

Heft **R551** (2010)

Informationstagung Motoren, Herbsttagung 2010, Bamberg

**Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Universität Karlsruhe**

Leitung: Prof. Dr. O. Deutschmann

und

**Institut für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Stuttgart**

Leitung: Prof. Dr.-Ing. U. Niesen / Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger

Abschlussbericht über das Vorhaben Nr. 953

Thema: Korrelation und Modellierung des Katalysatorumsatzverhaltens bei Variation der Edelmetallbeladung, des OSC und des Alterungszustandes

Kennwort: Katalysator-Simulation

Laufzeit: 01.01.2008 – 30.06.2010

Obmann: Dr. D. Chatterjee, MTU, Friedrichshafen

Bearbeiter: Dipl.-Ing. K. Hauff, ICVT Stuttgart
Dipl.-Chem. W. Boll, ITCP Karlsruhe

Vortragender: Prof. Dr. Olaf Deutschmann, ITCP Karlsruhe

Danksagung

Dieser Bericht ist das wissenschaftliche Ergebnis einer Forschungsaufgabe, die von der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV, Frankfurt) gestellt und am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe unter der Leitung von Herrn Professor Deutschmann sowie am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart unter der Leitung von Herrn Professor Nieken und Herrn Professor Eigenberger bearbeitet wurde. Die Arbeit wurde durch Eigenmittel der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. finanziell gefördert. Die Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen dankt Professor Deutschmann, Professor Nieken, Professor Eigenberger und den wissenschaftlichen Bearbeitern, Dipl.-Ing. Karin Hauff und Dipl.-Chem. Willi Boll, für die Durchführung des Vorhabens sowie der Umicore AG & Co. KG für die Bereitstellung der Katalysatoren. Das Vorhaben wurde von einem Arbeitskreis der FVV unter der Leitung von Herrn Dr. Chatterjee begleitet. Diesem Arbeitskreis gebührt unser Dank für die große Unterstützung.

Abstract (deutsch)

Die zunehmenden Anforderungen an und die Komplexität von AGN-Systemen machen einen simulationsunterstützten Entwicklungsansatz notwendig. Entsprechende Simulationsmodelle zur Berechnung des Umsatzverhaltens von Katalysatoren wurden u.a. im Rahmen von FVV-Projekten (DeNO_x-Modell I bis III) entwickelt.

Wesentliche Einflussgrößen auf das (CO, HC, NO_x) Umsatzverhalten von TWCs, NSCs und DOCs sind die Edelmetallbeladung, die Sauerstoffspeicherkapazität (OSC) und der Alterungszustand des Katalysators. Bisherige makrokinetische Katalysatorsimulationsmodelle erfordern bei Veränderungen der Edelmetallbeladung oder bei gealterten Katalysatoren eine Rekalibrierung der globalen Reaktionskinetik. Mikrokinetische Reaktionsmodelle gehen davon aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Umwandlungsschritte proportional zur katalytisch aktiven Oberfläche ist, sofern die Reaktion strukturinsensitiv ist. Allerdings fehlten bisher ausreichende experimentelle Untersuchungen, ob dies für die oben genannten Reaktionen unter typischen Motorbetriebsbedingungen der Fall ist. Somit war es bislang nicht möglich, den Einfluss von Edelmetallreduktion oder Änderungen des Alterungszustandes auf das Testzyklus-Ergebnis mit Hilfe der Simulation vorherzusagen.

Ziel des Vorhabens war es, dieses Defizit zu beheben und Modelle bereit zu stellen, in denen der Einfluss unterschiedlicher Alterung oder Edelmetallbeladung auf möglichst einfach zu

bestimmende Weise abgebildet werden kann. Das Vorgehen gliedert sich in einen experimentellen und einen theoretischen Teil. Im experimentellen Teil wurden zunächst seriennahe DOC-Modellkatalysatoren mit unterschiedlichem Edelmetallgehalt hydrothermal gealtert und dabei jeweils hinsichtlich Edelmetalldispersion und Umsatzverhalten für die drei Schadstoffklassen (CO, HC und NO_x) untersucht. Auf diese Weise konnte sich die anschließende Modellierung auf eine breite Datenbasis im relevanten Betriebsbereich stützen.

Die Auswertung zeigte, dass die CO- und die HC-Oxidation am DOC strukturinsensitiv sind und dass sich ihre Reaktionsgeschwindigkeiten direkt proportional zur katalytisch aktiven Platinoberfläche verhalten. Diese Proportionalität gilt sowohl für die makro- wie die mikrokinetische Modellierung und für eine Veränderung der Edelmetallbeladung bei der Herstellung wie auch bei einer Reduktion der aktiven Oberfläche infolge thermische Alterung. Die katalytisch aktive Platinoberfläche kann entweder mittels einer Chemisorption bestimmt werden oder im Vergleich zu einem Referenzkatalysator mit bekannter aktiver Platinoberfläche durch eine Light-Off-Messung.

Im Fall der NO-Oxidation wird das Umsatzverhalten stark durch die vom NO₂ hervorgerufene Platinoxidbildung beeinflusst. Daher wurden sowohl das makrokinetische wie auch das mikrokinetische Modell auf Basis umfangreicher Untersuchungen um ein Platinoxidbildungsmodell erweitert.

Da dieser Schritt im Projektantrag nicht vorgesehen war, wurde die ursprünglich geplante umfassendere Untersuchung der NSC-Alterung in Absprache mit dem Arbeitskreis auf die Überprüfung der für den DOC gefundenen Korrelation reduziert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidationsreaktionen unter mageren Bedingungen für gealterte und edelmetallreduzierte NSCs ebenfalls von der aktiven Platinoberfläche abhängen.

Abstract (englisch)

Increasing regulation standards and the growing complexity of car exhaust aftertreatment systems require detailed simulation studies for their development. Appropriate simulation models for computation of the catalyst conversion behaviour have been developed among others within FVV-projects (DeNO_x-Modell I to III). The (CO, HC, NO_x) conversion behaviour of TWCs, NSCs and DOCs are significantly influenced by the precious metal loading, the oxygen storage capacity (OSC) and the aging status of the catalyst.

Current global kinetic models for the simulation of catalysts require a recalibration of the reaction kinetics if the catalyst characteristics like precious metal loading and dispersion are changed. Recalibration is also necessary if these characteristics are affected by aging. In microkinetics, it is assumed that the active catalytic surface area can be used as external parameter to describe metal loading variation, but a direct proportionality between active surface area and reaction rate can only be assumed for structure-insensitive reactions. It was therefore not possible to reliably model the influence of noble metal reduction or of aging on test cycle results. The goal of the project was therefore to provide models in which the influence of different noble metal loadings or of aging can be predicted with easily measurable parameters. The project consisted of an experimental and a theoretical part. For the experiments several near-series DOC catalysts with defined precious metal loading were hydrothermally aged and examined regarding their precious metal dispersion and their conversion behaviour for CO-, HC- and NO-oxidation in the full range of operating conditions. The subsequent modelling therefore rests on a broad experimental base.

It could be shown that the rates of the DOC oxidation reactions in macro- and microreaction models are proportional to the catalytically active platinum surface, both for DOCs with reduced precious metal loading as well as hydrothermally aged catalysts. This proves that these reactions are structure insensitive. The catalytically active platinum surface can be easily measured by CO chemisorption. Alternatively, the activity ratio in comparison to a reference catalyst can be determined by Light-Off measurements.

The conversion of NO-oxidation turned out to be strongly influenced by the NO₂-induced platinum oxide formation. Therefore, the macro- and microkinetic models have been extended by a model for (reversible) platinum oxide formation, based upon comprehensive additional measurements. Since this extension was not included in the original project plan, the extent of investigations into NSCs deactivation was reduced. For the NSC, the correlation with the catalytically active platinum surface could be validated for the lean oxidation reactions.

1 Einleitung

Die gestiegenen Anforderungen an die Abgasnachbehandlung aufgrund gesetzlicher Vorgaben führen dazu, dass im Bereich von Diesellapplikationen vermehrt Kombinationen unterschiedlicher Nachbehandlungseinheiten (Dieseloxidationskatalysator (DOC), Rußpartikelfilter (DPF), DeNO_x-Systeme (NSC, SCR)) eingesetzt werden. Zur Erstellung derartig komplexer Gesamtkonzepte sowie zur Optimierung der Betriebsstrategie ist ein simulationsgestütztes Vorgehen erforderlich, um die Entwicklungskosten und -zeiten in einem vernünftigen Rahmen zu halten. Hierbei ist die Güte der Modelle der einzelnen Nachbehandlungseinheiten ausschlaggebend für die Qualität der Simulation des Gesamtsystems. Da die Aktivität der Katalysatoren, im Besonderen des NSC, während des Betriebs auf Grund von thermischer Alterung stark beeinträchtigt wird, ist neben der Berücksichtigung der aktuellen Aktivität zusätzlich die zu erwartende Aktivitätsänderung des Katalysators während des Fahrbetriebs in das Modell zu implementieren.

In früheren Arbeiten beider Forschungsstellen konnte mittels experimenteller Analyse und darauf aufbauender mathematischer Modellierung das instationäre Verhalten eines NO_x-Speicher-katalysators trotz der vielen miteinander wechselwirkenden Reaktionsschritte in technisch relevanten Betriebsbereichen zutreffend abgebildet werden. Diese Modelle wurden anhand der experimentellen Daten der untersuchten Katalysatoren kalibriert. Allerdings erforderte die Extrapolation auf Systeme unterschiedlicher Edelmetallbeladung und -Dispersion meist eine vollständige Neuparametrierung der bestehenden Modellansätze.

Ziel dieses Projekts war es, zunächst für den DOC und im Anschluss für den NSC, eine Korrelation zwischen einfach messbaren Größen wie der Edelmetalldispersion für unterschiedlich Edelmetall beladene und gealterte Katalysatoren zu erstellen, um eine Neuparametrierung bei Änderung des Katalysatorsystems zu vermeiden. Voraussetzung hierfür ist ein tiefgreifendes Verständnis der physikalischen und chemischen Prozesse auf dem Katalysator. Die einzelnen Arbeitspakete der beiden Forschungsinstitute wurden dazu in bewährter Weise eng aufeinander abgestimmt. Während am ICVT die Katalysatoren bezüglich ihres isothermen Umsatzverhaltens im relevanten Betriebsbereich untersucht wurden, fand zeitgleich am ITCP eine physikalisch-chemische Charakterisierung statt. Die daraus erlangten Parameter flossen direkt in eine zweigliedrige Modellentwicklung ein. Der makrokinetische Ansatz des ICVT, der auf einer Beschreibung des Gesamtsystems durch mehrere Globalreaktionen beruht, soll primär als Basis für die Auslegung zukünftiger Autoabgassysteme und Motorsteuerungskonzepte dienen. Demgegenüber zielt die mikrokinetische Modellierung des ITCP auf das detaillierte Verständnis

der Reaktionsabläufe auf den beteiligten Edelmetallkomponenten und kann somit zur Optimierung von kommenden Katalysatorformulierungen genutzt werden.

2 Katalysatoren und experimentelles Vorgehen

In diesem Projekt wurden DOCs ($x \text{ gPt/ft}^3$ - γ - Al_2O_3 , 400 cpsi monolith) und NSCs ($x \text{ gPt/ft}^3$, 5 gRh/ft³, 600 gBa/ft³, 405 gCer/ft³- γ - Al_2O_3) jeweils hinsichtlich einer Reduzierung der Edelmetallbeladung und unterschiedlichen Alterungszuständen untersucht, vgl. Abb. 1. Nach Voruntersuchungen zur hydrothermalen Ofenalterung wurde die Alterungsdauer auf 16 Stunden und die Atmosphäre auf 10% H₂O in Luft festgelegt. Die Katalysatoren der Edelmetallvariationen wurden bei 700°C vorkonditioniert. Die Katalysatoren der Alterungsvariation wurden bei den entsprechenden Temperaturen nach Abb. 1 gealtert.

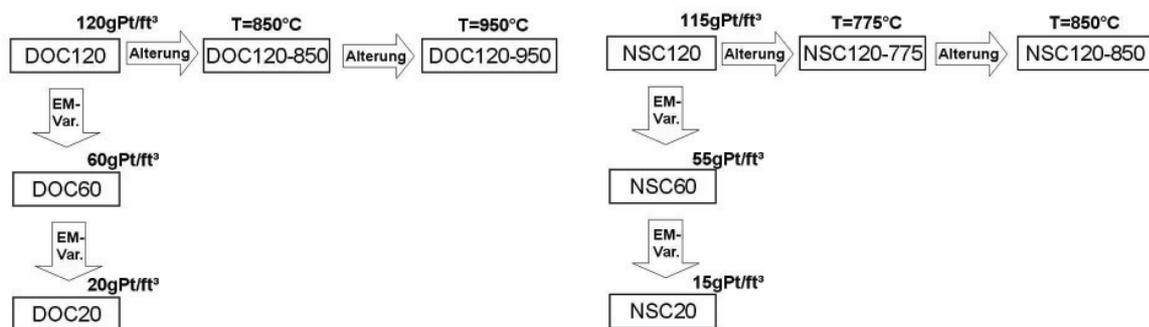


Abbildung 1: Übersicht der eingesetzten Katalysatoren und ihrer Vorbehandlung

Nach der Vorbehandlung/Alterung wurden dem Monolith mittig Katalysatorscheibchen (30x40x 1,4mm) für Kinetikmessungen am ICVT sowie zwei Bohrproben (\varnothing 19.5mm, L=35mm) für die Charakterisierung am ITCP entnommen. Für die Kinetikmessungen wurden die Katalysatorscheibchen isotherm unter realistischen Strömungsbedingungen mit synthetischem Abgas untersucht. Fünf dieser Scheibchen wurden hintereinander in einem sog. Flachbettreaktor positioniert, davor befindet sich ein Inertscheibchen als Einlaufstrecke, s. Abb.2.

Der Flachbettreaktor besteht aus zwei Edelstahlschalen, die jeweils über mehrere Heizpatronen elektrisch beheizt werden. Zur Abdichtung werden Graphitscheibchen verwendet. Das Gas tritt von links in den Reaktor ein. Ein Teil davon kann entweder nach jedem einzelnen Scheibchen oder am Reaktorende für die Analyse mit einem Massenspektrometer oder FTIR abgezogen werden, wodurch die Bestimmung von Konzentrationsprofilen über der Katalysatorlänge möglich ist. Auf Grund der großen thermischen Masse des Reaktors und der sehr guten Wär-

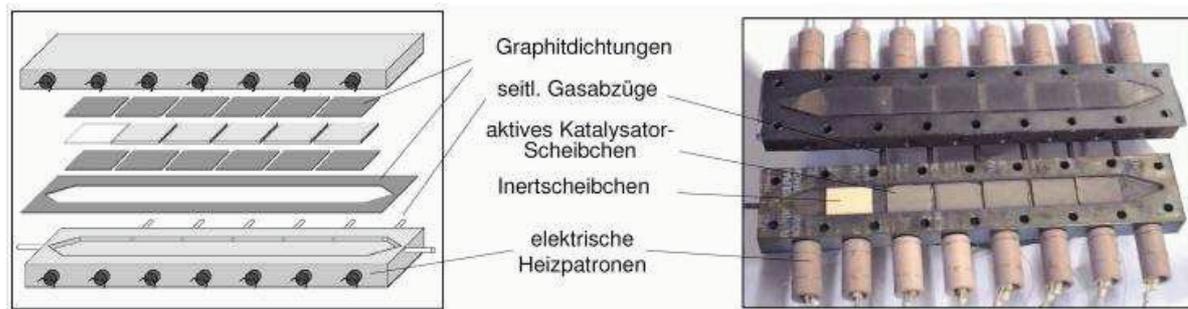


Abbildung 2: Isothermer Flachbettreaktor

meileitung der Graphitdichtungen kann das Reaktionssystem als isotherm betrachtet werden. Die Katalysatoren wurden im Flachbettreaktor bei stationärer Betriebsweise mit 26 unterschiedlichen synthetischen Abgaszusammensetzungen (RG 40000 1/h) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 120 und 450°C untersucht. Zur Quantifizierung der Hemmeffekte wurden dabei die C_3H_6 -, CO- und NO_x -Anteile variiert, ähnlich dem Vorgehen im Projekt De NO_x III [1]. Zusätzlich wurde eine Versuchsreihe mit magerem Abgas basierend auf relevanten Betriebspunkten des ECE-Fahrzyklus und fettem Abgas entsprechend relevanter Betriebspunkte des EUDC durchgeführt. Die umfangreichen Ergebnisse dieser Versuchsreihen dienen als Grundlage für die Parametrierung des kinetischen Modells.

3 Charakterisierung

Durch die seriennahe industrielle Fertigung der von der Firma Umicore AG & Co. KG mit $\gamma - Al_2O_3$ beschichteten Trägerkatalysatoren ist eine sehr gute Homogenität und Reproduzierbarkeit gewährleistet. Auf die Zugabe von in der Serienproduktion üblichen Additiven wurde dabei verzichtet, um mögliche Nebeneinflüsse bei der Modellbildung auszuschließen.

Die Modellkatalysatoren wurden am ITCP Karlsruhe umfassend hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Beschaffenheit charakterisiert. Die erhaltenen Messdaten sollen Aufschluss über die prinzipielle Wirkung der variierten Beladung bzw. Alterung der unterschiedlichen Katalysatorsysteme geben. Wichtig für die anschließende Simulation ist die Identifizierung der maßgebenden charakteristischen Größen und ihrer Einbindung in die bestehenden kinetischen Modellansätze.

3.1 CO-Chemisorption

Zur Bestimmung der Edelmetalldispersion bzw. der katalytisch aktiven Oberfläche wird auf die CO-Chemisorption zurückgegriffen. Diese Methode ist ein Standardverfahren zur Untersuchung von einfachen Katalysatorsystemen, deren Beschichtung ausschließlich Edelmetallkomponenten enthält. Es ist daher für die DOC-Proben uneingeschränkt einsetzbar. Die zusätzlichen Speicherkomponenten (Ce, Ba) des NSC erfordern eine entsprechende Variation des Messprinzips, um Nebenreaktionen während der Messungen auszuschließen. Bei den DOC-Proben wird die frisch reduzierte Metalloberfläche mit CO bei Raumtemperatur gesättigt und durch eine schnelle Temperaturrampe wieder desorbiert. Durch die zeitliche Integration der desorbierten CO-Stoffmenge und unter der Annahme einer Adsorptionsstöchiometrie von eins wird die Dispersion bestimmt [2]. Die Untersuchung der NSC-Proben ist durch eine der Sättigung mit CO vorgeschaltete, gezielte Maskierung der Speicherkomponenten möglich [3]. Nach einer Oxidation und Reduktion bei erhöhter Temperatur zur Reinigung der Oberfläche wird der Katalysator dazu bei Raumtemperatur in reinem Sauerstoff vorbehandelt, um die Speicherkomponenten, insbesondere Cer, und die Edelmetalloberfläche vollständig zu oxidieren. Anschließend erfolgt mittels CO₂ eine Absättigung der Speicherkomponentenoberfläche durch Carbonatbildung, wodurch die Adsorption bzw. Reaktion mit CO ausgeschlossen wird. Da auf der oxidierten Edelmetalloberfläche keine Carbonatbildung stattfindet, kann in einem letzten Schritt das Edelmetall mit H₂ vollständig reduziert werden. Die abschließende Sättigung der Proben mit CO erfolgt nun selektiv auf den Edelmetallkomponenten. Durch zeitliche Integration der Sättigungskurve wird die adsorbierte Stoffmenge an CO bestimmt und unter der Annahme einer stöchiometrischen Adsorption die Dispersion berechnet.

$$D = \frac{n_{Pt}^{surf}}{n_{Pt}^{total}} ; \quad F_{cat/geo} = \frac{A_{cat}}{A_{geo}} = \frac{D \cdot n_{cat}}{\Gamma_{cat} \cdot A_{geo}} \quad (1)$$

Die Edelmetalldispersion (D) ist durch das Verhältnis von Oberflächenatomen (n_{Pt}^{surf}) zu Gesamtzahl der Atome (n_{Pt}^{total}) definiert. Das Verhältnis ($F_{cat/geo}$) aus katalytischer (A_{cat}) und geometrischer (A_{geo}) Oberfläche berechnet sich aus der Dispersion, der Edelmetallstoffmenge (n_{cat}) und der Oberflächenplatzdichte (Γ_{cat}). Die geometrische Oberfläche ist durch die (äußere) Mantelfläche der als zylindrisch angenommenen Kanäle des Monoliths gegeben. Dabei ist $F_{cat/geo}$ prinzipiell als Vergrößerungsfaktor der katalytisch wirksamen Oberfläche durch die Beschichtung anzusehen.

Aus der Literatur [4] ist bekannt, dass die Aktivität eines Katalysators neben zahlreichen anderen

Effekten stark durch dessen aktive Oberfläche bestimmt wird. Einige Modelle enthalten daher in der Reaktionsgeschwindigkeit die katalytische Oberfläche als unabhängige Variable [5–7], wodurch die Vorhersage des Umsatzverhaltens bei unterschiedlicher Beladung ermöglicht werden soll. Jedoch gab es bislang keinen umfassenden experimentellen Beweis, ob dieses Vorgehen anwendbar und auch für eine Veränderung der katalytisch aktiven Oberfläche durch thermische Alterung gültig ist. Um diese Aussage zu überprüfen und als erster Versuch für eine Korrelation, wird in diesem Projekt getestet, ob die Aktivität der untersuchten Proben mit $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ skaliert. Die Verwendung dieses Parameters ist in dem mikrokinetischen Ansatz des ITCP uneingeschränkt möglich, da alle reaktionskinetischen Zusammenhänge detailliert implementiert sind. Im Falle des globalkinetischen Modells ist die direkte Anwendung von $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ kritischer einzustufen, da alle Einflüsse im Bezug auf die Reaktionskinetik in der Kalibrierung für ein Referenzsystem nicht spezifisch berücksichtigt werden. Die Diskussion der Anwendbarkeit dieser Korrelation erfolgt für die Mikrokinetik in Kapitel 4 und für die Makrokinetik in Kapitel 5.

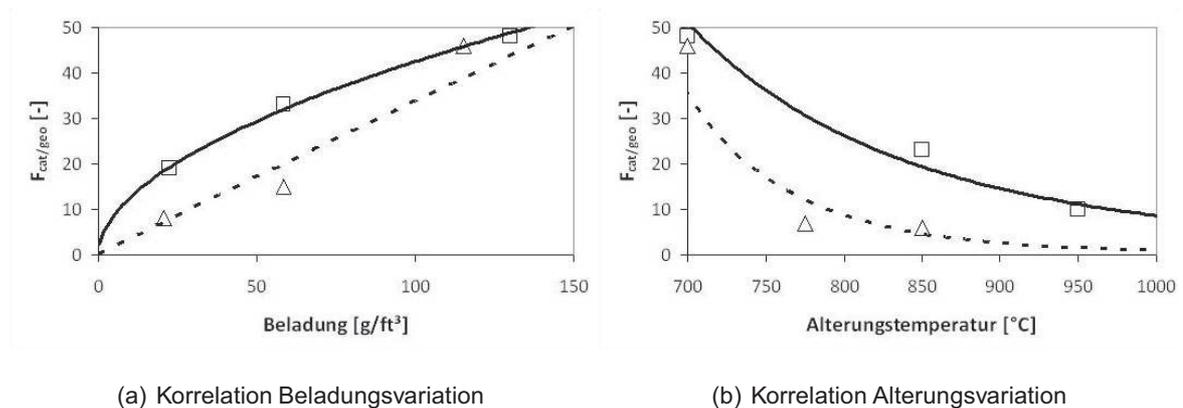


Abbildung 3: Korrelation von Beladungs- und Alterungsvariation mit $F_{\text{cat}/\text{geo}}$; DOC: \square , NSC: \triangle ; Potenzfunktion: DOC — und NSC - - -

Das Ergebnis der Bestimmung von $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ für die jeweiligen DOC- und NSC-Proben ist in Abbildung 3 zusammengefasst. Eine zunehmende Erhöhung der Edelmetallbeladung führt bei beiden Systemen erwartungsgemäß zu einer vergrößerten aktiven Oberfläche. Bei den Proben mit der höchsten Beladung sind die Ergebnisse nahezu identisch. Bei einer Reduktion des Edelmetallgehaltes weisen die DOC-Proben im Vergleich zum NSC eine deutlich größere Oberfläche auf. Die Ursache für diesen Unterschied liegt darin begründet, dass durch den Zusatz der Speicherkomponenten die Edelmetallpartikel teilweise verdeckt werden und somit nicht mehr für die Katalyse zur Verfügung stehen. Mit zunehmender Beladung liegen wiederum genügend freie Partikel vor, was sich durch die Annäherung von $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ der DOC und NSC

verdeutlich.

Die Ergebnisse der Alterungsvariation belegen die Abnahme der aktiven Oberfläche durch die Sinterung der Edelmetallpartikel. Das DOC-System ist im Bezug auf hohe Alterungstemperaturen bekanntermaßen stabiler als der NSC, was sich dadurch äußert, dass $F_{cat/geo}$ der DOC-Probe selbst bei einer Alterungstemperatur von 950 °C noch deutlich über derer einer bei geringerer Temperatur gealterten NSC-Probe liegt. Bereits ab der ersten Alterungsstufe des NSC ist die Verringerung der katalytischen Oberfläche durch Sinterung weitestgehend vollständig und somit auf einem stabilen Niveau, was auf dem Zusatz der Speichkomponenten, die eine stärkere Sinterung hervorrufen oder das Edelmetall bei der Alterung bedecken, zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse der Abb. 3 wurden jeweils durch eine Potenzfunktion approximiert, um eine Extrapolation für beliebige Beladungen und Alterungstemperaturen zu ermöglichen. Bei der Wahl der Funktion wurde berücksichtigt, dass die Oberfläche bei einer geringen bzw. sehr hohen Beladung gegen Null bzw. in eine Sättigung übergehen muss. Für die Funktionsanpassung wurden insgesamt vier Stützstellen benutzt. Im Falle der Alterungsvariation ist die Definition der vierten Stützstelle nur mit geringer Genauigkeit möglich, da keine Informationen über das Verhalten der Oberfläche bei Temperaturen unterhalb der Konditionierung (700°C) vorliegen und die minimale Oberfläche bei sehr hoher Temperatur messtechnisch nicht zugänglich war. Für den untersuchten Beladungs- und Alterungsbereich kann für das DOC-System mit einem geringfügigen Fehler auch eine lineare Beziehung zu $F_{cat/geo}$ hergestellt werden. Durch die aufgestellten Korrelationen ist eine gute Abschätzung des $F_{cat/geo}$ -Werts und somit der Katalysatoraktivität von Systemen mit unterschiedlicher Beladung und/oder verschiedenem Alterungszustand über einen weiten Variationsbereich möglich.

3.2 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist eine Technik, die über weite Vergrößerungsbereiche strukturelle Informationen wie Partikelgröße und Oberflächentextur liefert [8, 9]. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dient zur Untersuchung der Morphologie, Verteilung und Größenbestimmung der Edelmetall- und Speicherpartikel. Zur Aufklärung der Alterungseffekte für das Katalysatorsystem wurden am Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen angefertigt, da mit dieser Methode sehr gute topographische Kontraste erzeugt werden und zudem makroskopische Proben untersucht werden können.

Das Ziel einer derartigen Untersuchung beruht vorwiegend darauf, Informationen darüber zu

erlangen, ob die Partikel in einem Größenbereich vorliegen, der aus der Literatur als struktur-sensitiv bekannt ist. Strukturinsensitivität ist oberhalb einer kritischen Partikelgröße von ca. 10 nm zu erwarten, weil dann der Anteil der unterschiedlichen Oberflächenplätze konstant bleibt [10–12]. Bei kleineren Partikeln ändern sich die Anteile der Oberflächenplätze mit der Partikelgröße, weil Stufenplätze an den Rändern relativ zunehmen. Weitere Ziele der mikroskopischen Untersuchung sind die Aufklärung der Verteilung der einzelnen Komponenten des NSC und die Auswirkungen der hydrothermalen Alterung auf den Washcoat.

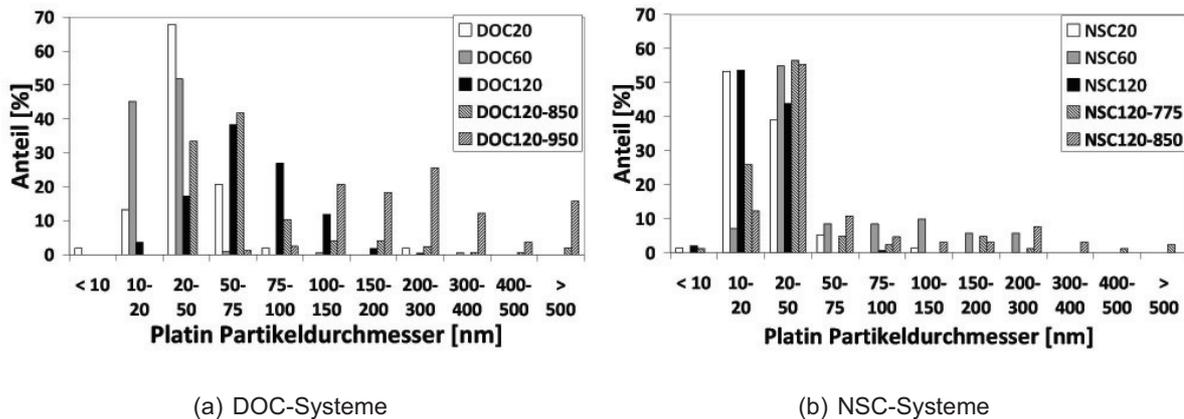


Abbildung 4: Partikelgrößenverteilung der Beladungs- und Alterungsvariation der DOC und NSC-Systeme

Die Auswertung der Partikelgrößenverteilung für die DOC und NSC-Proben ist in Abbildung 4 zusammengefasst. Die Referenzprobe DOC120 weist eine breite Größenverteilung zwischen 20 und 200 nm auf. Eine Verminderung der Beladung bedingt eine deutliche Verschiebung der Verteilung hin zu kleineren Partikeldurchmessern. Dieser Trend kann nur qualitativ bestätigt werden, da DOC60 im Vergleich zu DOC20 anteilig mehr Partikel unter 20 nm aufweist. Die Ursache dafür liegt vermutlich in einer etwas modifizierten Herstellung in einer anderen Charge. Die hydrothermale Alterung von DOC120 führt zu einer prinzipiellen Zunahme der Partikelgröße durch Sinterungseffekte. Diese Aussage wird durch DOC120-950 vollkommen bestätigt, jedoch sind bei DOC120-850 neben den gesinterten ebenfalls kleinere Partikel vorhanden, deren Anteil sogar die Referenz DOC120 übersteigt. Eine plausible Erklärung für diese Erscheinung liefert die Ostwald-Reifung [13]. Die Sinterung der Partikel erfolgt dabei durch die Migration von Platinatomen über die Substratoberfläche von kleinen zu großen Partikeln was in einer bimodalen Verteilung der Partikelgrößen resultiert. DOC120-850 kann somit als Zwischenstufe dieses Prozesses angesehen werden, da nach ausreichender Alterungsdauer die

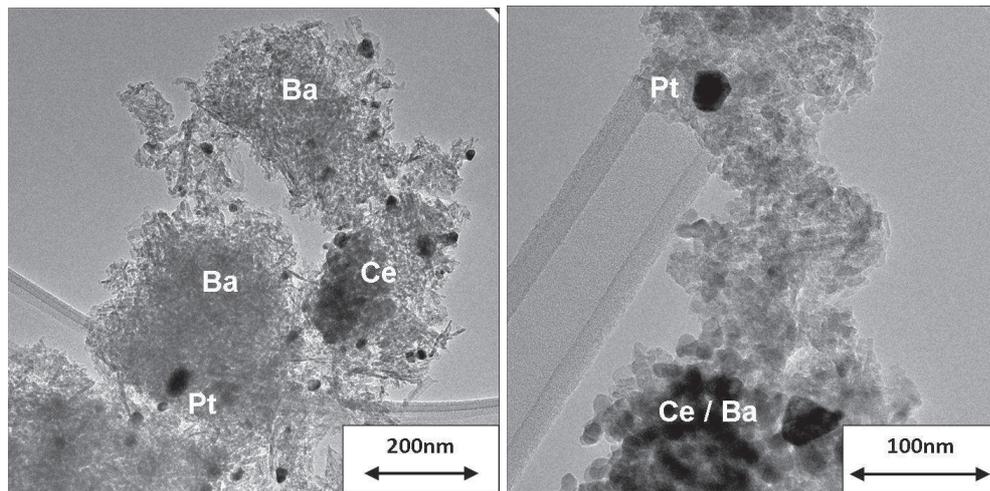
kleinen Partikel durch Abwanderung der Platinatome vollständig aufgelöst sind.

Der Zusatz der Speichercomponenten in den NSC-Proben verursacht bei der Referenzprobe NSC120 eine signifikante Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Partikeln und beruht auf der dispersionstabilisierenden Wirkung von CeO_2 [14]. Daher ist der Effekt der Edelmetallvariation im Vergleich zu den DOCs kaum ausgeprägt, was durch die einheitliche Verteilung im Bereich zwischen 10 und 50 nm ersichtlich wird. Weiterhin zeigen die Proben der Alterungsvariation ebenfalls einen hohen Anteil an Partikeln mit vergleichbaren Durchmessern. Die Ostwald-Reifung kann für diese Proben jedoch nicht bestätigt werden, da die Alterung ausschließlich zu größeren Partikeln führt. Rhodiumpartikel konnten auf keiner Probe nachgewiesen werden, da dieses mit einer sehr geringen Masse (5 gRh/ft^3) und hoch dispergiert auf der Substratoberfläche vorliegt und somit rein optisch nicht erfassbar ist. Durch die Analyse der Oberfläche mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) konnte jedoch die Anwesenheit von Rhodium in Gesellschaft mit den anderen Komponenten bestätigt werden.

Aufgrund der gemessenen Partikeldurchmesser und Vergleich mit der Literatur [11] kann davon ausgegangen werden, dass bei allen untersuchten Proben keine Struktursensitivität bezüglich der Platinkomponente vorliegt, da das Edelmetall fast ausschließlich in Form von Partikeln mit einem Durchmesser von mindestens 10 nm vorliegt. Dieses Ergebnis wird zusätzlich dadurch unterstützt, dass der Ansatz zur Skalierung der katalytischen Aktivität durch die Anzahl der aktiven Platinzentren ($F_{\text{cat}/\text{geo}}$) das Umsatzverhalten der einzelnen Proben wiedergibt und nicht durch Größeneffekte überlagert wird.

Die Komponentenverteilung auf den NSC-Proben wurde mit TEM untersucht und ist in Abbildung 5 exemplarisch anhand der Referenzprobe NSC120 dargestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass die einzelnen Bestandteile überwiegend lateral getrennt voneinander vorliegen. Selten werden direkte Edelmetall-Speicher-Kontakte nachgewiesen, die einen schnellen Austausch von Oberflächenspezies zwischen den Komponenten ermöglichen und somit das Umsatzverhalten positiv beeinflussen. Die geringe Anzahl dieser direkten Kontakte bestätigt, dass keine „spill-over“-Reaktionen berücksichtigt werden müssen, wodurch die Speichermodelle im global- und mikrokinetischen Modell aus dem Vorgängerprojekt DeNOx III [1] unverändert angewendet werden können. Prinzipiell liegen bei den untersuchten Edelmetallvariationen die Komponenten Barium bzw. Cer zunächst als flächige Schichten bzw. Cluster kleinerer Partikel vor. Allerdings geht diese Ordnung bei der Alterungsvariation verloren, wodurch die Speichercomponenten sich gegenseitig durchdringen und Mischkristalle wie BaCeO_3 ausbilden [15].

Die Auswirkung der hydrothermalen Alterung auf die DOC-Proben ist in Abbildung 6 durch

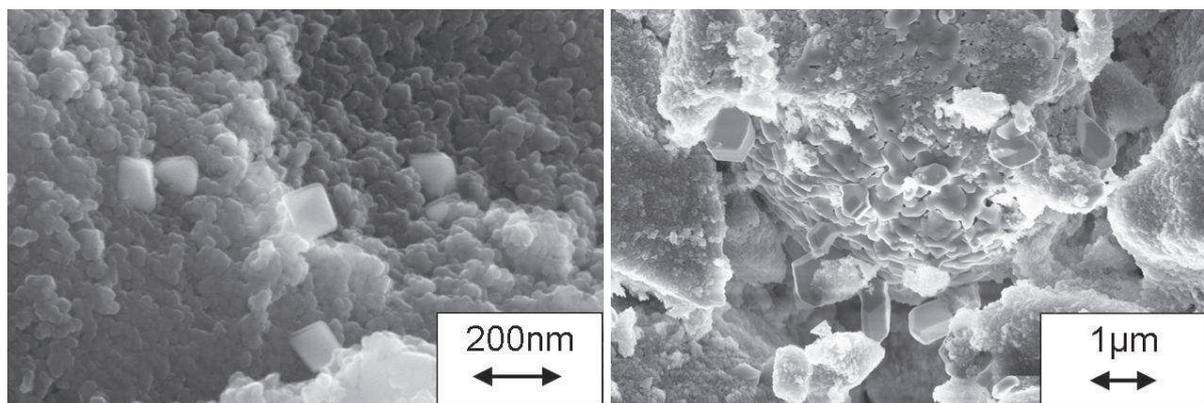


(a) Konditionierte Probe NSC120

(b) Gealterte Probe NSC120-850

Abbildung 5: Komponentenverteilung der NSC-Proben

REM-Aufnahmen verdeutlicht. Mit zunehmender Temperatur unterliegt der Washcoat einer Phasenumwandlung, bei der die hochporöse Struktur von $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ verloren geht und eine Unterscheidung zwischen Edelmetall und Washcoat nur noch durch EDX möglich ist. Aufgrund der dichten Packung zwischen Edelmetall und Washcoat stehen daher weniger katalytisch aktive Zentren auf der Oberfläche zur Verfügung, wodurch die Aktivität des gesamten Katalysators gemindert wird. Weiterhin wird durch diese Verdichtung die Diffusion der einzelnen Spezies in die Poren des Washcoats verschlechtert. Im Vergleich dazu treten bei den NSC-Proben diese Phasenumwandlungen nicht auf, da hier die maximale Alterungstemperatur deutlich geringer gewählt wurde.



(a) DOC120

(b) DOC120-950

Abbildung 6: REM Aufnahmen

Prinzipiell ist es in dem detaillierten kinetischen Modell des ITCP möglich, die alterungsbedingten bzw. physikalischen Veränderungen der Washcoatbeschichtung in den vorhandenen Diffusionsmodellen zu berücksichtigen. Anhand der umfangreichen Charakterisierung der gealterten Proben konnten nur marginale Unterschiede in den Washcoateigenschaften ermittelt werden, weshalb stets ein identischer Parametersatz für das Washcoatmodell verwendet wurde.

4 Mikrokinetische Modellierung

Unter mikrokinetischer Modellierung versteht man die Beschreibung eines katalysierten Prozesses aufgrund des tatsächlich auf der Aktivkomponente ablaufenden Geschehens. In diesem Projekt wurde für die numerischen Simulationen ausschließlich auf DETCHEM^{CHANNEL} [16] zurückgegriffen, welches darauf ausgelegt ist, detaillierte Reaktionsmechanismen mit einer grundlegenden Beschreibung des Transports durch numerische Strömungssimulation zu koppeln. Durch die Koppelung von Reaktionsmechanismus, Kanalströmung und Transportprozessen im Washcoat erhält man unter Berücksichtigung der durch die Charakterisierung bestimmten Parameter ein vollständiges Reaktormodell. Aufgrund des experimentellen Aufbaus ist die Simulation des Strömungsfeldes in einem einzigen, repräsentativen Kanal ausreichend. Die quasi-stationären, zweidimensionalen Navier-Stokes-Gleichungen werden durch den Boundary-Layer-Ansatz vereinfacht. Der Transport der Gasspezies innerhalb des Washcoats wird durch ein einfaches Porendiffusionsmodell, welches auf dem Effektivitätskoeffizientenmodell beruht, beschrieben. Die Oberflächenreaktionen auf der Edelmetallkomponente werden als Elementarreaktionen unter Berücksichtigung der Mean-Field-Näherung modelliert. Der Modellansatz beruht auf den folgenden Erhaltungsgleichungen für einen isothermen Einzelkanal.

Massenerhaltung:

$$\frac{\delta(\rho u)}{\delta z} + \frac{1}{r} \frac{\delta(r\rho v)}{\delta r} = 0 \quad (2)$$

Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\delta u}{\delta z} + \rho v \frac{\delta u}{\delta r} = -\frac{\delta p}{\delta z} + \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left(\mu r \frac{\delta u}{\delta r} \right) \quad (3)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$\frac{\delta p}{\delta r} = 0 \quad (4)$$

Spezies Massenerhaltung:

$$\rho u \frac{\delta Y_i}{\delta z} + \rho v \frac{\delta Y_i}{\delta r} = \frac{1}{r} \frac{\delta(r j_{i,r})}{\delta r} \quad (5)$$

mit der Diffusionstromdichte in radialer Richtung an der Washcoat-Phasengrenze:

$$j_{i,r} = \eta \dot{s}_i M_i F_{cat/geo} \quad (6)$$

Wie unter Gleichung 6 hergeleitet, bezeichnet $F_{cat/geo}$ das Verhältnis zwischen der katalytisch aktiven Oberfläche des Edelmetalls und der geometrischen Oberfläche der zylindrischen Kanalwände. In dem vorgestellten Ansatz ist dieser Parameter die bestimmende Größe zur Beschreibung der Edelmetall- und Alterungsvariation.

Für die Simulation der an der Edelmetallkomponente Platin stattfindenden Reaktionen wird als Grundlage ein detaillierter Reaktionsmechanismus aus dem Vorgängerprojekt DeNOx III[1] mit 70 Einzelreaktionen, an denen 35 Oberflächen- und 10 Gasphasenspezies beteiligt sind, herangezogen. Die experimentellen Umsätze werden jedoch durch diesen Mechanismus nur qualitativ wiedergegeben. Das ist darin begründet, dass für die Entwicklung dieses Mechanismus ein Temperaturbereich zwischen 250 und 450°C betrachtet wurde und in diesem Projekt Temperaturen um 100°C zu Untersuchung des Zündverhaltens relevant sind. Um den Randbedingungen dieses Projekts Rechnung zu tragen, wurden die kinetischen Parameter des Mechanismus auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse des Referenzkatalysators DOC120 adaptiert. Dazu wurden für insgesamt 20 Gazusammensetzungen die Umsätze nach dem ersten Katalysatorscheibchen in einem breiten Temperaturfenster betrachtet. Die Auswahl der Katalysatorposition beruht darauf, dass sich die experimentellen Umsätze aller Proben am Reaktorende nur noch geringfügig unterscheiden und somit für eine sinnvolle Adaption der kinetischen Parameter nicht geeignet sind. Die Optimierung erfolgte unter Zuhilfenahme eines Random-Walk-Algorithmus unter Berücksichtigung der in der Literatur gängigen Fehlergrenzen von 5 kJ für die Aktivierungsenergie sowie einer Größenordnung für den präexponentiellen Faktor. Abbildung 7 zeigt beispielhaft einen Vergleich zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsergebnissen vor und nach der Adaption. Für die Komponenten CO und Propen wurde über einen weiten Temperaturbereich eine deutlich verbesserte Vorhersage des Umsatzverhaltens erreicht, wohingegen im Fall von NO die Optimierung eine zunehmend stärkere Abweichung zum Experiment ergab.

Anhand des mikrokinetischen Modells konnte für den DOC belegt werden, dass das Umsatzverhalten der CO und C₃H₆-Oxidation tendenziell durch $F_{cat/geo}$ vorhergesagt werden kann. Die Simulation der NO-Oxidation führt zu einer systematischen Überschätzung der Umsätze,

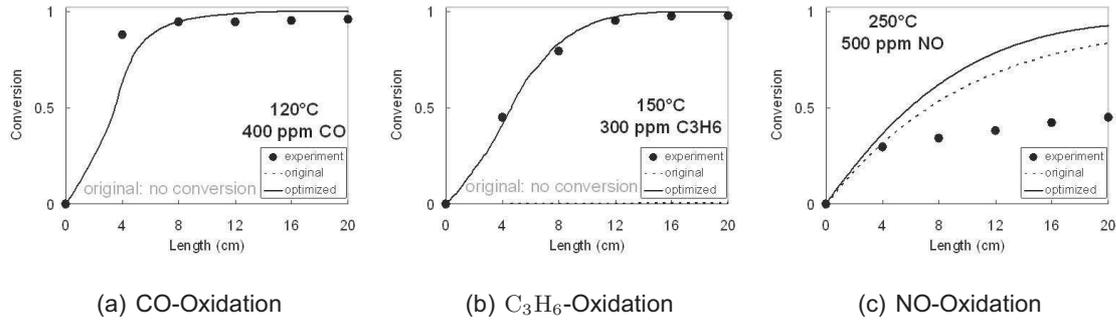


Abbildung 7: Vergleich der Simulation vor und nach Adaption des Mechanismus

was neben der Bildung von Platinoxid auch auf eine unzureichende Beschreibung der Kinetik zurückzuführen ist (s. Kapitel 7). Eine zusammenfassende Darstellung der experimentellen Ergebnisse und Modellanpassungen des makrokinetischen (ICVT) und des mikrokinetischen Modells (ITCP) ist in Abbildung 16 dargestellt.

5 Makrokinetische Modellierung

Der Katalysator wird durch ein eindimensionales Konvektions-Diffusions-Modell für die Gasphase (Gleichung 7) und die Washcoatoberfläche (Gleichung 8) abgebildet. Die Molanteile der Gasphasenspezies sind mit y_j^b bezeichnet, die der Spezies an der Washcoatoberfläche mit y_j^s . Für den Stoffübergang zwischen beiden Phasen werden die externen Stoffübergangskoeffizienten β_j nach Sherwood Korrelationen berechnet. Stofftransportwiderstände auf Grund von Porendiffusion werden nicht explizit berücksichtigt.

$$\frac{\partial y_j^b(x, t)}{\partial t} = \underbrace{-v^b \cdot \frac{\partial y_j^b(x, t)}{\partial x}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{D_{bulk} \cdot \frac{\partial^2 y_j^b(x, t)}{\partial x^2}}_{\text{axiale Diffusion}} - \underbrace{a_{geo} \cdot \beta_j \cdot (y_j^b(x, t) - y_j^s(x, t))}_{\text{Stoffübergang Bulk-Surface}} \quad (7)$$

$$0 = \underbrace{\beta_j \cdot (y_j^b(x, t) - y_j^s(x, t))}_{\text{Stoffübergang Bulk-Surface}} + \underbrace{\frac{RT}{p} \cdot \sum_{i=1}^{I^S} (\nu_{i,j} \cdot r_i^s(y_j^s))}_{\text{Reaktion}} \quad (8)$$

Basis für die globalkinetische Simulation am ICVT sind Langmuir-Hinshelwood-Ansätze analog zum DeNO_x III-Projekt [1]. Die zugrunde liegende Reaktionskinetik wird analog zum mikrokinetischen Modell durch Adsorption der Edukte, Reaktion der adsorbierten Spezies und Desorption der Produkte abgebildet. Mit der zusätzlichen Annahme, dass Ad- und Desorption

sehr schnell verlaufen und die Speicherfähigkeit der Oberflächenspezies vernachlässigt werden kann, ergeben sich Ausdrücke für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, die lediglich von der Gasphasenkonzentration abhängen.

Die Ausdrücke für die Reaktionsraten lauten

$$r_i = \frac{k_i}{I_i^2} \prod_{j=1}^{J_{Ed}} (y_j^s)^{q_i^j}$$

mit dem Hemmterm

$$I_i = 1 + \sum_{j=1}^J (K_i^{inhj} \cdot y_j^s)$$

und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_i entsprechend dem Arrhenius-Ansatz.

$$k_i(T) = k_i(573, 15K) \cdot \exp\left(-\frac{E_{ai}}{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{573, 15K}\right)\right)$$

Der Ausdruck für die Konstante K_i^{inhj} im Hemmterm lautet gemäß Arrhenius:

$$K_i^{inhj}(T) = K_i^{inhj}(573, 15K) \cdot \exp\left(-\frac{E_{ai}^{inhj}}{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{573, 15K}\right)\right)$$

Bei der NO-Oxidation wird zusätzlich die gleichgewichtsbedingte Rückreaktion berücksichtigt. Wichtig für eine Korrelation des Umsatzverhaltens mit den charakteristischen Größen des Katalysators ist die Unterscheidung, ob eine Reaktion struktursensitiv oder -insensitiv ist. Wie unter Abschnitt 3.2 erläutert, kann für die untersuchten Katalysatoren von Strukturinsensitivität ausgegangen werden. Entsprechend der in Abschnitt 3.1 vorgestellten Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeit mit der katalytisch aktiven Oberfläche sollte sich bei Änderung von Edelmetallbeladung oder Sinterung der Edelmetallpartikel die Geschwindigkeitskonstante proportional zu der Anzahl der aktiven verfügbaren Oberflächenplätze verändern, während Hemmterm und Aktivierungsenergie der Reaktionen konstant bleiben. Um die Geschwindigkeitskonstante eines modifizierten Katalysators x zu bestimmen, ist dann lediglich die Geschwindigkeitskonstante des Referenzkatalysators mit der spezifischen Platinoberfläche $F_{cat/geo}$ zu skalieren.

$$k_0^x = k_0^{ref} \cdot \frac{F_{cat/geo}^x}{F_{cat/geo}^{ref}}$$

Für den DOC konnte diese Modellvorstellung anhand umfangreicher Experimente für die CO- und Propenoxidation validiert werden. Für die CO Oxidation zum Beispiel wurden für die Anpassung drei magere Versuche (400, 800 und 2500 ppm, 12% O₂) sowie ein fetter Versuch

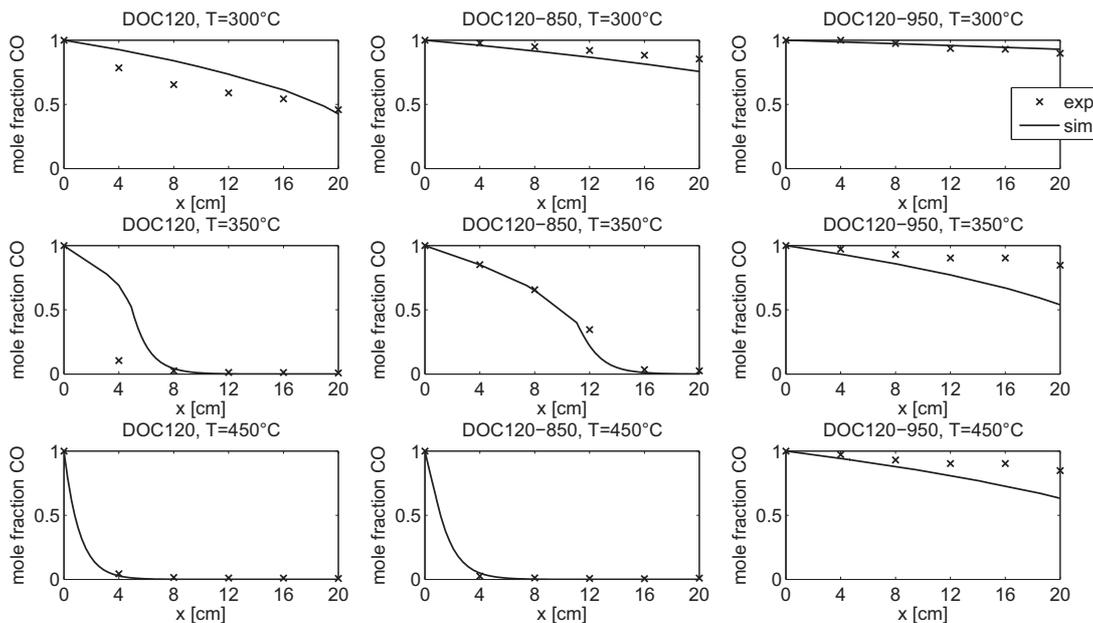


Abbildung 8: Axiale Profile der CO Oxidation für DOC120, DOC120-850 und DOC120-950 bei $T=300, 350$ und 450°C mit 15000 ppm CO im Feed. Der Molanteil ist in der Darstellung auf den Feedwert normiert. Als Referenzkatalysator wurde der DOC120-850 an die Experimente angepasst. Für den DOC120 und den DOC120-950 wurde lediglich die Geschwindigkeitskonstante mit $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ skaliert.

(18000 ppm , $0.6\% \text{ O}_2$) verwendet. Das Feedgas enthält standardmäßig immer $10\% \text{ H}_2\text{O}$ und $7\% \text{ CO}_2$ sowie Stickstoff als Inertgas. Als Referenzkatalysator, für den die Modellparameter durch Anpassung an die Experimente bestimmt werden, wurde der DOC120-850 verwendet. Die Übertragung der Kinetik auf gealterte und/oder unterschiedlich beladene Katalysatoren anhand der Korrelation mit der vorhandenen Platinoberfläche resultiert in einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. In Abbildung 8 sind beispielhaft die axialen Profile für die Katalysatoren der Alterungsvariation dargestellt. Eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse sowie der Modellanpassungen des makrokinetischen (ICVT) und des mikrokinetischen Modells (ITCP) enthält Abbildung 16.

Für die Propenoxidation ($60, 90$ und 300 ppm mager, 1000 ppm fett) wurde der DOC120 als Basis für die Anpassung gewählt. Auch hier werden die experimentellen Ergebnisse durch die Korrelation mit $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ gut reproduziert. Desweiteren wurde gezeigt, dass auch für Mischungen von CO und Propen die Korrelation anwendbar ist. Zusätzlich wurde die Anwendbarkeit auf fette

Reaktionen anhand der Reduktion von NO mit CO gezeigt.

Bei der NO Oxidation (250 und 500 ppm mager) ist die Anwendbarkeit der $F_{cat/geo}$ -Korrelation auf Grund der Desaktivierung durch Platinoxidbildung [17–19] schwerer zu beurteilen, worauf detailliert in Kapitel 7 eingegangen wird. Bei der ersten Messreihe zur NO Oxidation (Abb. 9, 16) wurde der Katalysator bei Einbau in den Reaktor mager vorbehandelt. Da diese Versuchsreihe nur magere Experimente umfasste, wurde auf eine Vorkonditionierung vor jeder Temperaturstufe verzichtet so dass während des Versuchs vorwiegend Platinoxid vorlag. Die Anwendung der $F_{cat/geo}$ -Korrelation gibt die Umsätze mit akzeptabler Genauigkeit wieder.

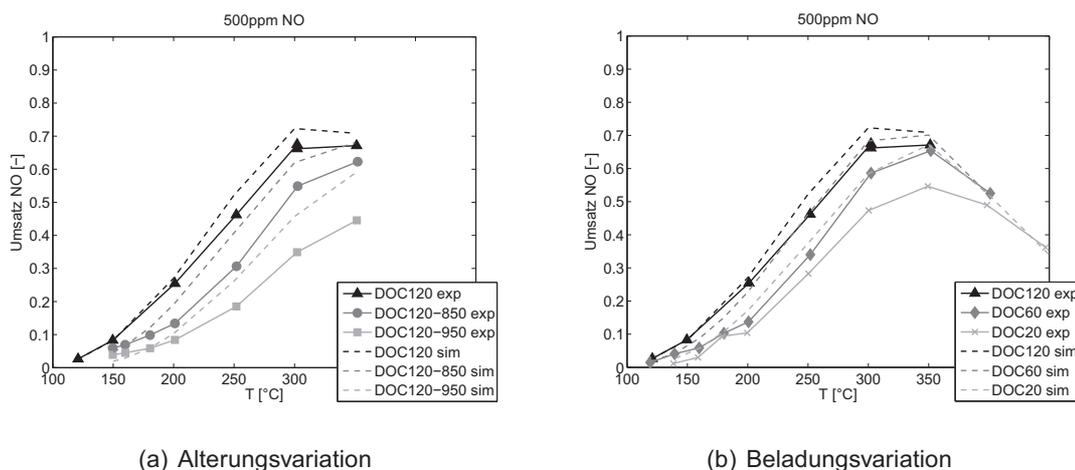


Abbildung 9: NO Oxidation auf mager vorbehandeltem Katalysator

Daraufhin wurde in einer zweiten Messreihe vor jeder Temperaturstufe reduzierend (3% H_2 , 20min) vorbehandelt, so dass Platinoxid zu Platin reduziert wurde. Bei diesen Versuchen wurde 20% des Feeds schon als NO_2 dosiert vgl. Abb. 10. Im Falle einer struktursensitiven Reaktion sollte die $F_{cat/geo}$ -Korrelation auf diese Versuche anwendbar sein, da hier durch die stark reduzierende Vorbehandlung der Umsatz tatsächlich auf Platin und nicht auf Platinoxid gemessen wird. Aus Abb.10 ist jedoch ersichtlich, dass nur durch eine zusätzliche Anpassung des Hemmterms und der Aktivierungsenergie eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielt werden kann. Dies deutet auf eine Struktursensitivität hin. Diese steht jedoch nicht in Beziehung zum Partikeldurchmesser, da sowohl für kleinere Partikel (DOC20 und DOC60) als auch für größere Partikel (DOC950) die Simulation entsprechend der $F_{cat/geo}$ -Korrelation den Umsatz überschätzt. Die Struktursensitivität kann daher nur durch eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Partikel hervorgerufen werden. Bei längerem Betrieb im mageren Bereich wird der Effekt der Struktursensitivität überlagert mit dem Effekt der Platinoxidbildung, wodurch die Unterschiede im Oxidationsverhalten der Katalysatoren ge-

ringer werden vgl. Abb. 9. Dadurch ist die Anwendung der $F_{cat/geo}$ -Korrelation bei permanent magerem Betrieb näherungsweise möglich.

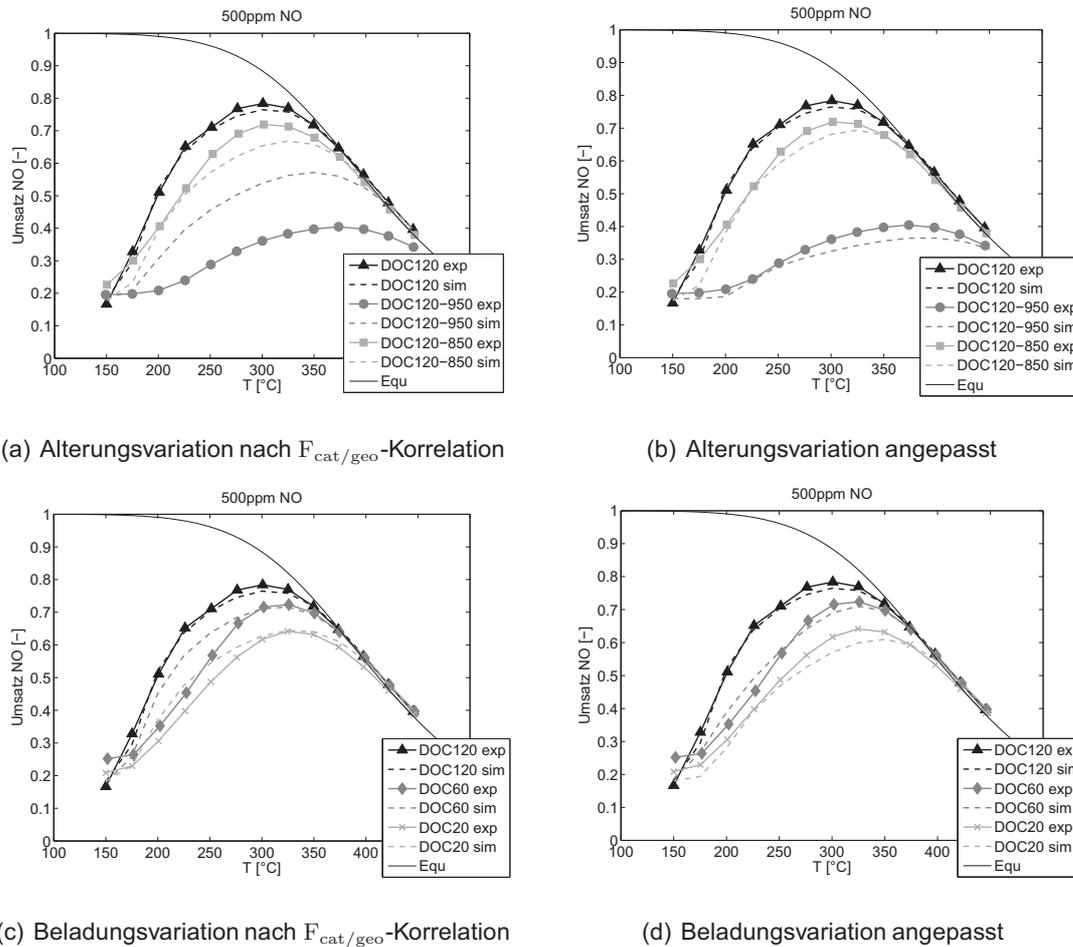


Abbildung 10: NO Oxidation auf reduziertem Katalysator

6 Validierung mit Light-Off Experimenten

Im Rahmen der Voruntersuchungen zur Festlegung einer adäquaten Alterung wurden Light-Off Experimente an Bohrproben ($\varnothing 24\text{mm}, L=75\text{mm}$) der Katalysatoren DOC120, DOC120-850 und DOC120-950 durchgeführt. Hierzu wurde ein adiabater Quarzglasrohrreaktor des ICVTs verwendet (Raumgeschwindigkeit 60000 1/h, Temperaturrampe: 10 K/min). Als Schadstoffkomponente wurde Propen (1000 ppm) gewählt. Auf Grund der adiabaten Durchführung der Light-Off Experimente, wird in der Simulation im Gegensatz zum isothermen Fall auch die Wärmefreisetzung durch die Propen-Oxidation berücksichtigt. Da die Flachbettreaktormessungen mit 10% Wasser im Feed durchgeführt wurden, die Light-Off-Experimente jedoch ohne Was-

ser, war eine Rekalibrierung des Modells notwendig. Hierzu wurde für den DOC120 lediglich die Geschwindigkeitskonstante der Propen-Oxidation an das Light-Off-Experiment angepasst. Daraufhin wurde die $F_{cat/geo}$ -Korrelation für den DOC120-850 und DOC120-950 angewendet. Dies führt in Anbetracht einer Messungenauigkeit von ca. 5K zu einer akzeptablen Vorhersage der Light-Off-Temperatur siehe Abb. 11.

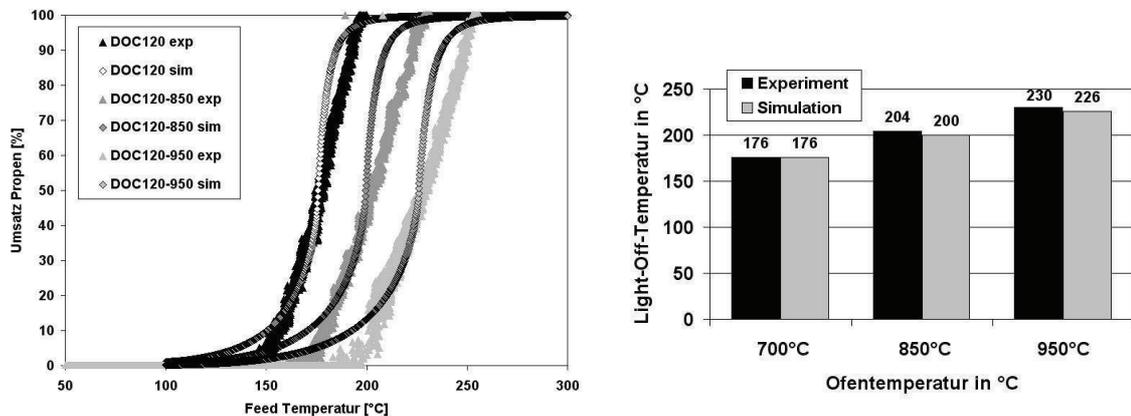


Abbildung 11: Light-Off-Versuche

Dies bedeutet im Umkehrschluss für die praktische Anwendung, dass das Verhältnis der $F_{cat/geo}$ -Werte der unterschiedlichen Katalysatoren nicht nur mittels Chemisorption gemessen werden kann sondern in einfacher Weise aus Light-Off-Messungen bestimmt werden kann.

7 Desaktivierungseffekte beim DOC

Die Experimente zur NO Oxidation haben gezeigt, dass diese nicht unerheblich durch die Platinoxidbildung beeinflusst wird, welche sich aus der Vorgeschichte des Katalysators ergibt. Damit ist eine Unterscheidung zwischen einer durch Alterung oder einer durch Oxidbildung hervorgerufenen Desaktivierung nicht direkt möglich. Daher wurde in Abstimmung mit dem Arbeitskreis beschlossen, die Modelle um die Platinoxidbildung zu erweitern. In der Literatur wurde über Desaktivierungseffekte infolge Oxidbildung schon früher berichtet [17, 18]. Als maßgebende Komponente der Oxidation von Platin und somit der Desaktivierung wird dabei NO_2 angesehen, da die Dissoziation des NO_2 zu einer Zunahme der Sauerstoff-Oberflächenbedeckung führt [20].

Die Auswirkung der Platinoxidbildung tritt am deutlichsten hervor, wenn eine lineare Temperaturrampe (5 K/min) für die NO Oxidation auf- und absteigend aufgeprägt wird [19]. Wird die Temperatur zwischen 150 und 350 °C variiert, tritt eine Hysterese zwischen Zünden und Ver-

löschen der Reaktion auf, wobei (umgekehrt zur normalen Zünd-/Löschhysterese) das Verlöschen bei höheren Temperaturen erfolgt als das Zünden siehe Abb. 12 a).

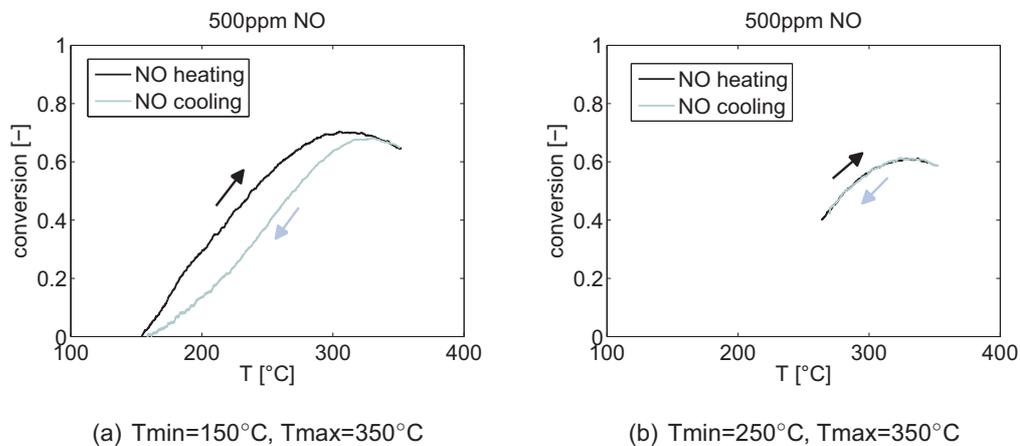


Abbildung 12: NO-Umsatz bei einer linear ansteigenden und anschließend abfallenden Temperaturrampe (+/-5 K/min) bei 150°C Starttemperatur (a) und 250°C Starttemperatur (b).

Zurückgeführt werden kann dieses Verhalten darauf, dass bei ansteigenden Temperaturen eine zunehmende Platinoxidbildung durch das gebildete NO_2 stattfindet. Damit sinkt die Aktivität für die NO-Oxidation, was beim Abkühlen auf dem deaktivierten Katalysator zu einem schlechteren NO-Umsatz führt. Bei niedrigen Temperaturen ($< 200^\circ\text{C}$) wird Platin durch das Reduktionsmittel NO wieder reaktiviert. Wird die Starttemperatur des Versuches hingegen auf 250°C angehoben, so ergibt sich bei einer Rampe zwischen 250 und 350°C und zurück keine Hysterese zwischen dem Aufheiz- und Abkühlverhalten und man verbleibt auf dem deaktivierten Ast (Abb. 12 b). Dies bedeutet, dass es stark von der Betriebsweise des Katalysators abhängt, ob die Platinoxidbildung/-reduktion einen merklichen Einfluss auf das Umsatzverhalten hat. Da die zukünftigen Entwicklungen generell zu kälteren Abgastemperaturen neigen, wird der Einfluss der Platinoxidbildung/-reduktion größer werden und eine Abbildung im Modell zur korrekten Vorhersage der Umsätze notwendig.

Ein erstes mikrokinetisches Modell für die PtO-Bildung wurde durch Hauptmann vorgeschlagen [19]. Die Erweiterung der im FVV-Projekt verwendeten global- und mikrokinetischen Modelle um die Platinoxidbildung erfolgte ausgehend von dieser Modellvorstellung.

7.1 Platinoxidbildung globalkinetisches Modell

Um die Verschlechterung der NO Oxidation durch Platinoxidbildung wiedergeben zu können, wurde das Modell um eine reversible PtO-Bildungsreaktion (Gln. 9 und 10) mit Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen gemäß (Gln. 11 und 12) erweitert.



$$r_1 = k_1 \cdot e^{\frac{-E_1}{R \cdot T}} \cdot \theta_{Pt} \cdot y_{NO_2} \quad (11)$$

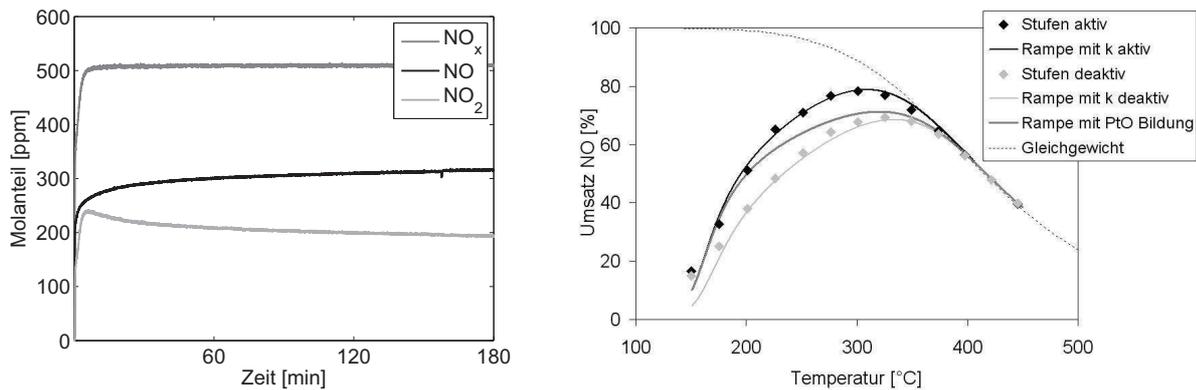
$$r_2 = k_2 \cdot e^{\frac{-E_2}{R \cdot T}} \cdot \theta_{PtO} \cdot y_{NO} \quad (12)$$

$$\frac{d\theta_{Pt}}{dt} = -r_1 + r_2 \quad (13)$$

$$r_{NO-Oxi} = (k_{deaktiv} + \theta_{Pt} \cdot (k_{aktiv} - k_{deaktiv})) \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \cdot y_{NO} \cdot y_{O_2}^{0.5} \cdot \dots \quad (14)$$

Zusätzlich muss der Anteil des Platins entsprechend Glg. 13 mitgeführt werden. Die aktuelle Geschwindigkeitskonstante der NO-Oxidation wird dann in Abhängigkeit des Platinanteils formuliert und zwischen k_{aktiv} und $k_{deaktiv}$ entsprechend Glg. 14 interpoliert. Dabei entspricht k_{aktiv} der maximalen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auf reinem Platin und $k_{deaktiv}$ der minimalen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei maximaler Oxidation des Platins.

Zur besseren Parameterierung der Platinoxidbildung wurden zusätzlich zu den Versuchen mit einer Temperaturrampe auch isotherme Versuche durchgeführt mit reduzierender Vorbehandlung (3% H₂, 20min) vor jeder Temperaturstufe. In Abb. 13 a) ist für den DOC120 der Verlauf der NO Oxidation über drei Stunden bei T=200°C mit 410ppm NO, 100ppm NO₂ und 12% O₂ im Feed dargestellt. Die NO Konzentration nimmt mit der Zeit immer mehr zu, da Platin durch NO₂ oxidiert wird und auf dem langsam gebildeten Platinoxid der NO-Umsatz abnimmt. Analoge Zeitverläufe der NO-Oxidation wurden für 270 und 510 ppm NO_x im Feed zwischen 150°C und 450°C in 25K Schritten gemessen. Zu Beginn jeder neuen Temperaturstufe wurde der NO Umsatz berechnet. Da der Katalysator vor jeder Stufe reduziert wurde, entspricht dies dem maximalen Umsatz auf reinem Platin. Trägt man diesen NO Umsatz über der Temperatur auf, ergibt sich in Abb. 13 b) der mit „Stufen aktiv“ bezeichnete Verlauf. Die Kinetik der NO Oxidation wurde im ersten Schritt an den Umsatz auf dem frisch reduzierten Katalysator angepasst, wodurch man die Geschwindigkeitskonstante k_{aktiv} erhält. Der Umsatz am Ende der Temperaturstufe (nach drei Stunden) ist als „Stufen deaktiv“ eingezeichnet. Zur Wiedergabe des Verlaufs der „Stufen deaktiv“ genügte eine Adaption der Geschwindigkeitskonstante, welche dann mit $k_{deaktiv}$ bezeichnet wird.



(a) Umsatzverläufe bei $T=350^{\circ}\text{C}$

(b) Anfangs- und Endumsätze bei allen untersuchten Temperaturen sowie Simulation der Temperaturrampe.

Abbildung 13: Desaktivierung der NO-Oxidation durch Platinoxidbildung.

Die Kinetikparameter der (Gln.11 und 12) wurden an die Zeitverläufe über drei Stunden für unterschiedliche Temperaturen angepasst. Wird mit diesen Parametern eine Temperaturrampe berechnet, ergibt sich der Verlauf „Rampe mit PtOBildung“ in Abb. 13b). Dieser Verlauf entspricht dem in Abb. 12 a) gemessenen Zündast. Im Vergleich mit den Versuchen, wo direkt eine Temperaturrampe gefahren wurde, ist die Hysterese nach dem an die Temperaturstufen kalibrierten Modell weniger stark ausgeprägt. Problematisch ist vor allem, dass ab 300°C der Umsatz der NO Oxidation durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert ist. Dadurch kann die bei hohen Temperaturen stattfindende Desaktivierung mit den Temperaturstufen nicht gemessen werden. Bei den Versuchen mit Temperaturrampe verweilt man jedoch längere Zeit im hohen Temperaturbereich, wodurch das Platin maximal oxidiert wird. Wird im Modell berücksichtigt, dass bei den Temperaturstufen noch nicht der maximale Platinoxidanteil erreicht wurde, ist die Wiedergabe der Temperaturrampen wie auch der Temperaturstufen mit denselben Modellparametern möglich.

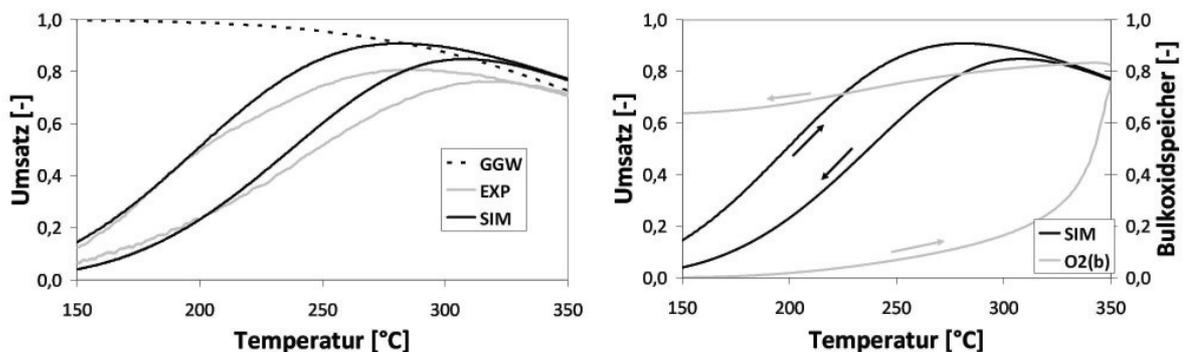
7.2 Platinoxidbildung mikrokinetisches Modell

Im Rahmen dieses Projekts wurde zusätzlich ein mikrokinetischer Reaktionsmechanismus unter der Annahme entwickelt, dass das Ausmaß der Platinoxidation kinetisch limitiert ist und ausschließlich von der Oberflächenbedeckung mit atomar adsorbierten Sauerstoff abhängt. Beim Globalmodell hingegen wird nur die direkte Reaktion von NO_2 mit Platin berücksichtigt. Weiterhin ist das Eindringen von Sauerstoff in die Bulk-Phase sowie die mit der Umstrukturierung der Oberfläche einhergehende Erhöhung der Aktivierungsenergien für die Desorptionsreaktio-

nen berücksichtigt. Dies wird dadurch realisiert, dass eine zweite Festphasenspezies $O_2(b)$ mit der selben Oberplatzflächendichte wie die der Platinoberfläche definiert wird. Sie stellt die Bulk-Phase unter der Platinoberfläche dar und kann durch chemisorbierte Sauerstoffatome zum Oxid umgewandelt werden. Zudem wird eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Desorptionsreaktionen von der Konzentration der Bulk-Oxidspezies eingeführt. Das Modell der Platinoxidbildung beruht auf folgenden Reaktionen:



Die transienten Hysterese-Messungen im Flachbettreaktor wurden mit dem DOC 120 durchgeführt. Um die NO-Oxidation unabhängig von den Einflüssen der zahlreichen im Autoabgas vorhandenen Gase zu untersuchen, wurde für die Experimente eine Gasmischung aus 500 ppm NO, 12 % O_2 , und 7 % CO_2 in N_2 bei einer Raumgeschwindigkeit von 40000 h^{-1} gewählt. Der Flachbettreaktor wurde für die Hysterese-Messungen mit einer Temperaturrampe von 5 K/min aufgeheizt und wieder abgekühlt, wobei sich im Katalysator Temperaturen zwischen 110 und 360°C einstellten.



(a) NO-Hysterese

(b) Bulkoxidspeicher

Abbildung 14: Mikrokinetisches Modell zur Platinoxidbildung

Das neu aufgestellte Modell ist in der Lage, den Hystereseeffekt zu beschreiben (s. Abb. 14). Jedoch wird der Umsatz bei hohen Temperaturen überschätzt, da die kinetischen Parameter der Platinoxidbildung und NO-Oxidation noch nicht optimal angepasst sind. Im thermodynamisch kontrollierten Bereich der NO-Oxidation sind geringe Abweichungen zum theoretisch

berechneten Umsatz zu verzeichnen, da durch die Einführung von zahlreichen Bedeckungsabhängigkeiten, welche nicht in die Berechnung der Thermodynamik einfließen, eine thermodynamische Konsistenz nicht vollständig erreicht werden kann. Deutlich zu erkennen ist die zunehmende Befüllung bzw. Entleerung des Bulkoxidspeichers bei steigender bzw. fallender Temperatur.

8 NSC Oxidationsreaktionen

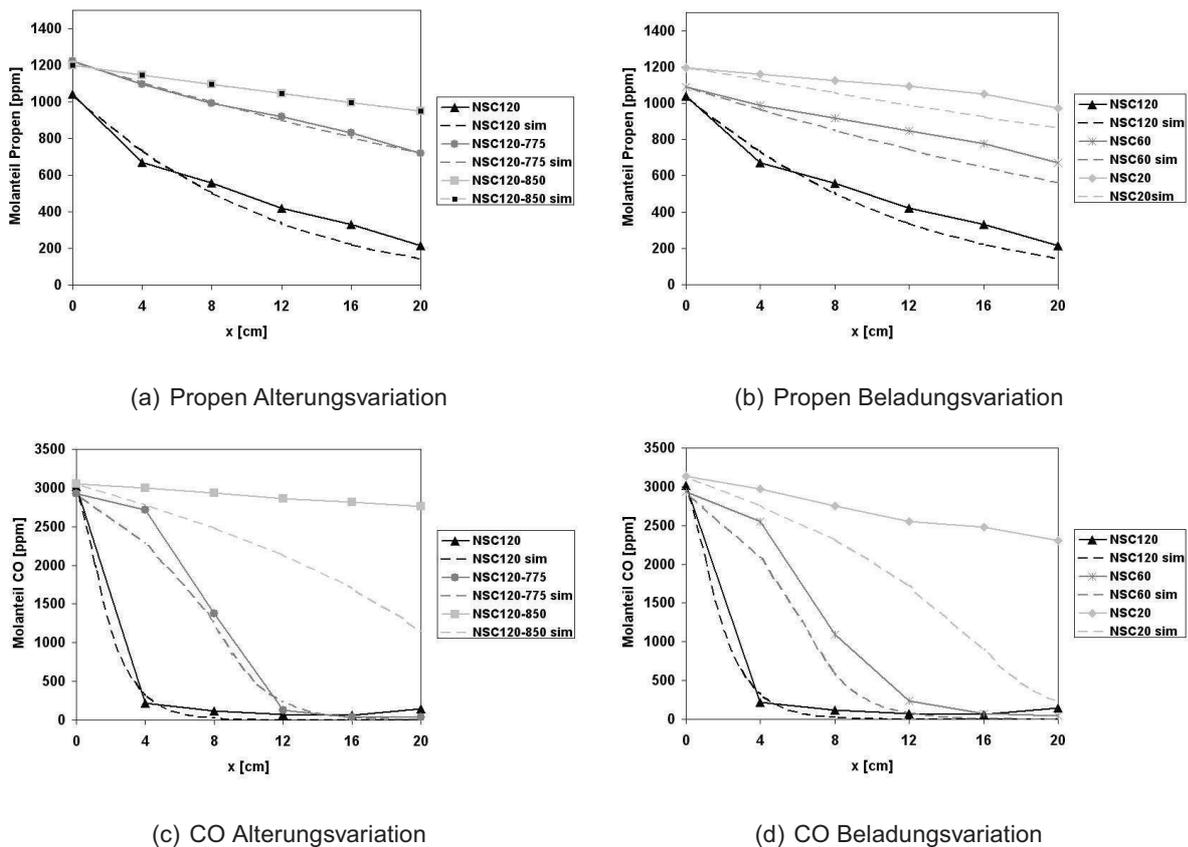


Abbildung 15: Vergleich von Experiment und Simulation nach $F_{cat/geo}$ -Korrelation für die NSCs anhand der axialen Profile für die CO Oxidation (3000ppm CO, 12% O_2 , $T=180^\circ C$) und die Propen Oxidation (1200ppm C_3H_6 , 12% O_2 , $T=180^\circ C$).

Durch die mit dem Arbeitskreis abgesprochene detaillierte Untersuchung von Desaktivierungseffekten am DOC wurde die Untersuchung der Auswirkung thermischer Alterung bei NO_x -Speicherkatalysatoren (NSC) auf die Oxidationsreaktionen im mager stationären Betrieb beschränkt. Dabei wurde überprüft, ob die am DOC bestimmte $F_{cat/geo}$ -Korrelation auf die Oxida-

tionsreaktionen am NSC übertragbar ist. Hierfür wurden die NSCs im Flachbettreaktor hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität analog zum DOC charakterisiert. Die Kinetik des NSC120 wurde als Basis im globalkinetischen Modell an die Experimente angepasst. Für die gealterten und edelmetallreduzierten NSCs (s. Abb. 1) wurden dann lediglich die Geschwindigkeitskonstanten mit $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ skaliert. Die katalytisch aktive Oberfläche wurde für den NSC120, NSC60, NSC20 und NSC120-850 mit Chemisorptionsmessungen bestimmt. Für den NSC120-775 wurde der mittels Light-Off Messungen bestimmte Wert verwendet. Dies führt zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, vgl. Abb. 15. Für die CO Oxidation passt der Übertrag nicht ganz so gut wie für die Propen Oxidation, was auf die hohe Temperatur-Sensitivität der CO Oxidation im Light-Off-Bereich zurückgeführt werden kann. Auf eine Darstellung der NO Oxidation wurde verzichtet, da diese generell auf allen NSCs einen sehr geringen Umsatz aufweist und eine Beurteilung der Qualität der $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Korrelation dadurch kaum möglich ist.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Auf Basis umfangreicher experimenteller Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sowohl für den DOC wie auch für den NSC die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidationsreaktionen im mageren Bereich direkt proportional zur katalytisch aktiven Platinoberfläche $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ sind. Diese Proportionalität gilt sowohl für eine Veränderung der Edelmetallbeladung bei der Herstellung wie auch für eine thermische Alterung. Für die CO- und die Propen-Oxidation führt diese Korrelation zu sehr guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen. Bei der NO-Oxidation ist die Korrelation anwendbar, solange der Katalysator permanent im mageren Bereich betrieben wird.

Dies bedeutet für das praktische Vorgehen, dass zunächst für einen Referenzkatalysator die Kinetik bekannt sein muss. Wenn dieser Katalysator dann einer Alterung oder Modifizierung der Edelmetallbeladung unterliegt, erübrigt sich die bislang notwendige Rekalibrierung des Modells. Stattdessen muss nur das Verhältnis der katalytisch aktiven Edelmetalloberfläche $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ des Referenzkatalysators und des modifizierten Katalysators bestimmt werden. Dies kann mittels einer Chemisorptionsmessung erfolgen. Es konnte ferner gezeigt werden, dass auch anhand einer einfachen Light-Off Messung das Verhältnis der $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werte bestimmt werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit des modifizierten Katalysators ergibt sich dann durch Skalierung der Reaktionsgeschwindigkeit des Referenzkatalysators mit $F_{\text{cat}/\text{geo}}$. Für den DOC wurde auch die Anwendbarkeit dieser Korrelation für Mischungen von CO und Propen

sowie für fette Reaktionen (Reduktion von NO mit CO) gezeigt.

Da die NO Oxidation auf Platin nicht unerheblich durch die vom NO_2 hervorgerufene Platinoxidbildung beeinflusst ist, wurden sowohl das makro- wie auch das mikrokinetische Modell um die Platinoxidbildung erweitert.

In dem Folgeprojekt KASPar Katalysator-Alterungs-Schnell-Parametrisierung ist ein analoges Vorgehen für die thermische Alterung von Serien-NSCs geplant. Ziel ist es mit einfachen Testmessungen den Zustand des Katalysators zu erfassen und Parameter zur Korrelation der Kinetik zu bestimmen um auch hier eine vollständige Reparametrierung des Modells zu erübrigen. Im optimalen Fall, lässt sich das Alterungsverhalten ebenfalls mit wenigen, experimentell gut zugänglichen Parametern abbilden.

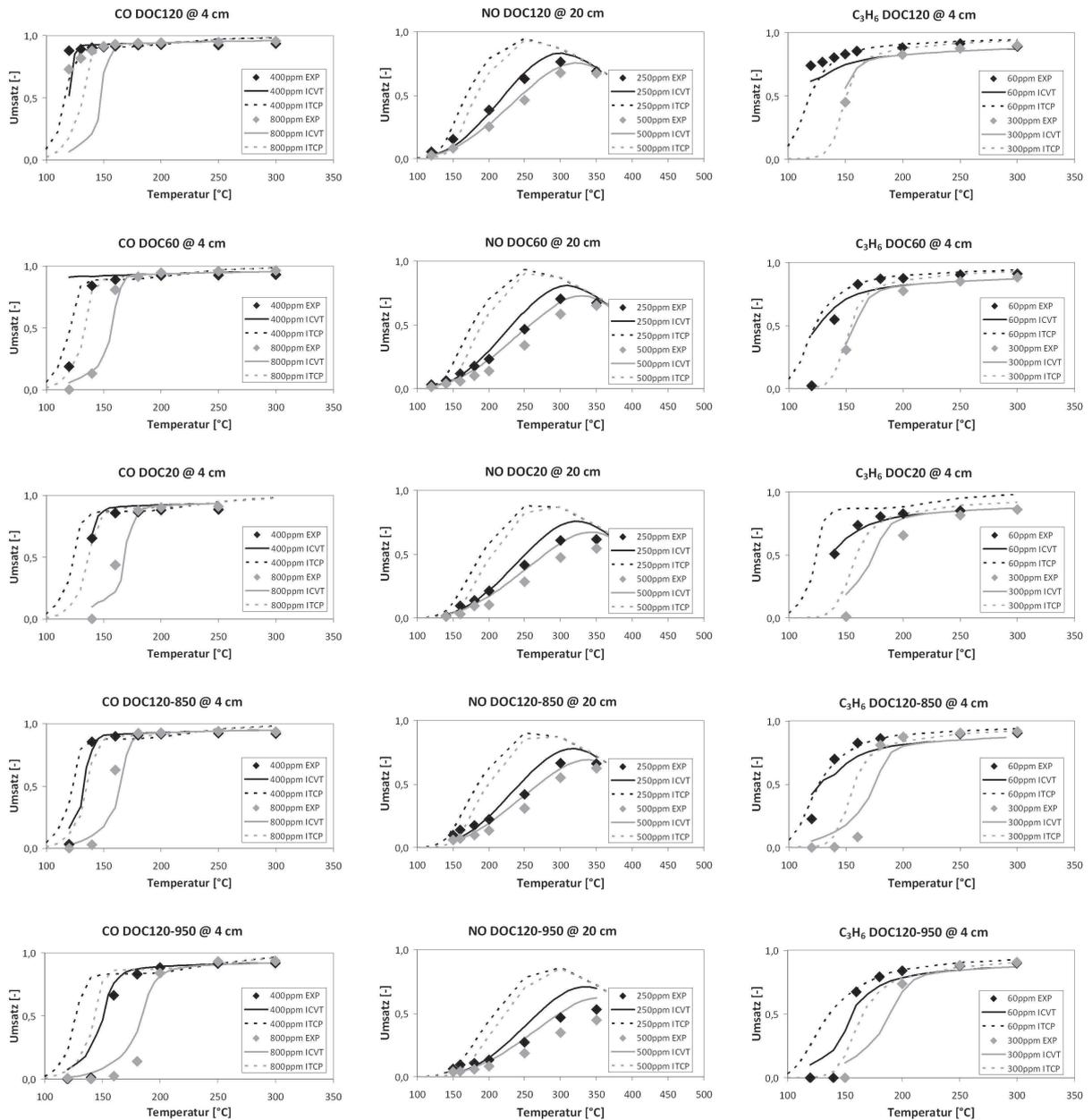


Abbildung 16: DOC: Umsätze der Oxidationsreaktionen von CO, NO und Propen

Literatur

- [1] V. Schmeißer and J. Koop. Modellierung und Simulation der NO_x -Minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen. *Abschlussbericht der Vorhabens Nr. 833 der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen*, Heft 848, 2008.
- [2] K. Foger and J. R. Anderson. Temperature programmed desorption of carbon-monoxide adsorbed on supported platinum catalysts. *Applied Surface Science*, 2:335–351, 1979.
- [3] Tatsuya Takeguchi, Shunsuke Manabe, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi, Takaaki Kanazawa, Shinichi Matsumoto, and Wataru Ueda. Determination of dispersion of precious metals on ceo_2 -containing supports. *Applied Catalysis A: General*, 293:91–96, 2005.
- [4] G. Ertl. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2008.
- [5] S.H. Oh and J.C. Cavendish. Transients of Monolithic Catalytic Converters: Response to Step Changes in Feedstream Temperatur as Related to Controlling Automobile Emissions. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 21:29–37, 1982.
- [6] T.J. Wang, S.W. Baek, and J.-H. Lee. Kinetic Parameter Estimation of a Diesel Oxidation Catalyst under Actual Vehicle Operating Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47:2528–2537, 2008.
- [7] Y.-D. Kim and W.-S. Kim. Re-evaluation and Modeling of a Commercial Diesel Oxidation Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48:6579–6590, 2009.
- [8] J.A. Anderson and M. Fernandez Garcia. *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press, 2005.
- [9] J.M. Thomas and W.J. Thomas. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. *Wiley-VCH, Weinheim*, 1997.
- [10] F.J. Gracia, L. Bollmann, E.E. Wolf, J.T. Miller, and A.J. Kropf. In situ FTIR, EXAFS, and activity studies of the effect of crystallite size on silica-supported Pt oxidation catalysts. *Journal of Catalysis*, 220:382–391, 2003.
- [11] F.J. Gracia and E.E. Wolf. Non-isothermal dynamic Monte Carlo simulations of CO oxidation on Pt supported catalysts. *Chemical Engineering Science*, 59:4723–4729, 2004.

-
- [12] R.A. van Santen. Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships. *Accounts of Chemical Research*, 42:57–66, 2009.
- [13] S.E. Wanke and P.C. Flynn. The Sintering of Supported Metal Catalysts. *Catalysis Reviews*, 12:93–135, 1975.
- [14] A. Trovarelli. *Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials*. Taylor & Francis, 1996.
- [15] M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, A. Baiker, S. Eckhoff, U. Göbel, and M. Wittröck. The fate of platinum in *Pt/Ba/CeO₂* and *Pt/Ba/Al₂O₃* catalysts during thermal aging. *Journal of Catalysis*, 251:28–38, 2007.
- [16] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V.M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, and H.D. Minh. DETCHEM Software Package 2.1. www.detchem.com, Karlsruhe, 2007.
- [17] L. Olsson and E. Fridell. The Influence of *Pt* Oxide Formation and *Pt* Dispersion on the Reactions $NO_2 \leftrightarrow NO + 0.5 O_2$ over *Pt/Al₂O₃* and *Pt/BaO/Al₂O₃*. *Journal of Catalysis*, 210:340–353, 2002.
- [18] J. Després, M. Elsener, M. Koebel, O. Kröcher, B. Schnyder, and A. Wokaun. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over *Pt/SiO₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50:73–82, 2004.
- [19] W. Hauptmann. *Modellierung von Dieseloxydationskatalysatoren*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [20] R.B. Getman, W.F. Schneider, A.D. Smeltz, W.N. Delgass, and F.H. Ribeiro. Oxygen-Coverage Effects on Molecular Dissociations at a Pt Metal Surface. *Physical Review Letters*, 102:076101(1–4), 2009.