze	Ostwald, 1906
Fetthärtung	Ni	Normann, 1907
Ammoniak-Synthese aus N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Fe	Mittasch, Haber, Bosch, 1908; Produktion, 1913 (BASF)
Kohlehydrierung zu Kohlenwasserstoffen	Fe, Mo, Sn	Bergius, 1913; Pier, 1927
Oxidation von Benzol, Naphthalin zu MSA bzw. PSA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Weiss, Downs, 1920
Methanol-Synthese aus CO/H <sub>2</sub>	ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mittasch, 1923
Kohlenwasserstoffe aus CO/H <sub>2</sub> (Motortreibstoffe)	Fe, Co, Ni	Fischer, Tropsch, 1925
Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid	Ag	Lefort, 1930
Alkylierung von Olefinen mit Isobutan zu Benzin	AlCl <sub>3</sub>	Ipatieff, Pines, 1932
Cracken von Kohlenwasserstoffen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Houdry, 1937
Hydroformylierung von Ethylen zu Propanal	Co	Roelen, 1938 (Ruhrchemie)
Cracken in der Wirbelschicht	Alumosilicate	Lewis, Gilliland, 1939 (Standard Oil)
Ethylen-Polymerisation, Niederdruckverfahren	Ti-Verbindungen	Ziegler, Natta, 1954
Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd	Pd/Cu-chloride	Hafner, Smidt (Wacker)
Ammonoxidation von Propen zu Acrylnitril	Bi/Mo	Idol, 1959 (SOHIO-Verf.)
Olefin-Metathese	Re, W, Mo	Banks, Bailey, 1964
Hydrierung, Isomerisierung, Hydroformylierung	Rh-, Ru-Komplexe	Wilkinson, 1964
Methanol-Umwandlung in Kohlenwasserstoffe	Zeolithe	Mobil Chemical Co., 1975

## 1.2 Wirkungsweise von Katalysatoren

Die Eignung eines Katalysators für einen industriellen Prozeß hängt hauptsächlich von den drei folgenden Eigenschaften ab:

- Aktivität
- Selektivität
- Stabilität (Desaktivierungsverhalten)

Welche dieser Katalysatorfunktionen ist die wichtigste? Dies ist generell schwierig zu beantworten, da die Anforderungen an den Katalysator bei jedem Prozeß verschieden sind. Wir wollen zunächst die genannten Begriffe definieren [6,7].

### Aktivität

Die Aktivität ist ein Maß dafür, wie schnell eine oder auch mehrere Reaktionen in Gegenwart eines Katalysators ablaufen. Man kann die Katalysatoraktivität unter kinetischen oder eher praktischen Gesichtspunkten definieren. In einer formalen kinetischen Betrachtung ist es sinnvoll, Reaktionsgeschwindigkeiten in den Temperatur- und Konzentrationsbereichen zu messen, die später im Reaktor vorherrschen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  berechnet man als zeitliche Änderung der Stoffmenge  $n_A$  eines Reaktanden A bezogen auf das Reaktionsvolumen oder die Katalysatormasse:

$$r = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Reaktanden}}{\text{Volumen oder Katalysatormasse} \cdot \text{Zeit}} \quad (\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ oder mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (1-1)$$

Kinetische Aktivitäten beruhen auf den zugrundeliegenden Geschwindigkeitsansätzen, wie für eine einfache irreversible Reaktion  $A \rightarrow P$  gezeigt werden soll:

$$\frac{dn_A}{dt} = kVf(c_A) \quad (1-2)$$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante

$f(c_A)$  ist ein Konzentrationsterm, der einer einfachen oder komplexen Ordnung mit Adsorptionsgleichgewichten folgen kann (vgl. Kap. 4.2).

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  wird allgemein durch die Arrhenius-Beziehung angegeben:

$$k = k_0 e^{-(E_a/RT)} \quad (1-3)$$

$E_a$  = Aktivierungsenergie der Reaktion

$k_0$  = präexponentieller Faktor, Häufigkeitsfaktor

$R$  = allgemeine Gaskonstante

Die Gleichungen 1-2 und 1-3 zeigen, daß es drei Möglichkeiten gibt, Katalysatoraktivitäten auszudrücken: als

- Reaktionsgeschwindigkeit
- Geschwindigkeitskonstante  $k$
- Aktivierungsenergie  $E_a$

Die Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen führt zu empirischen Geschwindigkeitsgleichungen. Wenn jedoch verschiedene Katalysatoren für eine Reaktion miteinander verglichen werden sollen, so ist es oft schwierig, gleiche Konzentrationsverhältnisse und Temperaturen zu wählen, da jeder Katalysator andere optimale Betriebsbedingungen verlangt. Es bieten sich dann die auf den Reaktionsbeginn extrapolierten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  an.

Eine andere bekannte Maßeinheit für Katalysatoraktivität ist die Umsatzzahl TON (turnover number) oder Umsatzfrequenz. Die Umsatzzahl kommt aus dem Bereich der enzymatischen Katalyse und ist definiert als Zahl der pro Sekunde an einem katalytisch aktiven Zentrum umgesetzten Reaktandenmoleküle.

Im Falle der homogenen Katalyse, wo meistens definierte Katalysatormoleküle in Lösung vorliegen, kann die Umsatzzahl direkt ermittelt werden. Bei heterogenen Katalysatoren ist dies jedoch meist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Aktivität des Katalysators hängt von der Größe der Oberfläche ab, diese ist jedoch nicht gleichförmig strukturiert. Zum Beispiel hängt die Aktivität eines Metallträgerkatalysators von den aktiven, auf der Oberfläche dispergierten Metallatomen, ab.

Die Zahl der aktiven Zentren pro Massen- oder Volumeneinheit des Katalysators kann zwar indirekt durch Chemisorptionsmessungen bestimmt werden, diese Messungen erfordern aber eine große Sorgfalt und sind oft nicht auf die Prozeßbedingungen übertragbar. Obwohl die Umsatzzahl durch ihre molekulare Einfachheit besticht, sollte sie mit Vorsicht nur in Einzelfällen angewendet werden.

In der Praxis sind oft einfach zu bestimmende Aktivitätsmaße ausreichend. Für vergleichende Messungen, wie z. B. das Katalysatorscreening, die Bestimmung von Prozeßparametern, die Optimierung von Herstellungsbedingungen der Katalysatoren und für Desaktivierungsstudien können folgende praktische Aktivitätsmaße herangezogen werden:

- Umsatz bei konstanten Reaktionsbedingungen
- Raumgeschwindigkeit für einen bestimmten, konstanten Umsatz
- Raumzeitausbeute
- Temperatur für einen vorgegebenen Umsatz

Katalysatoren werden häufig in kontinuierlich betriebenen Testreaktoren untersucht, in denen die erzielten Umsätze bei konstanten Raumgeschwindigkeiten verglichen werden [6].

Unter der Raumgeschwindigkeit (space velocity) versteht man den einem Reaktor zugeführten Volumenstrom  $\dot{V}_0$ , bezogen auf die Katalysatormasse  $m_{\text{kat}}$ :

$$\text{Raumgeschwindigkeit} = \frac{\dot{V}_0}{m_{\text{kat}}} \quad (\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (1-4)$$

Der Umsatz  $U_k$  ist das Verhältnis der im Reaktor umgesetzten Menge eines Reaktionspartners  $k$ , bezogen auf die zugeführte Menge dieser Komponente. Für den diskontinuierlich betriebenen Reaktor gilt

$$U_k = \frac{n_{k,0} - n_k}{n_{k,0}} \quad (\text{mol/mol oder \%}) \quad (1-5)$$

Setzen wir in Gleichung 1-4 anstelle der Katalysatormasse das Katalysatorvolumen ein, so ist ersichtlich, daß die Raumgeschwindigkeit der reziproken Kontaktverweilzeit proportional ist.

In Abbildung 1-2 sind zwei Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität miteinander verglichen. Wir sehen, daß der Katalysator A bei einer vorgegebenen Raumzeit der bessere ist.

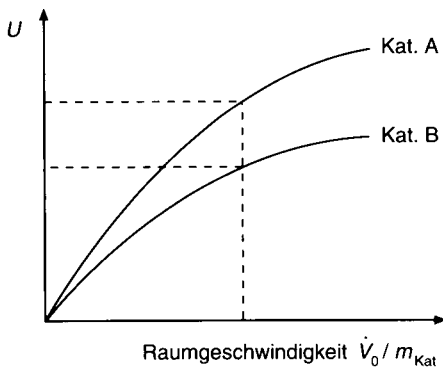


Abb. 1-2. Vergleich der Katalysatoraktivität

Natürlich müssen bei derartigen Messungen die Versuchsbedingungen Eduktverhältnis, Temperatur und Druck konstant gehalten werden.

Häufig wird die Leistung eines Reaktors auf die Katalysatormasse oder das Katalysatorvolumen bezogen, um Reaktoren von unterschiedlicher Größe oder Bauart direkt vergleichen zu können. Diese Größe wird Raumzeitausbeute  $RZA$  (space time yield) genannt:

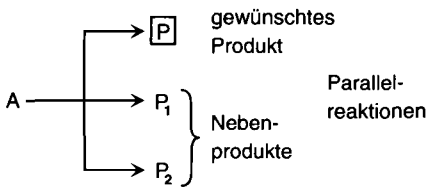
$$RZA = \frac{\text{gewünschte Produktmenge}}{\text{Katalysatorvolumen} \cdot \text{Zeit}} \quad (\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (1-6)$$

Die Methode zur Bestimmung der Temperatur für bestimmte vorgegebene Umsätze, dient ebenfalls häufig dem Vergleich von Katalysatoren. Der Katalysator, der den gewünschten Umsatz bei der niedrigsten Temperatur erbringt, ist der beste. Diese Methode ist jedoch nicht empfehlenswert, da häufig die Kinetik bei höheren

Temperaturen wechselt. Somit sind Fehlinterpretationen wahrscheinlich. Die Methode ist eher geeignet, um Desaktivierungsmessungen von Katalysatoren in Pilotanlagen durchzuführen.

### Selektivität

Die Selektivität einer Reaktion gibt an, welcher Anteil des Ausgangsstoffes zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Sie ist bestimmt durch das molare Verhältnis des gewünschten Reaktionsproduktes zu der umgesetzten Menge eines Reaktionspartners  $k$  und macht somit Aussagen über den eingeschlagenen Reaktionsweg. Neben der gewünschten Reaktion können noch Parallel- oder Folgereaktionen ablaufen (Schema 1-1).



Schema 1-1. Parallel- und Folgereaktionen

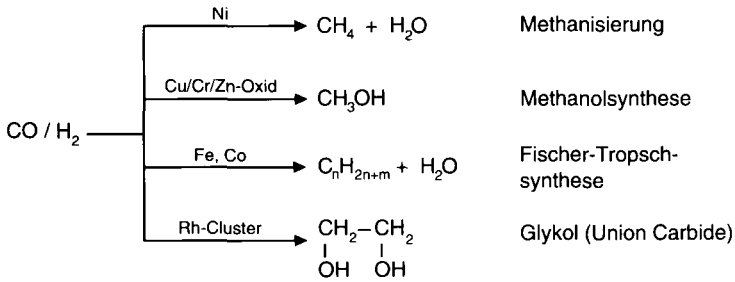
Da bei dieser Größe Edukte und Produkte miteinander verglichen werden, müssen die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  der Reaktanden mit berücksichtigt werden, so daß wir folgende Gleichung angeben können [6]:

$$S_P = \frac{n_P / \nu_P}{(n_{A,0} - n_A) / |\nu_A|} = \frac{n_P |\nu_A|}{(n_{A,0} - n_A) \nu_P} \quad (\text{mol/mol oder \%}) \quad (1-7)$$

Natürlich müssen bei vergleichenden Selektivitätsstudien die Reaktionsbedingungen Temperatur, Umsatz oder Raumgeschwindigkeiten konstant gehalten werden.

Erfolgt nur eine stöchiometrisch unabhängige Reaktion, so ist die Selektivität  $S_P = 1$ . Die Selektivität hat bei der technischen Katalyse eine überragende Bedeutung. Dies soll an dem einprägsamen Beispiel der Synthesegaschemie gezeigt werden, bei der – je nach eingesetztem Katalysator – völlig unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten werden (s. Schema 1-2) [2].

Besonders bei Oxidationsreaktionen stehen Selektivitätsprobleme im Mittelpunkt des Interesses.



**Schema 1-2.** Reaktionen des Synthesegases CO/H<sub>2</sub>

### Stabilität

Die Stabilität eines Katalysators gegenüber chemischen, thermischen oder mechanischen Einflüssen bestimmt dessen Lebenszeit in technischen Reaktoren. Die Katalysatorstabilität kann durch viele Faktoren wie Zersetzung, Verkokung und Vergiftung, entscheidend beeinflusst werden. Die Katalysatordeaktivierung kann durch Messung der Aktivität oder Selektivität über die Zeit verfolgt werden.

Katalysatoren, die während des Prozesses an Aktivität verlieren, lassen sich häufig kontinuierlich regenerieren, bevor sie endgültig ausgetauscht werden müssen. Die gesamte Einsatzzeit von Katalysatoren wirkt sich natürlich entscheidend auf die Kostensituation eines Prozesses aus.

Die effiziente Nutzung von Rohstoffen und Energie haben in heutiger Zeit größte Bedeutung. Es ist heute wichtiger, bestehende Prozesse zu verbessern, als neue zu entwickeln. Viele Gründe sprechen dafür, daß bei der Entwicklung katalytischer Prozesse die genannten Zielgrößen folgende Rangfolge einnehmen:

Selektivität > Stabilität > Aktivität

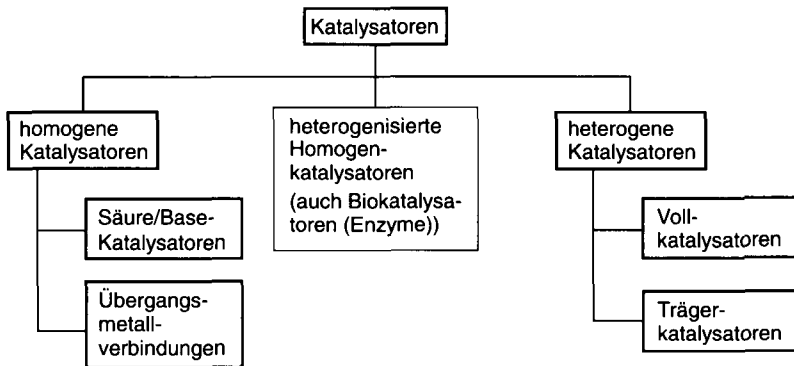
## 1.3 Unterteilung der Katalysatoren

Die Vielzahl der heute bekannten Katalysatoren läßt sich nach unterschiedlichen Gesichtspunkten unterteilen: nach ihrem Aufbau, der stofflichen Zusammensetzung, nach den Einsatzgebieten oder nach ihrem Aggregatzustand.

Wir wollen die Katalysatoren nach dem Aggregatzustand, in dem sie wirken, unterteilen. Es existieren zwei große Gruppen: heterogene Katalysatoren (Feststoffkatalysatoren) und homogene Katalysatoren.

Dazwischen gibt es auch Übergangsformen, wie z. B. an Feststoffe fixierte Homogenkatalysatoren, die man auch als immobilisierte Katalysatoren bezeichnet [4]. Auch die heute sehr bekannten Biokatalysatoren (Enzyme) gehören zu diesen Übergangsformen.





**Schema 1-3.** Unterteilung der Katalysatoren

Bei den Trägerkatalysatoren wird die katalytisch aktive Masse auf ein meist poröses Trägermaterial mit großer Oberfläche aufgebracht. Die mit Abstand wichtigsten Katalysatoren sind die heterogenen Katalysatoren. Der Marktanteil der homogenen Katalysatoren wird auf nur 10–15 % geschätzt [5,6]. Wir wollen nun im folgenden die einzelnen Katalysatorgruppen kurz betrachten.

Katalytische Vorgänge, die in einer einheitlichen Gas- oder Flüssigphase ablaufen, ordnet man der homogenen Katalyse zu. Homogene Katalysatoren sind gewöhnlich eindeutig definierte chemische Verbindungen oder Koordinationskomplexe, die in dem Reaktionsmedium zusammen mit den Reaktanden molekular dispergiert vorliegen. Beispiele für homogene Katalysatoren sind Mineralsäuren oder Übergangsmetallverbindungen wie z. B. Rhodiumcarbonylverbindungen für die Oxosynthese.

Die heterogene Katalyse findet zwischen mehreren Phasen statt. Überwiegend ist der Katalysator ein Feststoff, während die Reaktanden Gase oder Flüssigkeiten sind. Da bei dieser Art der Katalyse die Reaktion durch Kontakt mit der Katalysatoroberfläche initiiert wird, sprach man früher auch von „Kontaktkatalyse“ und nannte heterogene Katalysatoren „Kontakte“.

Beispiele für heterogene Katalysatoren sind Pt/Rh-Netze für die Oxidation von Ammoniak zu nitrosen Gasen (Ostwald-Prozeß), Trägerkatalysatoren wie Nickel auf Kieselgur für die Fetthärtung [1] oder amorphe und kristalline Alumosilicate für die Crackung von Erdölfractionen.

Eine zunehmende Bedeutung gewinnen Enzyme, sog. Biokatalysatoren. Die Enzyme sind Proteinmoleküle in kolloidaler Größe, z. B. Polyaminosäuren. Einige Enzyme wirken in gelöster Form als Zellinhaltsstoffe, andere sind mit Zellmembranen chemisch gebunden oder an Oberflächen verknüpft. Enzyme sind irgendwo zwischen den molekularen homogenen und den makroskopischen heterogenen Katalysatoren einzuordnen.

Enzyme sind die treibenden Kräfte für biochemische Reaktionen [4]. In allen Lebensprozessen allgegenwärtig, zeigen sie außerordentliche Aktivitäten und Se-

lektivitäten. So zersetzt z.B. das Enzym Katalase Wasserstoffperoxid  $10^9$ mal schneller als jeder anorganische Katalysator. Die Enzyme sind organische Moleküle, die fast immer ein Metall als aktives Zentrum aufweisen. Sie unterscheiden sich von den industriell angewandten homogenen Katalysatoren häufig nur dadurch, daß sie als Liganden des Metallatoms oder -ions ein oder mehrere Proteine aufweisen und daher eine relativ hohe Molmasse haben.

Neben der hohen Spezifität der Enzyme ist ihr großer Vorteil, daß sie unter sehr milden Reaktionsbedingungen, meist bei Raumtemperatur in wäßrigen Lösungen und bei pH-Werten um 7 arbeiten. Sie haben jedoch einige Nachteile: Enzyme sind recht empfindliche, instabile Moleküle, die durch extreme Reaktionsbedingungen zerstört werden. Sie arbeiten in der Regel nur gut bei physiologischen pH-Werten in sehr verdünnten Lösungen der Substrate.

Die Enzyme sind teuer, sie lassen sich nur schwierig in reiner Form gewinnen. Bei der Umsetzung nicht biogener Moleküle werden Enzyme erst in jüngster Zeit vermehrt eingesetzt, häufig in immobilisierter Form. Es ist sicher, daß mit einer wachsenden Bedeutung biotechnologischer Stoffumwandlungsprozesse für die Chemie auch die Bedeutung der Enzyme rasch zunehmen wird.

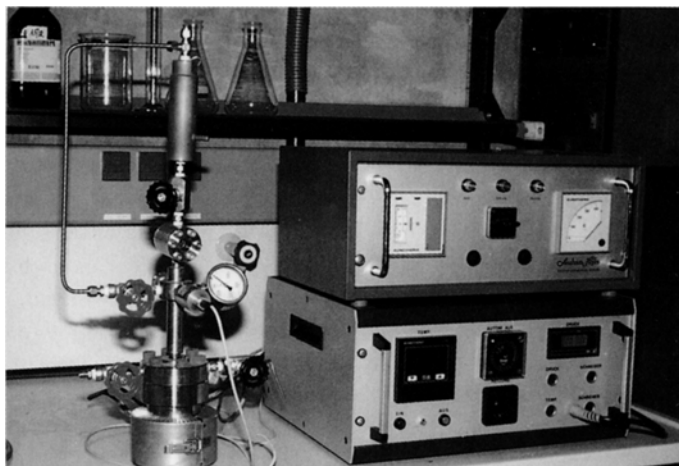
Es ist also sinnvoll, homogene Katalyse, heterogene Katalyse und enzymatische Katalyse als getrennte Disziplinen zu betrachten. In diesem Buch wird die enzymatische Katalyse nicht weiter behandelt, es sei auf die Literatur verwiesen.

## 1.4 Vergleich von homogener und heterogener Katalyse

Während bei heterogenen Katalysatoren immer Phasengrenzen zwischen dem Katalysator und den Reaktanden vorliegen, befinden sich bei der homogenen Katalyse Katalysator, Edukte und Produkte in derselben Phase. Homogene Katalysatoren haben einen höheren Dispersionsgrad als heterogene, da theoretisch jedes einzelne Atom katalytisch wirksam werden kann. Bei heterogenen Katalysatoren sind nur die Oberflächenatome aktiv [3].

Aufgrund der hohen Dispersion zeigen homogene Katalysatoren, bezogen auf die eingesetzte Metallmenge, eine höhere Aktivität als heterogene Katalysatoren. Durch die hohe Beweglichkeit der Moleküle im Reaktionsgemisch steigt die Anzahl der Zusammenstöße mit Substratmolekülen an. Die Reaktanden können sich den katalytisch aktiven Stellen aus jeder Richtung nähern, und die Reaktion an einem aktiven Zentrum führt nicht zur Blockierung der Nachbarstellen. Dieses erlaubt niedrige Katalysatorkonzentrationen und mildere Reaktionsbedingungen.

Die wohl hervorstechendsten Eigenschaften homogener Übergangsmetallkatalysatoren beruhen auf den hohen erzielbaren Selektivitäten. Homogen katalysierte Reaktionen sind weitgehend kinetisch und weniger durch den Stofftransport kontrolliert, da die Diffusion der Reaktanden zum Katalysator leichter erfolgt. Wegen des definierten Reaktionsorts wird der Mechanismus der Homogenkatalyse relativ



**Abb. 1-3.** Laborautoklav mit Tropftrichter, Sichtfenster und Magnetrührer für die Untersuchung homogen katalysierter Prozesse (Hochdrucklabor der FH Mannheim)

gut verstanden. Es sind leicht mechanistische Untersuchungen mit spektroskopischen Methoden unter Reaktionsbedingungen möglich. Demgegenüber sind die Vorgänge bei der heterogenen Katalyse oft noch undurchsichtig.

Wegen der Temperaturbeständigkeit metallorganischer Komplexe in flüssiger Phase ist der Temperaturbereich für die technische Realisierung der homogenen Katalyse auf unter 200 °C begrenzt. In diesem Bereich lassen sich homogene Katalysatoren durch Ligandenzusatz leicht stabilisieren und modifizieren, natürlich treten auch erhebliche Lösemittelleffekte auf (Abb. 1-3).

Beide Katalysatorarten unterliegen beim technischen Einsatz einem Aktivitätsverlust, der auf chemische oder physikalische Prozesse zurückzuführen ist. In der folgenden Tabelle 1-2 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile beider Katalysatorsysteme aufgeführt.

Ein großer Nachteil der homogenen Übergangsmetallkatalysatoren besteht in der schwierigeren Katalysatorabtrennung. Heterogene Katalysatoren werden im Prozeß entweder automatisch entfernt, wie bei Gasphasenreaktionen in Festbettreaktoren, oder sie können durch einfache Techniken, wie Filtrieren oder Zentrifugieren, abgetrennt werden. Hingegen muß bei homogenen Katalysatoren auf aufwendigere Verfahren wie Destillation, Flüssig-flüssig-Extraktion oder Ionenaustauscher zurückgegriffen werden [3].

Die Abtrennbarkeit der Homogenkatalysatoren konnte in den letzten Jahren aber entscheidend verbessert werden, indem man z. B. metallorganische Komplexe eingesetzt hat, die sowohl in organischer als auch in wäßriger Phase löslich sind und die dadurch leicht am Reaktorausgang durch Überführung in die wäßrige Phase von dem Produktstrom abtrennbar sind. Diese Arbeitsweise in Zweiphasensystemen wird schon bei großtechnischen Prozessen mit Erfolg eingesetzt. Beispiele dafür sind:

**Tabelle 1-2.** Vergleich homogener und heterogener Katalysatoren

	Homogen	Katalyse Heterogen
<i>Effektivität</i>		
Aktive Zentren	alle Metallatome	nur Oberflächenatome
Konzentration	gering	hoch
Selektivität	hoch	geringer
Diffusionsprobleme	praktisch nicht vorhanden	vorhanden (stofftransport-kontrollierte Reaktionen)
Reaktionsbedingungen	mild (50–200 °C)	streng (häufig >250 °C)
Anwendungsbreite	begrenzt	weit
Aktivitätsverlust	durch irreversible Reaktion mit den Produkten (Clusterbildung); Vergiftung	Zusammensintern der Metall-Kristallite; Vergiftung
<i>Katalysator-Eigenschaften</i>		
Struktur/Stöchiometrie	definiert	undefiniert
Modifizierungsmöglichkeiten	hoch	gering
Temperaturbeständigkeit	niedrig	hoch
<i>Katalysatorabtrennung</i>	z.T. aufwendig (chemische Zersetzung, Destillation, Extraktion)	Festbett: nicht erforderlich Suspension: Filtration
Katalysatorrückführung	möglich	nicht erforderlich (Festbett) oder leicht möglich (Suspension)
Kosten für Katalysatorverluste	hoch	gering

- der SHOP-Prozeß mit Nickel-Komplex-Katalysatoren
- das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren (Oxosynthese mit löslichen Rh-Katalysatoren) (vgl. Abschn. 3.2)

Natürlich gibt es viele Parallelen zwischen homogenen und heterogenen Übergangsmetallkatalysatoren. Viele Reaktionsmechanismen von homogenen und heterogenen Katalysatoren haben offensichtliche Ähnlichkeiten bezüglich der Zwischenstufen und der beobachteten Produktverteilung.

Die Tabelle 1-3 zeigt, daß wichtige Schlüsselreaktionen der homogenen Katalyse wie die Hydrideliminierung und die oxidative Addition mit der dissoziativen Chemisorption bei der heterogenen Katalyse korrespondieren (vgl. Abschn. 2.1).

Tabelle 1-3. Schlüsselreaktionen der homogenen und heterogenen Übergangsmetallkatalyse im Vergleich [10]

Homogene Phase Oxid-Reaktionen	Heterogene Phase dissoziative Chemisorption
$\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Ir}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl} \end{array}$	$\text{H}_2 + \begin{array}{c}   \\ \text{Pt} - \text{Pt} -   \\   \quad   \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{Pt} - \text{Pt} \\   \quad   \end{array}$
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2 + \text{HC} \equiv \text{CR} \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{H})(\text{C} \equiv \text{CR})(\text{PPh}_3)_2$	$\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH} + \begin{array}{c}   \\ \text{M} - \text{M} -   \\   \quad   \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C} \equiv \text{C} - \text{R} \\   \quad   \\ \text{M} - \text{M} \\   \quad   \end{array}$
$\text{Pt}_2\text{P} - \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Pt}_2\text{P} - \text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_6 \\ + \quad \begin{array}{c}   \\ \text{Pt} - \text{Pt} -   \\   \quad   \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Pt} - \text{Pt} -   \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Die große Hoffnung, die Abtrennbarkeit der Homogenkatalysatoren durch Heterogenisieren, d. h. durch Fixieren an einen festen Träger, zu erleichtern, hat sich bisher nicht erfüllt. Ziel vieler Forschungsaktivitäten ist es, den Vorteil der hohen Selektivität homogener Katalysatoren zu erhalten und gleichzeitig mit dem Vorteil der einfacheren Katalysatorabtrennung zu verknüpfen. Hauptprobleme sind jedoch nach wie vor das „Ausbluten“ der Katalysatoren, die relativ geringe Beständigkeit und die hohe Giftempfindlichkeit der heterogenisierten Komplexe.

Einen interessanten Übergang zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren stellen auch die Metallcluster-Katalysatoren dar. Bei zahlreichen Reaktionen, die mehrere aktive Zentren des Katalysators benötigen, stellt man fest, daß heterogene Katalysatoren aktiv sind, während homogene Katalysatoren keinen Umsatz zeigen. Der Grund liegt darin, daß Metallkristallite auf einer Metalloberfläche mehrere aktive Zentren aufweisen, während konventionelle, lösliche Katalysatoren im allgemeinen nur aus einem komplexen Metallion bestehen.

Metallcluster haben jedoch mehrere aktive Zentren oder können auch Mehrelektronen-Redoxsysteme bilden, die Elektronen zur Verfügung stellen. Zahlreiche Metallcluster wie z. B.  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  oder  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und kompliziertere Strukturen sind mit Erfolg vor allem bei Carbonylierungsreaktionen getestet worden. Mit Rhodium-Clusterverbindungen gelingt – wenn auch bisher nur bei sehr hohen Drücken – die Umsetzung von Synthesegas zu Ethylenglykol.

Naturgemäß nimmt bei wachsender Molekülgröße der Clusterverbindungen ihre Löslichkeit ab und es kann zur Ausscheidung kleinster Partikel aus dem Reaktionsmedium kommen. Dann hat man es mit heterogenen und nicht mehr mit homogenen Übergangsmetallkatalysatoren zu tun, wobei die Übergänge fließend sind.

Zum Schluß läßt sich festhalten, daß man homogene und heterogene Katalysatoren in gegenseitiger Ergänzung einsetzen sollte und nicht in Konkurrenz, da beide spezielle Eigenarten und Vorzüge aufweisen.

## Übungen zu Kapitel 1

### Übung 1.1

Klassifiziere die folgenden Reaktionen als homogene oder heterogene Katalyse und begründe die Antwort:

- die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von  $\text{SO}_2$  mittels  $\text{O}_2$  zu  $\text{SO}_3$  in Gegenwart von  $\text{NO}$ ;
- die Hydrierung von flüssigem Pflanzenöl unter Verwendung eines fein verteilten Nickel-Katalysators;
- die durch wäßrige Salzsäure katalysierte Umwandlung einer wäßrigen Lösung von D-Glucose in ein Gemisch der D- und L-Formen.