Zentralinstitut für Katalyseforschung
Catalysis Research Center

# Zukunftstechnologie Katalyse: saubere Produkte für eine saubere Umwelt!

**Prof. Klaus Köhler - Dr. Dimitrios Mihalios**

**Catalysis Research Center,**
**Technische Universität München**

**15. Fachsymposium, Labor(t)räume, Isny (Allgäu),**

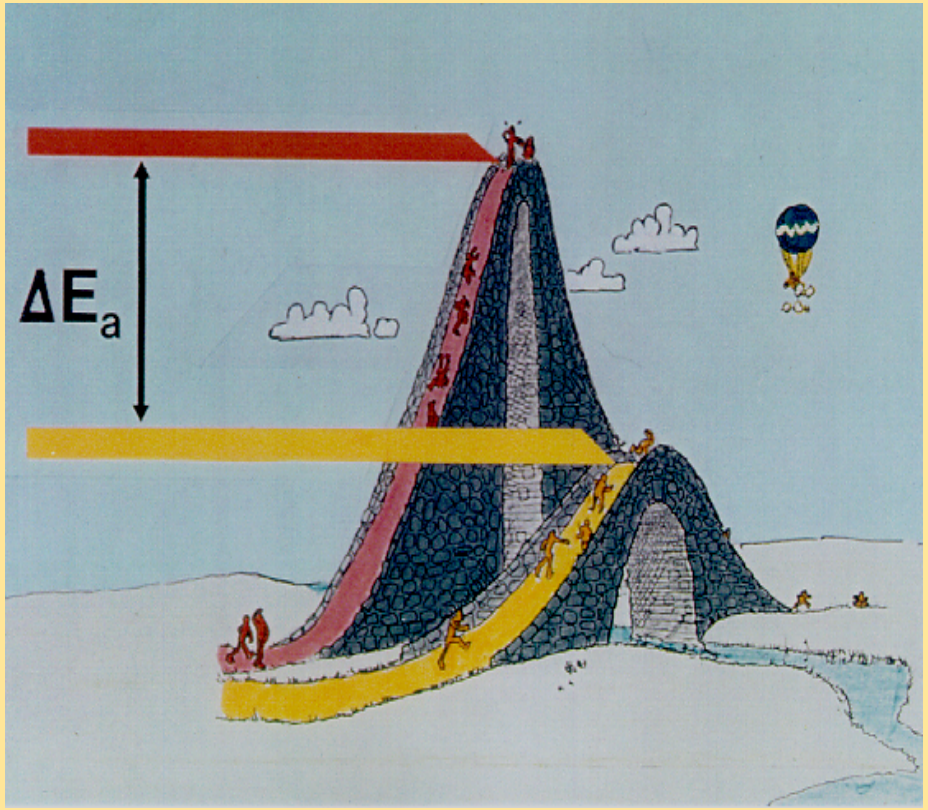
**13.-14. Oktober 2011**

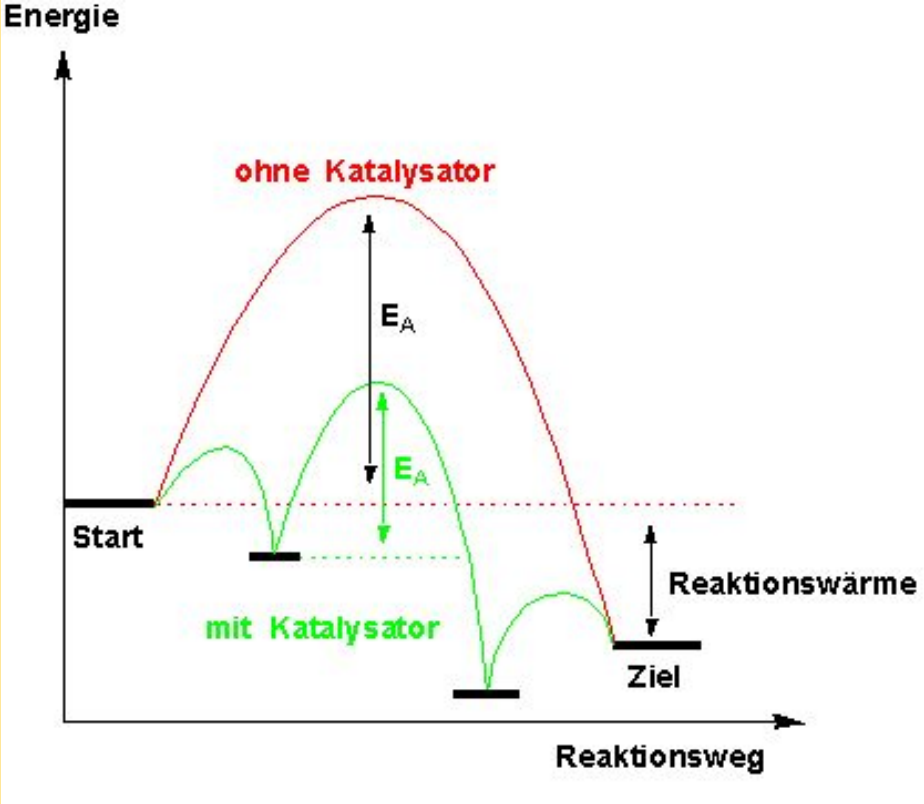
# Gliederung

- **Katalyse – was ist das? Thermodynamik und Kinetik und die Aufgaben der Chemie**
- **Zur Geschichte: Meilensteine in zwei Jahrhunderten**
- **Roadmap der deutschen Katalyseforschung (GECATS, DECHEMA)**
- **Homogene, heterogene und Biokatalyse: Beispiele aus Natur und Technik, Geschichte, Gegenwart und Zukunft.**
- **Die Zukunft der Katalyseforschung in Garching:**
  **Das TUM Catalysis Research Center**

# Katalyse
# was ist das?

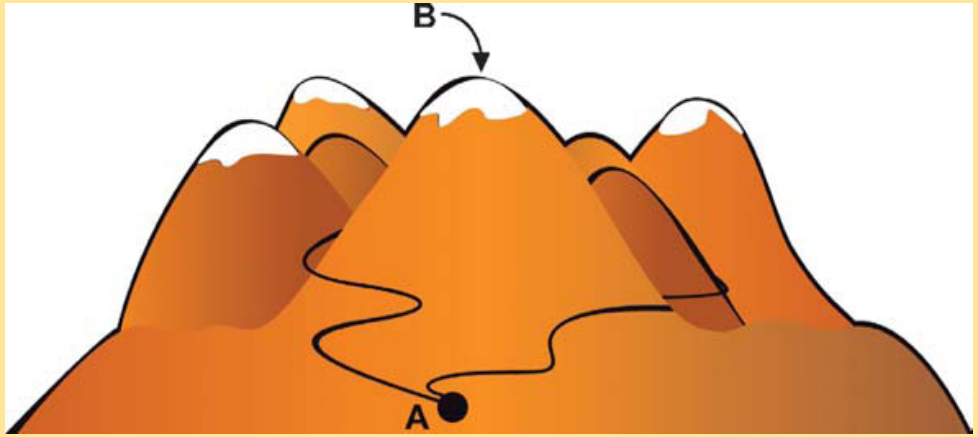
**Veränderung von Geschwindigkeit und / oder Selektivität chemischer Reaktionen durch eine geringe Menge einer Substanz, deren Natur durch die Reaktion (scheinbar) unverändert bleibt**

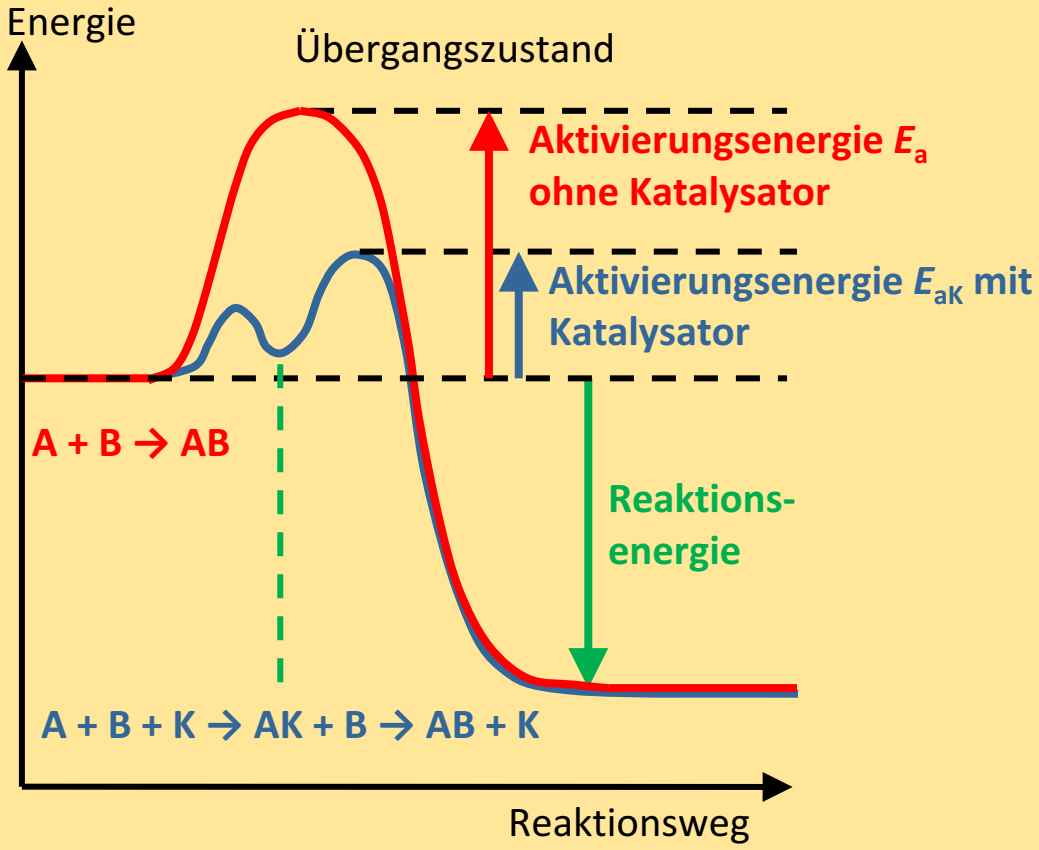


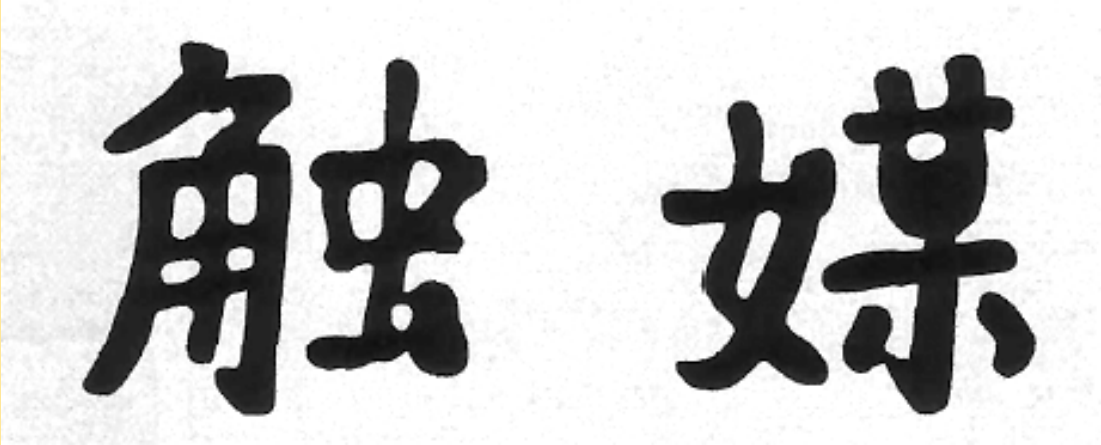
# Katalyse

# was ist das?

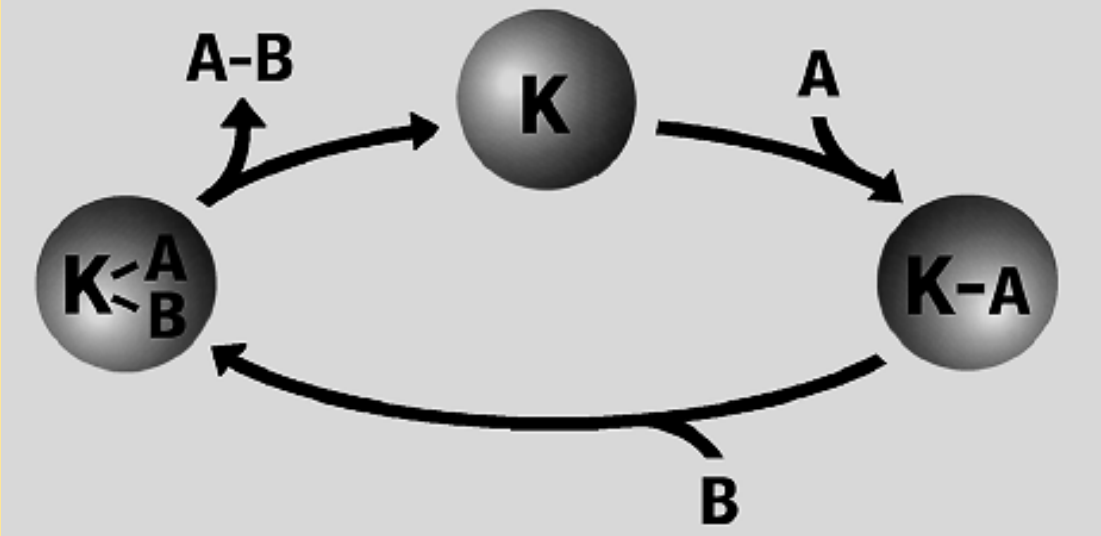


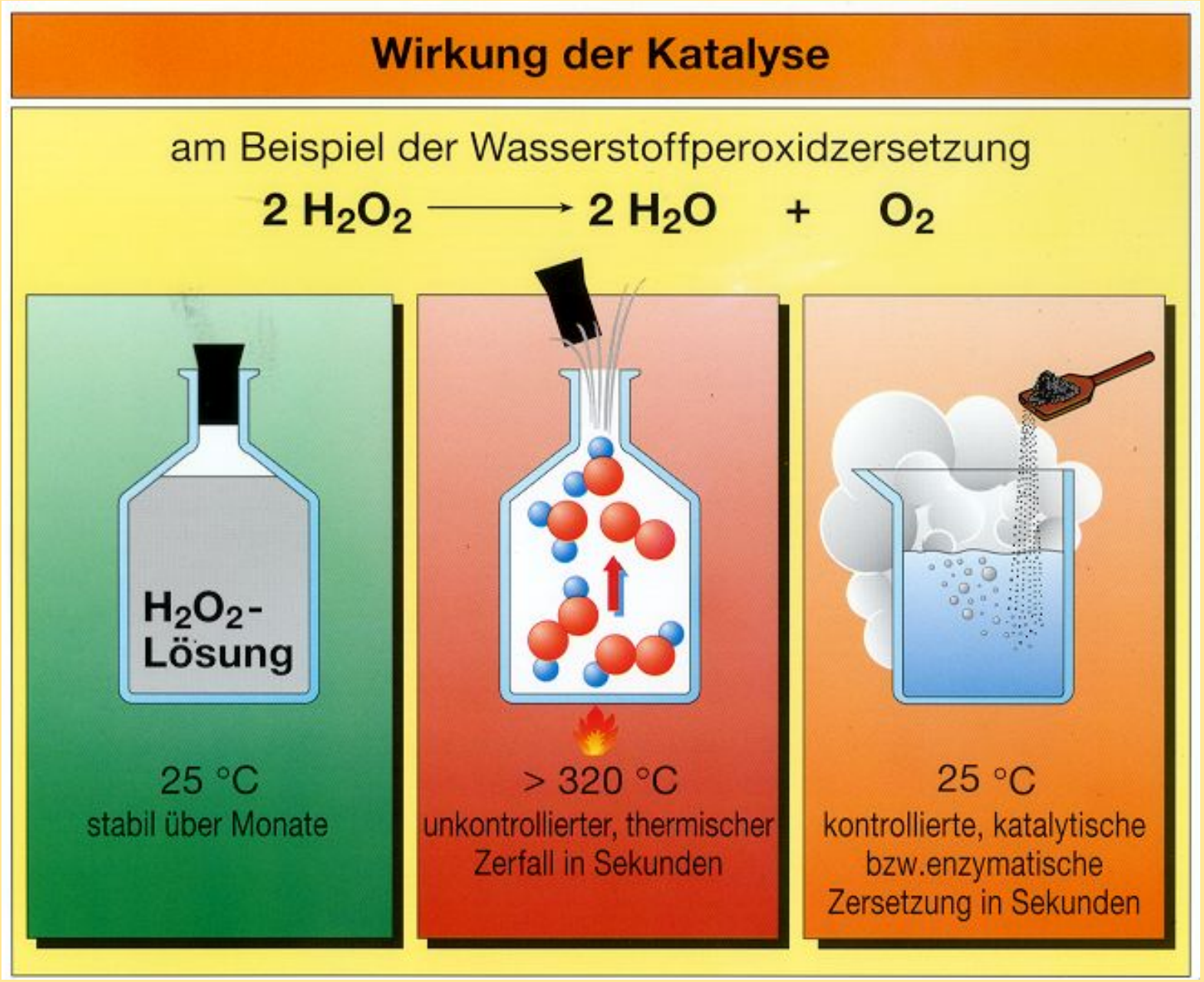

Katalysator und Aktivierungsenergie




**Das chinesische Schriftzeichen für Katalyse und Heiratsvermittler („tschu mei“).**



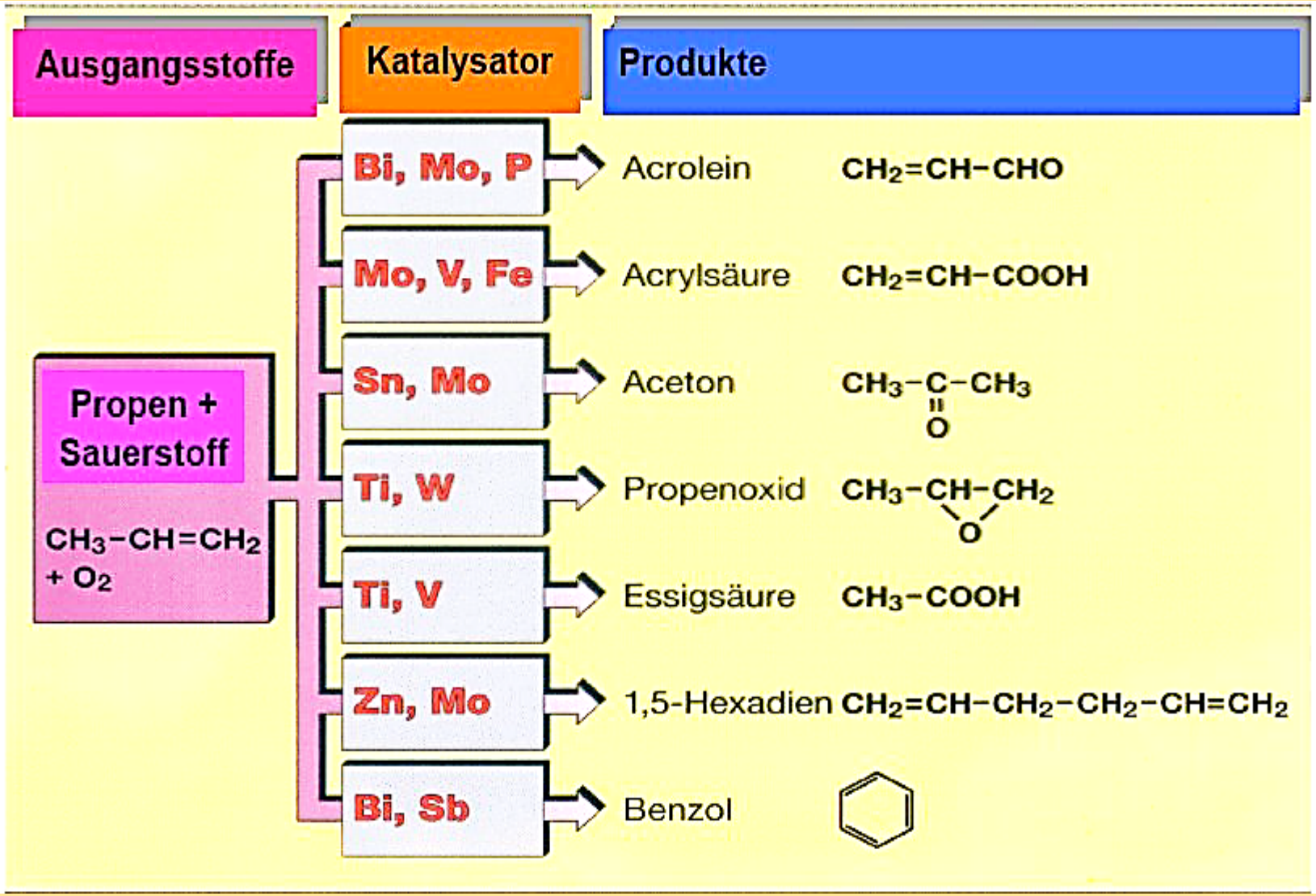

**Der allgemeine Katalysezyklus**




Quelle:

FCI FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

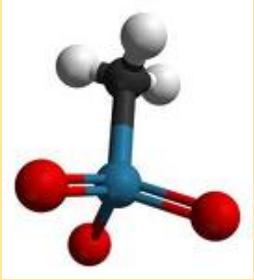
# Katalysatoren beeinflussen die Art der Produkte (Selektivität)

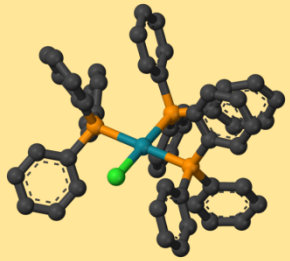



Quelle:

FCI FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

# Katalyse: Wissenschaft, Wirtschaft, Ökologie, Politik



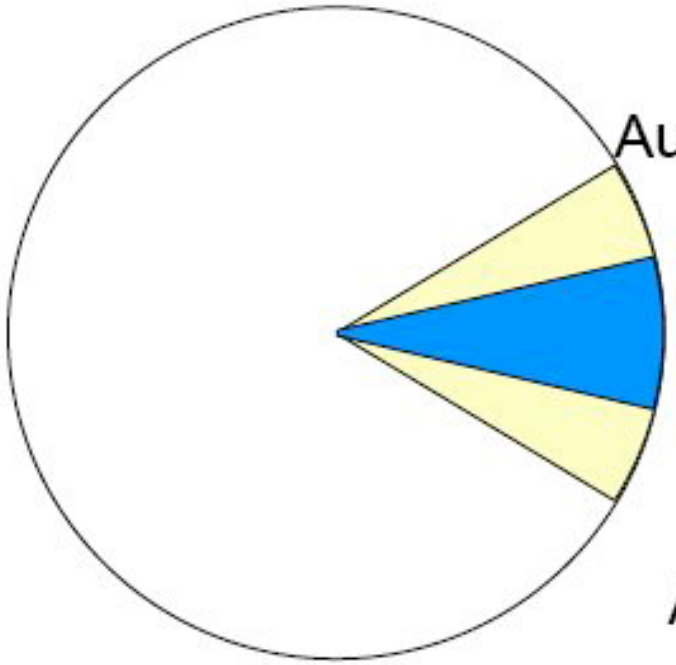


**> 80 % Wertschöpfung der chemischen Industrie ist katalysebasiert**

© Prof. W. A. Herrmann
© Dr. D. Mihalios

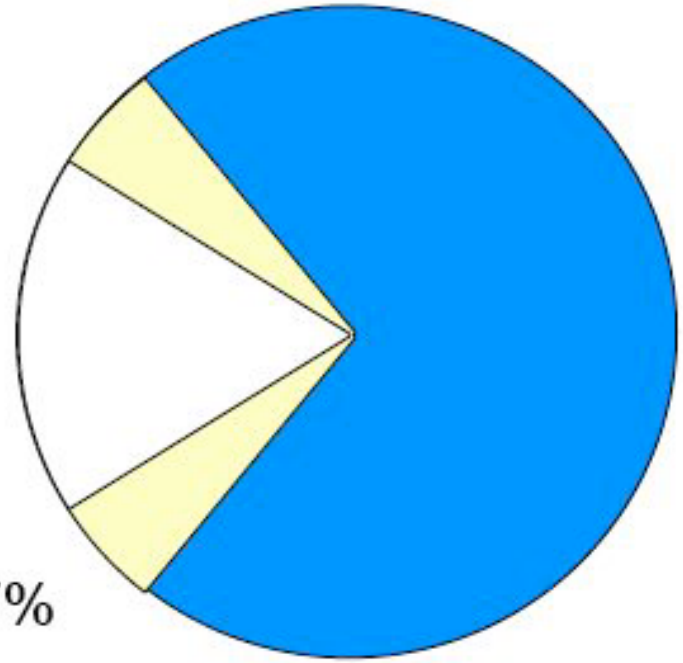
# Rohstoffeinsparungam Beispiel der Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Nichtkatalytische Oxidation von Naphthalin in flüssiger Phase mit $MnO_2$+HCl (1872), Chromsäure (1881), Oleum (1891)



Ausbeute: 5-15%

Katalytische Oxidation von o-Xylol in der Gasphase am $V_2O_5$-Katalysator



Ausbeute: 75-87%

# Katalyse ist überall

## Natur

Brachynus explodans

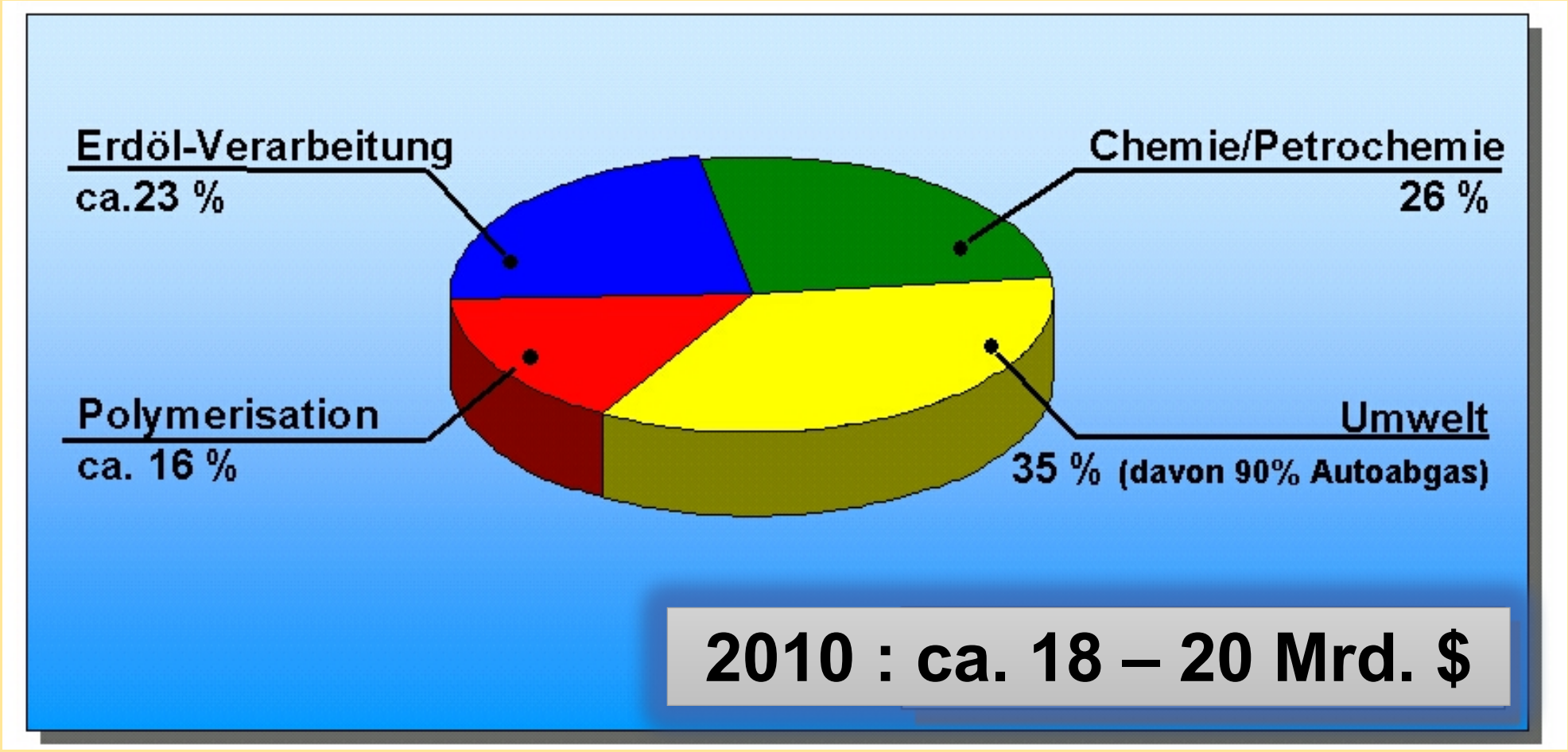
## Industrie

Erdölveredelung

## Umweltschutz

Abgasreinigung

# Weltweiter Katalysatormarkt




Quelle:

# Katalysator-Hersteller

ENGELHARD

NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.

Johnson Matthey

ICI

Axens
IFP Group Technologies

BASF

JM

Heraeus

Synetix

HALDOR TOPSOE
The Catalyst and Technology Company

SÜD CHEMIE

AKZO NOBEL

ExxonMobil

GRACE

degussa Catalysts

uop

CRITERION
CATALYSTS & TECHNOLOGIES

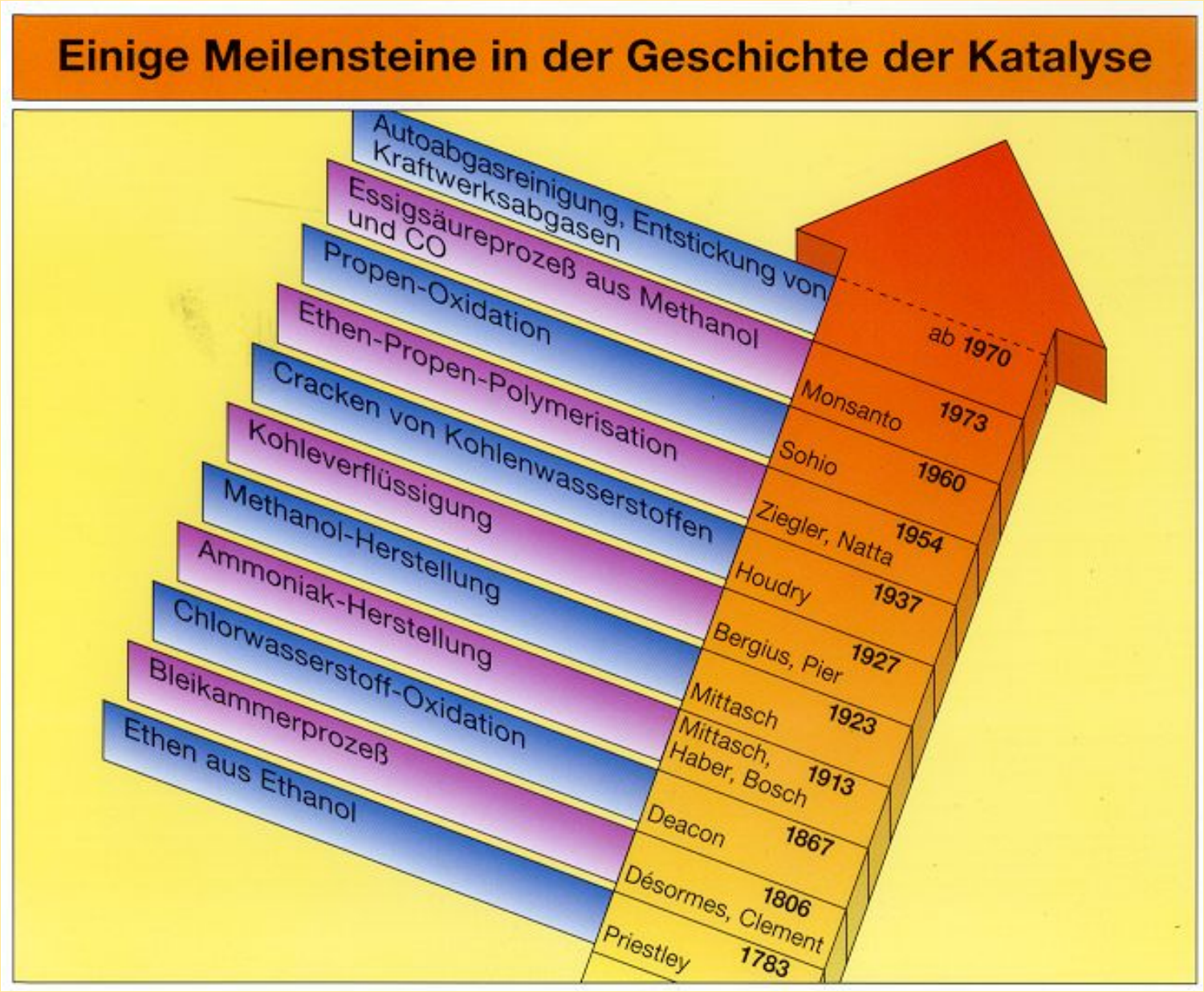
dmc²
Degussa Metals Catalysts Cerdec

OMG
OM Group

NIKKI CHEMICAL

ERI CATALYST

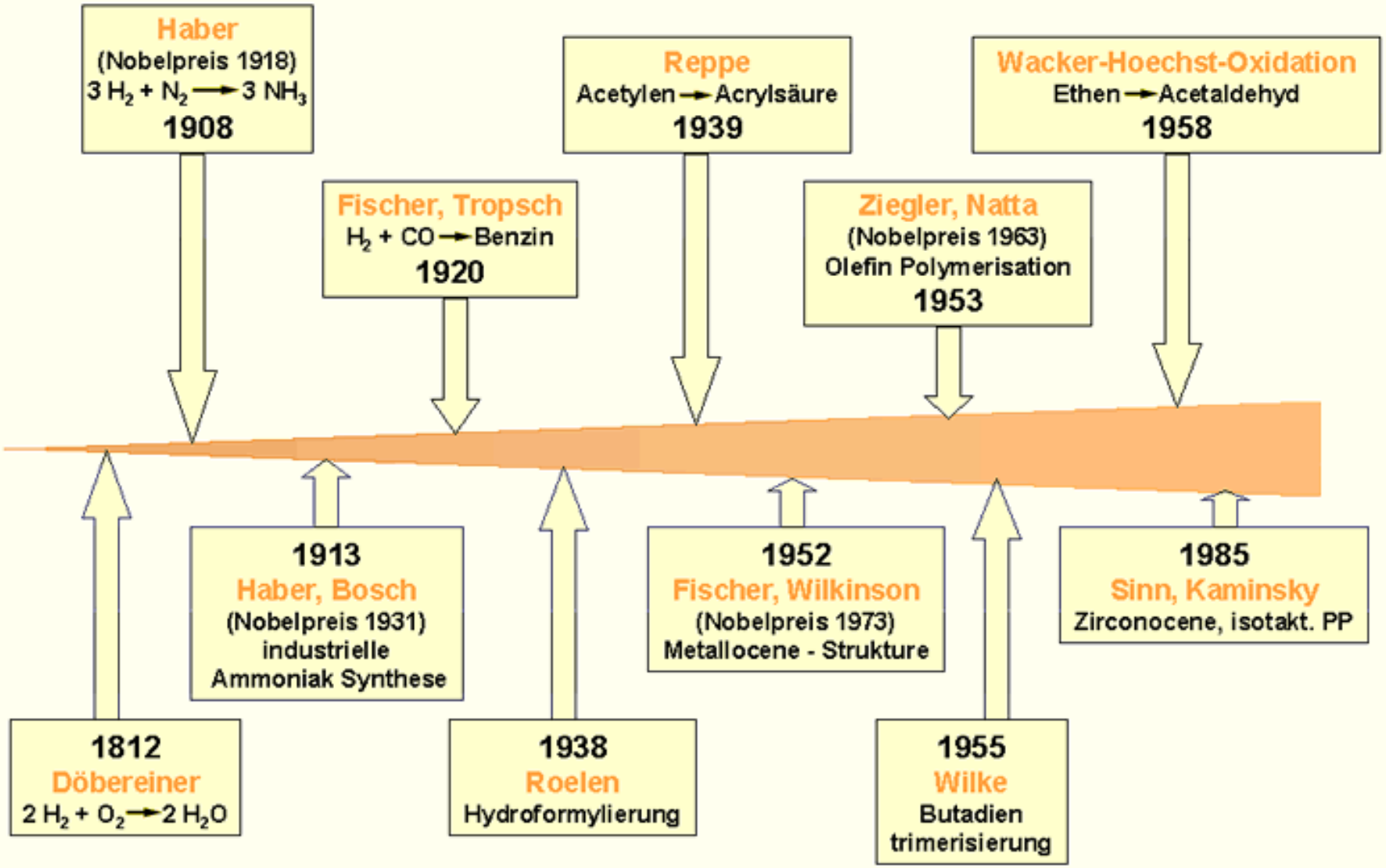
Quelle: SÜD CHEMIE




Quelle:

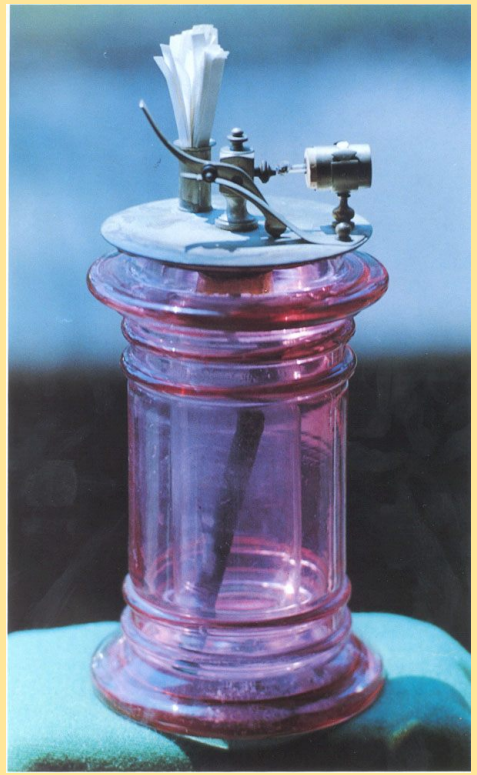
FCI FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

# MEILENSTEINE DER KATALYSEFORSCHUNG IN DEUTSCHLAND




© Dr. D. Mihalios - TUM

# Feuerzeug und Brennstoffzelle



Döbereiner´s Feuerzeug

Joh. Wolfgang Döbereiner
(1780-1849)

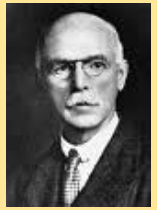
$$H_2 + {}^1/_2\, O_2 \longrightarrow H_2O + \Delta E$$

# Chemie-Nobelpreise für Katalyseforscher

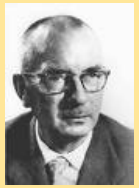
**1909**
W. Ostwald
Begriff Katalyse

**1918**
F. Haber
Ammoniak-Synthese

**1929**
A. Harden
H. von Euler-Chelpin
Enzyme zur Zuckervergärung



**1931**
C. Bosch
F. Bergius
Hochdruck-Reaktionen



**1963**
K. Ziegler
G. Natta
Polymersynthese

**1972**
C. Anfinsen
S. Moore
W. H. Stein
Aktivität von Ribonuklease

**1997**
P. D. Boyer
J. E. Walker
J. C. Skou
Enzyme in der ATP-Synthese

**2001**
W. S. Knowles
R. Noyori
K. B. Sharpless
Asymmetrische Synthese

**2005**
Y. Chauvin
R. S. Grubbs
R. R. Schrock
Katalyse in der Metathese-Reaktion

**2007**
G. Ertl
Oberflächen-Katalyse

**2010**
R. F. Heck
E.-I. Negishi
A. Suzuki
Pd-Kupplung

© Dr. D. Mihalios - TUM

# Zukunftstechnologie Katalyse

GECATS
GERMAN CATALYSIS SOCIETY

ROADMAP DER DEUTSCHEN KATALYSEFORSCHUNG

## KATALYSE

eine Schlüsseltechnologie
für nachhaltiges Wirtschaftswachstum

3. Auflage · März 2010

# Roadmap der deutschen Katalyseforschung

GECATS
GERMAN CATALYSIS SOCIETY

## 1. Sicherung der Rohstoffversorgung

Erdöl, Erdgas, Kohle, nachwachsende Rohstoffe, $CO_2$-Nutzung

## 2. Sicherung der Energieversorgung

Kraftstoffe der Zukunft, Wasserstofferzeugung und –speicherung, Brennstoffzellen, Elektrokatalyse

## 3. Gesundheit und Ernährung

Wirkstoffe, Nahrungs- und Futtermittel, Düngemittel

## 4. Schutz der Umwelt

Katalytische (Ab-)Wasserreinigung, Behandlung von Industrieabgasen, Abgasnachbehandlung bei Verbrennungsmotoren, Katalytische Verbrennung

## 5. Material- und energieeffiziente Prozesse

Herstellung von Monomeren, maßgeschneiderte Polymere u. Funktionsmaterialien, Synthesegas („GTC-gas to chemicals“), Feinchemikalien

## 6. Neue Reaktorkonzepte

Multifunktionelle Reaktoren/Hybridverfahren, Mikrostrukturreaktoren, neue Reaktionsmedien

## 7. Neue Untersuchungs- und Präparationstechniken

Nanostrukturierte Katalysatoren, High-Throughput (HTS), *In-situ-Methoden,* Skalen-übergreifende Modellierung: quantenchemischen Rechnung $\Rightarrow$ Reaktormodellierung

# Klassifizierung in der Katalyse

**heterogen**

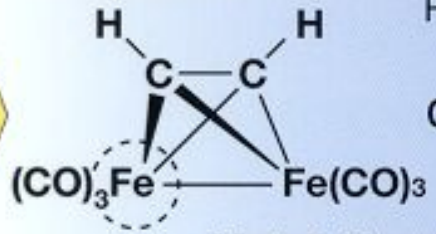
Feststoff

mehrphasige Reaktionsmischung

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

**Ammoniak-Synthese**

**homogen**



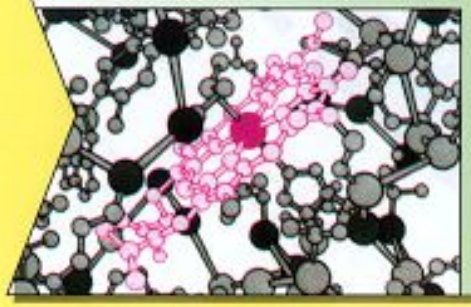

Metall-Komplexkatalysator

einphasige Reaktionsmischung

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{CO} HO\text{-}C_6H_2(CH_3)_2\text{-}OH$$

**Vorstufe zur Vitamin E-Synthese**

**enzymatisch**



ein- oder mehrphasige Reaktionsmischung

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$$

bio-organischer Komplex

**Peroxid-zersetzung am Enzym Katalase**

Quelle:

FCI FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

# Malthus - Landwirtschaft - Stickstoffdünger

Robert Thomas Malthus
(1766 - 1834)

Essay on Population
(1799)

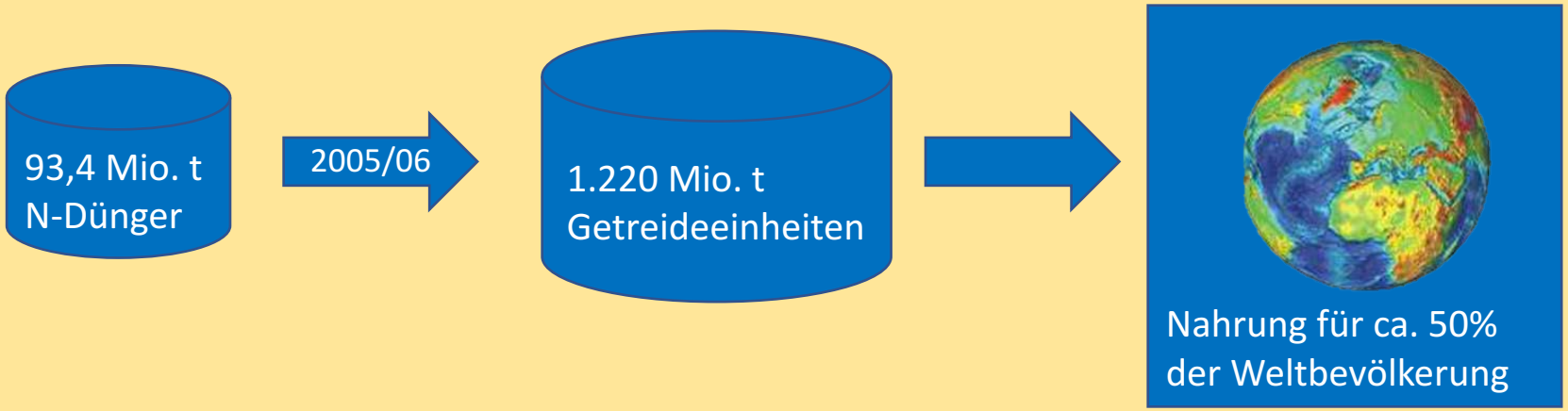
Haber-Bosch-Verfahren
(1913)

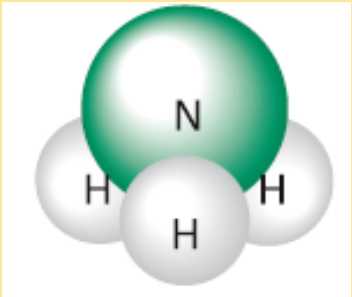
$$N_2 + {}^3/_2\, H_2 \longrightarrow 2\, NH_3$$

© Prof. W. A. Herrmann
© Dr. D. Mihalios

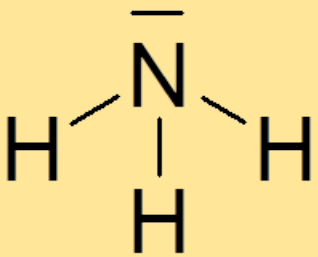
# $NH_3$
# Ammoniak

wichtiges Zwischenprodukt (90 % aller Düngemittel werden aus Ammoniak gewonnen) und Grundlage der Salpetersäureherstellung

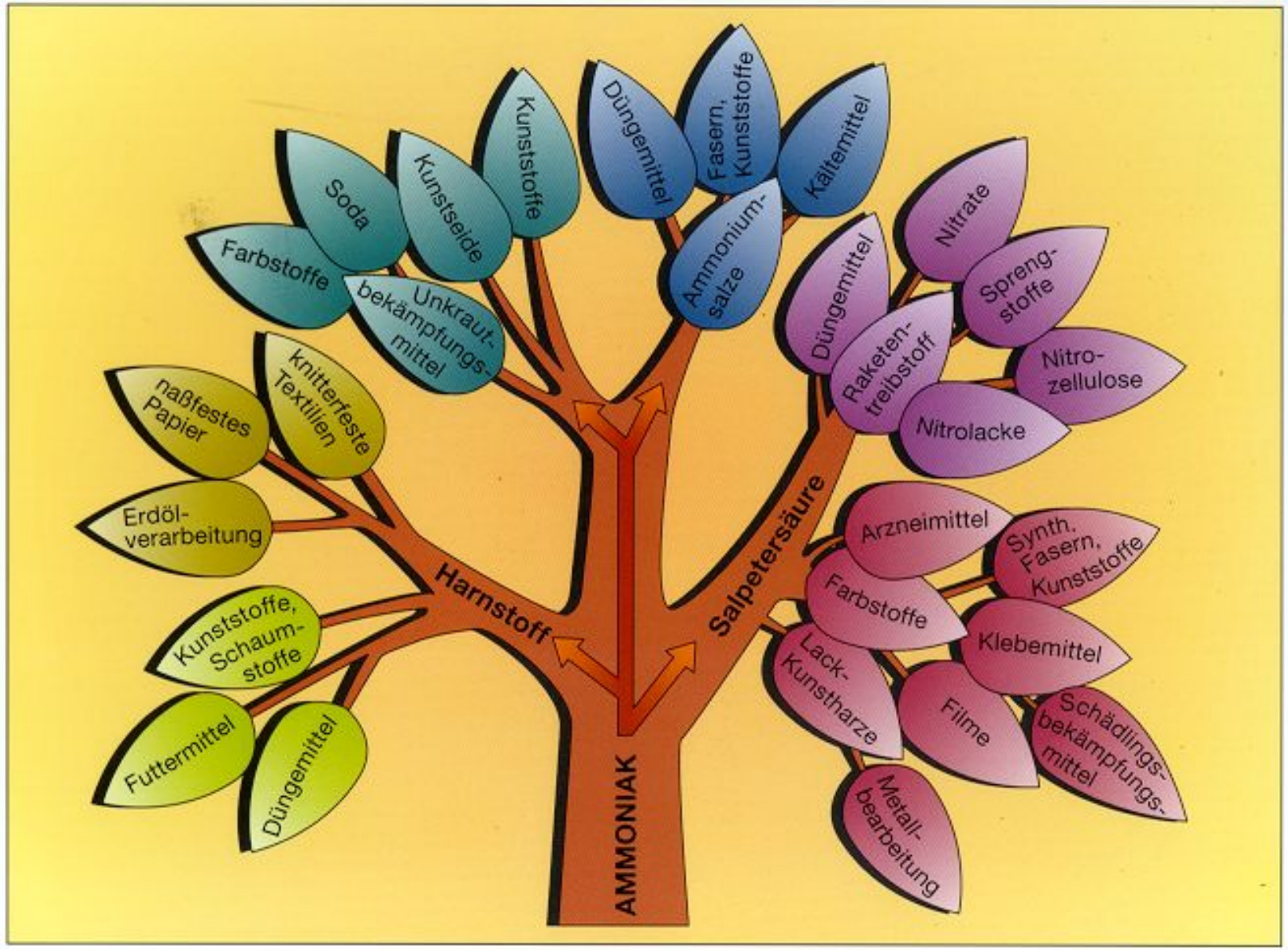



- pyramidal, Bindungswinkel 107°
- farblos, riecht stechend, giftig, ätzend
- Smp. –78°C, Sdp. –33°C
- Bildung von H-Brücken



# Produkte aus Ammoniak



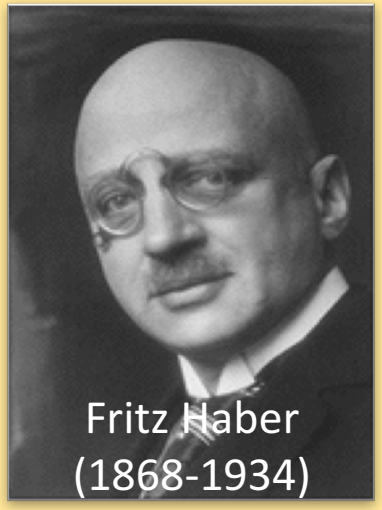

Quelle:

FCI
FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

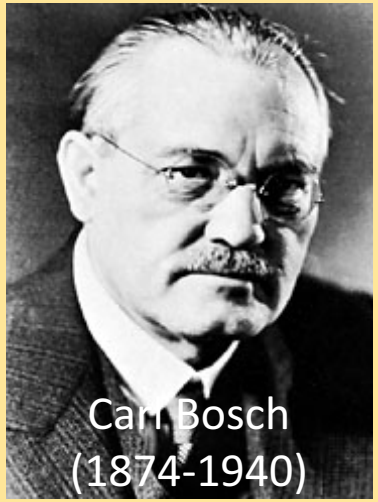
# Geschichte der Ammoniak-Synthese

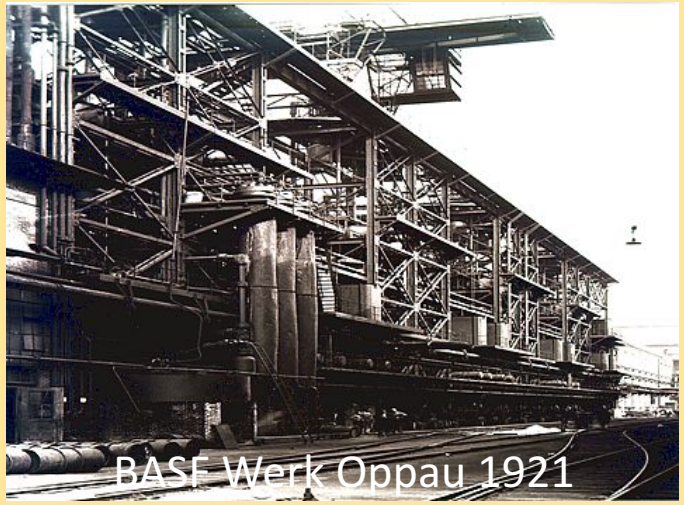
***F. Haber:***
Grundlegende Forschungsarbeiten zum $NH_3$-Gleichgewicht bis 1909

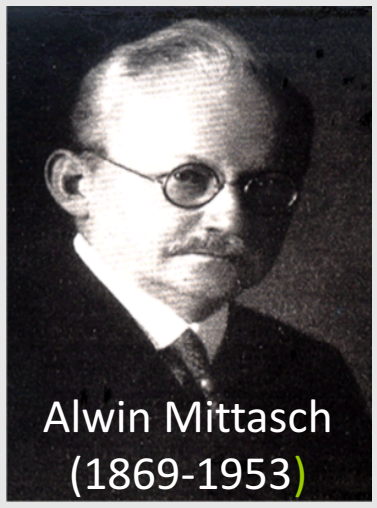
***C. Bosch:***
Übertragung in groß-technischen Maßstab bis 1913 bei BASF


Fritz Haber
(1868-1934)

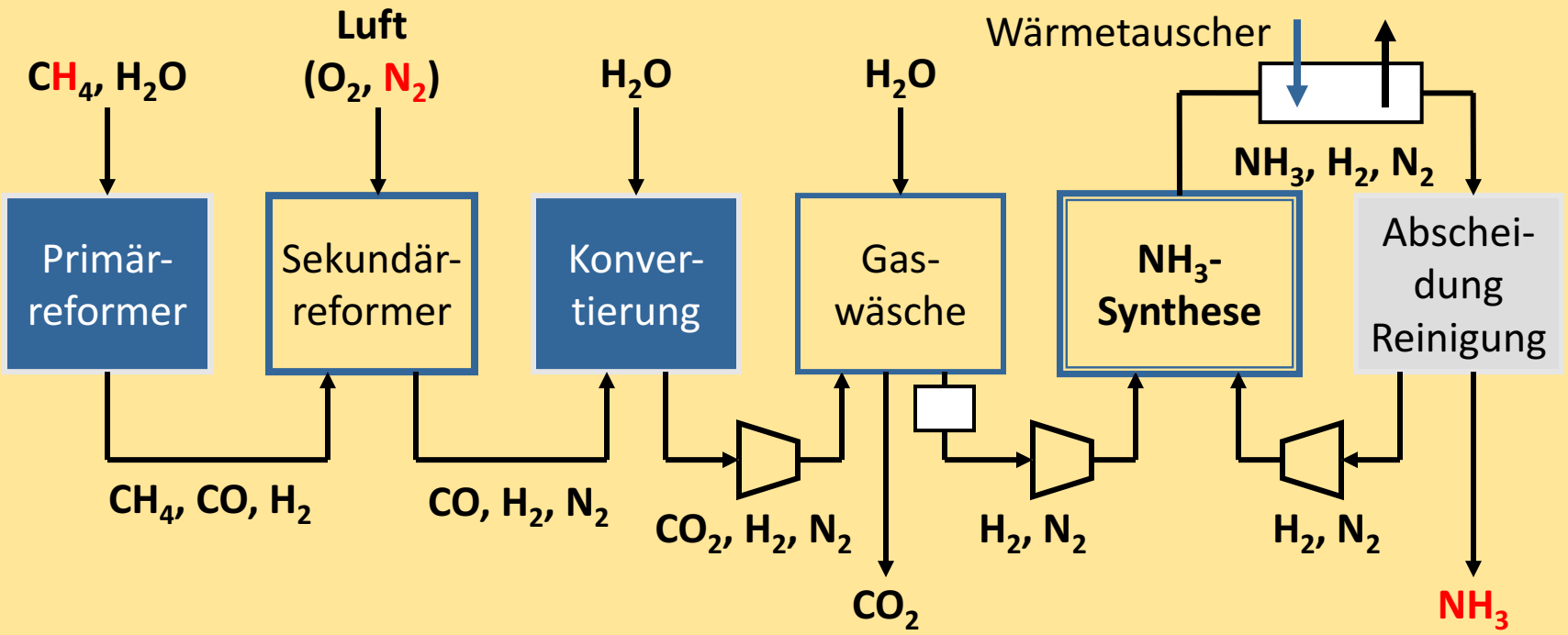
***A. Mittasch:***
Entwicklung geeigneter Katalysatoren


Carl Bosch
(1874-1940)


BASF Werk Oppau 1921


Alwin Mittasch
(1869-1953)

# Ablauf der $NH_3$-Synthese

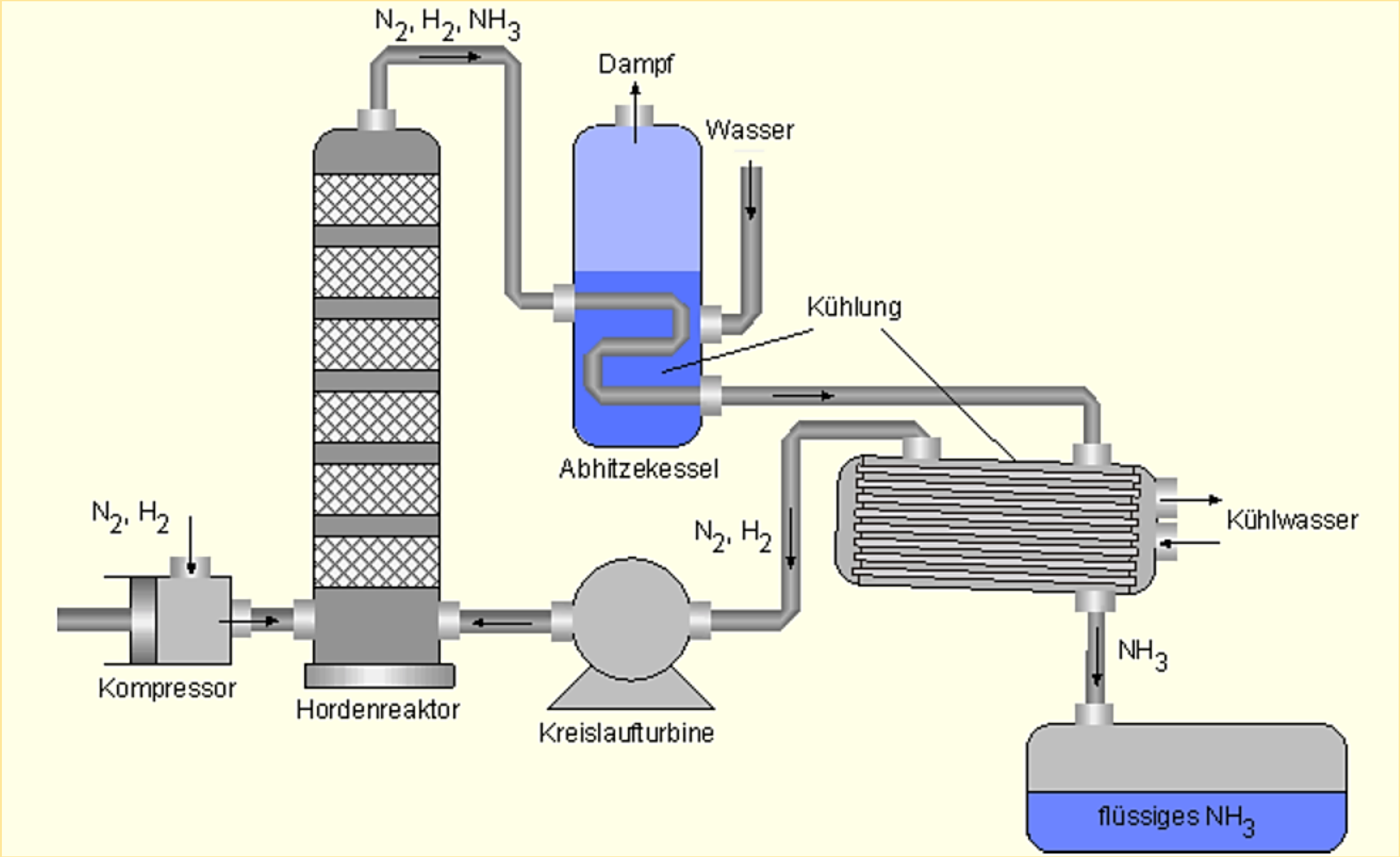



**Primärreformer:** $CH_{4\,(g)} + H_2O_{\,(g)} \rightarrow CO_{\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)}$ $\Delta H = +206$ kJ

**Sekundärreformer:** $2\,CH_{4\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 2\,CO_{\,(g)} + 4\,H_{2\,(g)}$ $\Delta H = -72$ kJ

**Konvertierung:** $CO_{\,(g)} + H_2O_{\,(g)} \leftrightarrows CO_{2\,(g)} + H_{2\,(g)}$ $\Delta H = -41$ kJ

**$NH_3$-Synthese:** $\mathbf{3\,H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\,NH_{3\,(g)}}$ $\Delta H = -92$ kJ


$N_2$, $H_2$, $NH_3$
Dampf
Wasser
Kühlung
Abhitzekessel
$N_2$, $H_2$
Kühlwasser
$N_2$, $H_2$
$NH_3$
Kompressor
Hordenreaktor
Kreislaufturbine
flüssiges $NH_3$

# NOBELPREIS FÜR CHEMIE 2007 – Oberflächenchemie

Gerhard Ertl
Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-
Gesellschaft, Berlin

**The agriculture of the world has been supplied with fertilizers rich in nitrogen since 1913 due to the Haber-Bosch process, where the nitrogen of the air is converted to ammonia using an iron-based catalyst." (Royal Swedish Academy of Science, 2007**

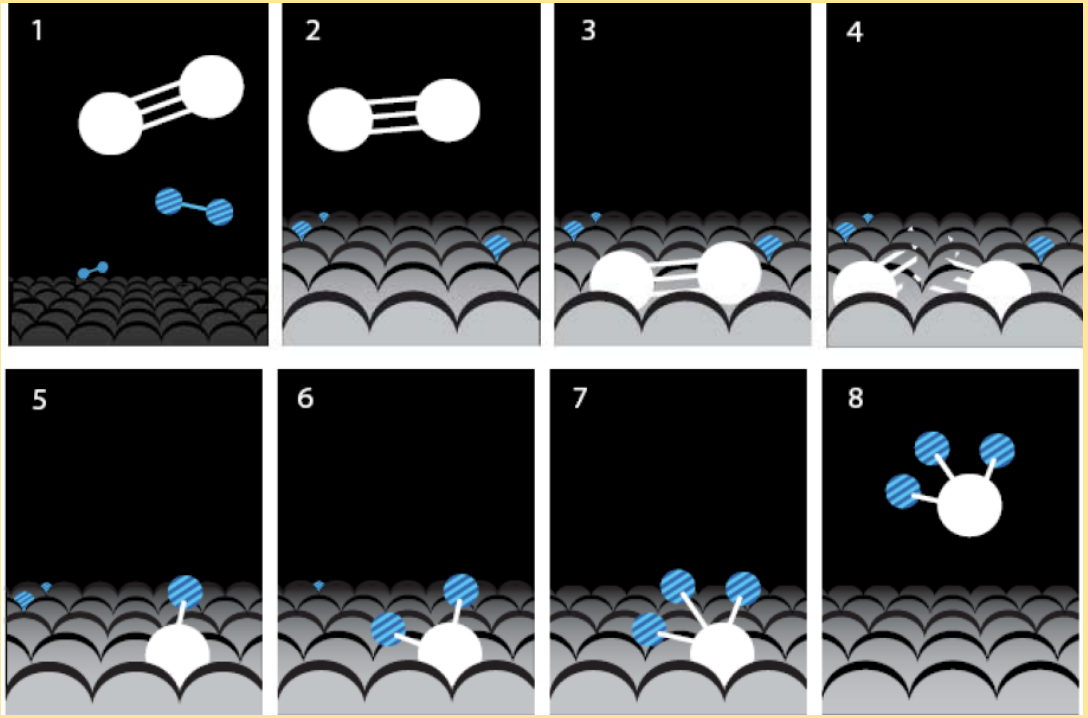
$N_2 \rightleftarrows N_{2,ad} \rightleftarrows 2N_{ad}$

$H_2 \rightleftarrows 2H_{ad}$

$N_{ad} + H_{ad} \rightleftarrows NH_{ad}$

$NH_{ad} + H_{ad} \rightleftarrows NH_{2,ad}$

$NH2_{,ad} + H_{ad} \rightleftarrows NH_{3,ad} \rightleftarrows NH_3$



# Wichtige technische Heterogenkatalysen:

Ammoniaksynthese: $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$ ($Fe_3O_4$, $K_2O$, $Al_2O_3$...)

$NO_x$ Synthese: $NH_3 + O_2 \rightarrow NO_x$ (Pt-Netz)

Schwefelsäure: $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$ ($K_2O$, $V_2O_5$... auf Träger)

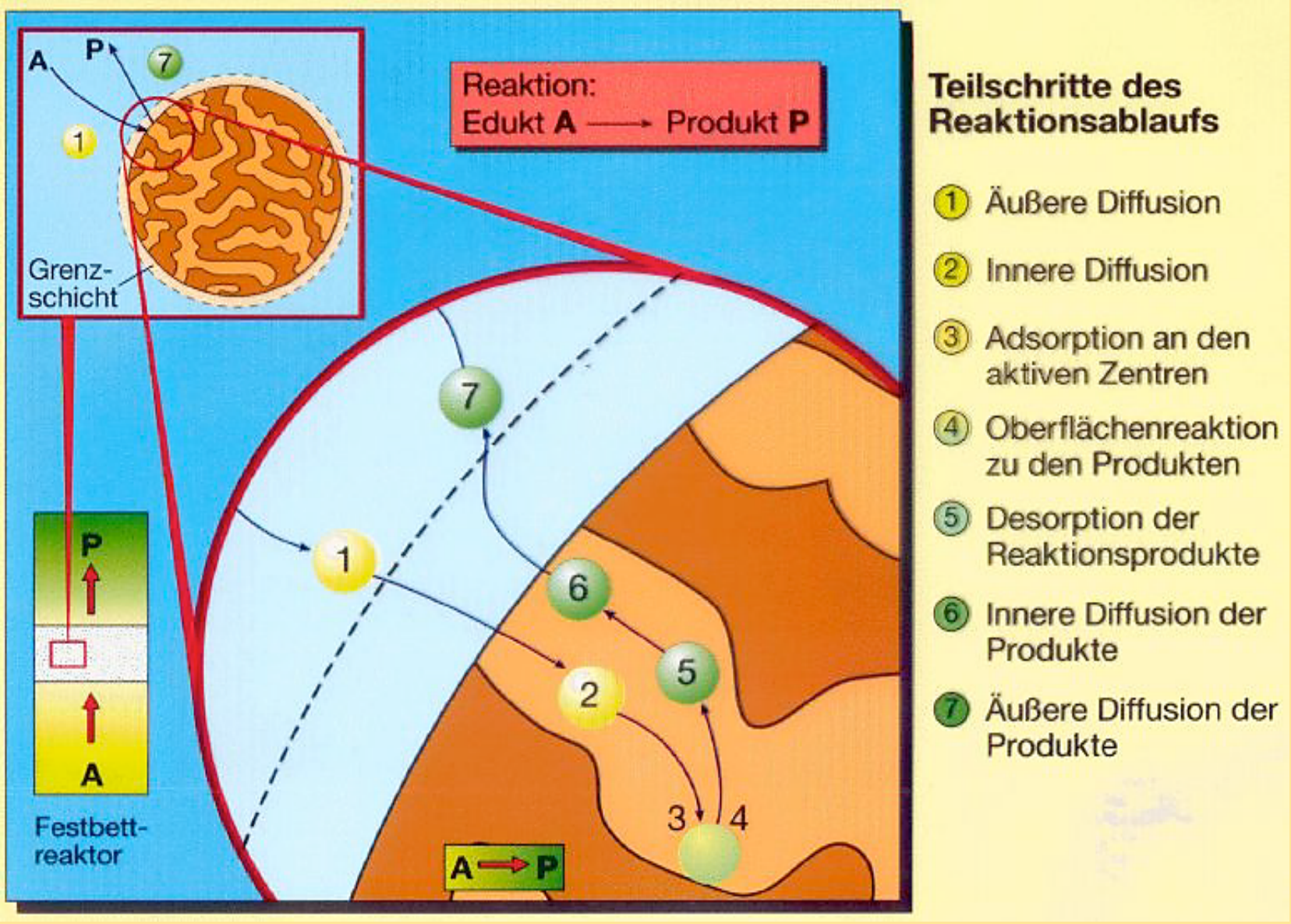
MeOH Synthese: $CO + H_2 \rightarrow H_3C\text{-}OH$ (Cu, ZnO, $Al_2O_3$...)

Kohle zu Benzin Verflüssigung: $CO + H_2 \rightarrow H\text{-}(CH_2)_n\text{-}H + H_2O$ (Ru, Fe, Co-Oxide)

Petrochemisches Reforming: n-Alkan$_{C18...}$ $\rightarrow$ n-Alkan$_{C10...}$ + n-Alken$_{C8...}$ (Zeolithe)

Acrylsäure aus Propen: $H_3C\text{-}CH{=}CH_2 + O_2 \rightarrow HOOC\text{-}CH{=}CH_2$ ($Bi_2O_3$, $MoO_3$)

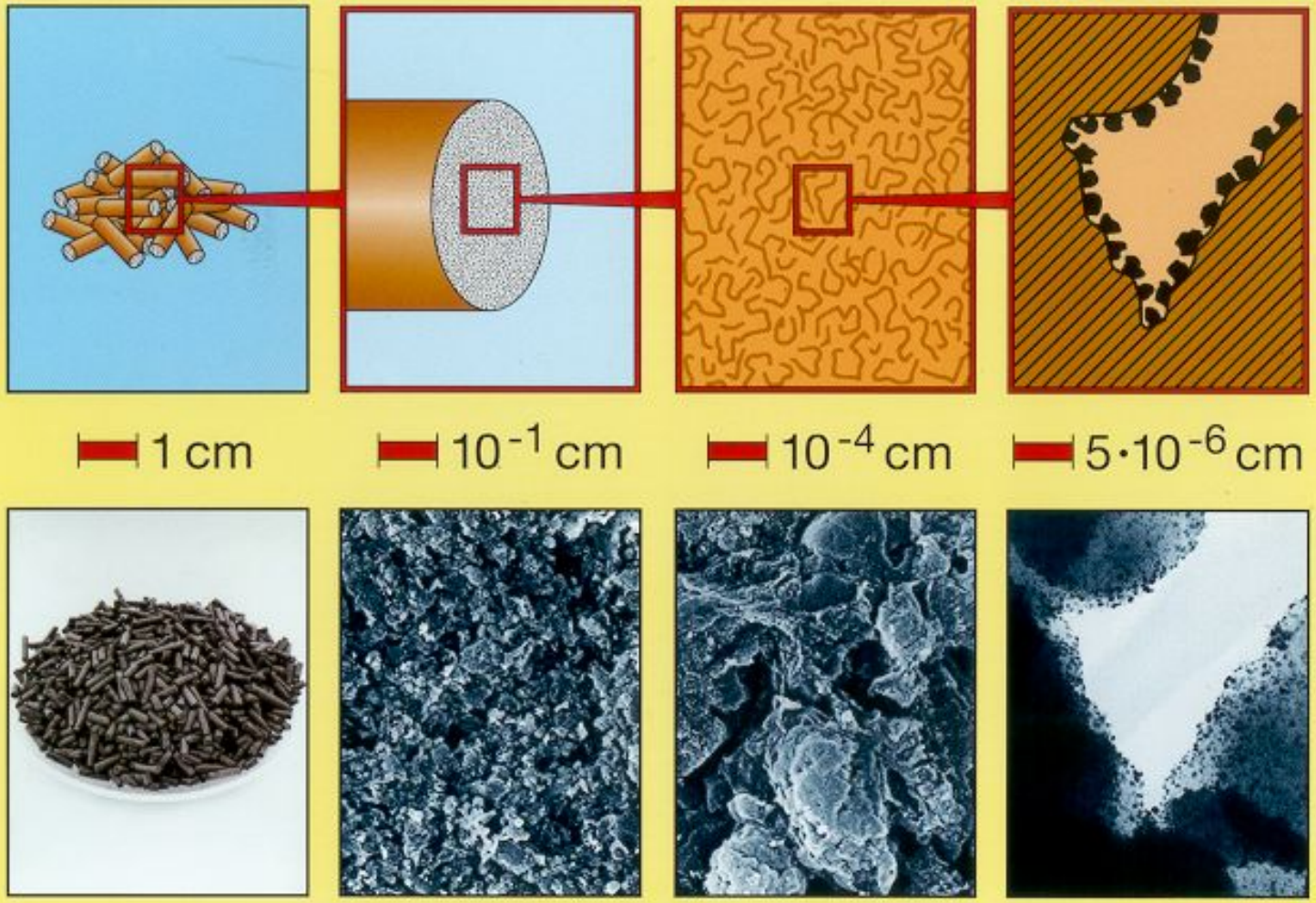
# Heterogene Katalyse




Quelle:

FCI FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

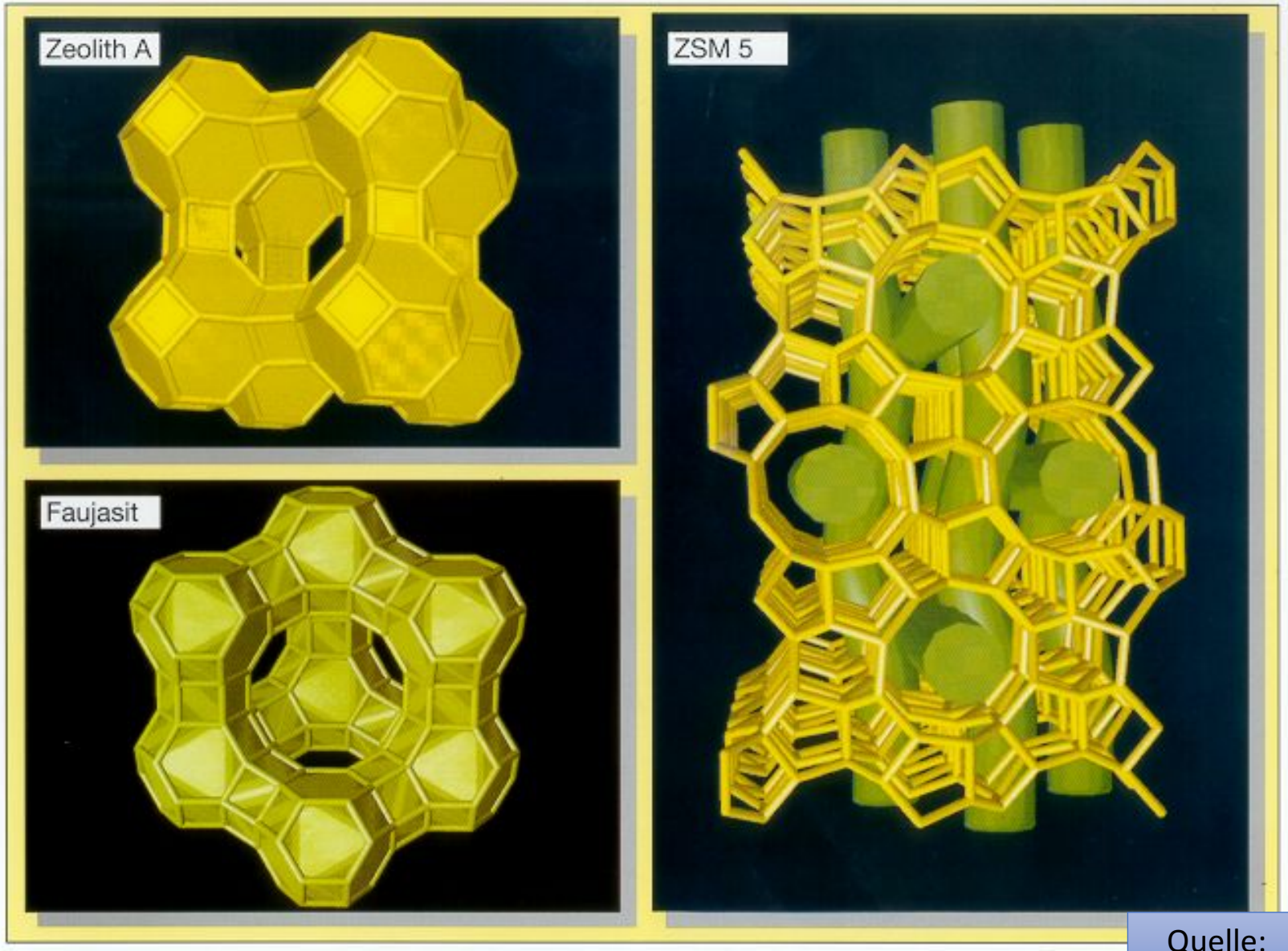
# Aufbau von Trägerkatalysatoren




Quelle:

FCI
FONDS DER
CHEMISCHEN
INDUSTRIE

# Ausgewählte Zeolith-Strukturen

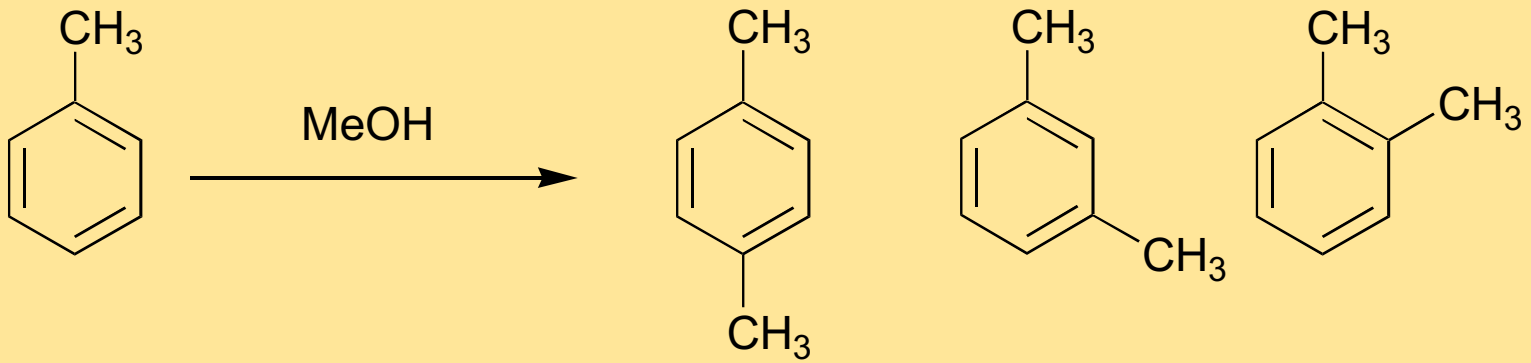



Quelle:

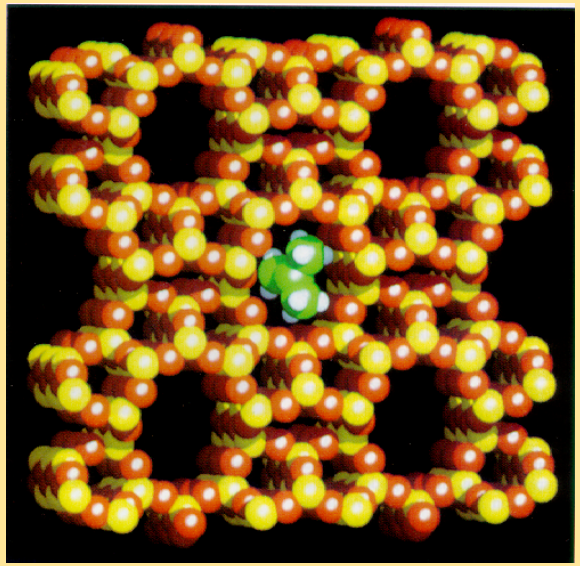
FCI
FONDS DER
CHEMISCHEN
INDUSTRIE

# Heterogene Katalyse

## *Formselektive Katalyse mit Zeolithen: Molekulare Siebe*




| *p*-Xylol<br>Edukt für Nylon | *m*- und *o*-Xylol<br>unerwünschte Nebenprodukte |
|---|---|



**Aus den gezielt einstellbaren Poren des Zeolithen (Feststoffkatalysator) wird nur das stäbchenförmige *p*-Xylol freigesetzt. Die voluminöseren Isomere "bleiben stecken".**

© Prof. W. A. Herrmann
© Dr. D. Mihalios

# Autokatalysator

**Autokatalysator Pd/Pt-Pigment auf keramischen Substrat**

$$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2$$

$$C_8H_{18} + 25\ O_2 \rightarrow 16\ CO_2 + 18\ H_2O$$

$$2\ NO + 2\ CO \rightarrow N_2 + 2\ CO_2$$

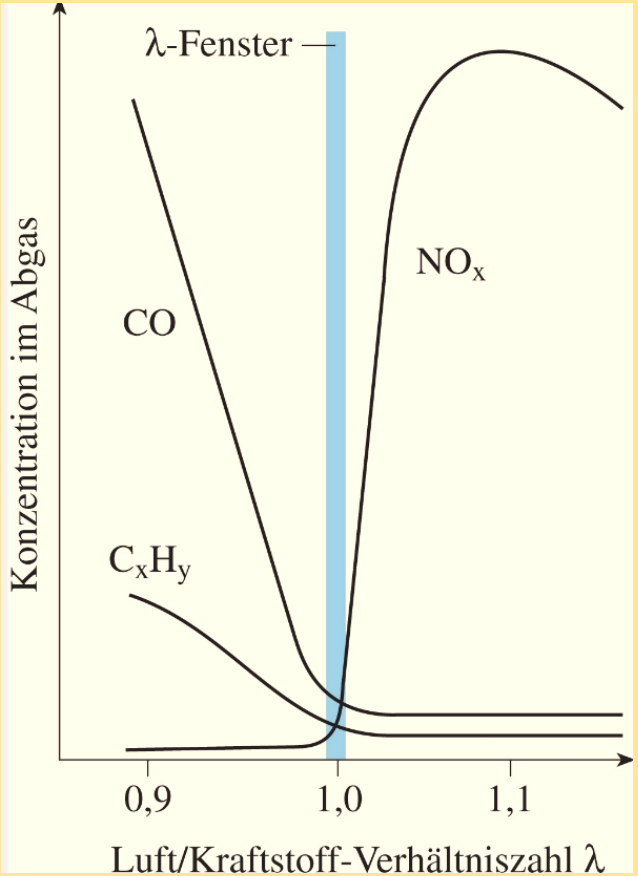
**Sauerstoffregulation durch $CeO_2$**

$$2\ CeO_2 \rightleftarrows Ce_2O_3 + ½\ O_2$$

**Verbrennung von Ruß durch $CeO_2$**

$$C + 2\ CeO_2 \rightarrow CO + Ce_2O_3$$

**(Dieselfahrzeuge, Peugeot + Rhodia)**

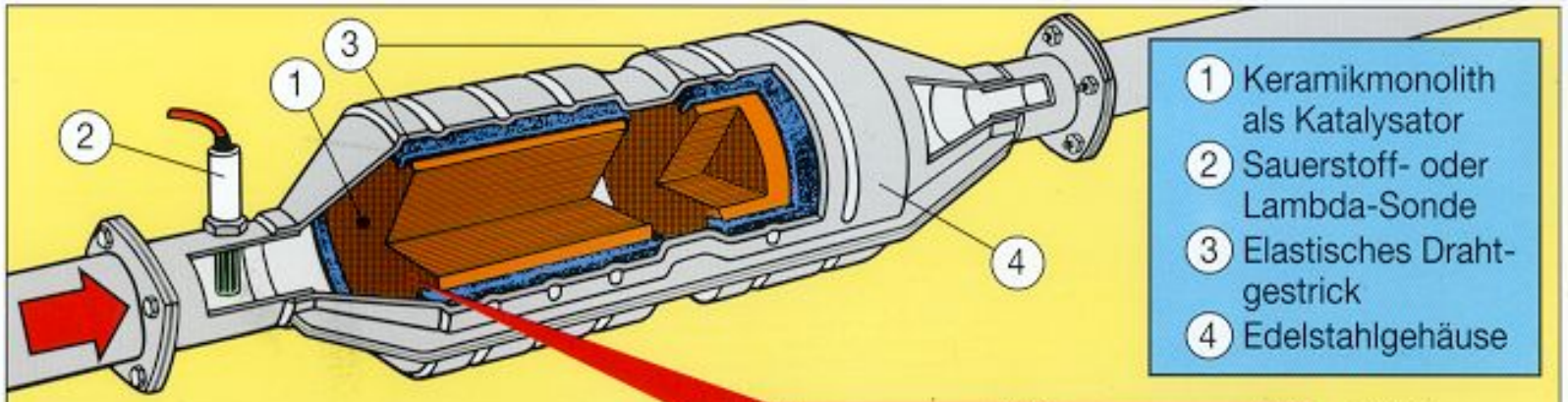



**Sauerstoffmessung mittels der λ-Sonde**

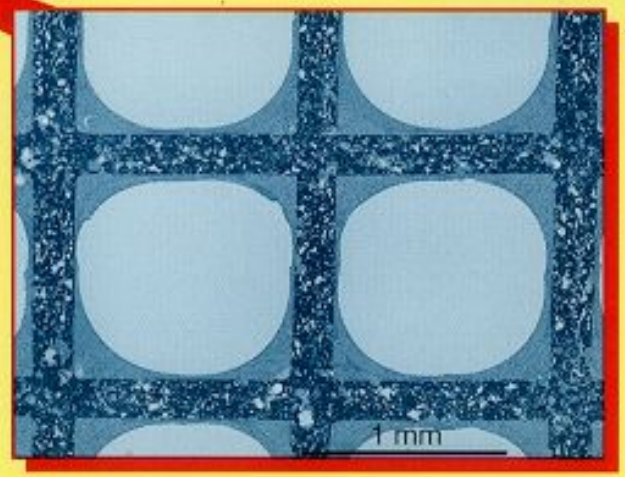
**Elektrochemische Kette zur Messung des $O_2$-Partialdruckes im Katalysator**

**→ Sauerstoffionenleiter $ZrO_2:Y^{3+}$**

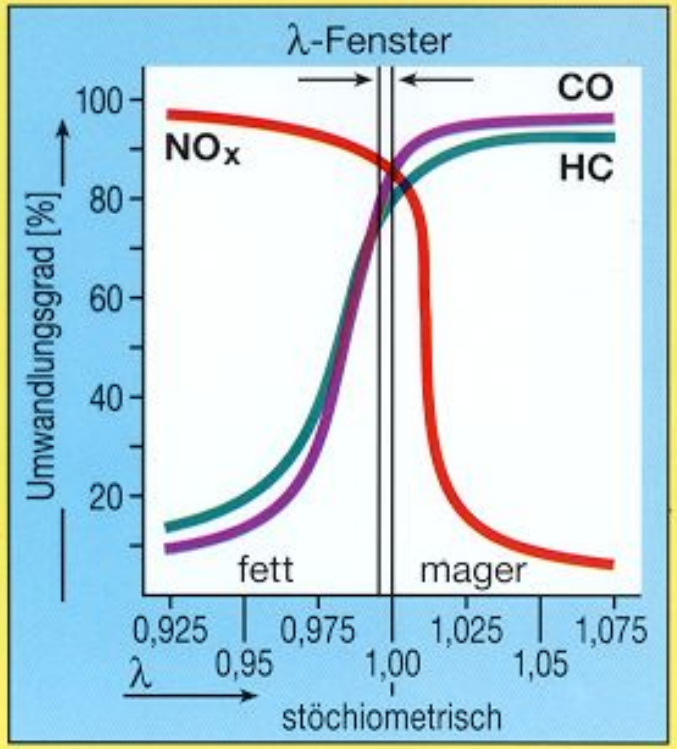
# Abluftreinigung: Katalysator hinter Ottomotoren




1. Keramikmonolith als Katalysator
2. Sauerstoff- oder Lambda-Sonde
3. Elastisches Drahtgestrick
4. Edelstahlgehäuse




◀ Elektronenmikroskopische Aufnahme




$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{Luftbedarf für vollständigen Umsatz}}$$

**Katalysator:** $Pt/Rh/Al_2O_3-CeO_2$

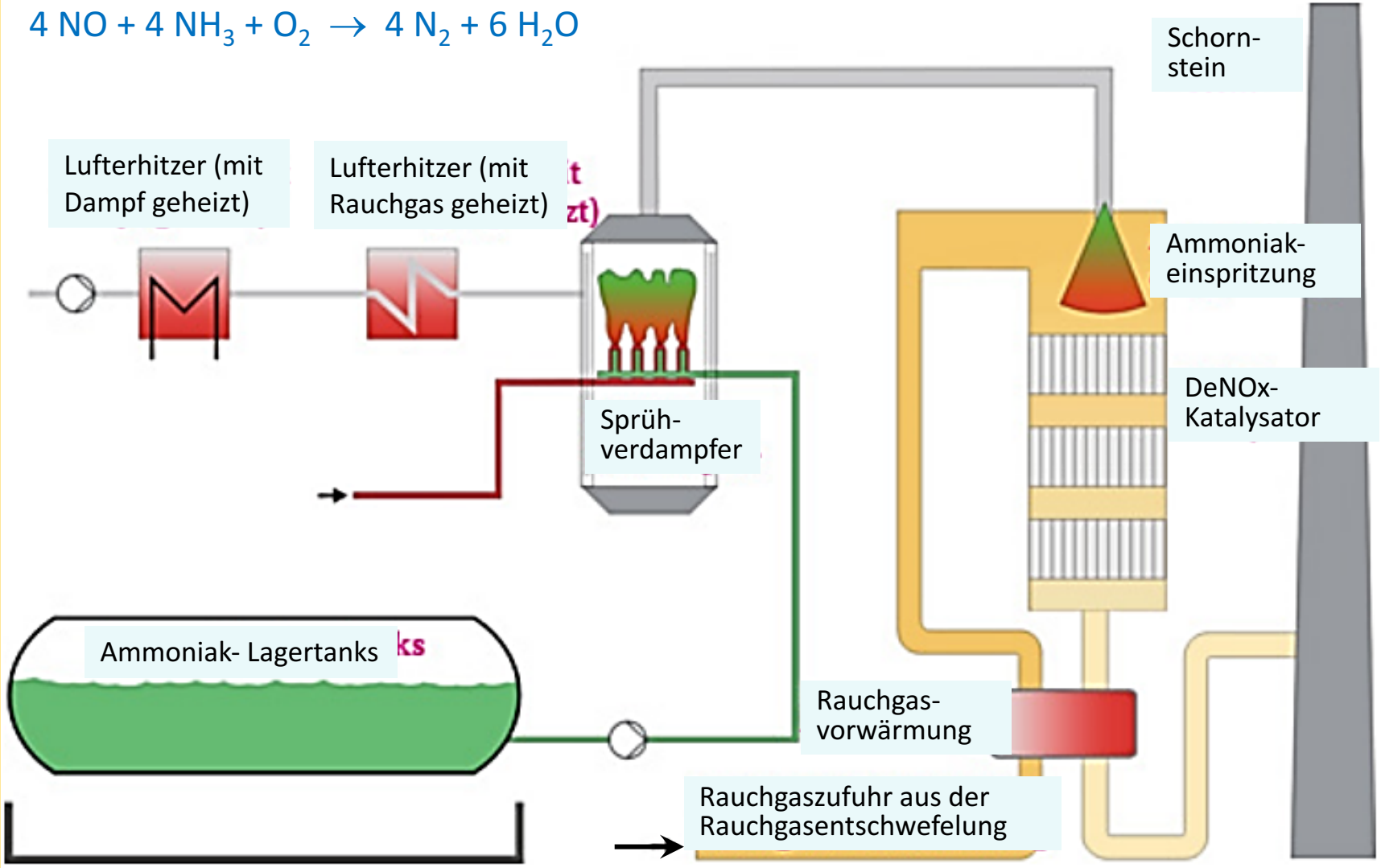
**Beladung:** ca. 2g Edelmetall pro PKW

Quelle:

FCI FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

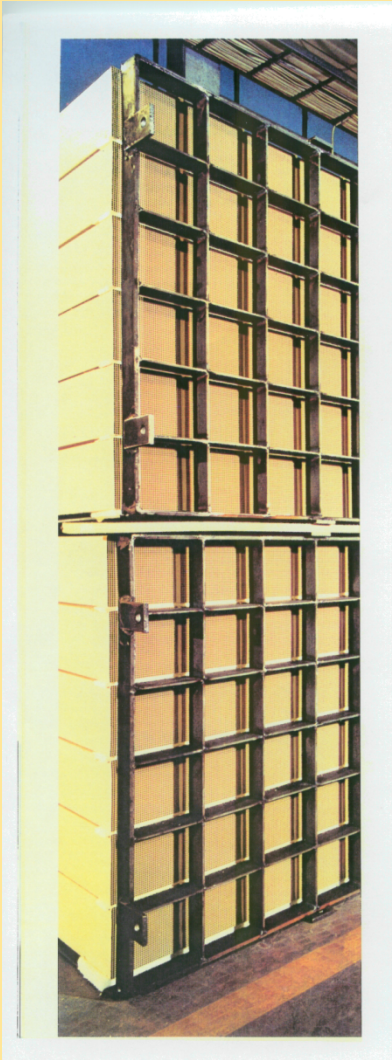
# SCR (Selective catalytic reduction) von $NO_x$ mit $NH_3$

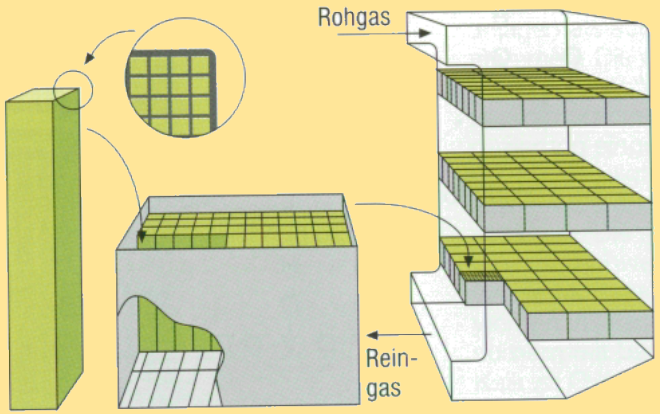
$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$$



# Selective catalytic reduction of nitric oxides by ammonia

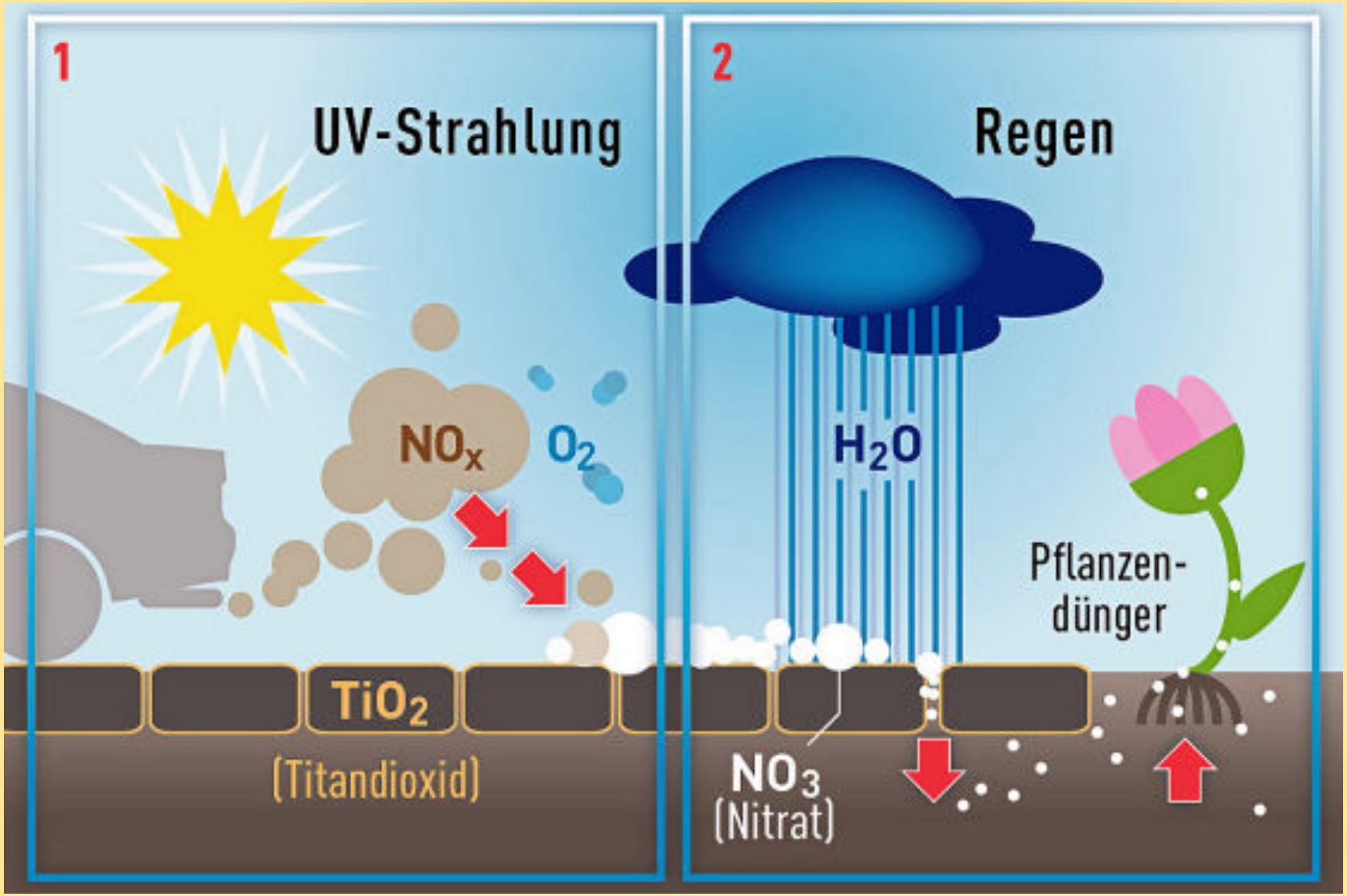
$$4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$$






Honey comb catalyst columns, catalyst modules and SCR reactor for power stations

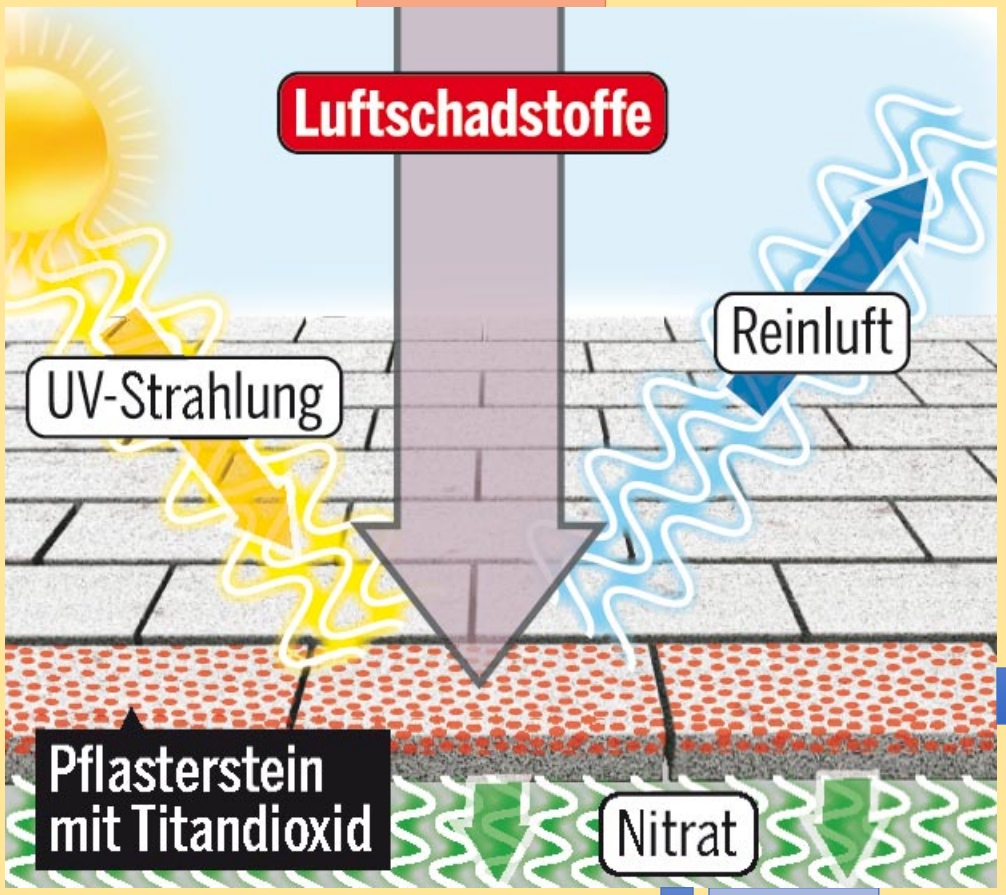
# Pflasterstein filtert die Luft




© Dr. D. Mihalios - TUM

# Pflasterstein mit $TiO_2$

$NO_x$




$NO_3^-$

Pflanzendünger

**So funktioniert die Platte:**

Stickoxid (schwerer als Luft) legt sich auf die Titanoxid-Schicht. Sonnenlicht löst die Katalyse aus, saubere Luft steigt auf, Nitrat versickert

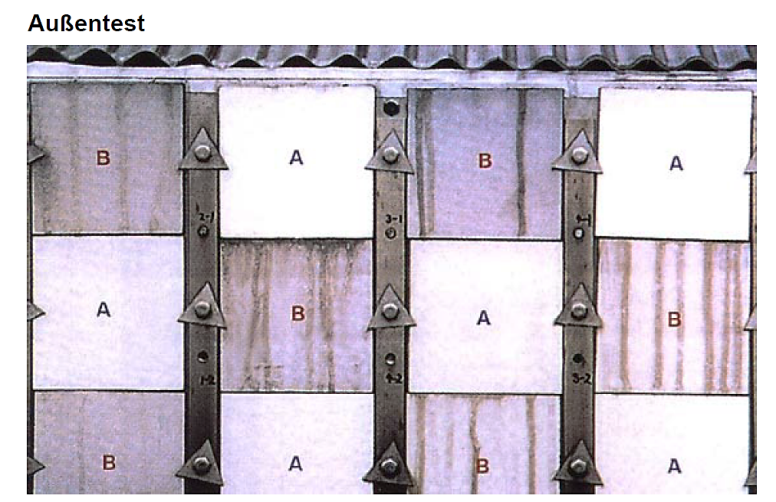
$TiO_2$

Katalysator

© Dr. D. Mihalios - TUM

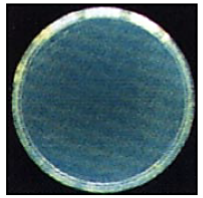
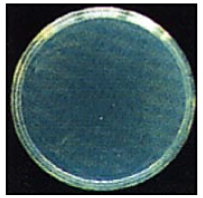
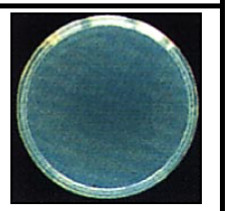
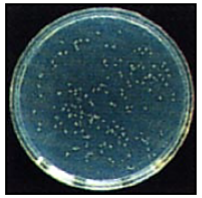
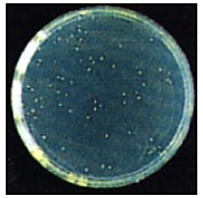
# Titandioxid als Katalysator für die Zersetzung von organischen Verschmutzungen

**Self-cleaning fiber cement facade cladding (INTELLIGENT SURFACE)**

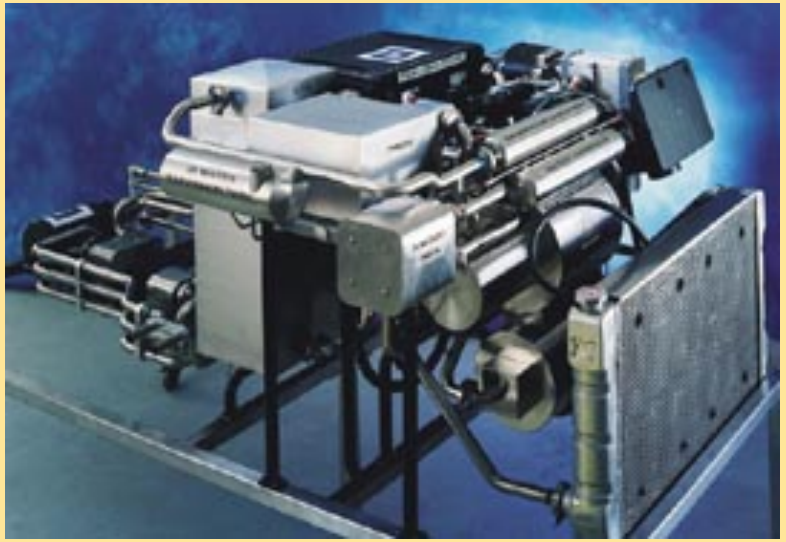



**Selbstreinigende Kacheln**

**Selbststerilisierende Kacheln in Krankenhäusern**

| | | E. coli | Methicillin-resistente Staph. aureus | Pseudomonas aeruginosa |
|---|---|---|---|---|
| Photokatalytisch aktive Kacheln | 1 Stunde mit 1000 Lux belichtet |  |  |  |
| Normale Kacheln | mit 1000 Lux belichtet |  |  | |

# Brennstoffzellen - Katalysatoren schaffen Bewegung



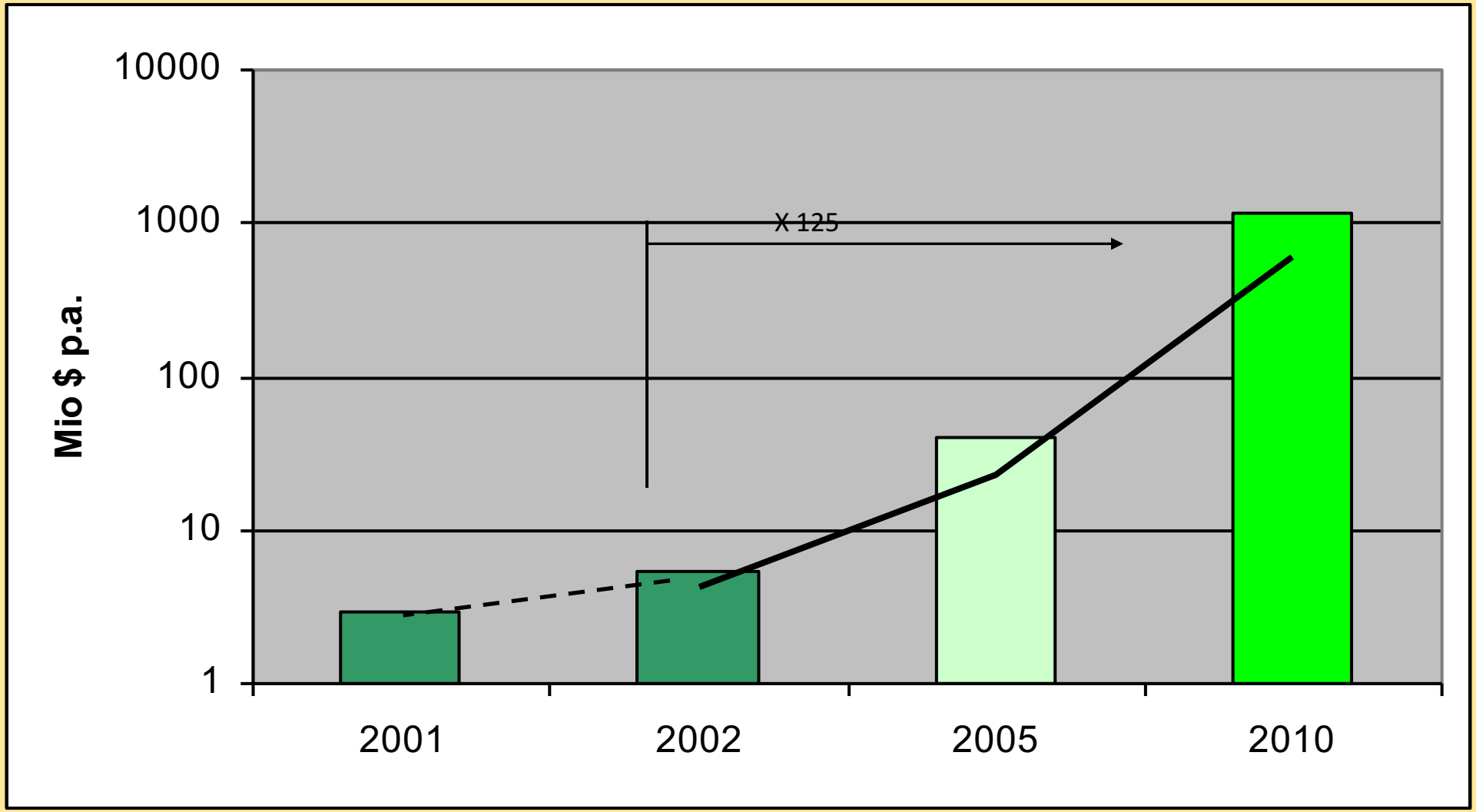
Elektrische Energie

Chemische Energie → Kinetische Energie

- 70 – 85 % Wirkungsgrad (vgl. Verbrennungsmotor: 20%)
- Nur Wasser als Reaktionsprodukt!

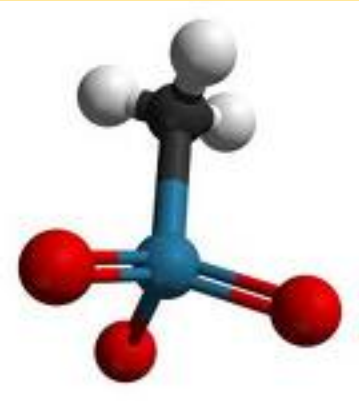
© Prof. W. A. Herrmann
© Dr. D. Mihalios

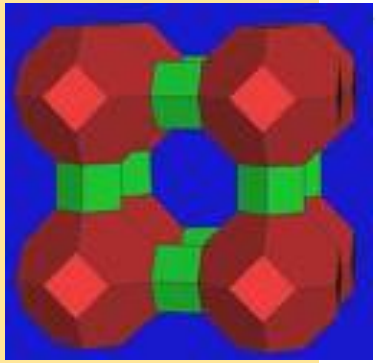
# Katalysatormarkt für Brennstoffzellen

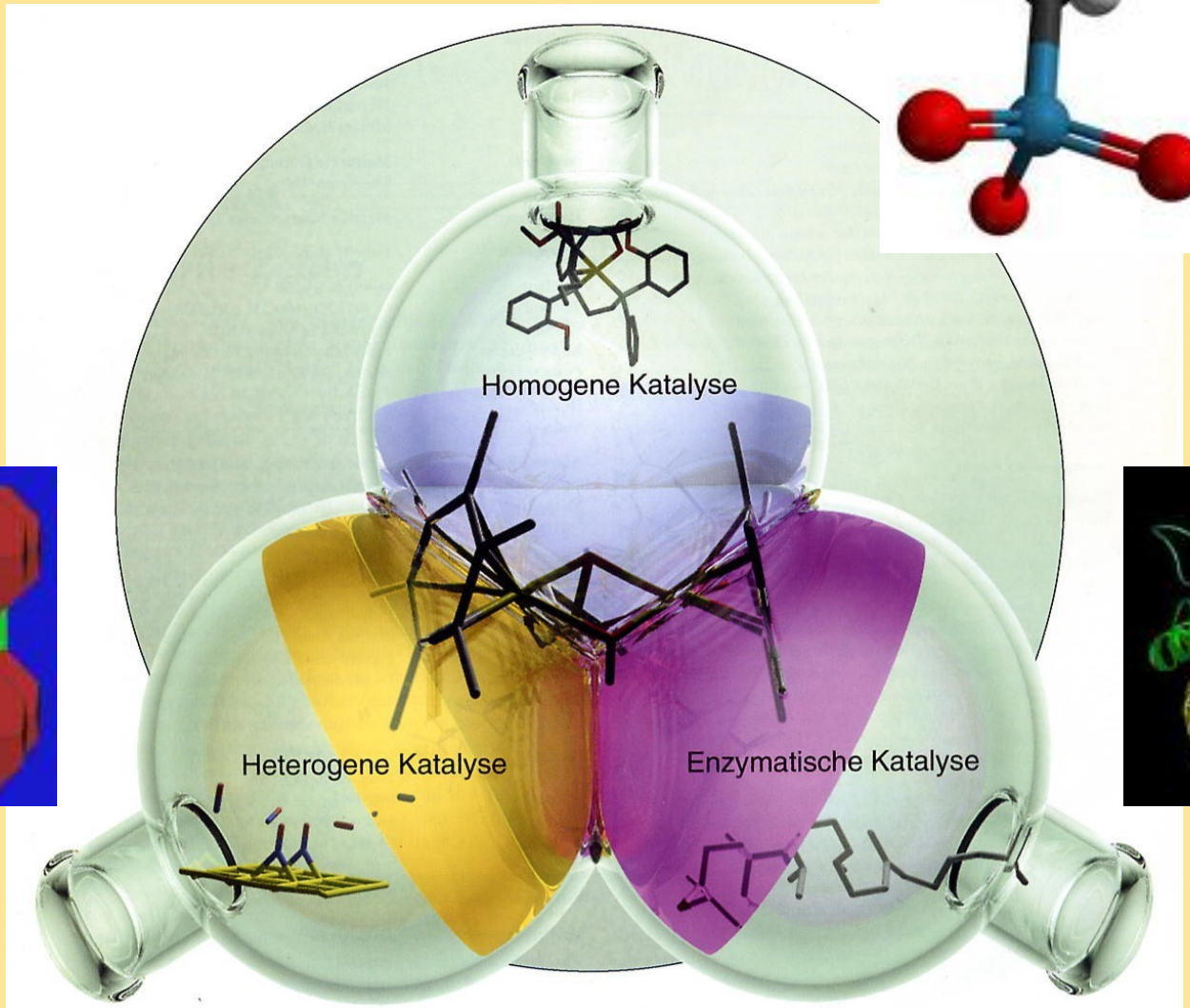



Quelle:

**Homogene Katalyse**





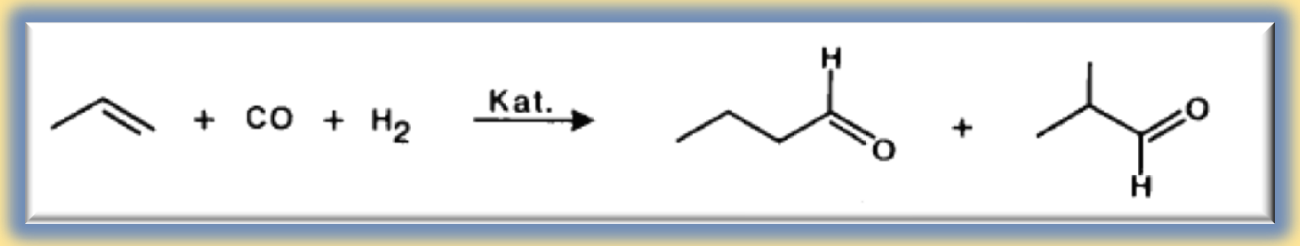


**Heterogene Katalyse**

**Enzymatische Katalyse**

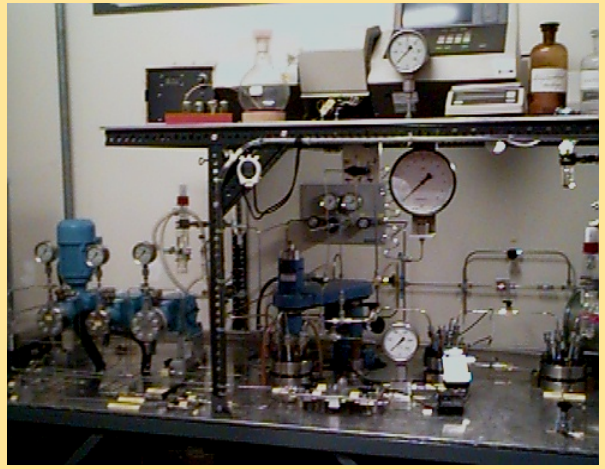
# Hydroformylierung - Propen zu Butanal (Butyraldehyd)

## (Vom Labor in die industrielle Praxis)




**Im Forschungslabor**

**Im Pilotmaßstab**



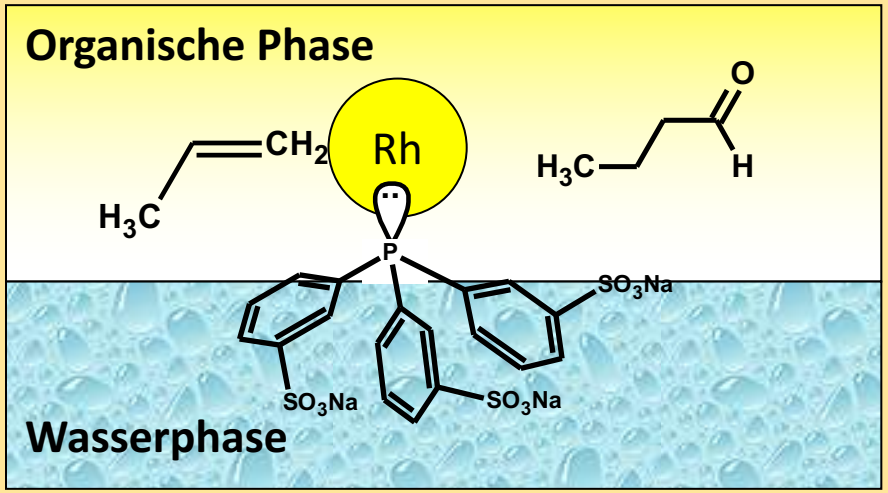
**In der Industrie**

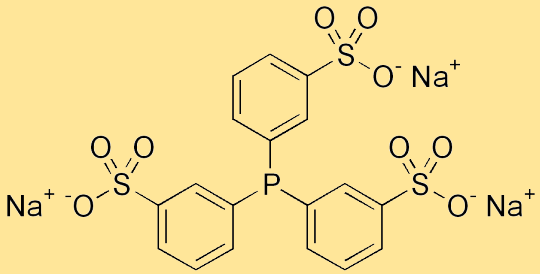
**Katalysator:** mehrere Kg Rhodium-Katalysator (seine vollständige Rückgewinnung ist essentiell für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens)

© Prof. W. A. Herrmann
© Dr. D. Mihalios

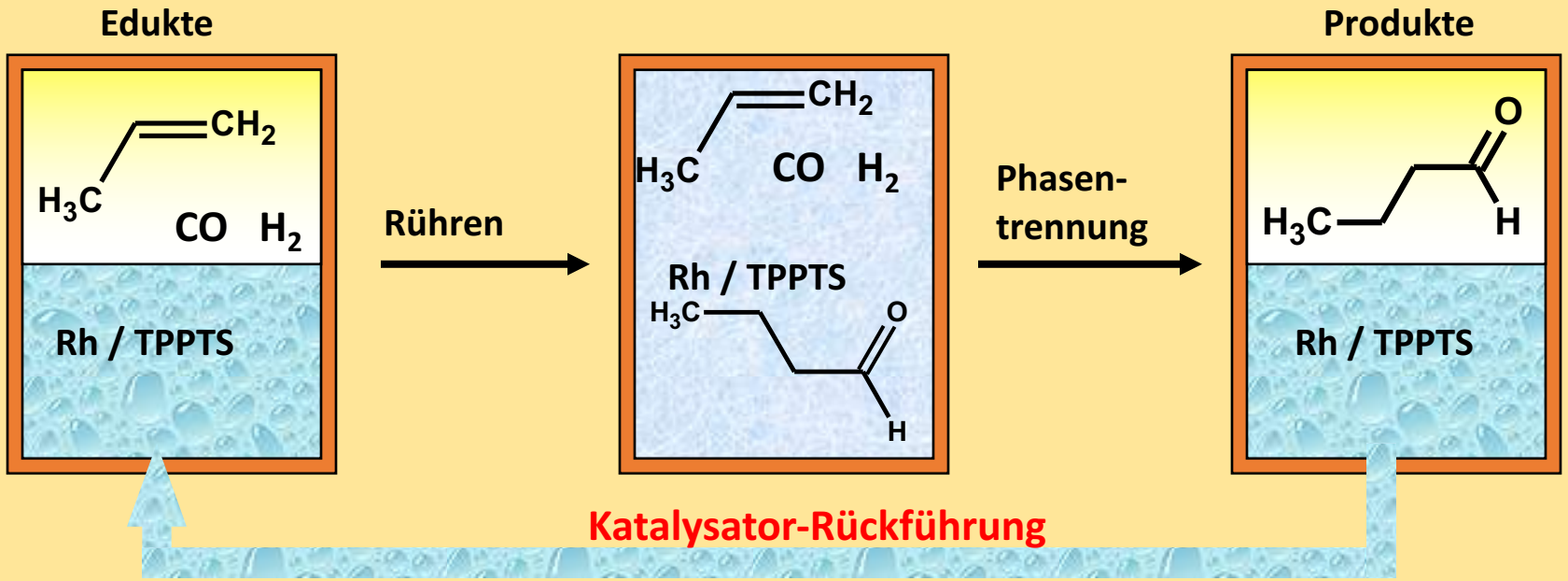
# Zweiphasenkatalyse

## *Immobilisierung des Katalysators in Wasser*

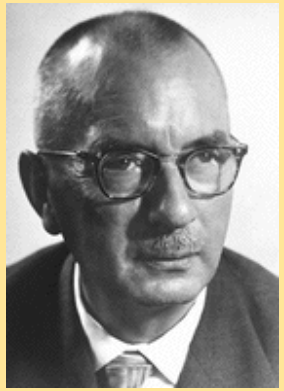



**TPPTS**

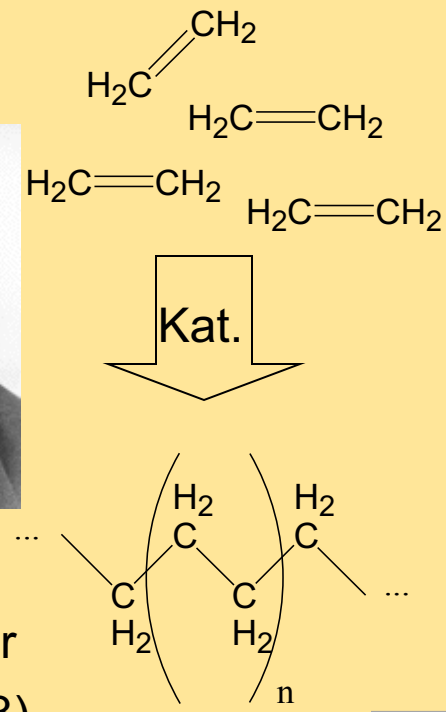


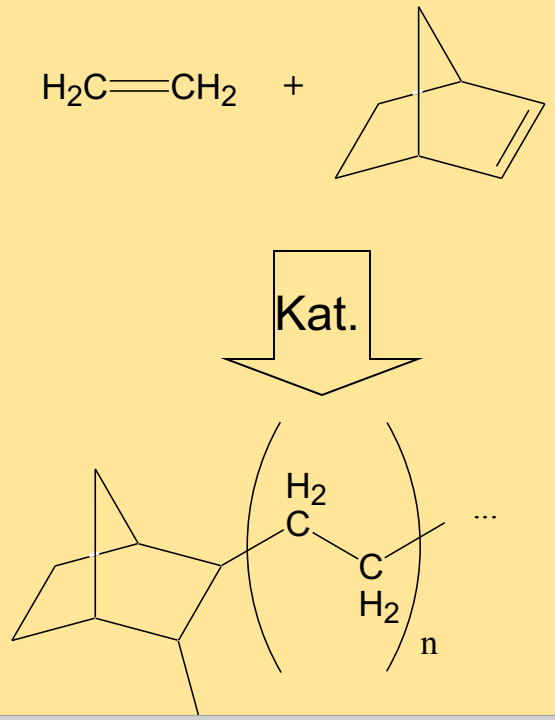
# Kunststoffe, Polymerwerkstoffe



Karl Ziegler

( 1963)



Topas®-Anlage
Oberhausen

**100 Tonnen Kunststoff aus 100 Gramm Katalysator**

HDPE
ca. 45 Mio. jato
Gebrauchskunststoff

TOPAS®: Eigenschaften

optische Transparenz, hervorragende dielektrische Qualitäten, Bioverträglichkeiten, gute Temperaturbeständigkeit

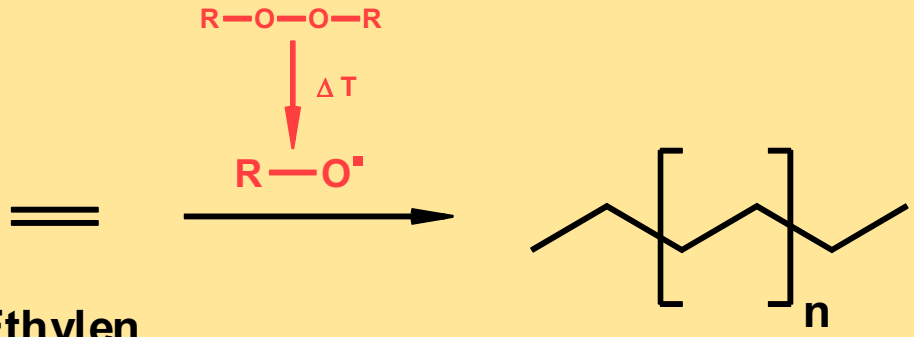
**© Prof. W. A. Herrmann**
**© Dr. D. Mihalios**

# Die Herstellung von Kunststoffen - *Energiesparen mit Katalysatoren*

Früher:

## ICI-Verfahren (Imperial Chemical Industries)

Druck: 1000 - 3000 bar
Temperatur: 100 - 300 °C



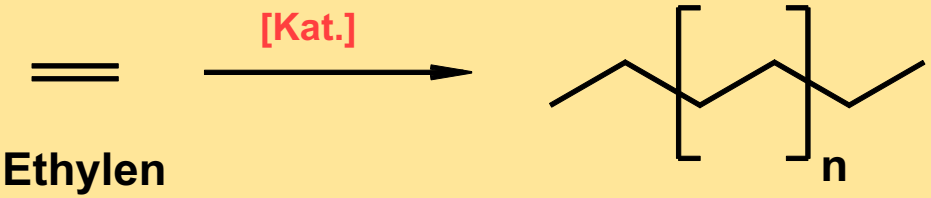

**Ethylen**

**Polyethylen (PE)**

Heutzutage:

## Ziegler-Natta-Polymerisation (Nobelpreis 1963)

Druck: 1 - 10 bar
Temperatur: 30 - 50 °C




**Ethylen**

**Polyethylen (PE)**

**© Prof. W. A. Herrmann**
**© Dr. D. Mihalios**