



Peter Plath

## Synergetische Beschreibung der katalytischen CO -Oxidation

Die katalytische CO-Oxidation an Pd-Trägerkatalysatoren gehört heute zu den Paradebeispielen der Synergetik [1] in heterogenen chemischen Systemen. Bei dieser Reaktion tritt sowohl periodische Musterbildung als auch Chaos auf [2] (vgl. Abb. 1).

Entscheidend für die beobachtbare makroskopische Strukturbildung ist das Zusammenwirken von sehr vielen kleinen, katalytisch aktiven Palladiumteilchen in Katalysator. Welche Palladiumkristalle einheitlich und zeitgleich miteinander reagieren, hängt dabei von ihrer Teilchengröße ab. Der Grund hierfür ist die exotherme Reaktion der CO-Oxidation und die damit verbundene kurzzeitig starke Aufheizung der kleinen Nano-Metallpartikel. Selbst wenn bei nur geringem CO-Gehalt im Trägergas die Reaktion anscheinend isotherm geführt werden kann, können sich die katalytisch aktiven Palladiumteilchen für nur wenige Augenblicke um mehrere hundert Grad gegenüber ihrer Umgebung aufheizen. Diese hohe Temperatur ermöglicht wegen der Gegenwart von Sauerstoff auch einen Phasenübergang vom Palladium zum katalytisch inaktiven Palladiumoxid, das anschließend nach schneller Abkühlung durch eine Festkörperreaktion mit dem an der Oberfläche adsorbiertem Kohlenmonoxid wieder zum aktiven Palladium reduziert wird.

Je kleiner nun die Palladiumkristalle sind, desto größer ist ihre Erwärmung und desto schneller ist damit auch ihr Oxidations-Reduktionszyklus. Alle Palladiumkristalle annähernd gleicher Größe werden, da sie mit dem als CO - Speicher dienenden Gasraum der Katalysatorschicht in ständigem Austausch stehen, sich synchronisieren und damit als neue synergetisch reaktive Einheit - gewissermaßen als Elementarreaktor - fungieren.

Da die Größenverteilung der Palladiumkristalle und ihre Halbwertsbreite nur wenige Nanometer betragen, besitzen die synchron reagierenden Einheiten nur eine sehr kleine Variation in der Größe der an ihnen beteiligten Palladiumteilchen.

Dennoch ist die Anzahl der an einem Elementarreaktor beteiligten Palladiumkristalle außerordentlich groß. Diese Größe wird jedoch stets etwas schwanken, so daß man von einer Wahrscheinlichkeitsverteilung in den Phasenübergängen zwischen der Palladium und der Palladiumoxidphase ausgehen muß.

Die Elementarreaktoren mit den kleinen Palladiumkristallgrößen werden mit hoher Frequenz oszillieren, die Elementarreaktoren mit größeren Kristallen jedoch nur mit geringerer Frequenz. Es ist deshalb ganz natürlich, dass es in einem solchen System zu frequenzabhängigen Kopplungen und zu Resonanzen kommen wird.

Ganz besonders wird dieses Verhalten im chaotischen Regime zum prägenden Verhalten. Die großen, besonders hervortretenden Umsatzeinbrüche sind solche Resonanzkatastrophen, bei denen nahezu alle Elementarreaktoren zur gleichen Zeit als CO<sub>2</sub> produzierende Teilsysteme ausfallen.

Diese großen Umsatzeinbrüche sind relativ selten. Viel häufiger sind kleinere Umsatzeinbrüche bzw. die fast im Rauschen versteckten, sehr schnellen, kleinen Umsatzeinbrüche der wenigen, aber schnell oszillierenden Elementarreaktoren mit kleinen Palladiumkristallen.

Das Modell, das diesem komplexen Verhalten des auf dem kooperativen Reaktionsgeschehen von NanoTeilchen beruhenden heterogen-katalytischen Systems gerecht wird, ist ein zeitdiskretes Modell mit hundert gekoppelten Zellen, das in meiner Gruppe über viele Jahre hinweg entwickelt wurde [4]. Eine solche zeitdiskrete, iterative Gleichung ist hier beispielhaft für die Dynamik des CO - Umsatzes angegeben (1).

$$c_{CO}(t+1) = c_{CO}(t)(1 - c'_{conv}) + a_f c_{CO}^0 - a_f c_{CO}(t)(1 - c'_{conv}) \quad (1)$$

Entsprechende Gleichungen gelten auch für die Phasenübergänge und die Wärmeproduktion. Allgemein können wir für schreiben (2):

$$F(t+1) = f(c, p, Q, t) \quad (2)$$

wobei die Funktion  $F$  die CO-Konzentration  $c$ , die Phase  $p$  der Palladiumkristalle oder die Wärmeproduktion  $Q$  ist.

Im Fall der Gleichung (1) ist  $c'_{conv}$  der Konzentrationsbeitrag, der von einem der Hundert zur Simulation verwendeten Elementarreaktoren zum Zeitschritt  $t$  zum Umsatz geleistet wird.  $a_f$  ist ein Austauschfaktor, der von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Volumen der Reaktionszone abhängt. So stellt der erste Summand die chemische Reaktion dar, der zweiten beschreibt den Zufluß an Reaktanden und der dritte den Abfluß aus dem Reaktor. Dies wird nun für jede Zelle einzeln berechnet (vgl. Abb. 2). Die Zellen repräsentieren dabei die Palladiumkristalle einer bestimmten, zufällig gewählten Größe. Mehrere synchron reagierende Zellen bilden dann einen Elementarreaktor.

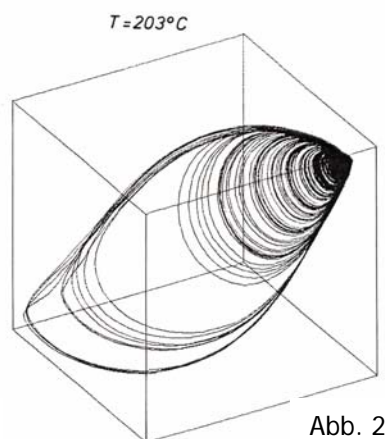


Abb. 1

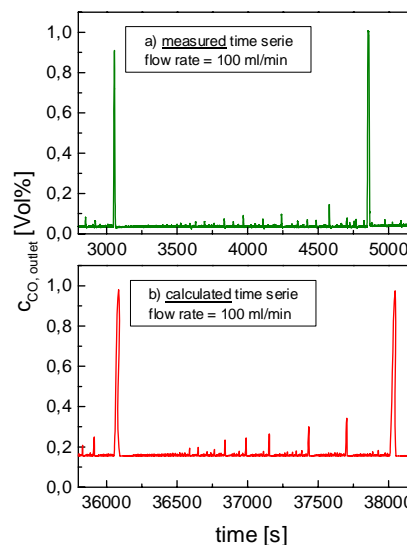


Abb. 2

Abb. 1 Chaotischer Attraktor der katalytischen CO-Reaktion bei 203°C [2]

Abb: 2 Experiment und Simulation entsprechend den Gleichungen (1) bzw. (2) [4].

Die Phasenübergänge der Palladiumkristalle sind von der aktuellen Konzentration des Kohlenmonoxids im Reaktor abhängig, was auch in den Modellen von Liauw [3] und Ballandis [4] berücksichtigt wurde, doch findet dieser Phasenübergang nicht immer bei genau der gleichen Konzentration

on statt, sondern erfolgt mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung der Halbwertsbreite  $\sigma$ . Zwar repräsentiert eine Zelle in diesem Modell Palladiumkristalle, die alle von genau der gleichen Größe sein sollen, doch handelt es sich dabei nur um eine Mittelwertsbildung. Aber selbst, wenn man dies vernachlässigt, ist nicht anzunehmen, dass alle  $10^{11}$  bzw.  $10^{12}$  Palladiumkristalle (20 mg Katalysator mit 0,5 bzw. 0,05 Gew.% Pd), die durch eine einzige Zelle repräsentiert werden, genau bei der selben CO-Konzentration, also zur genau der selben Zeit den Phasenübergang durchführen. Dementsprechend muß die allgemeine Gleichung (1) um einen entsprechenden Zufallsterm  $\eta(p,t)$  erweitert werden. Diese zeitdiskrete, iterative Gleichung (3) entspricht vollkommen der Evolutionsgleichung der Synergetik [5].

$F(t+1) = f(c, p, Q, t) + \eta(p, t)$	(3)
---------------------------------------	-----

Während die Gleichung (2) noch viel zu viel „Periodizität“ selbst im Fall des chaotischen Verhaltens aufweist, lässt die Gleichung (3) unter Berücksichtigung des Zufalls bei den Phasenübergängen der Palladiumkristalle eine Beschreibung zu, die dem Experiment viel näher kommt (Abb. 3).

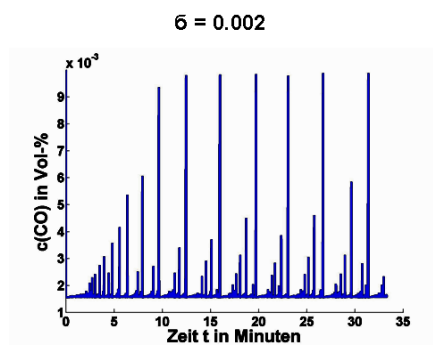


Abb.3 Simulierte Zeitreihe der katalytischen CO-Oxidation unter Verwendung von Gleichung (3) mit der Halbwertsbreite  $\sigma = 0,02$  für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Phasenübergänge.

Eine zeitlich hoch aufgelöste Temperaturmessung am Katalysator führt zu einer interessanten Beobachtung. Der Katalysator verhält sich so, als würde ein Teil von ihm einen Phasenübergang Pd  $\rightarrow$  PdO bzw. PdO  $\rightarrow$  Pd durchführen. Dies gilt sowohl für den Fall, dass nur eine Katalysatorschicht von den Reaktanden durchströmt wird, als auch für den Fall, dass zwei Katalysatorschichten im Abstand von einigen Zentimetern hintereinander geschaltet werden.

Dieses Verhalten belegt die Annahme, dass die einzelnen Elementarreaktoren, bestehend jeweils aus sehr vielen, über den ganzen Katalysator (Querschnitt ca. 1cm) verteilten Palladiumkristallen nahezu der gleichen Größe synchron reagieren, d.h. den Phasenübergang fast synchron durchführen, so dass sich die Temperaturentwicklung des Katalysators schlagartig ändert. (Abb. 4).

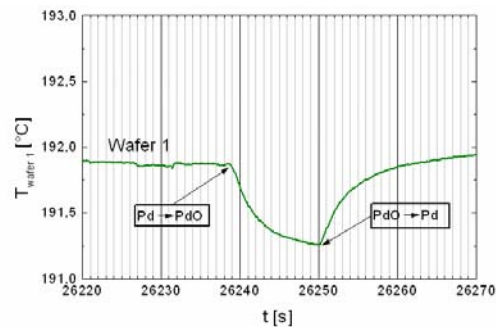


Abb.4 Phasenübergänge des Katalysators

#### Literatur:

- [1] H.Haken: „Synergetik – eine Einführung“ Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong-Kong (1990)
- [2] N.I. Jaeger, K. Möller, P.J. Plath "Cooperative Effects in Heterogeneous Catalysis; Part I: Phenomenology of the Dynamics of Carbon Monoxide Oxidation on Palladium Embedded in a Zeolite Matrix" J. Chem Soc., Faraday Trans. I, 82 (1986) 3315-3330
- [3] M.A. Liauw, P.J. Plath, N.I. Jaeger „Complex oscillations and global coupling during the catalytic oxidation of CO.“, J. Chem. Phys. 104, 16 (1996) 6375 – 6386
- [4] C. Ballandis, P.J. Plath "A New Discrete Model for the Non-Isothermic Dynamics of the Exothermic CO- Oxidation on Palladium Particles in a Zeolite Matrix; Experimental and Theoretical Results", Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics; **25** (2000) 301 - 324
- [5] H. Haken, A. Wunderlin; „Die Selbststrukturierung der Materie“ Vieweg (1991) S. 207 ff

Anschrift des Verfassers: Institut für angewandte und Physikalische Chemie, AG. Chemische Synergetik, Universität Bremen  
e-mail: [plath@zfn.uni-bremen.de](mailto:plath@zfn.uni-bremen.de)

Textbeginn auf der ersten Seite ist in einem neuen Textkasten mit 10,334 cm Abstand von oben  
In FrameMaker habe ich für die erste Seite eine andere Vorlageseite, was die Sache einfacher macht.

Anschrift des Verfassers: oben 14 pt