

# Autokatalysator

(Abgaskatalysator, Fahrzeugkatalysator, Systemdynamik)

**Peter Bützer**

## Abstract

Die chemischen Grundlagen der Verbrennung sind die Grundlage für die Funktion des Abgaskatalysators.

Über die Geschichte wird auf den Bau des Katalysators eingegangen um schliesslich mit einem systemdynamischen Modell die Beschleunigung der chemischen Reaktionen zu simulieren und abzuschätzen.

The chemical principles of combustion are the basis for the function of the catalyst.

The history of the catalyst to the catalytic converter for cars and the construction are discussed. With a system dynamics model the acceleration of chemical reactions are simulated and estimated.

## Inhalt

1	Begriffe im Zusammenhang mit Katalysator .....	2
2	Eine Frustration als Einleitung.....	3
3	Theoretische Grundlagen .....	3
3.1	Die un reale, normale Darstellung der Verbrennung.....	3
3.2	Verbrennung von Kohlenwasserstoff $C_8H_{18}$ mit Luft (21% $O_2$ , 79% $N_2$ ) .....	4
3.3	Anteile an Schadstoffen .....	4
4	Der Autokatalysator (für Benzinmotoren).....	6
4.1	Etwas Geschichte .....	6
4.2	Bau.....	7
5	Abschätzungen .....	7
5.1	Annahmen.....	7
5.2	Reaktionsgleichungen/Berechnungen .....	8
5.3	Folgerungen .....	10
6	Aufgabe .....	10
7	Simulation (Typ 1), Systemdynamik .....	11
7.1	Simulationsdiagramm.....	11
7.2	Zeitdiagramm .....	11
7.3	Dokumentation (Gleichungen, Parameter) .....	11
8	Vergleich der Messung mit der Simulation .....	12
9	Interpretation.....	13
10	Der katalytische Prozess .....	14
10.1	Simulationsdiagramm.....	14
10.2	Zeitdiagramm.....	14
10.3	Dokumentation (Gleichungen, Parameter) .....	15
10.4	Interpretation.....	16
11	Literatur.....	17

# 際結婚 触媒

Japanisch: Links: Heiratsvermittler, rechts: Katalysator

# 1 Begriffe im Zusammenhang mit Katalysator

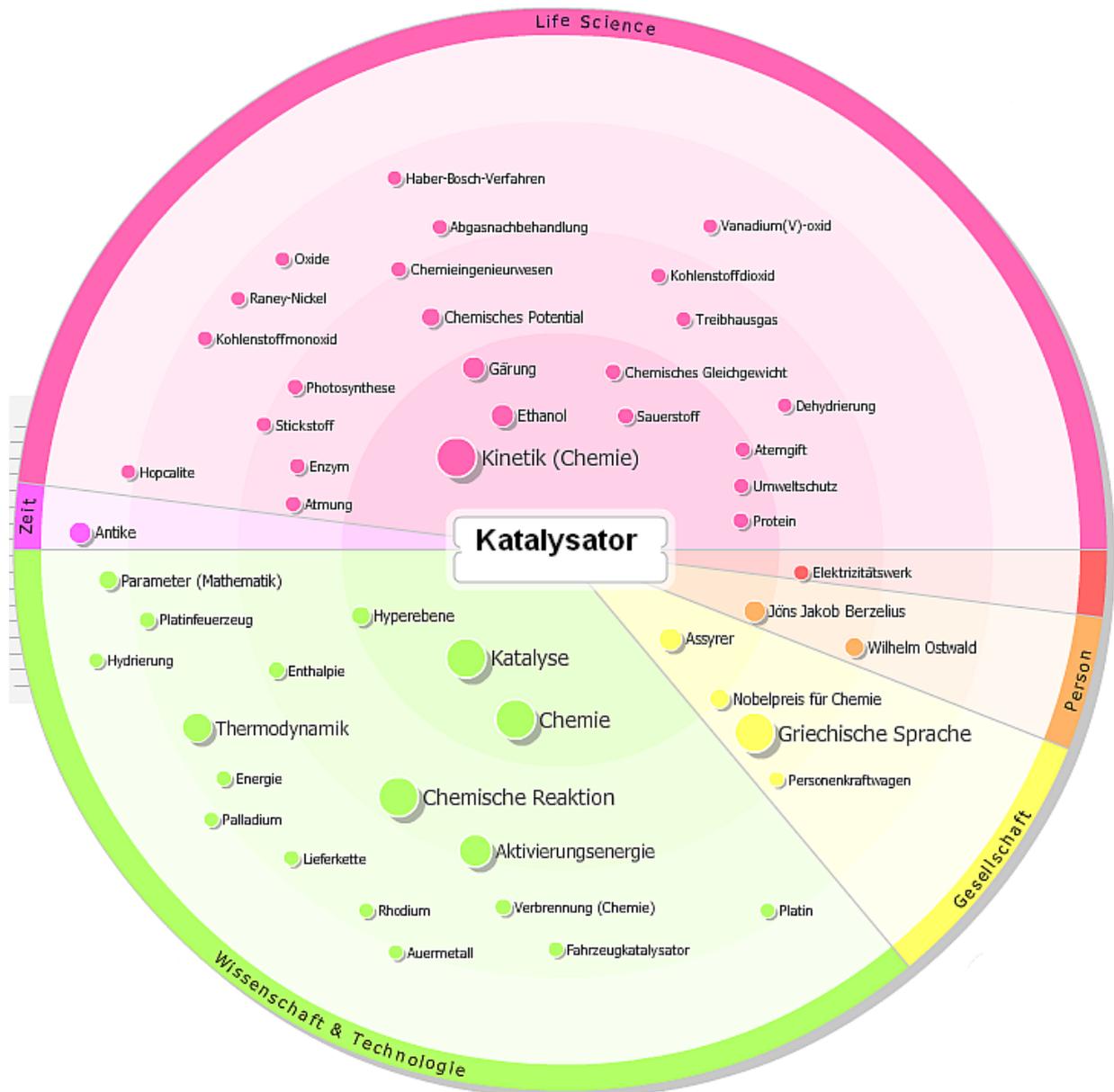


Abbildung 1: Deutsche Begriffe, die im Zusammenhang mit dem Stichwort "Katalysator" im Internet gefunden werden<sup>1</sup>. Je grösser die Begriffe mit ihren Punkten, desto bedeutsamer ist der Zusammenhang mit dem Zentralbegriff.

Diese Übersicht macht deutlich, dass die Katalyse entscheidend mit der Chemie und hier besonders mit der Kinetik verbunden ist.

Weiter bedeutsam sind Verbindungen mit Thermodynamik und Aktivierungsenergie.

## 2 Eine Frustration als Einleitung

Immer, wenn ich ein Lehrbuch der Chemie aufschlage und im Thema „Katalysator“ den Autokatalysator finde, bin ich an den Spruch erinnert:

*„Die Wissenschaft, sie ist und bleibt,  
was einer ab dem andern schreibt.“*

Eugen Roth, deutscher Lyriker und Dichter (1895 - 1976)

Die Definition eines Katalysators ist in der Chemie doch eine Substanz, welche die **Reaktionsgeschwindigkeit** der chemischen Reaktion beeinflusst, ohne dabei selbst verbraucht zu werden<sup>2</sup>, das war schon 1895 von Wilhelm Ostwald so beschrieben worden<sup>3</sup>: "Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre **Geschwindigkeit** verändert."

Nur beim allgemein bekannten Autokatalysator scheint das nicht wichtig zu sein. Die drei immer zitierten chemischen Reaktionen von CO, NO und den unverbrannten Kohlenwasserstoffen laufen auch ohne Katalysator ab – nur viel zu langsam!!

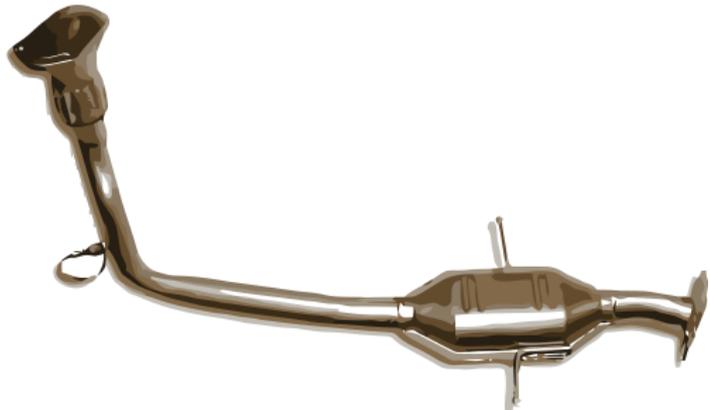


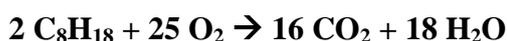
Abbildung 2: Autoabgasanlage

In all den mir bekannten Lehrbüchern und Aufgabensammlungen wird auf die Teil-Reaktionen und den erreichten oder erreichbaren Umwandlungsgrad der Schadstoffe eingegangen, eine rein statische Betrachtung – von Reaktionsgeschwindigkeit keine Spur. Bei den Enzymen erwähnt man doch auch die Enzymaktivität oder die Umsatzzahl als charakteristische Grösse. Es genügt nicht den Autokatalysator chemisch im Kapitel Katalyse zu behandeln, nur weil das der Name suggerieren könnte - man muss bei dieser Anwendung zwingend über die erstaunliche **Dynamik**<sup>4</sup> sprechen.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Die un reale, normale Darstellung der Verbrennung

Normalerweise wird die Verbrennung von Benzin im Automotor, am Beispiel von Octan wie folgt formuliert:



Wenn das der Realität entsprechen würde, hätten wir kein Problem mit giftigen Abgasen – ausser dem Treibhausgas CO<sub>2</sub>. Da wir aber noch CO, NO unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Russ und geruchsintensive sowie auch toxische Substanzen (Aldehyde, Essigsäure etc) in den Autoabgasen finden, scheinen mehrere chemische Radikal-Reaktionen bei der Verbrennung im Motor gleichzeitig abzulaufen. Die Komplexität ist sehr hoch, daher wird sie auch bei realistischeren Reaktionsabläufen stark vereinfacht.

### 3.2 Verbrennung von Kohlenwasserstoff $C_8H_{18}$ mit Luft (21% $O_2$ , 79% $N_2$ )

Die Verbrennung im Automotor ist eine Reaktion von Kohlenwasserstoffen (KW) mit Sauerstoff. Die Reaktivität gegenüber Sauerstoff ist dadurch bestimmt, wie leicht die Atome in den KW ihre Elektronen abgeben.

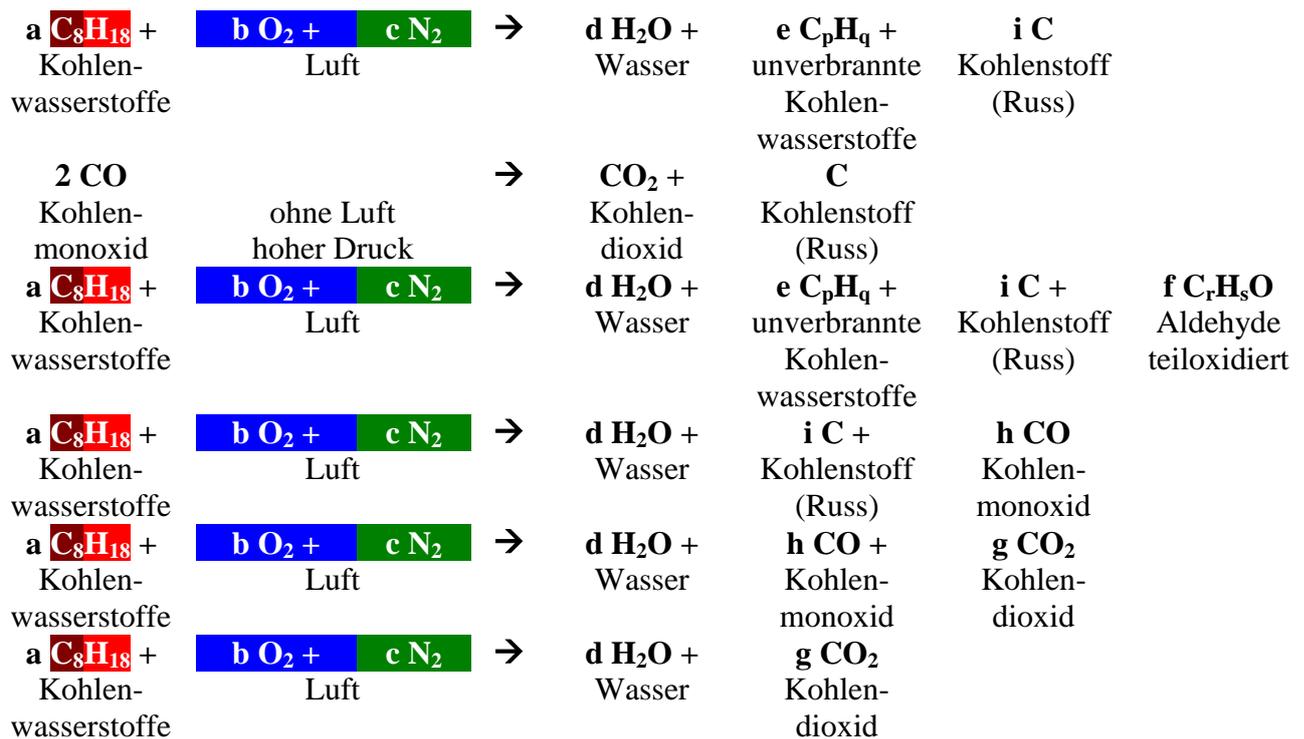
Tabelle 1: Die an der Verbrennung beteiligten Elemente mit ihren Elektronegativitäten

O: Sauerstoff	N: Stickstoff	C: Kohlenstoff	H: Wasserstoff
der Stärkste	der Zweitstärkste	der Zweitschwächste	der Schwächste
EN = 3.5	EN = 3.0	EN = 2.5	EN = 2.1

Die Elektronegativitätsdifferenz erlaubt eine ganz grobe Abschätzung, welche Teile der Kohlenwasserstoffe in welcher Reihenfolge reagieren:

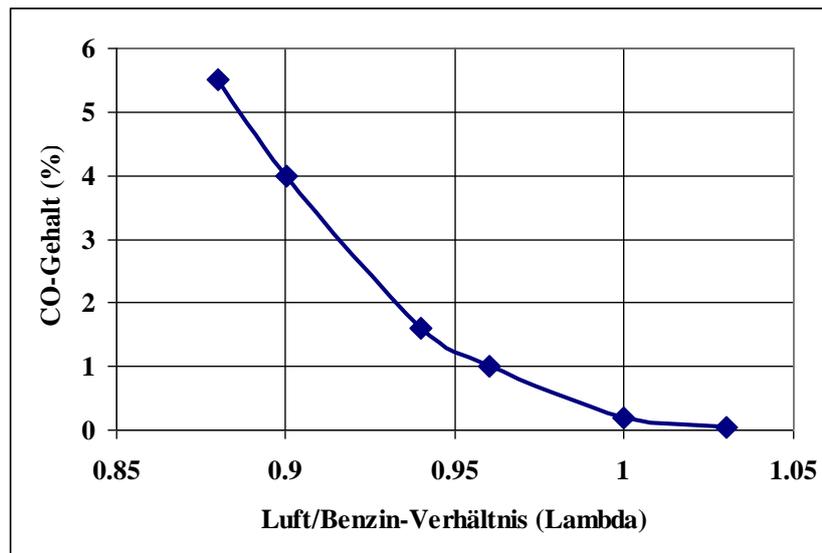
1. Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff.
2. Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoff.
3. Reaktion von Sauerstoff mit Stickstoff.

Tabelle 2: Die wirkliche immer noch vereinfachte Verbrennung (nichtideale Mischung, z.B. Motor)



### 3.3 Anteile an Schadstoffen

Die Anteile dieser verschiedenen Reaktionswege werden durch die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und ihrer Reaktivität bestimmt. Ein Beispiel dafür ist die CO-Bildung, das anteilmässig bedeutendste giftige Abgas, die im Folgenden dargestellt ist.



**Abbildung 3:** CO-Konzentration in Abhängigkeit des Luft/Benzin-Verhältnisses (Lambda)<sup>5</sup>,  
Stöchiometrie

Diese Messdaten machen deutlich, dass ein Motor auch bei einem idealen, stöchiometrischen Verhältnis von Sauerstoff zu Brennstoff ( $\lambda=1$ ) CO produziert.

**Tabelle 3:** Ungefähre Zusammensetzung der Auto-Auspuffgase ohne Katalysator (ohne Wasser)

Substanz	Anteile (Vol%)
CO <sub>2</sub>	87.6
CO	10.3
NO <sub>x</sub>	0.6
SO <sub>2</sub>	0.06
CH	1.07 (unverbrannte Kohlenwasserstoffe)
Aldehyde	0.4

Die Autoabgase enthalten, bedingt durch die unvollständige Verbrennung und durch Nebenreaktionen, giftige Bestandteile. Diese toxischen Gase CO, NO<sub>x</sub> und die unverbrannten Kohlenwasserstoffe sind reaktiv und reagieren mit dem Luftsauerstoff zu ungiftigen Stoffen wie CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O – aber bei den gewaltigen Mengen und ohne Katalysator viel zu langsam. Die Reaktionen mit Sauerstoff sind erst noch exotherm (setzen Wärme frei) und exergonisch (können Arbeit leisten), sie können daher durch Katalysatoren ohne Energiezufuhr beschleunigt werden.

Die heutigen Katalysatoren vermögen CO, NO<sub>x</sub> und die unverbrannten Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Folgende drei Reaktionen werden beschleunigt:

- 1)  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- 2)  $2 \text{NO} + 2 \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{CO}_2$
- 3)  $2 \text{C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{O}_2 \rightarrow 16 \text{CO}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$

In den 1970iger Jahren wurde von General Motors in den USA ein Zirkon-Gas-Sensor entwickelt, der zum Einsatz von Dreiweg-Katalysatoren führte. Mit dieser Lambda-Sonde ( $\lambda$ -Sonde) wird im Abgasstrom der Sauerstoffgehalt gemessen. Der Messwert wird so weitergeleitet, dass die Regelung das Gewichtsverhältnis Kraftstoff/Luft mit dem idealen Wert 1:14.7 einhält.

Leider wird durch die Katalysatoren vermehrt umweltschädigender Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , produziert.

## 4 Der Autokatalysator (für Benzinmotoren)

### 4.1 Etwas Geschichte

*„Wenn du etwas so machst, wie du es seit zehn Jahren gemacht hast, dann sind die Chancen recht gross, dass du es falsch machst.“*

Charles Franklin Kettering (1876-1958), amerikanischer Ingenieur

Ausserordentlich ist, dass Andreas Libavius (1555-1616) bereits 1597 in seinem Buch „Alchymia“ den Begriff „Katalyse“ verwendet<sup>6</sup>. Die erste kontrollierte katalytische Reaktion ist 1811 in St. Peterburg vom Russen Gottlieb Sigismund Constantin Kirchhoff (1764-1833) gefunden worden<sup>7</sup>. Er untersuchte das Verhalten von Stärke in kochendem Wasser. Nachdem er nur einig Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt hatte, stellte er fest, dass sich die Stärke rasch auflöste. Nachdem er feststellte, dass die Schwefelsäure nach der Reaktion nicht aufgebraucht worden war, kam er zum Schluss, dass diese Substanz half Stärke in Zucker umzuwandeln.

Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849) hat 1823 das Phänomen der Katalyse erstmals technisch nutzbar gemacht. In Form eines Feuerzeugs, das keinen Zündfunken braucht, entzündete er den gasförmigen Wasserstoff selbständig, indem Sauerstoff der Luft über fein verteiltes, metallisches Platin strömte<sup>8</sup>. Das war der Anfang der heterogenen Katalyse von Gas an einer Festkörperoberfläche, welche schliesslich zum Autokatalysator führen sollte.

1835 umschrieb der schwedische Chemiker Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) den Begriff Katalysator mit folgenden Worten in der Funktion<sup>9</sup>: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blossige Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu wecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich zu solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird.“ Er schlug hier erstmals den Begriff Katalysator vor, der sich vom Griechischen *katálysis*<sup>10</sup> - Auflösung, *katalyein*<sup>11</sup>, auflösen - ableitet.

1909 wurde fein verteiltes Platin zur Entgiftung von Abgasen von Verbrennungsmotoren vorgeschlagen. Die Innovation des Autokatalysators begann im Forschungslabor von General Motors durch den legendären Charles Franklin "Boss" Kettering (1876-1958). Er, der 1921 das Antiklopfmittel Tetraethylblei als Benzinzusatz eingeführt hatte, musste für den Einsatz des Katalysators ausgerechnet dieses Katalysatorgift wieder abempfehlen<sup>12</sup>. 1927 schlug er den Katalysator für Kohlenmonoxid vor, aber erst 1959 wurde diese Methode getestet. Als 1964 in Kalifornien (USA) die ersten Emissionsstandards eingeführt wurden, führte das zu einer beschleunigten Entwicklung.

1965 kamen die ersten PTX-Katalysatoren, so deren Firmenbezeichnung von Engelhard, kommerziell zur Anwendung. Besonders bei Hubstaplern in Innenräumen war der Einsatz erfolgreich<sup>13</sup>. 1970 fand das erste „Clear Air Car Race“ des MIT mit Katalysatoren statt. 1971 gewann ein Ford Capri, ausgerüstet mit der neuen Technologie, welche den Standard von 1975 schon übertraf<sup>14</sup>. Seit 1974 sind diese GM Autokatalysatoren, damals noch unregelt, in diesem Bundesstaat vorgeschrieben.

1976 führte Volvo als erste auf der Welt in Kalifornien geregelte Dreiwegkatalysatoren ein (CO, NO<sub>x</sub>, KW). Im Alleingang in Europa schrieb zuerst die Schweiz ab 1986 für alle Neuwagen Katalysatoren vor; andere Länder wie Österreich und Schweden zogen bald nach.

Seit Januar 1993 müssen diese auch bei allen benzinbetriebenen Neuwagen in der EU eingebaut sein.

## 4.2 Bau

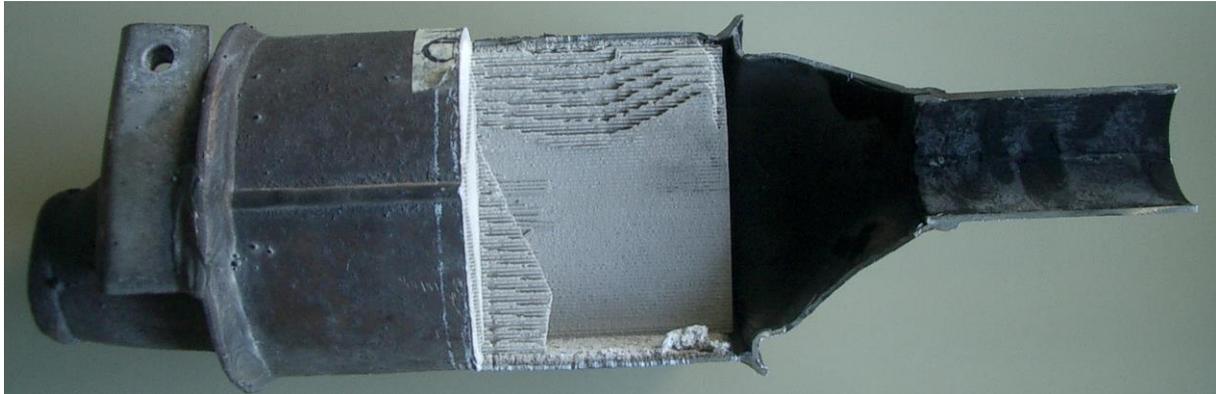


Abbildung 4: Ein aufgeschnittener Autokatalysator

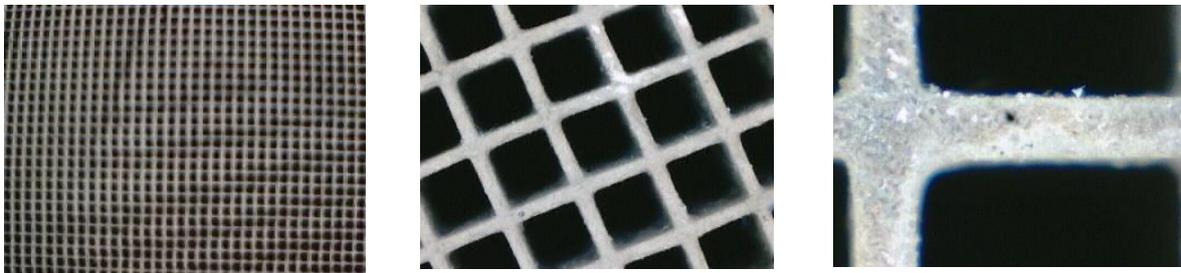


Abbildung 5: Blick auf den Gaseintritt in einen Katalysator. Die Poren sind noch so weit, dass nicht alle Abgase mit der Oberfläche in Kontakt kommen können (zunehmende Vergrößerung von links nach rechts).

Reaktionen der Katalyse:

1. Diffusion der Gase zur Katalysatoroberfläche
2. Chemisorption (binden der Edukte an die Oberfläche)
3. Reaktion
4. Desorption (lösen der Produkte von der Oberfläche)

## 5 Abschätzungen

### 5.1 Annahmen

Der Katalysator im Auspuffrohr hat eine Länge von 30 cm und einen inneren Durchmesser von 5 cm, er wandelt ca. 90% der Schadstoffe um (anteilmässig wird bei CO, NO und den unverbrannten Kohlenwasserstoffen gleich viel umgesetzt<sup>15</sup>).  
Oberfläche ca. 15'000 m<sup>2</sup>

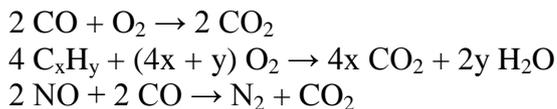
Im Betrieb erreicht der Katalysator im Inneren Spitztemperaturen bis 900°C; 500 - 600°C sind normal.

Der Katalysator eines üblichen Pkw enthält etwa 2 g Platinmetalle. Über viele Jahre war der Standard für Drei-Wege-Katalysatoren ein Pt : Rh - Verhältnis von ungefähr 5 : 1. Seit Beginn der 90er Jahre werden aber, unter anderem bedingt durch Fortschritte in der Beschichtungstechnologie, auch Pd : Rh (üblich: 5 : 1 bis 9:1), nur Pd sowie Trimetall-

Katalysatoren (Pt : Pd : Rh 1 : 14 : 1 bis 1 : 28 : 1) eingesetzt. Ältere Katalysatoren enthielten 0.9 - 2.0 g Pt und 0.1 - 0.4 g Rh pro Liter Katalysatorvolumen, neue Formulierungen arbeiten mit bis zu 0.3 g Pt und 1.5 - 5 g Pd mit gleichem Rhodiumanteil.

## 5.2 Reaktionsgleichungen/Berechnungen

Die folgenden Reaktionen laufen auch ohne Katalysator ab, werden im Autoabgas-Katalysator jedoch stark beschleunigt:



Molmassen:

$M(\text{Pt}) = 195.09$ ,  $M(\text{Pd}) = 106.4$ ,  $M(\text{Rh}) = 102.9 \rightarrow$  Durchschnitt Kat. ca. 105 g/mol.

Dichte im Durchschnitt  $12.2 \text{ g/cm}^3$ .

2 g entspricht 0.019 mol Katalysator, d.h. pro  $\text{nm}^2$  sind das 0.8 Atome! ( $N = 0.019 \cdot 6.022^{23} / (15000 \cdot 10^{18}) = 0.76$ ).

Schichtdicke auf dem Kat.  $d = 2 \text{ g} / 12.2 \text{ g/cm}^3 / 10^6 / 15000 \cdot 10^9 = 0.019 \text{ nm}$ .

Autobahnfahrt 100 km, Benzinverbrauch 10 Liter.

Dichte Benzin (Octan):  $0.703 \text{ g/cm}^3$ ; Verbrauch 10 l  $\rightarrow$  7.03 kg.

$\text{C}_8\text{H}_{18}$ : Molmasse 114.23 g/mol.

7.03 kg entspr.  $7030 / 114.23 = 61.54 \text{ mol Octan}$ .

Benzinverbrauch 61.54 mol  $\rightarrow$  entspricht  $61.54 / 2 \cdot 25 \text{ mol O}_2$ : 769 mol  $\text{O}_2$ .

Bei  $25^\circ\text{C}$  entspricht 1 mol 24.6 Liter .

769 mol  $\text{O}_2$  entsprechen  $769 \cdot 24.6 \text{ Liter} = 18'917 \text{ Liter Sauerstoff}$ .

Luft enthält 21% Sauerstoff, folgedessen braucht der Motor .

$V = 18'917 / 21 \cdot 100 = 90'081 \text{ Liter Luft} = 90.081 \text{ m}^3 \text{ Luft}$ .

Querschnitt des Auspuffrohrs:  $Q = 0.025^2 \cdot \pi = 0.00196 \text{ m}^2$ .

Die Geschwindigkeit im Auspuffrohr ist:  $v = 90.081 / 0.00196 = 45960 \text{ m/h} = 45960 / 3600 = 12.77 \text{ m/s}$ .

Für 30 cm Länge im Katalysator braucht das Gasgemisch:  $t = 0.3 / 12.77 = 0.0235 \text{ Sekunden}$ .

In dieser Zeit werden ca. 90 % der Schadstoffe abgebaut, das entspricht etwa 3

Halbwertszeiten. Damit ist eine **Halbwertszeit der Abgase im Katalysator**:  $0.0235 / 3 = 0.0078$

Sekunden also **ungefähr 8 Millisekunden**, die Reaktions-Geschwindigkeitskonstante ist dann

etwa  $k = \ln(2) / \text{HWZ} = 0.693 / 0.0078 = 89 \approx 90$ .

**Die Halbwertszeit von NO in unserer Atmosphäre ist ca. 1-2 Tage** (1 Tag = 86.4 Mio Millisekunden). Die Verweildauer von  $\text{NO}_x$  ist am Boden mit 1 bis 8 Tagen gering, in der Tropopause hingegen verweilen Stickoxide bis zu 2 Jahren. Bei wolkenlosem Himmel beträgt die mittlere Lebensdauer von  $\text{NO}_2$  um die Mittagszeit in der Troposphäre lediglich ca. 2 min, weil sichtbares Licht (Wellenlänge  $< 420 \text{ nm}$ ) zur seiner Photolyse ausreicht).

**Die Halbwertszeit von CO ist etwa 1-4 Monate** (1 Monat = 2.6 Milliarden Millisekunden)!

**Unverbrannte Kohlenwasserstoffe: 1-10 Tage, je nach Verbindung.**

(Mit der mittleren Lebensdauer  $\tau$  der Radionuklide ist die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  und die Zerfallskonstante  $\lambda$  wie folgt verknüpft:  $1/\tau = \lambda = k = \ln 2/t_{1/2} \cong 0.6931/t_{1/2}$ ).

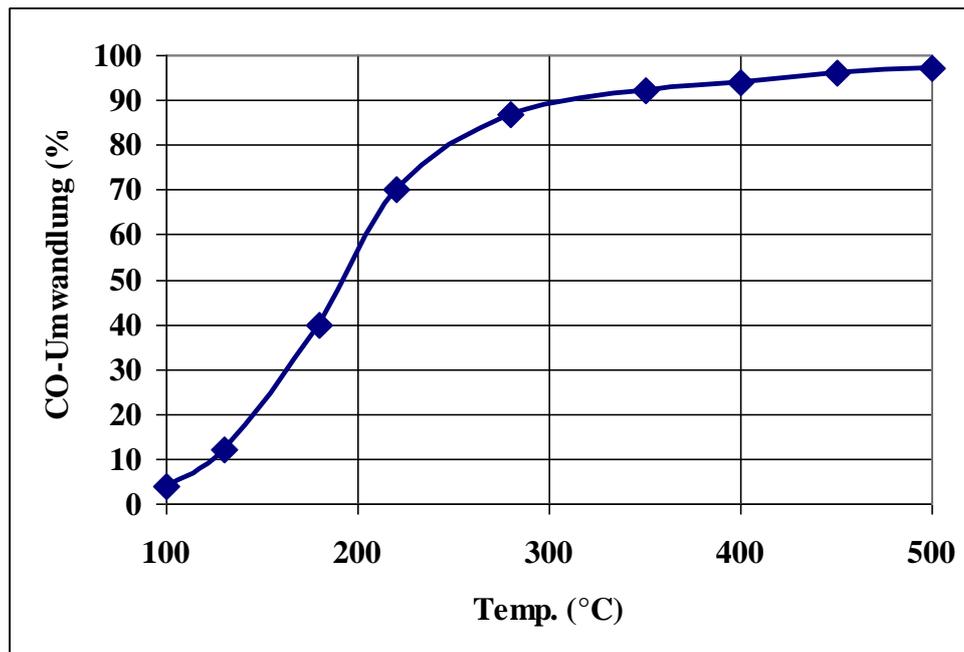


Abbildung 6: Konversion von CO mit Luft im Katalysator bei verschiedenen Temperaturen<sup>16</sup>

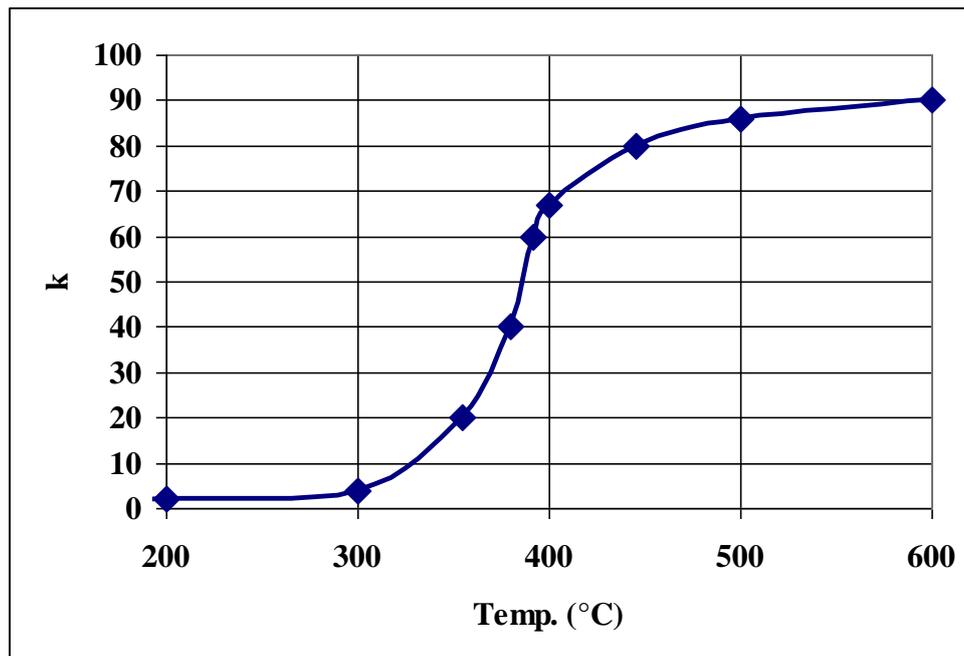


Abbildung 7: Autoabgas Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k in Funktion der Temperatur (Abgastemperatur normalerweise 300-400°C)

Die in den obigen Darstellungen verwendeten experimentellen Daten stammen von Lassi<sup>17</sup>. Sie wurden der Fragestellung angepasst und mit dem modifizierten Arrhenius-Plot ausgewertet.

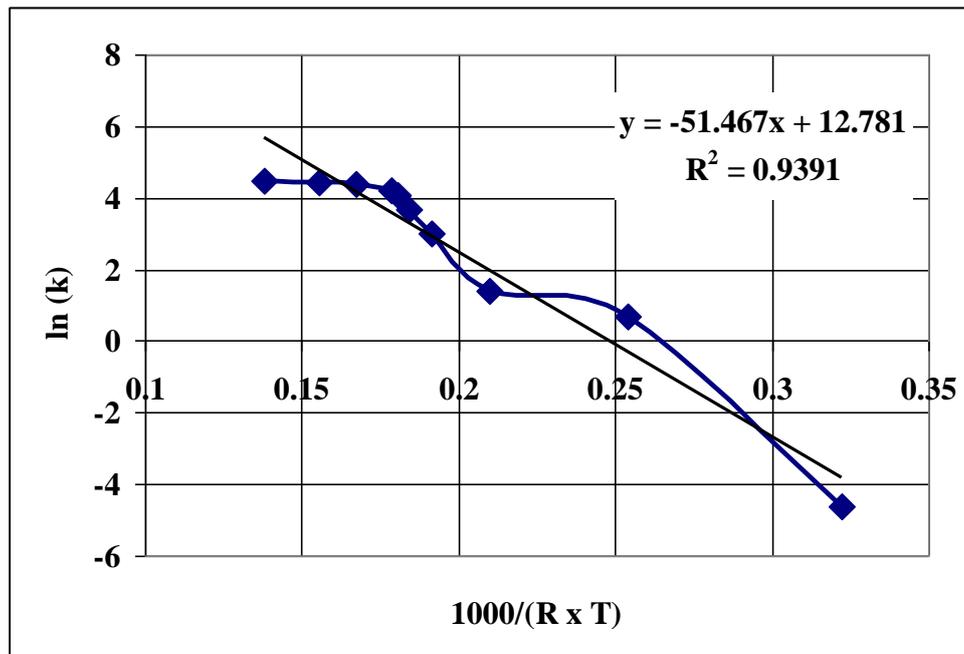


Abbildung 8: Modifizierter Arrhenius-Plot (Ea ca. 51 kJ/mol)

$k = A \cdot e^{(-E_a/(R \cdot T))}$ ;  $E_a = 51 \text{ kJ/mol}$  (siehe modifizierten Arrhenius-Plot)

Temperatur 27° C → 300 K →  $k_1 = A \cdot 1.3 \cdot 10^{-9}$

Temperatur 527 °C → 800 K →  $k_2 = A \cdot 4.7 \cdot 10^{-4}$

$k_2/k_1 = 362'000$ ; d.h. **der Katalysator arbeitet bei 500 °C rund 350'000 mal rascher als bei 27°C.**

### 5.3 Folgerungen

Die berechneten Aktivierungsenergien sind im Bereich Biokatalysatoren (Enzymen).  
Der Katalysator lässt die Reaktionen zum Entgiften der Schadstoffe rund 350'000 mal rascher ablaufen, als dies bei Raumtemperatur der Fall wäre.

## 6 Aufgabe

Man versuche die Reaktion im Abgaskatalysator als Funktion der Konzentration der Abgase in Funktion der Zeit darzustellen. Weil das Volumen im Abgassystem konstant bleibt, können statt der Konzentrationen Mengen (mole) verwendet werden.

## 7 Simulation<sup>18</sup> (Typ 1)<sup>19</sup>, Systemdynamik

Die Simulation geht von der einfachsten Annahme aus, dass die Geschwindigkeit der Umsetzung proportional der Konzentration der vorhandenen Schadstoffe (CO, NO, unverbrannte KW) ist. Diese Annahme ist für Katalysatoren so lange vernünftig, als der Katalysator im strömenden System nicht dauernd zu 100% reagiert (in einem stationären System wären so Reaktionen 0. Ordnung möglich<sup>20</sup>).

Zudem wird angenommen, dass der Katalysator die Betriebstemperatur erreicht hat.

### 7.1 Simulationsdiagramm

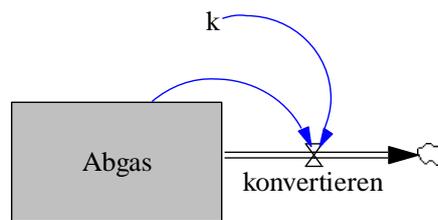


Abbildung 9: Simulationsdiagramm der Oxidation des Abgases im Katalysator

### 7.2 Zeitdiagramm

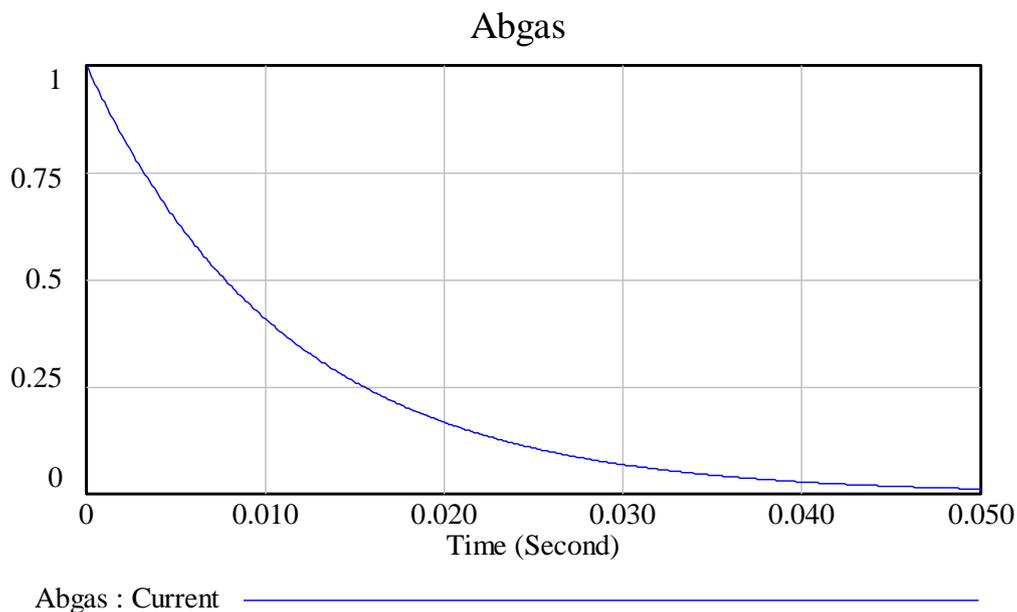


Abbildung 10: Umwandlung der Abgase (mol/l) in Funktion der Zeit im Katalysator

### 7.3 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (1) Abgas= INTEG (-konvertieren, 1)
- (2) FINAL TIME = 0.05  
Units: Second  
The final time for the simulation.
- (3) INITIAL TIME = 0

- Units: Second  
 The initial time for the simulation.
- (4)  $k = 89$
- (5) konvertieren =  $k \cdot \text{Abgas}$  **Reaktion 1. Ordnung (pseudo)**
- (6) SAVEPER = TIME STEP  
 The frequency with which output is stored.
- (7) TIME STEP = 0.0001  
 The time step for the simulation.

Die Halbwertszeit für die katalytische Zersetzung:  $\text{HWZ} = \ln(2)/k = \ln(2)/89 = 0.0078 \text{ s}$ .  
 $k_2 (527 \text{ °C}) = A \cdot 4.7 \cdot 10^{-4} = 89 \rightarrow$  Der Frequenzfaktor ist abgeschätzt:  $A = 1.89 \cdot 10^5$

## 8 Vergleich der Messung mit der Simulation

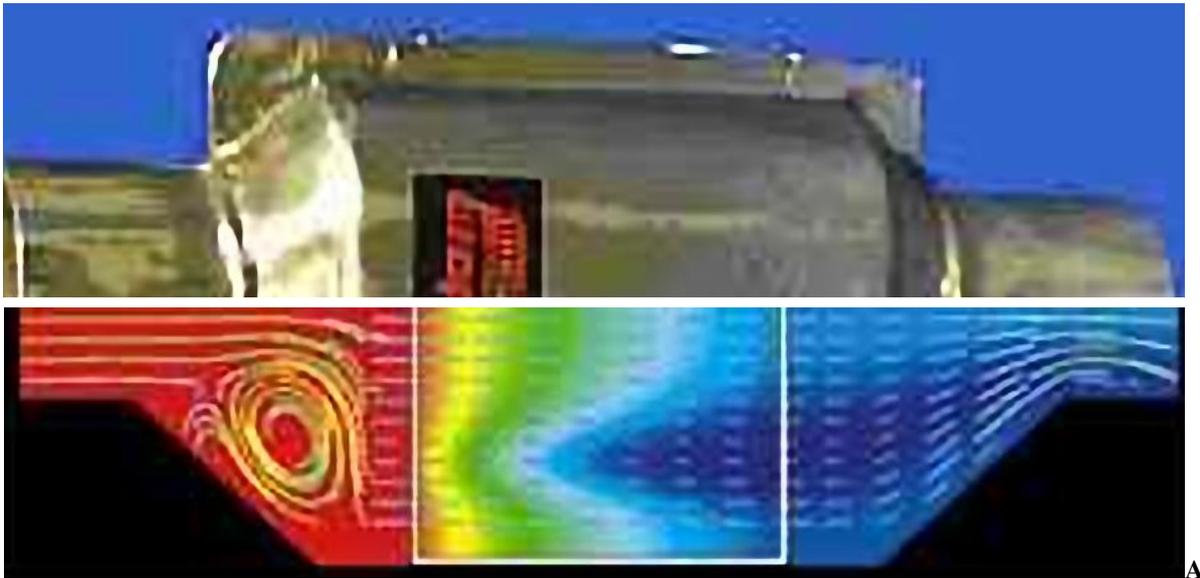


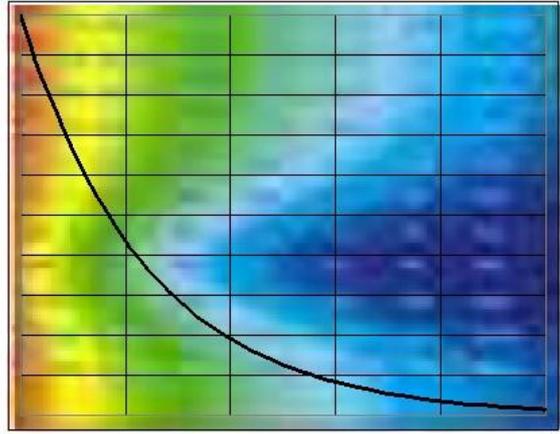
Abbildung 11: Oben ein geschlossener Autokatalysator. Unten: Wärmeverteilung bei einem Autokatalysator in Betrieb. Rot: Heisse Zonen, blau: kältere Zonen. Die Simulation ist als Kurve eingetragen.

Dieses Thermobild erlaubt eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit im Katalysator, unter der Annahme, dass die Konzentration der Schadstoffe an der Oberfläche proportional der freigesetzten Energie ist. Zwischen der Energie und der Temperatur besteht der bekannte Zusammenhang:

$$\Delta Q = c \cdot \Delta T$$

$\Delta Q$ : Wärme [kJ/kg]  
 $c$ : Wärmekapazität [kJ/(kg·K)]  
 $\Delta T$ : Temperaturdifferenz [K]

Somit ist es möglich, die simulierte Kurve der Konzentrationen mit den beobachteten Temperaturen zu vergleichen.



**Abbildung 12: Die Temperaturverteilung im Teil mit dem aktiven Katalysator und die simulierte Kurve der Edukte- Verteilung (unkonvertiertes Abgas). Bei einer hohen Abgaskonzentration ist die Reaktionsgeschwindigkeit hoch, und damit auch die Wärmefreisetzung.**

## 9 Interpretation

Leider sind keine genauen Daten über die Reaktionsgeschwindigkeit von Autokatalysatoren bekannt. Trotzdem ist es möglich, die Geschwindigkeit grob abzuschätzen. Die Bilder der thermischen Belastung des Katalysators lassen im Vergleich mit der Simulation erkennen, dass die Abschätzungen gut zutreffen.

**Der Autokatalysator erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit bei Betriebstemperatur (500°C) um einen Faktor von ca. 300'000!**

Selbstverständlich ist die Kinetik der heterogenen Katalyse nicht so einfach, da mehrere Reaktionsschritte beteiligt sind<sup>21,22</sup> als „Summenreaktion“ ist dieser Ansatz jedoch gut brauchbar. Die grundlegende Wirkungsweise von Katalysatoren ist schon lange bekannt und gut beschrieben<sup>23</sup>, aber beim Autokatalysator scheint es spannender zu sein, sich über die Geschwindigkeit zu unterhalten, mit der er durch die Gegend fährt, als sich über die chemische Geschwindigkeit zu unterhalten.

## 10 Der katalytische Prozess

Allgemein kann ein katalytischer Prozess wie folgt dargestellt werden (Typ 1 und 3)<sup>24</sup>:

### 10.1 Simulationsdiagramm

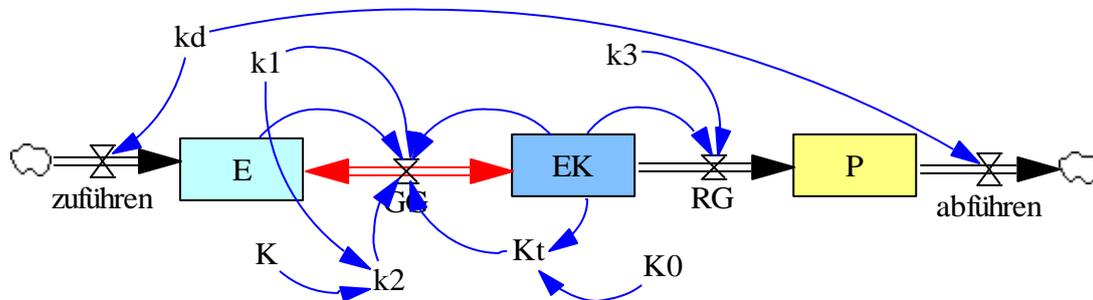


Abbildung 13: Ein katalytischer Prozess dargestellt wie die Michaelis-Menten-Funktion (E: Edukt, EK: Edukt-Katalysator-Komplex, P: Produkt, k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten). Am Anfang strömen die Abgase in den Katalysator (zuführen), am Schluss treten sie aus (abführen).

- kd: Durchfluss-Konstante
- k1: Bindungs-Konstante (Vorwärtsreaktion im Gleichgewicht)
- k2: Ablöse-Konstante (Rückreaktion im Gleichgewicht)
- K: Gleichgewichtskonstante ( $K = k1/k2$ )
- Kt: Freie Katalysatormenge (nicht an Edukt gebunden)
- K0: Total vorhandene Katalysatormenge (aktiv)
- k3: Reaktions-Konstante + Freisetzung
- GG: Gleichgewicht
- RG: Reaktion

### 10.2 Zeitdiagramm

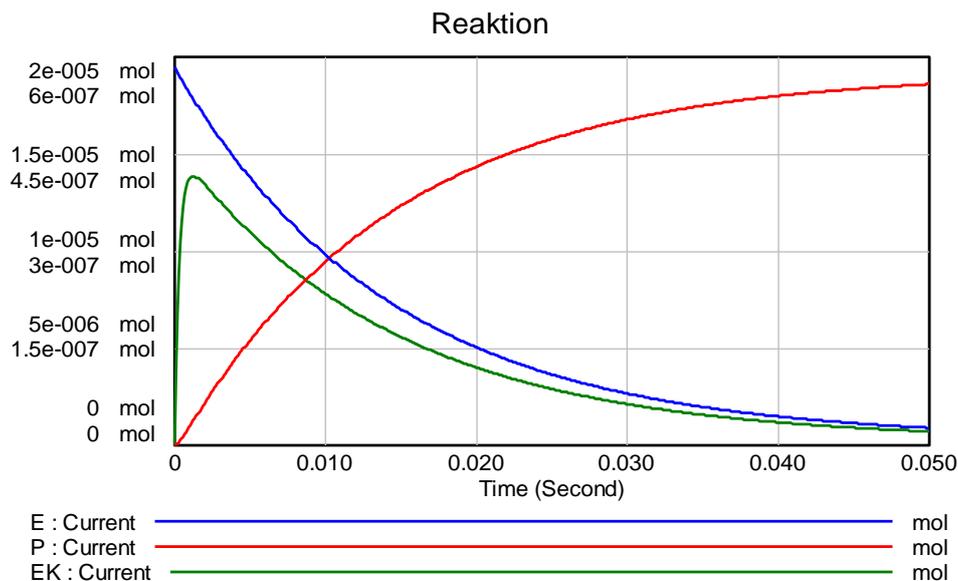


Abbildung 14: Zeitdiagramm; E = Edukt, P = Produkt (beide max.  $2 \cdot 10^{-5}$  auf der Ordinate), EK = Edukt an Katalysator gebunden (grün: max.  $6 \cdot 10^{-7}$  auf der Ordinate). Die Zeitachse kann auch als Distanz vom Eintritt der Abgase in den Katalysator verstanden werden. 0.05 Sekunden ist dann der Austritt der Gase aus dem Katalysator.

Die beobachtete „Reaktionsgeschwindigkeit“ bei den Produkten erreicht mit den Werten von  $k_1$  und  $k_3$  den Wert von ca. 90.

### 10.3 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01)  $\text{abführen} = k_d$   
Units: mol/Second
- (02)  $E = \text{INTEG}(\text{zuführen-GG}, 1.944e-005)$   
Units: mol [0,?]  
Edukt
- (03)  $EK = \text{INTEG}(\text{GG-RG}, 0)$   
Units: mol [0,?]  
Edukt-Katalysator-Komplex
- (04)  $\text{FINAL TIME} = 0.05$   
Units: Second  
The final time for the simulation.
- (05)  $\text{GG} = k_1 * E * K_t - k_2 * EK$   
Units: mol/Second [0,?]  
Gleichgewichtsreaktion vom Edukt mit dem Katalysator
- (06)  $\text{INITIAL TIME} = 0$   
Units: Second  
The initial time for the simulation.
- (07)  $K = 100$   
Units: 1/mol [0.1,600]  
Gleichgewichtskonstante
- (08)  $K_0 = 0.1$   
Units: mol [0.01,0.1]  
Katalysatormenge
- (09)  $k_1 = 700$   
Units: 1/(Second\*mol) [0,1000]  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Vorwärtsreaktion
- (10)  $k_2 = k_1 / K$   
Units: 1/Second [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückwärtsreaktion
- (11)  $k_3 = 3000$   
Units: 1/Second [0,10000]  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Produktbildung
- (12)  $k_d = 1.944e-005$   
Units: mol/Second  
 $k_d$ : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Durchflusses,  
Annahme: 1% vom Octan sind Abgase, d.h.  $70/1000 = 0.07$  mol pro  
Stunde, züführen = abführen
- (13)  $K_t = K_0 - EK$   
Units: mol [0,?]  
Freie Katalysatormenge (nicht an Edukt gebunden)
- (14)  $P = \text{INTEG}(\text{RG-abführen}, 0)$   
Units: mol [0,?]  
Produktmenge
- (15)  $\text{RG} = k_3 * EK$   
Units: mol/Second [0,?]

- Reaktionsgeschwindigkeit vom Edukt-Katalysator-Komplex zum Produkt
- (16)  $SAVEPER = \frac{1}{TIME STEP}$   
Units: Second [0,?]  
The frequency with which output is stored.
- (17)  $TIME STEP = 0.0001$   
Units: Second [0,?]  
The time step for the simulation.
- (18)  $zuführen = kd$   
Units: mol/Second

### ***10.4 Interpretation***

Die Werte  $k_1$  und  $k_3$  wurden so gewählt, dass ca. 90% Umwandlung erreicht werden. Die Edukte, die an den Katalysator gebunden sind erreichen nur kleine Werte.

Dass für dieses Modell der allgemeinen Katalyse die Michaelis-Menten Gleichung verwendet werden kann, welche für Enzyme gemacht worden ist, leuchtet ein. Enzymatische haben wie die „normal“ chemisch-katalytische Reaktionen dieselben grundsätzlichen Voraussetzungen.

1. Bindung der Edukte auf der Oberfläche (Gleichgewicht)
2. Reaktion
3. Ablösen von der Oberfläche

Wird die aktive Katalysatormenge  $K_0$  verringert, dann wird der Umwandlungsgrad von 90% nicht mehr erreicht. Diese Menge bestimmt auch die Dimensionen und Oberflächen des Katalysators.

## 11 Literatur

- 
- <sup>1</sup> Katalysator, <http://de.eyexplorer.com/show/me/Katalysator>, 2010-09-30
  - <sup>2</sup> Christen H. R., Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen, Verlag Sauerländer Aarau, 1974, S. 74ff
  - <sup>3</sup> Hauffe Karl, Katalyse - Ausgewählte Kapitel aus der Katalyse einfacher Reaktionen, Walter de Gruyter Verlag, Berlin /New York, 1976, S. 119
  - <sup>4</sup> Nievergeld A. J.L., Automotive Exhaust Gas Conversion: Reaction Kinetics, Reactor Modelling and Control, proefschrift, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1998
  - <sup>5</sup> Nett Technologies Inc., How Clean Are LPG Engines?, [http://www.nett.ca/faq\\_lpg.html](http://www.nett.ca/faq_lpg.html), 2004-08-01
  - <sup>6</sup> Libavius Andreas, Alchymia, Band 1, S. 61
  - <sup>7</sup> Asimow I., Kleine Geschichte der Chemie, Wilhelm Goldman Verlag, München, 1969, S.84
  - <sup>8</sup> Hintsches E., Katalytische Kraft, SCHWERpunkt, Max Planck Forschung, 4, 2002, S.48
  - <sup>9</sup> Zitiert nach Ostwald Wilhelm, Leitlinien der Chemie, Leipzig, 1906
  - <sup>10</sup> Hermann U., Herkunftswörterbuch, Lexikographisches Institut, München, 1982, S.247
  - <sup>11</sup> Theimer W., Handbuch naturwissenschaftlicher Grundbegriffe, Deutscher Taschenbuch Verlag, München 1978, S.235
  - <sup>12</sup> Seyferh D., The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2., Organometallics, 2003, 22, 5154-5178
  - <sup>13</sup> Cohn J. G., Catalytic Converters for Exhaust Emission Control of Commercial Equipment Powerd by Internal Combustion Engines, Environmental Health Perspectives, Vol 10, 1975 pp. 159-164
  - <sup>14</sup> Congressional Record – Senate, Air Pollution and Public Health, April 4, 1973, Page 11002
  - <sup>15</sup> Engerer M., Lederer M., CHAMBA, Ernst Klett Schulbuchverlag GmbH, Stuttgart, 1990, 57
  - <sup>16</sup> Nett Technologies Inc., How Does an Oxidation Catalyst Work?, <http://www.nett.ca/faq/lpg-6.html>, 2007-11-17
  - <sup>17</sup> Lassi U., Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits, Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time, <http://herkules.oulu.fi/isbn9514269543/html/i1003460.html>, 2004-07-30
  - <sup>18</sup> Simulations-Software: Vensim<sup>®</sup> PLE, Ventana Systems, Inc., <http://www.vensim.com/>
  - <sup>19</sup> Bützer P., Roth M., Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S.37ff
  - <sup>20</sup> Bützer P., Roth M., Chemische Reaktionen als dynamische Systeme, T<sup>^</sup>3-Schweiz, August, 2002, S.32
  - <sup>21</sup> Stevens B., Chemical Kinetics, Chapman & Hall, London 1961, S.64ff
  - <sup>22</sup> Bond G.C., Principles of Catalysis, The Chemical Society, London, 172
  - <sup>23</sup> Prettre M., Catalysis and Catalysts, Dover Publications Ind., New York, 1963 (Übersetzung vom Original 1946)
  - <sup>24</sup> Bützer P., Roth M., Chemische Reaktionen als dynamische Systeme, T<sup>^</sup>3-Schweiz, August, 2002, S.24-35