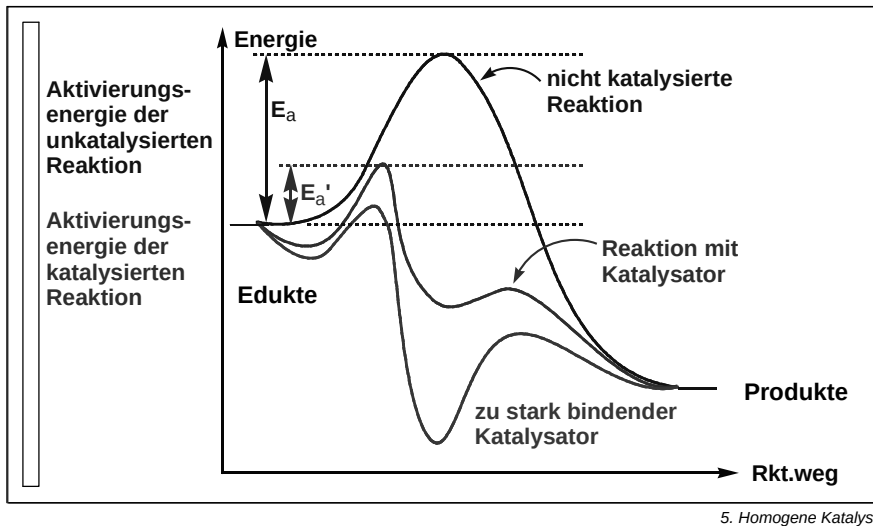
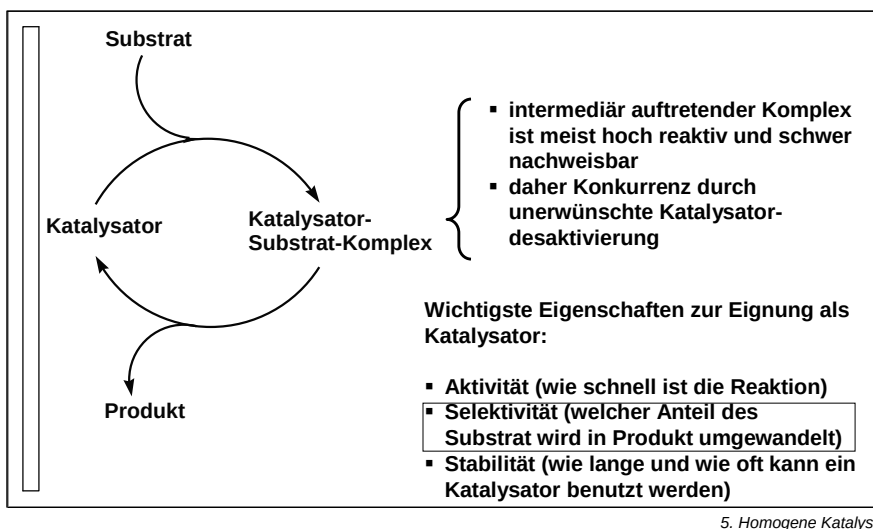


Rolle des Katalysators



Katalytischer Kreislauf



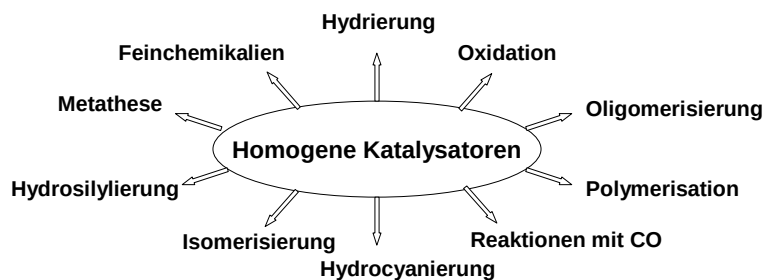
Homogen vs. heterogen

	Homogen	Heterogen
	in gleicher Phase	fester Katalysator
Aktivität	hoch	variabel
Selektivität	hoch	variabel
Reaktionsbed.	mild	drastisch
Lebensdauer	variabel	lange
Wiedergewinnung Kat.	aufwändig	entfällt
Änderung sterischer und elektronischer Eigenschaften	möglich	nicht möglich
Aufklärung der Mechanismen	möglich	praktisch unmöglich
Katalysatorkosten	hoch	gering

5. Homogene Katalyse

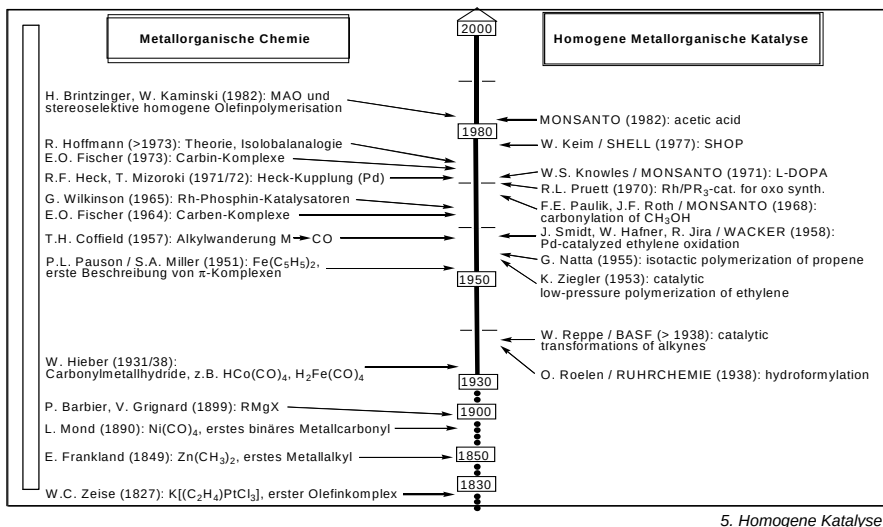
Homogen katalysierte Verfahren in der Technik

- in technischen Prozessen dominiert die heterogene Katalyse
- zunehmende Bedeutung der homogenen Katalyse (geschätzter Marktanteil ~ 15 %)
- homogen katalysierte Reaktionen haben in nahezu allen Grundoperationen industrieller Prozesse Einzug gehalten



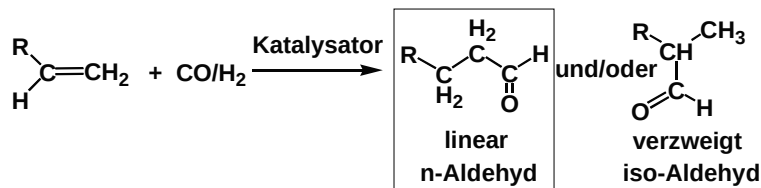
5. Homogene Katalyse

Parallele Entwicklung von metallorganischer Chemie und homogene Katalyse



5. Homogene Katalyse

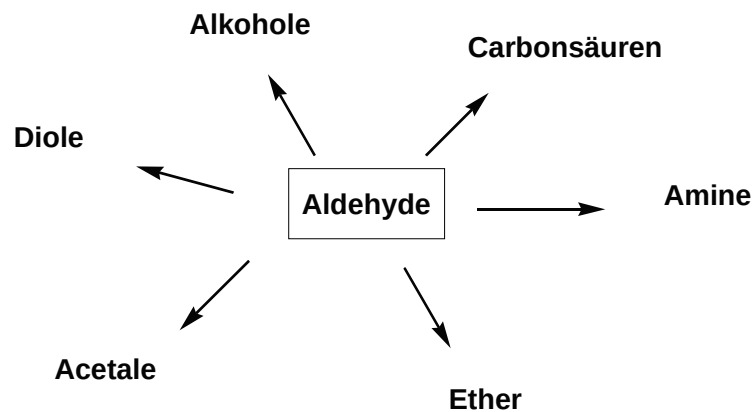
Hydroformylierung (Oxo-Synthese)



- wichtigster homogen katalysierter Prozess:
7-8 Millionen Tonnen pro Jahr (50 % in Europa, 25 % USA)
- 1938 entdeckt durch O. Roelen
Cobalt-basierte Katalysatoren

5.1 CO-Chemie: Hydroformylierung

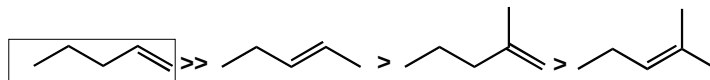
Produkte aus Aldehyden



5.1 CO-Chemie: Hydroformylierung

Katalysatoren für Hydroformylierung

- Metallcarbonylhydride der allg. Form: $[H_xM_y(CO)_zL_n]$
- Wichtigste Metalle: Cobalt und Rhodium
Aktivität: $Rh \gg Co$
- Wichtigste Liganden: Phosphane (PR_3) und Phosphite ($P(OR)_3$)
- Reaktivität gegenüber Olefinen:



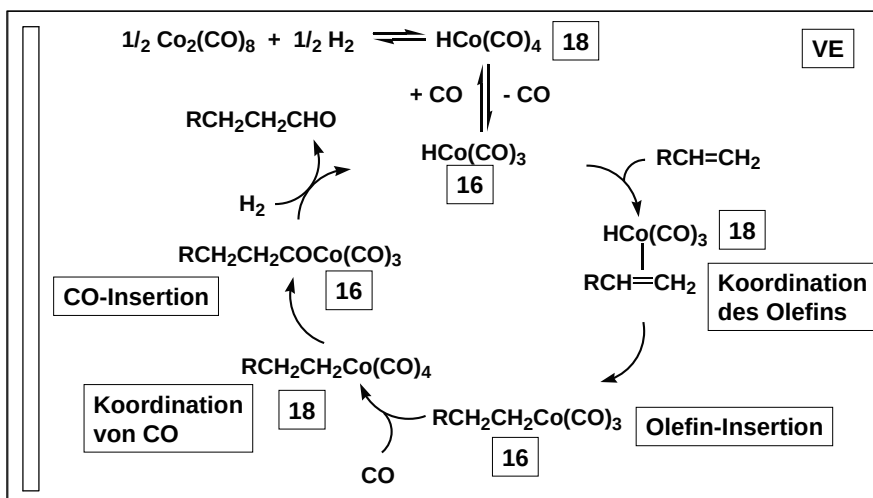
5.1 CO-Chemie: Hydroformylierung

Industrielle Oxo-Prozesse

Aktiver Katalysator	$\text{CoH}(\text{CO})_4$	$\text{CoH}(\text{CO})_3\text{L}$	$\text{RhH}(\text{CO})_4$	$\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3$	$\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3$
		modifiziert		+ bis zu 500 eq. L	mod.
Firma	BASF	Shell	Ruhr-chemie	Union Carbide	Rhone Poulenc
Temp., °C	150-180	160-200	100-140	60-120	110-130
Druck, bar	200-300	50-150	150-180	10-50	40-60
Kat.konz. %	0,1-1	0,6	10^{-4} -0,01	0,01-0,1	0,001-1
Produkte	Aldehyde	Alkohole	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde
Nebenprod.	viele	viele	wenige	wenige	wenige
n/i Verhält.	80:20	88:12	50:50	95:5	>95:<5

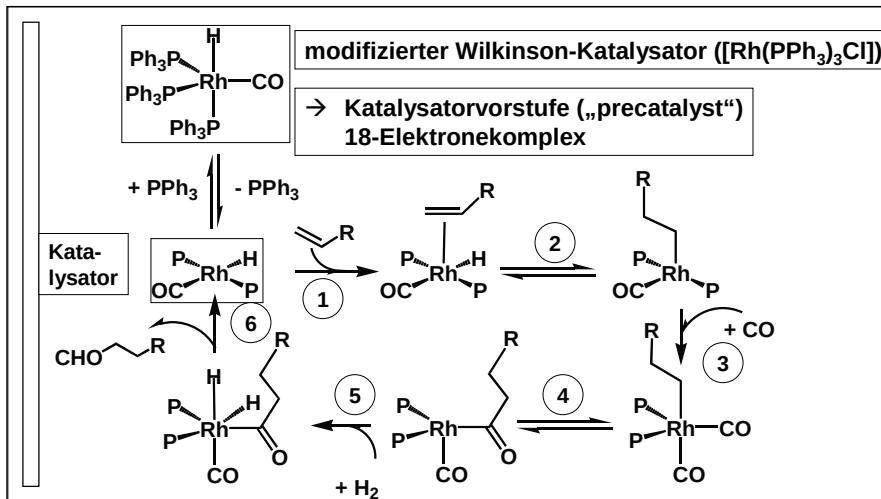
5.1 CO-Chemie: Hydroformylierung

Katalysezyklus für die unmodifizierte Cobalt-katalysierte Hydroformylierung (Heck und Breslow Zyklus)



5.1 CO-Chemie: Hydroformylierung

Mechanismus der Hydroformylierung nach dem „low-pressure“ Verfahren



Produktverteilung bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen

Überschuss PPh_3 (mol)	H_2/CO Verhältnis	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	n/i Verhältnis	Hydrier- und Isomerisierungsprod.
0	1	40	88:12	
3	1	25	92:8	
3	1	40	93:7	
0	1,25	25	91:9	
0	1,25	40	95:5	22 %
0	2,0	40	97:3	60 %
3	2,0	40	98,5:1,5	31 %

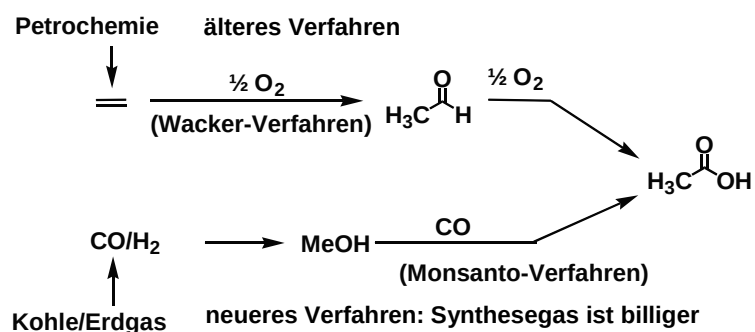
5.1 CO-Chemie: Hydroformylierung

Vorteile der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung

- Rhodium ist etwa 1000 mal aktiver als Cobalt
- große Überschüsse von PPh_3 erlauben hohe Selektivitäten zu Aldehyden und hohe Linearanteile und unterdrücken die Hydrierreaktion
- Gegenwart von PPh_3 erhöht die thermische Stabilität und verlängert seine Lebensdauer

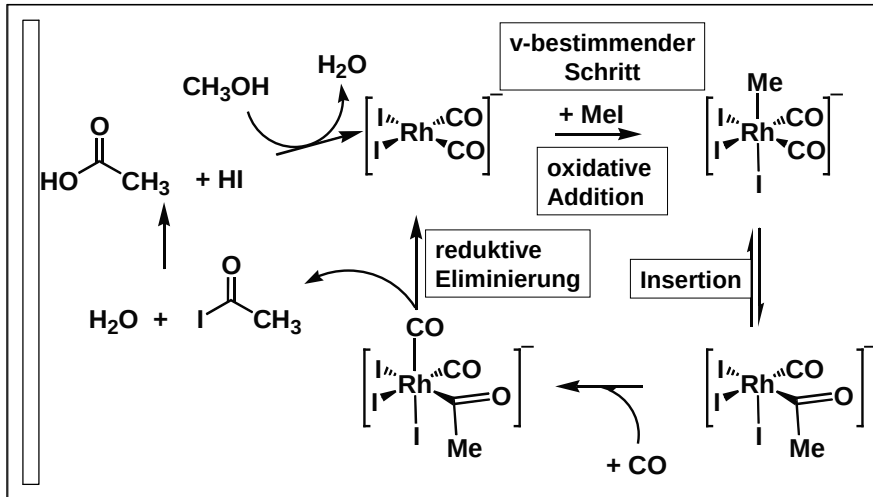
5.1 CO-Chemie: Hydroformylierung

Carbonylierung von Methanol



5.1 CO-Chemie: Carbonylierung

Mechanismus der Methanol-Carbonylierung



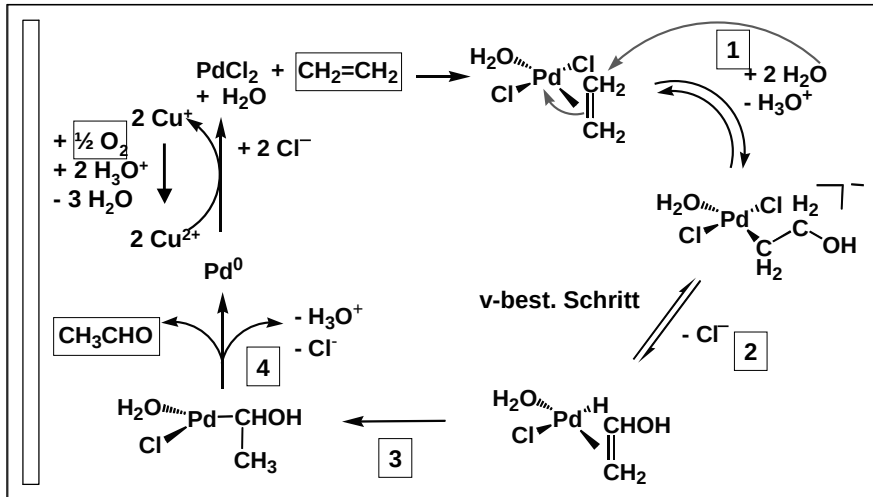
5.1 CO-Chemie: Carbonylierung

Vorteile von Methyljodid und Rhodium

- Iodid:**
 - starkes Nukleophil
 - gute S_N2 Abgangsgruppe
 - guter Ligand für Metalle in niedrigen Oxidationsstufen
- Methylgruppe:**
 - kein β -H-Atom
- Rhodium:**
 - geschwindigkeitsbestimmender Schritt (oxidative Addition) ist viel schneller als bei Cobalt

5.1 CO-Chemie: Carbonylierung

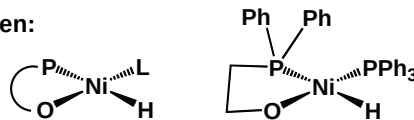
Katalysezyklus für die Herstellung von Acetaldehyd durch Ethenoxidation (Wacker-Verfahren)



5.2 Olefin-Chemie: Oxidation von Ethen

Shell Higher Olefin Process (SHOP)

- Oligomerisierung von Ethen zur Herstellung von α -Olefinen mittlerer Kettenlänge ($\text{C}_{12} - \text{C}_{20}$)
- Bedeutung zur Herstellung von Waschmitteln, Weichmachern, Schmierölen
- Katalysatoren:



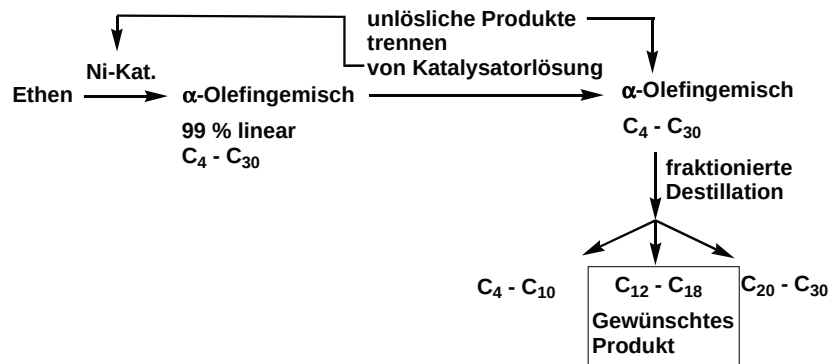
- 1979 bei Shell in Geismar (USA) erstmals in Betrieb
- 600'000 t/a
- Reaktionsbedingungen: 80 - 140 °C, ~ 80 bar
- Lösungsmittel: Alkandiole

Katalysator löslich

α -Olefin unlöslich

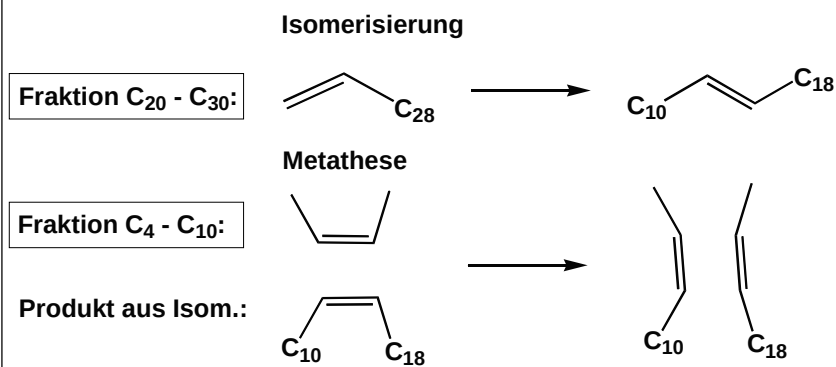
5.2 Olefin-Chemie: SHOP-Prozess

SHOP-Prozess: Oligomerisierung



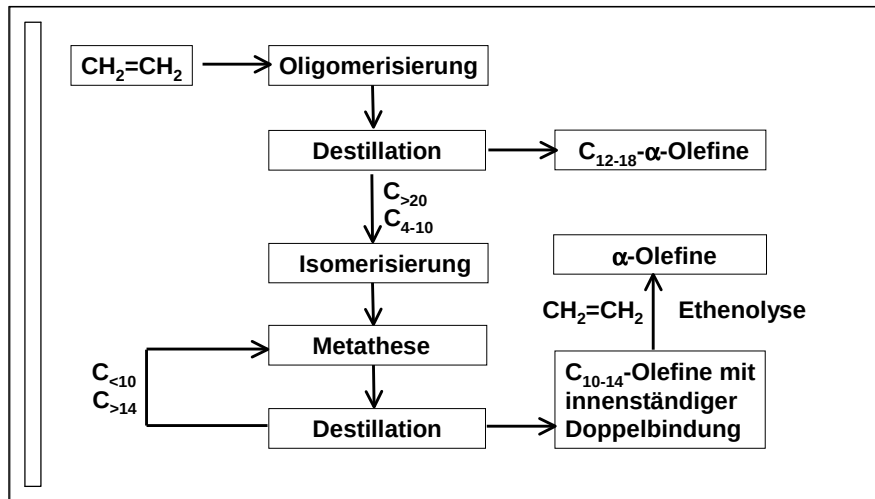
5.2 Olefin-Chemie: SHOP-Prozess

SHOP-Prozess: Isomerisierung und Metathese



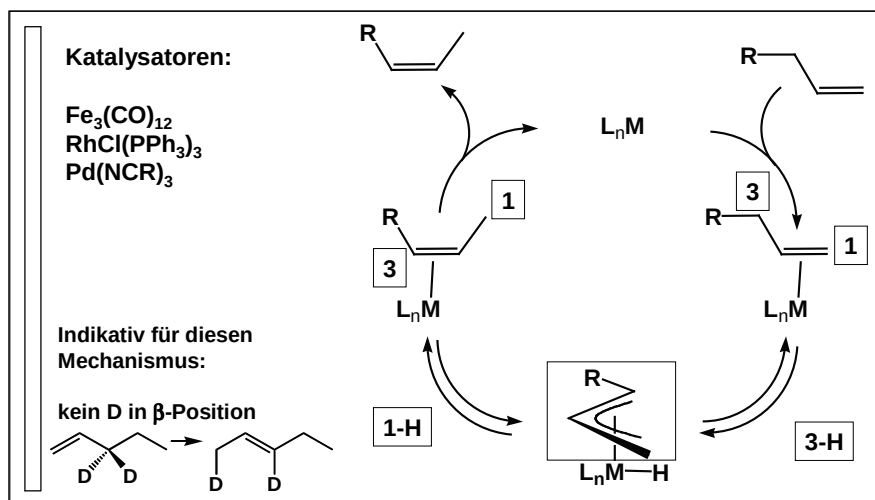
5.2 Olefin-Chemie: SHOP-Prozess

SHOP-Prozess: Blockschema des SHOP-Verfahrens



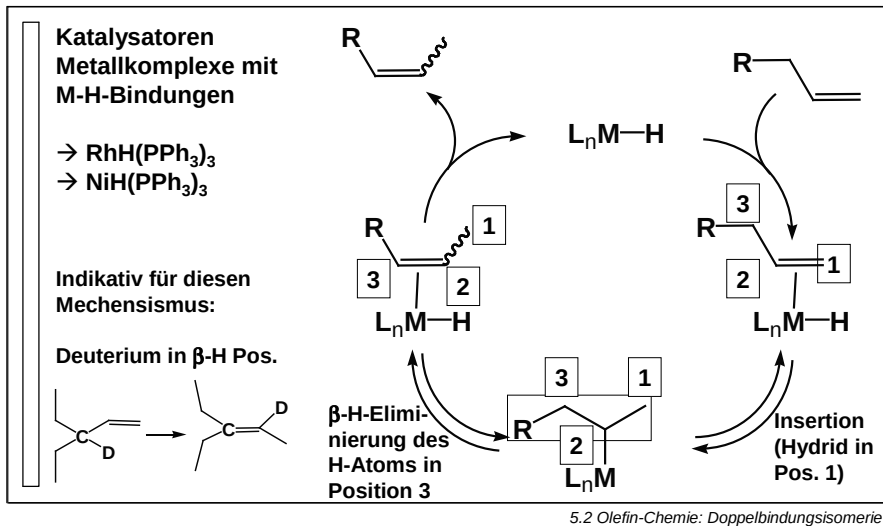
5.2 Olefin-Chemie: SHOP-Prozess

Doppelbindungsisomerie in Olefinen: der 1,3-H-Shift (Allyl-Mechanismus)

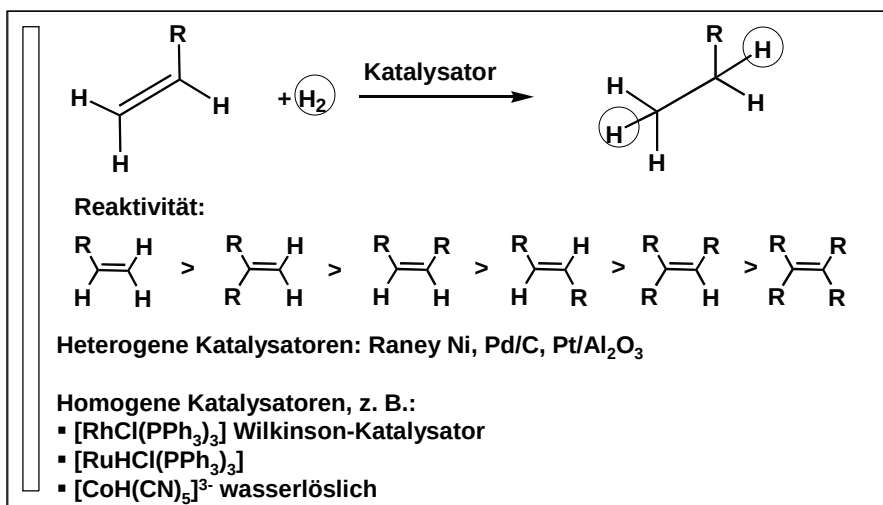


5.2 Olefin-Chemie: Doppelbindungsisomerie

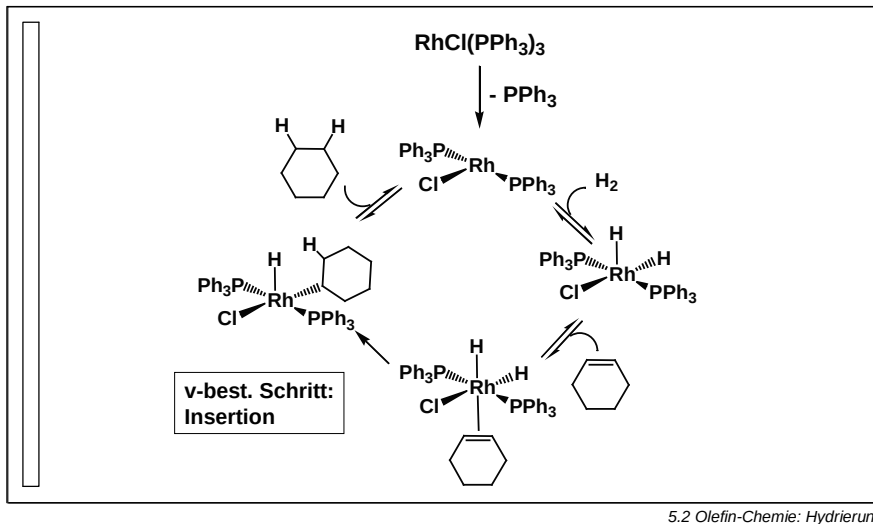
Doppelbindungsisomerie: der 1,2-H-Shift (Alkyl-Mechanismus)



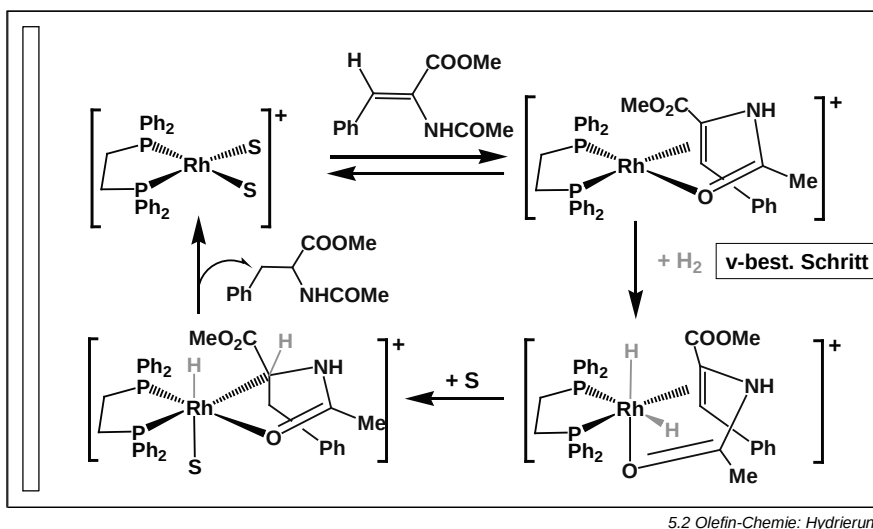
Hydrierung von Olefinen



Hydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator



Hydrierung mit kationischen Rhodium-Katalysatoren

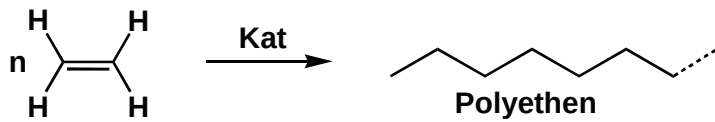


Olefin-Polymerisation: Ziegler-Natta-Katalyse

Beispiel für eine heterogene Katalyse

Substrat: **Gasphase**
Olefine, z. B. Ethen,
Propen, 1-Hexen

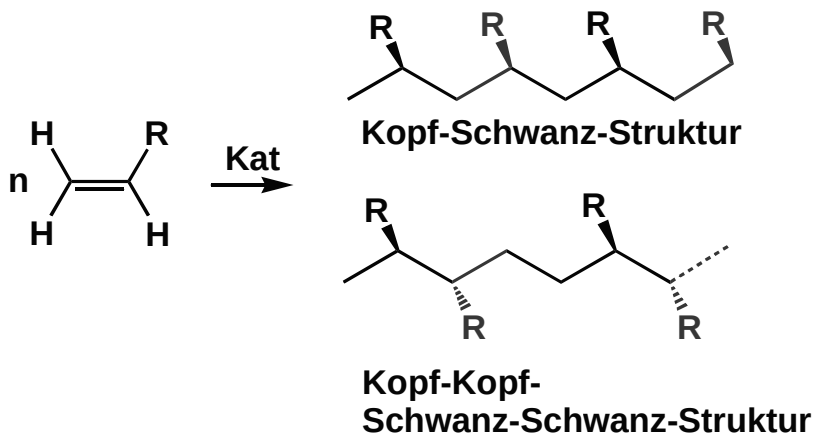
Katalysator: **feste Phase**
z. B. Gemisch aus TiCl_4 und
 AlEt_3



50 Mio. Tonnen Polyolefine pro Jahr

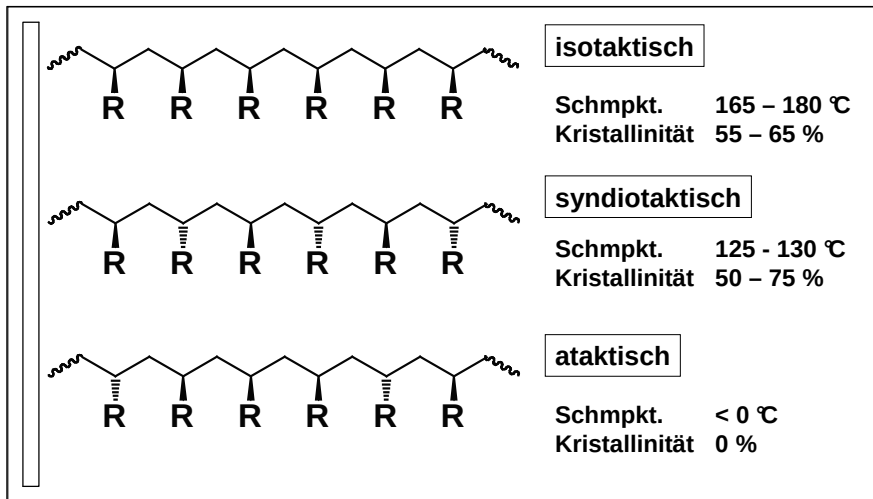
5.2 Olefin-Chemie: Polymerisation

Regioselektivität bei substituierten Olefinen



5.2 Olefin-Chemie: Polymerisation

Stereoselektivität bei substituierten Olefinen



5.2 Olefin-Chemie: Polymerisation