

Jens Hagen

Technische Katalyse

Eine Einführung



Weinheim · New York
Basel · Cambridge · Tokyo

Inhalt

1	Einführung	1
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
2	Homogene Katalyse mit Übergangsmetall-Katalysatoren	17
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
3	Homogen katalysierte Verfahren in der Technik	67
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
4	Heterogene Katalyse: Grundlagen	87
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

5	Einsatzformen und Herstellung heterogener Katalysatoren	225
5.1	Verfahren der Katalysatorherstellung	225
5.2	Immobilisierung von Homogenkatalysatoren	232
	<i>Übungen zu Kapitel 5</i>	241
6	Formselektive Katalyse: Zeolithe	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
7	Planung, Entwicklung und Erprobung von Katalysatoren	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
8	Heterogen katalysierte Verfahren in der Technik	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
9	Katalysereaktoren	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
10	Wirtschaftliche Bedeutung der Katalysatoren	371
11	Zukünftige Entwicklung der Katalyse	377
11.1	Homogene Katalyse	377
11.2	Heterogene Katalyse	379
	Lösungen der Übungen	385
	Weiterführende Literatur	423
	Lehrbücher und Nachschlagewerke zur homogenen Katalyse (L)	423
	Lehrbücher, Nachschlagewerke und Broschüren zu heterogenen Katalyse (L)	423
	Literatur zu den Kapiteln 1–11	424
	Register	433