

# Thermische Oszillationen und chaotisches Verhalten bei der Oxidation von Kohlenmonoxid an Pd-Kristalliten im Inneren einer Zeolithmatrix

N. I. Jaeger, K. Möller und P. J. Plath

Forschungsgruppe Angewandte Katalyse, Fachbereich 3, Universität Bremen

Z. Naturforsch. **36a**, 1012–1015 (1981); received May 23, 1981

*Thermal Oscillations and Chaotic Behaviour at the Oxidation of CO on Pd Crystallites within a Zeolite Matrix*

The oxidation of CO on a Pd supported catalyst was investigated in a differential reactor. The catalyst consisted of a homogeneous distribution of Pd crystallites ( $\phi = 8 - 10 \text{ nm}$ ) within a zeolite matrix (Faujasite type X). Depending on the temperature of the reactor and the CO concentration in the feed gas bistable, periodic and chaotic behaviour of the temperature of the catalyst bed could be observed.

## 1. Einleitung

In den letzten Jahren ist in einer Reihe von Arbeiten das oszillierende Verhalten der CO-Oxidation an Pt-Trägerkatalysatoren und an Cu-oxid Katalysatoren untersucht worden [1–3]. Über ein chaotisches Verhalten der Reaktion an einem Pt-Katalysator berichten Wicke et al. [1] und an einem Pd-Katalysator Hlaváček et al. [4].

Die Untersuchung der Oszillationsfähigkeit der CO-Oxidationsreaktion an Pd geht in der vorliegenden Arbeit auf die Beobachtung von bistabilem Verhalten und thermochemischen Oszillationen bei der Oxidation von Methanol an kommerziellen Pd-Trägerkatalysatoren zurück [5]. Zur Interpretation wurde ein Modell gekoppelter Speicher für CO und für aus einem Dehydrierungsschritt stammenden Wasserstoff vorgeschlagen. Die beobachteten Oszillationen legten es nahe, die Oxidation des CO als selbst schwingungsfähigen Teilschritt der Methanoloxidation aufzufassen [6] und an einem geeigneten Pd-Trägerkatalysator zu untersuchen. Als Träger wurde eine Zeolithmatrix gewählt, deren Hohlraumstruktur sich für die Präparierung hochdisperser, homogen verteilter und annähernd mononodaler Metallphasen eignet [7, 8]. Der Zugang der Reaktanden erfolgt durch das Kanal- und Hohlraumsystem des Zeolithen.

---

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Jaeger, Forschungsgruppe Angewandte Katalyse, Fachbereich 3, Universität Bremen, Postfach 330440, D-2800 Bremen 33.

## 2. Experimenteller Teil

Ein durch hydrothermale Synthese hergestellter eisenfreier Na-X-Zeolith (Si/Al-Verhältnis = 1, 2; Kristallitgröße 10–20  $\mu\text{m}$ ) wurde mit einer wäßrigen  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ -Lösung von 0,05  $n$ –0,006  $n$  24 Stunden bei Raumtemperatur unter Schütteln dotiert. Von dem chlorfrei gewaschenen und getrockneten Zeolithen wurde der Austauschgrad zu 6,8 bis 43,0% bestimmt. Jeweils 1 Gramm einer Probe wurde in einem Schüttelreaktor im Argonstrom mit 5 °C/Min. auf 350 °C aufgeheizt und 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die dabei erfolgte schonende Reduktion der Palladiumionen über eine dissoziative  $\text{NH}_3$ -Abspaltung lieferte für die genannten Austauschgrade mononodale Pd-Kristallite mit Teilchengrößen zwischen 80–100 Å. Dies entspricht der mittleren Pd-Kristallitgröße des Trägerkatalysators, an dem die Oszillation der Methanoloxidation beobachtet wurde. Die Teilchengrößenbestimmung erfolgte über die Linienverbreiterung in den Debye-Scherrer-Diagrammen, die durch Photometrieren von Debye-Scherrer-Filmen erhalten wurden, in guter Übereinstimmung mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Transmission, die zudem eine homogene Verteilung der Pd-Teilchen erkennen lassen (Abbildung 1). Diese Aufnahme wurde von in Epoxyharz eingebetteten Zeolithschnitten gewonnen, wobei die elektronenoptische Vergrößerung 155 000 beträgt, und eine photographische Nachvergrößerung um den Faktor 3,2 erfolgte. Aus diesen Aufnahmen wie auch aus ESCA-Messungen [9] kann geschlossen werden, daß sich kein nennenswerter Anteil an

0340-4811 / 81 / 0900-1012 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Pd-Na-X-Zeolithen mit 2,38 Gew.-% Pd.

Pd auf der äußeren Oberfläche des Zeolithen befindet.

Die exotherm ablaufende CO-Oxidation wurde in einem als Differentialreaktor arbeitenden Strömungsreaktor über ein Eisen/Konstantan-Thermoelement verfolgt, das mit einem als Sieb gestanzten Silberteller ( $\varnothing = 1,5$  cm, Gewicht = 350 mg) punktverschweißt ist. Der darauf befindliche Katalysator wird von dem durch Molekularsiebe (Fa. Merck, 3 Å) getrockneten und gereinigten Reaktionsgemisch aus CO (15% in N<sub>2</sub>, Prüfgas Fa. Messer Griesheim) und synthetischer Luft (21 Vol.-% O<sub>2</sub> in 79% N<sub>2</sub>; NO, KW  $\leq$  0,1 vpm, Fa. Messer Griesheim) von oben durchströmt und die Temperaturänderung des Systems Katalysatorschüttung/Thermoteller über einen Schreiber verfolgt.

Die vorliegenden Messungen wurden an einem Pd-Na-X-Zeolith mit 2,38 Gew.-% Pd bzw. 6,8% Austauschgrad durchgeführt. 50 mg dieses Katalysators wurden als 0,5 mm dicke Schicht in Form von 0,1–0,3 mm großen Pellets auf den Thermoteller aufgebracht. Die Reaktion wurde anhand der Ände-

rung der Katalysatortemperatur bei unterschiedlichen Systemtemperaturen  $T_0$  (150–250 °C), CO-Konzentrationen von 0,4–3 Vol.-% und einer Strömungsgeschwindigkeit von 9 l/h vermessen. Vor jeder Reaktion wurde der Katalysator 20 h in synthetischer Luft bei 300 °C ausgeheizt. Nach Einstellung der vorgewählten Systemtemperatur  $T_0$  und Strömungsgeschwindigkeit erfolgte die Zugabe von CO. Die Konzentration dieser Komponente wurde nach mindestens einstündigem Konstanthalten sukzessive erhöht, und die jeweilige Katalysatortemperatur  $T$  abgelesen.

### 3. Ergebnisse

Als allgemeines Verhalten zeigt sich bei der Durchführung der CO-Oxidation ein linearer Anstieg der Katalysatortemperatur bei steigendem CO-Gehalt. Die Steigung selber wiederum wird größer mit erhöhter Systemtemperatur  $T_0$ . Abbildung 2 zeigt das Temperaturverhalten des Katalysators bei  $T_0 =$

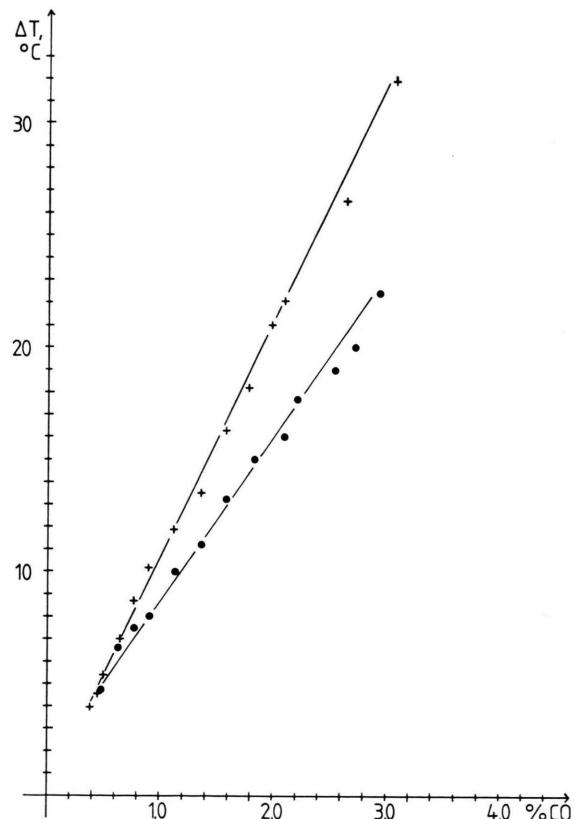


Abb. 2. Temperaturverhalten des Katalysators bei (+)  $T_0 = 220^\circ\text{C}$  und (·)  $T_0 = 180^\circ\text{C}$ .

$220^\circ$  und  $180^\circ\text{C}$ , wobei  $\Delta T$  die Differenz zwischen Katalysatortemperatur und Systemtemperatur darstellt.

Bei den eingestellten Systemtemperaturen  $T_0 = 150$ ,  $160$  und  $170^\circ\text{C}$  wurde ein Sprungverhalten

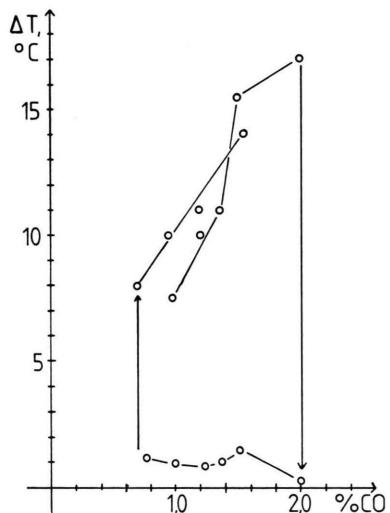


Abb. 3. Sprungverhalten der Katalysatortemperatur bei  $T_0 = 170^\circ\text{C}$ .

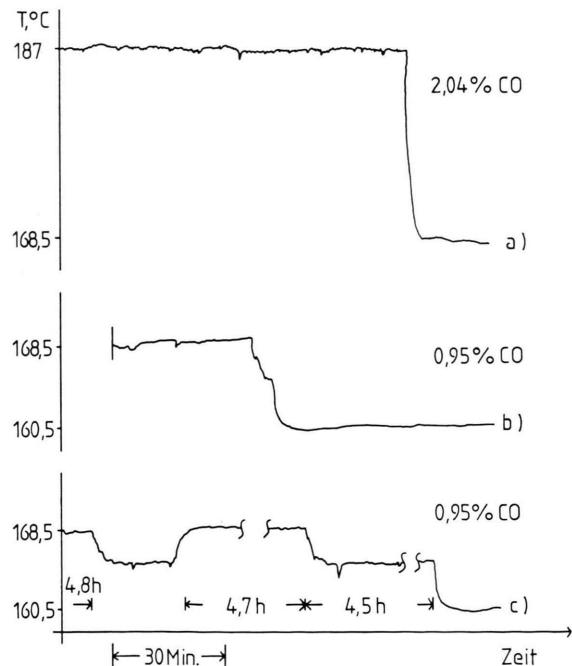


Abb. 4. Unterschiedliches Sprungverhalten bei:  
a)  $T_0 = 170^\circ\text{C}$ , Sprung nach  $7,5\text{ h}$ ; b)  $T_0 = 160^\circ\text{C}$ , Sprung nach  $0,6\text{ h}$ ; c)  $T_0 = 160^\circ\text{C}$ , Sprung nach  $4,8\text{ h}$ ,  $4,7\text{ h}$  und  $4,5\text{ h}$ .

der Katalysatortemperatur beobachtet. Diese fällt bei einer kritischen CO-Konzentration auf die Systemtemperatur  $T_0$  zurück, und kann durch schrittweises Drosseln des CO-Gehaltes wieder zu einem sprunghaften Anstieg gebracht werden (Abbildung 3). Mit steigender Systemtemperatur verbreitert sich die dabei umschriebene Hysterese und verschiebt sich zu höheren CO-Konzentrationen. In Abb. 4 werden verschiedene Beispiele für das beobachtete Sprungverhalten dargestellt: bei einer Systemtemperatur von  $T_0 = 170^\circ\text{C}$  erfolgte in Beispiel a) der zufällige Sprung erst nach  $7,5\text{ h}$  und verlief einstufig. Bei  $T_0 = 160^\circ\text{C}$  konnte sowohl ein Abfall der Temperatur mit mehreren kurzen Haltepunkten nach  $0,6\text{ h}$  (Beispiel b)), als auch ein Abfall auf einen mittleren Temperaturzustand nach  $4,8\text{ h}$  (Beispiel c)) beobachtet werden, von dem aus nach 20 Minuten die Anfangstemperatur wieder eingenommen wurde. Nach weiteren  $4,7\text{ h}$  trat erneut ein Sprung auf die mittlere Temperatur ein. Nach  $4,5\text{ h}$  erfolgte dann der Abfall auf  $T_0$ .

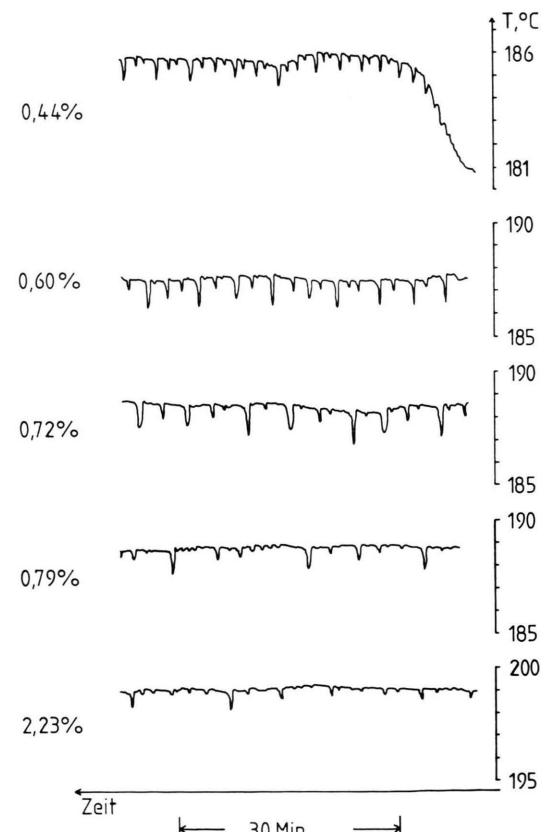


Abb. 5. Einfluß der CO-Konzentration auf die Form der Oszillationen bei  $T_0 = 180^\circ\text{C}$ .

Neben diesen Instabilitäten konnten Oszillationen bzw. chaotisches Verhalten in einem Temperaturbereich von  $T_0 = 150 - 250^\circ\text{C}$  festgestellt werden, wobei besonders ausgeprägtes periodisches Verhalten insbesondere bei  $T_0 = 180^\circ\text{C}$  zu beobachten war. Einen Übergang von relativ regelmäßigen Oszillationen hin zu nahezu chaotischem Verhalten bei dieser Temperatur verdeutlicht Abbildung 5. Bei 0,44% CO wird beispielhaft der Einschwingungsvorgang bis

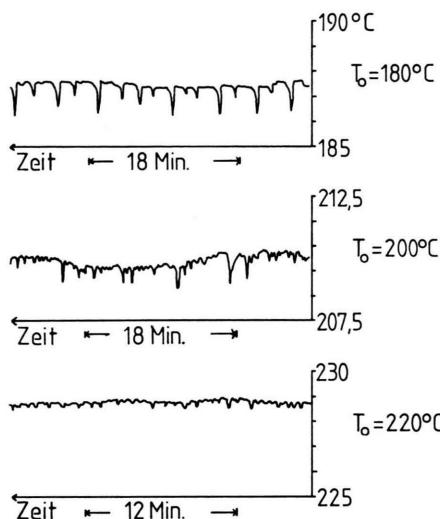


Abb. 6. Einfluß der Temperatur  $T_0$  auf die Form der Oszillationen bei  $\text{CO} = 0,6 \text{ Vol.}\%$ .

hin zur endgültigen Reaktionstemperatur aufgezeigt. Oberhalb von 0,79 Vol.-% CO traten keine signifikanten Änderungen der Schwingungen mehr auf. Bei konstanter CO-Konzentration von 0,6 Vol.-% wird der Übergang zu chaotischem Verhalten mit steigender Systemtemperatur besonders deutlich (Abbildung 6).

#### 4. Zusammenfassung

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß Oszillationen, chaotisches und Sprungverhalten auch an Pd-Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen auftreten, die mit denen für Pt-Katalysatoren angegebenen vergleichbar sind [10]. Das beobachtete Sprungverhalten der Katalysatortemperatur über Haltepunkte, das Einschwingen bei Zugabe bzw. Erhöhung der CO-Konzentration sowie Frequenz und Amplitude der Oszillationen weisen Ähnlichkeiten mit einigen bei der Methanoloxidation beobachteten Phänomenen auf. Die CO-Oxidation als schwingungsfähiger Teilschritt dieser Reaktion erscheint somit nicht ausgeschlossen. Weitere Untersuchungen werden sich unter Ausnutzung der reproduzierbar herstellbaren, wohldefinierten Katalysatorstrukturen mit der Rolle von Diffusionsprozessen innerhalb der Zeolithmatrix und mit der Frage nach der für eine Vielzahl von katalytisch aktiven Teilsystemen notwendigen Kopplung beschäftigen müssen.

- [1] W. Keil u. E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 377 (1980).
- [2] M. Sheintuch u. R. A. Schmitz, Catal. Rev. Sci. Eng., **15**, 107 (1977),
- [3] M. G. Slin'ko u. M. M. Slin'ko, Catal. Rev. Sci. Eng. **17**, 119 (1978).
- [4] J. Rathouský, J. Puszynski u. V. Hlaváček, Z. Naturforsch. **35a**, 1238 (1980).
- [5] N. I. Jaeger, P. J. Plath u. E. van Raaij, Z. Naturforsch., **36a**, 395 (1981).
- [6] N. I. Jaeger, P. J. Plath u. E. van Raaij, Kinetics of Physicochemical Oscillations Discussion Meeting held by Deutsche Bunsengesellschaft für Physikal. Chemie, Vol. 1, Aachen 1979, S. 183.
- [7] G. Bergeret, P. Gallezot u. B. Imelik, J. Phys. Chem. **85**, 411 (1981).
- [8] D. Exner, N. I. Jaeger u. G. Schulz-Ekloff, Chem. Ing. Techn. **52**, 377 (1980).
- [9] G. Schulz-Ekloff, pers. Mitteilung.
- [10] W. Keil, Dissertation Münster 1978.