

**MECHANISMEN UND AUSWIRKUNGEN
KINETISCHER INSTABILITÄTEN
BEI HETEROGEN-KATALYTISCHEN REAKTIONEN**

**Habilitationsschrift
im Fachbereich Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart**

**vorgelegt am 26. 03. 1976
von
Gerhart Eigenberger**

1977

Diese Arbeit entstand am Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik der Universität Stuttgart während meiner Zeit als Habilitationsstipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Dem Institutsleiter, Herrn Professor Gilles, gilt mein herzlicher Dank für die vielfältigen Anregungen und seine stete Unterstützung.

Meinen Institutskollegen bin ich für ihre Bereitschaft zu Hilfe, Diskussion und Kritik zu herzlichem Dank verpflichtet, besonders Herrn H. H. Kohler für wesentliche Impulse während der Anfangsphase der Arbeit.

Herrn Professor Sagirow, Institut A für Mechanik, verdanke ich wertvolle Hinweise auf Methoden und Ergebnisse der mathematischen Stabilitätstheorie.

Ausgangspunkt dieser Arbeit war eine Reihe von Veröffentlichungen von Professor Wicke und Mitarbeitern am Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster. Problemstellung und Ansatzpunkt der modellmäßigen Behandlung gehen auf diese Quellen zurück. Darüber hinaus war es mir mehrmals möglich, meine Resultate mit dieser Arbeitsgruppe zu diskutieren, wobei mir weitere, bislang unveröffentlichte experimentelle Ergebnisse zur Verfügung gestellt wurden.

Für diese mannigfache und für die Durchführung der Arbeit entscheidende Unterstützung bin ich Herrn Professor Wicke in aufrichtigem Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für ihre großzügige Förderung gedankt.

März 1977

Gerhart Eigenberger

1. Einleitung und Überblick	6
2. Mehrfache stationäre Zustände bei Oberflächenreaktionen	
2.1 Ein Einführungsbeispiel	10
2.2 Mechanismen für die Reaktion $pA+qB \rightleftharpoons C$	13
2.3 Der Einfluß von p und q	14
2.4 Der Einfluß von m und n	17
2.5 Der Einfluß der Produktdesorption	20
2.6 Physikalische Deutung	22
2.7 Ein numerisches Beispiel	25
2.8 Zusammenfassung und Diskussion	29
3. Dynamische Instabilitäten bei Oberflächenreaktionen	
3.1 Einführung	31
3.2 Untersuchung des allgemeinen Reaktionsschemas	32
3.3 Kippschwingungen	33
3.4 Numerische Ergebnisse	38
3.5 Mögliche Speicherschritte	42
3.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung	44
4. Die CO-Oxydation an Platin	
4.1 Einleitung	46
4.2 Zur Kinetik der CO-Oxydation an Platin	47
4.3 Eindeutiger und mehrdeutiger Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit	51
4.4 Die CO-Oxydation im Kreislaufreaktor	52
4.5 Die CO-Oxydation am Einzelkorn	57
4.6 Zum Einfluß von Film- und Porendiffusion	60
4.7 Die CO-Oxydation im Festbettreaktor	66
4.8 Zusammenfassung und Diskussion	69
5. Ausblick	71
Anhang: Prüfung des Reaktionsschemas Gln. (2.11) - (2.14) auf oszillatorische Instabilität	73
Literatur	76

1. EINLEITUNG UND ÜBERBLICK

Die Stabilität chemischer Reaktoren bildet seit Jahren ein zentrales Thema in Veröffentlichungen der chemischen Reaktionstechnik. Instabilitäten und Oszillationen, wie sie gelegentlich in der Praxis zu beobachten sind, wurden dabei in erster Linie auf den selbstbeschleunigenden Einfluß der Temperatur bei stark exothermer Reaktion zurückgeführt. Für diese "thermischen Instabilitäten" werden bei katalytischen Festbettreaktoren sowohl die unterschiedliche Überhitzung der einzelnen Katalysatorkörner (*Wagner* [51]), als auch die Wärmerückleitung im Festbett (*van Heerden* [52]) verantwortlich gemacht. Daher war es naheliegend, die erstmals von *Padberg* und *Wicke* [30] bei der CO-Oxydation an Platin demonstrierten Instabilitäterscheinungen im Festbettreaktor im Sinne der thermischen Instabilitätstheorie zu deuten [30,37]. Weitere Untersuchungen von *Fieguth* und *Wicke* [8,10] zeigten aber bald, daß hier thermische Einflüsse zur Beschreibung der beobachteten Effekte nicht ausreichten. In der Folge wurde von *Wicke* und Mitarbeitern durch eine Reihe von detaillierten experimentellen Untersuchungen [6-10, 12-14] gezeigt, daß bei der CO-Oxydation an Platin auch unter isothermen Bedingungen und unter weitgehender Ausschaltung von Stofftransporthemmungen Instabilitäten auftreten. Sie äußern sich einerseits als Zünd-/Löscherscheinungen, andererseits als Grenzschringungen. Da diese Instabilitäterscheinungen nur mit dem speziellen Ablauf der Oberflächenreaktion erklärt werden können, wurden sie als kinetische Instabilitäten bezeichnet [5].

Die von *Wicke* und Mitarbeitern gewonnenen experimentellen Ergebnisse und die im Zusammenhang damit veröffentlichten Modellvorstellungen waren Anstoß und Grundlage für die in der vorliegenden Arbeit zusammengefaßten Untersuchungen. Dabei war es die Absicht, einen ersten Überblick über Beschreibungsmöglichkeiten von instabilen Oberflächenreaktionen auf der Grundlage bekannter Reaktionsgeschwindigkeitsansätze zu gewinnen, mit dem Ziel, die Auswirkungen dieser Effekte auf das Reaktorverhalten berechenbar zu machen.

Kinetische Instabilitätseffekte sind bei *homogenen* Reaktionen seit längerem bekannt. Sie können durch komplexe Mehrschrittmechanismen mit autokatalytischen und selbsthemmenden Zwischenschritten erklärt werden. Übersichten über Probleme und Veröffentlichungen auf diesem Gebiet sind in [1-3] gegeben.

Auch heterogen-katalytische Oberflächenreaktionen werden durch Mehrschrittmechanismen beschrieben, die durch ihre Verkopplung selbsthemmenden und/oder selbstbeschleunigenden Charakter besitzen. Allerdings führt die vollständige Berücksichtigung dieser Verkopplung auf sehr komplexe, nichtlineare Reaktionsgeschwindigkeitsmodelle, bei denen eine Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit meist nicht explizit angegeben werden kann. Aus diesem Grund ist eine vereinfachte Form der kinetischen Betrachtung ("Langmuir-Hinshelwood-" oder "Hougen-Watson-Kinetik") üblich geworden, die von der Annahme von Gleichgewicht für alle Reaktionsschritte bis auf den "geschwindigkeitsbestimmenden Schritt" ausgeht. Diese Annahme liefert gewöhnlich explizite (eindeutige) Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit. Soll die Reaktion allerdings einen Zünd-/Löschcharakter besitzen, so müssen gerade mehrdeutige, also stets implizite, Reaktionsgeschwindigkeitsbeziehungen zugrunde gelegt werden. Auf Mechanismen für Oberflächenreaktionen übertragen, bedeutet das, daß mindestens zwei Reaktionsteilschritte im Ungleichgewicht sein müssen. Auf der Grundlage dieser Überlegungen wird in Kapitel 2 eine allgemeine Reaktion $pA + qB \rightleftharpoons C$ auf potentiell mehrdeutige Reaktionsmechanismen hin untersucht.

Das bekannteste Beispiel für oszillatorische Instabilitäten in der chemischen Reaktionstechnik sind die Grenzschwingungen in Rührkesselreaktoren mit exothermer Reaktion. Solche Schwingungen lassen sich als quasiharmonische Schwingungen zwischen einem Wärme- und einem Konzentrationsspeicher interpretieren [45], wobei die Wärmeabfuhr durch Kühlung für die notwendige Phasenverschiebung sorgt. Die bei der CO-Oxydation an Pt beobachteten Oszillationen hatten aber häufig den Charakter von Kippschwingungen.

Diese Schwingungsform läßt sich deuten durch das Zusammenspiel eines Speichergliedes mit einem Schaltglied, das die Entladungsrichtung des Speichers umpolt. Sie ist damit grundsätzlich verschieden von quasiharmonischen Schwingungen zwischen mehreren Speichern. Das für Kippschwingungen erforderliche Schaltverhalten kann bei chemischen Reaktionen durch einen mehrdeutigen Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf gegeben sein (Schalten zwischen "Zünden" und "Löschen" der Reaktion). Auf diesen Überlegungen basiert die in Kapitel 3 durchgeführte Analyse der oszillatorischen Instabilität.

Die in Kapitel 2 und 3 gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 4 auf die CO-Oxydation an Platin angewandt. Dabei ist es das Ziel, einen möglichst einfachen Mechanismus zu finden, der die beobachteten Instabilitäterscheinungen hinreichend zu beschreiben vermag. Ein solcher Mechanismus kann zwar nur als ein Formalmodell betrachtet werden, das einige wesentliche Eigenschaften des untersuchten Systems in einem bestimmten Parameterbereich mathematisch nachzubilden gestattet; der wesentliche Vorteil eines solchen Modells besteht aber darin, daß es bei experimentellen Untersuchungen eine Abschätzung nicht eliminierbarer Störeinflüsse (z.B. Temperaturerhöhung, Porendiffusionseinfluß) gestattet, und daß es darüber hinaus ermöglicht, den Einfluß kinetischer Instabilitäten auf das Gesamtverhalten eines Reaktors zu berechnen.

Je nach den physikalisch-chemischen Vorstellungen, die der Modellbildung zugrunde gelegt werden, kann die Ursache der Instabilitäten durchaus verschieden interpretiert werden. Die vorliegende Arbeit stützt sich ausschließlich auf die übliche reaktionskinetische Betrachtungsweise, nach der heterogen-katalytische Oberflächenreaktionen als eine Folge von Chemisorptions-, Reaktions- und Desorptionsschritten beschrieben werden können. *Wicke* und Mitarbeiter haben darauf hingewiesen [12,14], daß die bei der CO-Oxydation beobachteten Zünd-/Löscherscheinungen auch durch eine spontan ein-

setzende zweidimensionale Kondensation von CO auf der Oberfläche zu erklären ist. Auch diese Modellvorstellung sollte sich aber auf eine mathematische Form bringen lassen, die den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen entspricht. Darauf weisen neuere mathematische Erkenntnisse hin, nach denen sich Instabilitätseffekte der betrachteten Art auf einige wenige Grundformen reduzieren lassen [16,19].

2. MEHRFACHE STATIONÄRE ZUSTÄNDE BEI OBERFLÄCHENREAKTIONEN

2.1 Ein Einführungsbeispiel

Eine heterogen-katalytische Oberflächenreaktion wird üblicherweise durch eine Folge von reversiblen Chemisorptions- und Reaktionsschritten beschrieben. Für eine Reaktion nach der Bruttogleichung



kann man daher z.B. den folgenden Mechanismus postulieren:



Dabei bedeutet X einen aktiven Oberflächenplatz (Leerstelle) des Katalysators, und Schritt (2.3) besagt, daß das Molekül B an zwei Oberflächenplätzen gleichzeitig chemisorbiert (dissoziative Chemisorption). Um die Rechnung zu vereinfachen sei vorausgesetzt, daß Schritt (2.3) wesentlich schneller abläuft als Schritt (2.2) oder (2.4) (Gleichgewicht der B-Chemisorption), und daß gilt $k_{-2} \gg k_2[B]$. Dann ist die Konzentration von BX_2 stets sehr klein gegen die Leerstellenkonzentration $[X]$ und obiger Mechanismus läßt sich ersetzen durch



Man erkennt jetzt den selbstbeschleunigenden Einfluß der Leerstellen X in Schritt (2.5), der als positive Rückführung im Reaktionsmechanismus auf die Möglichkeit von Instabilitäten hinweist.

Falls die Konzentrationen der Reaktanden in der Gasphase konstant bleiben, muß nur die Konzentration des Oberflächenkomplexes AX betrachtet werden. Seine Materialbilanz lautet:

$$\frac{d[AX]}{dt} = k_1 [A] [X] - k_{-1} [AX] - 2k_3 [B] [X]^2 [AX]^2 \quad (2.6)$$

Die Konzentrationen der einzelnen Stoffe seien hier und im folgenden durch eckige Klammern gekennzeichnet.

Normiert man die Gesamtzahl vorhandener Oberflächenplätze (pro Masseneinheit Katalysator) auf 1, so gilt

$$[X] = 1 - [AX] \quad (2.7)$$

und für die stationäre AX-Bilanz folgt

$$\underbrace{k_1 [A] - [AX] (k_1 [A] + k_{-1})}_{r_C} = \underbrace{2k_3 [B] [AX]^2 (1 - [AX])^2}_{r_R} \quad (2.8)$$

Wie *Wicke* und Mitarbeiter an einem ähnlichen Fall [6] zeigten, läßt sich diese Beziehung als Gleichgewicht von Chemisorptionsgeschwindigkeit r_C und Reaktionsgeschwindigkeit r_R graphisch interpretieren (Abb. 2.1). Der Schnittpunkt von Chemisorptionsgerade r_C und Reaktionskurve r_R bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit r_A . Da der Schnittpunkt von r_C mit der Ordinate durch $k_1 [A]$ festgelegt ist, läßt sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_A von der Gaskonzentration $[A]$ leicht konstruieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zunächst nahezu linear mit $[A]$ an und durchläuft dann ein Maximum r_{max} . Danach sind - abhängig von dem Verhältnis von k_{-1} zu r_{max} - zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

Ist k_{-1} gleich oder größer als r_{max} , so besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit eine fallende aber eindeutige Charakteristik (Abb. 2.1 b). Gilt jedoch $k_{-1} \ll r_{max}$, so existiert ein mehrdeutiger Bereich, und die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich an Zünd- und Löschpunkten sprunghaft (Abb. 2.1 a).

Die Grenze zwischen beiden Bereichen folgt aus der Bedingung, daß die Chemisorptionsgerade mit gleicher Steigung wie r_R durch den (rechten) Wendepunkt von r_R laufen muß. Das führt auf die Stabilitätsbedingung:

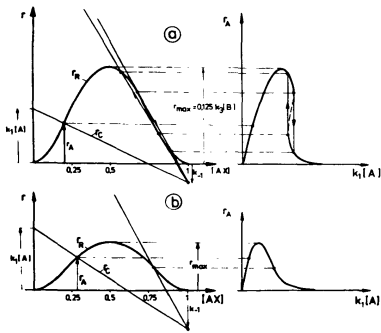


Abb. 2.1 Stationäre Verläufe von Reaktionkurve r_R , Chemisorptionsgerade r_C und Reaktionsgeschwindigkeit r_A

$$k_{-1} \geq \frac{\sqrt{12-3}}{18} k_3[B] = 0.0258 k_3[B] \quad (2.9)$$

Die Reaktion kann bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedenes Verhalten zeigen, wenn die Aktivierungsenergien von Desorption und Reaktion nicht übereinstimmen. Gilt z.B. für die Aktivierungsenergien von Reaktion und Desorption

$$E_3 > E_{-1}$$

so würde der Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf in Abb. 2.1 a hohen und in Abb. 2.1 b niedrigen Temperaturen entsprechen.

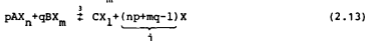
Das obige Beispiel zeigt, daß schon ein recht einfacher Mechanismus einer Oberflächenreaktion mehrfache stationäre Lösungen besitzt. Im folgenden soll das Auftreten solcher statischer Instabilitäten unter etwas allgemeineren Bedingungen untersucht werden.

2.2 Mechanismen für die Reaktion $pA + qB \rightleftharpoons C$

Für die Oberflächenreaktion zweier Stoffe A und B nach dem Brutto-Schema



läßt sich eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsmechanismen postulieren. Beschränkt man sich auf Fälle, bei denen nur jeweils ein Oberflächenkomplex von A und von B auftritt, wobei beide Oberflächenkomplexe in einem einzigen Schritt miteinander reagieren, so läßt sich der folgende allgemeine Mechanismus ansetzen:



Es sei bemerkt, daß dieser Ansatz nicht nur Langmuir-Hinshelwood-Schritte (Chemisorption-Reaktion-Desorption) sondern auch Eley-Rideal-Schritte (Reaktion eines Stoffes direkt aus der Gasphase) einschließt. Für $m = 0$ würde z.B. der Stoff B nach einem Eley-Rideal-Mechanismus reagieren.

Aus den Reaktionsschritten (2.11) bis (2.14) folgen drei Bilanzgleichungen für die zeitliche Änderung der Konzentrationen der chemisorbierten Oberflächenkomplexe:

$$\frac{d[AX_n]}{dt} = k_1 [A] [X]^{n-k-1} [AX_n]^{-p} \left\{ k_3 [AX_n]^p [BX_m]^{q-k-3} [CX_1] [X]^j \right\} \quad (2.15)$$

$$\frac{d[BX_m]}{dt} = k_2 [B] [X]^{m-k-2} [BX_m]^{-q} \left\{ k_3 [AX_n]^p [BX_m]^{q-k-3} [CX_1] [X]^j \right\} \quad (2.16)$$

$$\frac{d[CX_1]}{dt} = k_{-4} [C][X]^1 - k_4 [CX_1] + k_3 [AX_n]^p [BX_m]^{q-k-3} [CX_1] [X]^j \quad (2.17)$$

Aus der normierten Gesamtbilanz aller (besetzten und freien) Oberflächenplätze folgt

$$[X] = 1 - n[AX_n] - m[BX_m] - l[CX_1]. \quad (2.18)$$

Im stationären Zustand verschwinden die zeitlichen Ableitungen. Trotzdem ist das resultierende algebraische Gleichungssystem so komplex, daß eine Analyse nur anhand einiger Sonderfälle durchgeführt werden soll. Dabei ist es das Ziel, Aussagen über den Einfluß der Koeffizienten l , m , n , p und q auf das Auftreten mehrfacher stationärer Lösungen zu gewinnen.

2.3 Der Einfluß von p und q

Der Einfluß von p und q soll am Sonderfall $n=m=l=1$ und Gleichgewicht von Schritt (2.14) untersucht werden. Die Gleichgewichtannahme führt mit $K_{-4} = k_{-4}/k_4$ zu

$$[CX] = \frac{K_{-4} [C]}{1 + K_{-4} [C]} (1 - [AX] - [BX])$$

und

$$[X] = \frac{1}{1 + K_{-4} [C]} (1 - [AX] - [BX]).$$

Aus den stationären Bilanzgleichungen (2.15) und (2.16) folgt zunächst eine lineare Beziehung zwischen $[AX]$ und $[BX]$:

$$[BX] = - \frac{a-qk_{-1}}{a+pk_{-2}} [AX] + \frac{a}{a+pk_{-2}}$$

$$\text{mit } a = (pk_2[B] - qk_1[A]) \frac{1}{1+K_{-4}[C]} \quad (2.19)$$

Eingesetzt in die stationäre Form von Gl. (2.15) folgt eine implizite Bestimmungsgleichung für $[AX]$, die zu diskutieren ist:

$$\underbrace{b_1 \left(1 - \frac{qk_{-1} + pk_{-2}}{pk_{-2}} [AX]\right) - k_{-1} [AX]}_{r_C([AX])} = \underbrace{b_2 [AX]^p \left(1 - \frac{a - qk_{-1}}{a} [AX]\right)^q}_{r_{R1}([AX])} - \underbrace{b_3 \left(1 - \frac{qk_{-1} + pk_{-2}}{pk_{-2}} [AX]\right)^{p+q}}_{r_{R2}([AX])} \quad (2.20)$$

wobei

$$b_1 = \frac{pk_{-2} k_1 [A]}{(1+K_{-4}[C]) (a+pk_{-2})} ; b_2 = \frac{a^q pk_3}{(a+pk_{-2})^q}$$

$$b_3 = pk_{-3} K_{-4} [C] \left\{ \frac{pk_{-2}}{(1+K_{-4}[C]) (a+pk_{-2})} \right\}^{p+q} .$$

Die Diskussion der stationären Bilanzgleichung (2.20) sei wie im Einführungsbeispiel mittels geometrischer Argumentation durchgeführt. Dabei entspricht die linke Seite r_C wiederum der Chemisorptionsgeraden für $[AX]$, während die rechten Seiten r_{R1} und r_{R2} Verbrauch und Entstehung von AX aufgrund der reversiblen Reaktion beschreiben ($r_R = r_{R1} + r_{R2}$).

Zunächst sei der Fall $pk_{-2} > -a$ betrachtet. Dann sind alle b_i größer als Null, und es liegen folgende ausgezeichneten Punkte für $[AX]$ vor:

$$[AX] = 0 \quad r_C = b_1 \quad r_{R1} = 0 \quad r_{R2} = -b_3$$

$$[AX] = \frac{pk_{-2}}{pk_{-2} + qk_{-1}} = x_1 < 1 \quad r_C = -k_{-1} x_1 \quad r_{R1} > 0 \quad r_{R2} = 0$$

$$[AX] = \frac{a}{a - qk_{-1}} = x_2 > 1 \quad r_C < -k_{-1} \quad r_{R1} = 0$$

Für eine bestimmte Parameterkombination ergeben sich z.B. die in Abb. 2.2 gezeigten Vorläufe.

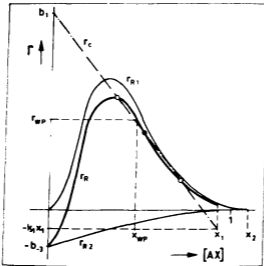


Abb. 2.2 Stationäre Verläufe von Reaktionskurve r_R und Chemisorptionsgerade r_C (p, q -Einfluß)

Im stationären Zustand gilt für die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit $r_R = r_{R1} + r_{R2} = r_C$, und man erkennt, daß im gezeigten Beispiel mehrfache Lösungen auftreten.

Das Auftreten mehrfacher Lösungen ist an folgende Bedingungen geknüpft:

- 1) $a > qk_{-1}$ (andernfalls steigt r_{R1} monoton mit $[AX]$ an)
- 2) $q \geq 2$ (andernfalls besitzt r_{R1} nach dem Maximum keinen Wendepunkt)

$$3) - \frac{d\{r_{R1}([AX]) + r_{R2}([AX])\}}{d[AX]} \Big|_{[AX]=x_{WP}} > \frac{r_{WP} + k_{-1}x_1}{x_1 - x_{WP}}$$

(Die Chemisorptionsgerade durch den Wendepunkt WP muß kleinere Steigung als die Reaktionskurve besitzen.)

In Abb. 2.2 sieht man, daß die Steigungsbedingung 3) immer dann erfüllt ist, wenn k_{-1} hinreichend klein ist und wenn $x_1 \approx x_2 \approx 1$ gilt, d.h. die Bedingungen

$$3a) \quad qk_{-1} \ll pk_{-2} \quad (x_1 \approx 1) \quad \text{und}$$

$$3b) \quad qk_{-1} \ll a \quad (x_2 \approx 1, \text{ Verschärfung von Bedingung 1)})$$

erfüllt sind. Es läßt sich leicht nachprüfen, daß die Bedingungen 3a) und 3b) immer dann erfüllt sind, wenn Gleichgewicht für die B-Chemisorption (Schritt 2.12) vorliegt.

Die abgeleiteten Bedingungen beziehen sich auf den Fall $pk_{-2} > -a$. Es läßt sich zeigen, daß die Analyse des Falles $pk_{-2} < -a$ auf entsprechende Aussagen führt, die aus den obigen Bedingungen durch Vertauschen von A mit B, (n, p) mit (m, q) und (k_1, k_{-1}) mit (k_2, k_{-2}) hervorgehen. Wegen der offensichtlichen Gleichwertigkeit der Ausgangsstoffe A und B im Reaktionsschema (Gl. (2.11) und (2.12)) wird im folgenden stets nur einer der beiden möglichen Fälle betrachtet.

Als Ergebnis läßt sich festhalten:

Im Fall $m = n = l = 1$ können mehrfache stationäre Zustände auftreten, wenn q (bzw. p) ≥ 2 ist. Die Größe von p (bzw. q) ist dabei ohne entscheidenden Einfluß solange p (bzw. q) größer als Null ist.

2.4 Der Einfluß von m und n

Es wurde gezeigt, daß für $n = m = 1$ Instabilitäten auftreten können, wenn für einen der Ausgangsstoffe Chemisorptionsgleichgewicht vorliegt. Nun soll untersucht werden, wie sich beliebige Werte von n und m auf die Stabilität auswirken. Es zeigt sich, daß diese Untersuchung am einfachsten wird, wenn man annimmt, daß sich die B- und die C-Chemisorption ($l = 1$) im Gleichgewicht befinden, und daß außerdem $k_2[B] \ll k_{-2}$. Dann gilt $[X] = 1 - n[AX_n] - m[BX_m] - [CX] \gg [BX_m]$ und somit $[X] \approx 1 - n[AX_n] - [CX]$.

Mit den Gleichgewichtsannahmen ergibt sich

$$[CX] = \frac{K_{-4}[C]}{1+K_{-4}[C]} (1-n[AX_n]); [BX_m] = \frac{K_2[B]}{(1+K_{-4}[C])^m} (1-n[AX_n])^m \quad (2.21)$$

$$\text{und } [X] = \frac{1}{1+K_{-4}[C]} (1-n[AX_n]).$$

Die stationäre AX-Bilanz (Gl. (2.15)) lautet dann

$$\underbrace{d_1 (1-n[AX_n])^n - k_{-1}[AX_n]}_{r_C([AX_n])} = d_2 [AX_n]^D (1-n[AX_n])^{mq} - \underbrace{d_3 (1-n[AX_n])^{(np+mq)}}_{r_R([AX_n])} \quad (2.22)$$

$$\text{mit } d_1 = \frac{k_1[A]}{(1+K_{-4}[C])^n}, \quad d_2 = pk_3 \frac{(K_2[B])^q}{(1+K_{-4}[C])^{mq}}$$

$$\text{und } d_3 = \frac{pk_{-3}K_{-4}[C]}{(1+K_{-4}[C])^{(np+mq)}} \quad (2.23)$$

Für $n = 1$ entspricht Gl. (2.22) der in Abb. 2.2 diskutierten Gl. (2.20), und man sieht, daß m und q gleichgerichteten Einfluß besitzen (notwendige Bedingung für Instabilität: $mq \geq 2$).

Für $n > 1$ verliert r_C seine Geradenform und es folgt der in Abb. 2.3a dargestellte Verlauf. Man erkennt, daß wachsendes n die Neigung zu mehrfachen Lösungen vermindert; mq und n besitzen also gegenläufigen Einfluß. Das wird besonders deutlich, wenn man r_C und r_R in unmittelbarer Umgebung des Punktes $[AX_n] = 1/n$ betrachtet. Dabei sei vorausgesetzt, daß der Einfluß der Rückreaktion vernachlässigt werden kann ($d_3 = k_{-3} = 0$). r_C und r_R sind dann Parabeln n -ter bzw. (mq) -ter Ordnung mit Scheitelpunkt bei $[AX_n] = 1/n$, und da $n \geq 1$ ist, sind mehrfache Schnittpunkte nur möglich, falls gilt (Abb. 2.3b)

$$mq > n. \quad (2.24)$$

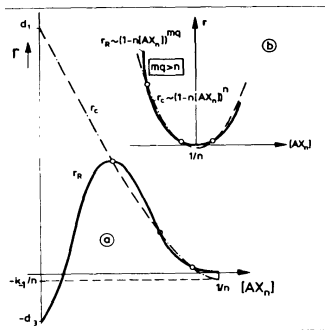


Abb. 2.3 Zum Einfluß von n und mq auf die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit

Abschließend sei der Fall $m = 0$ betrachtet, also ein Eley-Rideal-Mechanismus für den Stoff B. Geht man wie bisher davon aus, daß sich der Desorptionsschritt im Gleichgewicht befindet und $l=1$ ist, so folgt aus der stationären AX_n -Bilanz (Gl.(2.15)) die Beziehung:

$$g_1(1-n[AX_n])^n + g_2(1-n[AX_n])^{n \cdot p} = k_{-1}[AX_n] + pk_3[B]^q[AX_n]^p \quad (2.25)$$

wobei $g_1, g_2 > 0$. Es läßt sich leicht einsehen, daß Gl.(2.25) im Definitionsbereich $0 \leq [AX_n] \leq \frac{1}{n}$ nur eine eindeutige Lösung besitzt. Das bedeutet, daß Instabilitäten der bisher betrachteten Art nicht auftreten können, wenn für einen der Ausgangsstoffe ein Eley-Rideal Mechanismus gefordert wird.

2.5 Einfluß der Produktdesorption

In den bisher betrachteten Fällen wurden Instabilitäten durch das Zusammenspiel von A- und B-Chemisorption und Reaktion der chemisorbierten Spezies hervorgerufen. Die Desorption des Produktes wurde als im Gleichgewicht befindlich betrachtet und spielte nur eine untergeordnete Rolle. Im folgenden soll der Einfluß eines sich nicht im Gleichgewicht befindenden Desorptionsschrittes untersucht werden. Falls dieser Einfluß für das Stabilitätsverhalten entscheidend ist, so müßten bei Berücksichtigung des Desorptionsschrittes auch Instabilitäten in den Fällen auftreten, die sich bisher als stabil erwiesen hatten, also im Fall $n=m=p=q=1$ oder im Fall, daß für einen der Ausgangsstoffe ein Eley-Rideal-Mechanismus vorliegt. Die Analyse des Falles $m=n=p=q=1$ zeigt, daß auch bei Fallenlassen der Gleichgewichtannahme für den Desorptionsschritt keine Instabilität auftreten kann. Der Fall, daß für einen der Ausgangsstoffe ein Eley-Rideal-Mechanismus vorliegt, sei im folgenden am Beispiel $n=1=1$, $m=0$ untersucht. Das betrachtete Reaktionsschema lautet also:



Mit $a = k_1[A] + pk_{-4}[C]$ folgt aus den stationären Bilanzgleichungen für $[AX]$ und $[CX]$ zunächst die lineare Beziehung

$$[AX] = \frac{a}{a+k_{-1}} - \frac{a+pk_4}{a+k_{-1}} [CX]$$

und eingesetzt in die stationäre $[CX]$ -Bilanz die nichtlineare Bestimmungsgleichung

$$\underbrace{h_1[CX] - h_2}_{r_D} = \underbrace{h_3 \left(\frac{a}{a+pk_4} - [CX] \right)^{p-1} h_4 [CX]}_{r_R} \underbrace{\left\{ \frac{k_{-1}}{k_{-1}-pk_4} - [CX] \right\}^{p-1}}_{r_{R2}} \quad (2.27)$$

$$\text{mit } h_1 = \frac{k_{-4} [C] (k_{-1} - pk_4)}{a+k_{-1}} + k_4; \quad h_2 = \frac{k_{-4} [C] k_{-1}}{a+k_{-1}};$$

$$h_3 = k_3 [B]^q \left(\frac{a+pk_4}{a+k_{-1}} \right)^p; \quad h_4 = k_{-3} \left(\frac{k_{-1} - pk_4}{a+k_{-1}} \right)^{p-1}.$$

Die rechte Seite von Gl. (2.27) entspricht der Bildungsgeschwindigkeit von C im Reaktionsschritt 3 (Gl. (2.26)), die linke Seite der Desorptionsgeschwindigkeit von C (Schritt 4 in (2.26)).

Es ist leicht einzusehen, daß mehrfache positive Lösungen für die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit $r_R = r_D$ in Gl. (2.27) nicht auftreten können (Abb. 2.4a). Auch unter anderen Voraussetzungen ließ sich ein destabilisierender Einfluß der Produktdesorption im betrachteten Schema nicht feststellen.

Allerdings liefert Gl. (2.27) mehrfache Lösungen für negative Werte der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. für den Fall, daß die Reaktion in umgekehrter Richtung, also von C nach A verläuft (z.B. eine Zerfallsreaktion $C \rightleftharpoons pA$).

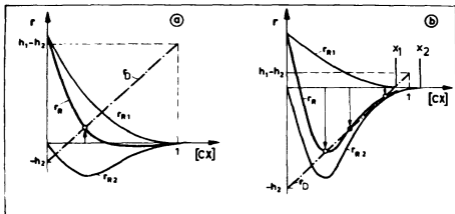
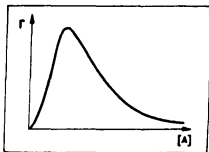


Abb. 2.4 Eley-Rideal-Mechanismus und Einfluß der Produktdesorption a) Gebiet positiver b) Gebiet negativer Reaktionsgeschwindigkeit

Die graphische Lösung für einen solchen Fall ist in Abb. 2.4b gegeben. Aus den gleichen geometrischen Überlegungen wie früher folgt, daß $p-1 \geq 2$ eine notwendige Bedingung für das Auftreten mehrfacher Lösungen ist. (Eine Analyse des allgemeinen Falles mit beliebigen Werten für n und l liefert als Bedingung $n \cdot p \geq l+2$) Auf die prinzipielle Ähnlichkeit dieses Sonderfalles mit dem Einführungsbeispiel 2.1 sei hingewiesen.

2.6 Physikalische Deutung

In den betrachteten Beispielen (mit Ausnahme des Eley-Rideal-Mechanismus) konkurrieren die beiden Ausgangsstoffe A und B um die gleichen Chemisorptionsplätze. Erhöht man daher z.B. die Konzentration des Stoffes A im Reaktionsgemisch von Null aus, so muß sich ein Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf einstellen, wie er schematisch in Abb. 2.5 skizziert ist. Entsprechend der wachsenden Konzentration an AX_n steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst mit $[A]$ an. Mit steigender Konzentration beginnt der Stoff A, chemisorbiertes B von der Oberfläche zu verdrängen.



Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht einen Maximalwert, um danach wieder abzusinken, da in zunehmendem Maße BX_m durch AX_n verdrängt wird. Im Grenzfall $[A] \rightarrow \infty$ ist die gesamte Oberfläche mit AX_n besetzt, und die Reaktion ist zum Erliegen gekommen. Unter praktischen Bedingungen läßt sich $[A]$ nicht beliebig erhöhen, und der Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf besitzt nur unter folgenden Voraus-

Abb. 2.5 Prinzipieller Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit

setzungen ein Maximum:

- 1) Der Reaktionsschritt verläuft nicht wesentlich schneller als der langsamste Desorptionsschritt (andernfalls reagieren die chemisorbierten Spezies sofort weg).
- 2) Die Chemisorptionsgeschwindigkeit wenigstens eines Ausgangsstoffes übersteigt bei der höchsten vorkommenden Konzentration seine Desorptionsgeschwindigkeit deutlich (hier: $k_1 [A]_{\max} \gg k_{-1}$). Andernfalls kann keine Blockierung der Oberfläche einsetzen. Da die Desorption im allgemeinen viel stärker aktiviert ist als die Adsorption, sind Blockierungen nur bei niedrigen und mittleren Temperaturen zu erwarten.

Der Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Maximum erfolgt dann besonders schnell, wenn der Verbrauch von BX im Reaktionsschritt im Vergleich zu AX überproportional erfolgt, oder wenn bei der Chemisorption von B mehr^{*)} als bei der Chemisorption von A benötigt werden ($m \cdot q > n$, Gl. (2.24)). In diesen Fällen kann die Reaktionsgeschwindigkeit sprunghaft zusammenbrechen (Löschen) und es ergibt sich ein charakteristischer Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit nach Abb. 2.6a. Da die ausgeprägte Chemisorption von A für diese Art der Instabilität maßgebend ist, sei dieser Fall als Instabilität infolge A-Blockierung der Reaktion bezeichnet.

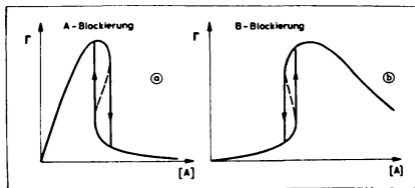


Abb. 2.6 Prinzipielle Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit bei Instabilität infolge A- oder B-Blockierung

^{*)} Leerstellen

Die Analyse der Reaktionsgleichungen zeigte, daß Instabilitäten infolge A-Blockierung auftreten können, wenn $n \geq 1$ und $m_q > n$ (Gl. (2.24)).

Ein anderes Verhalten liegt vor, wenn die Desorption von B sehr gering ist ($k_{-2} \ll k_2 [B]$). Erhöht man in diesem Fall die Gaskonzentration an A von Null aus kontinuierlich, so wird die Reaktion zunächst nur sehr zögernd einsetzen, da alle freien Plätze durch B blockiert sind. Erst mit steigender Konzentration vermag der Stoff A den Stoff B allmählich von der Oberfläche zu verdrängen. Auch hierbei kann ein sprunghörmiger Übergang erfolgen, diesmal in Form eines Zündens der Reaktion. Ein solches Zünden kann immer dann auftreten, wenn die Konzentration an AX mit der Anzahl der vorhandenen Leerstellen oder die Reaktionsgeschwindigkeit (und damit die Produktion von Leerstellen) mit der Konzentration von AX überproportional zunehmen. Es ergibt sich eine charakteristische Reaktionsgeschwindigkeitsabhängigkeit nach Abb. 2.6b. Diese Art der Instabilität sei Instabilität infolge B-Blockierung genannt. Da im betrachteten Reaktionsschema A mit B, n mit m und p mit q vertauschbar ist, folgt aus Gl. (2.24), daß Instabilität infolge B-Blockierung auftreten kann, falls

$$m \geq 1 \text{ und } n_p > m. \quad (2.28)$$

Sowohl bei A- als auch bei B-Blockierung beruht das Zünd-Lösch-Verhalten auf dem Einfluß der konkurrierenden Chemisorption von A und B. Daher ist für einen Eley-Rideal-Mechanismus, bei dem A oder B ohne zu chemisorbieren direkt aus der Gasphase reagiert, keine Instabilität zu erwarten.

2.7 Ein numerisches Beispiel

Die erläuterten Zusammenhänge seien anhand eines numerischen Beispiels verdeutlicht. Betrachtet wird wie im Einführungsbeispiel eine Reaktion nach dem Brutto-Schema $2A+B+2C$ mit den Teilschritten



Nach dem vorher Gesagten sollte die obige Reaktion für $m \geq 2$ zu Instabilität infolge A-Blockierung (Gl. (2.24)) und für $m = 1$ zu Instabilität infolge B-Blockierung (Gl. (2.28)) fähig sein. Die stationären Bilanzgleichungen für $[AX]$ und $[BX_m]$ lauten mit $k_{13}=k_1/k_3$; $k_{-13}=k_{-1}/k_3$; $k_{23}=k_2/k_3$; $k_{-23}=k_{-2}/k_3$

$$k_{13} [A] [X] - k_{-13} [AX] - 2 [AX]^2 [BX_m] = 0 \quad (2.30)$$

$$k_{23} [B] [X]^m - k_{-23} [BX_m] - [AX]^2 [BX_m] = 0 \quad (2.31)$$

Aus Gl. (2.30) folgen mit $[X] = 1 - [AX] - m [BX_m]$

$$[BX_m] = \frac{k_{13} [A] + k_{-13}}{2 [AX]^2 + m k_{13} [A]} \left(\frac{k_{13} [A]}{k_{13} [A] + k_{-13}} - [AX] \right) \quad (2.32)$$

$x_1 < 1$

und

$$[X] = \frac{[AX]}{[AX]^2 + \frac{m}{2} k_{13} [A]} \left(\frac{m}{2} k_{-13} + [AX] - [AX]^2 \right). \quad (2.33)$$

Eingesetzt in Gl. (2.31) ergibt sich eine nichtlineare Bestimmungsgleichung für $[AX]$. Der physikalisch sinnvolle Variationsbereich für $[AX]$ liegt zwischen 0 und x_1 (Nullstelle

von Gl. (2.32); die Nullstelle von Gl. 2.33 mit $AX > 0$ liegt bei $[AX] > 1 > x_1$. Sind Gln.(2.30) bis (2.33) erfüllt, so gilt für die auf k_3 normierte Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit r :

$$r = \frac{r_A}{2k_3} = [AX]^2 [BX_m].$$

Im folgenden wird der für die Anwendung wichtige Verlauf von r über $k_{13}[A]$ diskutiert. Einfluß auf den Verlauf haben die 4 Parameter $k_{23}[B]$, k_{-13} , k_{-23} und m .

Instabilität infolge A-Blockierung ist zu erwarten, falls k_{-13} klein gegenüber $k_{13}[A]_{\max}$ ist, kann aber nur auftreten für $m \geq 2$. Abb. 2.7 zeigt drei charakteristische Fälle. In Abb.2.7a

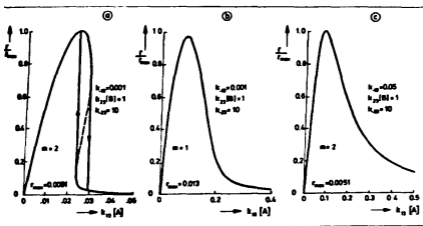


Abb. 2.7 Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe bei A-Blockierung

sind alle obigen Voraussetzungen erfüllt, und es ergibt sich ein Verlauf der bereits diskutierten Art. In Abb. 2.7b wurde m auf 1 reduziert. Auch hier führt die A-Blockierung zu einem ausgeprägten Maximum mit anschließendem Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit. Ein sprungförmiges Verlöschen kann allerdings nicht auftreten. Den prinzipiell gleichen eindeutigen Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf erhält man auch mit $m = 2$, wenn k_{-13} größer gewählt wird (Abb. 2.7c). Es zeigt sich, daß die Hysteresebreite im Fall der A-Blockierung ($m = 2$) im wesentlichen durch das Verhältnis $\{k_{23}/k_{-13}\}$ bestimmt wird. Eine Vergrößerung dieses Verhältnisses bewirkt eine Verbreiterung der Hysteresese.

Instabilität infolge B-Blockierung kann für $m = 1$ auftreten, falls k_{-23} klein gegenüber $k_{23}[B]$ ist. Drei typische Fälle sind in Abb. 2.8 gezeigt. Der Unterschied zwischen Abb. 2.8a und b

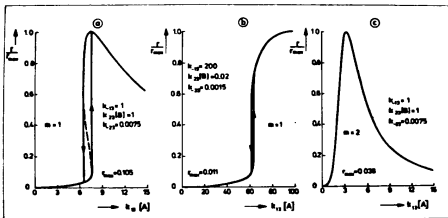


Abb. 2.8 Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe bei B-Blockierung

ist hauptsächlich durch das unterschiedliche Verhältnis k_{23}/k_{-13} bestimmt. Abb. 2.8c zeigt den typischen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei B-Blockierung mit $m = 2$ (ein ähnlicher Verlauf ergibt sich für $m = 1$, wenn k_{-23} nicht genügend klein gewählt wird). Wie erläutert, kann bei $m = 2$ mit wachsendem A kein sprunghaftes Zünden der Reaktion stattfinden. Es zeigt sich, daß die Hysteresebreite bei B-Blockierung mit wachsendem k_{-13} und k_{23} und sinkendem k_{-23} zunimmt.

Von Interesse ist weiterhin das Verhalten im Übergangsbereich zwischen A- und B-Blockierung. Abb. 2.9 zeigt eine Reihe von

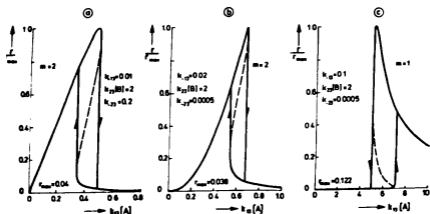


Abb. 2.9 Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe bei gleichzeitiger A- und B-Blockierung

Beispielen. Geht man von ähnlichen Verhältnissen wie in Abb.2.7a aus und vermindert die B-Desorption (k_{-23}), so entsteht zunächst ein dreieckförmiger Geschwindigkeitsverlauf (Abb. 2.9a), wobei die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar hinter dem Maximum zusammenbricht. Reduziert man k_{-23} weiter, so liegt bei niedrigen

A-Konzentrationen B-Blockierung vor und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zunächst nur langsam wie eine Reaktion ($n \geq 2$)-ter Ordnung an (Abb. 2.9b). Bei höheren A-Werten wird die B-Blockierung überwunden, und die einsetzende A-Blockierung führt zum sprunghaftigen Verlöschen der Reaktion. Instabilität infolge B-Blockierung tritt auf, sobald $m = 1$ gesetzt wird (Abb. 2.9c).

2.8 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurde gezeigt, daß Mechanismen für katalytische Oberflächenreaktionen auf der Grundlage der üblichen Langmuir-Ansätze unter sehr allgemeinen Voraussetzungen mehrfache stationäre Zustände besitzen können. Notwendige Bedingung für das Auftreten dieser Instabilitäten im betrachteten Schema (Gln. (2.11)-(2.14)) ist lediglich, daß einer der stöchiometrischen Koeffizienten m , n , p , q größer als eins ist. Bei Veränderung der Gaszusammensetzung führen die Instabilitäten zu sprunghaftem Zünden und Löschen der Reaktion. Zünd- und Löschgrenzen sind durch Hysterese getrennt.

Die physikalische Ursache der Instabilitäten ist die konkurrierende Chemisorption von mindestens zwei Ausgangsstoffen auf den gleichen aktiven Zentren der Oberfläche. Bei Steigerung der Gaskonzentration eines der Ausgangsstoffe wird der zweite Ausgangsstoff (und gegebenenfalls auch weitere Ausgangsstoffe) von der Oberfläche verdrängt. Zünd- und Löscherscheinungen können immer dann auftreten, wenn mindestens einer der Ausgangsstoffe überproportional auf die eintretenden Veränderungen reagiert (m , n , p oder $q \geq 2$).

Je nachdem, welcher der beiden betrachteten Ausgangsstoffe die Oberfläche besetzt hält, kann von A- oder B-Blockierung der Reaktion gesprochen werden. Die numerische Rechnung zeigt, daß der Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf durch den konkurrierenden Einfluß von A- und B-Blockierung in seiner Form sehr verschieden sein kann. Im Hinblick auf experimentelle Befunde ist besonders die A-Blockierung nach Abb. 2.9a und die B-Blockierung nach Abb. 2.8b interessant. Neueste Untersuchungen von *Wicke* und Mitarbei-

tern [12;14] zeigen, daß die CO-Oxydation an Platin unter (nahezu) isothermen Bedingungen und bei weitgehendem Ausschluß von Stofftransporthemmungen den in Abb. 2.9a gezeigten dreiecksförmigen Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf besitzt. Messungen von *Beusch* und *Wicke* [6;11] zeigen bei der Wasserstoff-Oxydation an Platin (allerdings unter nicht-isothermen Bedingungen) das für den Fall der B-Blockierung typische Anspringen der Reaktion nach Abb. 2.8b.

Die durchgeführte Betrachtung bezog sich nur auf isotherme, rein kinetisch bedingte Instabilitäten. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß die Wärmeentwicklung bei exothermer Reaktion die Neigung zur Instabilität sowohl bei A- als auch bei B-Blockierung verstärkt, und daß die Hysterese zwischen Zünden und Löschen entsprechend vergrößert wird. Durch diesen Verstärkungseffekt können unter Umständen auch mehrfache Zustände erzeugt werden in Fällen, in denen die isotherme Reaktionsgeschwindigkeit eindeutig ist (die oben erwähnten Zünd-Löscherscheinungen bei der H_2 -Oxydation werden daher auch meist als "thermische" Instabilitäten interpretiert). Endotherme Reaktionen führen auf der anderen Seite zu einer Unterdrückung kinetischer Instabilitäten, denn nach jedem Zünden der Reaktion würde der erhöhte Wärmebedarf zu einem Temperaturabfall und damit zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Reaktionsmechanismen, bei denen alle Ausgangsstoffe bis auf einen nach Eley-Rideal reagieren, können wegen der fehlenden Konkurrenz um Chemisorptionsplätze zu keinen Instabilitäten der betrachteten Art führen. Das gleiche gilt, falls die Ausgangsstoffe an jeweils verschiedenartigen Oberflächenplätzen chemisorbieren.

Ein entscheidender Einfluß der Chemisorption des Produktes auf das Auftreten von Instabilitäten war für das Reaktionsschema Gl. (2.11) bis (2.14) mit C als Produkt nicht festzustellen. Allerdings können Instabilitäten bei der in Abb. 2.4b diskutierten Zerfallsreaktion $C \rightleftharpoons pA$ auftreten.

3. DYNAMISCHE INSTABILITÄTEN BEI OBERFLÄCHENREAKTIONEN

3.1 Einführung

Zusätzlich zu der in Kapitel 2 behandelten Mehrdeutigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurden in experimentellen Untersuchungen wiederholt dynamische Instabilitäten in Form von Dauerschwingungen der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet [6;7; 9 - 16]. Es stellt sich daher die Frage, ob und gegebenenfalls unter welchen Bedingungen die Bilanzgleichungen (2.15) bis (2.17) des allgemeinen Reaktionsschemas periodische Lösungen besitzen.

War allerdings schon die Analyse des *stationären* Verhaltens der Bilanzgleichungen nicht allgemein möglich, so stellt die Untersuchung des *dynamischen* Verhaltens ein noch schwierigeres Problem dar, denn allein zur Untersuchung des Verhaltens der linearisierten Systemgleichungen für kleine Abweichungen von der stationären Lösung ist die Kenntnis dieser stationären Lösung Voraussetzung. Hinzu kommt, daß eine vollständige mathematische Theorie bisher nur für nichtlineare Differentialgleichungen 2. Ordnung vorliegt. Die Untersuchung beschränkt sich daher auch hier auf das Herausgreifen einiger charakteristischer Sonderfälle.

Bei der Analyse des stationären Verhaltens hatte sich gezeigt, daß Instabilitäten stets auf der konkurrierenden Chemisorption zweier Reaktionspartner beruhen. Der dritte Partner spielte jeweils eine untergeordnete Rolle. Daher ist es naheliegend anzunehmen, daß auch für dynamische Instabilitäten jeweils zwei Reaktionspartner maßgebend sind, während sich der dritte quasistationär verhält oder im Gleichgewicht befindet. Nur diese Fälle 2. Ordnung seien im folgenden untersucht. Dabei stellt sich zunächst die Frage, ob überhaupt periodische Lösungen existieren. Ihre Beantwortung ist bei Systemen zweiter Ordnung aufgrund der Kriterien von *Bendixson-Dulac* [17] vergleichsweise einfach möglich.

3.2 Untersuchung des allgemeinen Reaktionsschemas

Nach dem vorher gesagten bleibt die Untersuchung auf zwei Fälle beschränkt. Den Fall, daß die Konzentrationen der chemisorbierten Ausgangsstoffe $[AX_n]$ und $[BX_m]$ gegeneinander schwingen und den Fall, daß eine Ausgangskonzentration, z.B. $[AX_n]$, gegen die Produktkonzentration $[CX_1]$ schwingt.

Im ersten Fall sei das Reaktionsschema Gln. (2.11) - (2.14) unter der Voraussetzung $l = 1$ und Gleichgewicht für die C-Desorption untersucht. Das resultierende Gleichungssystem hat die Form

$$\frac{d[AX_n]}{dt} = F1([AX_n], [BX_m]); \quad \frac{d[BX_m]}{dt} = F2([AX_n], [BX_m])$$

wobei $F1$ und $F2$ in bekannter Weise nichtlinear von $[AX_n]$ und $[BX_m]$ abhängen. Das Kriterium von Bendixson [17] - das mit der Bedingung für oszillatorische Stabilität der linearisierten Systemgleichungen identisch ist - besagt, daß im obigen System periodische Lösungen nicht auftreten können, falls der Ausdruck $\{\partial F1/\partial [AX_n] + \partial F2/\partial [BX_m]\}$ für alle physikalisch möglichen $[AX_n]$, $[BX_m]$ gleiches Vorzeichen besitzt. Die Rechnung zeigt unmittelbar, daß $\partial F1/\partial [AX_n]$ und $\partial F2/\partial [BX_m]$ im Definitionsbereich stets negativ sind. Damit ist das Kriterium von Bendixson erfüllt, und Dauerschwingungen zwischen $[AX_n]$ und $[BX_m]$ sind ausgeschlossen.

Im zweiten Fall sei das Reaktionsschema Gln. (2.11) - (2.14) unter der Voraussetzung $m = 1$ und Gleichgewicht für die B-Chemisorption untersucht. Betrachtet werden also mögliche Dauerschwingungen zwischen $[AX_n]$ und $[CX_1]$. Die Überprüfung auf globale oszillatorische Stabilität ist in diesem Fall etwas aufwendiger. Der Rechengang ist im Anhang skizziert. Als Ergebnis folgt, daß globale oszillatorische Stabilität stets gewährleistet ist, wenn $p \leq \frac{1}{n}$. Für $p > \frac{1}{n}$ liegt Stabilität vor, wenn $p \leq 2$ und $q \leq 2$. (Für $p, q > 2$ war keine Aussage möglich, da die benutzten Kriterien nur hinreichende aber nicht notwendige Stabilitätsbe-

dingungen darstellen.) Trotzdem schließt der gesicherte Stabilitätsbereich alle praktisch wichtigen Fälle mit Werten von i , m , p , q zwischen 1 und 2 ein.

3.3 Kippschwingungen

Die Ergebnisse der Stabilitätsanalyse lassen den Schluß zu, daß für das Auftreten von Dauerschwingungen Reaktionsschritte verantwortlich sind, die in dem bis jetzt betrachteten Reaktionsmechanismus nicht vorkommen. Es erweist sich als zweckmäßig, bei der Suche nach solchen zusätzlichen Schritten auf experimentelle Beobachtungen zurückzugreifen. Die von *Fieguth* und *Wicke* [6;10] am Einzelkorn gemessenen Schwingungen traten in solchen Betriebsbereichen auf, in die auch die Mehrdeutigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit fällt. Zudem hatten die Schwingungen häufig den Charakter von ausgesprochenen Kippschwingungen. Sie wurden daher von *Wicke* und Mitarbeitern als periodische Übergänge zwischen dem gezündeten und dem gelöschten Zustand interpretiert [6].

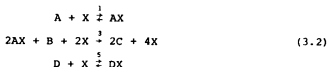
Nach den in Kapitel 2 entwickelten Vorstellungen wird während des Löschvorganges die Konzentration $[X]$ der aktiven Zentren durch blockierende Chemisorption eines Ausgangsstoffes drastisch verringert. Umgekehrt werden während des Zündvorgangs durch die verstärkt einsetzende Reaktion aktive Zentren in großer Zahl freigesetzt. Demnach müßte ein periodischer Wechsel zwischen gezündetem und gelöschtem Zustand möglich sein, wenn ein Speicher existiert, der Leerstellen freigibt, sobald die Reaktion verlöscht ist, und der Leerstellen verbraucht (besetzt), wenn die Reaktion gezündet hat. Im Vergleich zur Dynamik des Zündens und Löschens müßte aber die Be- und Entladung des Speichers langsam erfolgen. Wohl der einfachste Reaktionsschritt, der diese Speicherforderung erfüllt, ist ein Schritt, bei dem eine an der Reaktion im übrigen unbeteiligte Komponente D reversibel auf den aktiven Zentren chemisorbiert:



Der Einfluß dieses zusätzlichen Schrittes sei für $k = 1$ anhand des Einführungsbeispiels von Kapitel 2 untersucht. Der vereinfachte Mechanismus für die Reaktion



hat dann folgende Form:



$$\text{mit } [X] = \underbrace{1 - [DX]}_{\alpha} - [AX] = \alpha - [AX] \quad (3.3)$$

Es erweist sich als zweckmäßig, anstelle der Bilanzgleichung für $[DX]$ eine Bilanzgleichung für $\alpha = 1 - [DX]$ zu benutzen. Das dynamische Modell für den Mechanismus (3.2) besteht dann aus den folgenden Differentialgleichungen:

$$\frac{d[AX]}{dt} = k_1[A](\alpha - [AX]) - k_{-1}[AX] - 2k_3[B][AX]^2(\alpha - [AX])^2 \quad (3.4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_5[D][AX] + k_{-5} - \alpha(k_5[D] + k_{-5}) \quad (3.5)$$

Im stationären Zustand liefert Gl. (3.5) eine lineare Beziehung zwischen $[AX]$ und α und eingesetzt in Gl. (3.4) die stationäre $[AX]$ -Bilanz:

$$\underbrace{ak_1[A] - [AX](ak_1[A] + k_{-1})}_{r_C} = \underbrace{2a^2k_3[B][AX]^2(1 - [AX])^2}_{r_R} \quad (3.6)$$

$$\text{mit } a = \frac{1}{1 + K_5[D]} ; K_5 = k_5/k_{-5} .$$

Die implizite Gleichung (3.6) entspricht Gl. (2.8) und kann wie diese als Gleichgewicht zwischen Chemisorptionsgeschwindigkeit r_C und Reaktionsgeschwindigkeit r_R graphisch interpretiert werden (vgl. Abb. 2.1). Für hinreichend kleine Werte von k_{-1} treten also auch hierbei mehrfache stationäre Zustände vom Typ der A-Blockierung auf.

Die Analyse des dynamischen Verhaltens von Gl. (3.4) und (3.5) wird erleichtert, wenn man berücksichtigt, daß entsprechend den vorstehenden Überlegungen Kippschwingungen zwischen dem gezündeten und dem gelöschten Zustand nur dann auftreten können, wenn die Speicherdynamik (Gl. (3.5)) im Vergleich zur Zünd- und Löschdynamik (Gl. (3.4)) langsam erfolgt. Im Grenzfall sollte sich also Gl. (3.4) quasistationär verhalten und die Dynamik allein durch die Speicherbilanz Gl. (3.5) bestimmt werden.*)

Dieser Fall wird im folgenden untersucht. Die stationäre Form von Gl. (3.4) ist eine quadratische Gleichung in α (bzw. $\alpha - [AX]$) mit der Lösung

$$\alpha = [AX] + \frac{k_1[A]}{4k_3[B][AX]^2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{8k_3[B]k_{-1}[AX]^3}{k_1^2[A]^2}} \right). \quad (3.7)$$

Es zeigt sich, daß im allgemeinen beide Vorzeichen der Wurzel berücksichtigt werden müssen. Die stationäre Lösung besteht also aus zwei Ästen, die bei

$$[AX] = [AX]_g = \sqrt[3]{\frac{k_1^2[A]^2}{8k_3[B]k_{-1}}} \quad (3.8)$$

zusammenfallen. Ist $[AX]_g < 1$, so können stationäre Lösungen demnach nur im Bereich $0 \leq [AX] \leq [AX]_g$ existieren. Mögliche Verläufe der stationären AX-Bilanz ("d[AX]/dt = 0") sind in Abb. 3.1 skizziert. Die stationäre Lösung der α -Bilanz (d α /dt = 0) ist durch die Geradengleichung

$$\alpha = \frac{1}{1+K_5[D]} + \frac{K_5[D]}{1+K_5[D]} [AX] \quad (3.9)$$

gegeben. Die Schnittpunkte von Gl. (3.7) und (3.9) stellen die

*) Die Untersuchung der Dynamik nichtlinearer Systeme unter der oben getroffenen Voraussetzung, daß eine oder mehrere Beschreibungsgleichungen als quasistationär angenommen werden, wird im englischsprachigen Schrifttum häufig als "singular perturbation method" bezeichnet [18]. Eine lesenswerte Diskussion verschiedener Fälle ist in [19] gegeben.

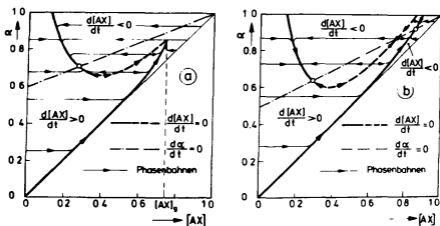


Abb. 3.1 Phasenportrait a) mit einer b) mit drei stationären Lösungen

stationären Lösungen des Gesamtsystems dar. Wie bereits diskutiert, können eine (Abb. 3.1a) oder drei (Abb. 3.1b) Lösungen auftreten. Unter der obigen Voraussetzung, daß die Dynamik des Systems bei quasistationärer AX -Bilanz nur von der α -Bilanz bestimmt wird, läßt sich das gesamte Phasenportrait direkt aus den stationären Verläufen (Gln. (3.7) und (3.9)) bestimmen. Die Phasebene (α über $[AX]$) wird durch die stationären Lösungen in verschiedene Bereiche aufgeteilt. Von physikalischem Interesse ist nur das Gebiet oberhalb der Geraden $\alpha = [AX]$ (unterhalb gilt $[X] < 0$). Die Äste der stationären AX -Bilanz trennen Gebiete mit $d[AX]/dt > 0$ von Gebieten mit $d[AX]/dt < 0$. In Gebieten mit $d[AX]/dt > 0$ sind die Phasenbahnen waagrechte, nach rechts laufende Geraden (nach Voraussetzung erfolgt die Änderung von $[AX]$ wesentlich schneller als die Änderung von α). Umgekehrt laufen in Gebieten mit $d[AX]/dt < 0$ die Phasenbahnen nach links. Daraus folgt, daß jeweils der gestrichelt gezeichnete mittlere Ast in Abb. 3.1 instabil ist, denn die Phasenbahnen streben von ihm weg. Die beiden äußeren Äste sind stabil, denn alle möglichen Phasenbahnen laufen auf sie zu. Hat das System einen Zustand auf einem stabilen Ast erreicht, so ist die

[AX]-Bilanz quasistationär und die Bewegungsrichtung wird allein durch die α -Bilanz vorgegeben. Befindet man sich z.B. unterhalb der stationären α -Geraden (Gl. (3.9)), so befindet man sich in einem Gebiet mit $d\alpha/dt > 0$. Alle Phasenbahnen bewegen sich hier auf dem Ast der AX-Bilanz in Richtung steigendes α , bis ein Schnittpunkt von α -Gerade und [AX]-Ast erreicht ist. Dieser Punkt ist nach Voraussetzung eine stabile stationäre Lösung des Gesamtsystems. An Abb. 3.1b sieht man, daß zwei solcher stabiler Lösungen (sowie eine instabile Lösung) existieren. Sie entsprechen dem gezündeten (bei niedrigem [AX]) und dem gelöschten Zustand der Reaktion (hohes [AX]). Bei etwas geänderten Parametern kann aber auch ein Phasenportrait nach Abb. 3.2a vorliegen. Der einzige

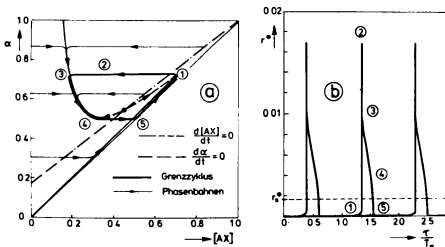
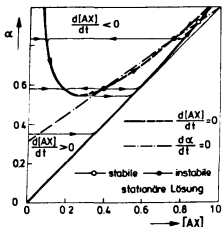


Abb. 3.2 Grenzyklus ($k_{13}^* = 0.02$, $[AX]_g = 0.7$, $k_5^* = 5$, $T_\alpha = 20000$)

stationäre Zustand ist hier instabil und die Phasenbahnen müssen in den gezeichneten Grenzyklus einlaufen. Dabei vollführen die AX-Konzentration und die Reaktionsgeschwindigkeit ausgesprochene Kippschwingungen (Abb. 3.2b), da die Phasenbahnen von waagrecht verlaufenden Stücken der AX-Bilanz weg zu dem verbleibenden stabilen Ast hinführen. Der in Abb. 3.2 durch Ziffern markierte Zusammenhang

zwischen Punkten der Phasenebene und Charakteristika der Schwingung läßt sich leicht nachvollziehen, wenn man berücksichtigt, daß die Wurzel der Reaktionsgeschwindigkeit proportional $[AX] (\alpha - [AX])$ ist. Dieser Ausdruck ist für jeden Punkt der Phasenebene leicht als Rechteckfläche darstellbar.

Eine vierte Variante des Phasenportraits ist in Abb. 3.3 gegeben.



Wie man sieht, ist hier der gezündete (linke) stationäre Betriebspunkt ein instabiler Knoten und das System muß stets in den rechten (gelöschten) Betriebspunkt einlaufen. Es ist leicht einzusehen, daß der gelöschte Betriebspunkt stets stabil sein muß, daß also Grenzzyklen, die alle drei stationären Lösungen einschließen, unter den betrachteten Bedingungen nicht möglich sind.

Abb. 3.3 Phasenportrait mit zwei instabilen Lösungen

3.4 Numerische Ergebnisse

Die bisher diskutierten Beispiele folgen aus dem theoretischen Grenzfall (quasi-)stationärer AX -Bilanz. Der Fall, daß sowohl die Dynamik der α -Bilanz als auch die der AX -Bilanz maßgebend ist, sei anhand numerischer Ergebnisse diskutiert. Es ist zweckmäßig, die Modellgleichungen (3.4) und (3.5) dazu auf die nachstehende dimensionslose Form umzuschreiben:

$$\frac{d[AX]}{d\tau} = k_{13}^* (\alpha - [AX]) - k_{-13}^* [AX] - \frac{[AX]^2 (\alpha - [AX])^2}{r^* (\alpha, [AX])} \quad (3.10)$$

$$T_\alpha \frac{d\alpha}{d\tau} = (1-\alpha) - k_5^* (\alpha - [AX]) \quad (3.11)$$

wobei $k_{13}^* = \frac{k_1[A]}{2k_3[B]}$; $k_{-13}^* = \frac{k_{-1}}{2k_3[B]}$; $k_5^* = \frac{k_5[D]}{k_{-5}}$;

$\tau = 2k_3[B] \cdot t$ und $T_\alpha = 2k_3[B]/k_{-5}$.

Die stationäre Lösung hängt somit nur von den drei Parametern k_{13}^* , k_{-13}^* und k_5^* ab. (Im folgenden wird aus Gründen der Anschaulichkeit anstelle von k_{-13}^* stets der Parameter $[AX]_g = \sqrt[3]{k_{13}^{*2}/(4k_{-13}^*)}$ - siehe Gl. (3.8) - angegeben.) Im dynamischen Fall kommt zusätzlich der Parameter T_α hinzu.

$T_\alpha \rightarrow \infty$ stellt den vorstehend diskutierten Grenzfall quasistationärer AX-Bilanz dar. Abb. 3.4 zeigt, wie sich Grenzzyklus und

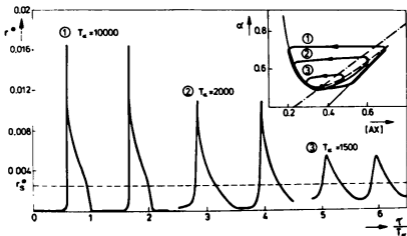


Abb. 3.4 Schwingungsform und Grenzzyklus in Abhängigkeit von T_α ($k_{13}^* = 0.02$, $[AX]_g = 0.7$, $k_5^* = 3.5$)

Schwingungsform verändern, wenn T_α erniedrigt wird. Bei $T_\alpha = 1250$ existieren harmonische Dauerschwingungen kleiner Amplitude um den stationären Wert der Reaktionsgeschwindigkeit $r_S^* = [AX]_S^2 (\alpha_S - [AX]_S)^2$ (ohne Abb.). Bei $T_\alpha = 1200$ ist das System stabil. Es ist ein allgemeines Ergebnis, daß die oszillatorische Stabilität mit abnehmendem T_α zunimmt. Im Grenzfall $T_\alpha = 0$ ist die α -Bilanz quasistationär

und aufgrund von Überlegungen, die den vorher getroffenen entsprechen, folgt, daß das System oszillatorisch stabil sein muß (die stationäre α -Bilanz steigt monoton an). Der integrale Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeit in den Schwingungen der Abb. 3.4 liegt stets unter dem entsprechenden Wert r_S des (instabilen) stationären Betriebspunktes. Diese Beobachtung wurde auch bei allen anderen berechneten Grenzschwingungen gemacht.

Nicht immer erfolgt der Übergang zwischen oszillatorisch stabilem und instabilem Gebiet bei Veränderung von T_α kontinuierlich wie in Abb. 3.4 ("weicher" Schwingungseinsatz). Abb. 3.5 zeigt ein Beispiel, in dem der gezeichnete Grenzzyklus bei Erniedrigung von T_α unter $T_\alpha = 4000$ schlagartig zusammenbricht ("harter" Schwingungseinsatz).

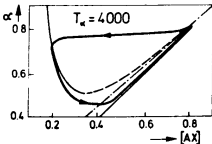


Abb. 3.5

Kleinster stabiler Grenzzyklus mit $k_{13}^* = 0.02$, $[AX]_g = 0.8$, $k_5^* = 10$

Scheinbar spontane Übergänge zwischen oszillatorisch stabilem und instabilem Verhalten sowie zwischen gezündetem und gelöschtem Zustand wurden auch im Experiment häufig beobachtet [8;10;14;16] und auf eine hohe parametrische Empfindlichkeit zurückgeführt. Abb. 3.6 und 3.7 zeigen als Beispiele, wie solche sprunghaftigen Übergänge mit den entwickelten Vorstellungen gedeutet werden können. In Abb. 3.6 besitzen die beiden stabilen Lösungen nur einen sehr schmalen Stabilitätsbereich. Daher reicht eine geringfügige Störung aus, um das System in einen anderen stationären Zustand zu überführen. So

wurde z.B. bei $\tau/T_\alpha = 10$ und $\tau/T_\alpha = 30$ die Konstante k_{13}^* (also die Gaskonzentration [A] oder [B]) für die Dauer von 0.1 T_α um 3 % erhöht beziehungsweise erniedrigt. Diese kurzzeitige Störung reichte aus, das System zunächst in den gezündeten und dann wieder zurück in den ungezündeten Zustand zu überführen. In Abb. 3.7 wird

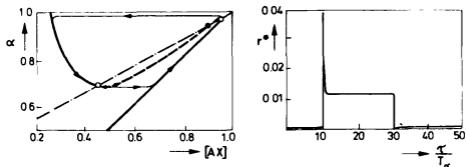


Abb. 3.6 Sprungförmige Übergänge zwischen gelöschtem und gezündetem Zustand infolge von Störungen in der Gaskonzentration ($k_{13}^* = 0.05$, $[AX]_g = 0.95$, $k_5^* = 1.3$)

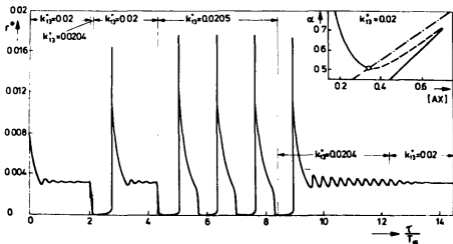


Abb. 3.7 Parameterempfindlichkeit der Reaktion ($[AX]_g = 0.7$, $k_5^* = 3$, $T_\alpha = 10000$)

ein System betrachtet, das nur einen gezündeten Betriebspunkt mit (bei $k_{13}^* = 0.02$) schmalem Stabilitätsbereich besitzt. Die in der Abbildung vermerkten geringfügigen Störungen in k_{13}^* (bzw. den Ausgangskonzentrationen) führen zu sehr unterschiedlichem Systemverhalten, das von einmaligem starken Überschwingen über ausgeprägte Kippschwingungen (harter Schwingungseinsatz) bis zu schwach gedämpften harmonischen Schwingungen reicht.

3.5 Mögliche Speichersritte

Maßgebend für das Auftreten von Schwingungen war die Einfügung eines Speicherschlittes in das Reaktionsschema. Dieser Speicherschlitt bewirkte durch Bereitstellen oder Verbrauch von Leerstellen das fortwährende Kippen der Reaktion von gezündeten Zuständen in gelöschte und wieder zurück in gezündete Zustände.

Als Speicherschlitt wurde bislang die reversible Chemisorption eines an der Reaktion unbeteiligten Stoffes betrachtet. Ebensogut kann es sich dabei aber auch um die reversible Chemisorption eines Reaktionspartners handeln, wobei der chemisorbierte Komplex nicht an der Reaktion teilnimmt. Im betrachteten Beispiel könnte der Speicherschlitt z.B. durch



ersetzt werden, wobei R einer der Reaktionspartner (A,B,C) ist und RX_1 nicht an der Reaktion teilnimmt. Das würde bedeuten, daß für den Stoff R zwei verschiedene Chemisorptionsformen mit stark unterschiedlicher Reaktivität existieren. Dabei braucht die nichtreaktive Form RX_1 nicht wie in Gl. (3.12) durch direkte Chemisorption zu entstehen, sondern kann aus der Umwandlung eines bereits bestehenden Oberflächenkomplexes hervorgehen. Dieser Fall sei an folgendem Beispiel betrachtet:



Nimmt man an, daß sich die B-Chemisorption nach Schritt 2 im Gleichgewicht befindet, und daß Schritt 5 den (langsamen) Speicherschritt darstellt, so wird die Reaktion durch die beiden folgenden Differentialgleichungen beschrieben:

$$\frac{d[AX]}{dt} = k_{13}'(\alpha - [AX]) - k_{-13}'[AX] - [AX]^p(\alpha - [AX])^2 \quad (3.14)$$

$$T_\alpha' \frac{d\alpha}{dt} = 1 - \alpha - k_5'(\alpha - [AX])^2 \quad (3.15)$$

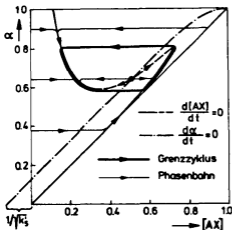
Dabei ist $\alpha = 1 - 2[BX_2]$, und k_{13}' , k_{-13}' , k_5' und T_α' berechnen sich wie im vorhergehenden Beispiel aus Geschwindigkeitskonstanten und Zulaufkonzentrationen. Die stationäre Lösung von Gl. (3.14) lautet

$$\alpha_{1/2} = [AX] + \frac{k_{13}'}{2[AX]^p} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4k_{-13}'}{k_{13}'} [AX]^{p+1}} \right\}. \quad (3.16)$$

Für $p \geq 1$ besitzt sie das gleiche prinzipielle Verhalten wie die früher diskutierte Gl. (3.8). Die stationäre α -Bilanz (Gl. (3.15)) lautet

$$[AX] = \alpha - \sqrt{\frac{1}{k_5'} (1 - \alpha)} \quad (3.17)$$

und ist im Gegensatz zu vorher keine Gerade, sondern besitzt den in Abb. 3.8 gezeichneten Verlauf. Wie man erkennt, unterscheidet



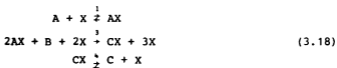
sich das Phasenportrait nicht grundsätzlich von den in Abschnitt 3.3 und 3.4 untersuchten Fällen, so daß ein vergleichbares oszillatorisches Verhalten erwartet werden kann. Entsprechende Schlußfolgerungen gelten auch für den Fall, daß Schritt 5 im Schema Gl. (3.13) durch den Schritt



ersetzt wird.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob nicht der Desorptionsschritt des Produkts, also z.B. Schritt 4 im nachfolgenden Schema, die Funktion des Speicherschrittes übernehmen kann.

Abb. 3.8 Phasenportrait für Reaktion nach Gl. (3.13)



In der Tat liefert eine Analyse dieses Mechanismus stationäre Verläufe der AX - und der α -Bilanz (hier: $\alpha = 1 - [CX]$), die den in Abb. 3.8 gezeigten entsprechen. Trotzdem muß das System nach der in Abschnitt 3.2 (bzw. im Anhang) durchgeführten Stabilitätsanalyse oszillatorisch stabil sein. Der scheinbare Widerspruch löst sich, wenn man feststellt, daß für den Mechanismus (3.18) die Dynamik von AX - und α -Bilanz über den Reaktionsschritt so miteinander verkoppelt sind, daß unter den Bedingungen von Abb. 3.8 die AX -Bilanz nicht als quasistationär betrachtet werden kann. (Auch aus physikalischen Gründen ist leicht einzusehen, daß Schritt 4 in Gl. (3.18) als Speicher schlecht geeignet ist, denn nach jedem Zünden sollten in Schritt 4 frei werdende Leerstellen besetzt werden. Das wird aber durch die gleichzeitig ansteigende Konzentration von CX weitgehend verhindert. Eine entsprechende Überlegung gilt für das Löschen.)

3.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Analyse des in Kapitel 2 untersuchten Reaktionssystems brachte keine Hinweise auf mögliche oszillatorische Instabilität. Daher wurde aufgrund physikalischer Überlegungen ein weiterer Reaktionsschritt postuliert. Im einfachsten Fall ist dies ein Speichermechanismus, der nach dem Löschen der Reaktion Leerstellen bereitstellt und nach dem Zünden Leerstellen verbraucht. Auf diese Weise werden Kippschwingungen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem gezündeten und dem gelöschten Zustand erzeugt. Die Stabilitätsanalyse wird besonders einfach, wenn man davon ausgeht, daß sich die Reaktionsgleichungen mit Ausnahme der Speicherbilanz im quasistationären Zustand befinden. Der allgemeinere Fall, daß sowohl die Dynamik der Reaktion als auch die der Speicherbilanz von Bedeutung ist, wurde anhand numerischer Ergebnisse diskutiert.^{*)} Das Schwerkraft der numerischen Untersuchung lag auf dem Einfluß der dyna-

^{*)} Im betrachteten Beispiel 2. Ordnung wäre auch eine vollständige Stabilitätsanalyse auf der Grundlage der Bifurkationstheorie möglich gewesen. Auf diese Weise haben kürzlich *Uppal, Ray und Poore* [20] eine vollständige Analyse von thermischen Instabilitäten in Rührkesselreaktoren durchgeführt.

mischen Parameter auf die Schwingungsform sowie auf der Demonstration der Parameterempfindlichkeit der Reaktion.

Die Untersuchung erfolgte anhand des vereinfachten Einführungsbeispiels aus Abschnitt 2.1. Mit den benutzten Methoden lassen sich aber auch komplexere Mechanismen wie das in Abschnitt 2.7 diskutierte Schema, vermehrt um einen Speicherschritt, behandeln. Das System wäre dann von dritter Ordnung, und entsprechend der größeren Vielfalt der stationären Lösungen ist ein komplexeres dynamisches Verhalten zu erwarten.

Das bei der Analyse benutzte mathematische Verfahren (singular perturbation method [18]) beruht auf der Annahme, daß sich das Reaktionssystem in zwei Teilsysteme aufspalten läßt. Dabei verhält sich ein Teilsystem quasistationär, und die Dynamik wird ausschließlich durch das zweite Teilsystem bestimmt. Kippschwingungen treten immer dann auf, wenn

- a) das quasistationäre Teilsystem mehrfache Lösungen besitzt (dazu muß es ein Polynom von mindestens 3. Ordnung in einer der Zustandsvariablen enthalten),
- b) stationäre Lösungen des Gesamtsystems nur auf einem instabilen Ast des quasistationären Teilsystems existieren.

Ist das dynamische Teilsystem erster oder zweiter Ordnung, so läßt sich das Gesamtverhalten besonders anschaulich in Phasenebene bzw. Phasenraum darstellen (s. dazu *Zeemann* [19]).

4. DIE CO-OXYDATION AN PLATIN

4.1 Einleitung

Die von *Wicke* und Mitarbeitern bei der CO-Oxydation an Pt aufgedeckten Instabilitäten gaben den Anstoß für die in Kapitel 2 und 3 durchgeführte Stabilitätsanalyse von Reaktionsmechanismen für heterogene Oberflächenreaktionen. Daher ist es naheliegend, die gewonnenen Ergebnisse auf diese Reaktion anzuwenden. Es kann allerdings nicht das Ziel dieses Kapitels sein, einen allgemeinen Reaktionsmechanismus für die CO-Oxydation an Platin zu postulieren und durch quantitativen Vergleich mit veröffentlichten Messungen zu verifizieren. Dazu sind zum einen die veröffentlichten experimentellen Ergebnisse nicht ausreichend, zum anderen ist der benutzte Langmuir-Ansatz für Chemisorption, Reaktion und Desorption in seinem Gültigkeitsbereich stark eingeschränkt. Wenn trotzdem an einzelnen Beispielen ein quantitativer Vergleich Experiment - Modell durchgeführt wird, so soll damit getestet werden, inwieweit sich die Klasse der untersuchten Reaktionsgeschwindigkeitsmodelle zu einer befriedigenden formalkinetischen Beschreibung der beobachteten Phänomene eignet.

Da bei der experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an porösen Kontakten die Ergebnisse häufig durch Diffusionshemmung beeinflusst werden, ist weiterhin interessant, welchen Einfluß die Porendiffusion auf die meßbare Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich kinetischer Instabilitäten besitzt. Und schließlich interessiert die Auswirkung dieser kinetischen Instabilitäten auf das Verhalten eines Festbettreaktors. Diese Punkte sollen im folgenden untersucht werden. Von Interesse ist dabei nur das Verhalten in den Konzentrations- und Temperaturbereichen, in denen kinetische Instabilitäten bei der CO-Oxydation an Pt beobachtet wurden, d.h. für 0 - 10 Vol%CO in Luft oder O₂ und Temperaturen zwischen 100 und 250 °C.

4.2 Zur Kinetik der CO-Oxydation an Platin

Über Reaktionsmechanismen und Kinetik der CO-Oxydation an Platin (und an dem ähnlich wirkenden Palladium) existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Trotzdem besteht noch keine Übereinstimmung über den vermutlichen Mechanismus der Reaktion. Die meisten der neueren Arbeiten [21 - 25] stützen sich auf Experimente an Einkristallflächen oder (polykristallinen) Platinfolien im Hochvakuum (HV) und Ultrahochvakuum (UHV). Dabei besteht Einigkeit darin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von CO im Temperaturbereich zwischen 150 und 250°C sowohl unter Hochvakuumbedingungen [21] als auch bei Normaldruck [6,7,9,26] prinzipiell den in Abb. 4.1a dargestellten Verlauf besitzt. Bemerkens-

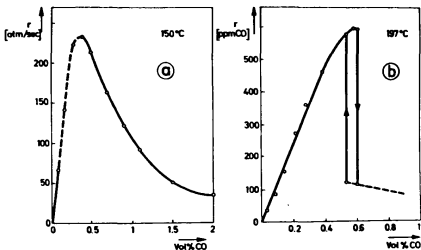


Abb. 4.1 Gemessene Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe
 a) nach *Jakubith* [9] an Pt-Drahtnetz bei 150°C
 b) nach *Feldmann* [12] an platinierterem Pt-Drahtnetz bei 197°C

wert ist, daß Mehrdeutigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit nach Art der A-Blockierung (Abb. 4.1b) bisher nur unter Normaldruck und nur an Katalysatoren hoher spezifischer Oberfläche (Trägerkatalysatoren [6,10,12,14] und platinierterem Platin-Drähten [12]) beobachtet wurden.

Trotz der im Prinzip übereinstimmenden experimentellen Ergebnisse wurden diese unterschiedlich gedeutet und zwar

- a) als Eley-Rideal Reaktion, wobei CO zwar chemisorbiert, aber nur gasförmiges CO mit adsorbiertem Sauerstoff reagieren kann^{*)},
- b) als Langmuir-Hinshelwood Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und adsorbiertem CO^{*)},
- c) durch die Annahme, daß die Reaktion sowohl nach Eley-Rideal (ER) als auch nach Langmuir-Hinshelwood (LH) ablaufen kann.

Die letzte Deutung findet zur Zeit die meisten Befürworter. Dabei scheint insbesondere gesichert, daß die Reaktion nach einem LH-Mechanismus ablaufen kann. Das beweisen übereinstimmende Messungen verschiedener Forscher [12,21,22,25], die einen CO-vorbelegten Kontakt nach Abpumpen von CO aus dem Gasraum einem Sauerstoffstrom aussetzten und die (verzögert einsetzende) CO₂-Bildung als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmten. Ergebnisse des umgekehrten Experiments, bei dem ein O₂-vorbelegter Kontakt nach Abpumpen von O₂ aus dem Gasraum einem CO-Strom ausgesetzt wurde [12,21,24,25], werden als Beweis für einen ER-Mechanismus angeführt, da die Reaktion auch bei niedrigen Temperaturen bei Zugabe von CO unverzögert einsetzt. *Bonsel* und *Ku* [25] sowie *Palmer* und *Smith* [23] weisen allerdings darauf hin, daß der Schluß auf einen ER-Mechanismus nicht zwingend ist. Das gemessene Verhalten läßt sich auch dahingehend interpretieren, daß CO bei einer voll mit Sauerstoff belegten Oberfläche kooperativ (d.h. z.B. in den Zwischenräumen zwischen den Sauerstoffatomen) chemisorbieren kann. Diese Vermutung wird durch die Feststellung gestützt, daß die maximale Oberflächenbedeckung von CO unter UHV-Bedingungen um den Faktor 2 bis 5 größer ist als die von O₂ [22,23,24]. So fand z.B. *Winterbottom* [22], daß O₂ auf einer CO-vorbelegten Oberfläche erst dann chemisorbieren kann, wenn das als CO₀ bezeichnete Adsorptionsystem von der Oberfläche

^{*)} Literaturzusammenstellungen getrennt nach Befürwortern von Eley-Rideal und Langmuir-Hinshelwood sind in [27] zu finden.

desorbiert war und nur nach CO_β vorlag (es galt $[\text{CO}_\alpha]_{\text{max}} \approx [\text{CO}_\beta]_{\text{max}}$). Auch der im Vergleich zu Sauerstoff große Haftkoeffizient ("sticking probability") von CO [24] sowie die viel grössere Oberflächenbeweglichkeit [23] unterstützen die Annahme von kooperativer Chemisorption von CO auf O_2 -belegten Flächen.

Der Schluß von Ergebnissen aus Experimenten unter Hochvakuumbedingungen auf die Verhältnisse bei Normaldruck ist nicht ganz unproblematisch. Man kann aber zumindest sagen, daß die Annahme eines 'LH-Mechanismus' für die CO-Oxydation an Platin dem bisherigen Kenntnisstand über die Kinetik dieser Reaktion nicht widerspricht. Damit kommt das in Kapitel 2 untersuchte allgemeine Reaktionsschema für diese Reaktion in Betracht und es gilt, die Größe der stöchiometrischen Koeffizienten l, m, n, p und q abzuschätzen. Daß die Chemisorption von O_2 dissoziativ erfolgt, d.h. daß zwei Oberflächenplätze pro Molekül O_2 benötigt werden, gilt allgemein als gesichert [21-25]. Bei der Chemisorption bzw. Desorption von CO wurden zwar bis zu vier unterscheidbare Chemisorptionszustände festgestellt [24,28,29], aber es wird meist angenommen, daß CO linear (also an jeweils einem Oberflächenplatz pro Molekül) chemisorbiert. Das Reaktionsprodukt CO_2 war unter allen bisher festgestellten Bedingungen ohne Einfluß auf den Reaktionsablauf [21,30], woraus gefolgert werden kann, daß die Reaktion irreversibel abläuft. Im hier interessierenden Temperaturbereich zwischen 100 und 250°C tritt keine meßbare Chemisorption von CO_2 auf [22]. Damit läßt sich als einfachster Fall der folgende Reaktionsmechanismus postulieren:



Dieser Mechanismus ist identisch mit dem in Abschnitt 2.7 analysierten Beispiel mit $m = 2$. Wie an Abb. 2.7c und Abb. 2.9a zu sehen ist, ist er fähig, die experimentell ermittelten verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe nach Abb. 4.1 qualitativ richtig wiederzugeben. Im Grenzfall, daß Chemisorption und Desorption von O_2 (Schritt 2) viel schneller ablaufen als Reaktionsschritt 3,

und daß außerdem die Konzentration an O_2X stets sehr klein ist ($k_{-2} \gg k_2[O_2]$), läßt sich das System, Gl. (4.1), approximieren durch



Dieser Mechanismus wurde im Einführungsbeispiel (Abschnitt 2.1) untersucht. Um oszillatorische Instabilität zu zeigen, muß der Mechanismus um einen Speicherschnitt erweitert werden. Der für die nachfolgende Anwendung einfachste Fall besteht in der Annahme, daß Sauerstoff in einer zweiten, nicht reaktiven Modifikation auf der Oberfläche chemisorbiert gemäß



Es gibt experimentell Hinweise für die obige Annahme, daß O_2 in verschiedenen Modifikationen auf der Oberfläche chemisorbiert [24], jedoch ist die Frage nach den Mechanismen für die Sauerstoff-Chemisorption an Pt offensichtlich sehr komplex und zur Zeit noch keinesfalls geklärt [23]. Daher sei Schritt (4.2b) nur stellvertretend für einen oder mehrere Speicherschnitte benutzt, deren Form noch zu bestimmen bleibt.

Mechanismus(4.2) zeigt das gleiche stationäre Verhalten der A-Blockierung (CO-Blockierung) wie der allgemeinere Mechanismus(4.1) (gegebenenfalls erweitert um den Speicherschnitt (4.2b)). Für eine quantitative Beschreibung der stationären Reaktionsgeschwindigkeitsabhängigkeit im Bereich mehrfacher stationärer Lösungen scheint er allerdings nicht so gut geeignet, da er den in neuesten Messungen festgestellten sägezahnförmigen Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf (Abb. 4.1b) nicht genügend genau nachzubilden vermag. Wegen seiner einfachen mathematischen Form und anschaulichen geometrischen Interpretierbarkeit sei er trotzdem den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt.

Die für Mechanismus (4.2) geltenden Bilanzgleichungen sind nachstehend noch einmal aufgeführt:

$$\frac{d[\text{COX}]}{dt} = k_1 [\text{CO}] (\alpha - [\text{COX}]) - k_{-1} [\text{COX}] - 2k_3 [\text{O}_2] [\text{COX}]^2 (\alpha - [\text{COX}])^2 \quad (4.3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_5 [\text{O}_2] [\text{COX}] + k_{-5} - \alpha (k_5 [\text{O}_2] + k_{-5}) \quad (4.4)$$

wobei $\alpha = 1 - [\text{O}_2\text{X}]$. Im stationären Fall gilt entsprechend Gl. (3.6) mit $a = 1/(1 + K_5 [\text{O}_2])$

$$\underbrace{\frac{k_1'}{ak_1} [\text{CO}] (1 - [\text{COX}]) - k_{-1} [\text{COX}]}_{r_C} = \underbrace{\frac{k_3'}{2a^2 k_3} [\text{O}_2] [\text{COX}]^2 (1 - [\text{COX}])^2}_{r_R} \quad (4.5)$$

Setzt man $k_1' = ak_1$ und $k_3' = a^2 k_3$, so ist die stationäre Beziehung identisch mit der in Abb. 2.1 diskutierten Gl. (2.8).

4.3 Eindeutiger und mehrdeutiger Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit

Mehrdeutigkeiten im Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf wurden bisher nur an stark strukturierten Platinoberflächen (platinieren Drähten und Pt-Trägerkatalysatoren), nicht jedoch an blanken Drähten, Folien oder Einkristallen beobachtet. *Feldmann* [12] vermutet, daß ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenkonzentration aktiver Zentren und der Neigung zu statischer Instabilität besteht. In Abschnitt 2.1 wurde eine stationäre Stabilitätsbedingung (Gl. 2.9) abgeleitet. Auf den hier vorliegenden Fall umgeschrieben ergibt sich als Bedingung für Mehrdeutigkeit

$$\frac{k_{-1}}{k_3} < 0.0258 [\text{O}_2] a^2. \quad (4.6)$$

Das Verhältnis k_{-1}/k_3 sollte also mit steigender Oberflächenkonzentration abnehmen. Um das zu zeigen, sei noch einmal die Reaktionsgleichung für die chemisorbierten CO-Moleküle gemäß Reaktionsschema Gl. (4.2a) angegeben, wobei diesmal die tatsächlich maßgebenden Oberflächenkonzentrationen n_i (in Mole des Stoffes i pro Einheit Katalysatoroberfläche) benutzt werden.

Es gilt

$$\frac{dn_{\text{COX}}}{dt} = k_1 [\text{CO}] n_X - k_{-1} n_{\text{COX}} - k_3^* [\text{O}_2] n_{\text{COX}}^2 n_X^2.$$

Umgeschrieben auf die bisher benutzten normierten Oberflächenkonzentrationen $[X]$, $[\text{COX}]$ (Mole Oberflächenspezies pro Mol aktiver Zentren, $[X] = n_X/n_{\text{ges}}$, $[\text{COX}] = n_{\text{COX}}/n_{\text{ges}}$) folgt, daß

$$k_3 = n_{\text{ges}}^3 k_3^*,$$

wobei n_{ges} die Molkonzentration aktiver Zentren bezogen auf die Katalysatoroberfläche darstellt, und aus Gl. (4.6) folgt

$$\frac{k_{-1}}{k_3^* n_{\text{ges}}^3} < 0.0258 [\text{O}_2] a^2. \quad (4.7)$$

Der instabilitätfördernde Einfluß von n_{ges} ist somit offensichtlich. Hinzu kommt, daß stark strukturierte Oberflächen im Vergleich zu glatten Oberflächen eine besonders große Anzahl hochaktiver Oberflächenplätze besitzen, auf denen k_1 (Chemisorption) groß und k_{-1} (Desorption) klein ist.

Die experimentell beobachtete Tatsache, daß die Hysterese zwischen Zünden und Löschen der Reaktion mit steigender Temperatur zunimmt, läßt sich dahingehend deuten, daß der Reaktionsschritt eine größere Aktivierungsenergie besitzt als der Desorptionsschritt ($E_3 > E_{-1}$).

4.4 Die CO-Oxydation im Kreislaufreaktor

Unter Normaldruckbedingungen wurde die CO-Oxydation an Pt entweder im Kreislaufreaktor [7,9,13,26] oder am Einzelkorn [6,10,14] bzw. im Differentialreaktor [12,14] untersucht. Die Experimente mit Pt-Drahtnetz im Kreislaufreaktor haben den Vorteil, daß dabei die Forderungen nach isothermer Reaktionsführung und Abwesenheit von Stofftransporthemmung recht gut erfüllt sind. Daher sei hierfür ein Vergleich von Experiment und Modell durchgeführt. Zugrundegelegt ist das Reaktionsschema Gl. (4.2). Die Reaktionsgeschwin-

digkeitsgleichungen Gl. (4.3) und Gl. (4.4) müssen um Bilanzgleichungen für die Gaskonzentrationen der Reaktionspartner im Kreislaufreaktor erweitert werden. Da bei den betrachteten Experimenten Sauerstoff stets in großem Überschuß vorlag, braucht nur die [CO]-Bilanz berücksichtigt zu werden. Wegen des hohen Umpumpverhältnisses im Kreislaufreaktor ist dieser näherungsweise als Rührkesselreaktor beschreibbar, und die [CO]-Bilanz lautet:

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \underbrace{q}_{r_T} (c_0 - [\text{CO}]) + \underbrace{(k_{-1}[\text{COX}] - k_1[\text{CO}](a - [\text{COX}]})}_{r_C^*} S_C \quad (4.8)$$

Darin ist q der Zulaufstrom, V das Reaktorvolumen, c_0 die CO-Konzentration im Zulauf und S_C die spezifische Oberfläche des Pt-Drahtnetzes, bezogen auf das Reaktorvolumen.

Die stationäre Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (4.5), multipliziert mit S_C , lautet:

$$\underbrace{\frac{r_C^*}{k_1^* S_C [\text{CO}] (1 - [\text{COX}]) - k_{-1}^* S_C [\text{COX}]}}_{k_1^*} = \underbrace{\frac{r_R^*}{2k_3^* S_C [\text{O}_2] a^2 [\text{COX}]^2 (1 - [\text{COX}])^2}}_{k_3^*} \quad (4.9)$$

Berücksichtigt man, daß für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit r_{\max} gilt (vgl. Abb. 2.1)

$$r_{\max} = k_3^* a^2 / 16 ,$$

und daß maximale Reaktionsgeschwindigkeit gerade bei

$$[\text{CO}] = [\text{CO}]_{\max} = (2r_{\max} + k_{-1}^*) / k_1^*$$

auftritt, so läßt sich Gl. (4.9) umschreiben zu

$$\underbrace{\frac{2r_{\max} + k_{-1}^*}{[\text{CO}]_{\max}}}_{r_C^*} [\text{CO}] (1 - [\text{COX}]) - k_{-1}^* [\text{COX}] = \underbrace{16r_{\max} [\text{COX}]^2 (1 - [\text{COX}])^2}_{r_R^*} \quad (4.10)$$

Für jedes $[COX]$ folgt aus Gl. (4.10) ein Wert für r_R^* , und da im stationären Zustand die Reaktionsgeschwindigkeit $r([CO]) = r_R^*([COX]) = r_C^*([CO], [COX])$ sein muß, folgt aus r_C^* die zugehörige CO-Konzentration $[CO]$. Wie man an Gl. (4.10) erkennt, läßt sich die Form des Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufs bei gegebenem r_{max} und $[CO]_{max}$ nur durch k_{-1}^* beeinflussen. Diese Tatsache wird bei der folgenden Modellanpassung ausgenutzt.

Der Modellanpassung zugrundegelegt seien die experimentellen Ergebnisse von Hugo und Jakubith [7,9]. Abb. 4.2a zeigt den statio-

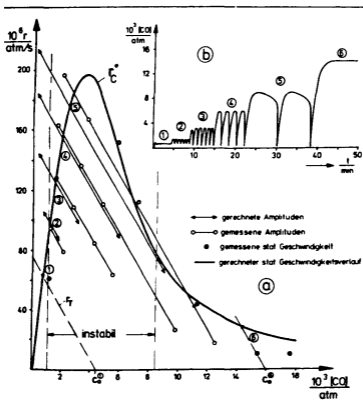


Abb. 4.2 a) Stationäre Reaktionsgeschwindigkeit und Schwingungsamplituden in Experiment [7,9] und im Modell und b) berechnete Grenzschwingungen im Kreislaufreaktor bei 123°C

nären Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf r über $[CO]$ bei $123^{\circ}C$ aufgrund experimenteller Ergebnisse und der Modellanpassung. Die benutzten kinetischen Parameter sind in Tabelle 4.1 auf-

Tabelle 4.1 Kinetische Parameter der Modellrechnung im Kreislaufreaktor

$$k_1 = 1296 \text{ 1/s}; \quad k_{-1} = 0.125 \text{ 1/s}; \quad k_5[O_2] = 0.3125 \text{ 1/s}; \\ k_{-5} = 0.0208 \text{ 1/s}; \quad k_3[O_2] = 170.7 \text{ 1/s}; \quad SC = 0.00236.$$

geführt. Dabei folgten k_3^* und k_1^* aus r_{\max} und $[CO]_{\max}$ und k_{-1}^* aus der Anpassung des stationären Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufs. Die übrigen kinetischen Parameter wurden durch Anpassung der Oszillationsgrenzen (aus den linearisierten Bilanzgleichungen berechenbar) erhalten. Die Verweilzeit V/q wurde in Übereinstimmung mit den Experimenten zu $V/q = 1 \text{ min}$ gewählt.

Ist der stationäre Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf $r([CO]) = r_C^*([CO])$ bekannt, so läßt sich bei gegebenem c_0 die stationäre Reaktorkonzentration leicht dadurch finden, daß man gemäß der stationären Form von Gl. (4.8) die Transportgerade r_T (Steigung: $-q/V$, Abszissenabschnitt: c_0) mit r_C^* zum Schnitt [4]. So ergibt sich in Abb. 4.2a mit wachsendem c_0 eine Folge stabiler stationärer Zustände - z.B. (1) - bis die untere Oszillationsgrenze erreicht ist. Wird c_0 weiter erhöht, so liefert die Modellrechnung Grenzschrwingungen, deren Amplituden und Perioden mit c_0 ansteigen (Nr. (2) bis (5) in Abb. 4.2a und b), bis die obere Oszillationsgrenze überschritten wird und nur noch stabile "gelöschte" Betriebszustände existieren (z.B. Nr. (6)). Nahe der oberen Stabilitätsgrenze zeigen die Grenzschrwingungen den Charakter von ausgeprägten Kippschrwingungen (Abb. 4.3). Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu den Kippschrwingungen in Abschnitt 3.3 nur eine sprungförmige Änderung von $[COX]$ und zwar während des "Zündens" der Reaktion auftritt. Es erscheint erfolgversprechend, das Systemverhalten in Anlehnung an Untersuchungen von Zeemann [19] im dreidimensionalen Phasenraum genauer zu analysieren.

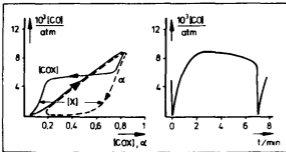


Abb. 4.3

Phasenportrait und Zeitverlauf der Kipp-schwingung (5) ($c_0=0.01285$ atm)

Im folgenden sei jedoch nur der Vergleich von Experiment und Modell-rechnung diskutiert. Stationärer Reaktionsge-schwindigkeitsverlauf und oszillatorischer Instabi-litätsbereich stimmen in Experiment und Modell hin-reichend überein. Bei den Schwingungsformen ergeben sich allerdings Unter-schiede. Das Experiment liefert zwar bei niedri-

gen c_0 -Werten kleine konstante Dauerschwingungen, die in Amplitude und Frequenz der Rechnung entsprechen. Mit steigendem c_0 nimmt je-doch die Frequenz der Schwingungen im Experiment zu, wobei kleine Schwingungen hoher Frequenz von hohen Überschwüngen niedriger Fre-quenz (vergleichbar den Schwingungen Nr. (4) und (5) in Abb. 4.2b) unterbrochen werden. In Abb. 4.2a sind gemessene und gerechnete Amplituden als Balken längs den Transportgeraden eingetragen.

Der sehr zufällige Charakter der in [7] gemessenen Schwingungen könnte mit der in Abschnitt 3.4 diskutierten Parameterempfindlich-keit der Grenzschwingungen begründet werden. Es sei in dem Zusam-menhang auf andere von Hugo veröffentlichte Messungen [31] ver-wiesen, die einen reproduzierbaren Verlauf zeigen, wobei die Schwingungsform der CO-Konzentration mit der in Abb. 4.3 berech-neten nahezu identisch ist. Auch Carberry und Mitarbeiter [26] fin-den in ihrem vermutlich sehr gleichmäßig durchmischten "rotating basket"-Reaktor ein kontinuierliches Ansteigen der Schwingungs-amplituden mit c_0 .

Als andere Möglichkeit, die in [7] gefundene Ungleichmäßigkeit der Schwingungen zu erklären, könnte folgendes Argument benutzt werden: Verschiedene Bereiche des Katalysators schwingen wegen etwas unterschiedlichem kinetischen Verhalten mit verschiedener Frequenz, wobei über den Gasraum eine Verkopplung erfolgt (überlagerte Schwingungen). Diese Deutung konnte mit dem zugrundegelegten Mechanismus nicht verifiziert werden. Der Einfluß der CO-Konzentration im Gasraum war in allen gerechneten Fällen so dominierend, daß die Teilschwingungen sofort synchronisiert wurden.

Dieses Ergebnis erscheint für die Deutung der isothermen Schwingungen in Einzelkörnern und dünnen Pulverschichten von Bedeutung. Offensichtlich werden auch dort die zunächst unabhängigen Teilschwingungen in verschiedenen Korn- bzw. Pulverbereichen über die CO-Konzentration in der gemeinsamen Gasgrenzschicht synchronisiert.

4.5 Die CO-Oxydation am Einzelkorn

Messungen in gut durchmischten Reaktoren (Kreislaufreaktoren etc.) haben den Nachteil, daß im ansteigenden Ast des Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufs und in der Umgebung des Geschwindigkeitsmaximums die vorstehend diskutierten Grenzschrwingungen auftreten. Außerdem läßt sich die Verweilzeit nicht beliebig verkleinern (und damit die Transportgerade nicht beliebig aufsteilen), so daß eine genaue Messung von Zünd- und Löschgrenzen im Bereich mehrfacher stationärer Lösungen nicht möglich ist. Mehrfache stationäre Zustände der Reaktionsgeschwindigkeit wurden daher bisher nur an Einzelkörnern [6,10,14] oder dünnen Pulverschichten [14] bzw. Drahtnetzen [12], also in Differentialreaktoren gemessen.

Abb. 4.4 zeigt eine Gegenüberstellung von Messungen des Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufs am Einzelkorn nach *Fieguth* [6,10] mit einer Berechnung nach Gl. (4.5). Die aus einer Anpassung ähnlich wie in Abschnitt 4.4 gewonnenen kinetischen Konstanten sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

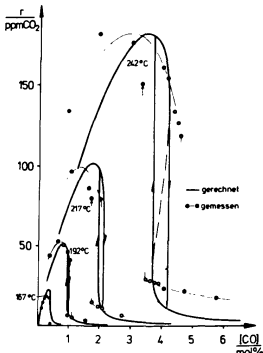


Abb. 4.4 Stationärer Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf am Einzelkorn nach Messungen von *Fieguth* [6,10] und im Modell

Tabelle 4.2 Kinetische Parameter der Einzelkorn-Berechnung
(k_i in mole CO pro Korn·sec, E in kcal/kmol)

$$k_{10} = 0.14 \cdot 10^{-4}; \quad E_1 = 0; \quad k_{-10} = 0.375 \cdot 10^{-3}; \quad E_{-1} = 10000.$$

$$k_{30}[O_2] = 3.19; \quad E_3 = 14580; \quad K_{50}[O_2] = 709. \quad E_5 - E_{-5} = -7600.$$

Wie bereits erläutert, werden Messungen am Einzelkorn durch Stofftransporthemmung (im wesentlichen Porendiffusionshemmung) sowie durch Kornübertemperaturen verfälscht. In der Modellrechnung nach Abb. 4.4 blieb der Porendiffusionseinfluß unberücksichtigt, während die Kornübertemperatur ΔT über die jeweils angegebene Gastemperatur wie folgt berücksichtigt wurde:

Aus einer Korrelation für den Wärmeübergangskoeffizienten von Jiracek u.a. [32] folgt mit den Daten der Experimente

$$\Delta T = 1.81 \cdot 10^{-3} \frac{r}{\lambda(T)} \text{ mit } r \text{ in [ppm CO}_2\text{]}, \quad (4.11)$$

wobei für die Wärmeleitfähigkeit λ des Reaktionsgases die nachstehende Korrelation für Luft benutzt wurde:

$$\lambda(T) = 0.00304 + 5 \cdot 10^{-5} T, \quad T \text{ in [}^\circ\text{K]}. \quad (4.12)$$

Die starken Abweichungen in der Hysteresebreite bei hohen Temperaturen wurden dem mit der Reaktionsgeschwindigkeit steigenden Einfluß der Porendiffusionshemmung zugeordnet.

Neueste, bislang unveröffentlichte Ergebnisse in dünnen Pulverschichten [14] zeigen jedoch, daß bereits bei niedrigen Temperaturen ein deutlicher Einfluß der Korngröße auf den Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf vorliegt. Wie schon anhand Abb. 4.1b diskutiert, bricht die Reaktionsgeschwindigkeit bei Messungen an Katalysatorpulver unmittelbar hinter dem Maximum zusammen und besitzt einen sägezahnförmigen Verlauf ähnlich Abb. 2.9a. Zu ihrer quantitativen Beschreibung muß daher das vollständige Reaktionsgeschwindigkeitsmodell gemäß Schema (4.1) (gegebenenfalls erweitert um Schritt (4.2b)) benutzt werden. Nachdem aber bereits das vereinfachte Reaktionsmodell (Abb. 4.4) in der Lage ist, wesentliche Charakteristika des Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufs zutreffend wiederzugeben, kann angenommen werden, daß mit dem vollständigen Modell eine befriedigende Beschreibung der an Katalysatorpulver gemessenen Geschwindigkeitsverläufe möglich ist.

Über Umsatzoszillationen an Einzelkörnern und in Pulverschichten liegen zur Zeit noch zu wenig detaillierte experimentelle Ergebnisse vor, als daß Aussagen sinnvoll wären, die über die in Kapitel 3 zusammengestellten Überlegungen hinausgehen. Für die Ausbildung regelmäßiger und meßbarer Konzentrationsschwingungen muß ein Einfluß vorliegen, der die Schwingungen auf verschiedenen Teil-

len der Katalysatoroberfläche synchronisiert. Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, ist dafür vermutlich die CO-Konzentration in der gemeinsamen Gasgrenzschicht verantwortlich. Auch die gemessene Temperaturänderung von ca. 3°C während einer Schwingungsperiode könnte zu der Synchronisation der Schwingungen beitragen.

4.6 Zum Einfluß von Film- und Porendiffusion

Das Problem der Stofftransporthemmung für Oberflächenreaktionen, die in bestimmten Bereichen nach negativer Ordnung ablaufen, hat in jüngster Zeit in der Literatur Beachtung gefunden [34,35]. Allerdings beschränken sich die Arbeiten auf die Anwendung des Porennutzungsgradkonzepts für eindeutige Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe. Nachdem die experimentellen Untersuchungen von *Wicke* und Mitarbeitern auf einen ausgeprägten Einfluß der Stofftransporthemmung im Bereich mehrfacher Zustände hinweisen [14], sei im folgenden der Einfluß von Film- und Porendiffusion an einem Beispiel untersucht. Zugrunde gelegt wird wieder das Reaktionsschema nach Gl. (4.2), wobei diesmal der Einfluß von Temperatureffekten unberücksichtigt bleiben soll.

Wieder sei angenommen, daß im Reaktionsgas Sauerstoff in großem Überschuß vorliegt, so daß nur die Diffusion von CO betrachtet zu werden braucht. Für allgemeine Korngeometrie ($f = 0$ Scheibe, $f = 1$ Zylinder und $f = 2$ Kugel) lautet die CO-Bilanz

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{D_{\text{eff}}}{R_P^2} \left\{ \frac{\partial^2 [\text{CO}]}{\partial z^2} + \frac{f}{z} \frac{\partial [\text{CO}]}{\partial z} \right\} - \frac{100 M_V^0 P}{\epsilon_P} r_C \{[\text{CO}], [\text{COX}]\}. \quad (4.13)$$

Dabei ist z die auf den Kornradius R_P normierte Ortskoordinate, D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient von CO im Korn, M_V das Molvolumen, ρ_P Dichte und ϵ_P Leerraumanteil des Katalysatorkorns. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_C sei in Mole CO pro Gewichtseinheit Katalysator und Zeit angegeben und es gilt (s. Gl. (4.5)):

$$r_C = ak_1[\text{CO}](1 - [\text{COX}]) - k_{-1}[\text{COX}]. \quad (4.14)$$

Die Randbedingungen für Gl. (4.13) lauten

$$\left. \frac{\partial [\text{CO}]}{\partial z} \right|_{z=1} = \frac{\beta \text{RP}}{\epsilon_D^{\text{D eff}}} \left\{ c_B - [\text{CO}]_{z=1} \right\}; \quad \left. \frac{\partial [\text{CO}]}{\partial z} \right|_{z=0} = 0. \quad (4.15)$$

Darin sind β der Stoffübergangskoeffizient und c_B die CO-Konzentration im Gasraum.

Da das Schwergewicht auf der Berechnung des stationären Verhaltens liegt, sei die α -Bilanz (Gl. 4.4) quasistationär an die COX-Bilanz, Gl. (4.3), angekoppelt. Dann gilt für [COX] an jeder Stelle des Katalysatorkorns

$$C_K \frac{\partial [\text{COX}]}{\partial t} = r_C - 2a^2 k_3 [\text{O}_2] [\text{COX}]^2 (1 - [\text{COX}])^2 \quad (4.16)$$

wobei C_K die Chemisorptionskapazität in Mole aktive Zentren pro Gewichtseinheit Katalysator darstellt.

Die kinetischen Parameter wurden in Anlehnung an die in Abschnitt 4.5 (Tabelle 4.2) gefundenen Werte gewählt und sind zusammen mit den Stoffwerten in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten β wurde die nachstehende Korrelation von Jiracek u.a. [33] benutzt:

$$\text{SH}^* = \frac{2\beta^* \text{RP}}{D_{\text{COL}}} = 1.83 + 1.01 \text{Re}^{0.39} \quad (4.17)$$

Mit $\text{Re} = \frac{2\text{RP}}{\nu} \frac{v \rho}{\mu}$, $v = 6.4 \text{ cm/s}$ und Dichte ρ und Zähigkeit μ für Luft von 120°C folgt daraus

$$\beta^* \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] = \frac{D_{\text{COL}}}{2\text{RP}} \left\{ 1.83 + (5200 \cdot \text{RP})^{0.39} \right\} \quad (4.18)$$

mit D_{COL} in $[\text{m}^2/\text{s}]$ und RP in $[\text{m}]$.

Für den Diffusionskoeffizienten D_{COL} von CO in Luft läßt sich über die Chapman-Enskog-Beziehung [36] die nachstehende Formel

ableiten, die gut mit experimentellen Daten übereinstimmt:

$$D_{\text{COL}} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 0.5 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{500} \right)^{1.7}, \quad T \text{ in } [^{\circ}\text{K}]. \quad (4.19)$$

Der nach Gl. (4.17) berechnete Stoffübergangskoeffizient kann allerdings nur als grober Richtwert betrachtet werden, da sich bei seiner experimentellen Bestimmung mit und ohne Reaktion deutliche Unterschiede zeigten [33]. In den nachfolgenden Beispielen wird der benutzte Wert β deshalb gemäß

$$\beta = f_{\beta} \cdot \beta^{\circ} \quad (4.20)$$

angepaßt. Der effektive Diffusionskoeffizient von CO im Korn folgt aus

$$D_{\text{eff}} = f_{\lambda} \cdot D_{\text{COL}}. \quad (4.21)$$

Dabei muß der Labyrinthfaktor f_{λ} ebenfalls als formaler Anpassungsparameter betrachtet werden. Zur Bestimmung der Chemisorptionskapazität wurde nach *Feldmann* [12] eine CO-aktive Oberfläche von $0.89 \text{ m}^2/\text{g}$ angenommen. Bei einem Flächenbedarf einer CO-Molekel von $14.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ folgt eine Chemisorptionskapazität von $C_K = 0.01 \text{ mol/kg}$.

Tabelle 4.3 Parameter der Einzelkornberechnung

Kinetische Parameter:

$$ak_1 = 1.11 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{kg s}}; \quad C_K = 0.01 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$k_{-10} = 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{kg s}}; \quad E_1 = 10300. \frac{\text{kcal}}{\text{kmol}};$$

$$a^2[\text{O}_2]k_{30} = 0.114 \frac{\text{mol}}{\text{kg s}}; \quad E_3 = 11840. \frac{\text{kcal}}{\text{kmol}}.$$

Kornparameter:

$$f = 2; \quad \epsilon_p = 0.5; \quad \rho_p = 1630 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3};$$

$$f_{\beta} = 0.25; \quad f_{\lambda} = 50; \quad T = 480 \text{ } ^{\circ}\text{K}.$$

Da sich die COX-Konzentration bei mehrdeutiger Reaktionsgeschwindigkeit im Korn sprunghaft ändern kann, sind an das numerische Lösungsverfahren für die Modellgleichungen (4.13) bis (4.16) hohe Anforderungen zu stellen. Benutzt wurde das in [38] beschriebene Crank-Nicolson-Verfahren mit variabler Ortsschrittweite. Um eine fortlaufende Halbierung des Ortsgitters an den Sprungstellen zu

verhindern, wurde die minimale Ortsschrittweite auf $RP/200$ begrenzt. Da die stationäre Rechnung nur selten konvergierte, wenn das COX-Profil Sprünge aufwies, wurde die COX-Bilanz in diesem Fall dynamisch berechnet. Dabei war die CO-Bilanz quasi-stationär angekoppelt. Auf diese Weise wurde auch das Übergangsverhalten während des Zündens und Löschens der Reaktion erhalten.

Abb. 4.5 zeigt den berechneten Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Kornradien. Unterhalb von $RP = 0.2$ mm ist die Hemmung durch Film- und Porendiffusion vernachlässigbar gering. Mit zunehmender Korngröße erniedrigt sich die Maximalgeschwindigkeit, und die Hysterese zwischen Zünden und Löschen nimmt zu. Das Verhalten des Modells ist qualitativ übereinstimmend mit experimentellen Ergebnissen [14].

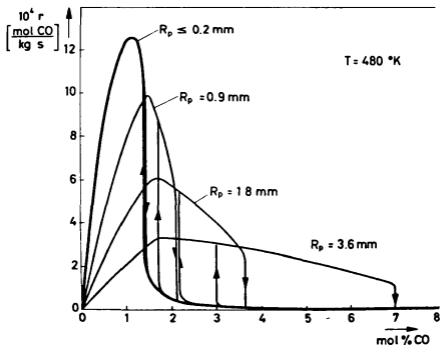


Abb. 4.5 Der Einfluß des Kornradius' auf den Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit

Abb. 4.6 zeigt stationäre Konzentrationsprofile im Korn und das Übergangsverhalten während des Zündens und Löschens der Reaktion. Eine Front des stationären COX-Profiles wandert mit steigen-

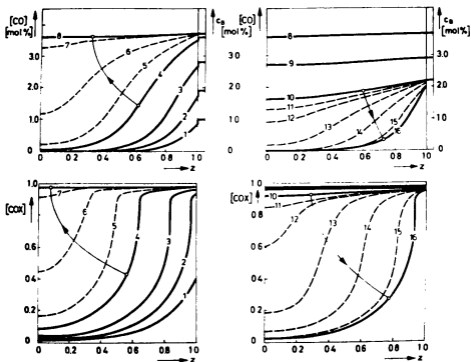


Abb. 4.6 Stationäre Konzentrationsprofile und Zünd-Löschdynamik im Einzelkorn ($RP = 1.8 \text{ mm}$).
 Links: Einfluß von zunehmendem c_B auf stationäre Profile (1-4) und Löschen des Kornes bei $c_B = 3.6 + 3.7\%$ (4-0 sec, 5-300 sec, 6-390 sec, 7-400 sec, 8 stationär).
 Rechts: Einfluß abnehmender Gasraumkonzentrationen (8-10) und Löschen des Kornes bei $c_B = 2.2 + 2.175\%$ (10-0 sec, 11-86 sec, 12-100 sec, 13-115 sec, 14-130 sec, 15-160 sec).

der Gasraumkonzentration ins Korn hinein (linkes Teilbild), bis die Löschbedingung überschritten wird. Das Löschen selbst erfolgt zunächst zögernd; das eigentliche Kippen findet aber dann sehr schnell statt. Im gelöschten Zustand sind die Konzentrationsprofile im Korn eben (rechtes Teilbild), und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit stimmt mit der tatsächlichen überein (Abb. 4.5). Erst kurz vor dem Zünden der Reaktion fällt das CO-Profil im Korn etwas ab. Während des Zündvorgangs wandert die COX-Front wieder nach außen. Auch bei sehr kleinem Kornradius erfolgen Zünden und Löschen prinzipiell ähnlich durch nach außen bzw. innen wandernde COX-Fronten.

Um die berechneten Ergebnisse mit gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitsverläufen vergleichbar zu machen, mußte der molekulare (Fick'sche) Diffusionskoeffizient durch f_{λ} um den Faktor 50 erniedrigt werden. Diese Tatsache kann als Hinweis dafür gelten, daß bei den Experimenten ein Einfluß von Knudsen-Diffusion vorlag. Im betrachteten Bereich reagierte die effektive Reaktionsgeschwindigkeit empfindlich auf Änderungen des Kornradius und des Diffusionskoeffizienten. Dagegen hatten Änderungen im Stoffübergangskoeffizient β keinen wesentlichen Einfluß. Bemerkenswert erscheint die prinzipielle Übereinstimmung von Rechnung und Experiment im dynamischen Verhalten. Auch bei experimentellen Untersuchungen an Trägerkatalysatoren lag das Übergangsverhalten im Minutenbereich [12].

Erwähnt sei schließlich, daß bei genügend großem Kornradius auch bei einem eindeutigen Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf nach Abb. 4.1a Mehrdeutigkeiten der effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten können. Darauf weisen bereits die eingangs erwähnten Arbeiten [34] und [35] hin. Auch in diesem Fall erfolgt Zünden und Löschen der Reaktion im Korn prinzipiell ähnlich wie in Abb. 4.6.

4.7 Die CO-Oxydation im Festbettreaktor

Seit den grundlegenden Untersuchungen von *Padberg* und *Wicke* [30] galt die CO-Oxydation an Platin als Paradebeispiel für eine Reaktion, die im Festbettreaktor die theoretisch vorausgesagten thermischen Instabilitäten zeigt. Die experimentellen Ergebnisse von *Fieguth* und *Wicke* [6,8] machten es aber im folgenden deutlich, daß thermische Effekte nicht die einzigen und möglicherweise nicht einmal die entscheidenden Ursachen für die beobachteten Instabilitäten waren. Das zeigten auch Arbeiten von *Hlavacek* und *Votruba* [39,40], die bei Zugrundelegung einer eindeutigen Kinetik mit keinem der betrachteten Modelle eine ihren Experimenten entsprechende genügend große Hysterese zwischen Zünden und Löschen der Reaktion erreichen konnten.

Daher sei im folgenden die CO-Oxydation im Festbettreaktor auf der Grundlage des Reaktionsschemas Gl. (4.2) betrachtet. Die Untersuchung ist auf den alleinigen Einfluß der kinetischen Instabilitäten, also auf den isothermen Fall ohne Stofftransporthemmung, beschränkt. Dabei soll nur das stationäre Verhalten eines Rohrreaktors mit Pfropfenströmung betrachtet werden. Dann lautet die CO-Bilanz

$$\frac{d[\text{CO}]}{dz} = - \frac{\rho_K}{u} r \{ [\text{CO}], [\text{COX}] \} \quad (4.22)$$

mit dem spezifischen Gewicht der Katalysatorschüttung ρ_K und der Leerraumgeschwindigkeit u . Da $r = r_R = r_C$ aus der graphischen Lösung der stationären Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (4.5) bestimmt werden kann, läßt sich Gl. (4.22) leicht graphisch integrieren. Das wird in Abb. 4.7 durchgeführt. Als Konzentrationsmaß für CO dient der Ausdruck $ak_1[\text{CO}]$. Der Zulauf zum Reaktor erfolgt mit $ak_1[\text{CO}] = c_0$, was gemäß dem linken Teilbild einer eindeutigen, sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht. Die CO-Konzentration nimmt also über der Länge z des Reaktors mit einer Steigung proportional dieser Reaktionsgeschwindigkeit zunächst nur langsam ab.

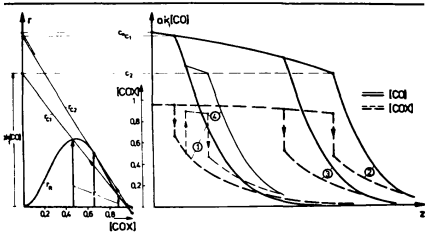


Abb. 4.7 Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit (links) und Konzentrationsprofile im Reaktor (rechts).
 ① oberster stationärer Zustand, ② unterster stationärer Zustand, ③ und ④ stationäre Zwischenzustände.

Wenn c_1 erreicht ist, existieren zum ersten Mal zwei verschiedene Lösungen für die Reaktionsgeschwindigkeit. Je nach der Vorgeschichte kann die Reaktionsgeschwindigkeit an dieser Stelle entweder ihren unteren (gelöschten) Wert beibehalten (Verlauf ②, ③) oder erstmals längs r_{c_2} auf den gezündeten Wert springen. Letzteres entspräche dem "obersten stationären Zustand" im Reaktor und die CO-Konzentration und $[COX]$ besäßen einen Verlauf gemäß ①. Im unteren stationären Zustand kann die Reaktion nur bis zur Konzentration c_2 verharren. Danach muß ein Sprung längs r_{c_1} auf den gezündeten Wert erfolgen. Diesem "untersten stationären Zustand" entspricht der Verlauf ②. Abhängig von der Vorgeschichte kann der Sprung von $[COX]$ auch bei jeder anderen CO-Konzentration zwischen c_1 und c_2 erfolgen. So ergibt sich z.B. ein mittlerer stationärer Zustand gemäß Verlauf ③. Theoretisch kann $[COX]$ sogar mehrmals zwischen dem gezündeten und dem gelöschten Wert springen (Verlauf

④). Es ergibt sich also eine unendliche Mannigfaltigkeit stationärer Lösungen zwischen unterstem und oberstem stationären Zustand in Analogie zu dem Verhalten des einfachen Zweiphasenmodells von Liu und Amundson [41,42] bzw. dem Schalenmodell von Aris und Schruben [43]. Während aber gezeigt werden konnte [42], daß sich die unendliche Mannigfaltigkeit der stationären Lösungen des Zweiphasenmodells durch den Einfluß von Wärmerückleitung auf wenige Lösungen reduziert, erscheint ein entsprechender Schluß im betrachteten Fall nicht möglich, solange der Reaktor isotherm arbeitet. Es existiert nämlich kein axialer Dispersionsmechanismus, der die im COX -Profil auftretenden Sprünge zu glätten vermag.

Im nichtisothermen Fall allerdings wird sich in der Umgebung der Zündzone der Reaktion ([COX]-Sprung) ein Temperaturmaximum ausbilden. Die Wärmerückleitung kann dann groß genug sein, um diese Zündzone bis zum "obersten stationären Zustand" nach vorne zu treiben.

Experimentelle Untersuchungen [10,30] weisen darauf hin, daß diese Kopplung von thermischer und kinetischer Instabilität in den meisten Fällen vorliegt. Das ist verständlich, da die rein kinetisch bedingte Hysterese nach neuesten Messungen nur Bruchteile von Volumenprozent CO beträgt [14]. Sie kann jedoch durch den Einfluß von Porendiffusionshemmung und Kornübertemperatur beträchtlich erhöht werden.

Experimentell dürfte es schwierig sein, bei Stabilitätsuntersuchungen des Festbettreaktors den kinetischen und thermischen Einfluß voneinander zu trennen. Allerdings besitzt die Strömungsgeschwindigkeit u auf beide Einflüsse entgegengesetzte Wirkung. Während bei thermischen Instabilitäten die Zünd-Lösch-Hysterese mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt (der konvektive Wärmetransport überdeckt zunehmend den Einfluß der Wärmerückleitung), sollte bei kinetischen Instabilitäten die Entfernung zwischen oberstem und unterstem stationären Zustand entsprechend Abb. 4.7 mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wachsen.

4.8 Zusammenfassung und Diskussion

Die meisten der neueren Arbeiten zur Kinetik der CO-Oxydation an Platin gehen davon aus, daß die Reaktion sowohl nach Langmuir-Hinshelwood als auch nach Eley-Rideal ablaufen kann. Dabei scheint besonders der Langmuir-Schritt experimentell gesichert. Da in Kapitel 2 gezeigt wurde, daß die Mehrdeutigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auf einfache Weise nur durch ein Langmuir-Schema der Reaktion beschrieben werden kann, bleibt die Betrachtung auf diesen Fall beschränkt. Vorgeschlagen wird ein (formaler) Mechanismus nach Schema (4.1), der im Einklang steht mit den üblichen kinetischen Annahmen für diese Reaktion und der Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe liefert, die in ihrer Form den experimentell bestimmten entsprechen.

Um einen Überblick zu erhalten, ob sich der Typ dieses Mechanismus zur Beschreibung der bei der CO-Oxydation beobachteten Instabilitäterscheinungen eignet, wurden einige Vergleichsrechnungen zu experimentellen Ergebnissen im Kreislaufreaktor und am Einzelkorn durchgeführt. Dabei wurde der Einfachheit halber der in Schema (4.2) aufgeführte Sonderfall von Mechanismus (4.1) zugrunde gelegt. Entsprechend den Überlegungen des Kapitels 3 muß dieser Mechanismus um einen Speicherschritt erweitert werden, um zu Kippschwingungen fähig zu sein. Stellvertretend für einen noch genauer zu bestimmenden Speicherschritt wurde Schritt (4.2b) postuliert.

Die Rechnungen zeigten, daß mit dem so gewonnenen Modell sowohl der stationäre Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf als auch Oszillationsgrenzen und Eigenschaften der Grenzschnwingungen im Kreislaufreaktor befriedigend wiedergegeben werden können.

Zu einer genauen Beschreibung des an Katalysatorpulver gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufs ist allerdings das vollständige Modell nach Schema (4.1) erforderlich. Trotzdem vermag auch das reduzierte Modell nach Gl. (4.2) den Einfluß der Stofftransporthemmung im Katalysatorkorn qualitativ zutreffend wiederzugeben.

Die Auswirkung der mehrdeutigen Reaktionsgeschwindigkeit auf das Verhalten des Festbettreaktors wurde am einfachsten Fall eines isothermen Pfropfenströmungsmodells diskutiert. Schon dieser Fall zeigt, daß das Verhalten des Reaktors im instabilen Bereich sehr komplex sein kann. Wie beim Einzelkornverhalten ist auch hier durch den Temperatureinfluß der exothermen Reaktion eine Verstärkung der Instabilität zu erwarten. Es kann damit als gesichert gelten, daß kinetische Effekte einen entscheidenden Einfluß auf die beobachteten Instabilitäten bei der CO-Oxydation an Pt im Festbettreaktor ausüben.

5. AUSBLICK

Die gewonnenen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß kinetische Instabilitäten bei heterogen-katalytischen Reaktionen mit formalkinetischen Ansätzen vom Langmuir-Typ sinnvoll beschrieben werden können. Die gelegentlich geäußerte Hoffnung, daß aus einer solchen modellmäßigen Beschreibung der Reaktion im Instabilitätsbereich Schlüsse auf die tatsächlich wirksamen Mechanismen (Mikrokinetik) der Reaktion gezogen werden können, wird allerdings selten erfüllt sein. Wie bei der Aufstellung von Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen für eine Oberflächenreaktion ergibt sich auch hier eine beinahe unbeschränkte Mannigfaltigkeit bei der Postulation möglicher Mechanismen. Hier wie dort wird es das Ziel der reaktionstechnischen Betrachtung sein, einen möglichst einfachen Mechanismus mit einem möglichst großen Gültigkeitsbereich zu finden. Für den Fall der CO-Oxydation an Platin sollte diese Arbeit einige Hinweise dazu liefern. Dabei ist nicht zu verkennen, daß die Hauptschwierigkeiten derzeit weniger auf dem Gebiet der Modellbildung und -analyse, als auf dem Gebiet der experimentellen Untersuchung liegen. Erwähnt sei die kontinuierliche Alterung (Rekristallisation) von platinieren Pt-Drähten [9,13], die reproduzierbare Messungen behindert, das Problem der stark unterschiedlichen Aktivität von Katalysatorkörnern der gleichen Charge [10] und die Schwierigkeiten bei der Trennung der kinetischen Effekte von Stofftransporteffekten ("Porenwirkungsgrad") und thermischen Effekten (Kornübertemperatur) bei der Untersuchung von Einzelkörnern und Pulverschichten [12,14]. So wird es verständlich, daß das eigentliche reaktionstechnische Ziel, die Beschreibung und Berechnung von Reaktoren im Instabilitätsbereich in Anlehnung an die experimentellen Untersuchungen von *Padberg* [30] und *Fieguth* [10], sowie *Hlavacek* und *Votruba* [39] derzeit noch nicht erreicht ist. Der modellmäßige Aufwand dafür ist, beginnend bei der impliziten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung über den kombinierten Temperatur- und Konzentrationseinfluß im Einzelkorn bis zur Beschreibung der gesamten Körnerschüttung zwar außerordentlich hoch, jedoch sollte seine Bewältigung beim heutigen Stand der Simulationstechnik bereits möglich sein.

Die CO-Oxydation an Platin liefert derzeit zwar das bekannteste und, Dank der Arbeiten der Wicke-Schule, das am besten untersuchte Beispiel kinetischer Instabilitäten bei heterogen-katalytischen Oberflächenreaktionen, es stellt aber sicher nicht das einzige Beispiel dar. So finden sich Hinweise auf kinetische Instabilitäten bei der von *Renken* u.a. im isothermen Festbettreaktor untersuchten Äthylen-Hydrierung an Pt/ γ -Al₂O₃ [44]. Die Deutung der beobachteten Mehrdeutigkeit mit der Argumentation nach *Matsuura* und *Kato* [4] (mehrfache stationäre Lösungen bei eindeutiger Reaktionsgeschwindigkeit negativer Ordnung infolge Rückvermischung) kann allerdings nicht zutreffend sein, da die wirksame "Rückvermischung" auf die molekulare Diffusion beschränkt ist [1]. Da die Äthylen-Hydrierung durch einen Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf nach Abb. 4.1a gekennzeichnet ist [46], können auch hier in bestimmten Parameterbereichen Instabilitäten der in Kapitel 2 diskutierten Art vermutet werden.

Es wurde bereits erwähnt, daß die ebenfalls von *Wicke* und Mitarbeitern untersuchten Instabilitäten bei der H₂-Oxydation an Pt [6] zumindest teilweise kinetisch bedingt sein können. Darauf weist die prinzipielle Ähnlichkeit des gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufs mit dem in Abb. 2.8b berechneten Beispiel der B-Blockierung.

Auch die bekannten Umsatzschwankungen bei Oxydationsreaktionen an Pt-Drahtnetzen ("flickering of catalytic wires") seien an dieser Stelle genannt. Sie wurden in letzter Zeit in einer Reihe von Arbeiten von *Luss* und Mitarbeitern [47 - 49] untersucht. Da thermische Effekte als Erklärung ausfallen [50], werden sie als Folge geringer Konzentrationsschwankungen in einem Gebiet extrem hoher parametrischer Empfindlichkeit interpretiert [49]. Nicht auszuschließen ist aber, daß auch sie durch kinetische Instabilitäten mitverursacht werden, zumal es sich auch hierbei um Oxydationsreaktionen an Pt bei hohem Luftüberschuß handelt.

Abschließend sei auf die Übertragbarkeit der gewonnenen Ergebnisse auf Enzym-Reaktionen hingewiesen, die ja mit ganz ähnlichen kinetischen Modellvorstellungen beschrieben werden.

ANHANG Prüfung des Reaktionsschemas Gln.(2.11)-(2.14) auf oszillatorische Instabilität unter der Voraussetzung $m = 1$ und Gleichgewicht der B-Chemisorption.

Zur Schreibvereinfachung seien $[AX_n] = [AX]$ und $[CX_j] = [CX]$ gesetzt. Mit der Gleichgewichtsannahme und der Substitution

$$[CX] = \frac{1}{1} (1-\alpha) \quad (A1)$$

folgt

$$[BX] = \frac{nK_2[B]}{1+K_2[B]} (\alpha-[AX]); \quad [X] = \frac{n}{1+K_2[B]} (\alpha-[AX]). \quad (A2)$$

Damit reduziert sich das Reaktionssystem Gln.(2.15)-(2.17) auf die beiden Gleichungen

$$\frac{d[AX]}{dt} = k_1^* (\alpha-[AX])^{n-k_{-1}} [AX] - pk_3^* [AX]^p (\alpha-[AX])^{q+\frac{p}{1}k_{-3}^*} (1-\alpha) (\alpha-[AX])^j \quad (A3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_{-4}^* (\alpha-[AX])^{l+\frac{k_4}{n}} (1-\alpha) - \frac{1}{n} k_3^* [AX]^p (\alpha-[AX])^{q+\frac{k_{-3}^*}{n}} (1-\alpha) (\alpha-[AX])^j \quad (A4)$$

wobei k_1^* , k_3^* , k_{-3}^* und k_{-4}^* positive Konstanten sind. Setzt man $d[AX]/dt = F1([AX], \alpha)$ und $d\alpha/dt = F2([AX], \alpha)$, so ist nach dem Bendixson-Kriterium [17] oszillatorische Stabilität gesichert, wenn der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial F1}{\partial [AX]} + \frac{\partial F2}{\partial \alpha} \right) = -\varrho \quad (A5)$$

im gesamten Definitionsbereich gleiches Vorzeichen besitzt. Im folgenden wird alternativ auch ein Kriterium für oszillatorische Stabilität der linearisierten Reaktionsgleichungen ("Dämpfung > 0 ") benutzt, das mit dem Bendixson-Kriterium übereinstimmt, wenn die partiellen Ableitungen in (A5) an den stationären Punkten gebildet werden, und ϱ eine positive Zahl ist. Die Rechnung liefert

$$\begin{aligned}
 G &= nk_1^* (\alpha - [AX])^{n-1} + k_{-1} + 1k_{-4}^* (\alpha - [AX])^{1-1} + k_4 + \\
 &+ \underbrace{p^2 k_3^* [AX]^{p-1} (\alpha - [AX])^{q-1} \left\{ \alpha - \left(1 + \frac{q}{2} \left(p - \frac{1}{n}\right)\right) [AX] \right\}}_{F3} \quad (A6) \\
 &+ \underbrace{k_{-3}^* (\alpha - [AX])^{j-1} \left\{ \alpha - [AX] + \frac{1}{1} (1 - na) \left(p - \frac{1}{n}\right) \right\}}_{F4}.
 \end{aligned}$$

Man erkennt, daß in Gl. (A6) nur die Ausdrücke F3 und F4 ihr Vorzeichen wechseln können, und zwar kann F3 negativ werden, falls $p > \frac{1}{n}$ und F4 kann negativ werden, falls $p < \frac{1}{n}$. Diese beiden Fälle werden im folgenden getrennt betrachtet. Als Zwischenergebnis sei festgehalten, daß das System oszillatorisch global stabil ist, falls

$$p = \frac{1}{n} \text{ oder } j = 0 \quad (A7)$$

($j = np + q - 1 = 0$ bedeutet, daß $p = \frac{1}{n} - \frac{q}{n} < \frac{1}{n}$ und damit $F3 > 0$).

Fall 1: $p > \frac{1}{n}$

Im stationären Fall sei $\alpha = S[AX]$, wobei für S die Bedingung gilt

$$1 < S < 1 + \frac{q}{2} \left(p - \frac{1}{n}\right). \quad (A8)$$

Dabei folgt der untere Grenzwert aus physikalischen Überlegungen (s. Gl. A2), der obere Grenzwert aus der Tatsache, daß nur bis zu diesem Wert F3 negativ ist. Im folgenden sei geprüft, ob unter der Bedingung (A8) G gemäß Gl. (A6) negativ sein kann, ob also die nachstehende Bedingung verletzt werden kann:

$$\begin{aligned}
 F3 &= p^2 k_3^* [AX]^{p+q-1} (S-1)^{q-1} \left\{ 1 + \frac{q}{2} \left(p - \frac{1}{n}\right) - S \right\} < \\
 &< nk_1^* [AX]^{n-1} (S-1)^{n-1} + k_{-1} + 1k_{-4}^* [AX]^{1-1} (S-1)^{1-1} + k_4 + \quad (A9) \\
 &+ k_{-3}^* [AX]^{j-1} (S-1)^{j-1} \left\{ [AX] (S-1) + \frac{1}{1} (1 - na) \left(p - \frac{1}{n}\right) \right\}.
 \end{aligned}$$

Ersetzt man k_3^* mit Hilfe der stationären AX - Bilanz (A3), so ergibt sich folgende Ungleichung:

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{k_1^* [AX]^n (S-1)^n \left\{ n + p(S-1) - \frac{q}{p} \left(p - \frac{1}{n} \right) \right\}}_{a_1} + \underbrace{k_{-1} [AX] \left\{ (S-1) (1-p) + \frac{q}{p} \left(p - \frac{1}{n} \right) \right\}}_{a_2} + \\
 & + \underbrace{k_{-3}^* [AX]^j (S-1)^j \left\{ [AX] (S-1) + (1-n\alpha) \left[\frac{p^2}{1} (S-1) + \frac{j-q}{1} \left(p - \frac{1}{n} \right) \right] \right\}}_{a_3} + \\
 & + \underbrace{1k_{-4}^* [AX]^1 (S-1)^1 + k_4 [AX] (S-1)}_{a_4} > 0 . \quad (A10)
 \end{aligned}$$

Die gliedweise Betrachtung zeigt, daß a_4 und a_3 (wegen $p > \frac{1}{n}$ und $j > q$) stets größer als Null sind. a_2 wird minimal für $p > 1$ und maximales S . Setzt man den Maximalwert von S aus Gl. (A8) ein, so folgt, daß auch stets $a_2 > 0$. Die Untersuchung von a_1 zeigt, daß der Klammerausdruck größer als Null ist, solange

$$q < \frac{n}{1 - \frac{1}{np}} , \quad (A11)$$

wobei $p > \frac{1}{n}$. Bedingung (A11) ist stets erfüllt, solange $p \leq 2$ und $q \leq 2$.

Fall 2: $q < \frac{1}{n}$

Von Interesse sind nur solche stationären-Lösungen, bei denen die Reaktion von A nach C verläuft, d.h. bei denen im Reaktionsschritt 3 die Hinreaktion größer ist als die Rückreaktion:

$$pk_3^* [AX]^p (\alpha - [AX])^q > \frac{p}{1} (1-n\alpha) k_{-3}^* (\alpha - [AX])^j . \quad (A12)$$

Substituiert man k_{-3}^* durch seinen Maximalwert nach Gl. (A12), so folgt aus Gl. (A6), daß \mathcal{G} stets größer als Null ist. Das System ist also für $q < \frac{1}{n}$ stets oszillatorisch stabil.

LITERATUR

- [1] Schmitz, R.A.: Adv. in Chem. Series 148 (1975), 156.
- [2] Nicolis, G. und Portnow, J.: Chem. Rev. 73 (1973), 365.
- [3] Degn, H.: J1. Chem. Educ. 49 (1972), 302.
- [4] Matsuura, T. und Kato, M.: Chem. Eng. Sci. 22 (1967), 171.
- [5] Wicke, E.: Chem. Ing. Techn. 46 (1974), 365.
- [6] Beusch, H., Fieguth, P. und Wicke, E.: Chem. Ing. Techn. 44 (1972), 445.
- [7] Hugo, P. und Jakubith, M.: Chem. Ing. Techn. 44 (1972), 383.
- [8] Fieguth, P. und Wicke, E.: Chem. Ing. Techn. 43 (1971), 604.
- [9] Jakubith, M.: Dissertation Universität Münster 1970.
- [10] Fieguth, P.: Dissertation Universität Münster 1971.
- [11] Beusch, H.: Dissertation Universität Münster 1971.
- [12] Feldmann, M.: Dissertation Universität Münster 1974.
- [13] Wicke, E.: Private Mitteilung (Dipl.-Arbeit B. Angelé, 1975).
- [14] Wicke, E.: Private Mitteilung (Dipl.-Arbeit W. Keil, 1975).
- [15] Dauchot, J.P. und van Cakenberghe, J.: Nature, Phys. Sci. 246 (1973), 61-63.
- [16] Sagirow, P.: Private Mitteilung.

- [17] Andronow, A.A., Witt, A.H. und Chaikin, S.E.: "Theorie der Schwingungen, Teil I", Akademie Vlg. Berlin 1965.
- [18] Aggarwal, J.K.: "Notes on Nonlinear Systems", Van Nostrand Reinhold Co., New York 1972.
- [19] Zeemann, E.C.: "Dynamical Systems", Ed. M.M. Peixoto, Proc. Symp. Univ. Bahia, Salvador, Brasilien 1971 (Academic Press 1973), 683.
- [20] Uppal, A., Ray, H.W. und Poore, A.B.: Chem. Eng. Sci. 29 (1974), 967-985.
- [21] Matsushima, T. und White, J.M.: J1. Catal. 39 (1975), 265-285.
- [22] Winterbottom, W.L.: Surface Sci. 36 (1973), 205-224.
- [23] Palmer, R.L. und Smith, J.N.: J1. Chem. Phys. 60 (1974), 1453-1463.
- [24] Nishiyama, Y. und Wise, H.: J1. Catal. 32 (1974), 50-62.
- [25] Bonzel, H.P. und Ku, R.: Surface Sci. 33 (1972), 91-106.
- [26] McCarthy, E., Zahradnik, J., Kuczynski, G.C. und Carberry, J.J.: J1. Catal. 39 (1975), 29-35.
- [27] Close, J.S. und White, J.M.: J1. Catal. 36 (1975), 185-198.
- [28] Winterbottom, W.L.: Surface Sci. 37 (1973), 195-204.
- [29] Morgan, A.E. und Somorjai, G.A.: J1. Chem. Phys. 51 (1969), 3309-3320.
- [30] Padberg, G. und Wicke, E.: Chem. Eng. Sci. 22 (1967), 1035-51.
- [31] Hugo, P.: Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem. 74 (1970), 121.

- [32] Jiracek, F., Horak, J. und Zaoralkova, Z.: Int. Chem. Eng. 12 (1972), 337-344.
- [33] Jiracek, F., Horak, J., Havlicek, M. und Zaoralkova, Z.: Int. Chem. Eng. 12 (1972), 477-483.
- [34] Smith, T.G., Zahradnik, J. und Carberry, J.J.: Chem. Eng. Sci. 30 (1975), 761-767.
- [35] Becker, E.R. und Wei, J.: 4th Int. Symp. Chem. React. Engng. Heidelberg 1976, Section VII, 300.
- [36] Smith, J.M.: Chemical Engineering Kinetics, 2nd Ed. McGraw-Hill 1970, S. 404 ff.
- [37] Eigenberger, G.: Chem. Eng. Sci. 27 (1972), 1917.
- [38] Eigenberger, G. und Butt, J.B.: Chem. Eng. Sci. 31 (1976), im Druck.
- [39] Hlavacek, V. und Votruba, J.: Adv. Chem. Ser. 133 (1974), 545.
- [40] Hlavacek, V., Votruba, J. und Sinkule, J.: CHISA-Kongress, Prag (1975), paper K1.8.
- [41] Liu, L.S. und Amundson, N.R.: IEC-Fund. 1 (1962), 200.
- [42] Eigenberger, G.: Chem. Eng. Sci. 27 (1972), 1909.
- [43] Aris, R. und Schruben, D.L.: Chem. Eng. J1. 2 (1971), 179.
- [44] Renken, A., Müller, M. und Helmrich, H.: Chem. Ing. Techn. 47 (1975), 1029 (Synopsis 307/75).

- [45] Gilles, E.D. und Hofmann, H.: Chem. Eng. Sci. 15 (1961), 328-331.
- [46] Renken, A.: Private Mitteilung (Dipl.-Arbeit M. Müller (1973)) s.a. Leinroth, J.P. und Sherwood, T.K.: AIChE JI. 10 (1964), 524-529.
- [47] Ervin, M.A. und Luss, D.: Chem. Eng. Sci. 27 (1972), 339.
- [48] Edwards, W.M., Worley, F.L. und Luss, D.: Chem. Eng. Sci. 28 (1973), 1479.
- [49] Edwards, W.M., Zugina-Chaves, J.E., Worley, F.L. und Luss, D.: AIChE JI. 20 (1974), 571-581.
- [50] Ray, H.W., Uppal, A. und Poore, A.B.: Chem. Eng. Sci. 29 (1974), 1330.
- [51] Wagner, C.: Chem. Techn. (Chem. Ing. Techn.) 18 (1945), 28-34.
- [52] van Heerden, C.: Chem. Eng. Sci. 8 (1958), 133-145.

Lebenslauf:

- 14.08.1939 geboren in Prag, CSR als Sohn des Dozenten für Organische Chemie Dr.-Ing. Ernst Eigenberger und der Chemikerin Dipl.-Ing. Alma Eigenberger, geb. Bittner.
- 1945 - 1959 Besuch von Volksschule und Realgymnasium in Ollendorf/Thüringen und Wiesbaden.
Reifeprüfung Februar 1959.
- 1959 - 1960 Wehrdienst
- 1960 - 1966 12 Semester Studium des Maschinenbaus an der Technischen Hochschule Darmstadt.
Studienschwerpunkte: Regelungstechnik und Chemische Technologie
Hauptdiplom Mai 1966.
- 1966 - 1968 Wissenschaftlicher Mitarbeiter von Dozent Dr.-Ing. E.D. Gilles am Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt.
- 1969 - 1973 Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik der Universität Stuttgart (Prof. Dr.-Ing. E.D. Gilles)
Promotion Januar 1973
- 1973 - 1976 Habilitationsstipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft.
1973./1974 Visiting Scholar an der Northwestern University, Dept. of Chemical Engineering, Evanston, Ill. USA,
anschließend wieder am Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik tätig.
- seit April 1976 beschäftigt in der Abteilung Technische Informatik der BASF AG., Ludwigshafen.
Hauptarbeitsgebiet: Modellbildung, numerische Berechnung und Regelung chemischer Prozesse.
- Februar 1977 Habilitation im Fachbereich Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart für das Fachgebiet "Systemdynamik und Chemische Reaktionstechnik"