Diplomarbeit

Mechanismusentwicklung für die Umsetzung von NO zu NO₂ über Platin

Denise Chan

26. April 2010

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Technische Chemie und Polymerchemie Arbeitskreis Prof. Dr. O. Deutschmann

"Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen."

Albert Einstein, 1879-1955

Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	eitung	7
2.	Star	nd der Technik	13
	2.1.	Nachbehandlung von Dieselabgasen	13
	2.2.	Diesel-Oxidationskatalysator	14
3.	The	oretische Grundlagen der Modellierung	17
	3.1.	Allgemeines	17
	3.2.	Reaktionskinetik	18
		3.2.1. Reaktionen auf katalytischen Festkörper-Oberflächen $\ .$	18
		3.2.2. Mean-Field-Approximation	21
		3.2.3. Oberflächenreaktionen	22
		3.2.4. Elementarreaktionen	24
	3.3.	Thermodynamische Konsistenz	24
	3.4.	Modellierung von Wabenkatalysatoren	26
		3.4.1. Vorgehensweise	26
		3.4.2. Modellierung reaktiver Strömungen	27
	3.5.	Programmpaket DETCHEM	32
		3.5.1. Allgemeine Programmstruktur	32
		3.5.2. DETCHEM ^{CSTR-CASCADE}	33
4.	Star	nd der Forschung zur NO-Oxidation	34
	4.1.	Allgemeines	34
	4.2.	Mechanismus	35
	4.3.	Desaktivierung von Platin	36
	4.4.	Kinetische Modelle	38

5.	Exp	erimen	telle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität	40			
	5.1. Messungen im Flachbettreaktor						
		5.1.1.	Versuchsaufbau	40			
		5.1.2.	Light-Off/-Out Messungen	43			
		5.1.3.	Stationäre Messungen	43			
	5.2.	Messu	ngen im Integralreaktor	44			
		5.2.1.	Versuchsaufbau	44			
		5.2.2.	Katalysator	45			
		5.2.3.	Light-Off/-Out Messungen	45			
		5.2.4.	Stationäre Messungen	46			
6.	Med	hanisn	nusentwicklung	47			
	6.1.	Allgen	neines	47			
		6.1.1.	Vorgehensweise	47			
		6.1.2.	Druck- und Materiallücke	49			
	6.2.	Eleme	ntarkinetik der NO-Oxidation auf Platin	51			
		6.2.1.	Allgemeines	51			
		6.2.2.	Sorptionseigenschaften von NO	52			
		6.2.3.	Sorptions eigenschaften von NO_2	54			
		6.2.4.	Sorptions eigenschaften von O_2	55			
		6.2.5.	NO-Oxidation und NO_2 -Dissoziation	55			
		6.2.6.	Oberflächenbedeckung	56			
		6.2.7.	Platinoxidbildung	57			
	6.3.	Model	lansätze für die oxidative Katalysatordesaktivierung	60			
7.	Disk	ussion	der Ergebnisse	62			
	7.1.	Model	lierung der Hauptmann-Experimente	62			
	7.2.	Model	lierung FVV-Experimente	64			
		7.2.1.	DOC 120	64			
		7.2.2.	DOC 20	65			
8.	Zus	ammen	fassung und Ausblick	67			
Α.	Publizierte Adsorptionswärmen und kinetische Parameter						
	A.1.	Adsor	ptionswärmen für NO, NO $_2$ und O $_2$	ii			
	A.2.	Kineti	sche Parameter der Adsorption von NO, NO ₂ und O ₂	iv			
	A.3.	Kineti	sche Parameter der Desorption von NO, NO $_2$ und O $_2$	vi			

Β.	Neu	entwickelte	Reaktions	mechanismen	für	die	NO-Oxidation	über	
	Plati	n							ix

C. Simulationsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120 xi

1. Einleitung

Die zunehmende Industrialisierung sowie Globalisierung der Welt eröffnet der Menschheit nicht nur neue Möglichkeiten, sondern stellt sie auch vor neue Probleme. Um eine nachhaltige Entwicklung zu garantieren, müssen die Folgen anthropologischen Handelns für die Umwelt abgewägt und gegebenenfalls eingedämmt werden. Im Kontext des Straßenverkehrs stellen die Optimierung der Kraftstoffeffizienz sowie die Vermeidung von Schadstoffen eine Herausforderung für die Automobilindustrie und die Forschung dar.

Unter idealen Bedingungen wird der Kraftstoff vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt:

$$C_mH_n + (m + 0, 25 n) O_2 \longrightarrow m CO_2 + 0, 5 n H_2O$$

In der Realität erfolgt die Verbrennung jedoch unvollständig und nicht selektiv, wodurch unerwünschte Abgase entstehen, die die Gesundheit gefährden und der Umwelt schaden. Gründe dafür können zu niedrige Temperaturen (bspw. in der Kaltstartphase), der Mangel an Sauerstoff oder zu kurze Verweilzeiten sein.

Die Hauptschadstoffe, die bei der Kraftstoffverbrennung entstehen, sind Kohlenwasserstoffe, CO und NO_x sowie Partikel im Abgas von Dieselmotoren. CO ist ein giftiges Gas, welches im Blut an Hämoglobin gebundenen Sauerstoff verdrängt und zur Erstickung führen kann, wenn es in größeren Mengen eingeatmet wird.

Stickoxide entstehen entweder durch Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen, die in Form von Amiden, Aminen und heterocyclischen Verbindungen in Kraftstoffen vorhanden sind oder durch Reaktion atmosphärischen Stickstoffs mit Sauerstoff. Als Hauptprodukt entsteht dabei NO, welches unter atmosphärischen Bedingungen langsam zum giftigeren NO_2 oxidiert wird. Die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Wasser führt zur Bildung von Salpetersäure und trägt somit zum sauren Regen bei. Auch fördern Stickoxide die Entstehung von Smog, was Atemwegser-

1. Einleitung

krankungen hervorrufen und verschlimmern kann [1]. Außerdem verursachen sie bei Sonneneinstrahlung die Bildung troposphärischen Ozons [2], was zu Atemproblemen und Pflanzenschäden führt sowie den Treibhauseffekt verstärkt:

$$\begin{split} \mathrm{N}_2 + \mathrm{O}_2 &\longrightarrow 2 \, \mathrm{NO} \\ 2 \, \mathrm{NO} + \mathrm{O}_2 &\longrightarrow 2 \, \mathrm{NO}_2 \\ \mathrm{NO}_2 + \mathrm{h} \nu &\longrightarrow \mathrm{NO} + \mathrm{O} \\ \mathrm{O} + \mathrm{O}_2 + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{O}_3 + \mathrm{M} \end{split}$$

In der Stratosphäre hingegen ist Stickstoffmonoxid Teil eines katalytischen Prozesses, der für den Abbau der Ozonschicht verantwortlich ist.

Bereits in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde eine deutliche Verschlechterung der Luftqualität in einigen Großstädten bemerkbar. Der Beginn der Massenproduktion an Kraftfahrzeugen in den 1960er Jahren machte eine gesetzliche Begrenzung der Schadstoffemissionen notwendig. Nachdem in den 1970er Jahren zunächst in den USA und Japan, später auch in Europa die ersten Gesetze erlassen wurden, verbesserte sich die Luftqualität erheblich. So konnten die emittierten Schadstoffmengen bereits 1996 im Vergleich zu 1970 um 96% vermindert werden [3], was allein durch Erhöhung der Effizienz von Fahrzeugmotoren nicht zu erreichen gewesen wäre. Vielmehr waren der Einsatz sowie die stetige Weiterentwicklung von Autoabgaskatalysatoren unabdingbar.

$\frac{\text{Schadstoff}}{\left[\frac{g}{km}\right]}$	EURO 1 1992	EURO 2 1996	EURO 3 2000	EURO 4 2005	EURO 5 2009	EURO 6 2014
СО	2,72	$1,\!0$	$0,\!64$	$_{0,5}$	0,5	0,5
HC	-	-	-	-	-	-
NO_x	-	-	0,5	0,25	0,2	$0,\!08$
$\mathrm{HC} + \mathrm{NO}_x$	$0,\!97$	0,9	0,56	0,3	0,25	0,17
Partikel	$0,\!14$	0,1	$0,\!05$	$0,\!025$	$0,\!005$	0,005

Eine sich über die Jahre verschärfende Gesetzgebung (s. Tabelle 1.1) macht weitere Forschungsanstrengungen auf diesem Gebiet erforderlich.

Tabelle 1.1.: Europäische Abgasgrenzwerte für Pkw mit direkteinspritzendem Dieselmotor bis 3,5 t Gesamtgewicht [4,5]

Außerdem muss der Kraftstoffverbrauch von Fahrzeugen nicht nur aufgrund der angesprochenen Schadstoffemissionen, sondern auch angesichts eines begrenzten Vorrats an fossilen Rohstoffen sowie der unvermeidbaren Emission des Treibstoffabgases CO_2 nach Möglichkeit reduziert werden. Dies ist durch den Einsatz von mager betriebenen Verbrennungsmotoren möglich, die im niedrigen und mittleren Lastbereich dem um den stöchiometrischen Punkt betriebenen Ottomotor in der Kraftstoffeffizienz weitaus überlegen sind.

Da in diesen direkteinspritzenden Benzinmotoren jedoch der Treibstoff wie in Dieselmotoren unter Sauerstoffüberschuss verbrannt wird, stellt die selektive Reduktion von Stickoxiden im Abgas hier eine technische Herausforderung dar. Die weit verbreiteten Dreiwegekatalysatoren sind nämlich nur unter stöchiometrischen Bedingungen imstande, sowohl die Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen zu CO_2 und H_2O als auch die Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff zu gewährleisten. Somit können Stickoxide auf diesem Weg bei magerem Betrieb nicht mehr ausreichend umgesetzt werden.



Abbildung 1.1.: Umsatz von Schadstoffen an einem Dreiwegekatalysator in Abhängigkeit des λ -Wertes (siehe Abschnitt 2.1) [6]

In den letzten Jahren wurden zur Lösung dieses Problems verschiedene Technologien entwickelt und kommerzialisiert [7]. Die beiden bedeutendsten sind die selektive katalytische Reduktion (SCR, *Selective Catalytic Reduction*) und NO_x -Speicherkatalysatoren (NSR, NO_x Storage and Reduction).

Die SCR-Technologie basiert auf der selektiven Reduktion von Stickoxiden mit stickstoffhaltigen Reduktionsmitteln wie Ammoniak oder Ammoniakvorläufern wie Harnstoff und Ammoniumcarbamat über $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysatorsystem. Dabei steigt der erwünschte Umsatz zu Stickstoff erheblich, wenn im Voraus ein Teil

1. Einleitung

des NO zu NO_2 oxidiert wird [8]. Auch bei der selektiven Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen (HC-SCR) über Pt/Al_2O_3 wurde beobachtet, dass die NO-Oxidation einen wesentlichen Reaktionsschritt darstellt, wenn Alkane als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Man vermutet, dass NO zunächst zu NO_2 umgesetzt wird, welches dann mit dem Alkan zu Stickstoff reagiert [9].

Darüber hinaus spielt die NO-Oxidation bei NO_x -Speicherkatalysatoren eine Schlüsselrolle. Die Grundlage dieser Technologie zur Entfernung von Stickoxiden aus Autoabgasen bildet eine NO_x -Speicherkomponente, wobei sich Bariumcarbonat hierfür etabliert hat. Das Prinzip der NO_x -Speicherung beruht auf der Tatsache, dass sehr basische Erdalkali- und Alkalimetalloxide in der Lage sind, Nitrate zu bilden, die bis 600°C stabil sind. Stark vereinfacht kann der Einspeicherungsprozess, der unter mageren Bedingungen erfolgt, durch folgende Reaktionsgleichungen zusammengefasst werden:

$$\begin{split} & 2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O}_2 \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NO}_2 \\ & 2\,\mathrm{NO}_2 + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 + \mathrm{BaCO}_3 \rightleftharpoons \mathrm{Ba}(\mathrm{NO}_3)_2 + \mathrm{CO}_2 \end{split}$$

Um den NO_x -Speicher zu regenerieren, müssen sich lange Einspeicherungsphasen von mehreren Minuten sauerstoffreicher Abgaszusammensetzung mit kurzen Phasen sauerstoffarmer Abgaszusammensetzung (wenige Sekunden) zyklisch abwechseln. Der NO_x -Speicher kann durch diverse Reduktionsmittel, die in Autoabgasen unter fetten Bedingungen in ausreichenden Mengen vorkommen, regeneriert werden, was folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$\begin{split} &\operatorname{Ba(NO_3)_2} + 3\operatorname{CO} \Longrightarrow \operatorname{BaCO_3} + 2\operatorname{NO} + 2\operatorname{CO_2} \\ &\operatorname{Ba(NO_3)_2} + 3\operatorname{H_2} + \operatorname{CO_2} \Longrightarrow \operatorname{BaCO_3} + 2\operatorname{NO} + 3\operatorname{H_2O} \\ &\operatorname{Ba(NO_3)_2} + \frac{1}{3}\operatorname{C_3H_6} \Longrightarrow \operatorname{BaCO_3} + 2\operatorname{NO} + \operatorname{H_2O} \end{split}$$

Die detaillierten Mechanismen sind zwar komplex und bis heute nicht vollständig verstanden, jedoch ist man sich darüber einig, dass die Einspeicherung von NO_2 gegenüber der Einspeicherung von NO erheblich begünstigt ist und die vorangehende Oxidation von NO zu NO_2 somit einen wichtigen Reaktionsschritt darstellt [10].

Eine weitere Technologie, die auf die NO-Oxidationsreaktion angewiesen ist, ist die kontinuierliche Regeneration von Dieselrußpartikelfiltern (CRT, *Continuous Rege*- neration Trap) durch Verbrennung von Rußrückständen mit NO₂ [8].

Aufgrund der großen Bedeutung der heterogen katalysierten NO-Oxidationsreaktion gibt es zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen zu diesem Thema, wobei an späterer Stelle dieser Arbeit näher auf einige davon eingegangen wird. Trotzdem sind die Einzelheiten bis zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht verstanden, sodass es weiterer Forschungsbemühungen bedarf. Eine Optimierung der oben genannten Technologien für die Verminderung der Schadstoffemissionen durch Kraftfahrzeuge ist aufgrund ihrer Schlüsselrolle nur durch ein verbessertes Verständnis der heterogen katalysierten NO-Oxidation möglich. Am Beispiel der Beseitigung von Stickoxiden aus Autoabgasen ist zu erkennen, dass durchaus Verbesserungspotenzial besteht. Denn trotz der technischen Fortschritte in den letzten Jahren ist der Statistik des Umweltbundesamtes (Abbildung 1.2) zu entnehmen, dass der Straßenverkehr noch immer die Hauptquelle anthropogener Stickoxidemissionen in der Bundesrepublik ist.



Stickstoffoxid (NOx, gerechnet als NO2) -Emissionen nach Quellkategorien

Energiewirtschaft Verarbeitendes Gewerbe Verkehr

Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen, Emissionsentwicklung 1990-2007 (Endstand 20.02.2009): www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm

Abbildung 1.2.: Hauptquellen der NO_x-Emissionen

Numerische Simulationen, die auf detaillierten Mechanismen basieren, stellen ein nützliches Werkzeug dar, um eine bessere Kenntnis des Systems zu gewinnen,

1. Einleitung

sofern sie auf sowohl physikalisch als auch chemisch korrekte Grundmodelle zurückzuführen sind. Somit können sie zum einen bei der Bestimmung optimaler Prozessparameter für bereits bestehende Verfahren helfen und zum anderen die Interpretation von Versuchsergebnissen erleichtern, was bei der Entwicklung neuer Verfahren von Bedeutung sein kann.

Ziel dieser Arbeit ist
es, durch die Entwicklung eines elementarkinetischen Reaktionsmechanismus für die NO-Oxidation auf Platin, der
 auch die Selbstinhibierung durch NO₂ beinhaltet, das Verständnis für dieses Reaktions
system zu verbessern.

2. Stand der Technik

2.1. Nachbehandlung von Dieselabgasen

In der folgenden Abbildung ist der prinzipielle Aufbau eines Nachbehandlungssystems für Dieselabgase mit NO_x -Speicherkatalysator schematisch dargestellt. Bei einem System, in welchem die SCR-Technologie Anwendung findet, würde sich anstelle des NO_x -Speicherkatalysators ein SCR-Katalysator befinden. Ein Nachbehandlungssystem für Dieselabgase besteht im Allgemeinen aus einem Oxidationskatalysator, einem Katalysator für die selektive Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff, sowie einem Rußpartikelfilter. Zur Überwachung des Systems dienen λ -Sonden, die den λ -Wert im Abgas elektrochemisch messen. Der λ -Wert ist dabei als Quotient aus der tatsächlich zur Verfügung stehenden Luftmasse und der Mindestluftmasse, die für eine vollständige Verbrennung benötigt wird, definiert. So steht $\lambda > 1$ für magere und $\lambda < 1$ für fette Abgaszusammensetzungen.



Abbildung 2.1.: Abgasnachbehandlung bei Dieselfahrzeugen [Quelle: Robert Bosch GmbH]

Abbildung 2.1 ist zu entnehmen, dass dem NO_x -Speicher- und Reduktionskatalysator und dem Rußpartikelfilter ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet ist. Wie bereits in der Einleitung erklärt, ist die Erhöhung des Anteils an NO_2 gegenüber der Menge an NO in Dieselabgasen für eine optimale Funktionsweise der aktuellen Technologien zur Abgasnachbehandlung unerlässlich. Daher ist es neben der Umsetzung von Kohlenwassertoffen und Kohlenmonoxid zu Kohlenstoffdioxid und Wasser Aufgabe des Diesel-Oxidationskatalysators (DOC), Stickoxide zu NO_2 zu oxidieren.

2.2. Diesel-Oxidationskatalysator

Da im Rahmen dieser Arbeit das Verhalten von Diesel-Oxidationskatalysatoren bezüglich der NO-Oxidation modelliert wird, soll an dieser Stelle ihre Funktionsweise sowie ihr allgemeiner Aufbau beschrieben werden.





Abbildung 2.2.: a) Monolithischer Träger [2] b) Washcoat beschichtete Kanäle eines keramischen Monolithen [3]

Da Platin eine hervorragende Oxidationskraft besitzt, hat es sich als katalytisch aktive Komponente im Oxidationskatalysator durchgesetzt [2]. Aufgrund des hohen Marktpreises des Edelmetalls kann es nur in kleinen Mengen eingesetzt werden. Um trotzdem die erforderliche Leistung zu erbringen, muss eine große spezifische Oberfläche gewährleistet sein. Hinzu kommt, dass Autoabgaskatalysatoren hohen Anforderungen bezüglich Haltbarkeit sowie Toleranz gegenüber ständig wechselnden Betriebsbedingungen wie starken Schwankungen in Temperatur, Schadstoffzusammensetzung und Volumenstrom gerecht werden müssen. Daher wird Platin in der Praxis nanodispers auf einem porösen Medium, dem sogenannten Washcoat verteilt, welches wiederum auf einen monolithischen Keramikträger aufgebracht wird. Dabei beträgt die Partikelgröße von Platin in herkömmlichen Autoabgaskatalysatoren mindestens 10 nm, weshalb die Oberfläche der Edelmetallkomponente als Pt(111)-Oberfläche betrachtet werden kann [11, 12].

In Autoabgaskatalysatoren wird γ -Al₂O₃ am häufigsten als Washcoatmaterial eingesetzt, da es mit 160 – 250 $\frac{m^2}{g}$ eine große spezifische Oberfläche aufweist. Der Washcoat dient nicht nur dazu, die Oberfläche des Katalysators ungefähr um das 10000-fache zu vergrößern [3], sondern hat auch die Aufgabe, selbst unter extremen Betriebsbedingungen die hohe Edelmetalldispersion zu stabilisieren. Aufgrund der Mobilität der Edelmetallpartikel sintern diese nämlich bei hohen Temperaturen leicht zu energetisch günstigeren größeren Teilchen. Dies wird durch stark bindende Wechselwirkungen zwischen anorganischem Oxid und den Edelmetallclustern erschwert, kann jedoch nicht vollständig verhindert werden. So führen hohe Temperaturen bis über 800°C, die in Autoabgasen auftreten können, zu einer Agglomeration der ursprünglich nanodispers verteilten Edelmetallpartikel.

Eine weitere Funktion des Washcoats ist die des elektronischen Promotors. So erschwert saures Trägermaterial wie Al_2O_3 die Desaktivierung von Platin durch Platinoxidbildung unter mageren Bedingungen, indem es die 5d-Elektronendichte von Platin erniedrigt und damit eine Schwächung der Platin-Sauerstoff-Bindung verursacht [13].

Aufgabe des Katalysatorträgers ist es, auf geringem Raum eine möglichst große geometrische Oberfläche für heterogen katalysierte Prozesse bereitzustellen. Er soll eine hohe mechanische und thermische Stabilität mit einem geringen Gewicht vereinbaren sowie einen geringen Strömungswiderstand aufweisen. Da keramische Wabenkörper alle Anforderungen erfüllen, haben sie sich als Katalysatorträger bewährt. Meist werden sie durch Extrusion synthetischen Cordierits der Zusammensetzung $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ hergestellt, da dieses keramische Oxid neben einem hohen Schmelzpunkt von über 1300°C und einer hohen mechanischen Stabilität auch einen sehr kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt, was für die Haltbarkeit unter den extremen Temperaturschwankungen, denen der Katalysator ausgesetzt sein kann, unerlässlich ist [3]. Darüber hinaus zeichnet sich Cordierit aufgrund seiner Porosität durch starke adhäsive Wechselwirkungen mit dem Washcoatmaterial aus, was einen guten mechanischen Halt gewährleistet. Heutzuta-

2. Stand der Technik

ge besitzen diese Monolithe normalerweise eine Zelldichte von 400 cpsi (*channels per square inch*) und eine Wanddicke von 0,15 mm. Durch Erhöhung der Anzahl der Kanäle pro Querschnittsfläche und Verringerung der Wanddicke können die Eigenschaften des Monolithen bezüglich geometrischer Oberfläche und Wärmeübertragung verbessert werden. Jedoch setzen hier Stömungswiderstand sowie mechanische Festigkeit Grenzen.

3. Theoretische Grundlagen der Modellierung

Die in diesem Kapitel dargestellten Grundlagen basieren auf umfangreichen Vorarbeiten von Deutschmann, Chatterjee und Tischer [14–16].

3.1. Allgemeines

In dieser Arbeit werden monolithische Katalysatoren simuliert. Dabei dient zur Beschreibung der physikalischen und chemischen Prozesse, die auf mehreren Ebenen ablaufen, ein einzelner repräsentativer Kanal. Im Einzelnen sind folgende Vorgänge zu beachten:

- Transport von Impuls, Energie und chemischen Spezies in der Gasphase durch Konvektion in Strömungsrichtung
- Transportvorgänge durch Diffusion
- Diffusion der chemischen Spezies innerhalb einer porösen Washcoatschicht
- Adsorption gasförmiger Spezies auf katalytisch aktiven Zentren
- Reaktion adsorbierter Spezies entweder untereinander oder mit Spezies aus der Gasphase
- Transport der Produkte durch Diffusion und Konvektion in die Gasphase

Die Simulation heterogen katalytischer Prozesse lässt sich in die Modellierung chemischer Reaktionen einerseits und die detaillierte mathematische Beschreibung der Kanalströmung im Monolithen andererseits aufteilen. Zunächst soll die Simulation chemischer Reaktionen näher erläutert werden.

3. Theoretische Grundlagen der Modellierung



Abbildung 3.1.: Chemische und physikalische Prozesse in einem Kanal eines Wabenkatalysators [16]

3.2. Reaktionskinetik

Aufgrund der bei der NO-Oxidation herrschenden niedrigen Temperaturen und Drücke sowie der schnellen Strömungsgeschwindigkeit des Autoabgases und der damit verbundenen geringen Aufenthaltszeit im Katalysator können Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden [17]. Daher soll im Folgenden nur auf die Modellierung heterogener Reaktionen eingegangen werden.

3.2.1. Reaktionen auf katalytischen Festkörper-Oberflächen

Bei der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator in einem anderen Aggregatzustand vor als Reaktanden und Produkte. Im Fall der Gas-/Feststoff-Katalyse reagieren Moleküle aus der Gasphase an der Oberfläche eines katalytisch aktiven Festkörpers. Im Allgemeinen lassen sich die Reaktionen auf Oberflächen in drei Typen unterteilen:

- 1. Reaktionen, bei denen Moleküle aus der Gasphase eine Bindung mit der festen Phase eingehen (Adsorption)
- 2. Reaktionen, bei denen das Adsorbat den Adsorbens verlässt (Desorption)
- 3. Reaktionen mit bzw. zwischen Adsorbaten

Adsorption

Bei der Adsorption chemischer Spezies auf Oberflächen unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption. Beide Prozesse unterscheiden sich in der Art der Wechselwirkung mit der Oberfläche. Während das adsorbierte Molekül bei der Physisorption als solches erhalten bleibt, ist die Chemisorption durch Reaktion des Moleküls mit dem Adsorbens charakterisiert. Da die Physisorption ausschließlich auf den schwachen, weitreichenden Van-der-Waals-Kräften beruht, ist sie für die eigentlichen Reaktionsvorgänge auf dem Katalysator nicht von Bedeutung. Darüber hinaus liegt ihre Adsorptionswärme mit einer typischen Größenordnung von 20 $\frac{kJ}{mol}$ [18] im Bereich der Kondensationsenthalpie und ist damit so gering, dass Physisorption nur bei sehr tiefen Temperaturen (< 200 K) beobachtet wird, die für die Autoabgaskatalyse irrelevant sind.

Somit ist in dieser Arbeit nur die Chemisorption, bei der chemische Bindungen - meist kovalenter Art - zwischen Molekülen aus der Gasphase und dem Festkörperkatalysator gebildet werden, von Relevanz. Da sehr hohe Adsorptionswärmen möglich sind $(40-800 \text{ } \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$, können Bindungen von adsorbierten Molekülen derart angeregt werden, dass es zur Bindungsspaltung kommt. In diesem Fall liegt eine dissoziative Adsorption vor. Ein Beispiel hierfür ist die Adsorption von Sauerstoff auf Platin.

In der Regel besitzen Adsorptionsprozesse sehr geringe Aktivierungsenergien, weshalb man sie häufig näherungsweise als unaktiviert betrachten kann. Einen weitaus größeren Einfluss auf die Oberflächenbedeckung eines Katalysators als die Aktivierungsenergie für die Chemisorption und somit auch auf die Kinetik von heterogen katalysierten Reaktionen haben hingegen Haftkoeffizienten, die ein Maß für die Adsorptionswahrscheinlichkeit sind und sich um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden können, sowie die Aktivierungsenergie der Desorption einzelner Spezies.

Desorption

Ebenso wie bei der Chemisorption sowohl molekulare als auch dissoziative Adsorption existieren, unterscheidet man bei der Desorption zwischen molekularen und assoziativen Prozessen. Mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes können die Größenordnungen präexponentieller Faktoren (siehe Gleichung 3.7) auf der Grundlage von Annahmen über Freiheitsgrade der Adsorbate und des aktivierten Komplexes abgeschätzt werden [19]. Daraus ergibt sich, dass präexponentielle Faktoren für die molekulare Desorption im Bereich von $10^{13} - 10^{16} \frac{1}{s}$ liegen, während die der assoziativen Desorption einen größeren Bereich von $10^8 - 10^{16} \frac{1}{s}$ einnehmen. Werden Reaktionsraten - wie im Fall des Programms DETCHEM, das in der vorliegenden Arbeit zur Modellierung heterogen katalytischer Prozesse verwendet wird - über Konzentrationen statt Oberflächenbedeckungsgraden berechnet, so muss die Oberflächenplatzdichte Γ (siehe Abschnitt 3.2.2) bei der Angabe des präexponentiellen Faktors berücksichtigt werden. Dabei gilt für Reaktionen zwischen zwei Oberflächenspezies:

$$A\left[\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{mol}\ \mathrm{s}}\right] = \frac{A'\left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right]}{\Gamma\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{cm}^2}\right]} \tag{3.1}$$

Reaktionen mit und zwischen Adsorbaten

Man unterscheidet prinzipiell zwischen zwei Reaktionsabläufen [20]:

1. Der *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* bezeichnet den Verlauf der Produktbildung über eine Reaktion von Adsorbaten untereinander:

$$\begin{array}{l} A(g) + (s) \rightleftharpoons A(s) \\ B(g) + (s) \rightleftharpoons B(s) \\ A(s) + B(s) \rightleftharpoons AB(s) + (s) \\ AB(s) \rightleftharpoons AB(g) + (s) \end{array}$$

Präexponentielle Faktoren bimolekularer Reaktionen liegen dabei in der Größenordnung von $10^8 - 10^{13} \frac{1}{s}$.

2. Der *Eley-Rideal-Mechanismus* geht davon aus, dass das Produkt durch Reaktion eines Moleküls aus der Gasphase mit einem Adsorbat gebildet wird, wobei es häufig unmittelbar nach seiner Entstehung die Oberfläche verlässt:

$$\begin{array}{l} A(g) + (s) \rightleftharpoons A(s) \\ A(s) + B(g) \rightleftharpoons AB(g) + (s) \end{array}$$

3.2.2. Mean-Field-Approximation

Da wenig über die zahlreichen verschiedenen Oberflächenstrukturen und die damit einhergehenden unterschiedlichen Adsorptionsplätze bekannt ist, wird in dieser Arbeit zur Modellierung von heterogen katalytischen System vom mikrokinetischen Ansatz der Mean-Field-Approximation ausgegangen, die elementare Prozesse über Mittelwerte berücksichtigt. Diese Näherung beinhaltet die Annahme, dass Adsorbate zufällig auf der Oberfläche verteilt sind. Der Zustand der Katalysatoroberfläche wird über lokal gemittelte Bedeckungsgrade Θ_i beschrieben, die von der Position im Reaktor abhängen.

Jeder Oberflächenspezies i, wobei sowohl adsorbierte Teilchen als auch freie Oberflächenplätze als solche gelten, kann ein Bedeckungsgrad Θ_i zugeordnet werden. Dieser gibt an, welchen Anteil der Oberfläche die entsprechende Spezies einnimmt. Wenn N_s die Anzahl der Oberflächenspezies bezeichnet, gilt:

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1 \tag{3.2}$$

Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ist gegeben durch:

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \tag{3.3}$$

Hierbei ist \dot{s}_i die molare Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenspezies *i*, und σ_i die Anzahl der Oberflächenplätze, die ein Teilchen der Spezies *i* belegt. Die Oberflächenplatzdichte Γ charakterisiert die reaktive Oberfläche, indem sie die Anzahl der zur Adsorption zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze pro Fläche angibt. Die Oberflächenplatzdichte ist vom betrachteten Material abhängig und variiert in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur. Für die Platinoberfläche wird in dieser Arbeit ein Wert von $2,72 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \over \text{cm}^2}$ verwendet, was der Dichte von Platinatomen auf einer Pt(111)-Oberfläche entspricht.

3.2.3. Oberflächenreaktionen

Allgemein lässt sich ein Reaktionsmechanismus in folgender Form ausdrücken:

$$\sum_{i=1}^{N_g+N_s} \nu'_{ik} \mathbf{A}_i \longrightarrow \sum_{i=1}^{N_g+N_s} \nu''_{ik} \mathbf{A}_i \qquad \text{mit} \quad k = 1, \dots, K_s$$
(3.4)

In der oben stehenden Gleichung ist A_i das Symbol für die i-te Spezies. N_s ist die Anzahl der Oberflächenspezies, N_g die Anzahl der Gasphasenspezies und K_s die Gesamtzahl der Oberflächenreaktionen einschließlich Adsorption und Desorption. ν''_{ik} und ν'_{ik} stellen jeweils die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte und der Produkte dar. Die Gleichung kann stets derart formuliert werden, dass ν'_{ik} und ν''_{ik} ganzzahlig sind. Ihre Differenz soll als ν_{ik} bezeichnet werden:

$$\nu_{ik} := \nu'_{ik} - \nu''_{ik} \tag{3.5}$$

Die Reaktionsordnung sei $\tilde{\nu}'_{jk}$. Nun lässt sich die Bildungsrate \dot{s}_i der Spezies i folgendermaßen beschreiben:

$$\dot{s}_{i} = \sum_{k=1}^{K_{s}} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_{g}+N_{s}} c_{j}^{\tilde{\nu}_{jk}'}$$
(3.6)

Üblicherweise werden die Konzentrationen der Gasphasenspezies in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ und die der Oberflächenspezies in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$ angegeben. Die Oberflächenkonzentration c_j einer Spezies j berechnet sich aus dem Produkt der Oberflächenbedeckung dieser Spezies Θ_j und der Oberflächenplatzdichte $\frac{\Gamma_j}{\sigma_j}$, wobei σ_j die Anzahl der Oberflächenplätze, die ein Teilchen der Spezies j belegt, angibt.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Oberflächenreaktionen k_{fk} werden durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp\left[-\frac{E_{ak}}{RT}\right] \cdot f_k(\{\Theta_i\})$$
(3.7)

Hier stellt A_k den präexponentiellen Faktor dar, β_k den Temperaturexponenten und E_{ak} die Aktivierungsenergie der k-ten Reaktion dar. Mit dem zusätzlichen Term $f_k(\{\Theta_i\})$ wird berücksichtigt, dass Adsorbate eine Änderung des energetischen Zustands von Oberflächen bewirken können, was sich auf die Höhe der Aktivierungsenergie einiger Reaktionen auswirkt. Darüber hinaus kann auch die Adsorptionswahrscheinlichkeit durch Adsorbat-Wechselwirkungen beeinflusst werden, was mit einer Änderung des präexponentiellen Faktors verbunden ist. So wird zur Modellierung der Bedeckungsabhängigkeiten folgende funktionale Form gewählt:

$$f_k(\{\Theta_i\}) = \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{ik}} \exp\left[\frac{\epsilon_{ik}\Theta_i}{RT}\right]$$
(3.8)

Die zusätzlichen Modellparameter μ_{ik} und ϵ_{ik} beschreiben jeweils die Veränderung der Reaktionsordnungen bezüglich Spezies *i* und die Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Dabei bezeichnet ϵ_{ik} den Wert, um den sich die Aktivierungsenergie E_{ak} bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit der Spezies *i* ändert.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion wird entweder direkt in Form von Gleichung 3.7 angegeben oder aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Gleichgewichtskonstante K_{ck} leitet sich aus der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_k^0$ ab [21]:

$$K_{ck} = \exp\left[\frac{\Delta_R G_k^0}{RT}\right] \cdot \left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \cdot \prod_{i=N_s}^{N_g+N_s} \left(\frac{\Gamma}{\sigma_i}\right)^{\nu_{ik}}$$
(3.9)

Üblicherweise werden Adsorptionsprozesse mit Hilfe von Haftkoeffizienten S_i beschrieben. Im Wesentlichen geben sie die Wahrscheinlichkeit ($0 \le S_i \le 1$) an, mit der ein Teilchen, das mit der Oberfläche kollidiert, adsorbiert wird. Haftkoeffizienten sind im Allgemeinen temperatur- und bedeckungsabhängig. Als Anfangshaftkoeffizient S_i^0 bezeichnet man den Haftkoeffizienten bei vollständig unbedeckter Oberfläche. So kann eine lokale Adsorptionswahrscheinlichkeit folgendermaßen definiert werden:

$$S_i^{\text{eff}} = S_i^0 \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_j^{\nu'_{jk} + \mu_{jk}}$$
(3.10)

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich nun folgender Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{s}_i :

$$\dot{s}_i = S_i^{\text{eff}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} c_i \tag{3.11}$$

Gleichung 3.11 setzt eine Boltzmann-Verteilung der kinetischen Energie der Moleküle in Oberflächennähe voraus.

3.2.4. Elementarreaktionen

Unter einer Elementarreaktion versteht man eine Reaktion, die auf molekularer Ebene exakt so abläuft, wie sie durch die Reaktionsgleichung beschrieben wird, wobei sich jede tatsächlich ablaufende Reaktion in Elementarreaktionen unterteilen lässt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Platin katalysierte NO-Oxidation sowie die damit einhergehende oxidative Desaktivierung von Platin durch Elementarreaktionen dargestellt werden. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass die Parameter, die der hier zur Beschreibung der Reaktionskinetik verwendeten Arrhenius-Gleichung zugrunde liegen, für Elementarreaktionen physikalisch messbare Größen sind. Insbesondere gilt, dass die Reaktionsordnungen den stöchiometrischen Koeffizienten entsprechen:

$$\tilde{\nu}'_j = \nu'_j \quad \text{und} \quad \tilde{\nu}''_j = \nu''_j$$

$$(3.12)$$

Ein globalkinetischer Ansatz hätte zwar den Vorteil, dass der Rechenaufwand geringer und die genaue Kenntnis der Kinetik nicht erforderlich wäre, jedoch stellen die kinetischen Parameter der Arrhenius-Gleichung in diesem Fall Fit-Parameter dar, die nur unter bestimmten Randbedingungen gelten, sodass kein Potenzial einer zuverlässigen Extrapolation besteht. Darüber hinaus können sich bei Verwendung eines globalen Modells Vereinfachungen in der Beschreibung des Massentransports auf die globalkinetischen Parameter auswirken. Ein detaillierter Ansatz hingegen, der auf Elementarreaktionen basiert und in der Lage ist, Transportvorgänge sowie chemische Prozesse separat zu beschrieben, ermöglicht eine Anwendung des auf diese Weise entwickelten Modells auf eine große Anzahl von Problemstellungen.

3.3. Thermodynamische Konsistenz

Betrachtet man die folgende Reaktion

$$\sum_{i} \nu'_{ik} \mathcal{A}_{i} \xleftarrow{k_{rk}}{k_{rk}} \sum_{i} \nu''_{ik} \mathcal{A}_{i}$$
(3.13)

so ist das Gleichgewicht vollständig durch die thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Spezies bestimmt [19,22]. Ausgedrückt in Form der Gleichgewichtskonstanten K_{pk} erfüllen die Aktivitäten a_i^{eq} im Gleichgewichtszustand folgende Gleichung:

$$K_{pk} = \prod_{i} \left(a_i^{eq} \right)^{\nu_{ik}} = \exp\left[-\frac{\Delta_R G^0}{RT} \right] = \exp\left[-\frac{\Delta_R H^0}{RT} \right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta_R S^0}{R} \right] \quad (3.14)$$

Dabei ist $\nu_{ik} = \nu'_{ik} - \nu''_{ik}$, R steht für die die Gaskonstante, T die Temperatur, $\Delta_R S^0$ bezeichnet die Reaktionsentropie, $\Delta_R H^0$ die Reaktionsenthalpie und $\Delta_R G^0$ die freie Reaktionsenthalpie bei Normaldruck p^0 . Für letztere gilt:

$$\Delta_R G^0 = \sum_i \nu_{ik} G_i^0(T) \tag{3.15}$$

Betrachtet man ideale Gase, so kann man die Aktivitäten durch Partialdrücke $a_i = \frac{p_i}{p^0}$ ersetzen, bei Oberflächenspezies entsprechen sie den Oberflächenbedeckung $a_i = \Theta_i$.

Sowohl die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität als auch die Standardreaktionsenthalpie und -entropie können in Form von Polynomansätzen mit den Koeffizienten $b_{0,i}, \ldots, b_{6,i}$ dargestellt werden. Damit ergibt sich für die freie Enthalpie folgender Ausdruck:

$$G_i^0(T) = b_{0,i} + b_{1,i}T + b_{2,i}T^2 + b_{3,i}T^3 + b_{4,i}T^4 + b_{5,i}T^5 + b_{6,i}T^6 \ln T$$
(3.16)

Im chemischen Gleichgewicht laufen auf mikroskopischer Ebene Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit ab, makroskopisch ist somit kein Umsatz mehr zu beobachten. Zur korrekten Berechnung der Lage des Gleichgewichts müssen die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion folgende Gleichung erfüllen:

$$\frac{k_{fk}}{k_{rk}} = K_{pk} \cdot \prod \left(c_i^0\right)^{\nu_{ik}} \tag{3.17}$$

 c_i^0 ist dabei die Referenzkonzentration bei Normaldruck, d.h. $c_i^0 = \frac{p^0}{RT}$ für Gasphasenund $c_i^0 = \frac{\Gamma}{\sigma_i}$ für Oberflächenspezies. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind durch einen Arrhenius-Ansatz definiert.

3. Theoretische Grundlagen der Modellierung

Ein Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Definition der Gleichgewichtskonstanten in Gleichung 3.14 und 3.17 liefert ein Kriterium für die thermodynamische Konsistenz von Reaktionsmechanismen für die Einzelreaktionen.

$$\frac{A_f}{A_r} \cdot \prod \left(c_i^0 \right)^{-\nu_i} \cdot \exp\left[-\frac{E_{af} - E_{ar}}{RT} \right] = \exp\left[-\frac{\Delta_R H^0}{RT} \right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta_R S^0}{R} \right] \quad (3.18)$$

Ein Koeffizientenvergleich liefert:

$$\Delta_R H^0 = E_{af} - E_{ar} \tag{3.19}$$

$$\exp\left[\frac{\Delta_R S^0}{R}\right] = \frac{A_f}{A_r} \cdot \prod \left(c_i^0\right)^{-\nu_{ik}} \tag{3.20}$$

Im Allgemeinen lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion bei Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion aus thermodynamischen Größen berechnen. Das Problem beim Aufstellen von Elementarmechanismen besteht darin, dass thermodynamische Daten von Oberflächenspezies meist unbekannt sind. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen kann Gleichung 3.17 deshalb oft nicht herangezogen werden. In diesem Fall müssen die Geschwindigkeitsgesetze der Hin- und Rückreaktion separat aufgestellt werden. Sie dürfen jedoch nicht voneinander unabhängig definiert werden, da die freien Enthalpien der Oberflächenspezies $G_i^0(T)$ für alle Reaktionen Gleichung 3.15 erfüllen müssen.

3.4. Modellierung von Wabenkatalysatoren

3.4.1. Vorgehensweise

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Modellierung des Wabenkörpers anhand eines repräsentativen Einzelkanals (siehe Abbildung 3.1). Diese Vorgehensweise ist dann gerechtfertigt, wenn keine radialen Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Temperaturgradienten am Eingang des Wabenkörper vorliegen und am Wabenkörpermantel adiabatische Randbedingungen gelten [15]. Des Weiteren kann das Einzelkanalmodell auch für die Modellierung des gesamten Wabenkörpers unter Bedingungen, wie sie bei der Kaltstartphase oder variierenden Einströmbedingungen vorliegen, verwendet werden [23].

3.4.2. Modellierung reaktiver Strömungen

Aufgrund der Auskleidung der Wände der Wabenkanäle mit Washcoat kann für das Strömungsfeld eine Zylindersymmetrie angenommen werden. Außerdem geht man bei der Modellierung reaktiver Strömungen in Mikrokanälen vom stationären Zustand aus, sofern die Eingangsbedingungen konstant sind. Ein Einzelkanal entspricht reaktionstechnisch einem Strömungsrohr, in dem Transport- und Strömungsprozesse durch *Navier-Stokes-Gleichungen* detailliert beschrieben werden können. Unter bestimmten Bedingungen sind Vereinfachungen des Modells des realen Strömungsrohres möglich, die zu einer erheblichen Verminderung des benötigten Rechenaufwands führen.

Navier-Stokes-Gleichungen

Strömungen von Fluiden in Kanälen können prinzipiell durch Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben werden. Sie enthalten primär Gleichungen für die Massen- und Impulserhaltung. Weiterhin sind für die Modellierung von chemisch reaktiven Strömungen Gleichungen zur Erhaltung der Energie bzw. Enthalpie sowie der einzelnen Speziesmassen zu berücksichtigen.

Für einen rotationssymmetrischen Kanal erhält man in Zylinderkoordinaten:

Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichung)

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0 \tag{3.21}$$

Impulserhaltung in axialer Richtung

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (ru)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{4}{3} \eta \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3} \frac{\eta}{r} \frac{\partial (rv)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right]$$
(3.22)

Impulserhaltung in radialer Richtung

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rv)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[-\frac{2}{3} \eta \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{4}{3} \frac{\eta}{r} \frac{\partial (rv)}{\partial r} \right]$$
(3.23)

3. Theoretische Grundlagen der Modellierung

Energieerhaltung

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} q_z - \frac{1}{r} \frac{\partial (rq_r)}{\partial r}$$
(3.24)

Massenerhaltung der Spezies

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rY_i)}{\partial r} = -\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rj_{i,r})}{\partial r} + M_i \dot{\omega}_i$$
(3.25)

Die in den obigen Erhaltungsgleichungen verwendeten Symbole stehen für:

r	radiale Koordinate
z	axiale Koordinate
ρ	Dichte
u	axiale Geschwindigkeit
v	radiale Geschwindigkeit
p	Druck
Y_i	Massenbruch der Spezies i
$\dot{\omega}_i$	Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i in der Gasphase
M_i	molare Masse der Spezies i
η	Viskosität
h	spezifische Enthalpie
q_i	Wärmestromdichte
$j_{i,r}$	Diffusionsstromdichte

Für die eindeutige Lösung des Differenzialgleichungssystems sind Randbedingungen notwendig. Bei chemisch reaktiven Strömungen sind sie u.a. durch die Kopplung von Oberflächenreaktionen mit den Vorgängen in der Gasphase gegeben. Da sich im stationären Zustand die Oberflächenbedeckungen nicht ändern, beeinflussen heterogene chemische Reaktionen makroskopisch gesehen nur die Gasphase. Dadurch ergeben sich folgende Randbedingungen an der Phasengrenze:

• der durch die Oberflächenreaktionen erzeugte Spezies-Massenfluss in die Gasphase entspricht dem diffusiven Massenfluss an der Oberfläche

$$j_{i,r} = -F_{\text{cat/geo}} M_i \dot{s}_i \tag{3.26}$$

 $F_{\rm cat/geo}$ bezeichnet das Verhältnis der katalytischen zur geometrischen Oberfläche.

- für $r = r_0$ ist u = 0
- T_W bezeichne die Wandtemperatur, T die Temperatur der fluiden Phase: An der Kanalwand gilt $T = T_W$

Boundary-Layer-Approximation

Die Grenzschicht-Gleichungen (Boundary-Layer-Gleichungen) sind eine Vereinfachung der Navier-Stokes-Gleichungen zur Beschreibung eines realen Strömungsrohres. Ihre Verwendung ist erlaubt, falls der diffusive Transport gegenüber dem konvektiven Transport in axialer Richtung vernachlässigbar ist. Dies ist der Fall, wenn folgende Bedingung erfüllt ist [24]:

$$Re_d \cdot Sc \gg 1$$
 (3.27)

mit Reynolds-Zahl $Re_d = \frac{\rho u d}{\eta}$ und Schmidt-Zahl $Sc = \frac{\eta}{\rho D_i}$.

Bei einem realen Abgaskatalysator mit einem Kanaldurchmesser von 1 mm liegen die axialen Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von 0,5 bis $25 \frac{m}{s}$ mit entsprechenden Reynoldszahlen Re von 10 bis 300 [25]. Für die meisten Komponenten in Abgasmischungen kann eine Schmidt-Zahl Sc von ungefähr eins angenommen werden [26], sodass hier die Vernachlässigung der axialen Diffusion gegenüber der Konvektion gerechtfertigt ist.

Durch Anwendung der Grenzschicht-Näherung entfallen in den Navier-Stokes-Gleichungen alle Ableitungen höherer Ordnung, die wenigstens eine Komponente parallel zur Oberfläche (axiale Diffusionsterme) enthalten, Terme in v^2 , sowie sämtliche radiale Druckgradienten. Aus numerischer Sicht wird dadurch aus einem elliptischen Differenzialgleichungssystem ein parabolisches, welches sich wesentlich schneller berechnen lässt. In Zylinderkoordinaten formuliert ergeben sich damit vereinfachte Bilanzgleichungen [16].

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0$$
(3.28)

3. Theoretische Grundlagen der Modellierung

Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{1}{r} \frac{\partial (ru)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right)$$
(3.29)

Radiale Impulserhaltung:

$$0 = \frac{\partial p}{\partial r} \tag{3.30}$$

Spezies Massenerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{1}{r} \frac{\partial r Y_i}{\partial r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial (r j_{i,r})}{\partial r} + \bar{M}_i \dot{\omega}_i$$
(3.31)

Energieerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rq_r)}{\partial r}$$
(3.32)

Plug-Flow-Modell

Eine weitergehende Vereinfachung der Boundary-Layer-Gleichungen erreicht man durch das Plug-Flow-Modell, welches seiner Bezeichnung entsprechend von einer eindimensionalen Pfropfenströmung im Kanal ausgeht. Die Eliminierung der radialen Auflösung erfolgt dabei über die Mittelung von Werten über den Querschnitt. Somit eine schnelle radiale Durchmischung Vorraussetzung für die Anwendung dieses einfachen Modells. Dies ist bei turbulenten Strömungen oder Strömungen mit kinetisch limitierten Oberflächenreaktionen gegeben. Nach Integration der Boundary-Layer-Gleichungen über den Kanalquerschnitt $2\pi \int_0^{r_0} ...r dr$ und anschließender Division durch die Querschnittsfläche πr_0^2 tritt für die Bilanzen ein gewöhnliches Gleichungssystem an die Stelle des parabolischen.

Massenerhaltung:

$$\frac{\mathrm{d}(\overline{\rho u})}{\mathrm{d}z} = 0 \tag{3.33}$$

Impulserhaltung:

$$\overline{\rho u}\frac{\mathrm{d}\overline{u}}{\mathrm{d}z} = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} + \frac{16}{Re \cdot r_0}\overline{\rho u^2}$$
(3.34)

Spezies Massenerhaltung:

$$\overline{\rho u} \frac{\mathrm{d}\overline{Y_i}}{\mathrm{d}z} = M_i \dot{\omega}_i + \frac{2}{r_0} F_{\mathrm{cat/geo}} M_i \dot{s}_i \tag{3.35}$$

Energieerhaltung:

$$\overline{\rho u} \frac{\mathrm{d}\overline{h}}{\mathrm{d}z} = \overline{u} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} + \frac{2k_w}{r_0} (T_W - \overline{T})$$
(3.36)

Hier wird der Wärmeaustausch mit der Wand durch einen empirischen Wärmeübergangskoeffizienten k_w beschrieben, der von der Geometrie und der Strömungsgeschwindigkeit abhängt.

Da die Konzentrationen der Spezies aufgrund katalytischer Reaktionen an der Kanalwand nicht als gradientenfrei angesehen werden können, wird zur Berücksichtigung der Massentransport-Limitierung eine weitere empirische Größe, die Sherwoodzahl Sh_i , eingeführt.

$$Sh_i = \frac{\beta_i d}{D_i} \qquad \text{mit} \qquad \beta_i = \frac{\dot{s}_i M_i}{\rho^{\text{surf}} Y_i^{\text{surf}} - \rho Y_i}$$
(3.37)

In den obigen Gleichungen sind β_i der Stoffübergangskoeffizient, d der Kanaldurchmesser und D_i der Diffusionskoeffizient. Weiterhin bezeichnen ρ^{surf} und Y_i^{surf} die Dichte bzw. den Massenbruch der Spezies i an der Oberfläche, während ρ und Y_i die entsprechenden Größen in der fluiden Phase im Reaktor darstellen.

Rührkesselkaskade

Die Rührkesselkaskade stellt aus numerischer Sicht eine Diskretisierung des Strömungsrohrreaktors dar. In diesem Modell wird das Verhalten eines Strömungsrohrreaktors durch eine ausreichend große Anzahl in Serie geschalteter ideal durchmischter Rührkesselreaktoren wiedergegeben, wobei die Bodensteinzahl Bo des darzustellenden Systems ein Kriterium für die Anzahl der zu verwendenden Rührkesselreaktoren ist. Für große Bodensteinzahlen gilt folgende Beziehung für die Anzahl N an hintereinander geschalteten Rührkesselreaktoren:

$$\frac{1}{N} = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2} \tag{3.38}$$

Die Bodensteinzahl ist ein Maß für das Verhältnis des konvektiven Stroms zum dispersiven Strom:

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}} \tag{3.39}$$

Dabei bezeichnet L die Länge des Reaktors und D_{ax} steht für den axialen Dispersionskoeffizienten.

In einer Rührkesselkaskade geben die Ausgangsbedingungen des n-ten Rührkesselreaktor die Eingangsbedingungen des (n + 1)-ten Rührkesselreaktors vor.

Stoffbilanz des (n + 1)-ten Rührkesselreaktors:

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \dot{n}_{i,n} - \dot{n}_{i,(n+1)} + V\dot{\omega}_i + A_{cat}\dot{s}_i \tag{3.40}$$

Energiebilanz des (n + 1)-ten Rührkesselreaktors:

$$\frac{dh}{dt} = h(T_n) - h(T_{(n+1)}) + k_w A_W(T_W - T)$$
(3.41)

 A_W gibt die Fläche der Kanalwand an.

3.5. Programmpaket DETCHEM

3.5.1. Allgemeine Programmstruktur

Im Rahmen dieser Arbeit werden numerische Simulationen reaktiver Strömungen mit dem in FORTRAN entwickelten Softwarepaket DETCHEM (Detailed Chemistry), in welchem die in Abschnitt 3.4 beschriebenen Modelle implementiert sind, durchgeführt [27].

Die Grundlage von DETCHEM bilden Routinen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Oberflächen- und Gasphasenreaktionen sowie der Transportkoeffizienten [16]. Diese können in übergeordnete Programme zur Strömungssimulation eingebunden werden, wobei mehrere unterschiedliche Modelle zur Verfügung stehen. Die für die Modellierung benötigten kinetischen und thermodynamischen Parameter sowie die atomare Zusammensetzung einzelner Spezies werden aus Datenbanken eingelesen.

3.5.2. DETCHEM^{CSTR-CASCADE}

Für die Modellierung des instationären Verhaltens des Katalysators bei der NO-Oxidation im Bezug auf die Platinoxidbildung wird das Programm

DETCHEM^{CSTR-CASCADE} verwendet, das auf Grundlage des Modells der Rührkesselkaskade (*Continuously Stirred Tank Reaktor-Cascade*) vollständig transiente Simulationen ermöglicht. Das Programm DETCHEM^{RESERVOIR}, mit welchem basierend auf der detaillierteren Beschreibung von Strömungen durch die in

DETCHEM^{CHANNEL} implementierten 2D Boundary Layer-Gleichungen zeitabhängige Versuche beschrieben werden können, kann in diesem Fall nicht eingesetzt werden. Um die benötigten Differenzialgleichungen dieses detaillierten Modells zu lösen, wird nämlich angenommen, dass die Zeitskala der Veränderungen im Katalysator gegenüber der Verweildauer des Abgases im Reaktor groß ist, sodass sich die Zeitskalen separieren lassen. Dies ist im Fall der mit der NO-Oxidation einhergehenden oxidativen Katalysatordeaktivierung jedoch nicht gegeben, sodass das Problem vollständig transient gelöst werden muss.

Stand der Forschung zur NO-Oxidation

4.1. Allgemeines

Aufgrund der großen Bedeutung der heterogen katalysierten NO-Oxidation für die chemische Technik existieren zahlreiche experimentelle [7,8,12,28–37] und theoretische [34,38,39] Untersuchungen zu diesem Forschungsgebiet.

Bourges et al. [29] untersuchten die katalytische Aktivität verschiedener Edelmetalle auf einem aus γ -Al₂O₃ bestehenden Washcoat, wobei sich herausstellte, dass Platin die höchste Aktivität für die NO-Oxidationsreaktion aufweist. Der Einfluss des Trägermaterials sowie der Größe der Platinpartikel auf die NO-Oxidation wurde von Xue et al. [28] näher unter Betracht gezogen. Dabei stellten sie wider den Erwartungen fest, dass die Umsatzgeschwindigkeit mit abnehmender Dispersion des Edelmetalls und somit mit zunehmender Partikelgröße steigt, die Selektivität aber unverändert bleibt. Für die katalytische Aktivität von Platin in Abhängigkeit des Trägermaterials wurde folgende Reihenfolge gefunden: Pt/SiO₂ > Pt/Al₂O₃ > Pt/ZrO₂. Schmitz et al. [33] beobachteten, dass die Abhängigkeit der NO-Umsatzgeschwindigkeit von der Partikelgröße und somit die Struktursensitivität der NO-Oxidation beim Katalysatorsystem Pt/Al₂O₃ ausgeprägter ist als bei Pt/SiO₂. So wurde der relative Einfluss der untersuchten Parameter auf die NO-Oxidation folgendermaßen zusammengefasst: Trägermaterial > Vorbehandlung > Beladung > Calcinationstemperatur > Precursorsalz.

Bei niedrigen Temperaturen unterliegt die NO-Oxidationsreaktion der kinetischen Kontrolle, wohingegen bei hohen Temperaturen die Thermodynamik maßgebend ist [40]. Dabei verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion aufgrund der niedrigen Reaktionsenthalpie schon bei wenigen hundert Grad Celcius zu Gunsten der Edukte [34].

$$NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \Longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta_R H = -57 \frac{kJ}{mol}$$

4.2. Mechanismus

Trotz der zahlreichen Forschungsbemühungen ist wenig über den genauen Ablauf der Platin katalysierten NO-Oxidation bekannt. So herrscht in der Literatur keine Einigkeit darüber, nach welchem Mechanismus die NO-Oxidationsreaktion verläuft (siehe Abschnitt 3.2.1). Es gibt sowohl Autoren, die vom Eley-Rideal-Mechanismus (ER-Mechanismus) ausgehen [40], als auch Autoren, die einen Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood (LH) annehmen [32, 41, 42]. Olsson et al. waren sogar zunächst von einem NO-Oxidationsmechanismus nach Eley-Rideal eher überzeugt [30], während sie bereits zwei Jahre später bessere Argumente für einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanism fanden [31]. Modelle, die auf quantenmechanischen Berechnungen basieren, gehen im Allgemeinen von einem LH-Mechanismus aus [38, 43–45]. Darüber hinaus existieren elementarkinetische Modelle, die beide Mechanismen kombinieren [37]. Obwohl Vergleichsrechnungen von Olsson et al. [31] für alle drei Ansätze zu nahezu identischen Abweichungen zwischen Modell und Referenzexperiment führten, entschied man sich dennoch für die Anwendung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanism, da Bartram et al. in einer HREELS-Studie (high-resolution electron energy loss spectroscopy) die Beobachtung gemacht haben, dass auf Pt(111) adsorbiertes NO_2 nur über die μ -N,Onitrito-Konfiguration in adsorbiertes O und NO zerfällt [46]. DFT-Rechnungen von Overson et al. [38] ergaben, dass die NO-Oxidation auf leeren Pt(111)-Flächen nach dem LH-Mechanismus aufgrund der großen Bindungsenergie von Platin-Sauerstoff-Bindungen endotherm ist und erst bei ausreichend hohen Sauerstoffbedeckungen thermodynamisch begünstigt wird. Dies wurde nicht nur durch Berechnungen von Getman et al. [45] bestätigt, sondern stimmt auch mit den experimentellen Beobachtungen überein, wonach bei Sauerstoffbedeckungen von 0,25 Monolagen (ML) keine NO-Oxidation beobachtet wurde [35, 47, 48]. Die NO-Oxidation nach dem ER-Mechnanismus wäre hingegen auch bei niedrigen Sauerstoffbedeckungsgraden exotherm und somit thermodynamisch erlaubt [49]. Auch Després et al. beobachteten eine Verbesserung des NO-Umsatzes mit steigender O₂-Konzentration, wobei bei Sauerstoffkonzentrationen von über 20% keine weitere Erhöhung des Umsatzes festzustellen ist, da sich eine Sättigungsbedeckung auf der Platin-Oberfläche einstellt. Erst vor Kurzem untersuchten Mudiyanselage et al. die NO-Oxidation in

Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung auf einer Pt(111)-Oberfläche [35]. Dabei stellte sich heraus, dass bei Sauerstoffbedeckungsgraden bis zu 0,28 ML innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs von 150 bis 500 K keine NO-Oxidation stattfindet. Weiterhin beobachteten sie, dass die NO₂-Bildung bei einer Sauerstoffbedeckung von 0,4 ML ab 300 K einsetzt, was sehr gut mit den Berechnungen von Ovesson et al. übereinstimmt, die das Einsetzen der NO-Oxidation bei Raumtemperatur für 0,45 ML Bedeckung voraussagten. Diese Arbeiten legen einen Verlauf der NO-Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nahe.

4.3. Desaktivierung von Platin

Während stationärer NO-Oxidationsexperimente mit Platinkatalysatoren wurde von vielen Autoren ein langsamer Rückgang des Umsatzes mit der Zeit festgestellt, der auf die Desaktivierung von Platin durch das Produkt NO₂ zurückzuführen ist [7,8,12,32,41,42,50–52]. Unter den Bedingungen der Platin katalysierten NO-Oxidation wurde sowohl eine Oxidation von Platin durch molekularen Sauerstoff als auch eine Oxidation durch NO₂ beobachtet, wobei das Ausmaß der Desaktivierung des Katalysators durch Stickstoffdioxid jenem durch Sauerstoff wesentlich übersteigt. Dieses Phänomen ist kinetisch bedingt. So erhöht sich der NO-Umsatz mit steigender O₂-Konzentration, sinkt aber bei tiefen Temperaturen mit steigender NO-Konzentration, da eine Erhöhung der NO-Konzentration gleichzeitig zu einer größeren Menge NO₂ führt, welches imstande ist, eine schnelle Platinoxidation herbeizuführen [8]. Eine Behandlung des Katalysators mit NO₂ bewirkt nicht nur eine Erniedrigung der katalytischen Aktivität gegenüber der NO-Oxidation, sondern desaktiviert das Edelmetall auch gegenüber der NO_2 -Dissoziation [12]. Dass die oxidative Desaktivierung ein reversibler Prozess ist, wird dadurch deutlich, dass eine partielle Reaktivierung des Katalysators bereits bei 350°C nach 5 min im Argon-Strom eintritt [12] und eine vollständige Regenerierung von Platin entweder thermisch bei 650°C in Luft oder reduktiv bei 250°C durch Reduktionsmittel wie Ammoniak oder Stickstoffmonoxid erreicht werden kann [8]. Da die vollständige thermische Regeneration des Katalysators erst bei hohen Temperaturen erfolgt, kann eine Desaktivierung, die ausschließlich auf der Blockierung von Adsorptionsplätzen durch chemisorbierte Sauerstoffatome beruht, ausgeschlossen werden.

Die Katalysatorsysteme Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ und Pt/ZrO₂ erfahren alle eine Desak-
tivierung durch NO₂. Allerdings ist die Platin-Oxidation insofern vom Trägermaterial abhängig, dass saure Oxide die Oxidation des Edelmetalls erschweren, während die Anwesenheit basischer Materialien sie begünstigen. So beobachteten Fridell et al. [50] für das System $Pt/BaO/\gamma$ -Al₂O₃ eine deutlichere Abnahme der Katalysatoraktivität im Laufe der NO-Oxidation als für ein ähnliches System ohne den basischen NO_x-Speicher Bariumoxid. Dies kann dadurch erklärt werden, dass saure Träger aufgrund ihrer Elektrophilie die Elektronendichte des 5d-Bandes von Platin vermindern, was die Wahrscheinlichkeit einer Oxidation des Edelmetalls, bei der Platin gegenüber Sauerstoff als Elektronendonator fungiert, herabsetzt [50]. Weiterhin ergaben experimentelle Untersuchungen, dass eine Abhängigkeit des Oxidationsgrades von der Partikelgröße besteht, wobei Ausmaß und Geschwindigkeit der oxidativen Desaktivierung von Platin für kleinere Partikel größer ist als für Partikel mit einem Durchmesser von über 2 nm [11, 41, 53–55], was eine Erklärung für die u.a. von Xue et al. [28] beobachtete unerwartete Abhängigkeit des NO-Umsatzes von der Dispersion sein könnte (siehe Abschnitt 4.1). Die Ursache hierfür könnte zum einen in dem größeren Oberfläche/Volumen-Verhältnis kleinerer Partikel und zum anderen in den unterschiedlichen Oberflächenstrukturen verschieden großer Platinpartikel liegen. Da die Oberflächen großer Platinpartikel eine hohe Konzentration an Atomen mit hoher Koordinationszahl aufweisen, ist ihre Oxidation erschwert. So bilden beispielsweise Platinatome einer Pt(110)-Oberfläche stärkere Platin-Sauerstoff-Bindungen als die einer Pt(111)-Oberfläche, was auf ihre geringere Koordinationszahl zurückzuführen ist [56].

Eine weitere Folge der Autoinhibierung von NO_2 ist die von Hauptmann et al. bei Light-Off/-Out Versuchen beobachtete inverse Hysterese [36,42] des NO-Umsatzes, die eine größere Katalysatoraktivität während der Aufheizphase erkennen lässt als während des Abkühlens. Ein solcher Hystereseeffekt steht im Gegensatz zum bekannten Verhalten der CO-Oxidation, die aufgrund der Vergiftung des Katalysators durch stark adsorbiertes CO bei tiefen Temperaturen während des Aufheizens einen geringeren Umsatz aufweist als während des Abkühlens. Für die NO-Oxidation beobachteten Després et al. [8] das gleiche Hysteresverhalten wie für die CO-Oxidation, da sie von einem desaktivierten Katalysator ausgingen, der in Laufe der Light-Off/-Out Versuche eine partielle Reaktivierung durch das Reduktionsmittel NO erfuhr. Auch Hauptmann et al. stellten eine reduktive Wiederherstellung der katalytischen Aktivität von Platin durch das Edukt NO bei niedrigen

4. Stand der Forschung zur NO-Oxidation

Temperaturen fest, die sich in einer zweiten Hysteresekurve, welche sich an die erste anschließt und etwas weniger ausgeprägt ist, ausdrückt. Dabei hängt das Ausmaß dieser zweiten Hysterese sowohl vom Temperaturbereich und der Temperaturrampe der Light-Off/-Out Versuche als auch von der NO-Konzentration im NO/O₂-Eduktgemisch ab. So begünstigen tiefe Temperaturen und eine hohe NO-Konzentration die Reduktion des im Laufe des ersten Versuchs gebildeten Platinoxids, was zu einer nahezu vollständigen Regenerierung des Katalysators und somit zu einer der ersten Hysteresekurve ähnlichen zweiten Kurve führt. Werden die Light-Off/-Out Versuche ausschließlich bei hohen Temperaturen (250-350°C) durchgeführt, so findet keine Wiederherstellung der katalytischen Aktivität statt, was sich darin äußert, dass der NO-Umsatz auf dem Ast der Aktivität des oxidierten Platins verbleibt [57]. Außerdem führten Hauptmann et al. stationäre Messungen durch, bei denen die NO-Oxidation unter isothermen Bedingungen bei definierten Katalysatortemperaturen im Temperaturbereich der Light-Off/-Out Versuche (80-350°C) untersucht wurde, wobei nach Erreichen der höchsten Temperatur in analoger Vorgehensweise wieder abgekühlt wurde. Dies führt zu einem Hystereseeffekt, der wesentlich geringer ausgeprägt ist als der Effekt, der bei den transienten Versuchen auftrat. Dadurch wird deutlich, dass die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Desaktivierungsreaktionen und den Reaktionen, die für die Regeneration des Katalysators verantwortlich sind, sehr langsam erfolgt.

4.4. Kinetische Modelle

Obwohl die in Abschnitt 4.3 beschriebene oxidative Desaktivierung von Platin während der NO-Oxidation bereits seit einigen Jahren bekannt ist, wurde bis zum heutigen Tag kein Reaktionsmechanismus veröffentlich, der dieses Phänomen mit Hilfe von Elementarreaktionen beschreibt. In den bisher vorhandenen elementarkinetischen Mechanismen für die NO-Oxidation wird die Platinoxidation in Anwesenheit von NO₂ entweder vernachlässigt [17,30,31,52] oder nur anhand globalkinetischer Ansätze berücksichtigt [36,42]. Durch Ergänzung eines elementarkinetischen Mechanismus mit den folgenden von Després et al. [8] vorgeschlagenen globalen Reaktionen zur Beschreibung der Desaktivierung von Platin, ist es Hauptmann et al. vor kurzem gelungen, die oben erläuterte inverse Hysterese des NO-Umsatzes zu simulieren [36]:

$$\begin{split} \mathrm{NO}_2(\mathrm{Pt}) + (\mathrm{Pt}) &\longrightarrow \mathrm{NO}(\mathrm{Pt}) + (\mathrm{PtOx}) \\ (\mathrm{PtOx}) + \mathrm{NO} &\longrightarrow \mathrm{NO}_2(\mathrm{Pt}) \end{split}$$

Teil der vorliegenden Arbeit ist eine nähere Betrachtung des Reaktionsmechanismus der heterogenen NO-Oxidation von Olsson et al. aus dem Jahr 2001, des Teilmechanismus der Platin katalysierten Schadstoffminderung von Koop aus dem Jahr 2008, der die NO-Oxidation betrifft, sowie des bereits angesprochenen kinetischen Modells von Hauptmann, das im Jahr 2009 publiziert wurde [31, 36, 52].

5. Experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Die Entwicklung und Evaluierung des Reaktionsmechanismus der Platin katalysierten NO-Oxidation basiert auf experimentellen Daten stationärer Versuche sowie Light-Off/-Out Messungen. Als Grundlage hierfür dienen sowohl experimentelle Untersuchungen im Flachbettreaktor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart, die im Rahmen einer Forschungskooperation durchgeführt worden sind, als auch Messungen in einem Integralreaktor, die Wulf Hauptmann im Laufe seiner Promotionsarbeit durchgeführt hat [42].

5.1. Messungen im Flachbettreaktor

5.1.1. Versuchsaufbau

Die Messanlage setzt sich aus drei Hauptbestandteilen zusammen:

- 1. Gasdosierung
- 2. isothermer Flachbettreaktor
- 3. Analyseeinheit

Die Gasdosierung der Laborapparatur erfolgt über drei Stränge, die die Gaszusammensetzungen fett, mager und permanent repräsentieren. Dabei wird das Abgas durch Mischung einzelner Gasströme der gewünschten Bestandteile in der benötigten Zusammensetzung erzeugt. Das Nachstellen realistischer Abgaszusammensetzungen mit Hilfe dieses synthetischen Abgases hat gegenüber der direkten Verwendung von motorischem Abgas den Vorteil, dass keine Abhängigkeit vom Betriebszustand des Motors besteht, sodass während des Messvorgangs definierte Gaskonzentrationen zur Verfügung stehen. Die Steuerung der Gasdosierung wird über Ventile sowie Massendurchflussregler vorgenommen.

Der Flachbettreaktor, der vom ICVT der Universität Stuttgart eigens zur experimentellen Untersuchung monolithischer Katalysatoren entwickelt wurde, stellt das Kernstück der Laboranlage dar. Er besteht im Wesentlichen aus zwei beheizbaren Edelstahlhalbschalen, zwischen denen mehrere gleich große Scheibchen eines zu untersuchenden Katalysators untergebracht werden können. Die Maße eines solchen Scheibchens sind Abbildung 5.1 zu entnehmen.



Abbildung 5.1.: Maße eines 400 cpsi-Monolithscheibchens (Frontansicht) [58]

Ein inertes Scheibchen im Zulauf des Reaktors dient als Aufheizstrecke für das einströmende Gas sowie zur Strömungsausbildung. Da die für kinetische Messungen verwendeten Scheibchen aus kommerziellen Wabenkatalysatoren stammen, kann man davon ausgehen, dass realistische Bedingungen herrschen und die Transportvorgänge im Katalysator somit dem Anwendungsfall entsprechen. Außerdem können die Reaktionsbedingungen als isotherm betrachtet werden, da aufgrund der großen Kontaktfläche zwischen den Katalysatorscheibchen und den Graphitdichtungen des Reaktors ein guter Wärmeübergang gewährleistet ist. Zwischen den fünf katalytisch aktiven Scheibchen, die auf das Inertscheibchen folgen, befinden sich seitliche Gasabzüge, was eine Analyse der Gaszusammensetzung nach jedem Scheibchen und somit die Bestimmung ortsabhängiger Konzentrationsprofile für den Reaktor ermöglicht.

5. Experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität



Abbildung 5.2.: Aufbau eines isothermen Flachbettreaktors [58]

Für die Analyse des Austrittgases dient ein online angeschlossenes Gerät der Firma MS4, das zwei unterschiedlich ionisierende Massenspektrometer (Airsense Compact der Firma V&F sowie QMS 200 der Firma Pfeiffer) kombiniert. Dies ermöglicht die Bereitstellung einer sanften (CI, chemische Ionisierung) und einer harten Ionisierung (EI, Elektronenstoßionisierung) zugleich. Die Elektronenstoßionisierung ist für die Detektion schwer ionisierbarer Moleküle wie N_2 , H_2 und CO_2 nötig, während die chemische Ionisierung für die Analyse aller anderen im Abgas vorkommenden Gase geeignet ist. Da die chemische Ionisierung über die Beteiligung eines Reaktandgases (Quecksilber, Xenon, Krypton) erfolgt, wird weniger Energie benötigt, was mit einer relativ geringen Anzahl an Fragmenten in CI-Spektren verbunden ist. Beide Geräte sind Quadrupol-Massenspektrometer, wobei Quadrupol-Massenfilter die aktuell am häufigsten in Massenspektrometern eingesetzten Analysatoren darstellen. Mit dem vorliegenden Gerät ist somit eine zeitlich hoch aufgelöste, parallele Erfassung zahlreicher Gaskomponenten möglich.

5.1.2. Light-Off/-Out Messungen

Die transienten Light-Off/-Out Messungen im Flachbettreaktor wurden an einem vorkonditionierten Pt/Al_2O_3 -Dieseloxidationskatalysator mit Cordierit-Träger durchgeführt, der eine Platinbeladung von 120 $\frac{g}{ft^3}$ (DOC 120) besitzt. Um die NO-Oxidation unabhängig von den Einflüssen der zahlreichen im Autoabgas vorhandenen Gase zu untersuchen, wurden für die Experimente nur Gasmischungen aus NO, O_2 , NO_2 und CO_2 in Konzentrationen verwendet, die die reale Situation im mageren Dieselabgas widerspiegeln, wobei Stickstoff als Inertgas diente. Auch bei der Wahl der Raumgeschwindigkeit von 40000 $\frac{1}{h}$ orientierte man sich an realitätsnahen Bedingungen.

Außerdem wurde der Ofen für die Light-Off/-Out Messungen mit einer Temperaturrampe von 5 $\frac{K}{\min}$ aufgeheizt und mit derselben Vorgehensweise abgekühlt, wobei sich im Katalysator Temperaturen zwischen 110 und 360 K einstellten. Eine Übersicht der Versuchsbedingungen sowie die Gaszusammensetzung sind in Tabelle 5.1 angegeben.

	Komponente	Konzentration
	NO [vol. ppm]	500
Gaszusammensetzung	NO_2 [vol. ppm]	0
	O_2 [vol. %]	12
	CO [vol. $\%$]	7
	N_2	Rest
Raumgeschwindigkeit $\begin{bmatrix} 1\\h \end{bmatrix}$		40000
Katalysatortemperatur [°C]		110-360
Temperatur rampe beim Aufheizen $\left[\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{min}}\right]$		5
Temperatur rampe beim Abkühlen $\left[\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{min}}\right]$		-5

Tabelle 5.1.: Versuchsbedingungen für die Light-Off/-Out Messungen im Flachbettreaktor

5.1.3. Stationäre Messungen

Die stationären Messungen dienen zur Bestimmung der Kinetik für die Abnahme der katalytischen Aktivität aufgrund von Platinoxidbildung. Dafür wurde derselbe

5. Experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Katalysator unter ähnlichen Versuchsbedingungen verwendet wie für die Light-Off/-Out Messungen. Zusätzlich setzte man einen ähnlichen Katalysator mit geringerer Platinbeladung (DOC 20), nämlich 20 $\frac{g}{ft^3}$, ein. Die Experimente wurden für zwei unterschiedliche NO- und NO₂-Konzentrationen isotherm bei ausgewählten Temperaturen zwischen 150 und 450°C in Schritten von 25°C durchgeführt. Die entsprechenden Versuchsbedingungen sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

	Komponente	А	В
Gaszusammensetzung	NO [vol. ppm]	205	410
	NO_2 [vol. ppm]	65	100
	O_2 [vol. %]	12	12
	CO [vol. %]	7	7
	N_2	Rest	Rest
Raumgeschwindigkeit $\left[\frac{1}{h}\right]$		40000	40000
Temperaturbereich [°C]		150 - 450	150 - 450
Versuchsdauer [min]		200	200

Tabelle 5.2.: Versuchsbedingungen für die stationären Messungen im Flachbettreaktor

5.2. Messungen im Integralreaktor

5.2.1. Versuchsaufbau

Die von Wulf Hauptmann verwendete Versuchsanlage ist ebenfalls modular aufgebaut, wobei sie aus einem Modul zur Gasdosierung, einer beheizbaren Reaktoreinheit, der Gasanalytik sowie der Anlagensteuerung besteht. Die Gasdosierung erfolgt über Massendurchflussregler der Firmen Bronkhorst und Brooks [42]. Für die Bestimmung von NO und NO₂ stehen ein Ultraviolett-Analysator, Limas 11 UV der Firma ABB und ein Chemiluminiszensdetektor, CLD 822 S h der Firma Eco Physics, zur Verfügung, während der Nachweis von O₂ in einer paramagnetischen Messzelle eines Multi-Methoden-Analysengeräts, NGA 2000 MLT 4.5 der Firma Rosemount erfolgt.

5.2.2. Katalysator

Für alle Messungen im Intgralreaktor wurde ein werksseitig vorkonditionierter Pt/Al_2O_3 -Katalysator der Firma Umicore AG & Co. KG eingesetzt, der eine Platinbeladung von 80 $\frac{g}{ft^3}$ aufweist. In der entsprechenden Literatur wurde eine Dispersion von 5% publiziert. Der Cordierit-Träger besitzt eine Zelldichte von 400 cpsi und eine Wandstärke von $1,09 \cdot 10^{-6}$ m. Der für die experimentellen Untersuchungen verwendete Bohrkern ist $7,62 \cdot 10^{-2}$ m lang und hat einen Radius von $1,27 \cdot 10^{-2}$ m.

	Komponente	Konzentration
	NO [vol. ppm]	430
Gaszusammensetzung	O_2 [vol. %]	6
	N_2	Rest
Raumgeschwindigkeit $\left[\frac{1}{h}\right]$		25000
Katalysator temperatur [°C]		80-360
Temperaturrampe beim Aufheizen $\left[\frac{K}{\min}\right]$		5
Temperaturrampe beim Abkühlen $\left[\frac{K}{\min}\right]$		-5

5.2.3. Light-Off/-Out Messungen

Tabelle 5.3.: Versuchsbedingungen für die Light-Off/-Out Messungen im Rohrreaktor

Light-Off/-Out Experimente dienen zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens des Katalysators. Vor jeder Messung wurde der Katalysator für eine Stunde bei 380°C reduktiv mit 3 vol. % H₂ in N₂ vorbehandelt. Anschließend wurde die benötigte Versuchstemperatur im Stickstoff-Strom eingestellt. Zur Untersuchung der NO-Oxidation wurde eine Gasmischung aus 430 ppm NO und 6 % O₂ in Stickstoffatmosphäre eingesetzt. Für die Light-Off/-Out Messungen wurde der Ofen mit einer Temperaturrampe von 5 $\frac{K}{\min}$ bei konstant bleibender Gaszusammensetzung von 80°C auf 460°C aufgeheizt und mit derselben Rate wieder abgekühlt, wobei der Katalysator Temperaturen zwischen 80 und 360°C erreichte. Die zweite Light-Off-/Out Messung wurde ohne dazwischengeschaltete Vorbehandlung direkt an die erste angeschlossen. Die für die Untersuchung der katalytischen Aktivität verwendete Raumgeschwindigkeit betrug 25000 $\frac{1}{h}$. Tabelle 5.3 stellt eine Übersicht der Versuchsbedingungen dar.

5.2.4. Stationäre Messungen

Für die stationären Messungen gilt dieselbe reduktive Vorbehandlung wie für die Light-Off/-Out Versuche. Auch die Gaszusammensetzung und die Raumgeschwindigkeit sind identisch. Zur Untersuchung der Kinetik der Selbstinhibierung von NO_2 wurden NO-Oxidationsexperimente unter isothermen Bedingungen bei ausgewählten Temperaturen über einen Zeitraum von 14 Stunden durchgeführt, wobei Details Tabelle 5.4 zu entnehmen sind.

	Komponente	Konzentration
	NO [vol. ppm]	430
Gaszusammensetzung	O_2 [vol. %]	6
	\mathbf{N}_2	Rest
Raumgeschwindigkeit $\left[\frac{1}{h}\right]$		25000
Temperatur [°C]		$169,\ 210,\ 248$
Versuchsdauer [min]		840

Tabelle 5.4.: Versuchsbedingungen für die stationären Messungen im Rohrreaktor

6. Mechanismusentwicklung

6.1. Allgemeines

6.1.1. Vorgehensweise

Die Entwicklung elementarkinetischer Mechanismen für heterogen katalysierte chemische Reaktionen ist ein äußerst komplexer Vorgang, der eine möglichst genaue Kenntnis des zu modellierenden Systems voraussetzt. Die allgemeine Vorgehensweise bei der Mechanismusentwicklung ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Wie im Flussdiagramm zu erkennen, kann zur Erlangung eines Grundverständnis für das Reaktionssystem auf Informationen zurückgegriffen werden, die durch verschiedene Ansätze gewonnen werden.

Experimental Surface Science Für die experimentelle Aufklärung elementarer chemischer Vorgänge in der heterogenen Katalyse eignen sich Oberflächenuntersuchungsmethoden, die Informationen über Struktur und chemische Zusammensetzung von Festkörpern bereitstellen sowie eine nähere Betrachtung von Adsorbaten erlauben. Die Methoden zur Strukturbestimmung lassen sich in Beugungsmethoden (LEED, (S)XRD, Beugung thermischer Heliumatome), Streuungsmethoden (Ionenstreuung) und abbildende Verfahren (FIM, TEM, STM, AFM) unterteilen. Auch die chemische Zusammensetzung von Oberflächen kann durch eine große Anzahl unterschiedlicher Methoden wie XPS, AES, ISS, SIMS und AAS ermittelt werden. Mit IR-spektroskopischen Methoden (Transmissions IR-Spektroskopie, RAIRS, IRAS) sowie SFG, HREELS und DRIFTS können Adsorbate untersucht werden. Außerdem kann die Bestimmung von Haftkoeffizienten für Adsorptionsreaktionen über das Molekularstrahlverfahren erfolgen, während thermische Verfahren wie TPD und TDS kinetische Untersuchungen von Desorptionsprozessen ermöglichen.

6. Mechanismusentwicklung



Abbildung 6.1.: Allgemeine Vorgehensweise bei der Mechanismusentwicklung

Theorie Eine weitere Grundlage für die Entwicklung von Reaktionsmechanismen bilden theoretische Methoden. So lassen sich zum einen thermodynamische Daten mit Hilfe der statistischen Mechanik ermitteln, zum anderen dient die Theorie des Überzustandes zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten sowie zur Abschätzung präexponenzieller Faktoren [59]. Außerdem können Aktivierungsenergien einzelner Reaktionen auf Basis der UBI-QEP-Theorie (*Unity Bond Index-Quadratic Exponential Potential*) berechnet werden, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass die Genauigkeit der Ergebnisse aufgrund der Annahme von sphärischen Wechselwirkungen stark eingeschränkt ist [60]. Darüber hinaus werden zur Aufklärung des Ablaufs von Oberflächenreaktionen häufig DFT-Rechnungen (*Density Functional Theory*) angewendet, die sich gegenüber *ab initio*-Rechnungen, welche auf der numerischen Lösung der Schrödinger-Gleichung basieren, durch einen geringeren Rechenaufwand auszeichenen. Jedoch führt die GGA-Methode in Verbindung mit dem PW91-Funktional (*Perdew-Wang Generalized Gradient Approximation*), das üblicherweise für Berechnungen von Oberflächenreaktionen eingesetzt wird, zu einer systematischen Überschätzung der Bindungsenergien, sodass die Energetik nicht quantitativ ausgewertet werden kann [34,61–64].

Analogien Für die Entwicklung von Mechanismen heterogener Reaktionssysteme können Analogien zur Gasphase, die beispielsweise in der Quantenchemie bei Cluster-Rechnungen Verwendung finden, hilfreich sein. Ebenso kann man von bereits bestehenden Reaktionsmechanismen für das betreffende System ausgehen.

Aus den so gewonnenen Erkenntnissen entwickelt sich eine erste Modellvorstellung, mit dem sich ein vorläufiger Reaktionsmechanismus ermitteln lässt. Dabei ist zu beachten, dass dieser sämtliche Elementarreaktionen enthält, die ablaufen könnten und alle potenziellen Reaktionspfade somit im aufgestellten Mechanismus Berücksichtigung finden. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass die verwendeten kinetischen Parameter im realistischen Bereich liegen, welcher durch theoretische Berechnungen sowie experimententelle Beobachtungen abgeschätzt werden kann. Bei der Simulation von Laborreaktoren ist es notwendig, dass das verwendete Modell in der Lage ist, die reaktiven Strömungen in den jeweiligen Reaktoren physikalisch und chemisch korrekt zu beschreiben.

Der entscheidende Schritt für die Entwicklung von Reaktionsmechanismen ist der Vergleich von Modell und Experiment. Ist der aufgestellte Mechanismus imstande, eine möglichst große Anzahl verschiedener Experimente angemessen zu beschreiben, so kann davon ausgegangen werden, dass die im Reaktionsmechanismus vorkommenden Elementarreaktionen einschließlich der entsprechenden kinetischen Parameter die Realität gut widerspiegeln. Sollten die Simulationen jedoch zu keiner guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen führen, ist eine Revidierung des Mechanismus unumgänglich.

6.1.2. Druck- und Materiallücke

Erkenntnisse, welche durch die im vorangehenden Abschnitt erläuterten Methoden zur Aufklärung elementarer Prozesse auf katalytisch aktiven Oberflächen erhalten werden, können aufgrund des Problems der Druck- und Materiallücke nicht direkt auf heterogene chemische Reaktionen in der Realität übertragen werden. So sind für die meisten experimentellen Methoden zur Untersuchung von Oberflächen UHV-Bedingungen erforderlich, während im technischen Bereich normalerweise mindestens Atmosphärendruck vorherrscht (Abbildung 6.2). Außerdem beruhen die Informationen aus der Oberflächenforschung auf Beobachtungen chemischer und physikalischer Vorgänge an Einkristallen, die eine wohldefinierte Oberflächenstruktur besitzen, während Katalysatoren, die in der Verfahrenstechnik eingesetzt werden, eine hohe strukturelle Komplexität aufweisen. Infolge dessen ergibt sich eine im Vergleich zu der unter den Konditionen der Oberflächenuntersuchungen veränderte Kinetik und Dynamik des Systems unter den realen Bedingungen der heterogenen Katalyse, die eine lineare Extrapolation der Erkenntnisse aus der Oberflächenphysik in der Regel unmöglich machen. Darüber hinaus hängen sowohl die thermodynamische Stabilität einzelner Spezies als auch Transporteigenschaften stark vom vorherrschenden Druck ab.



Oberflächenkomplexität

Abbildung 6.2.: Veranschaulichung der Druck- und Materiallücke zwischen Oberflächenforschung und realistischen Bedingungen der technischen heterogenen Katalyse

Obwohl bereits Ansätze zur Schließung der Druck- und Materiallücke vorhanden sind und die Diskrepanzen im Druck aufgrund großer Fortschritte in den letzten Jahren inzwischen mit theoretischen Methoden überbrückbar sind, bleibt sie im Bereich der heterogenen Katalyse weiterhin eine Herausforderung für Forschung und Entwicklung, da noch keine atomar auflösende *in-situ*-Mikroskopie existiert, die eine direkte Investigation aktiver Zentren auf komplexem Material ermöglicht [65, 66].

6.2. Elementarkinetik der NO-Oxidation auf Platin

6.2.1. Allgemeines

In der vorliegenden Arbeit wird bei der Aufstellung der Elementarreaktionen für die Platin katalysierte NO-Oxidation vom Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ausgegangen, da dieser sich im Vergleich zum ebenfalls häufig in elementarkinetischen Modellen eingesetzten Eley-Rideal-Mechanismus als realistischer erwiesen hat (siehe Abschnitt 4.2).

Bei experimentellen Untersuchungen der NO-Oxidation auf Pt/Al_2O_3 -Katalysatoren konnte keine N₂O-Bildung beobachtet werden [37, 42]. Auch ist die Entstehung von NO₃ aufgrund seiner Instabilität sowohl in der Gasphase als auch auf Platin nicht zu erwarten [45]. Außerdem erfolgt die NO-Adsorption auf perfekten Pt(111)-Oberflächen ausschließlich molekular, wobei sich kleine Mengen dissoziierten Stickstoffmonoxids, die in der Regel bei experimentellen Untersuchungen auftreten, auf Dissoziationsvorgänge an Defektstellen beschränken [35,67–69] und keinen wesentlichen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht ausüben [70]. Da die Platinpartikel in Autoabgaskatalysatoren üblicherweise einen Durchmesser von über 10 nm besitzen, kann man davon ausgehen, dass sie ein ähnliches Verhalten wie Pt(111)-Einkristalle aufweisen [11, 12]. Darüber hinaus wird der Anteil an dissoziiertem NO durch coadsorbierte Sauerstoffatome weiter verringert, sodass die Vernachlässigung der NO-Dissoziation aufgrund der permanent hohen Sauerstoffbedeckung der Edelmetalloberfläche während der NO-Oxidation gerechtfertigt ist [17, 47, 68, 71].

Somit enthält der elementarkinetische Mechanismus für die NO-Oxidation, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt wurde, folgende Reaktionsschritte:

6. Mechanismusentwicklung

- dissoziative Adsorption und assoziative Desorption von Sauerstoff
- molekulare NO-Adsorption und -Desorption
- $\bullet\,$ molekulare $\mathrm{NO}_2 ext{-}\mathrm{Adsorption}\,$ und -Desorption
- NO-Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus
- NO₂-Dissoziation
- Katalysatordesaktivierung durch Platinoxidbildung
- Katalysatorreaktivierung

Obwohl der in dieser Arbeit für die Modellierung verwendete Mean-Field-Ansatz nicht zwischen verschiedenen Adsorbatplätzen unterscheidet, sind exakte Informationen zur Adsorption einzelner Spezies trotzdem essenziell, da aufgrund der Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Natur des Adsorptionsplatzes nur auf diese Weise realistische kinetische Parameter für den aufzustellenden Reaktionsmechanismus gewonnen werden können.

6.2.2. Sorptionseigenschaften von NO

In der Erforschung der NO-Adsorption auf Pt(111)-Oberflächen wurde lange Zeit die falsche Vorstellung einer linear atop-gebundenen und einer verbrückten NO-Spezies von Gland et al. übernommen [67,72]. LEED- und RAIRS-Untersuchungen von Matsumoto et al. ergaben jedoch, dass NO im UHV bis zu einer Sättigungsbedeckung von 0,75 ML zunächst auf fcc-Plätzen, dann auf atop- und zuletzt auf hcp-Plätzen adsorbiert, wobei die atop-Spezies aus energetischen Gründen gegen die $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung geneigt ist, während die N-O-Bindung der beiden anderen Spezies senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist [73]. Alle NO-Adsorbatspezies sind dabei über das N-Atom an die Platin-Oberfläche gebunden, wobei Platin als Elektronendonator fungiert. Dass die Besetzung von atop-Plätzen trotz der höheren Stabilität der NO-Oberflächenspezies auf den hochkoordinierten Plätzen bei leerer Oberfläche gegenüber der Adsorption auf hcp-Plätzen bevorzugt wird, liegt daran, dass die Belegung hochkoordinierter Adsorbatplätze eine starke Relaxation der Oberflächenatome induziert, wodurch starke repulsive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen entstehen. Infolge dessen ist eine Kombination aus fcc- und atop-NO Spezies auf der Oberfläche thermodynamisch stabiler als die ausschließliche Besetzung der dreifach koordinierten Adsorptionsplätze [45,62]. Somit ergibt sich eine vom NO-Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängige Adsorptionswärme. Die oben genannte Besetzungsreihenfolge der Oberflächenplätze wird jedoch nur unter Gleichgewichtsbedingungen streng befolgt [69]. Abgesehen davon sind Entropieeffekte sowie Diffusionsvorgänge bei hohen Temperaturen zu berücksichtigen.

Aufgrund der permanent hohen Sauerstoffbedeckung der Oberfläche unter den Bedingungen der katalytischen NO-Oxidation müssen auch die Sorptionseigenschaften von Stickstoffmonoxid bei Coadsorption mit Sauerstoff betrachtet werden. Da Sauerstoffatome auf Pt(111) ebenfalls bevorzugt fcc-Plätze besetzen und die Energie von Platin-Sauerstoffbindungen die der Platin-Stickstoffmonoxidbindung bei weitem übertrifft, stabilisiert die Anwesenheit adsorbierter Sauerstoffatome die atop-gebundene NO-Spezies gegenüber der der fcc-Spezies, die auf einer leeren Oberfläche energetisch am günstigsten ist [45]. In Kombination mit repulsiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sowie der Beeinflussung der lokalen elektronischen Struktur von hcp-NO-Spezies durch coadsorbierte Sauerstoff-Atome führt dies zu einer erheblichen Verringerung der NO-Adsorptionswärme mit steigendem Sauerstoffbedeckungsgrad [48]. Im Gegensatz zur Abnahme der Adsorptionswärme mit der Erhöhung der Oberflächenbedeckung von NO wird dies im aufgestellten Reaktionsmechanismus für die NO-Oxidation in Form einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung für die NO-Desorptionsreaktion berücksichtigt. Der NO-Bedeckungsgrad der Oberfläche hat hingegen keinen Einfluss auf die Kinetik der NO-Desorption, da sich die Effekte der Verringerung der Adsorptionswärme und der Verminderung des präexponenziellen Faktors mit steigender NO-Bedeckung gegenseitig aufheben [68].

Zur Ermittlung der Arrhenius-Parameter für einen elementarkinetischen Reaktionsmechanismus der NO-Oxidation wird in der vorliegenden Arbeit von Literaturwerten ausgegangen. Die Tabellen in Anhang A stellen eine Übersicht der in der Literatur gefundenen Werte für die Adsorptionswärme sowie der kinetischen Parameter von NO-Adsorption und -Desorption dar. Da die NO-Adsorption als nicht aktivierter Prozess angesehen werden kann, lässt sich die Aktivierungsenergie der molekularen Desorption mit der Adsorptionswärme gleichsetzen. Tabelle A.4 ist zu entnehmen, dass NO einen sehr hohen Anfangshaftkoeffizienten hat, der temperaturunabhängig ist [69].

6.2.3. Sorptionseigenschaften von NO₂

Die Adsorption von NO_2 auf freien Pt(111)-Oberflächen erfolgt bei sehr niedrigen Temperaturen (100 K) molekular, während NO_2 bei Raumtemperatur auf der Edelmetalloberfläche vollständig in adsorbierte NO-Moleküle und O-Atome dissoziiert [74]. Die Anwesenheit großer Konzentrationen chemisorbierter Sauerstoffatome (0,75 ML), wie sie unter den Bedingungen der heterogen katalysierten NO-Oxidation vorliegen, unterdrückt jedoch die dissoziative Adsorption, sodass NO_2 auch bei hohen Temperaturen molekular und reversibel adsorbiert [46]. Während auf einer freien Oberfläche μ -N,O-nitrito- NO_2 das stabilste molekulare Adsorptionsisomer ist, werden bei hohen Sauerstoffbedeckungsgraden metastabile NO_2 -Spezies begünstigt, die C_{2v} -Symmetrie besitzen [38, 45]. Darüber hinaus sinken sowohl die maximale Sättigungsbedeckung als auch die Aktivierungsenergie für die Desorptionsreaktion mit zunehmender Sauerstoffkonzentration auf der Platin-Oberfläche. Die Ursache hierfür liegt in repulsiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen und ist aufgrund der hohen Elektronegativität von Sauerstoff und Stickstoffdioxid vornehmlich elektronischer Natur.

In den in Anhang A aufgeführten Tabellen sind Werte für die Adsorptionswärme der molekularen NO_2 -Adsorption auf Pt(111)-Oberflächen sowie kinetische Parameter für die Adsorption, Dissoziation und Desorption von NO_2 zu finden, die in der Fachliteratur publiziert worden sind. Da die molekulare Adsorption von NO_2 , äquivalent zum Fall der NO-Adsorption, als nicht aktivierter Prozess betrachtet werden kann, lässt sich auch hier die Aktivierungsenergie der Desorption mit der Adsorptionswärme gleichsetzen.

Das NO_2 -Molekül hat viele verschiedene Möglichkeiten, mit seinen Stickstoff- und Sauerstoffatomen an Platin zu koordinieren. Somit lässt sich der sehr hohe Anfangshaftkoeffizient von nahezu eins (siehe Tabelle A.5) dadurch erklären, dass NO_2 sich mit einer großen Anzahl verschiedener Adsorbatgeometrien auszeichnet, was dazu führt, dass die Chemisorptionswahrscheinlichkeit des Moleküls auf einer leeren Oberfläche der Wahrscheinlichkeit der Physisorption entspricht [45, 46, 74–76].

6.2.4. Sorptionseigenschaften von O₂

Sauerstoff adsorbiert dissoziativ auf Pt(111)-Oberflächen, wobei es zwei Möglichkeiten gibt. Zum einen erfolgt die dissoziative Adsorption direkt, zum anderen verläuft sie über einen schwach adsorbierten molekularen Precursorzustand und einen aktivierten Dissoziationsschritt [77]. Der Anfangshaftkoeffizient ist sehr niedrig und hängt stark von der Temperatur ab [78]. Da Sauerstoff nur auf bestimmten Oberflächenplätzen adsorbiert, sinkt die Haftwahrscheinlichkeit mit zunehmendem Bedeckungsgrad und mit steigender Temperatur, wohingegen eine große Anzahl an Defekten auf der Oberfläche die Adsorption begünstigen [31, 77, 79]. Bei leerer Oberfläche ist die Adsorptionswärme wegen der starken Pt-O-Bindung sehr hoch, sinkt jedoch erheblich mit zunehmender Konzentration an atomaren Sauerstoff auf der Oberfläche aufgrund repulsiver lateraler Wechselwirkungen, deren Ursachen in der Coulomb-Abstoßung, lokalen Änderungen der elektronischen Struktur der Oberfläche sowie Spannungen im Platin-Gitter liegen [56,64,75,79]. Dies führt zu einer starken Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie für die assoziative Desorption von Sauerstoff. Während diese bei einem geringen Bedeckungsgrad der Oberfläche gegenüber der Adsorption und den Oberflächenreaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, vernachlässigbar langsam abläuft, ist sie bei großen Konzentrationen an adsorbiertem Sauerstoff und somit unter den Bedingungen der Platin katalysierten NO-Oxidation zu beachten.

In Anhang A sind publizierte Werte für die Adsorptionswärme der O_2 -Adsorption auf Pt(111)-Oberflächen sowie die kinetischen Parameter der dissoziativen Adsorption und assoziativen Desorption zusammengestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Aktivierungsenergie der Desorption in diesem Fall nicht der Adsorptionswärme entspricht, sondern sie übertrifft. Aufgrund des geringen Betrags der Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption kann die Aktivierungsbarriere für die Rückreaktion aber dennoch mittels der Adsorptionswärme abgeschätzt werden.

6.2.5. NO-Oxidation und NO₂-Dissoziation

Über den Ablauf der Oberflächenreaktionen ist wenig bekannt. In dieser Arbeit wird für die NO-Oxidationsreaktion sowie für die NO₂-Dissoziation vom Langmuir-Hinshelwood Mechanismus ausgegangen, da sowohl die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen als auch theoretische Berechnungen dafür sprechen (siehe Abschnitt 4.2). Da für die NO-Oxidation die Anwesenheit schwach gebundener Oberflächenspezies essenziell ist, ist sie das Ergebnis von Veränderungen der Energetik der Katalysatoroberfläche, wobei Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sowohl die NO-Oxidation als auch die NO₂-Dissoziation fördern [45]. Die entsprechenden kinetischen Parameter, die in der Fachliteratur gefunden wurden, sind in Anhang A tabelliert.

6.2.6. Oberflächenbedeckung

Da der Bedeckungsgrad der Oberfläche bei der Platin katalysierten NO-Oxidation eine wesentliche Rolle spielt (siehe Abschnitt 4.2), soll an dieser Stelle näher auf die Oberflächenbedeckung unter technisch relevanten Reaktionsbedingungen eingegangen werden.

Während der NO-Oxidation sind adsorbierte NO-Moleküle und O-Atome die dominierenden Spezies auf der Oberfläche, wobei chemisorbierter Sauerstoff unter den meisten Bedingungen mit einem Bedeckungsgrad von ca. 0,76 ML in der größten Konzentration vorkommt [34]. Da die dissoziative Adsorption von O_2 kinetisch gehemmt ist, wird die Menge an Sauerstoffatomen auf der Platin-Oberfläche durch die NO₂-Dissoziation und die assoziative Sauerstoff-Desorption bedingt.

Aufgrund der relativ geringen Adsorptionswärme ist auf Platin adsorbiertes NO_2 gegenüber der Dissoziation in adsorbierte NO-Moleküle und O-Atome instabil. Weil darüber hinaus sowohl die NO_2 -Desorption als auch die NO_2 -Dissoziation hohe Geschwindigkeitskoeffizienten aufweisen, befindet sich unter den Bedingungen der Platin katalysierten NO-Oxidation kaum NO_2 auf der Oberfläche. Stattdessen führen schon geringe NO_2 -Konzentrationen in der Gasphase zu großen Mengen an chemisorbierten Sauerstoffatomen, da die hoch aktivierte assoziative Desorption von Sauerstoff im Vergleich zur NO_2 -Adsorption und der anschließenden Dissoziationsreaktion langsam verläuft [39].

So ergibt eine Behandlung des Katalysators mit NO_2 bei 400 K bereits unter UHV einen Sauerstoffbedeckungsgrad der Platinoberfläche von ca. 0,76 ML, während im UHV mit O_2 bei 300 K nur eine Sättigungsbedeckung von 0,25 ML erreicht werden kann [8,35,64,76,80–82].

Bei der Entwicklung kinetischer Modelle für die Platin katalysierte NO-Oxidation

muss jedoch auch beachtet werden, dass sich bei niedrigen Temperaturen neben großen Konzentrationen an chemisorbiertem Sauerstoff viel adsorbiertes NO auf der Oberfläche befindet [7]. Der Grund hierfür ist zum einen, dass NO relativ zu NO₂ eine große Adsorptionswärme besitzt und zum anderen im Vergleich zu Sauerstoff eine wesentlich höhere Haftwahrscheinlichkeit aufweist, da NO sich - ebenso wie NO₂ - durch eine große Anzahl an möglichen Adsorptionsisomeren auszeichnet [45].

6.2.7. Platinoxidbildung



Abbildung 6.3.: Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung von Platin in Abhängigkeit von der Temperatur (12% O_2 , 500 ppm NO in N_2)

Die Vorstellung von Després et al. [8], dass die während der heterogenen NO-Oxidation beobachtete Katalysatordesaktivierung auf eine direkte Oxidation des Edelmetalls durch NO_2 zurückzuführen ist, ist unwahrscheinlich, da dadurch Desaktivierungseffekte durch O_2 nicht zu erklären sind. Vielmehr hängt die Platinoxidbildung vom Sauerstoffbedeckungsgrad der Oberfläche ab. Somit ist zu verstehen, dass unter identischen Reaktionsbedingungen das Ausmaß der oxidativen Desaktivierung durch NO_2 das durch O_2 bei weitem übertrifft, da NO_2 aufgrund des sehr hohen Haftkoeffizienten und der schnellen Dissoziation des Moleküls auf der Katalysatoroberfläche in der Lage ist, in kurzer Zeit große Konzentrationen an adsorbiertem Sauerstoff bereitzustellen, während eine Exposition der Oberfläche

6. Mechanismusentwicklung

zu O_2 einen wesentlich geringeren Sauerstoffbedeckungsgrad ergibt, was auf die kinetische Hemmung der dissoziativen Sauerstoffadsorption zurückzuführen ist.

Aus thermodynamischer Sicht ist unter den Bedingungen der heterogen katalysierten NO-Oxidation sowohl PtO als auch PtO_2 gegenüber metallischem Platin energetisch begünstigt. So zeigt die mit dem Programm HSC berechnete thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der festen Phase, dass Platin bei 12% O_2 und 500 ppm NO in der Gasphase erst ab Temperaturen über 750 K die stabilste Spezies darstellt.

Bei der Untersuchung der Platinoxidbildung ergab sich in der Vergangenheit zum einen das Problem, dass die Unterscheidung zwischen oxidischem, chemisorbiertem und Subsurface-Sauerstoff aufgrund von Verunreinigungen sowie des geringen kristallinen Charakters schwierig war [53] und zum anderen, dass Experimente, die unter UHV durchgeführt worden sind, sich nicht ohne Weiteres auf Bedingungen übertragen lassen, die in der technischen Katalyse vorherrschen. Da aber angenommen werden kann, dass die Kinetik der Platinoxidation ausschließlich vom Sauerstoffbedeckungsgrad der Oberfläche abhängig ist und es sich gezeigt hat, dass die Konzentration an chemisorbierten Sauerstoff-Atomen unter den Reaktionsbedingungen der heterogenen NO-Oxidation der Konzentration nach Exposition von Platin zu NO₂ im UHV entspricht, kann man von den entsprechenden experimentellen Daten ausgehen, um ein besseres Verständnis der oxidativen Desaktivierung des Edelmetalls im Laufe der NO-Oxidationsreaktion bei Atmosphärendruck zu erlangen. Darüber hinaus tragen experimentelle Untersuchungen, die den Zustand von Platin bei hohen Sauerstoffbedeckungen, welche durch andere starke Oxidationsmittel wie atomaren Sauerstoff oder Ozon generiert werden können, in Betracht ziehen, zum Erkenntnisgewinn bei. Dabei hat sich gezeigt, dass Sauerstoffadsorption und Platinoxidbildung nur von der Menge der Sauerstoffatome beeinflusst werden, die durch das jeweilige Oxidationsmittel auf die Oberfläche des Edelmetalls gebracht wird und nicht von der Natur des Oxidationsmittels selbst [83]. Dies ermöglicht die Überbrückung der Drucklücke (siehe Abschnitt 6.1.2), indem die in der technischen Katalyse vorherrschenden hohen O₂-Drücke bei Oberflächenuntersuchungen unter UHV durch agressive Oxidationsmittel simuliert werden.

Bei geringen Bedeckungsgraden (bis 0,25 ML) besetzen Sauerstoffatome auf ei-

ner Pt(111)-Oberfläche bevorzugt fcc-Plätze, da dies zu der höchsten möglichen Adsorptionswärme führt, wobei die Relaxation von Platinatomen, an denen Sauerstoffatome koordiniert sind, einen erheblichen Beitrag leisten. Die Adsorption erfolgt aufgrund lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen derart, dass der Abstand zwischen den chemisorbierten Atomen maximal ist, was zu einer $p(2 \times 2)$ -Struktur führt [56,79,84,85]. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen auf der Oberfläche werden auch die energetisch ungüngstigeren hcp-Plätze belegt, was zusätzlich zu den repulsiven Wechselwirkungen eine weitere Abnahme der Adsorptionswärme bewirkt [86]. Mit steigender Sauerstoffbedeckung wächst die Unordnung auf der Oberfläche und ab 0,75 ML sinkt die Desorptionsrate, was auf die Bildung von Platinoxid hinweist. Devarajan et al. beobachteten bei STM-Untersuchungen von chemisorbierten Sauerstoffatomen auf Pt(111) die Entstehung von Ausbuchtungen und Ketten auf atomarer Skala, die bei einem Bedeckungsgrad von 0,75 ML eine hexagonale Überstruktur bilden [87]. Die Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass adsorbierter Sauerstoff über einen Austausch-Mechanismus in die bulk-Phase eindringt, was eine Restrukturierung der Platinoberfläche zur Folge hat [85]. DFT-basierte thermodynamische Simulationen der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Platin ergaben, dass Sauerstoffbedeckungen über 0,5 ML aufgrund repulsiver Wechselwirkungen gegenüber dem Eindringen von Sauerstoff in die Subsurface-Region instabil sind, wobei die Aufrauhung der Oberfläche, die durch Relaxation von Platinatomen infolge der Chemisorption verursacht wird, eine bessere Erreichbarkeit der Subsurface-Region gewährt [63]. Dass die Platinoxidation allerdings erst ab einem Bedeckungsgrad von ca. 0,75 ML einsetzt, liegt an der kinetischen Hemmung des Vorgangs, der durch den hohen Energieaufwand zur Brechung von Platin-Platin-Bindungen zustande kommt [64,83]. Bei geringeren Bedeckungsgraden konnte als einzige Spezies atomar adsorbierter Sauerstoff nachgewiesen werden [75].

Eine genaue Kenntnis der Natur des gebildeten Platinoxids ist gegenwärtig noch nicht vorhanden. Es wird vermutet, dass Platinoxid unterhalb der Oberfläche als 3D-Partikel wächst, da relativ große Regionen auf der Oberfläche auch nach Aufnahme großer Mengen an Sauerstoff (2 ML) metallisch bleiben. XPS-Untersuchungen ergaben eine Bindungsenergie der $4f_{\frac{5}{2}}$ -Elektronen von Platin in Platinoxids, die zwischen denen von Bulk-PtO und Bulk-PtO₂ liegt, dem des letzteren allerdings näher ist. Somit dürfte das gebildete Oxid PtO₂ strukturell ähnlich sein und

Sauerstoff-Leerstellen oder andere Oxide wie Pt_2O_3 enthalten [83].

Bei der thermischen Reaktivierung von Platin erfolgt die Desorption infolge der Zersetzung von Platinoxidpartikeln explosiv, da die Oberflächenspannung und somit die Zersetzungsrate mit sinkender Partikelgröße steigt [84].

Die durch die Oxidbildung verursachten Versetzungen auf der Oberfläche sowie die veränderte elektronische Struktur sind mögliche Ursachen der Desaktivierung von Platin gegenüber der heterogenen NO-Oxidation. Schließlich hat es sich gezeigt, dass die NO-Oxidation struktursensitiv ist (siehe Abschnitt 4.1). So lässt sich die oxidative Katalysatordesaktivierung darauf zurückführen, dass NO stärker auf Stufen und Kinken adsorbiert als auf einer perfekten Pt(111)-Oberfläche, was eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der NO-Oxidationsreaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zur Folge hat. Das Ausmaß der Oxidation hängt von der Temperatur ab, wobei hohe Temperaturen bis 600°C die Oxidbildung aufgrund der erhöhten Mobilität der chemisorbierten Sauerstoffatome begünstigen [54], während die reduktive Regenerierung des Katalysators unter den Bedingungen der technischen NO-Oxidation bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgt, da das Verhältnis der NO-Konzentration auf der Oberfläche zur Sauerstoffbedeckung dann ausreichend groß ist, um den Prozess der Reaktivierung gegenüber der Desaktivierung zu begünstigen.

6.3. Modellansätze für die oxidative Katalysatordesaktivierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Reaktionsmechanismen für die Umsetzung von NO zu NO₂ über Platin aufgestellt, die sich hauptsächlich in der Beschreibung der oxidativen Desaktivierung des Katalysators unterscheiden. Zur Überprüfung der Annahme, dass das Ausmaß der Platinoxidation kinetisch begrenzt ist und ausschließlich von der Konzentration atomar adsorbierten Sauerstoffs auf der Oberfläche abhängt, wurde zunächst ein einfaches Modell aufgestellt, welches davon ausgeht, dass ein Teil des chemisorbierten Sauerstoffs mit Platin zu katalytisch inaktivem Platinoxid reagiert (Mechanismus \mathbf{A} , siehe Tabelle B.1 in Anhang B). Darauf aufbauend wurde ein detaillierteres Modell ausgearbeitet, das mit Mechanismus \mathbf{B} (siehe Tabelle B.2) gegeben ist, welcher das Eindringen von Sauerstoff in die Bulk-Phase sowie die mit der Umstrukturierung der Oberfläche einhergehende Erhöhung der Aktivierungsenergien für Desorptionsreaktionen berücksichtigt. Dies wird dadurch realisiert, dass eine zweite Festphasenspezies (b) mit derselben Oberflächenplatzdichte wie die der Platinoberfläche, definiert wird. Sie stellt die Bulkphase unter der Platinoberfläche dar und kann durch chemisorbierte Sauerstoffatome zum Oxid $O_2(b)$ umgesetzt werden. Zudem wird eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Desorptionsreaktionen von der Konzentration der Bulk-Oxidspezies eingeführt.

7. Diskussion der Ergebnisse

Neben der Entwicklung eines elementarkinetischen Modells für die Platin katalysierte NO-Oxidation unter Beachtung der Katalysatordesaktivierung ist auch die Überprüfung bereits bestehender Reaktionsmechanismen Teil der vorliegenden Arbeit. So wurden die oben aufgeführten Experimente mit den Mechanismen von Olsson, Koop und Hauptmann aus den Jahren 2001, 2008 und 2009 [31,36,52] sowie mit den beiden Modellen, die im Rahmen dieser Arbeit neu aufgestellt wurden, simuliert (Anhang B).

Die für die Simulationen benötigten Parameter sind der Beschreibung der Experimente zu entnehmen (Abschnitt 5). Das Verhältnis der aktiven zur geometrischen Oberfläche $F_{\text{cat/geo}}$ beträgt 19 für den DOC 20 und 48 für den DOC 120. Für den Katalysator von Hauptmann wurde mit der angegebenen Dispersion von 5% ein $F_{\text{cat/geo}}$ von 8,74 berechnet.

7.1. Modellierung der Hauptmann-Experimente

Die Experimente von Hauptmann können, abgesehen von dem eigens hierfür angepassten Mechanismus von Hauptmann selbst, mit keinem der aufgeführten Modelle korrekt beschrieben werden, da der Umsatz selbst bei Annahme unrealistisch hoher $F_{\rm cat/geo}$ -Werte stets deutlich unterschätzt wird. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass ein kommerzieller Katalysator verwendet wurde, der zusätzlich zu Platin und Al_2O_3 Promotoren enthält, deren Einfluss auf den Umsatz in den Modellen nicht erfasst wird.

Selbst das Hauptmann-Modell ist nicht in der Lage, das stationäre Verhalten des Katalysators zu reproduzieren. Zwar werden die Light-Off/-Out-Experimente durch das Modell sehr gut wiedergegeben (Abbildung 7.1), jedoch ist im isothermen Fall zu erkennen, dass der Reaktionsmechanismus die Kinetik der Katalysatordesaktivierung erheblich überschätzt 7.2. Dies ist damit zu erklären, dass die Platinoxidation im Hauptmann-Modell mittels globalkinetischer Reaktionen beschrieben wird, die auf dem unrealistischen Ansatz von Després basieren (siehe Abschnitt 6.2.7).



Abbildung 7.1.: Light-Off/-Out-Experimente von Hauptmann und Hauptmann-Modell



Abbildung 7.2.: Stationäre Versuche von Hauptmann und Hauptmann-Modell

Da es aufgrund zusätzlicher unbekannter Katalysatorkomponenten nicht möglich ist, das Verhalten des Katalysators, der in den Hauptmann-Experimenten eingesetzt wurde, elementarkinetisch zu beschreiben, dienten die Ergebnisse der FVV-Experimente bei der Entwicklung der neuen Modelle zur Orientierung.

7.2. Modellierung FVV-Experimente

7.2.1. DOC 120



Abbildung 7.3.: Modellierungsergebnisse der Light-Off/-Out-Experimente mit dem DOC 120; TD: Mit DETCHEM^{EQUIL} berechnetes thermodynamisches Gleichgewicht

Die Ergebnisse der Light-Off/-Out-Experimente mit dem DOC 120 konnten durch keinen der publizierten Reaktionsmechanismen korrekt wiedergegeben werden (Abbildung 7.3a). Wie in Abschnitt 4.4 erwähnt, wird die oxidative Desaktivierung des Platins in den Modellen von Koop und Olsson nicht berücksichtigt, was dazu führt, dass der Hysterese-Effekt nicht dargestellt werden kann. Der Hauptmann-Mechanismus, enthält zwar Reaktionen zur Platinoxidbildung, ist allerdings nicht auf den hier verwendeten Katalysator übertragbar, da die Reaktionsgeschwindigkeit derart überschätzt wird, dass das thermodynamische Gleichgewicht bereits bei 400 K sofort erreicht wird.

Die neu aufgestellten Modelle sind in der Lage, den Hystereseeffekt zu beschreiben (Abbildung 7.3). Allerdings wird auch in diesen Fällen der Umsatz bei hohen Temperaturen überschätzt. Einen Grund hierfür stellen Alterungseffekte am Katalysator dar. Zudem ist eine Herstellung der thermodynamischen Konsistenz für das einfache Modell A notwendig.

Die Simulationsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120 befinden sich in Anhang C. Ihnen ist zu entnehmen, dass das stationäre Verhalten des Katalysators unabhängig von der NO-Konzentration nur bei hohen Temperaturen durch den Koop-Mechanismus gut beschrieben wird, während der Mechanismus von Olsson den NO-Umsatz zwar bei 150°C und in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts richtig wiedergibt, bei mittleren Temperaturen aber davon abweicht, da die Platinoxidbildung nicht berücksichtigt wird (Abbildung C.1 und C.2).

Der neu aufgestellte Mechanismus A hingegen, ist in der Lage, das stationäre Verhalten des Katalysators im gesamten relevanten Temperaturbereich korrekt zu beschreiben. Zwar wird der Umsatz bei hohen Temperaturen überschätzt, da die thermodynamische Konsistenz der Bedeckungsabhängigkeiten der Aktivierungsenergien nicht gegeben ist, jedoch ist zu erkennen, dass die Kinetik der Platinoxidbildung durch das neue Modell gut reproduziert werden kann. Dies rechtfertigt die Annahme, dass das Ausmaß der oxidativen Desaktivierung des Katalysators allein von der Konzentration atomar adsorbierten Sauerstoffs auf der Oberfläche abhängig ist.

Auch das detailliertere Modell B kann die Temperaturabhängigkeit der Platinoxidation richtig wiedergeben. Allerdings wird in diesem Fall das Ausmaß der Desaktivierung bei tiefen Temperaturen unterschätzt, da sich das Gleichgewicht zwischen der Bildung der Bulk-Oxidspezies und der reduktiven Regeneration des Edelmetallkatalysators zu schnell einstellt. Das stationäre Verhalten des Katalysators bei hohen Temperaturen hingegen, kann durch Mechanismus B sehr gut beschrieben werden.

7.2.2. DOC 20

In Abbildung 7.4 sind die experimentellen Ergebnisse sowie Simulationsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 20 dargestellt. Da die Mechanismen von Koop und Olsson keine Beschreibung der oxidativen Katalysatordesaktivierung enthalten, wird in diesen beiden Fällen für den Vergleich von Experiment und Simulation nur der NO-Umsatz des vollständig reduzierten Katalysators bei ausgewählten Temperaturen betrachtet. Zur Evaluierung der übrigen drei Mechanismen wird sowohl der durch das Modell postulierte NO-Umsatz für den aktivierten Katalysator als auch der Umsatz nach drei Stunden Desaktivierung unter Reaktionsbedingungen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Auch hier ist zu erkennen, dass die Modelle von Olsson, Koop und Hauptmann den NO-Umsatz stark überschätzen. Die neuen Mechanismen hingegen, können zur Beschreibung des Verhaltens des Katalysators hinsichtlich der NO-Oxidation verwendet werden. Jedoch ist den Diagrammen zu entnehmen, dass die Platinoxidation unter Reaktionsbedingungen durch Mechanismus A überschätzt wird, während Simulationen mit Mechanismus B, wie auch schon bei der Modellierung des stationären Verhaltens von DOC 120, bei Temperaturen zwischen 475 K und 575 K einen zu geringen Desaktivierungseffekt ergeben.



Abbildung 7.4.: Modellierungsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 20

Zusammenfassung und Ausblick

Angesichts des begrenzten Vorrats an fossilen Energieträgern sowie der Umweltbelastung durch Schadstoffe, die durch ihre Verbrennung entstehen, ist hinsichtlich des Straßenverkehrs eine Optimierung der Kraftstoffeffizienz unausweichlich. Aus diesem Grund ist der vermehrte Einsatz von Mager-Mix- und Dieselmotoren, die den Treibstoff unter Sauerstoffüberschuss verbrennen, erstrebenswert. Jedoch ist es unter mageren Bedingungen nicht möglich, Stickoxide, die nicht nur die Ursache vieler Umweltprobleme darstellen, sondern auch die Gesundheit gefährden, auf konventionelle Weise mit dem Dreiwegekatalysator aus dem Abgas zu entfernen.

Viel versprechende technologische Ansätze zur Lösung dieses Problems sind die selektive katalytische Reduktion (SCR) und NO_x -Speicherkatalysatoren (NSR). Allerdings sind beide Technologien nur bei einem hohen NO_2 -Anteil effektiv, weshalb sie auf eine vorangehende Oxidation von NO, welches den Hauptanteil der Stickoxide in Autoabgasen ausmacht, angewiesen sind. In Dieselabgasen ist dies die Aufgaben von Dieseloxidationskatalysatoren, die meist nanodispers auf einem Al_2O_3 -Washcoat verteiltes Platin als katalytisch aktive Komponente enthalten. Jedoch wurde bei experimentellen Untersuchungen solcher Katalysatorsysteme eine Abnahme des NO-Umsatzes mit der Zeit aufgrund einer reversiblen oxidativen Desaktivierung des Edelmetalls festgestellt, wobei die Vorgänge auf atomarer Ebene, die zu diesem Phänomen führen, nicht bekannt sind, da aufgrund der Druckund Materiallücke keine zuverlässigen experimentellen Untersuchungen vorliegen, die die entsprechenden Prozesse aufklären könnten.

In solchen Fällen stellen numerische Simulationen ein nützliches Werkzeug dar, weil sie zu einem besseren Verständnis von Reaktionssystemen führen können, sofern sie auf detaillierten physikalisch und chemisch korrekten Modellen basieren.

So wurde im Rahmen dieser Arbeit ein elementarkinetischer Reaktionsmechanis-

mus für die NO-Oxidation über Platin entwickelt, der eine detaillierte Darstellung der oxidativen Katalysatordesaktivierung enthält. Zunächst wurde hierzu nach ausführlicher Literaturrecherche ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der ein einfaches Modell für die Platinoxidation beinhaltet, welches von den bisherigen Vorstellungen abweicht (Mechanismus A). Nach dessen Validierung wurde das Modell erweitert, um eine realistische Beschreibung des Desaktivierungseffekts zu erreichen (Mechanismus B).

Neben Adsorptions- und Desorptionsreaktionen für O_2 , NO und NO_2 enthält der neu aufgestellte Mechanismus Elementarreaktionen für die NO-Oxidation und NO_2 -Dissoziation, die auf dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beruhen, da sich dieser als wahrscheinlicher als der Eley-Rideal-Mechanismus erwiesen hat (Abschnitt 4.2). Die Katalysatordesaktivierung wird im Gegensatz zum Modell, das im vorigen Jahr von Hauptmann et al. [36] publiziert wurde, nicht globalkinetisch über die direkte Oxidation des Edelmetalls durch NO_2 beschrieben, sondern beruht auf dem Ansatz, dass die Kinetik der Platinoxidation und -reduktion ausschließlich von der Konzentration atomar adsorbierten Sauerstoffs auf der Oberfläche bestimmt wird. Diese Modellvorstellung zeichnet sich dadurch aus, dass sie in der Lage ist, nicht nur die oxidative Desaktivierung des Katalysators durch NO_2 zu beschreiben, sondern auch die experimentell vielfach beobachtete Platinoxidation durch andere Stoffe wie O_2 , O_3 oder atomaren Sauerstoff. Darüber hinaus stellt dieses Modell eine Erklärung dafür bereit, dass die Geschwindigkeit der Platinoxidation durch NO_2 jene durch O_2 wesentlich übertrifft. NO_2 kann nämlich bereits in geringen Konzentrationen zu einem hohen Sauerstoffbedeckungsgrad der Oberfläche führen, da NO₂-Adsorption und -Dissoziation sehr schnell ablaufen, während die dissoziative Adsorption von O_2 kinetischen Grenzen unterliegt.

Der desaktivierende Effekt der Platinoxidation auf die heterogen katalysierte NO-Oxidation wird im neu entwickelten, detaillierten Modell über die Erhöhung der Aktivierungsenergien für die Desorptionsreaktionen mit steigender Konzentration der gebildeten Bulk-Oxidspezies realisiert. Die Begründung hierfür liegt darin, dass das Eindringen von Sauerstoff in die Bulk-Phase des Edelmetalls die Bildung von Stufen und Kinken auf der Oberfläche verursacht, was insgesamt zu einer Erhöhung der Adsorptionswärmen führt.

Es konnte gezeigt werden, dass ein elementarkinetischer Mechanismus, der das beschriebene Modell der Platinoxidation enthält, imstande ist, sowohl das transiente als auch das stationäre Verhalten eines Katalysators bezüglich der NO-Oxidation korrekt zu simulieren. Jedoch ist eine Überprüfung der kinetischen Parameter der Reaktionen zur Platinoxidation und -reduktion sowie der Abhängigkeit der Aktivierungsenergien der Desorptionsreaktionen von der Bulk-Oxid-Konzentration aufgrund mangelnder Informationen aus der Literatur notwendig.

Aufgrund der großen Bedeutung der Platin katalysierten NO-Oxidation für die effektive Entfernung von schädlichen Stickoxiden aus Autoabgasen ist es wichtig, ein besseres Verständnis für dieses System zu erlangen. Da derzeit nur wenige Erkenntnisse zur oxidativen Desaktivierung von Platin und den damit verbundenen Einflüssen auf den NO-Umsatz vorliegen, sind weitere Forschungsbemühungen auf diesem Gebiet notwendig. So muss zum einen die Frage geklärt werden, welche Oxidspezies unter den gegebenen Reaktionsbedingungen tatsächlich vorliegt und zum anderen, welchen Einfluss andere Katalysatorkomponenten oder Stoffe im Abgas auf die Desaktivierung ausüben. Außerdem wäre es nützlich, zu untersuchen, ob der Zusatz saurer Promotoren oder von Sauerstoffspeicherkomponenten wie Ceroxid die Platinoxidbildung verhindert. Um ein allgemein gültiges Modell aufzustellen muss zudem ein quantitativer Zusammenhang zwischen Platinbeladung, Platindispersion und der Kinetik der Oxidbildung hergestellt werden, der eine Anwendung von Reaktionsmechanismen auf unterschiedliche Katalysatoren ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- Burch, R.; Daniells, S. T.; Hu, P. Journal of Chemical Physics 2002, 117(6), 2902–2908.
- [2] Twigg, M. V. Appl. Catal. B: Environ. 2007, 70.
- [3] Votsmeier, M.; Kreuzer, T.; Lepperhoff, G. Automobile exhaust control Technical report, OMG AG & Co KG, 2005.
- [4] Future Diesel, Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen. Umweltbundesamt. 2003.
- [5] Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates.
 2007.
- [6] Brinkmeier, C.; Opferkuch, F.; Tuttlies, U.; Schmeisser, V.; Bernnat, J.; Eigenberger, G. Chem. Ing. Tech. 2005, 77.
- [7] Bhatia, D.; McCabe, R. W.; Harold, M. P.; Balakotaiah, V. Journal of Catalysis 2009, 266(1), 106–119.
- [8] Despres, J.; Elsener, M.; Koebel, M.; Krocher, O.; Schnyder, B.; Wokaun, A. Applied Catalysis B-Environmental 2004, 50(2), 73–82.
- [9] Burch, R.; Fornasiero, P.; Watling, T. C. Journal of Catalysis 1998, 176(1), 204-214.
- [10] Epling, W. S.; Campbell, L. E.; Yezerets, A.; Currier, N. W.; Parks, J. E. Catalysis Reviews-Science and Engineering 2004, 46(2), 163–245.
- [11] Putna, E. S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. Surface Science 1997, 391(1-3), L1178– L1182.
- [12] Olsson, L.; Fridell, E. Journal of Catalysis 2002, 210(2), 340–353.

- [13] Yoshida, H.; Yazawa, Y.; Takagi, N.; Satsuma, A.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; Hattori, T. J. Synchroton Rad. 1999, 6, 471–473.
- [14] Deutschmann, O. Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors Habilitationsschrift, Universität Heidelberg, 2001.
- [15] Chatterjee, D. Detaillierte Modellierung von Autoabgaskatalysatoren PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [16] Tischer, S. Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle f
 ür Chemie und Transport Dissertation, Universit
 ät Heidelberg, 2004.
- [17] Chatterjee, D.; Deutschmann, O.; Warnatz, J. Faraday Discussions 2001, 119, 371–384.
- [18] Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 8. Auflage ed., 2006.
- [19] Dumesic, J. A. The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis; American Chemical Society: Washington, 1993.
- [20] Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [21] Deutschmann, O. Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [22] Mhadeshwar, A. B.; Wang, H.; Vlachos, D. G. Journal of Physical Chemistry B 2003, 107(46), 12721–12733.
- [23] Koltsakis, G. C.; Konstantinidis, P. A.; Stamatelos, A. M. Applied Catalysis B-Environmental 1997, 12(2-3), 161–191.
- [24] Raja, L. L.; Kee, R. J.; Deutschmann, O.; Warnatz, J.; Schmidt, L. D. Catalysis Today 2000, 59(1-2), 47–60.
- [25] Environmental catalysis. Lox, E. S.; Engler, B. H. 1997.
- [26] Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfood, E. N. Transport Phenomena; Wiley: New York, 2007.

- [27] DETCHEM. Deutschmann, O.; Tischer, S.; Kleditzsch, S.; Correa, C.; Chatterjee, D.; Warnatz, J. 2009.
- [28] Xue, E.; Seshan, K.; Ross, J. R. H. Applied Catalysis B-Environmental 1996, 11(1), 65–79.
- [29] N₂O and NO₂ formation during NO reduction on precious metal catalysts. Bourges, P.; Lunati, S.; Mabilon, G. **1998**.
- [30] Olsson, L.; Westerberg, B.; Persson, H.; Fridell, E.; Skoglundh, M.; Andersson,
 B. Journal of Physical Chemistry B 1999, 103(47), 10433-10439.
- [31] Olsson, L.; Persson, H.; Fridell, E.; Skoglundh, M.; Andersson, B. Journal of Physical Chemistry B 2001, 105(29), 6895–6906.
- [32] Mulla, S. S.; Chen, N.; Delgass, W. N.; Epling, W. S.; Ribeiro, F. H. Catalysis Letters 2005, 100(3-4), 267–270.
- [33] Schmitz, P. J.; Kudla, R. J.; Drews, A. R.; Chen, A. E.; Lowe-Ma, C. K.; McCabe, R. W.; Schneider, W. F.; Goralski, C. T. Applied Catalysis B-Environmental 2006, 67(3-4), 246-256.
- [34] Smeltz, A. D.; Getman, R. B.; Schneider, W. F.; Ribeiro, F. H. Catalysis Today 2008, 136(1-2), 84–92.
- [35] Mudiyanselage, K.; Yi, C. W.; Szanyi, J. Journal of Physical Chemistry C 2009, 113(14), 5766-5776.
- [36] Hauptmann, W.; Votsmeier, M.; Gieshoff, J.; Drochner, A.; Vogel, H. Applied Catalysis B-Environmental 2009, 93(1-2), 22-29.
- [37] Koop, J.; Deutschmann, O. Applied Catalysis B-Environmental 2009, 91(1-2), 47–58.
- [38] Ovesson, S.; Lundqvist, B. I.; Schneider, W. F.; Bogicevic, A. Physical Review B 2005, 71(11), 5.
- [39] Weiss, B. M.; Iglesia, E. Journal of Physical Chemistry C 2009, 113(30), 13331-13340.
- [40] Crocoll, M. Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [41] Mulla, S. S.; Chen, N.; Cumaranatunge, L.; Blau, G. E.; Zemlyanov, D. Y.; Delgass, W. N.; Epling, W. S.; Ribeiro, F. H. Journal of Catalysis 2006, 241(2), 389–399.
- [42] Hauptmann, W. Modellierung von Dieseloxidationskatalysatoren Dissertation, TU Darmstadt, 2009.
- [43] Gobal, F.; Azizian, S. Langmuir **1997**, 13(22), 5999–6000.
- [44] Mei, D.; Ge, Q.; Neurock, M.; Kieken, L.; Lerou, J. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics 2004, 102(4), 361 – 369.
- [45] Getman, R. B.; Schneider, W. F. Journal of Physical Chemistry C 2007, 111(1), 389–397.
- [46] Bartram, M. E.; Windham, R. G.; Koel, B. E. Langmuir **1988**, 4(2), 240–246.
- [47] Bartram, M. E.; Koel, B. E.; Carter, E. A. Surface Science 1989, 219(3), 467–489.
- [48] Zhu, J. F.; Kinne, M.; Fuhrmann, T.; Trankenschuh, B.; Denecke, R.; Steinruck, H. P. Surface Science 2003, 547(3), 410–420.
- [49] Mieher, W. D.; Pelak, R. A.; Ho, W. Surface Science 1996, 359(1-3), 23-36.
- [50] Fridell, E.; Amberntsson, A.; Olsson, L.; Grant, A. W.; Skoglundh, M. Topics in Catalysis 2003, 30/31, 143-146.
- [51] Hauptmann, W.; Drochner, A.; Vogel, H.; Votsmeier, M.; Gieshoff, J. Topics in Catalysis 2007, 42-43(1-4), 157–160.
- [52] Koop, J. Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [53] McCabe, R. W.; Wong, C.; Woo, H. S. Journal of Catalysis 1988, 114(2), 354–367.
- [54] Hwang, C.-P.; Yeh, C.-T. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1996, 112(2), 295–302.

- [55] Wang, C.-B.; Yeh, C.-T. Applied Catalysis A: General 2001, 209(1-2), 1-9.
- [56] Brown, W. A.; Kose, R.; King, D. A. Chemical Reviews 1998, 98(2), 797-831.
- [57] Boll, W.; Hauff, K. Zwischenbericht Herbsttagung Technical report, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), 2009.
- [58] Schmeisser, V.; Koop, J. Modellierung und Simulation der NO_x-minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen Technical report, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), 2007.
- [59] Aghalayam, P.; Park, Y. K.; Vlachos, D. G. AIChE Journal 2000, 46(10), 2017–2029.
- [60] Masel, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces; Wiley-VCH: New York, 1996.
- [61] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* **1992**, *46*(11), 6671–6687.
- [62] Aizawa, H.; Morikawa, Y.; Tsuneyuki, S.; Fukutani, K.; Ohno, T. Surface Science 2002, 514(1-3), 394–403.
- [63] Legare, P. Surface Science **2005**, 580(1-3), 137–144.
- [64] Getman, R. B.; Xu, Y.; Schneider, W. F. Journal of Physical Chemistry C 2008, 112(26), 9559–9572.
- [65] Kissel-Osterrieder, R. Ein Konzept zur Schließung von Druck- und Strukturlücke in der heterogenen Katalyse Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [66] Imbihl, R.; Behm, R. J.; Schlögel, R. Bunsenmagazin 2006, 2/2006.
- [67] Gorte, R. J.; Schmidt, L. D.; Gland, J. L. Surface Science 1981, 109(2), 367– 380.
- [68] Campbell, C. T.; Ertl, G.; Segner, J. Surface Science 1982, 115(2), 309–322.
- [69] Zhu, J. F.; Kinne, M.; Fuhrmann, T.; Denecke, R.; Steinruck, H. P. Surface Science 2003, 529(3), 384–396.

- [70] Bourane, A.; Dulaurent, O.; Salasc, S.; Sarda, C.; Bouly, C.; Bianchi, D. Journal of Catalysis 2001, 204(1), 77–88.
- [71] Pitchon, V.; Fritz, A. Journal of Catalysis 1999, 186(1), 64-74.
- [72] Gland, J. L.; Sexton, B. A. Surface Science 1980, 94(2-3), 355–368.
- [73] Matsumoto, M.; Tatsumi, N.; Fukutani, K.; Okano, T. Surface Science 2002, 513(3), 485–500.
- [74] Bartram, M. E.; Windham, R. G.; Koel, B. E. Surface Science 1987, 184(1-2), 57–74.
- [75] Parker, D. H.; Koel, B. E. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films 1990, 8(3), 2585–2590.
- [76] Getman, R. B.; Schneider, W. F.; Smeltz, A. D.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H. Physical Review Letters 2009, 102(7), 4.
- [77] Campbell, C. T.; Ertl, G.; Kuipers, H.; Segner, J. Surface Science 1981, 107(1), 220–236.
- [78] Rinnemo, M.; Deutschmann, O.; Behrendt, F.; Kasemo, B. Combustion and Flame 1997, 111(4), 312–326.
- [79] Yeo, Y. Y.; Vattuone, L.; King, D. A. Journal of Chemical Physics 1997, 106(1), 392-401.
- [80] Segner, J.; Vielhaber, W.; Ertl, G. Israel Journal of Chemistry 1982, 22(4), 375–379.
- [81] Dahlgren, D.; Hemminger, J. C. Surface Science 1982, 123(2-3), L739–L742.
- [82] Parker, D. H.; Bartram, M. E.; Koel, B. E. Surface Science 1989, 217(3), 489–510.
- [83] Weaver, J. F.; Chen, J. J.; Gerrard, A. L. Surface Science 2005, 592(1-3), 83-103.
- [84] Saliba, N.; Tsai, Y. L.; Panja, C.; Koel, B. E. Surface Science 1999, 419(2-3), 79-88.

- [85] Parkinson, C. R.; Walker, M.; McConville, C. F. Surface Science 2003, 545(1-2), 19–33.
- [86] Jerdev, D. I.; Kim, J.; Batzill, M.; Koel, B. E. Surface Science 2002, 498(1-2), L91–L96.
- [87] Devarajan, S. P.; Hinojosa, J. A.; Weaver, J. F. Surface Science 2008, 602(19), 3116-3124.
- [88] Ge, Q.; King, D. A. Chemical Physics Letters 1998, 285(1-2), 15-20.
- [89] Lin, T. H.; Somorjai, G. A. Surface Science **1981**, 107(2-3), 573–585.
- [90] Ahola, J.; Huuhtanen, M.; Keiski, R. L. Industrial & Engineering Chemistry Research 2003, 42(12), 2756–2766.
- [91] Park, Y. K.; Aghalayam, P.; Vlachos, D. G. Journal of Physical Chemistry A 1999, 103(40), 8101–8107.
- [92] Holmgren, A.; Duprez, D.; Andersson, B. Journal of Catalysis 1999, 182(2), 441-448.

i

A. Publizierte Adsorptionswärmen und kinetische Parameter

A.1. Adsorptionswärmen für NO, NO₂ und O₂

$Q(\Theta_{\rm NO}=0)$	$\mathbf{Q}(\Theta_{\mathrm{NO,max}})$	Bemerkung	Referenz
[mol]	[mol]		
139		DFT, 5 Pt-Schichten	[38]
124		DFT, 4 Pt-Schichten	[38]
208	202	fcc, $\Theta_{\rm NO,max} = 0,75$	[62]
185	102	hcp, $\Theta_{\rm NO,max} = 0,75$	[62]
155	149	atop, $\Theta_{\rm NO,max} = 0,75$	[62]
135	105	${ m Defekt}$ stellen	[70]
169		DFT, fcc, unrelaxiert	[88]
182		DFT, fcc, relaxiert	[88]
160		DFT, hcp	[88]
138		DFT, verbrückt	[88]
62		DFT, linear atop	[88]
96-145		experimentell	[88]
	79	$\Theta_{\rm O} = 0,75$	[47]
142	105		[74]
138	80		[68]
141			[80]
120			[89]
105			[67]

Tabelle A.1.: Berechnete und experimentell ermittelte Adsorptionswärmen der NO-Adsorption auf Pt(111)-Oberflächen

$\Theta_{\rm O}$	$Q \left[\frac{kJ}{mol}\right]$	Bemerkung	Referenz
$0,\!25$	≥ 80		[74]
0,3	79		[46]
0,75	46		[46]
0	$129 \text{-} 139^{-1}$	DFT	[38]

 1 vier unterschiedliche Adsorbatgeometrien

Tabelle A.2.: Experimentell ermittelte und berechnete Adsorptionswärmen der molekularen $\rm NO_2\text{-}Adsorption$ auf $\rm Pt(111)\text{-}Oberflächen$

Θο	$Q \left[\frac{kJ}{mol}\right]$	Bemerkung	Referenz
0	300	Pt-Cluster	[39]
0	388	DFT	[64]
0	316		[41]
0	188		[84]
0	316 ± 34	MC	[56]
0	308 ± 32		[79]
0	339 ± 32	Defektplätze	[79]
0	213		[75]
0	213		[77]
$0,\!1$	180	MC	[56]
0,1	211		[79]
$0,\!25$	151	DFT	[64]
$0,\!25$	166		[84]
$0,\!25$	170		[79]
$0,\!25$	180		[75]
0,25	176		[77]
0,3	140	Pt-Cluster	[39]
0,5	131		[79]
im Gleichgewicht	115 ± 8	MC	[56]

Tabelle A.3.: Adsorptionswärmen der dissoziativen ${\rm O}_2\text{-}{\rm Adsorption}$ bzgl. ${\rm O}_2$ auf Pt(111)-Oberflächen

A.2. Kinetische Parameter der Adsorption von NO, NO₂ und O₂

S^0/A $\left[\frac{1}{s}\right]$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
$8,80\cdot10^{-1}$	0,0	Modell	[42]
$8,50\cdot10^{-1}$	0,0	Modell	[17]
$6,58\cdot 10^6$	0,0	Modell	[31]
$7,64\cdot 10^6$	27,5	Modell	[30]
	34,7	hohe Oberflächenbedeckung	[34]
$9,60\cdot10^{-1}$	0,0		[48]
$8,80\cdot10^{-1}$	0, 0		[68]

Tabelle A.4.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $NO + (Pt) \longrightarrow NO(Pt)$

$S^0/A~\left[rac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol}~\mathrm{s}} ight]$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
$9,70\cdot 10^{-1}$	0, 0	Modell	[42]
$9,00\cdot10^{-1}$	0, 0	Modell	[52]
$6,32\cdot 10^6$	0,0	Modell	[31]
$5,92\cdot 10^6$	$0,\!0$	Modell	[30]
$9,70\cdot 10^{-1}$	0,0		[75]
$>9,70\cdot 10^{-1}$	< 8, 4		[74]

Tabelle A.5.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $NO_2 + (Pt) \longrightarrow NO_2(Pt)$

$A\left[\frac{1}{s}\right]$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
$5,79\cdot 10^{12}$ ¹	53^{-1}	Modell	[31]
$2,21\cdot 10^{10}$	58	Modell	[52]
$9,65\cdot 10^{11}$	$58 + 14\Theta_O + 7\Theta_{NO}$	Modell	[42]
$1,00 \cdot 10^{13}$	79,5	$\Theta_{\rm O} = 0, 25;$ nitrito-NO ₂	[47]

 1 Über den thermodynamischen Zyklus berechnet

Tabelle A.6.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $\rm NO_2(Pt) \longrightarrow \rm NO(Pt) + O(Pt)$

S^0	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
$5,42 \cdot 10^{-2}$	0,0	Modell	[42]
$7,00\cdot 10^{-2}$	0,0	Modell	[40]
$7,00\cdot 10^{-2}$	0,0	Modell	[17]
$6,40\cdot 10^{-2}$	21	Modell	[30]
$6,40\cdot 10^{-2}$		MC	[56]
$6,00\cdot 10^{-2}$			[41]
	80	$\Theta_{\rm O} = 0,75$	[83]
	20		[90]
$2,30\cdot 10^{-2}$	30	TPD	[31]
$3,00\cdot 10^{-2}$	0,0		[91]
$5,00\cdot 10^{-2}$	0,0	T = 300 K	[84]
$5,00 \cdot 10^{-2}$	0,0		[79]
$7,00 \cdot 10^{-2} \cdot 300 \ \frac{\mathrm{K}}{\mathrm{T}}$			[78]
	46,0		[75]
$6,00\cdot 10^{-2}$	0,0	$T=300~{\rm K}$	[82]
	$\geq 37,66$	$\Theta_{\rm O}=0,25$	[82]
	$\geq 79, 5$	$\Theta_{\rm O} = 0,42$	[82]
	$\geq 66, 9$	$\Theta_{\rm O}=0,5$	[82]
$6,00\cdot 10^{-2}$	0,0	$T=300~{\rm K}$	[77]
$2,50\cdot 10^{-2}$	0, 0	T = 600 K	[77]

Tabelle A.7.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $O_2 + (Pt) \longrightarrow 2O(Pt)$

A.3. Kinetische Parameter der Desorption von NO, NO₂ und O₂

$A\left[\frac{1}{s}\right]$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
$1,00\cdot10^{16}$	$138 - 30\Theta_{\rm O} - 33\Theta_{\rm NO}$	Modell	[42]
$2,05\cdot 10^{12}$	80,7	Modell	[52]
$1,00\cdot 10^{16}$	116,0	Modell	[31]
$1,0\cdot10^{16}$	$140,\!0$	Modell	[17]
$1,0\cdot10^{13}$	114,0	Modell	[30]
$1,0\cdot 10^{13}$	123,5	DFT	[38]
$1,00\cdot 10^{13}$	79,5	$\Theta_{\rm O} > 0$	[47]
$1,00\cdot 10^{16}$	$142,\!3$		[74]
$1,00\cdot 10^{16}$	$104,\! 6$	$2,9$ L NO_2	[74]
$1\cdot 10^{15,5\pm0,6}$	$138, 5 \pm 2, 1$	${ m Defekt stellen}$	[68]
$3,16\cdot10^{15}$	113,0		[68]
$1\cdot 10^{12,6\pm 0,5}$	$71, 5 \pm 2, 1$	$\Theta_{\rm O} = 0,25$	[68]
$1 \cdot 10^{12,2}$	79, 9	$\Theta_{\rm NO} = 0,24$	[68]

Tabelle A.8.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $NO(Pt) \longrightarrow NO + (Pt)$

$A\left[\frac{1}{s}\right]$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
$1,00\cdot 10^{16}$	$119 - 45\Theta_{\rm O}$	Modell	[42]
$1,44\cdot10^{13}$	61,0	Modell	[52]
$1,00\cdot10^{16}$	$98 - 12\Theta_{\rm O}$	Modell	[31]
$2,48\cdot10^{13}$	$109, 4 - 8\Theta_{\rm O}$	Modell	[30]
$1,00\cdot 10^{13}$	79,5		[74]

Tabelle A.9.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $NO_2(Pt) \longrightarrow NO_2 + (Pt)$

$\Theta_{\rm O}$	$A\left[\frac{1}{s}\right]$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
	$8,41\cdot 10^{12}$	$207 - 134\Theta_O$	Modell	[42]
	$8,75\cdot 10^{12}$	$225 - 120\Theta_O$	Modell	[52]
	$1,00\cdot 10^{13}$	$232, 2 - 90\Theta_O$	Modell	[17]
	$1,01\cdot 10^{13}$	$157, 8 - 16\Theta_O$	Modell	[30]
	$1,00\cdot10^{15}$	$209 - 23 \Theta_{\rm O}$	TPD	[31]
	$1,0\cdot10^{13}$	$51 - 32 \Theta_{\rm O}$		[91]
		$212, 3 - 40, 5 \Theta_{\rm O}$		[78]
0		213, 4		[74]
0		$213,\!0$		[77]
0		240		[92]
0		213,4		[11]
0		209,2		[75]
0		213,4		[82]
0,2		188,3		[84]
0,25		188,0		[83]
0,25	$1,0\cdot 10^{13}$	179,9		[91]
0,25		175,7		[11]
0,25		179,9		[82]
0,25		176		[77]
$0,\!3$		135,0		[79]
$0,\!32$		$133,\!9$		[84]
$0,\!32$		121,3		[82]
0,4		117,2		[82]
0,5		125,52		[82]
0,75		110		[83]
0,75		117,2		[75]
0,75		117,2		[82]
0,76		109,0		[83]
1	$1,0\cdot 10^{14}$	181,0		[83]
1	$1,0\cdot 10^{13}$	79,5		[91]
1		108,8		[84]

Tabelle A.10.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $2 O(Pt) \longrightarrow O_2 + 2 (Pt)$

A.4. Kinetische Parameter der NO-Oxidation und NO_2 -Dissoziation

$A\left[\frac{1}{s}\right]$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
$1,00 \cdot 10^{11}$	$123 - 38\Theta_O - 26\Theta_{NO}$	Modell	[42]
$3,59\cdot 10^8$	$133 + 75\Theta_{CO}$	Modell	[52]
$1,00\cdot 10^{13}$	101	Modell	[31]
$1, 0 \cdot 10^{13}$	120,61		[38]
	146,7	DFT; NO und O auf fcc	[1]
	86,84	DFT; NO atop, O auf fcc	[1]
$1,00 \cdot 10^{13}$	96,23	$nitro-NO_2$	[47]

Tabelle A.11.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $NO(Pt) + O(Pt) \longrightarrow NO_2(Pt) + (Pt)$

$A\left[\frac{1}{s}\right]$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$	Bemerkung	Referenz
$9,65 \cdot 10^{11}$	$58 + 14\Theta_O + 7\Theta_{NO}$	Modell	[42]
$2,21\cdot 10^{10}$	58	Modell	[52]
$5,79\cdot 10^{12}\ ^{1}$	53^{-1}	Modell	[31]
$1,00 \cdot 10^{13}$	79,5	nitrito-NO ₂ ; $\Theta_O = 0, 25$	[47]

 1 Über den thermodynamischen Zyklus berechnet

Tabelle A.12.: Kinetische Daten für die Elementarreaktion $NO_2(Pt) + (Pt) \longrightarrow NO(Pt) + O(Pt)$

B. Neu entwickelte Reaktionsmechanismen f ür die NO-Oxidation über Platin

Reaktion			$A \; [m mol, cm, s] \; / \; S^0$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$
$O_2 + 2 (Pt)$	\longrightarrow	$2 \mathrm{O}(\mathrm{Pt})$	$2,500\cdot 10^{-2}$	21,00
$2 \mathrm{O(Pt)}$	\longrightarrow	$O_2 + 2(Pt)$	$1,898\cdot 10^{20}$	215, 12
				$-128, 30 \cdot \Theta_O$
NO + (Pt)	\longrightarrow	NO(Pt)	$8,500\cdot 10^{-1}$	0, 0
NO(Pt)	\longrightarrow	NO + (Pt)	$2,661\cdot 10^{14}$	116, 44
				$-45, 20 \cdot \Theta_O$
$NO_2 + (Pt)$	\longrightarrow	$NO_2(Pt)$	$9,700\cdot 10^{-1}$	0, 0
$NO_2(Pt)$	\longrightarrow	$NO_2 + (Pt)$	$3,758\cdot 10^{14}$	92,76
				$-67,00\cdot\Theta_O$
O(Pt) + NO(Pt)	\longrightarrow	$NO_2(Pt) + (Pt)$	$3,680\cdot 10^{21}$	146,70
				$-45, 20 \cdot \Theta_O$
$NO_2(Pt) + (Pt)$	\longrightarrow	O(Pt) + NO(Pt)	$9,792\cdot 10^{22}$	82,94
$2 \mathrm{O(Pt)}$	\longrightarrow	$(\mathrm{PtO}_2) + (\mathrm{Pt})$	$3,680\cdot 10^{16}$	235,00
				$-128, 30 \cdot \Theta_O$
$(PtO_2) + (Pt)$	\longrightarrow	$2 \mathrm{O(Pt)}$	$3,680\cdot 10^{12}$	16, 80
				$-60,00\cdot\Theta_O$

Tabelle B.1.: Mechanismus ${\bf A}$ mit bedeckungsabhängiger Platinoxidation

Reaktion			$A \; [m mol, cm, s] \; / \; S^0$	$E_a \left[\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right]$
$O_2 + 2 \left(P t \right)$	\longrightarrow	$2\mathrm{O(Pt)}$	$2,500\cdot 10^{-2}$	21,00
$2 \mathrm{O(Pt)}$	\longrightarrow	$O_2 + 2 \left(P t \right)$	$1,907\cdot 10^{20}$	214,71
				$-128, 40 \cdot \Theta_O$
				$+22,00\cdot\Theta_{O_2(b)}$
NO + (Pt)	\longrightarrow	NO(Pt)	$8,500\cdot 10^{-1}$	0,0
NO(Pt)	\longrightarrow	NO + (Pt)	$2,686\cdot 10^{14}$	115, 63
				$-45, 20 \cdot \Theta_O$
				$+9,00\cdot\Theta_{O_2(b)}$
$NO_2 + (Pt)$	\longrightarrow	$NO_2(Pt)$	$9,700\cdot 10^{-1}$	0,0
$NO_2(Pt)$	\longrightarrow	$NO_2 + (Pt)$	$3,723 \cdot 10^{14}$	93,57
				$-67,00\cdot\Theta_O$
				$+10,75\cdot\Theta_{O_2(b)}$
O(Pt) + NO(Pt)	\longrightarrow	$NO_2(Pt) + (Pt)$	$3,680\cdot 10^{21}$	143,90
				$-42, 40 \cdot \Theta_O$
				$+9,25\cdot\Theta_{O_2(b)}$
$NO_2(Pt) + (Pt)$	\longrightarrow	O(Pt) + NO(Pt)	$9,883\cdot 10^{22}$	82, 13
$2 \operatorname{O}(\operatorname{Pt}) + (b)$	\longrightarrow	$O_2(b) + 2 \left(Pt \right)$	$2,000 \cdot 10^{4}$	235,00
				$-128, 40 \cdot \Theta_O$
$O_2(b) + 2 (Pt)$	\longrightarrow	$2 \operatorname{O}(\operatorname{Pt}) + (b)$	$9,000\cdot 10^{-4}$ ¹	15,61

¹ Einheit: $\left[\frac{1}{s}\right]$

Tabelle B.2.: Mechanismus \mathbf{B} mit bedeckungsabhängiger Platinoxidation

 C. Simulationsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120



Abbildung C.1.: Modellierungsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120 mit den Mechanismen von Koop und Olsson, 205 ppm NO

C. Simulationsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120



Abbildung C.2.: Modellierungsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120 mit den Mechanismen von Koop und Olsson, 410 ppm NO



Abbildung C.3.: Modellierungsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120 mit den neu entwickelten Mechanismen A und B



Abbildung C.4.: Modellierungsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120 mit den neu entwickelten Mechanismen A und B



Abbildung C.5.: Modellierungsergebnisse des stationären Verhaltens des DOC 120 mit den neu entwickelten Mechanismen A und B

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Betreuung der Diplomarbeit, das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie für die interessante Aufgabenstellung bedanken.

Weiterer Dank gebührt meiner Bürokollegin Lea Burger für die Hilfe in organisatorischen und fachlichen Angelegenheiten sowie ihren Einsatz für gemeinsame Unternehmungen des Arbeitskreises.

Vielen Dank auch an Karin Hauff und Wulf Hauptmann für die Bereitstellung ihrer experimentellen Ergebnisse und interessante fachliche Diskussionen. Weiterhin möchte ich mich bei unserem Administrator Leo Rutz für die Automatisierung der Simulationen bedanken. Lubow Maier danke ich dafür, dass sie stets dazu bereit war, ihre langjährige Modellierungserfahrungen mit mir zu teilen.

Ganz besonderer Dank gebührt Willi Boll und Steffen Tischer, auf deren tatkräftige Unterstützung ich während der gesamten Zeit meiner Diplomarbeit, einschließlich der Korrektur der Arbeit, bauen konnte. Steffen danke ich insbesondere für die Erweiterung des Programmpakets DETCHEM, die zur Erstellung der vorliegenden Arbeit notwendig war sowie für das Finden von Notlösungen als in der letzten Woche erst Probleme mit der Queue des Linux-Clusters auftauchten und dann der SSH-Client nach einem Absturz mein Passwort nicht mehr annehmen wollte.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern für die Erziehung bedanken und dafür, dass sie mir eine solche Ausbildung ermöglicht haben. Auch wenn es sicherlich nicht immer leicht mit mir war, konnte ich mich stets auf ihre Unterstützung verlassen. Vielen Dank auch an meine jüngere Schwester Evelyn, von der ich einiges lernen konnte.

Der größte Dank gebührt meinem Freund Matthias Ernst für das Korrekturlesen der Arbeit, die Hilfe bei meinem Kampf mit Gnuplot, TikZ, dem T_EX -Layout und einem verschmorten Monitor, nächtliches Skripten sowie die Versorgung mit Keksen. Aber vor allem danke dir für die wundervolle Zeit, die ich gemeinsam mit dir verbringen darf.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen als Hilfsmittel verwendet habe.

Karlsruhe, den 26. April 2010