

**Grundlegende experimentelle
Untersuchungen zur Oxidation von
Wasserstoff, Stickstoffmonoxid und deren
Mischungen an einem Platinkatalysator**

Diplomarbeit
von

Alexander Zellner

am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter: Prof. Dr. O. Deutschmann
Betreuender Mitarbeiter: Dipl.-Chem. T. Kaltschmitt

Bearbeitungszeit: 18. April 2011 – 17. Oktober 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problematik der NO _x -Emission	2
1.2	Aufgabenstellung	5
2	Stand der Technik	6
2.1	NO _x -Problematik bei Otto-Mager- und Dieselmotoren	7
2.2	Aufbau eines Autoabgaskatalysators	8
2.3	Diesel-Oxidationskatalysatoren	9
2.4	NO _x -Speicher-katalysatoren	10
2.5	SCR-Verfahren	10
3	Laserinduzierte Fluoreszenz	12
4	Experimentalteil	14
4.1	Versuchsaufbau	14
4.2	Analytik	17
4.3	Versuchsdurchführung	19
5	Ergebnisse	22
5.1	H ₂ -Oxidation	22
5.2	NO-Oxidation	25
5.3	H ₂ -/NO-Oxidation	30
5.4	NO-Reduktion	33
5.5	Diskussion	35
6	Zusammenfassung und Ausblick	43
7	Appendix	i

Kapitel 1

Einleitung

Das Augenmerk der zukünftigen Energieversorgung richtet sich immer mehr auf erneuerbare Energien und schadstoffarme Emissionen in Industrie und im Bereich der Mobilität. Ein gewissenhafter Umgang mit den vorhandenen Rohstoffen und das Schonen der Umwelt ist für das Wohlergehen kommender Generationen von größter Wichtigkeit. Der aktuelle Energiebedarf sowie eine Sicherung der heutigen Mobilität kann jedoch momentan und auch in jüngerer Zukunft nicht ohne die Verbrennung fossiler Rohstoffe erbracht werden. Die Erforschung und das Verständnis der auf atomarer Ebene ablaufenden Reaktionen sind deshalb für eine möglichst effiziente und schadstoffarme Nutzung der vorhandenen Rohstoffe von großer Bedeutung. Der Durchbruch und Erfolg der Katalysatoren begann Anfang des 20. Jahrhunderts. Bis heute sind sie ein großes Forschungsgebiet welches das Leben der Zukunft mitgestalten wird. Die Anwendungsgebiete von Katalysatoren umspannen viele Bereiche des Lebens, von der Industrie bis in den Alltag. In der Automobilindustrie sind Katalysatoren aus der Abgasnachbehandlung heutzutage nicht mehr wegzudenken. Die politisch festgesetzten Grenzwerte für Abgase sind ohne deren Hilfe schon lange nicht mehr erreichbar.

Schadstoff [g/km]	EURO1	EURO2	EURO3	EURO4	EURO5	EURO6
CO	2,72	1	0,64	0,5	0,5	0,5
HC+NO _x	0,97	0,7	0,56	0,3	0,23	0,17
NO _x	-	-	0,5	0,25	0,18	0,08
Partikelmasse	0,18	0,08	0,05	0,025	0,005	0,005

Tabelle 1.1: Grenzwerte für Schadstoffemissionen von PKW

Aufgrund der umweltschädigenden Wirkung der Abgase wird eine minimale Emission angestrebt. Die Hauptschadstoffe, die bei der Verbrennung von Kraftstoffen im Automobilbereich entstehen, sind Kohlenwasserstoffe, Stickoxide, Kohlenmonoxid sowie Rußpartikel bei Dieselmotoren. Diese entstehen aufgrund einer unvollständigen Oxidation der Kohlenwasserstoffe im Motor. Von besonderem Interesse sind dabei die Stickoxide, welche hauptsächlich aus atmosphärischem Stickstoff bei hohen Temperaturen gebildet werden. Diese haben auf den Menschen und auf die Umwelt eine ausgeprägte toxische Wirkung. Deren Emission muss daher weitgehend vermieden werden.

1.1 Problematik der NO_x -Emission

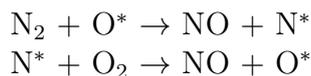
Bildung der Stickoxide

Die Freisetzung von Stickoxiden geschieht hauptsächlich bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen, beispielsweise im Automobilbereich und bei der Verbrennung von Kohle in Elektrizitätswerken (siehe Abb. 1.1) [1]. Bei den Stickoxiden NO , NO_2 und N_2O , allgemein NO_x , handelt es sich um endotherme Verbindungen ($\Delta_R H^0 > 0$), die sich erst bei hohen Temperaturen aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff bilden können. Da bei der Verbrennung in einem Motor entsprechend hohe Temperaturen erreicht werden, kann NO_x über mehrere Reaktionswege entstehen. Es wird dabei zwischen drei verschiedenen Möglichkeiten zur Bildung von NO_x beim Verbrennungsprozess unterschieden [3]:

- *Thermisches NO_x :*
Bei hohen Temperaturen durch die Oxidation von N_2 entstehende Stickoxide.



Diese Reaktion findet oberhalb von 1300K statt und verläuft über eine Kettenreaktionmechanismus nach Zeldovich über angeregte N^* und O^* Radikale.



- *Brennstoff- NO_x :*
Durch die Verbrennung von Kraftstoff mit stickstoffhaltigen Verbindun-

gen entstehende Stickoxide. Im Vergleich zum thermischen NO_x wird dieser Produktionsweg weniger von der Temperatur beeinflusst.

- *Promptes NO*:

Die bei der Verbrennung von Kraftstoff entstehenden Kohlenwasserstoffradikale reagieren mit molekularem Stickstoff und bilden dabei das Zwischenprodukt HCN und H_2CN , welches dann zu NO_x oxidiert wird.

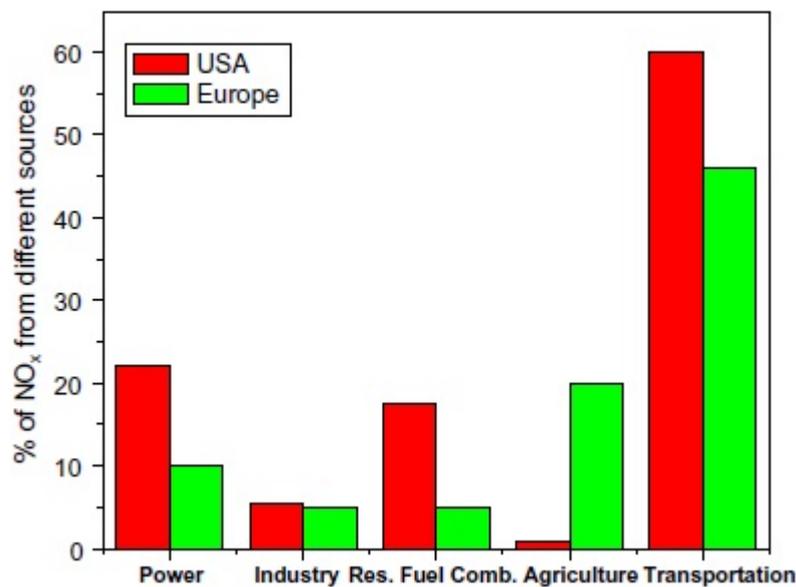


Abbildung 1.1: NO_x Emissionsquellen in Europa und den USA [1].

Toxische Auswirkungen von NO_x

Die durch Stickoxide verursachte Luftverschmutzung hat auf den Menschen eine Vielzahl von Konsequenzen. Zum einen wirken sowohl NO als auch NO_2 bei direkter Exposition schädlich auf den menschlichen Organismus. Es können Reizungen im Bereich der Augen und der Atemwege auftreten, bis hin zu akuten Lungenschädigungen [2]. Eine überdurchschnittliche NO_2 -Konzentration in Wohngebieten kann zu einem erhöhten Risiko auf Atemwegs- und Herz-Kreislauf-Erkrankungen beitragen [4].

Des Weiteren haben die Stickoxide Einfluss auf die stattfindende Photochemie innerhalb der Troposphäre und Stratosphäre. Sie sind mitverantwortlich

für Umweltprobleme wie den sauren Regen, den Treibhauseffekt, photochemischen Smog und den Abbau der Ozonschicht [1][2]. N_2O beispielsweise hat eine mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre von etwa 100 - 150 Jahren und absorbiert im Vergleich zu CO_2 ca. 270 mal intensiver infrarote Strahlung. Innerhalb der Atmosphäre gehen die Stickoxide eine Vielzahl von komplexen Reaktionen ein. Besonders problematisch ist die Tatsache, dass der von NO_x verursachte Abbau der Ozonkonzentration katalytisch erfolgt, da in der Atmosphäre vorliegende O-Radikale das aktive NO wieder zurückbilden können:

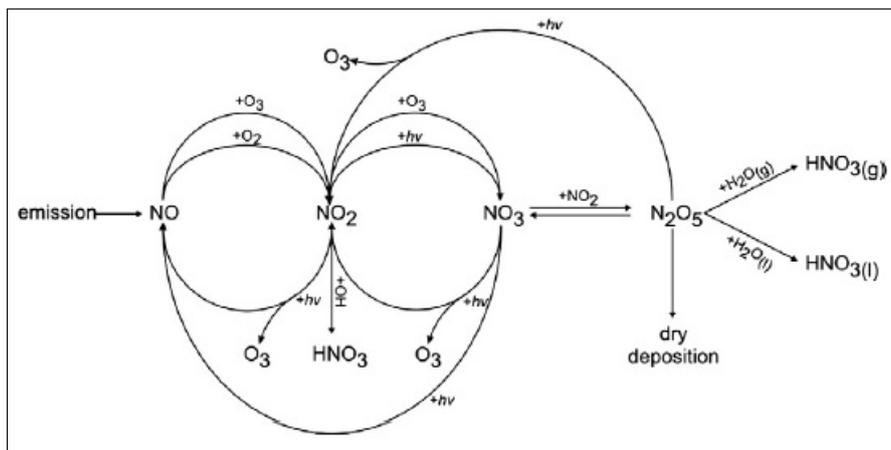
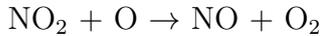
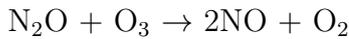


Abbildung 1.2: Atmosphärische NO_x Reaktionen [2]

NO_x Problematik bei Otto-Mager- und Dieselmotoren

Ein Großteil der vorhandenen NO_x -Emissionen sind auf die heutigen Transportmittel zurückzuführen. Zur Schadstoffminderung werden daher Katalysatorsysteme in der Abgasnachbehandlung eingesetzt. Aufgrund des geringeren Kraftstoffverbrauchs bei der Kraftstoffverbrennung mit Sauerstoffüberschuss, werden vermehrt mager betriebene Motoren verwendet. Unter diesen Bedingungen versagt allerdings ein herkömmlicher Drei-Wege-Katalysator. Durch den Sauerstoffüberschuss können die vorhandenen Stickoxide nicht reduziert werden und verbleiben damit als Schadstoffe im Abgas. Um die EURO-Normen bezüglich der gesetzlich erlaubten Emissionsgrenzen einhalten zu

können, sind schon heute verschiedene NO_x -Minderungsverfahren - wie NO_x -Speicherkatalysatoren oder SCR-Katalysatoren - in der Abgasnachbehandlung notwendig.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, durch reaktionskinetische Messungen und in-situ spektroskopischen Untersuchungen das System $\text{H}_2/\text{NO}/\text{O}_2$ auf elementarer Ebene besser zu verstehen und den gegenseitigen Einfluss der Reaktionen aufeinander zu analysieren.

Im ersten Schritt soll hierfür in einem für die Abgasnachbehandlung typischen Temperaturbereich das Verhalten der Reaktionsmischungen auf einem $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator untersucht werden.

Weiterführend soll ein bereitstehendes Nd:YAG-/Farbstoff-Lasersystem für in-situ Analysen der Reaktionen kalibriert und nach Möglichkeit anschließend eingesetzt werden. Mittels Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) soll das Konzentrationsprofil der Reaktanden und Produkte in der Gasphase entlang der Reaktorlänge aufgelöst werden.

Kapitel 2

Stand der Technik

Autoabgaskatalysatoren sind heute weltweit verbreitet. Sie werden schon seit Mitte der siebziger Jahre in den USA und Japan und seit 1993 auch flächendeckend in Europa eingesetzt [6]. Das Kernstück eines modernen Katalysatorsystems ist der edelmetallbeschichtete, monolithische Keramikwabenkörper. Die Emissionen der Schadstoffe Kohlenmonoxid, Stickoxide und unvollständig verbrannter Kohlenwasserstoffe wird dabei drastisch reduziert. Abb. 2.1 zeigt den Aufbau eines typischen Autoabgaskatalysators.

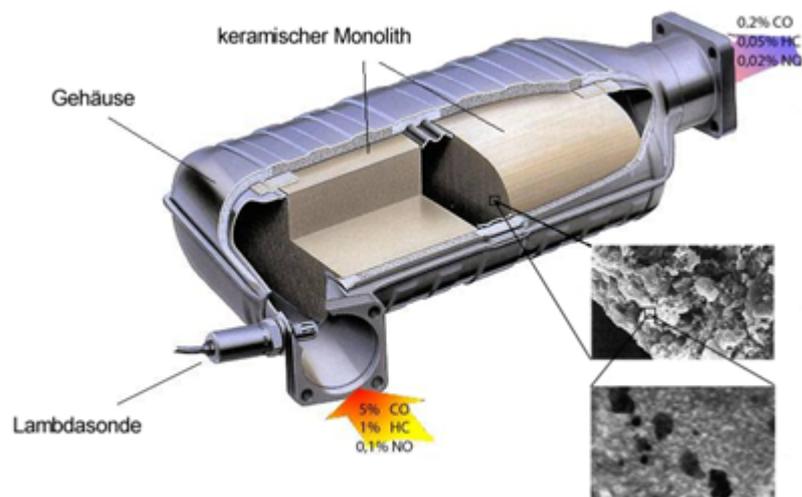


Abbildung 2.1: Typischer Autoabgaskatalysator. (Eberspächer GmbH & Co. KG)

Moderne Abgasnachbehandlungssysteme wie der Drei-Wege-Katalysator können den Schadstoffausstoß um über 90% reduzieren. Die Funktionsweise des Katalysators beruht dabei darauf, dass sowohl CO und verbleibende Kohlenwas-

serstoffe oxidiert als auch Stickoxide simultan zu molekularem Stickstoff reduziert werden können. Voraussetzung dafür ist, dass die Luftzahl λ in einem engen Bereich, dem sogenannten λ -Fenster, um die notwendige stöchiometrische Zusammensetzung eingestellt wird [5]. Durch Regelung des Luft-Kraftstoff-Gemisches mithilfe einer Lambda-Sonde im engen Bereich von $\lambda=1$ ist es möglich, sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionsreaktionen mit einem hohen Umsatz zu betreiben.

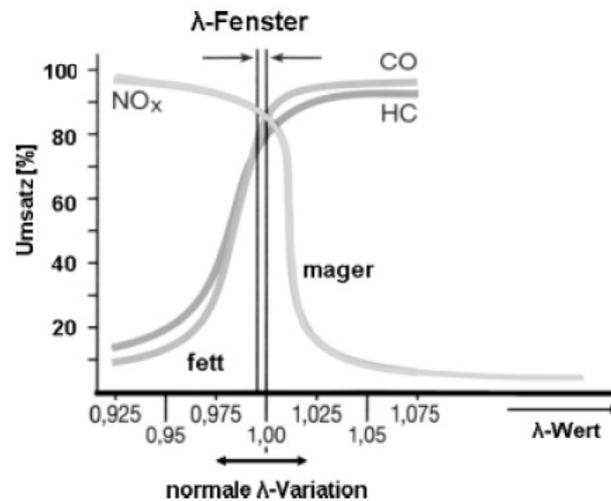


Abbildung 2.2: Zusammenhang zwischen Schadstoffumsatz und λ

2.1 NO_x -Problematik bei Otto-Mager- und Dieselmotoren

Diesel- und Otto-Mager-Motoren sind bezüglich des Kraftstoffverbrauchs dem stöchiometrisch betriebenen Motor im niedrigen und mittleren Lastbereich überlegen. Aufgrund des Sauerstoffüberschusses kann ein Drei-Wege-Katalysator bei $\lambda \gg 1$ kein NO_x mehr reduzieren (siehe Abb. 2.2). Es werden folglich spezielle NO_x -Minderungsverfahren benötigt um die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte für NO_x -Emissionen einzuhalten [5][6].

2.2 Aufbau eines Autoabgaskatalysators

Trägermaterial und Geometrie

Sowohl an das Trägermaterial als auch an den Aufbau eines Abgaskatalysators werden verschiedene Anforderungen gestellt, die alle bestmöglich erfüllt werden müssen, um eine hohe Effektivität gewährleisten zu können. Die Katalysatorstruktur wird unter anderem durch die Platzverhältnisse, Betriebsbedingungen und den Druckverlust beeinflusst. Das Trägermaterial muss eine möglichst große Oberfläche für die katalytische Reaktion besitzen und temperaturbeständig sein.

Der keramische Wabenkörper erfüllt die Anforderungen an die Geometrie in einer bestmöglichen Weise. Mehr als 90% aller Träger sind keramische Monolithen. Als Trägermaterial wird heute hauptsächlich Cordierit eingesetzt. Cordierit ist eine Keramik mit der Summenformel $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$. Es zeichnet sich durch hohe thermische Stabilität (Smp. 1450°C), einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und hohe chemische Beständigkeit aus [6][7].

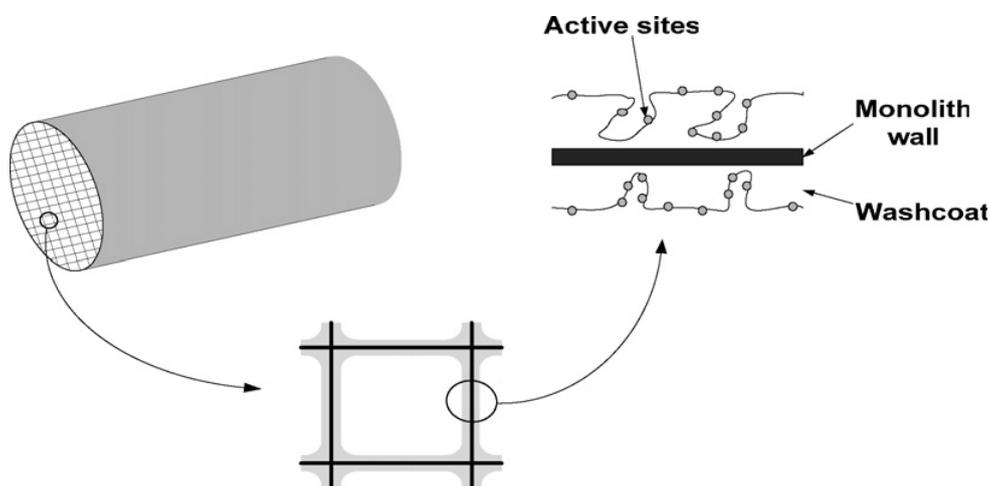


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines monolithischen Katalysators [7]

Trägeroxide

Die Trägeroxide sind anorganische Substanzen mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche. Sie werden in Form einer wässrigen Suspension, dem

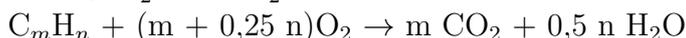
sogenannten Washcoat, auf dem keramischen Wabenkörper aufgebracht. Auf dieser Oberfläche werden dann die aktiven Komponenten (z.B. Edelmetalle) verteilt. Aluminiumoxid ist der bedeutendste Träger im Bereich der Autoabgaskatalyse. Die häufigste verwendete Modifikation ist das γ - Al_2O_3 , aufgrund der großen spezifischen Oberfläche von etwa $100\text{-}200\text{ m}^2/\text{g}$. Die irreversible Phasenumwandlung zum α - Al_2O_3 bei höheren Temperaturen ist problematisch, da die innere Struktur des Trägeroxids zusammenbricht und dies zum Einschluss der aktiven Komponenten führt. Die Folge ist ein Rückgang der Katalysatoraktivität. Durch Zugabe von Lanthanoxid oder andere Selten-Erd-Oxide kann die thermische Stabilität des γ -Aluminiumoxids verbessert werden.

Edelmetalle

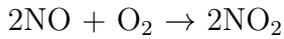
Im Bereich der Abgaskatalyse haben sich vor allem die Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium als geeignete Aktivkomponenten herausgestellt. Die Edelmetallbeladung und deren Massenverhältnisse hängen einerseits von der chemischen Aktivität, andererseits aber auch vom Marktpreis ab. Platin und Palladium eignen sich besonders gut als Oxidationskatalysator. Rhodium hingegen erzielt hohe Umsätze von NO mit Kohlenmonoxid. Im Bereich der NO_x -Minderung wird auch das Reduktionsvermögen auf Platin, Palladium und Rhodium mit H_2 oder NH_3 als Reduktionsmittel untersucht [8][9]. Die typischerweise eingesetzte Edelmetallbeladung beträgt zwischen $0,5\text{-}5\text{g}$ pro Liter Substratvolumen [6].

2.3 Diesel-Oxidationskatalysatoren

Die heute eingesetzten Diesel-Oxidationskatalysatoren bestehen weitgehend aus einem γ - Al_2O_3 -Washcoat, der mit Platin oder einer Platin/Palladium-Mischung beladen ist. Aufgrund des guten Oxidationsvermögens bei relativ geringen Temperaturen hat sich Platin als bevorzugte Aktivkomponente durchgesetzt. Die Umsetzung der sich im Abgas befindlichen Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids verläuft wie folgt:



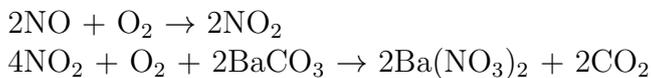
Gleichzeitig wird das vorhandene NO oxidiert und somit das NO/NO_2 -Verhältnis zu Gunsten des NO_2 verändert.



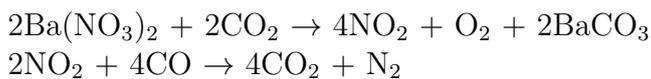
Für den Abbau der Stickoxide in der Abgasnachbehandlung - beispielsweise im Speicherkatalysator - ist ein erhöhter NO_2 -Anteils im NO_x wichtig und führt zu höheren Umsätzen und besseren Selektivitäten [1].

2.4 NO_x -Speicherkatalysatoren

Die NO_x -Adsorber-Technologie findet bisher Anwendung im Bereich der mager betriebenen Otto-Motoren. Es wird zwischen zwei Motorbetriebsweisen unterschieden: zunächst gibt es die mageren Phasen mit Luftzahlen deutlich über eins, außerdem existieren fetten Phasen mit Lambda-Werten zwischen 0,75 und 0,98. Während des mageren Betriebes werden die Stickoxide in einem Speichermaterial absorbiert, anschließend während der fetten Phase aus dem Speicher abgegeben und schließlich durch derweilen gebildetes H_2 und Kohlenmonoxid reduziert. Typischerweise findet man Zeitfenster von etwa 60 s für den Magerbetrieb und 5-10 s für den Fettbetrieb. Als Speichermaterial wird heute bevorzugt Bariumcarbonat eingesetzt. Unter mageren Bedingungen werden die Stickoxide zuerst oxidiert und anschließend als Nitrat gespeichert:



Unter fetten Bedingungen erfolgt im Anschluss die Reduktion zu N_2 :



Problematisch bei dem NO_x -Speicherkatalysator ist das im Abgas vorhandene SO_2 . Die Speicherung des Bariumsulfates ist gegenüber der Nitratbildung bevorzugt, kann aber unter reduzierenden Bedingungen (bei Temperaturen ab 650°C) regeneriert werden.

2.5 SCR-Verfahren

Das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak ist schon aus der Kraftwerkstechnik bekannt [1][10]. Aus chemischer Sicht bietet dieses Verfahren große Vorteile, denn die Stickoxide rea-

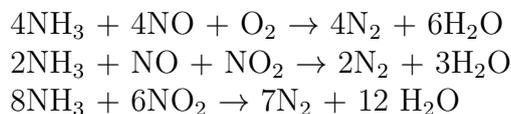
gieren mit Ammoniak nahezu selektiv zu Stickstoff. Die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten - vor allem Lachgas (N_2O) - ist relativ gering. Von Nachteil ist jedoch die Notwendigkeit, dass ein zweiter Betriebsstoff mitgeführt werden muss. In der Regel wird eine 32,5 Gew.-% wässrige Harnstofflösung verwendet, die unter Betriebsbedingungen zu CO_2 und NH_3 zerfällt.

Ein typisches Katalysatorsystem im Automobilbereich mit SCR-Technologie ist wie folgt aufgebaut:

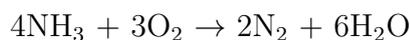
- *Oxidationskatalysator:*
Die restlichen Kohlenwasserstoffe, CO und NO werden vollständig oxidiert.
- *Hydrolysekatalysator:*
Das eigentliche Reduktionsmittel Ammoniak wird durch Hydrolyse einer wässrigen Harnstofflösung erhalten.



- *SCR-Katalysator:*
Der Ammoniak wird mit den Stickoxiden zu Stickstoff umgesetzt.



- *Sperrkatalysator:*
Vermeidet unerwünschte Ammoniakdurchbrüche des Systems.



Um einen möglichst guten Umsatz und eine hohe Selektivität zu gewährleisten, muss das Verhältnis von NH_3 und NO nahezu stöchiometrisch sein. Die heutigen SCR-Katalysatoren basieren üblicherweise auf Vanadiumpentoxid oder Fe-Zeolithen. Sie besitzen im Vergleich zu anderen Katalysatoren ein gutes Temperaturfenster von 250-500°C [6].

Kapitel 3

Laserinduzierte Fluoreszenz

Bei der laserinduzierten Fluoreszenz handelt es sich um eine spektroskopische Analyse­methode zur qualitativen und quantitativen Untersuchung einer Probe. Durch Absorption von Licht können Moleküle, Atome oder Ionen in einen angeregten Zustand überführt werden. Wenn die angeregten Spezies daraufhin unter Emission von Licht in einen energetisch niedrigeren Zustand relaxieren, mit derselben Spin­multiplizität, so spricht man von Fluoreszenz. Phosphoreszenz heißt der Vorgang, wenn die Relaxation in einen niedrigeren Zustand einer anderen Spin­multiplizität erfolgt. Dieser Übergang ist jedoch verboten und besitzt deshalb eine wesentlich geringere Intensität als die Fluoreszenz. Ausgehend von der gemessenen Intensität einer fluoreszieren­den Probe kann man also auf die Konzentration der Moleküle schließen. Die emittierten Wellenlängen geben außerdem Aufschlüsse über die Art der Moleküle in der Probe [11].

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass Moleküle nicht in Zuständen beliebiger Energie existieren können, sondern nur in solchen mit diskreten Energiewerten. Im Fall von zweiatomigen Molekülen setzt sich die gesamte Energie aus drei inneren Energiewerten zusammen: der elektronischen Energie, der Schwingungsenergie und der Rotationsenergie.

$$E(1, v'', j'') = E_{el}(1) + E_{vib}(v'') + E_{rot}(j'') \quad \text{Grundzustand}$$

$$E(2, v', j') = E_{el}(2) + E_{vib}(v') + E_{rot}(j') \quad \text{elektronisch angeregter Zustand}$$

Die Differenz zweier Zustände beschreibt sowohl die benötigte Energie, um das Molekül anzuregen als auch die Energie eines emittierten Photons bei Relaxation in einen energetisch tieferen Zustand.

$$\nu' = \frac{E(2, v', j') - E(1, v'', j'')}{hc}$$

Bei der Fluoreszenz werden allgemein elektronische Übergänge beobachtet. Die Energieunterschiede zwischen elektronischen Zuständen liegen dabei im Elektronenvoltbereich, folglich finden elektronische Übergänge bei Wellenzahlen von 14000 cm^{-1} bis 51000 cm^{-1} statt. Dies entspricht dem sichtbaren bis ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

Der Prozess der Fluoreszenz setzt sich aus zwei Schritten zusammen: der Absorption, gefolgt von spontaner Emission. Dabei wird ein Teil der Moleküle aus dem Grundzustand durch Absorption von Strahlung in einen höheren Zustand angeregt. Diese angeregten Moleküle haben nun die Möglichkeit über spontane Emission zu relaxieren. Für das integrierte Fluoreszenzsignal S_F - bezogen auf den elektronischen Grundzustand $E(v'', j'')$ - ergibt sich:

$$S_F = c(\Omega/4\pi) \cdot \alpha_i \cdot n(T,p) \cdot f_{v'', j''}(T) \cdot E_L \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21} + P}$$

Die Konstante c umfasst die Eigenschaften der Detektoren wie beispielsweise die Quantenausbeute. Ω ist der Detektionswinkel unter dem das Fluoreszenzsignal aufgenommen wird. Die Anzahl der fluoreszierenden Moleküle wird mit α_i , dem Molenbruch der Spezies n_i , und der Teilchendichte $n(T,p)$ bezeichnet. Die Besetzung der vibronischen Zustände wird durch die Boltzmannverteilung mit $f_{v'', j''}(T)$ ausgedrückt. E_L gibt die Energie eines Laserpulses pro Fläche an. Der Koeffizient A_{21} ist der Einsteinkoeffizient für spontane Emission, Q_{21} beschreibt die strahlenlose Relaxationsrate und P ist die Prädissoziationsrate. Durch zusammenfassen einiger konstanter und intrinsischer Faktoren lässt sich die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals vereinfacht ausdrücken als:

$$S_F \approx \alpha_i \cdot n(T,p) \cdot f_{v'', j''}(T)$$

Damit ist die Fluoreszenzintensität nur noch von der Temperatur, dem Druck und dem Molenbruch abhängig. Somit ist eine quantitative Analyse des Molenbruchs möglich, solange der Druck und die Temperatur konstant gehalten werden [12].

Kapitel 4

Experimentaltteil

4.1 Versuchsaufbau

Für die durchgeführten Experimente wurde die im folgenden Fließschema (Abb. 4.2) beschriebene Versuchsanlage verwendet. Der Versuchsaufbau orientiert sich an der in [13] beschriebenen Anlage, wurde jedoch weiterentwickelt. Bei dem eingesetzten Katalysator DOC 20 (Dieseloxidationskatalysator) handelt es sich um einen mit γ -Aluminiumoxid Washcoat beschichteten zylindrischen Wabenkörper (Länge = 3 bzw. 5 mm, Durchmesser = 19 mm, 400 cpsi), der Platin als Aktivkomponente enthält (20 g/ft³). Dieser wurde von der Firma Umicore AG & CO. KG zur Verfügung gestellt. Des Weiteren wird ein Platindrahtnetz (Reinheit: 99,9%, Drahtdurchmesser = 0,1 mm) auf seine katalytische Aktivität untersucht. Zur Fixierung des Netzes dient ein unbeschichteter Monolith (Länge = 9 mm, Durchmesser = 19 mm, 400 cpsi). Als Strömungsreaktor wird ein Quarzglasrohr (Länge = 550 mm, Innendurchmesser = 19,5 mm, Wanddicke = 1 mm) verwendet, in welches das Katalysatorsystem eingebaut wird. Vor und hinter dem Katalysator wird jeweils ein unbeschichteter monolytischer Wabenkörper (Länge = 9 mm, Durchmesser = 19 mm, 400 cpsi) plaziert. Zur Temperaturmessung wird vor dem Katalysator ein Thermoelement des Typs K und hinter dem Katalysator ein Thermoelement des Typs N verwendet welche bis an den Katalysator heranragen. Die Dosierung der Gase erfolgt mit Masseflussreglern der Firma Bronkhorst. Nach den Masseflussreglern strömen die Gase gemeinsam durch einen Wärmetauscher (Länge = 6 m), bevor sie dem Reaktorrohr zugeführt werden. Beim Eintritt in den Reaktor kann dementsprechend von einer homogenen Durchmischung ausgegangen werden. Um die Gase am Umströmen des Katalysators zu hindern, werden die Wabenkörper und Hitzeschilder mit Glasfaserpapier zur Reaktorwand hin abgedichtet. Der

Rohrreaktor ist schematisch in Abb. 4.1 dargestellt. Um das Katalysatorsystem auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen, wird der Reaktor in einem Klappofen der Firma Carbolite platziert, welcher gleichzeitig als Isolator nach außen hin dient. Die Regelung der Ofentemperatur erfolgt mit einem separaten Thermoelement des Types N. Die Produktgase werden hinter dem Reaktor analysiert. Mit Hilfe eines FT-IR-Spektrometers - MultiGas Analyser 2030 der Firma MKS - kann die Produktzusammensetzung der infrarotaktiven Spezies zu jeder Zeit mitverfolgt werden. Anschließend werden kondensierbare Bestandteile wie H_2O aus dem Produktgasstrom mittels eines Messgaskühlers entfernt und der weiteren Analytik zugeführt. Die Konzentration von H_2 wird mit einem Sektorfeld-Massenspektrometer - H-Sense der Firma MS4-Analysentechnik GmbH - bestimmt. Das Messgerät ist optimiert für den On-Line Nachweis der Molekülmassen 2-4 amu. Im letzten Schritt durchströmt das Gas einen Magnos Oxygen Analyzer der Firma ABB zur Bestimmung des O_2 -Gehalts.

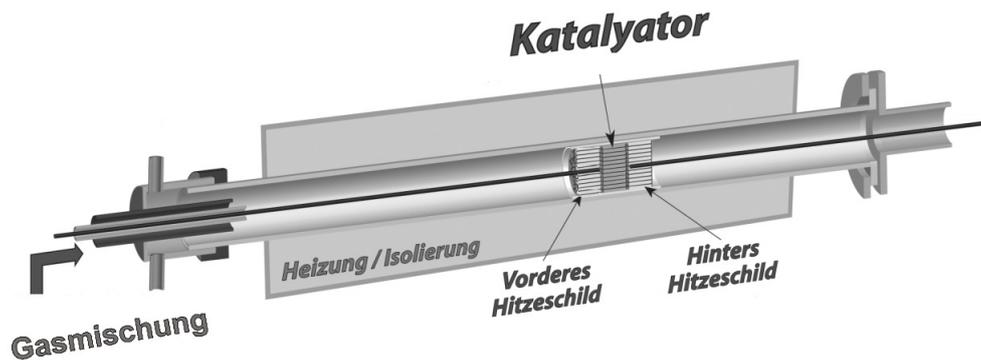


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Rohrreaktors [13]

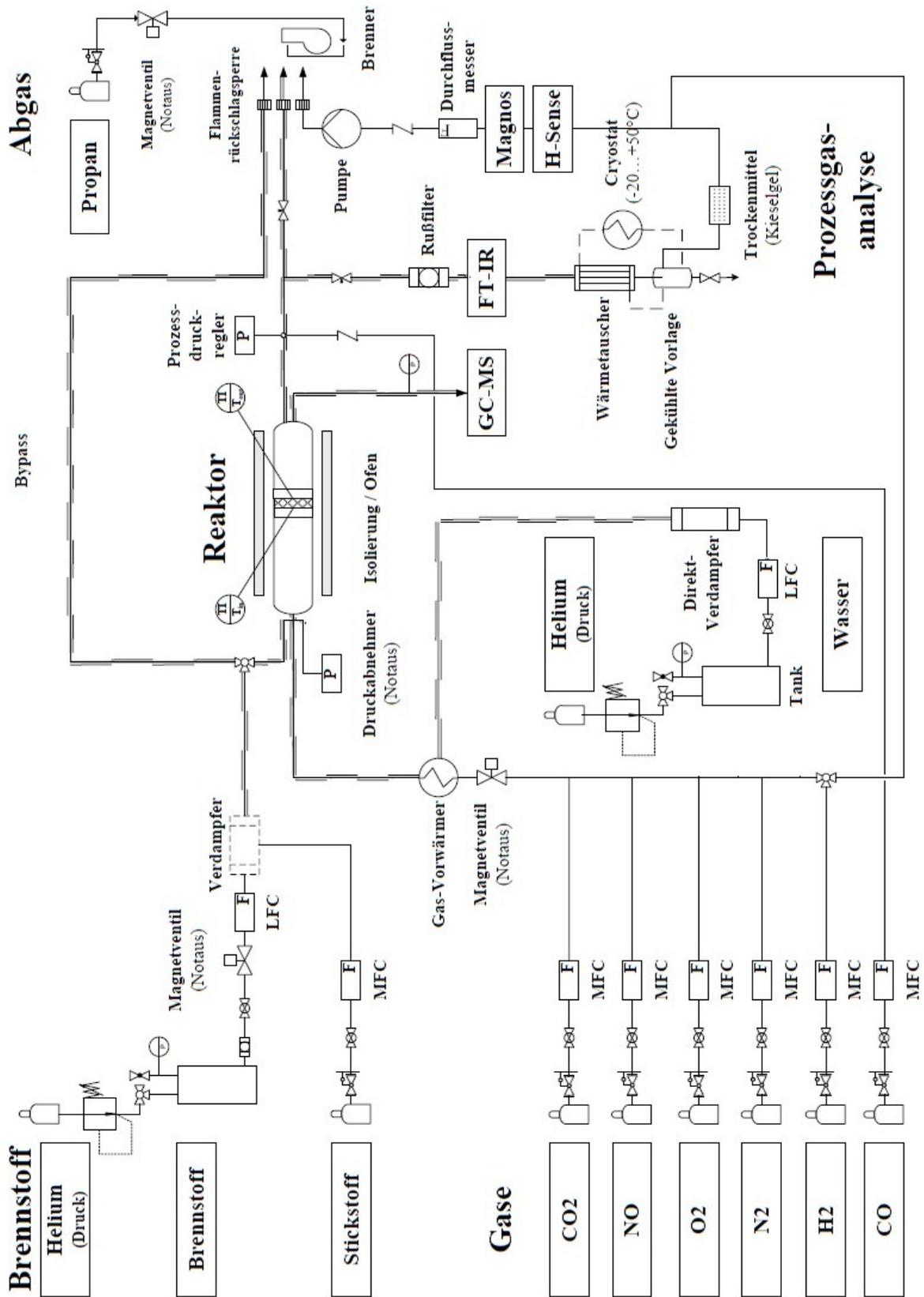


Abbildung 4.2: Fließschema der Versuchsanlage

4.2 Analytik

FT-IR-Spektrometer

Die verwendete Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) bietet eine Mehrzahl an Vorteilen gegenüber der konventionellen IR-Spektroskopie. Das Kernstück eines FT-IR-Gerätes ist das Michelson-Interferometer. Es besteht aus einer Strahlenquelle (S), einem Strahlenteiler, einem fest montierten Spiegel (M1) und einem beweglichen Spiegel (M2). Durch eine Abstandsänderung des beweglichen Spiegels ergibt sich zwischen

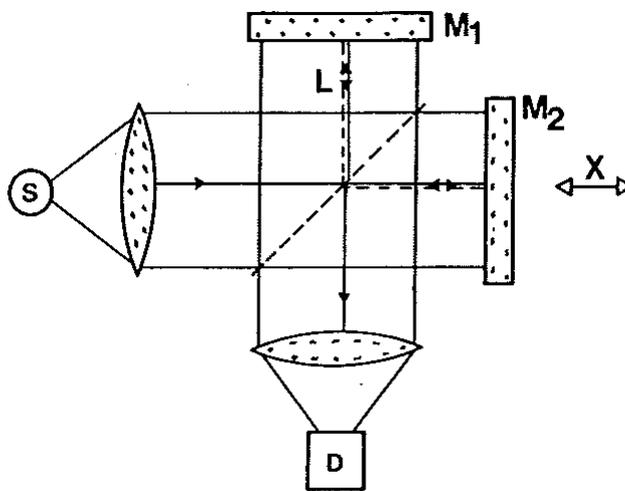


Abbildung 4.3: Schematisches Michelson-Interferometer [14]

den beiden Spiegeln eine Wegdifferenz von $2 \times X$. Treffen beide Strahlen auf dem Strahlenteiler anschließend wieder zusammen erfolgt bei der Rekombination eine Interferenz. Konstruktive Interferenzen ergeben sich für eine bestimmte Wellenlänge λ , wenn die Wegdifferenz $2 \times X$ genau ein Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Die Wellenzahlgenauigkeit eines FT-Spektrums ist direkt gekoppelt mit der Positionsbestimmung des bewegten Interferometerspiegels (M2). Mit Hilfe von modernen Lasern (z.B. He-Ne-Lasern) kann die Spiegelposition genauer als $0.005 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Die Messzeit für die Aufnahme eines vollständigen Spektrums beträgt nur den Bruchteil einer Sekunde, da diese nur von der Zeit abhängt, die benötigt wird, um den Interferometerspiegel zu bewegen [15].

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung werden die Moleküle durch eine Siliciumcarbid IR-Strahlungsquelle angeregt und das resultierende Absorptionsspektrum wird aufgenommen. Insgesamt können mit dem MultiGas Analyzer 2030 mehr als 30 Gase simultan quantitativ analysiert werden. Die

verwendete Konfiguration ermöglicht die Detektion von NO, NO₂, N₂O, NH₃ sowie H₂O bis in den ppm-Bereich [16].

H-Sense

Zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration wird ein Sektorfeld-Massenspektrometer eingesetzt. Im Wesentlichen besteht dieses aus einem Einlasssystem, einer Ionenquelle, einem Trennsystem und einer Detektoreinheit. Im Einlasssystem wird die Gasprobe in ein Vakuum überführt. Die Moleküle werden in der Ionenquelle mittels Elektronenstoß ionisiert. Innerhalb des Sektorfeldes bewirken elektrische und magnetische Felder eine Ablenkung der Ionen aus ihrer Flugbahn, wodurch sie abhängig von Masse und Ladung separiert werden. Die Detektoreinheit analysiert im Anschluss die Intensitäten der ankommenden Ionen.

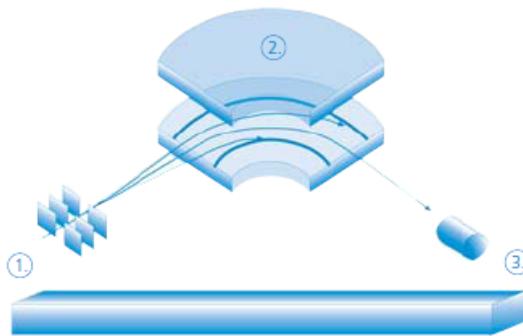


Abbildung 4.4: typisches Sektorfeld Massenspektrometer; 1) Ionenquelle, 2) Sektorfeld Massenfilter, 3) Detektor [17]

Bei der verwendeten H-Sense werden nur Wasserstoff- und Helium-Ionen selektiert und von dem Detektor erfasst. Durch das Gaseinlasssystem können Druckschwankungen von 500 mbar bis 3 bar kompensiert werden. Der verwendete Messbereich zur Wasserstoffbestimmung liegt bei 0 - 30.000 ppm (mit einer unteren Nachweisgrenze von etwa 1 ppm H₂).

Magnos Oxygen Analyzer

Magnetomechanische Gasanalysatoren nutzen die paramagnetische Eigenschaft des Sauerstoffes aus, um auf dessen Konzentration rückschließen zu können. Die Funktionsweise wird in Abb. 4.5 dargestellt. Eine drehbare diamagnetische Hantel wird an einem Torsionsfaden in einem inhomogenen Magnetfeld aufgehängt. Die beiden Glaskugeln der Hantel sind entweder eva-

kuiert oder mit einem diamagnetischen Gas gefüllt. Mit Hilfe einer auf der Hantel aufgebrachten Lichtquelle kann durch einen Detektor eine Drehbewegung registriert werden. Sobald während einer Messung Sauerstoff in das System gelangt, wird dieser in das Magnetfeld gezogen und verdrängt damit die Kugeln. Dieses führt zu einer Drehbewegung. Der zur Kompensation der Drehbewegung notwendige Strom ist ein Maß für die Sauerstoffkonzentration in der Messzelle [18].

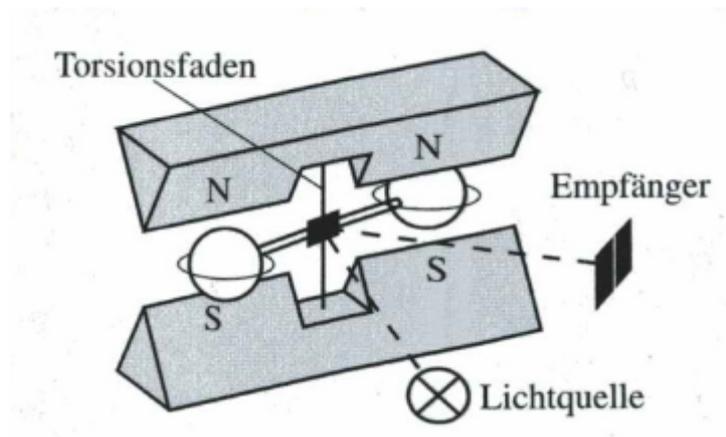


Abbildung 4.5: Grundprinzip magnetomechanischer Sauerstoffsensoren [18]

Der für die Messreihen eingesetzte MAGNOS Advance Optima 2000 wurde in einem Messbereich von 0 - 25 Vol.% O₂ betrieben.

4.3 Versuchsdurchführung

Alle für den Betrieb wichtigen Einstellungen können mit Hilfe eines LabView-Programmes über einen Computer zentral gesteuert werden. Hierzu zählt die Bedienung der Masseflussregler, der Ventile, des Ofens sowie der gesamten Analytik. Alle wichtigen Prozesse der Messanlage werden on-line mitgeschrieben und direkt angezeigt, so dass es möglich ist, bei auftretenden Problemen schnell und gezielt einzugreifen.

Die Dosierung der Gase erfolgt zunächst über den Bypass. Auf diesem Wege soll ausgeschlossen werden, dass im Vorfeld bereits Reaktionen auf dem Katalysator stattfinden. Da der Bypass auch auf die Analytik geschaltet werden kann, kann somit die Eduktzusammensetzung möglichst genau eingestellt werden. Die Eduktgase werden vor dem Rohrreaktor nicht beheizt. Bevor das Gas in den Reaktor geleitet wird, müssen die NO- und NO₂-

Konzentrationen konstante Werte erreichen, um sicherzustellen, dass sich der NO/NO₂-Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Die Temperatur des Klappofens wird schrittweise (15 K/min) von Raumtemperatur auf 650°C erhöht und dann für eine Minute gehalten. Anschließend wird das ganze System wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der Versuche wird die Temperatur der Produktgase nach dem Reaktor durch beheizte Rohre bei 190°C gehalten. Dies soll die Kondensation von Produktgasen vermeiden und gleichzeitig dafür sorgen, dass die Gase auf dem Weg in das FT-IR-Spektrometer nicht abkühlen. Das FT-IR-Spektrometer ist auf eine Gastemperatur von 191°C kalibriert. Tabelle 4.1 zeigt alle eingestellten Eduktkonzentrationen der einzelnen Spezies. Zunächst wurde für die jeweiligen H₂- und NO-Gemische das Oxidationsverhalten einzeln untersucht. Anschließend wurde der Prozess für alle möglichen Kombinationen der aufgelisteten Spezies wiederholt. Für alle drei untersuchten Katalysatorsysteme wurde eine Raumgeschwindigkeit von 40.000 h⁻¹ festgelegt, um die niedrigen Konzentrationen der Edukte noch hinreichend gut mit den Masseflussreglern eindosieren zu können. Zur Berechnung der Volumenströme wurde die Länge des gesamten Katalysatorsystems (katalytischer Wabenkörper + zwei unbeschichtete Wabenkörper) verwendet. Tabelle 4.2 zeigt die sich hieraus ergebenden Volumenströme, GHSV und Kontaktzeiten der jeweiligen Katalysatoren.

Spezies	Konzentration [ppm]		
H ₂	500	1000	10000
NO	200	500	1000
O ₂	—12 Vol-%—		
N ₂	—Restanteil—		

Tabelle 4.1: Eduktkonzentrationen

	\dot{V} [slpm]	GHSV [h ⁻¹]	Kontaktzeit [ms]
Pt-Netz	5,670	12.000.000	0,3
DOC 20/1	4,026	284.000	12,7
DOC 20/2	4,404	186.400	19,3

Tabelle 4.2: Volumenströme und Kontaktzeiten der Katalysatoren.

Alle verwendeten Eduktkonzentrationen wurden mit drei verschiedenen Katalysatoren untersucht.

- **Platindrahtnetz**

Drahtdurchmesser: 0,1 mm; Reinheit: 99,9%; fixiert auf einem unbeschichteten Wabenkörper (Durchmesser = 19 mm).

- **DOC 20/1**

Durchmesser: 19 mm; Länge: 3,0 mm; 400 cpsi; Beladung: 20g/ft³ Pt; γ -Al₂O₃-Washcoat; monolithischer Wabenkörper aus Cordierit.

- **DOC 20/2**

Durchmesser: 19 mm; Länge: 5,0 mm; 400 cpsi; Beladung: 20g/ft³ Pt; γ -Al₂O₃-Washcoat; monolithischer Wabenkörper aus Cordierit.

Laserspektroskopie

Im Laufe der Diplomarbeit wurde der zur Verfügung stehende Aufbau der Laserdiagnostik für die LIF Messungen vorbereitet und kalibriert. Aufgrund der Komplexität konnten keine in-situ spektroskopischen Beobachtungen an den untersuchten Reaktionsmischungen durchgeführt werden, da die Kalibrierung nicht rechtzeitig abgeschlossen werden konnte. Es liegen also keine Messdaten der laserinduzierten Fluoreszenz vor, um diese mit den ex-situ Messdaten vergleichen zu können.

Kapitel 5

Ergebnisse

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der untersuchten Katalysatorsysteme beschrieben und diskutiert. Die drei Systeme unterscheiden sich prinzipiell - aufgrund einer unterschiedlich großen aktiven Oberfläche - in ihrer Reaktivität. Mit der Länge des Katalysatorsystems steigt auch die damit verbundene Kontaktzeit der Gase, was sich bei den Umsätzen bemerkbar macht. Im Falle des Platindrahtnetzes konnte keine katalytische Aktivität bezüglich der NO-Oxidation festgestellt werden.

5.1 H₂-Oxidation

Die Oxidation von H₂ liefert für das Platindrahtnetz und die monolithischen Platinkatalysatoren ein unterschiedliches Umsatzverhalten. Abb. 5.1 zeigt das Umsatzverhalten des Platinnetzes bei verschiedenen H₂-Konzentrationen. Die Zündtemperaturen der H₂-Konzentrationen 500 ppm und 1.000 ppm liegen zwischen 100°C und 120°C. Bei diesen beiden Eingangskonzentrationen stellt sich ab 230°C ein stationärer Umsatz von 62-67% ein. Die Zündtemperatur von 10.000 ppm H₂ liegt bei 160°C. Allerdings ist schon bei Raumtemperatur ein Umsatz von 25% zu beobachten. Mit einer Erhöhung der Temperatur steigt der Umsatz weiter an, erreicht jedoch selbst bei über 600°C keinen stationären Wert. Im Vergleich dazu zeigen die Monolithen ein anderes Verhalten bezüglich der H₂-Oxidation. Abb. 5.2 zeigt die Zündtemperaturen von Wasserstoff bezüglich des DOC 20/1 Katalysators. Bei den durchgeführten Experimenten liegt die Zündtemperatur etwa bei Raumtemperatur, so dass schon vor dem Erhitzen des Systems höhere Umsätze erreicht werden im Vergleich zum Platinnetz. Das Zünden der Reaktionsmischung mit 10.000 ppm H₂ erfolgt anfangs leicht verzögert, trotzdem wird ein stationärer Umsatz von 99% nach kurzer Zeit erreicht. Ab 75°C er-

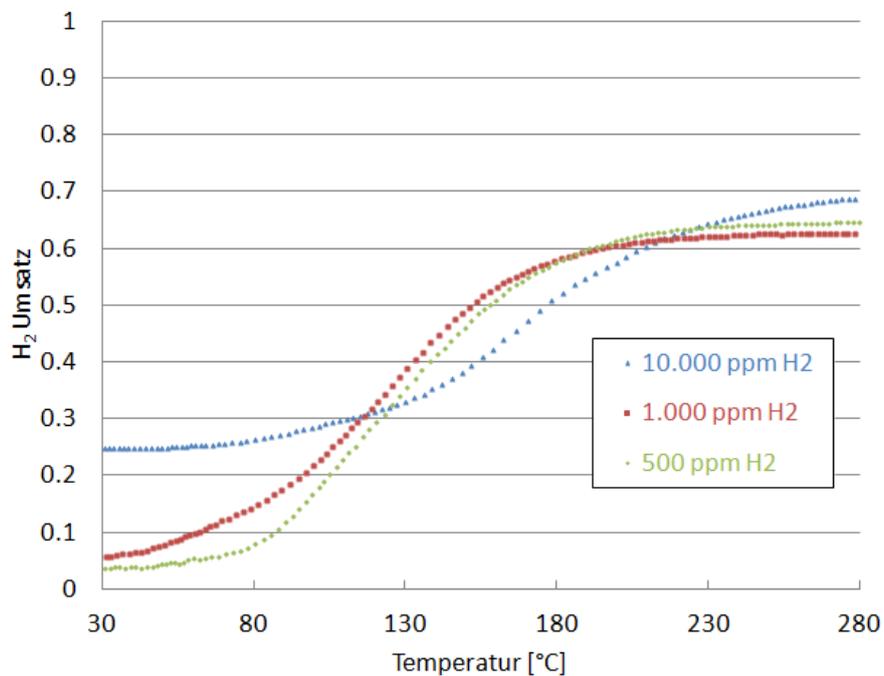


Abbildung 5.1: H₂-Umsatz des Platindrahtnetzes

reichen alle drei Reaktionsmischungen einen Umsatz von mindestens 95%. Die monolithischen Katalysatoren zeigen im Vergleich zum Platinnetz sowohl einen höheren Gesamtumsatz bei niedrigeren Temperaturen, als auch einen früheren Light-Off der Wasserstoffoxidation. Abb. 5.3 veranschaulicht den zeitlichen Verlauf einer typischen H₂-Oxidation in einem Monolithen. Anfangs wird das Reaktionsgas noch nicht über den Katalysator geleitet, wodurch die Ausgangskonzentrationen der Edukte und die Temperatur des Systems erkennbar wird. Nach 150 s wird das Reaktionsgemisch vom Bypass auf den Reaktor umgeschaltet und es lässt sich ein direkter Light-Off der Oxidation beobachten. Die Reaktion startet bei Raumtemperatur und läuft vollständig ab. Nach dem Zünden verläuft die Reaktion autotherm, da die exotherme Reaktion die Temperatur bei 110°C konstant hält. Dem System wird währenddessen keine Heizleistung zugeführt. Nach 200 s erreicht die H₂-Konzentration einen stationären Wert und nach weiteren 100 s bleibt auch die Reaktionstemperatur konstant.

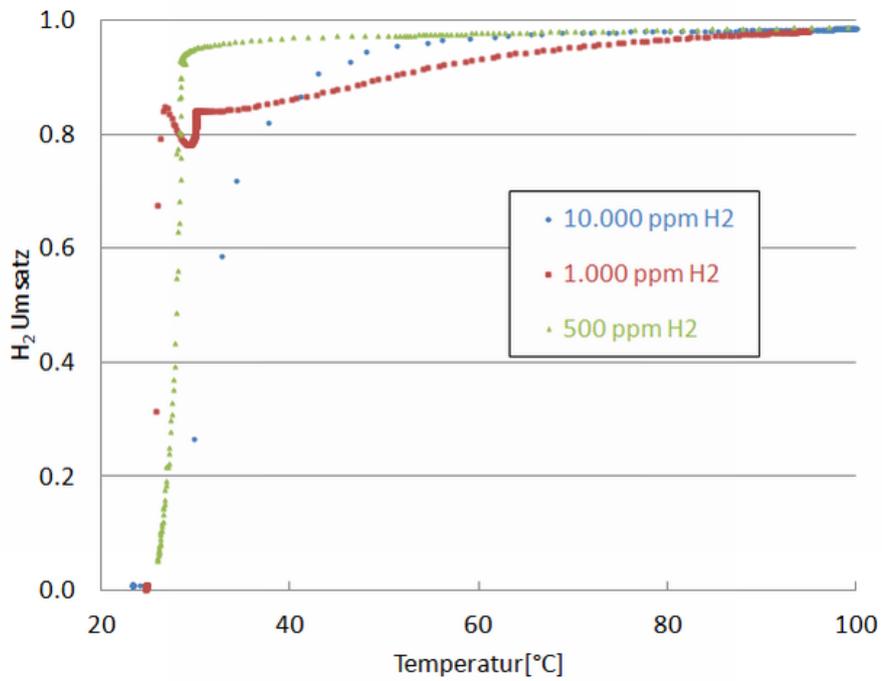


Abbildung 5.2: H₂-Umsatz des DOC 20/1

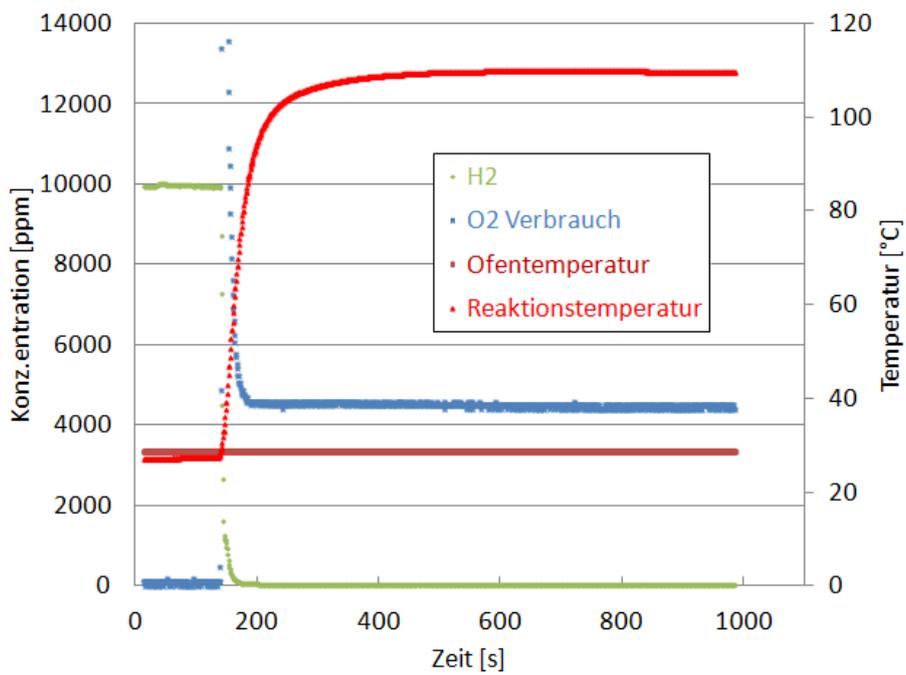


Abbildung 5.3: H₂-Oxidation mit 10.000 ppm H₂; DOC 20/2

5.2 NO-Oxidation

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der reinen NO-Oxidation dargestellt. Dabei werden nur die beiden monolithischen Katalysatoren betrachtet, da für das Platindrahtnetz kein NO-Umsatz zu beobachten war.

Abb. 5.4 zeigt den typischen Konzentrationsverlauf von NO und NO₂ während der durchgeführten Experimente. Bei der Umsetzung kommt es bei beiden monolithischen Systemen zu einer selektiven Bildung von NO₂. Die NO_x-

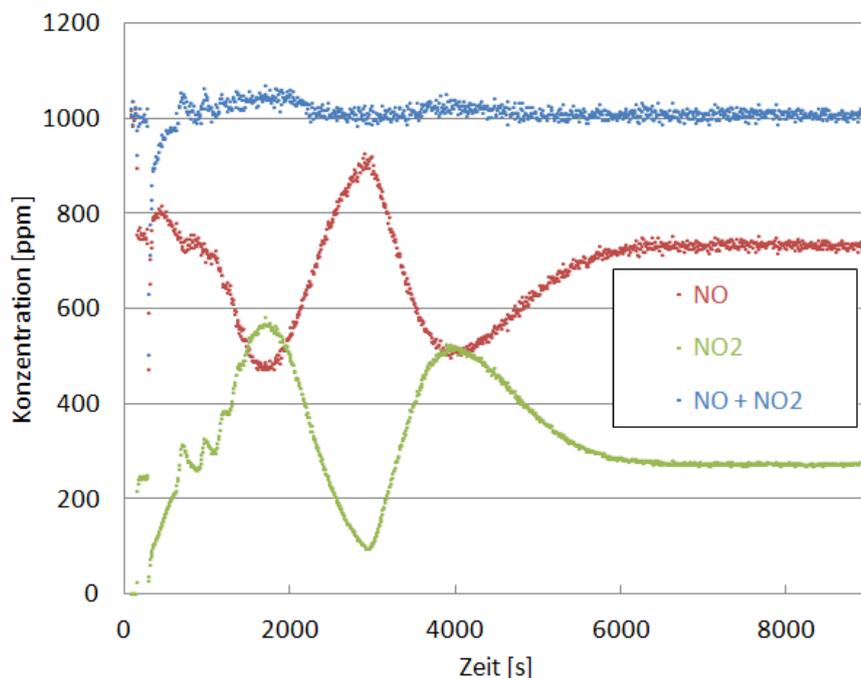


Abbildung 5.4: typischer Konzentrationsverlauf von NO und NO₂; NO: 1.000 ppm; O₂: 12 Vol-%

Bilanz zeigt, dass keine anderen Stickoxide oder stickstoffhaltigen Verbindungen entstanden sind. Die Kurven der NO- und NO₂-Konzentration verlaufen während der gesamten Reaktion invers zueinander. Die NO-Konzentration durchläuft ein Maximum von 900 ppm und erreicht letztendlich einen stationären Wert von 750 ppm. Abb. 5.5 veranschaulicht den beobachtbaren Einfluss der Katalysatorlänge auf die NO₂-Ausbeute. Bei gleicher Eduktzusammensetzung liefert der längere DOC 20/2 eine höhere Ausbeute an NO₂. Das Maximum wird bei beiden Katalysatoren zwischen 330-360°C erreicht. In diesem Temperaturbereich lässt sich für die NO-Oxidation kein schneller Light-Off beobachten. Der Vergleich unterschiedlicher Ausgangs-

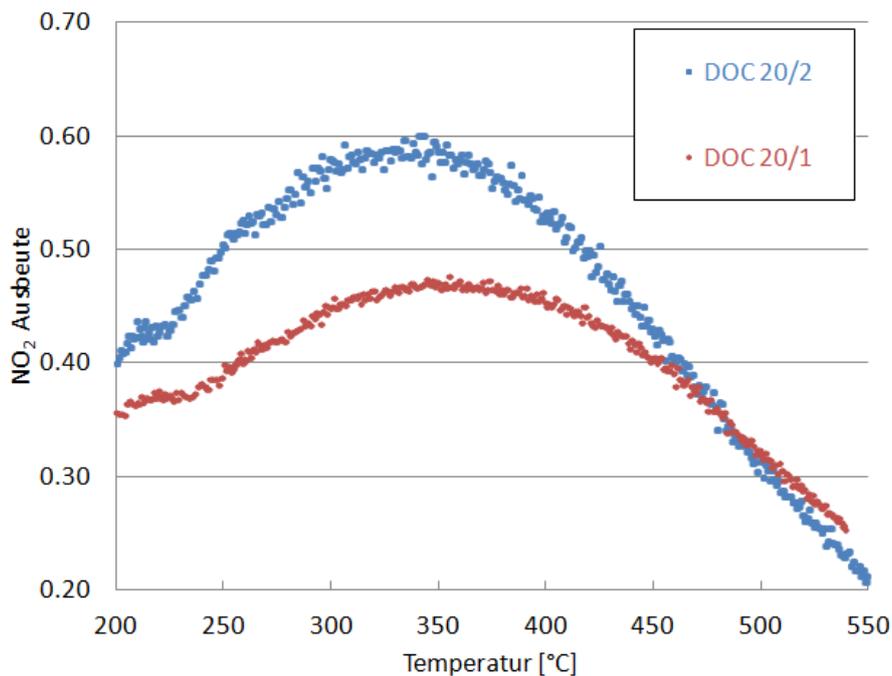


Abbildung 5.5: Einfluss der Katalysatorlänge auf die NO₂-Ausbeute; NO: 500 ppm; O₂: 12 Vol-%

konzentrationen wird in Abb. 5.6 dargestellt. Es lässt sich beobachten, dass mit einem höheren NO-Anteil im Reaktionsgemisch ein langsamer Rückgang der NO₂-Ausbeute verbunden ist. Nach Durchlaufen des Maximums nimmt der NO₂-Anteil wieder ab, da das thermodynamisch bevorzugte NO gebildet wird. Bei den durchgeführten Experimenten war außerdem auffallend, dass es gelegentlich zwei Temperaturbereiche gab in denen es zu signifikanten NO-Oxidationen kam. In Abb. 5.8 wird deutlich, dass erhöhte Ausbeuten von NO₂ bei 60-100°C und 350°C auftreten. Die Umsatz- und Ausbeutekurven liegen bei höheren Temperaturen übereinander und die Stickstoffbilanz verläuft stabil. Die NO-Oxidation bei 65°C zeigt dagegen ein anderes Verhalten: Obwohl der Umsatz des eindosierten NO konstant bleibt, steigt die NO₂-Ausbeute. Im gleichen Temperaturintervall weicht auch die Stoffbilanz des Stickstoffes von den erwarteten 100% ab und erreicht einen Höchstwert von etwa 110%. Diese NO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen konnte mehrfach beobachtet werden. Das Auftreten der beschriebenen Oxidation ist dabei von der vorher im Katalysatorsystem durchgeführten Reaktion abhängig. War der Katalysator bei einer vorigen Messung NO ausgesetzt, so kann die NO-Oxidation bei niedrigeren Temperaturen beobachtet werden. Abb. 5.7 zeigt den Verlauf

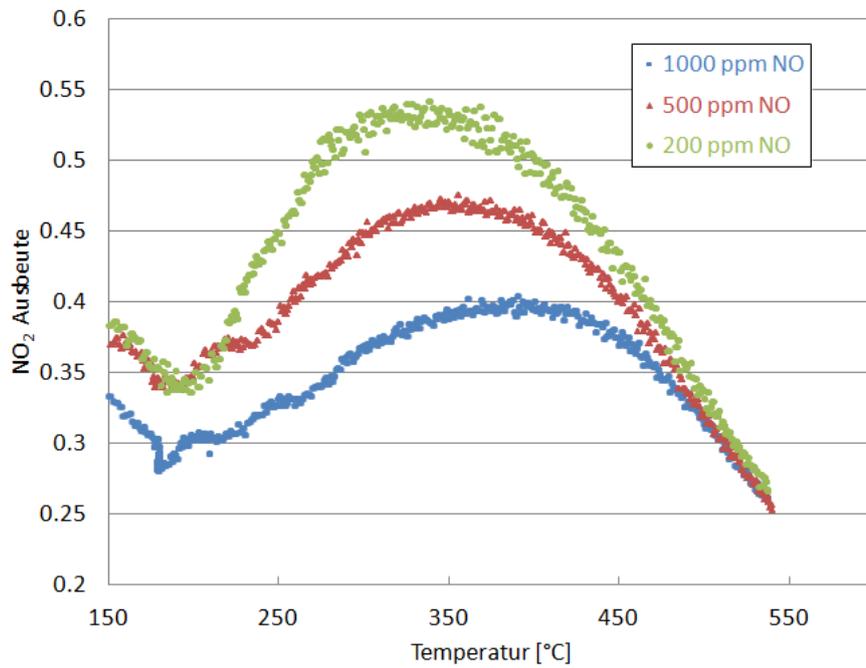


Abbildung 5.6: Einfluss der Eingangskonzentration auf die NO₂-Ausbeute

der NO₂-Ausbeuten des DOC 20/2 Katalysators mit und ohne vorheriger NO Exposition. Bei den durchgeführten Experimenten lässt sich während der Abkühlzyklen ein Rückgang der NO₂ Ausbeute beobachten. Dieses Hystereseverhalten der Reaktion während eines Heiz- und Abkühlzyklus wird in Abb. 5.9 dargestellt. Trotz dieser beobachtbaren Deaktivierung erreicht der Katalysator in Folgeversuchen wieder seine ursprüngliche Aktivität.

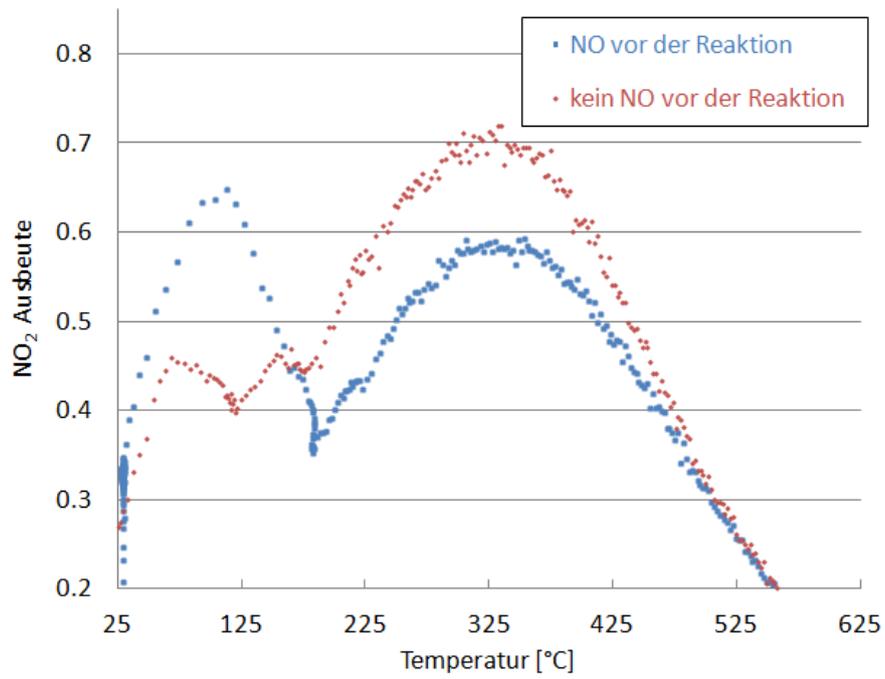


Abbildung 5.7: Einfluss der vorherigen NO-Exposition auf die NO₂-Ausbeuten

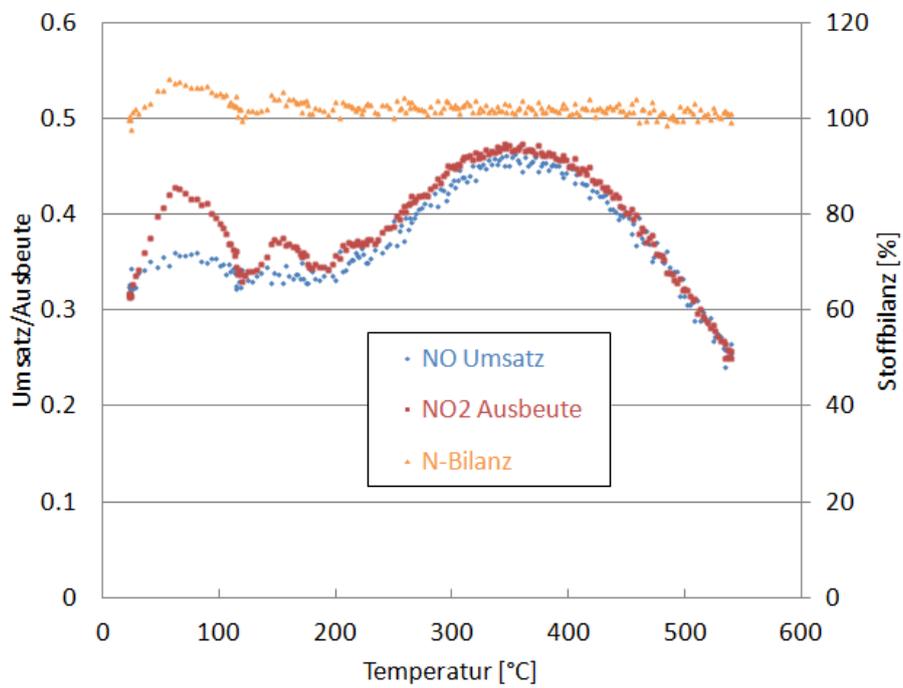


Abbildung 5.8: NO-Oxidation in zwei verschiedenen Temperaturbereichen; NO: 500 ppm; DOC 20/1

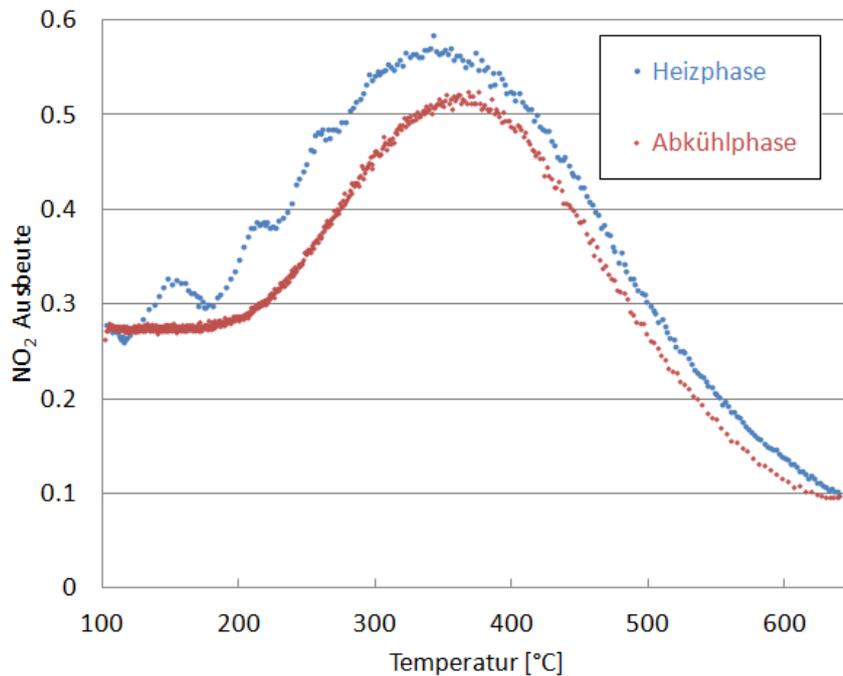


Abbildung 5.9: Hystereseverhalten der NO-Oxidation; NO: 1.000 ppm; O₂: 12 Vol-%

5.3 H₂-/NO-Oxidation

Die Reaktionsmischungen von H₂ und NO zeigen, verglichen mit den experimentellen Ergebnissen der Einzelkomponenten, ein verändertes Oxidationsverhalten auf dem Platinkatalysator. Die Folgen sind Abweichungen der Produktausbeuten, der Zündtemperaturen, sowie der erzielten Umsätze.

Bereits ein kleiner Zusatz von 200 ppm NO hat deutliche Auswirkungen auf die Wasserstoffoxidation (Abb. 5.10). Der Light-Off erfolgt erst bei deutlich höheren Temperaturen. Im Fall der 10.000 ppm H₂ hat sich durch Zugabe von NO die Zündtemperatur von Raumtemperatur auf 100°C erhöht. Für das Reaktionsgemisch 500 ppm H₂ + 200 ppm NO liegt die Zündtemperatur bei etwa 190°C. Die Maximalumsätze werden aufgrund des verzögerten Light-Offs erst bei höheren Temperaturen erreicht. Dieser liegt für die Mischung mit 10.000 ppm H₂ bei über 99%. Eine analoge Änderung der Zündtemperatur ergibt sich für alle gewählten NO-Dosierungen. Die unterschiedlichen NO-Konzentrationen haben dabei die Zündtemperaturen nicht signifikant beeinflusst (siehe Anhang).

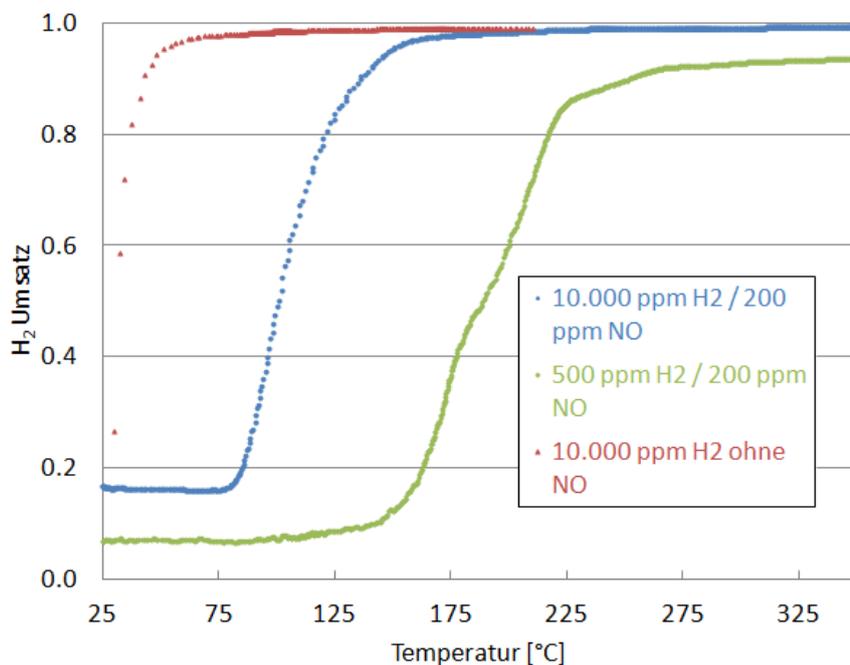


Abbildung 5.10: Einfluss von NO auf die H₂-Oxidation mit DOC 20/1

Ebenso wie die H₂-Oxidation wird auch die NO-Oxidation von der jeweils anderen Komponente beeinflusst. Abb. 5.11 zeigt den Umsatz und die Produk-

tausbeuten der platinkatalysierten Oxidation mit dem DOC 20/2. Abhängig von der Temperatur werden verschiedene Produkte gebildet. Im Bereich von 100-150°C ist ein hoher Umsatz von NO erkennbar, bei dem jedoch kein NO₂, sondern N₂O gebildet wird. Die N₂O-Ausbeute erreicht jedoch nur die Hälfte des NO-Umsatzes. Mit steigender Temperatur nimmt der NO-Umsatz stetig ab, bis er zwischen 320-400°C vorübergehend konstant bleibt. In diesem Temperaturbereich lässt sich die Oxidation zum NO₂ beobachten. Dabei sind keine weiteren Nebenprodukte detektiert worden. Da die Umsatzkurve des NO und die Ausbeutekurve des NO₂ übereinander liegen, werden bei höheren Temperaturen auch keine anderen Produkte beobachtet.

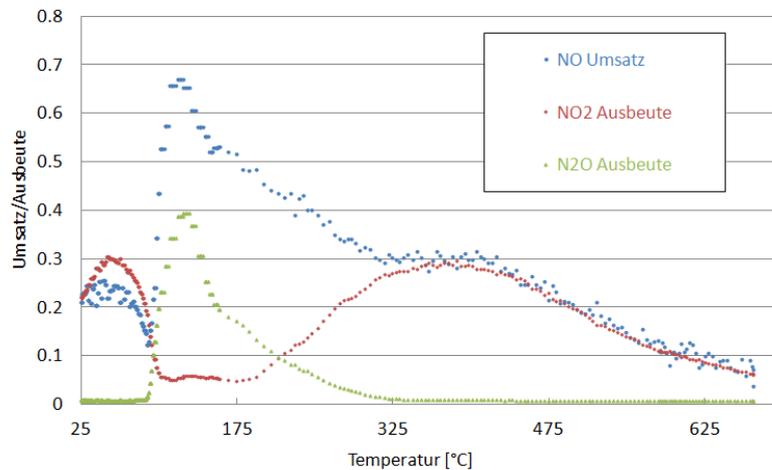


Abbildung 5.11: Einfluss von H₂ auf die NO-Oxidation mit DOC 20/2; NO: 1.000 ppm; H₂: 10.000 ppm

Das Erhöhen der H₂-Konzentration bewirkt bei allen Versuchen eine Abnahme der NO₂-Ausbeute (Abb. 5.12). Die NO-Oxidation im typischen Temperaturbereich der Abgasnachbehandlung bei 350°C wird mit zunehmender Menge an Wasserstoff stärker unterdrückt, dies bewirkt wiederum einen Rückgang der NO₂-Ausbeute. Bei 100°C treten die höchsten NO₂-Ausbeuten bei den Mischungsverhältnissen NO:H₂ von 1:1 und 1:2 auf. Diese liegen beide bei 50%, wohingegen die NO₂-Ausbeute für die reine NO-Oxidation bei 40% liegt. Bei einem großen Überschuss an H₂ hingegen, wird nur eine Ausbeute von unter 20% erreicht. Bezüglich der verschiedenen NO-Konzentrationen liegt bei den H₂/NO-Mischungen ein analoges Verhalten zur reinen NO-Oxidation vor. Bei Erhöhung der NO-Konzentration wird ein Sinken der NO₂-Ausbeuten beobachtet. Auch der Einfluss der Katalysatorlänge auf die Ausbeuten und Umsätze ist analog der NO-Oxidation.

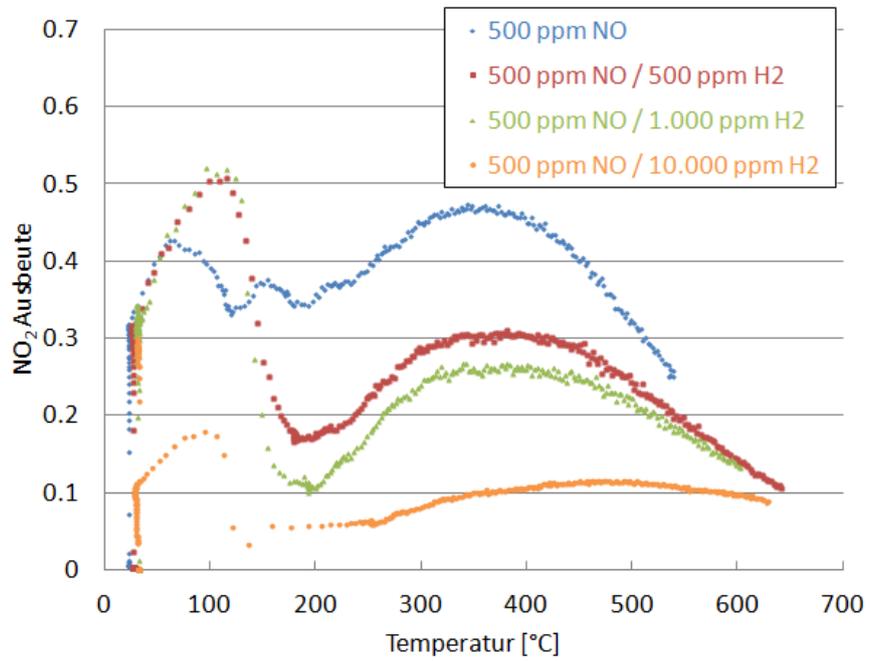


Abbildung 5.12: Einfluss von H₂ auf die NO₂-Ausbeute mit DOC 20/1

5.4 NO-Reduktion

Bei der Untersuchung der H_2/NO -Mischungen kann zusätzlich zu der katalytischen Oxidation der beiden Komponenten ebenfalls eine Reduktion der Stickoxide beobachtet werden. Die Konzentration des Wasserstoffes spielt dabei eine entscheidende Rolle. Dabei werden die Stickoxide zum N_2 und N_2O reduziert. Abb. 5.13 zeigt die Abhängigkeit der N_2O -Ausbeuten vom Wasserstoffanteil in der Reaktionsmischung. Die Reduktion der Stickoxide findet bei $140-160^\circ C$ statt und es wird ersichtlich, dass mit steigendem H_2 -Anteil auch die Ausbeute an N_2O erhöht wird. Bei $10.000\text{ ppm } H_2$ werden Ausbeuten von 28% erreicht. Für die Zugabe von $500\text{ ppm } H_2$ ist fast kein N_2O mehr detektierbar. Die N_2O -Ausbeuten sind zusätzlich von der Eingangskonzen-

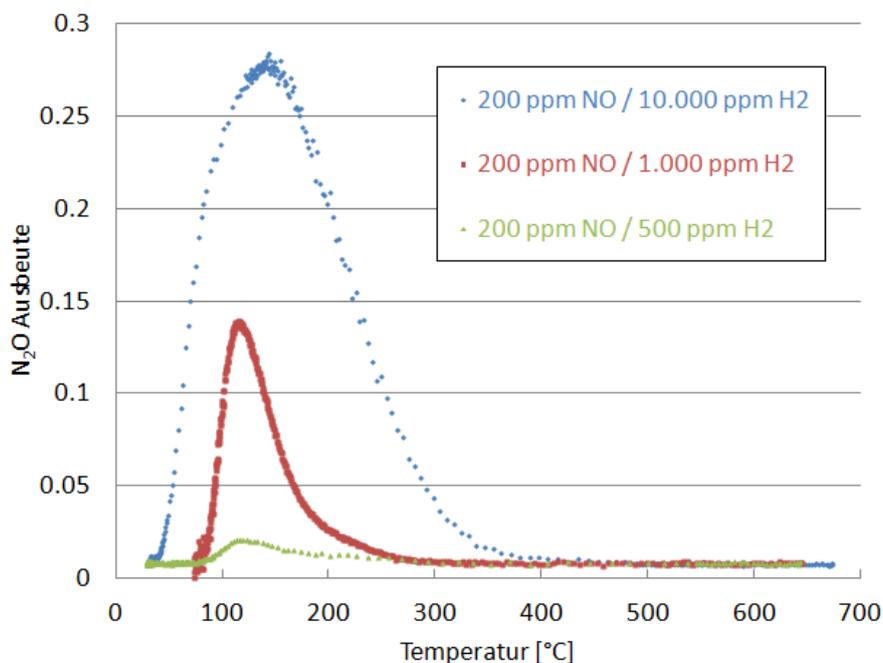


Abbildung 5.13: Einfluss von H_2 auf die N_2O -Ausbeute mit DOC 20/2

tration des NO abhängig (Abb. 5.14). Der Temperaturbereich der Reduktion bleibt dabei unverändert bei $150^\circ C$. Bei einer erhöhten NO-Konzentration lässt sich ein leichter Rückgang des gebildeten N_2O feststellen. Die Ausbeuten sinken von 28% für 200 ppm NO über 24% für 500 ppm NO bis auf 21% für eine Eingangskonzentration von 1.000 ppm NO . Die Länge des Katalysators beeinflusst - wie bei der NO-Oxidation - ebenfalls die Reduktion. Für den längeren DOC 20/2 wurde eine höhere N_2O -Ausbeute beobachtet.

Die Reduktion der Stickoxide erfolgt bis zum molekularen Stickstoff. Abb.

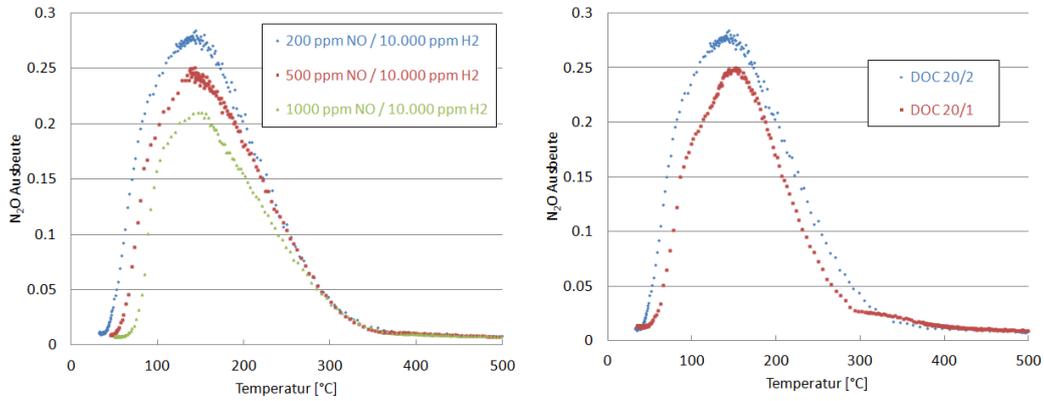


Abbildung 5.14: Einfluss der NO-Konzentration (links mit DOC 20/2) und der Katalysatorlänge (rechts mit 10.000 ppm H₂ / 200 ppm NO) auf die N₂O-Ausbeute

5.15 zeigt den gleichzeitigen Einbruch der Stickstoff-Atombilanz während der Reduktion von NO für unterschiedliche H₂-Konzentrationen. Da der molekulare Stickstoff nicht mit der verwendeten Analytik detektiert werden konnte, verursacht die Bildung von N₂ dementsprechend einen Einbruch in der Stickstoffbilanz, wodurch ein indirekter Nachweis möglich ist. Bei 10.000 ppm H₂ fällt die N-Bilanz auf 55% ab. Die Reduktion erstreckt sich dabei über einen Temperaturbereich von 60-250°C. Eine Verringerung der H₂-Konzentration auf 1.000 ppm verursacht einen geringeren Einbruch der Stickstoffbilanz auf 82% und findet zwischen 90°C und 170°C statt. Bei einem noch geringeren Wasserstoffanteil von 500 ppm in der Reaktionsmischung fällt die Stickstoffbilanz nur knapp unter 100%.

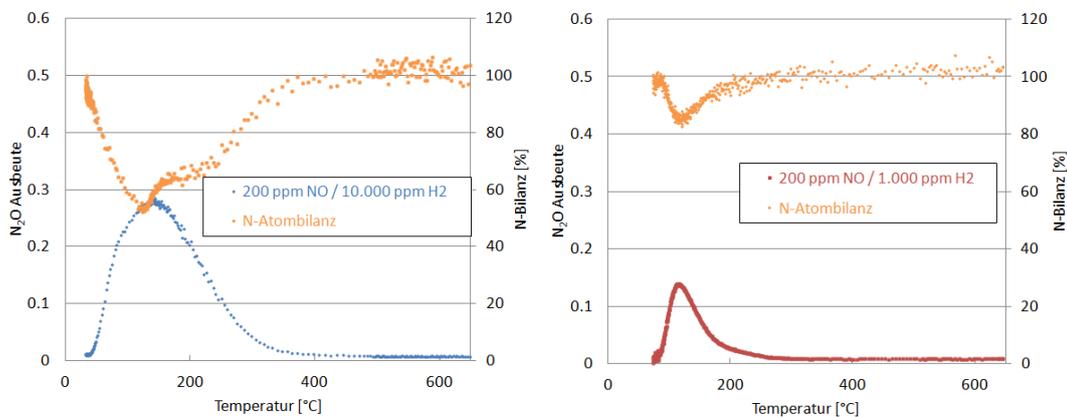
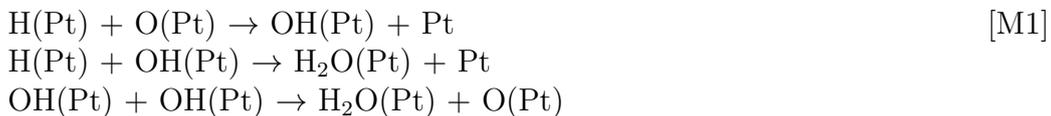


Abbildung 5.15: Reduktion der Stickoxide bis zum N_2 mit DOC20/2

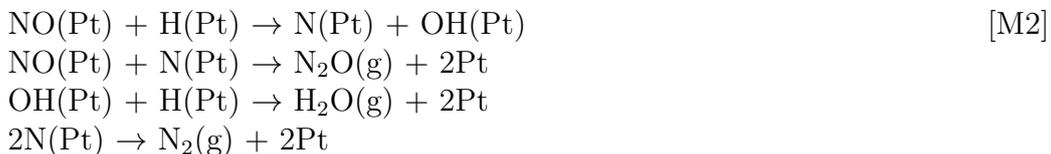
5.5 Diskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Beobachtungen des $H_2/NO/O_2$ -Systems diskutiert. Die Ergebnisse werden nicht getrennt voneinander betrachtet, da sich die Ursachen und Einflüsse in vielen Bereichen überschneiden. Die Oxidation von Wasserstoff auf den verschiedenen Katalysatorsystemen zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Monolithen und dem Platinnetz. Da der Netzkatalysator aus reinem Platin besteht, stehen folglich mehr aktive Zentren für die katalytische Reaktion zur Verfügung als bei den Monolithen. Trotzdem werden für das Netz niedrigere Umsätze und höhere Zündtemperaturen beobachtet. Die Anzahl an Platinzentren alleine ist demnach nicht ausschlaggebend für eine vollständige H_2 -Oxidation. Tatsächlich hat die Kontaktzeit der Gasmischung einen großen Einfluss auf das Reaktionsverhalten. Das Platinnetz hat mit einem Durchmesser von 0,1 mm eine deutlich kürzere Katalysatorlänge als die 3 mm bzw. 5 mm langen Monolithen. Das Reaktionsgemisch befindet sich dementsprechend 30 - 50 mal länger in den monolithischen Kanälen. Durch den Washcoat und die fein verteilten Platinpartikel wird zusätzlich eine größere Oberfläche für die Reaktion in den Monolithen zur Verfügung gestellt. Aufgrund der geometrischen Vorteile der monolithischen Katalysatoren kann mit einem vergleichsweise viel geringeren Gewichtsanteil an Platin dennoch ein hoher Umsatz erreicht werden. Das Platinnetz erreicht Maximalumsätze von 65 - 75%. Allerdings zündet die Reaktion erst bei erhöhten Temperaturen zwischen 100 - 130°C. Die Umsätze bleiben auch durch Temperaturerhöhungen auf 600°C unter 75%, da die Reaktion in diesem Fall transportlimitiert ist. Aufgrund der kurzen Kontaktzeit können nicht alle H_2 -Moleküle zur Oberfläche transportiert und anschließend oxidiert werden. In beiden Monolithen beobachtet man je-

doch für alle H₂-Konzentrationen nach der Zündung bei Raumtemperatur Umsätze von über 95%. Obwohl weniger Platinteilchen als beim Platinnetz zur Verfügung stehen, verläuft die Oxidation fast vollständig. Der Grund dafür ist zum einen die schnell ablaufende H₂-Oxidation. Hierdurch stehen die aktiven Platinpartikel nach der Reaktion und Desorption schnell wieder zur Verfügung. Zum anderen kann der Wasserstoff, aufgrund der längeren Kontaktzeit, fast vollständig zu den aktiven Zentren transportiert werden. Die Zugabe von NO in die Reaktionsmischung verursacht einen verzögerten H₂-Light-Off. Beide monolithischen Systeme reagieren dabei für die jeweiligen Mischungsverhältnisse identisch. Der Light-Off erfolgt bei höheren Temperaturen und die Oxidation verläuft vollständig. Es lässt sich also daraus schließen, dass die Umsetzung des Wasserstoffs nach Zünden der Reaktion schnell genug erfolgt, wodurch die Katalysatoroberfläche und die Kontaktzeit keinen Einfluss darauf nehmen. Die Zugabe von NO hat - unabhängig von der Menge - für jedes Experiment eine gleiche Verzögerung des Light-Offs zur Folge. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist der hohe Haftkoeffizient des NO-Moleküls auf Platin [19]. Dieser verursacht eine rasche Bedeckung der Platinpartikel mit NO und verhindert dadurch die Adsorption von H₂ und O₂. Erst bei erhöhten Temperaturen werden Oberflächenplätze durch Desorption von NO frei. Abb. 5.10 zeigt, dass unterschiedliche Zündtemperaturen für verschiedene H₂-Konzentrationen auftreten. Folgende Reaktionen können dabei auf der Oberfläche zum H₂-Light-Off führen, [M1][20]:



Harold und Balakotaiah haben für die Reaktion von NO mit H₂ im Temperaturbereich von 50-100°C nachstehenden Mechanismus, [M2], vorgeschlagen [21]:



Der Reaktionsmechanismus [M1] benötigt für die Zündung der H₂-Oxidation sowohl adsorbierten Wasserstoff wie auch Sauerstoff auf der Oberfläche. Da jedoch die Oberfläche fast ausschließlich von NO bedeckt ist, ist die Wahrscheinlichkeit dieses Reaktionsweges gering. Der von Harold und Balakotaiah vorgeschlagene Mechanismus [M2] kann durch die Reaktion von adsorbiertem

Wasserstoff mit adsorbiertem NO freie Oberflächenplätze schaffen, wodurch vermehrt H_2 und O_2 auf dem Platin adsorbieren können. Im Falle der 10.000 ppm H_2 erfolgt die Zündung der H_2 -Oxidation bei $100^\circ C$; gleichzeitig wird N_2O gebildet, was für den Reaktionsmechanismus von Harold und Balakotaiah sprechen würde. Durch die Bildung und anschließende Desorption von H_2O und N_2O werden genügend freie Adsorptionsplätze geschaffen, so dass die H_2 -Oxidation starten kann und ein vollständiger Umsatz erreicht wird. Im Fall der Reaktionsmischung 500 ppm H_2 /200 ppm NO erfolgt die Zündung erst bei $200^\circ C$. Gleichzeitig wird während des Light-Off kein N_2O detektiert. Die H_2 -Oxidation könnte dementsprechend über den Mechanismus [M1] ablaufen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Desorptionsrate des NO zu, so dass es vermehrt zu freien Plätzen auf der Platinoberfläche kommt und folglich Wasserstoff und Sauerstoff adsorbieren und reagieren können.

Die Reaktionen beider Mischungsverhältnisse wurden mit Hilfe eines haus-eigenen Mechanismus [22] bezüglich der H_2 -Oxidation und NO-Oxidation, unter Verwendung der DETCHEM^{CHANNEL}-Software, simuliert. Der Softwarecode berechnet die stationären Zustände einer reaktiven Gasmischung die durch einen zylindrischen Kanal strömt. Dabei werden detaillierte Oberflächen- und Gasphasenreaktionen berücksichtigt [25]. Da im ursprünglichen Mechanismus die NO-Reduktionspfade nicht in Betracht gezogen wurden, konnten nur stark vom Experiment abweichende Ergebnisse erhalten werden. Daher wurde der Mechanismus um einen Reduktionsweg für NO nach [23] ergänzt. Abb. 5.16 zeigt die Simulation der H_2 -Zündung mit dem verbesserten Mechanismus. Für das Mischungsverhältnis 10.000 ppm H_2 /200 ppm NO änderte sich durch die Ergänzung der NO-Reduktionspfade die berechnete Light-Off-Temperatur von anfangs $240^\circ C$ auf $120^\circ C$, welche eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert. Die Simulationskurve der Mischung 500 ppm H_2 /200 ppm NO blieb durch die Änderungen des Mechanismus unbeeinflusst.

Die in Kapitel 5.2 beschriebenen Beobachtungen der NO-Oxidation zeigen, dass der Reaktionsverlauf von mehreren Faktoren bestimmt wird. Zum einen hängt die maximal erreichbare Ausbeute von der Katalysatorlänge ab (Abb. 5.5). Der längere Katalysator hat eine erhöhte Kontaktzeit und liefert dadurch höhere Ausbeuten für die NO-Oxidation bei $350^\circ C$. Da die Messungen mit drei ausgewählten Katalysatoren mit einer vorab definierten Länge durchgeführt worden sind, muss davon ausgegangen werden, dass der optimal erreichbare Umsatz für die optimale Katalysatorlänge nicht erreicht worden ist. Allerdings werden trotz sehr kurzer Kontaktzeiten von wenigen ms Maximalausbeuten von bis zu 60% erreicht. Die Eingangskonzentration von NO ist ein weiterer Faktor, der sich auf die NO_2 -Ausbeuten auswirkt (Abb. 5.6). Olsson et al. haben die Oberflächenbedeckung während der NO-Oxidation

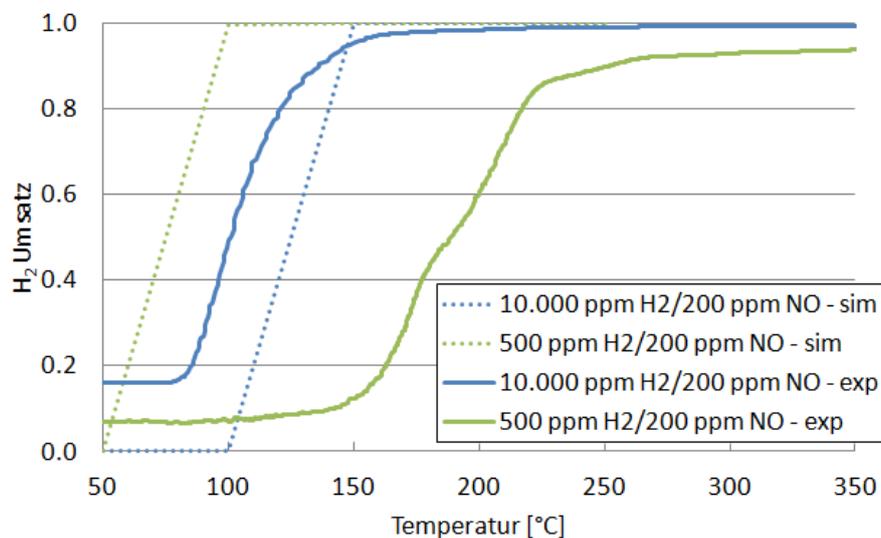


Abbildung 5.16: Simulation des H₂-Light-Off

auf Platin berechnet [24]. Hiernach ist die Oberfläche bei Temperaturen ab 200°C fast vollständig von Sauerstoff bedeckt. Dies hat zur Folge, dass eine Erhöhung der NO-Konzentration keinen größeren NO-Bedeckungsgrad verursacht. Ein Teil der NO-Moleküle durchströmt somit den Reaktor ohne auf der Oberfläche zu adsorbieren. Es wird folglich ein geringerer Anteil der NO-Moleküle durch die katalytische Oberflächenreaktion oxidiert. Daraus ergibt sich ein Rückgang des NO-Umsatzes und somit auch ein Rückgang der NO₂-Ausbeute.

Für alle gemessenen NO-Oxidationen lässt sich ein typischer Abfall des NO-Umsatzes bzw. der NO₂-Ausbeuten bei Temperaturen ab 350-380°C beobachten. Der Rückgang der NO₂-Bildung ist thermodynamisch bedingt. Die Stabilität des NO-Moleküls nimmt bei steigenden Temperaturen im Vergleich zum NO₂ zu. Die NO-Oxidationsreaktion wird demnach bei Temperaturen ab 350°C thermodynamisch kontrolliert. Das beobachtbare Maximum zwischen 330-360°C ist hingegen durch die Oberflächenreaktionen auf dem Katalysator kinetisch kontrolliert. Abb. 5.17 zeigt das berechnete thermodynamische Gleichgewicht von NO/NO₂ und den Konzentrationsverlauf der NO-Oxidation. Die Gleichgewichtsdaten wurden mit dem Programm DETCHEM^{EQUIL} [25] für konstanten Druck und isotherme Bedingungen berechnet. Die experimentellen Werte zeigen im thermodynamisch kontrollierten Temperaturbereich ab 350°C eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten thermodynamischen Gleichgewicht. Die NO-Oxidation wurde mit dem Mechanismus aus [22] simuliert und mit den experimentellen Ergeb-

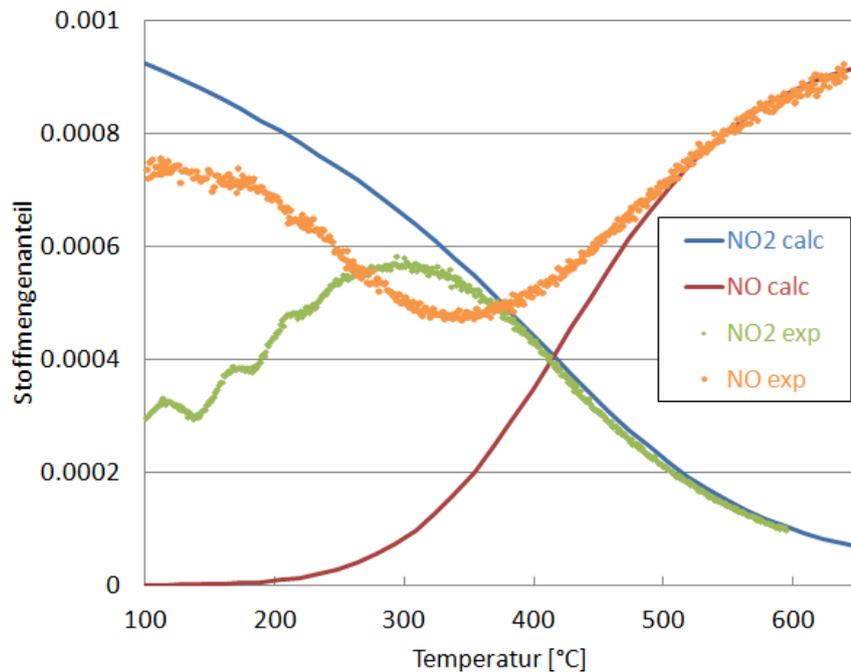


Abbildung 5.17: Vergleich experimenteller NO/NO₂ Konzentrationen mit berechneten thermodynamischen Gleichgewicht; NO: 1.000 ppm; O₂: 12 Vol-%

nissen verglichen. Abb. 5.18 zeigt zwei Simulationsansätze. Zur Berechnung wurden die Programme DETCHEM^{CHANNEL} und DETCHEM^{CSTR} verwendet [25]. Die Minima und Maxima der NO- und NO₂-Konzentrationen liegen in beiden Simulationen bei höheren Temperaturen als im Experiment. Ebenso beginnt in beiden Simulationen die NO-Oxidation erst in einem höheren Temperaturbereich als im Experiment. Diese verzögerte Zündung der NO-Oxidation könnte die Ursache für die Temperaturabweichung der Maxima und Minima sein. Der Übergang von der kinetischen zur thermodynamischen Kontrolle der Reaktion wird in beiden Fällen gut vorausgesagt. Im Fall des Kanals wird eine etwas geringere NO₂-Ausbeute berechnet, als sie das Experiment zeigt. Bei der Rührkesselskaskade (n=50 CSTR) dagegen stimmt die Ausbeute am Maximum gut mit dem Experiment überein.

Abb. 5.9 zeigt das beobachtete Hystereseverhalten bei den Messzyklen. Bei den durchgeführten Experimenten lässt sich während der Abkühlphase ein Rückgang der NO₂-Ausbeute beobachten. Dieses Verhalten des Platinkatalysators wird in der Literatur diskutiert und es wird vermutet, dass durch Bildung von Platinoxid die katalytische Aktivität abnimmt [26][27]. Trotz dieser beobachtbaren Deaktivierung erreicht der Katalysator in Folgeversu-

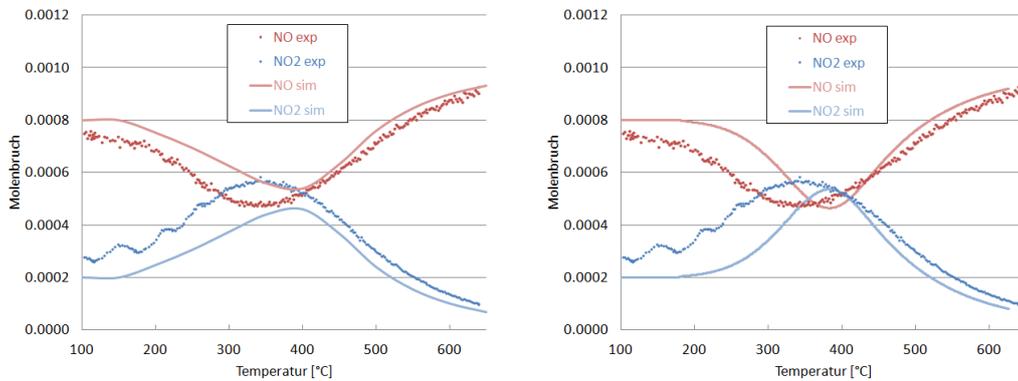


Abbildung 5.18: DETCHEM-Simulation und Experiment der Oxidation von 1.000 ppm NO mit DOC 20/2. Simulation mit DETCHEM^{CHANNEL} (links) und DETCHEM^{CSTR} (rechts) [25]

chen wieder seine ursprüngliche Aktivität. Der Grund dafür ist die Regenerierung des Katalysators während der Abkühlphase durch das reduzierend wirkende NO [27].

In dem Temperaturbereich von 80-120°C kommt es (vergleiche Abb. 5.8) abhängig von der vorherigen Exposition des Katalysators zu einem kurzzeitigen NO₂-Anstieg. Eine höhere Ausbeute an NO₂ als umgesetztes NO und die gleichzeitig zu hohe Atombilanz des Stickstoffes lassen darauf schließen, dass entweder noch adsorbierte NO-Spezies der vorher durchgeführten Reaktion vorhanden sind oder das Inertgas N₂ an der Reaktion beteiligt ist. Die hohe Bindungsenergie des Stickstoffmoleküls macht eine Reaktion des Stickstoffs bei den beobachteten Temperaturen jedoch sehr unwahrscheinlich, zusätzlich ist die Bildung von Stickoxiden aus N₂ thermodynamisch erst bei Temperaturen über 1300°C begünstigt [3]. Die NO₂-Ausbeute variiert zusätzlich für unterschiedliche H₂-Konzentrationen. Bei 10.000 ppm H₂ ist fast kein NO₂ mehr zu beobachten. Unter diesen Bedingungen findet bevorzugt die Reduktion zum N₂O statt. Die adsorbierten NO-Moleküle der vorherigen Reaktion werden dementsprechend zum Großteil reduziert. Für die H₂-Konzentrationen 1.000 ppm und 500 ppm sind die NO₂-Ausbeuten identisch. Daraus lässt sich rückschließen, dass in beiden Fällen die gleiche Anzahl an NO-Molekülen adsorbiert waren. Nach der Exposition eines Katalysators mit NO wurde zur Detektion und Entfernung adsorbierter NO-Moleküle anschließend eine TPR mit 5,4 Vol.-% H₂ durchgeführt (Abb. 5.19). Das bei 100°C detektierte N₂O und der gleichzeitige Verbrauch an Wasserstoff lassen auf adsorbierte NO-Spezies rückschließen. Bei der anschließend durchgeführten NO-Oxidation wurde außerdem keine NO₂-Bildung bei 100°C beobachtet. Nach der Exposition mit NO verbleiben somit NO-Moleküle che-

misorbiert auf der Oberfläche. Diese können anschließend schon bei 100°C oxidiert werden und erklären dadurch den auftretenden NO₂-Peak und die erhöhte Stickstoffbilanz von 110%.

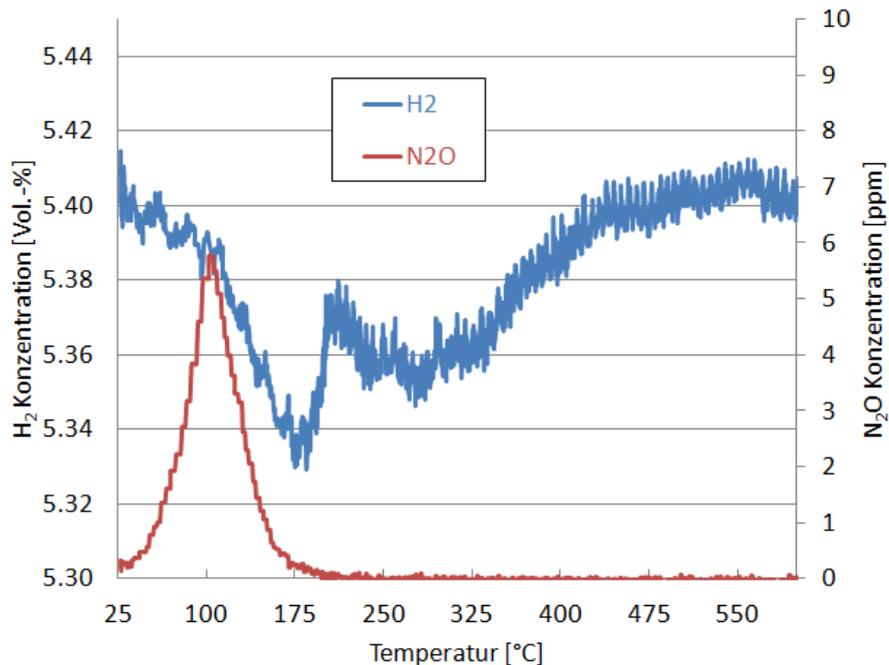


Abbildung 5.19: TPR des DOC 20/2 nach der NO-Oxidation von 500 ppm NO

Durch Zugabe von H₂ wurden die NO₂-Ausbeuten bei der NO-Oxidation gesenkt. Sobald ein großer Überschuss an Wasserstoff vorhanden ist, wird die NO-Oxidation bei 350°C fast komplett unterdrückt. Stattdessen findet in diesem Temperaturbereich fast ausschließlich die Oxidation von H₂ statt. Die Tendenzen der NO-Oxidation - bezüglich der Auswirkungen der Katalysatorlänge und der NO-Eingangskonzentration - zeigen sich auch für die H₂/NO Reaktionsmischungen.

Für die Gasmischungen mit jeweils 1.000 ppm und 10.000 ppm Wasserstoff lässt sich für alle NO-Konzentrationen eine Reduktion des NO zum N₂O bei 150°C beobachten. Sobald 10.000 ppm H₂ vorliegen, werden hohe N₂O-Ausbeuten erhalten. Eine Erhöhung des Wasserstoffanteils beschleunigt die Reaktion zum H₂O auf der Oberfläche und sorgt durch Desorption des Wassers für freie Oberflächenplätze. Die freien Oberflächenplätze werden für die Dissoziationsreaktion des NO auf Platin benötigt. Eine höhere Wasserstoffkonzentration bewirkt somit auch eine schnellere NO Dissozia-

tion [24]. Die Dissoziation des NO ist entscheidend für die anschließende Bildung von N_2O und N_2 . Ebenso wie die NO-Oxidation, wird auch die Reduktion von der Katalysatorlänge beeinflusst. Eine längere Kontaktzeit verursacht höhere Ausbeuten bei gleichen Gaszusammensetzungen. Für höhere NO-Eduktkonzentrationen nimmt die N_2O -Ausbeute und der NO-Umsatz bei 150°C ab. Dies kann damit erklärt werden, dass H_2 und NO um die freien Oberflächenplätze konkurrieren [8].

Der Einbruch der Stickstoffbilanzen bei Experimenten mit 10.000 ppm und 1.000 ppm Wasserstoff lässt sich mit der Bildung von N_2 erklären. Der molekulare Stickstoff kann mit der hier verwendeten Analytik nicht direkt nachgewiesen werden, jedoch kann die gebildete Menge anhand der gemessenen Konzentrationen der Stickoxide berechnet werden [9].

Die Bildung des N_2 erfolgt durch die Rekombination von zwei adsorbierten N-Atomen auf der Platinoberfläche. Analog zu N_2O ist folglich die NO-Dissoziation der entscheidende Schritt. Änderungen der H_2 -Konzentration haben dementsprechend für die N_2 -Bildung die gleichen Auswirkungen wie beim N_2O .

Die Reduktion von NO_x findet lediglich im Temperaturbereich von $80\text{-}180^\circ\text{C}$ statt. Durch den vorhandenen Sauerstoffüberschuss ist die Oberfläche bei 300°C fast vollständig mit Sauerstoff bedeckt [23]. Somit erfolgt keine NO-Dissoziation auf der Oberfläche, da die Desorptionsrate der NO-Moleküle bei 300°C zu schnell ist. Bei 100°C dagegen ist die Oberfläche (nach Berechnungen von Olsson et al. [23]) sowohl mit NO-Molekülen als auch mit Sauerstoff bedeckt. Die Dissoziation und die daran anschließende Reduktion können folglich stattfinden.

Ammoniak konnte bei keinem Experiment als Reduktionsprodukt nachgewiesen werden. Unter den gewählten aeroben Bedingungen kommt es zu keiner weitergehenden Reduktion des adsorbierten Stickstoffs durch Wasserstoff.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Oxidationsverhalten von Wasserstoff, Stickstoffmonoxid und deren Mischungen auf einem Platinkatalysator untersucht. Durch die Wahl von kurzen Kontaktzeiten und einem hohen Überschuss an Sauerstoff wurden die Reaktionsbedingungen an die Konditionen der Abgasnachbehandlung von Kraftfahrzeugen angepasst. In der Versuchsreihe wurde das Reaktionsverhalten eines Platindrahtnetzes und zwei unterschiedlich langer monolithischer Platinkatalysatoren verglichen. Für die drei Katalysatorsysteme ergeben sich jeweils unterschiedlich lange Kontaktzeiten der Reaktionsmischungen.

Das Platinnetz besitzt die kürzeste Kontaktzeit der untersuchten Systeme. Es zeigt transportlimitierte Umsätze bezüglich der Wasserstoffoxidation. Die Oxidation von NO konnte auf dem Netzkatalysator nicht festgestellt werden. Das Reaktionsverhalten der beiden monolithischen Katalysatoren DOC 20/1 und DOC 20/2 wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Allgemein liefert der längere DOC 20/2 höhere Umsätze für alle untersuchten Spezies. Die Erhöhung der Kontaktzeit hat sich in allen Fällen positiv auf die Produktausbeuten ausgewirkt.

Für die reine H₂-Oxidation findet der Light-Off für alle untersuchten Konzentrationen bereits bei Raumtemperatur statt. Durch Zugabe von NO verschiebt sich die Zündung zu höheren Temperaturen. Die veränderten Zündtemperaturen liegen dabei - unabhängig von der Menge des zugegebenen Stickstoffmonoxids - entweder bei 100°C oder 200°C. Der H₂-Light-Off erfolgt für Konzentrationen von 10.000 ppm H₂ bei 100°C und für niedrigere Konzentrationen bei 200°C. Die Reaktionen die zur Zündung führen sind für die beiden beobachteten Fälle unterschiedlich. Die H₂-Oxidation bei 100°C wird durch die Reduktion des adsorbierten NO auf der Platinoberfläche initiiert. Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche vor der Zündung bei 200°C größtenteils mit Sauerstoff bedeckt, so dass hier eine Reaktion zwischen ad-

sorbiertem Wasserstoff und adsorbiertem Sauerstoff stattfindet.

Die NO-Oxidation erfolgt für beide Monolithen im Temperaturbereich von 330°C - 360°C. Die NO₂-Ausbeuten sinken dabei sowohl für höhere NO- und H₂-Konzentrationen. Die alleinige Erhöhung des NO-Anteils im Reaktionsgas verursacht dabei nur einen geringeren Rückgang der NO₂-Ausbeute. Bei steigenden Wasserstoffkonzentrationen findet vermehrt die H₂-Oxidation auf dem Katalysator statt, wodurch ein erheblicher Rückgang des NO-Umsatzes beobachtet wird. Für den Fall, dass es vor einer Messung zu einer Exposition des Katalysators mit NO kam, wird eine Oxidation des adsorbierten NO bei 100°C beobachtet. Diese Reaktion wird von chemisorbierten NO-Molekülen auf der Katalysatoroberfläche verursacht. Innerhalb eines Messzyklus kann ein Rückgang der NO₂-Ausbeuten während der Abkühlphase festgestellt werden. Diese Deaktivierung des Katalysators beruht auf der Bildung von Platinoxiden bei Temperaturen oberhalb von 300°C. In Folgeversuchen werden jedoch die gleichen Umsätze erreicht, weil das reduzierend wirkende NO den Katalysator regeneriert.

Sobald der Wasserstoffanteil in der Reaktion 1.000 oder 10.000 ppm erreicht, erfolgt eine Reduktion des NO im Temperaturbereich von 80°C - 120°C. Dabei kommt es zur Bildung von N₂O und N₂. Die N₂O- und N₂-Ausbeuten sind dabei stark von der H₂-Konzentration abhängig. Der entscheidende Schritt der NO-Reduktion ist die Dissoziation der adsorbierten NO-Moleküle. Ein höherer Wasserstoffanteil beschleunigt die Bildung von H₂O und sorgt durch die Desorption des Wassers für zusätzlich freie Oberflächenplätze. Diese stehen dann der NO-Dissoziation zur Verfügung.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zielen darauf ab detailliertere Erkenntnisse über den gegenseitigen Einfluss der Reaktionskomponenten zu erlangen. Das Reaktionsverhalten und die Produktzusammensetzung konnte für verschiedene Mischungsverhältnisse über einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 650°C analysiert werden.

Die genauen Reaktionsabläufe auf der Katalysatoroberfläche sollten mit Hilfe von in-situ LIF-Messungen untersucht werden. Das Lasersystem konnte jedoch innerhalb des Bearbeitungszeitraums nicht abschließend kalibriert werden. Die Auflösung der Konzentrationsprofile der Reaktanden und Produkte in der Gasphase entlang der Reaktorlänge könnte zukünftig Auskunft über unmittelbar stattfindende Oberflächenreaktionen geben. Durch die Detektion der radikalischen Spezies NO, NO₂ und OH kann das Reaktionsverhalten der Edukte besser verstanden werden. Es könnten sich Rückschlüsse darauf schließen lassen, ob H₂ und NO parallel oder nacheinander entlang des Reaktors oxidiert werden. Diese Informationen helfen dabei kinetische Parameter der Oberflächenreaktionen zu bestimmen und dienen somit der Weiterent-

wicklung und Verbesserung von Reaktionsmechanismen. Zur Gestaltung effizienter Reaktorsysteme werden optimierte Mechanismen benötigt, welche die stattfindende heterogene Chemie auf der Oberfläche richtig beschreibt und sie damit verständlicher machen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Roy, M.S. Hegde, G. Madras, *Catalysis for NO_x abatement*, Applied Energy, 86, 2283-2297, **2009**.
- [2] K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, *Trends in NO_x abatement: A review*, Science of The Total Environment, 408, 3976-3989, **2010**.
- [3] H. Bosch, F. Janssen, *Formation and control of nitrogen oxides*, Catalysis Today, 2, 369-379, **1988**.
- [4] A. Chaloulakou, I. Mavroidis, I. Gavriil, *Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications*. Atmos. Environ., 42, 454-465, **2008**.
- [5] C. Brinkmeier, G. Eigenberger, *Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik*, Chemie Ingenieur Technik, 9(77), 1333-1355, **2005**.
- [6] C. Hagelüken, *Autoabgaskatalysatoren*, Expert-Verlag, **2001**.
- [7] V. Tomašić, *Application of the monoliths in DeNO_x catalysis*, Catalysis Today, 119, 106-113, **2007**.
- [8] R. Burch, M.D. Coleman, *An investigation of the NO/H₂/O₂ reaction on noble-metal catalysts at low temperatures under lean-burn conditions*, Applied Catalysis B: Environmental, 23, 115-121, **1999**.
- [9] J.-I. Yang, H. Jung, *The effect of temperature on NO_x reduction by H₂ in the presence of excess oxygen on a Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst*, Chemical Engineering Journal, 146, 11-15, **2009**.
- [10] Pârvulescu et al., *Catalytic removal of NO*, Catalysis Today, 46, 233-316, **1998**.
- [11] M. Lackner, *Lasers in Chemistry: Probing matter*, Wiley-VCH, **2008**.

- [12] LaVision Manual: *Tunable LIF*.
- [13] M. Hartmann, S. Lichtenberg, N. Hebben, D. Zhang, O. Deutschmann, *Experimentelle Untersuchung der katalytischen Partialoxidation von Modellkraftstoffen unter definierten Randbedingungen*, Chemie Ingenieur Technik, 81, 909-918, **2009**.
- [14] W. Herres, J. Gronholz, *Understanding FT-IR Data Processing*, Comp. Anw. Lab., 5, 352, **1984**.
- [15] H. Günzler, H. Gremlich, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, Wiley-VCH, 4. Auflage, **2003**.
- [16] mks: MultigasTM Analyser Hardware Instruction Manual.
- [17] MS4 Analysentechnik, Hydrogen Monitoring System Manual.
- [18] J. Hoffmann, *Taschenbuch der Messtechnik*, Fachbuchverlag Leipzig, 3. Auflage, **1997**.
- [19] J.K. Brown and A.C. Luntz, *NO sticking on a Pt (111) surface*, Chemical Physics Letters, 204, 451-454, **1993**.
- [20] O. Deutschmann, F. Behrendt, *Interaction of transport and chemical kinetics in catalytic combustion of H₂/O₂ mixtures on Pt*, Proc. of the 8th International Symposium on Transport Phenomena in Combustion, 166-175, Taylor and Francis Publ., **1996**.
- [21] V. Balakotaiyah, M.P. Harold, *Selective catalytic reduction of NO by H₂ in O₂ on Pt/BaO/Al₂O₃ monolith NO_x storage catalysts*, Appl. Catal. B: Environ., 77, 395-408, **2008**.
- [22] D. Chan, *Mechanismusentwicklung für die Umsetzung von NO zu NO₂ über Platin*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2010**.
- [23] A. Lindholm, L. Olsson, *Detailed kinetic modeling of NO_x storage and reduction with hydrogen as the reducing agent and in the presence of CO₂ and H₂O over a Pt/Ba/Al catalyst*, Journal of Catalysis, 258, 273-288, **2008**.
- [24] A. Lindholm, L. Olsson, *A kinetic study of NO_x reduction over Pt/SiO₂ model catalysts with hydrogen as the reducing agent*, Topics in Catalysis, 42-43, 83-89, **2007**.

- [25] O. Deutschman, S. Tischer et al., *DETCHEM version 2.3*, www.DETCHEM.com, **2010**.
- [26] S.S. Mulla et al., *Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and catalyst deactivation*, *Journal of Catalysis*, 241, 389-399, **2006**.
- [27] L. Olsson, E. Fridell, *The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO₂ ↔ NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃*, *Journal of Catalysis*, 210, 340-353, **2002**.

Kapitel 7

Appendix

Verwendete Reaktionsmechanismen

SURFACE	MECHANISM	NO-OXIDATION			A [mol,cm,s]	β	E_a [kJ/mol]

STICK							
O2	+(Pt)	+(Pt)	>O(Pt)	+O(Pt)	2.500E-02	0.0	21
O(Pt)	+O(Pt)	>(Pt)	+(Pt)	+O2	1.898E+20	0.0	217.55
SO(Pt)						0.0	128.40

STICK							
NO	+(Pt)	>NO(Pt)			8.500E-01	0.0	0.00
NO(Pt)	>(Pt)	+NO			2.661E+14	0.0	121.30
SO(Pt)						0.0	45.20

STICK							
NO2	+(Pt)	>NO2(Pt)			9.700E-01	0.0	0.00
NO2(Pt)	>(Pt)	+NO2			3.758E+14	0.0	87.90
SO(Pt)						0.0	67.00

NO(Pt)	+O(Pt)	>NO2(Pt)	+(Pt)		1.000E+23	0.0	136.00
SO(Pt)						0.0	18.40
NO2(Pt)	+(Pt)	>NO(Pt)	+O(Pt)		2.661E+24	0.0	61.30
SO(Pt)						0.0	-24.00

END							

Abbildung 7.1: Reaktionsmechanismus für die NO-Oxidation nach [22]

SURFACE	MECHANISM	NO & H2 Oxidation			A [mol,cm,s]	β	E_a [kJ/mol]

O2	+(Pt)	+(Pt)	>O(Pt)	+O(Pt)	1.800E+21	-0.5	0.00
O(Pt)	+O(Pt)	>(Pt)	+(Pt)	+O2	1.898E+20	0.0	217.55
SO(Pt)						0.0	128.40

STICK							
NO	+(Pt)	>NO(Pt)			8.500E-01	0.0	0.00
NO(Pt)	>(Pt)	+NO			2.661E+14	0.0	108.00
SO(Pt)						0.0	45.20

STICK							
NO2	+(Pt)	>NO2(Pt)			9.700E-01	0.0	0.00
NO2(Pt)	>(Pt)	+NO2			3.758E+14	0.0	97.90
SO(Pt)						0.0	67.00

NO(Pt)	+(Pt)	>N(Pt)	+O(Pt)		3.700E+21	0.0	93.00
N(Pt)	+O(Pt)	>NO(Pt)	+(Pt)		3.700E+21	0.0	68.20

N(Pt)	+N(Pt)	>N2	+(Pt)	+(Pt)	3.700E+21	0.0	79.50

NO(Pt)	+O(Pt)	>NO2(Pt)	+(Pt)		1.000E+23	0.0	142.00
SO(Pt)						0.0	18.40
NO2(Pt)	+(Pt)	>NO(Pt)	+O(Pt)		2.661E+23	0.0	100.30
SO(Pt)						0.0	-24.00

STICK							
H2	+(Pt)	+(Pt)	>H(Pt)	+H(Pt)	4.600E-02	0.0	0.00
S(Pt)						-1.0	0.00

STICK							
H	+(Pt)	>H(Pt)			1.000E+00	0.0	0.00

H(Pt)	+H(Pt)	>(Pt)	+(Pt)	+H2	3.700E+21	0.0	67.40
SH(Pt)						0.0	6.00

STICK							
H2O	+(Pt)	>H2O(Pt)			7.500E-01	0.0	0.00
H2O(Pt)	>(Pt)	+H2O			1.000E+13	0.0	40.30

STICK							
OH	+(Pt)	>OH(Pt)			1.000E+00	0.0	0.00
OH(Pt)	>(Pt)	+OH			1.000E+13	0.0	192.80

H(Pt)	+O(Pt)	=OH(Pt)	+(Pt)		3.700E+21	0.0	11.50

OH(Pt)	+H(Pt)	=H2O(Pt)	+(Pt)		3.700E+21	0.0	17.40

OH(Pt)	+OH(Pt)	=H2O(Pt)	+O(Pt)		3.700E+21	0.0	48.20

END							

Abbildung 7.2: Reaktionsmechanismus für die H₂- und NO-Oxidation unter Verwendung kinetischer Parameter aus [23]

<pre> {verbose y} {include parameters.inp} {include species.inp} <MECHANISM> <SURFACE name="Pt"> file="mech.adj" </SURFACE> </MECHANISM> <SURFACE-MODEL> <CHEMSURF> time=1 maxiter=1000 </CHEMSURF> Fcatgeo=19 {include "washcoat.inp"} </SURFACE-MODEL> <CHANNEL Version=2.0> <BASICS> title="COExperimentCPOX" ngrid=15 zmax= 3e-3 rmax= 3.894e-4 </BASICS> <SECTION> gaschem=n <WALL> adiabatic=n surfchem=y </WALL> </SECTION> </pre>	<pre> <SOLVER> hini=1.e-8 hmax=0.01 timeout=600 </SOLVER> <OUTPUT> outg=y outs=y outflux=y summary=y file=1 monitor=1 molefrac=y </OUTPUT> <INLET> T0= {get T} u0= {get u} p= 1.013E+05 <MOLEFRAC> NO 800E-06 NO2 200E-06 O2 0.12 N2 * </MOLEFRAC> </INLET> <TPROFILE> adiabatic=y </TPROFILE> </CHANNEL> </pre>
---	--

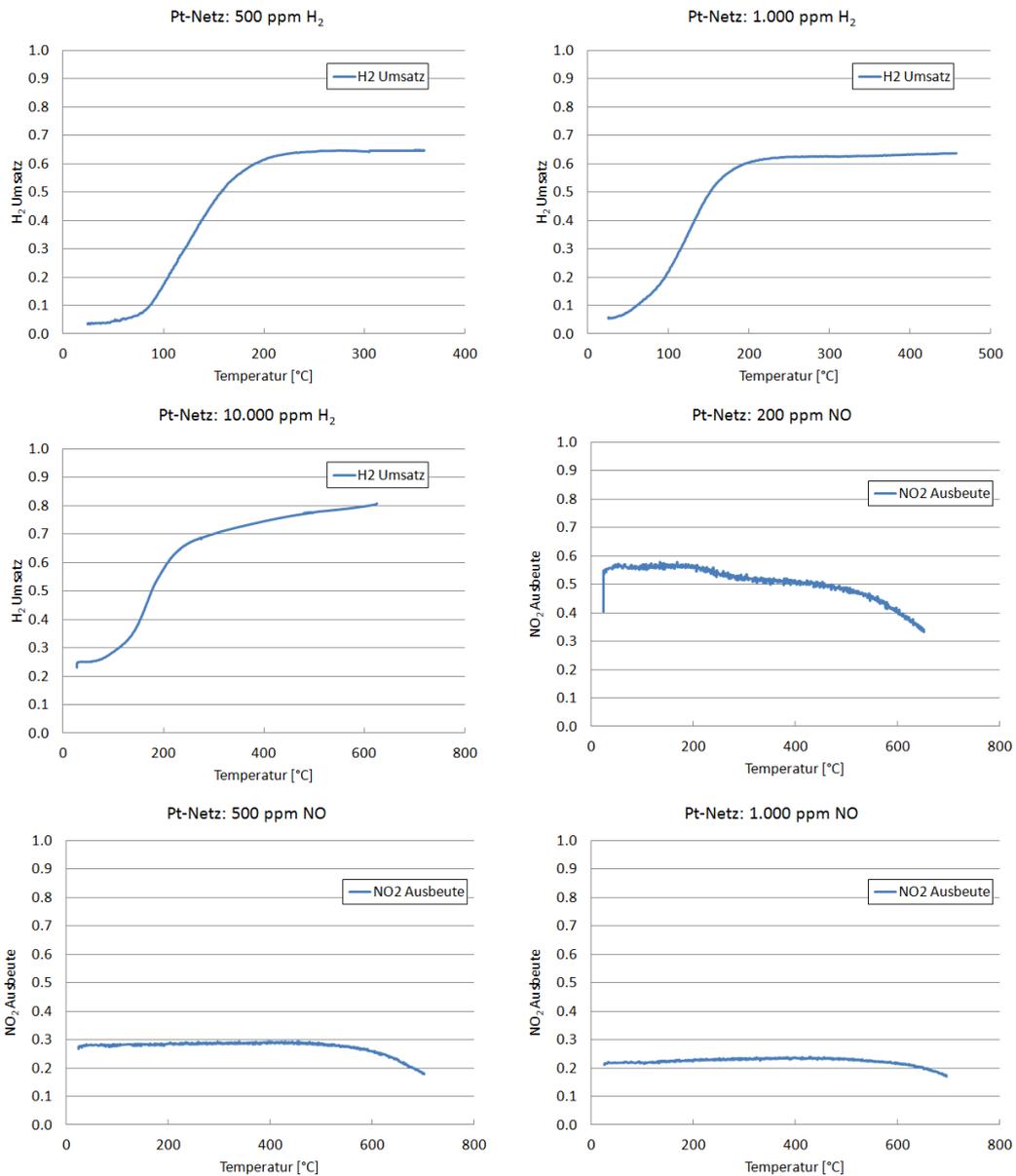
Abbildung 7.3: Inputfile der NO-Oxidation simuliert mit DETCHEM^{CHANNEL} [25]

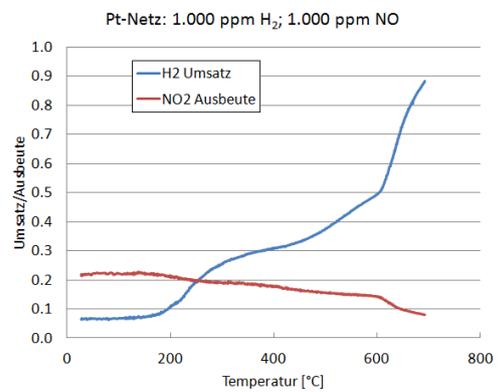
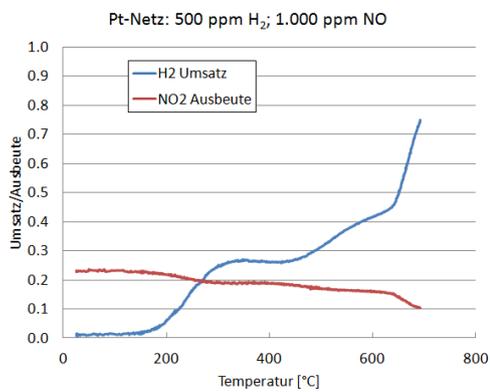
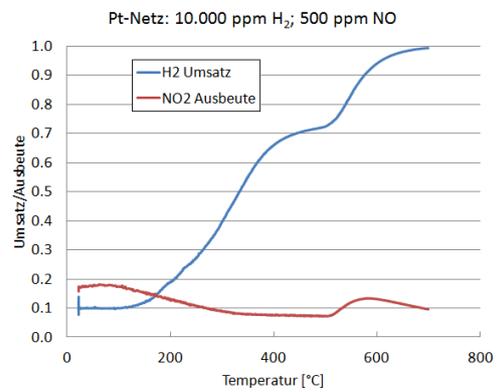
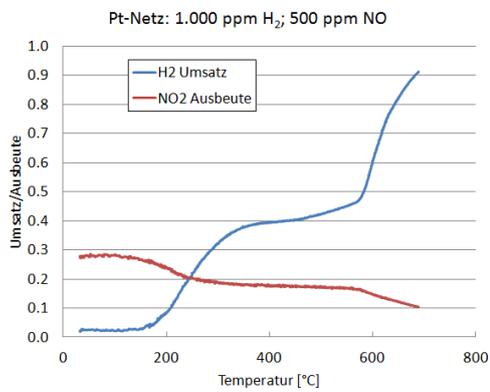
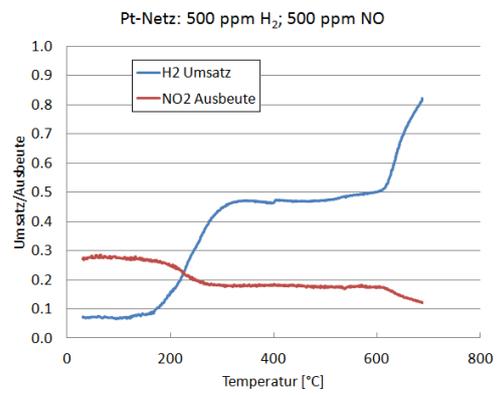
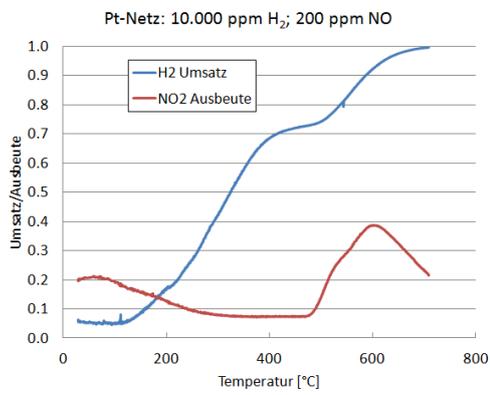
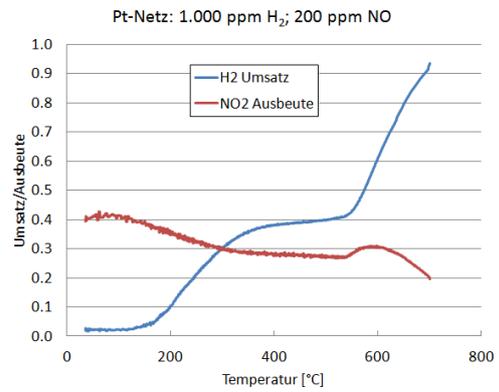
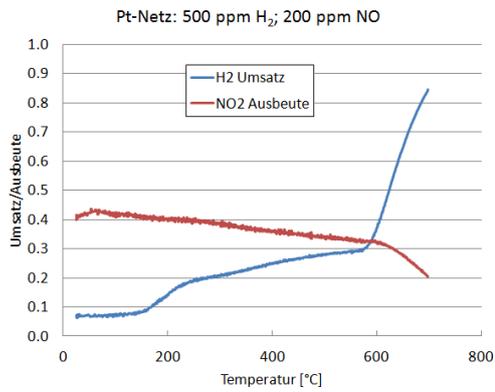
<pre> {verbose y} {include parameters.inp} {include species.inp} <MECHANISM> <SURFACE name="Pt"> file="mech.adj" </SURFACE> </MECHANISM> <SURFACE-MODEL> <CHEMSURF> time=1 maxiter=1000 </CHEMSURF> Fcatgeo=19 {include "washcoat.inp"} </SURFACE-MODEL> <CHANNEL Version=2.0> <BASICS> title="COExperimentCPOX" ngrid=15 zmax= 3e-3 rmax= 3.894e-4 </BASICS> <SECTION> gaschem=n <WALL> adiabatic=n surfchem=y </WALL> </SECTION> </pre>	<pre> <SOLVER> hini=1.e-8 hmax=0.01 timeout=600 </SOLVER> <OUTPUT> outg=y outs=y outflux=y summary=y file=1 monitor=1 molefrac=y </OUTPUT> <INLET> T0= {get T} u0= {get u} p= 1.013E+05 <MOLEFRAC> NO 200E-06 H2 10000E-06 O2 0.12 N2 * </MOLEFRAC> </INLET> <TPROFILE> adiabatic=y </TPROFILE> </CHANNEL> </pre>
---	--

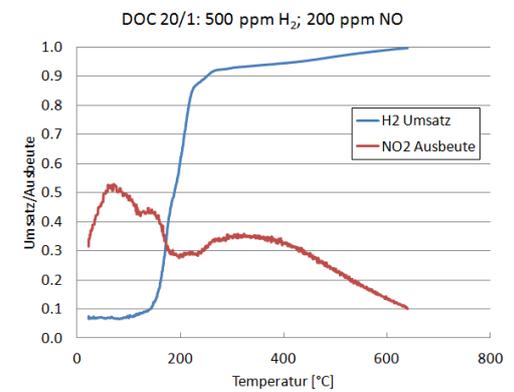
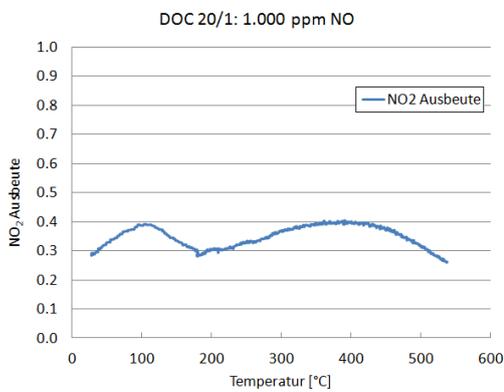
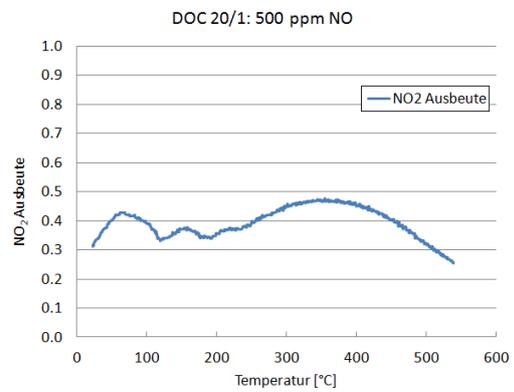
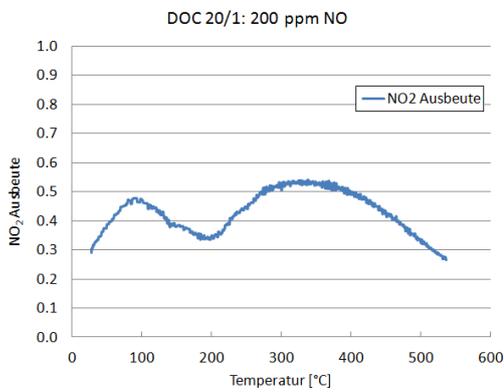
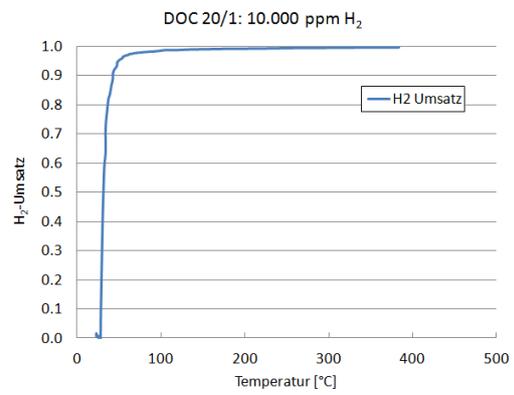
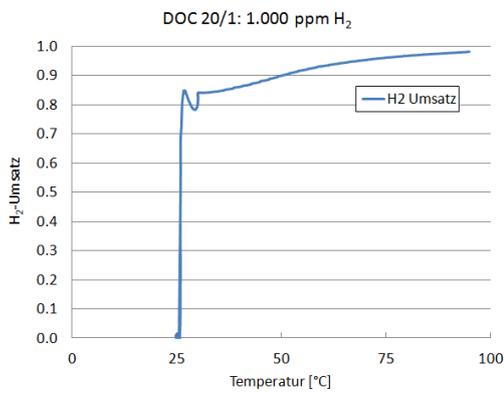
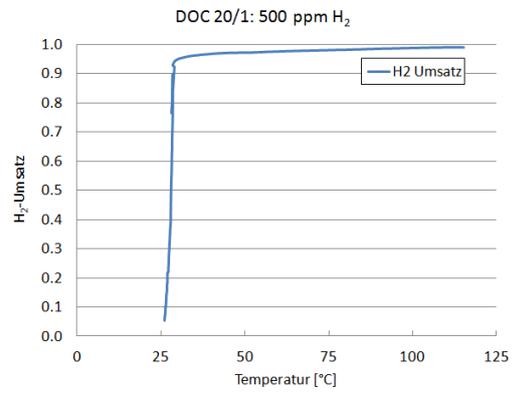
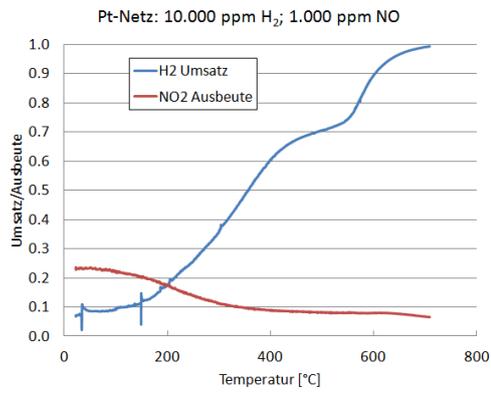
Abbildung 7.4: Inputfile des H₂-Light-Off simuliert mit DETCHEM^{CHANNEL} [25]

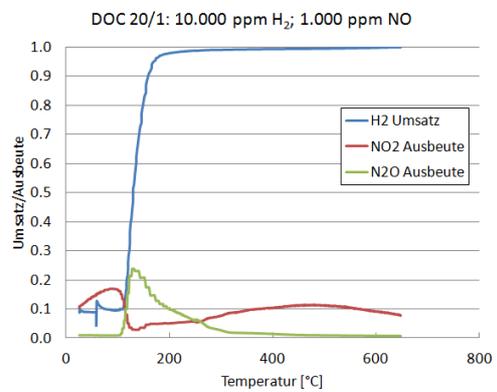
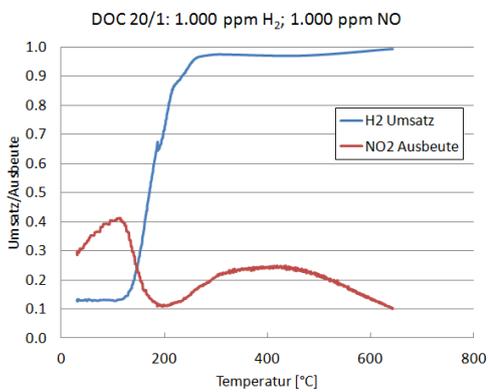
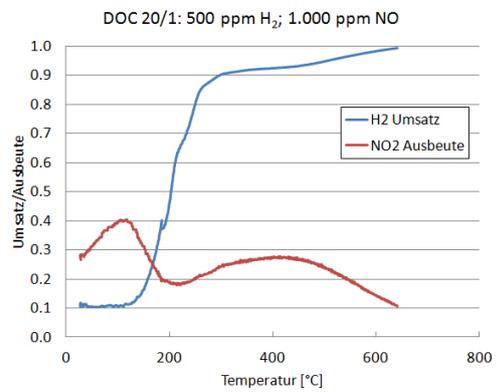
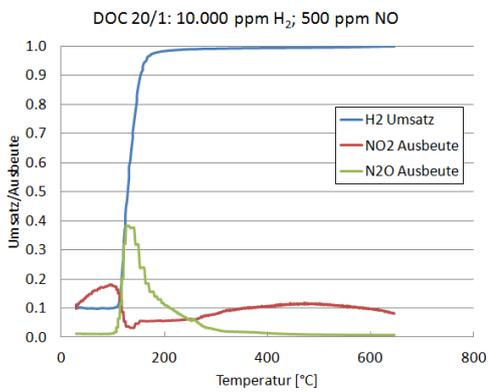
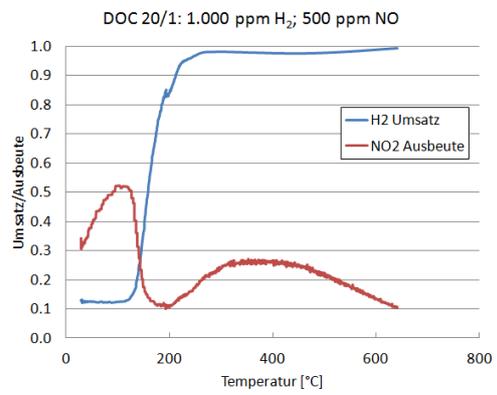
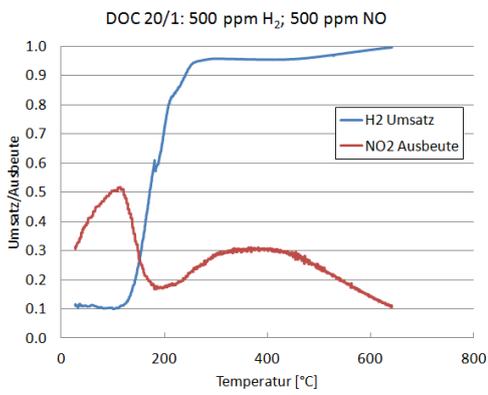
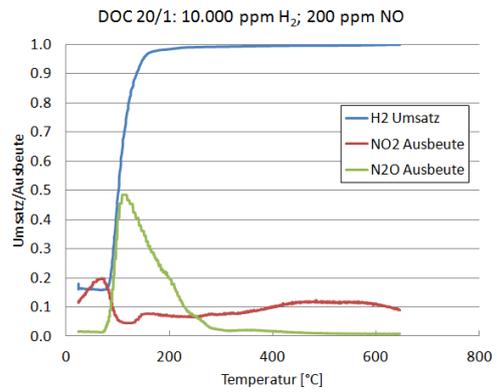
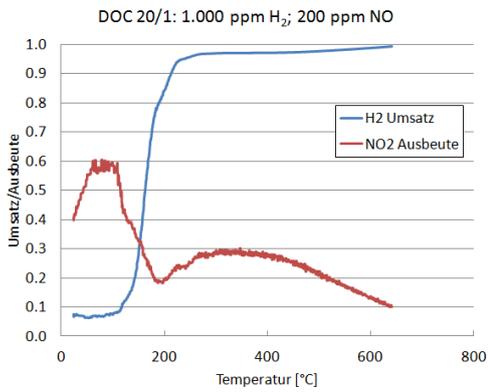
Experimentelle Messungen

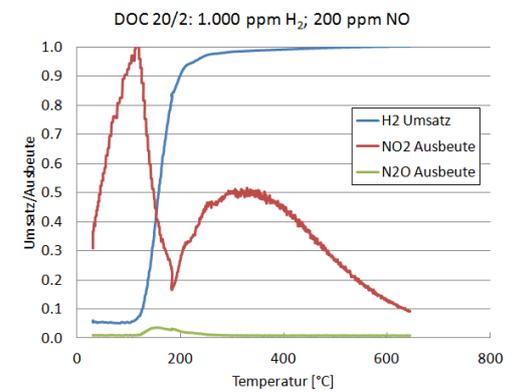
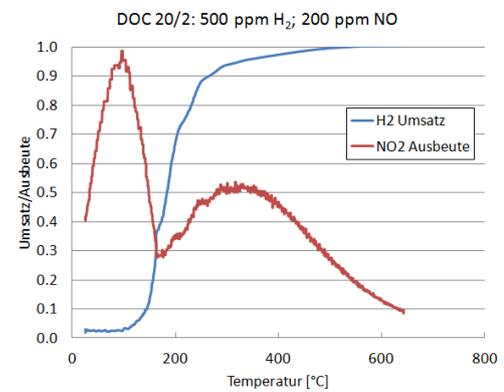
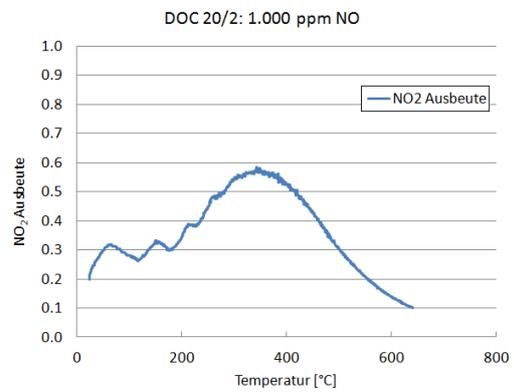
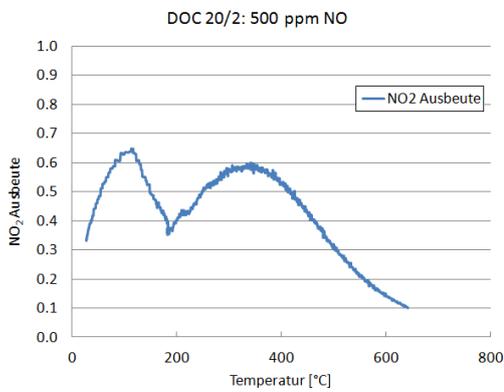
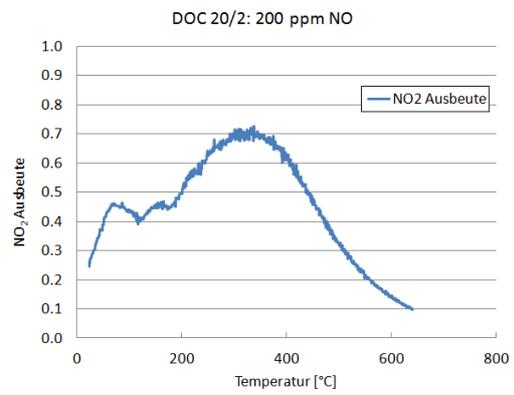
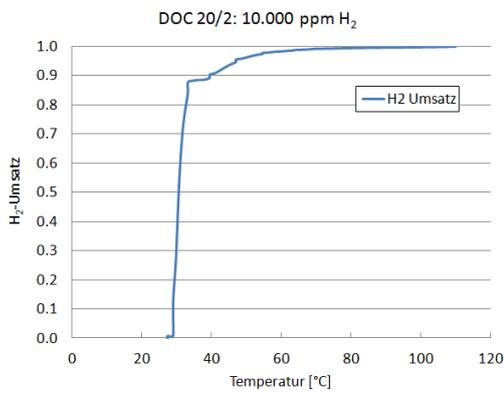
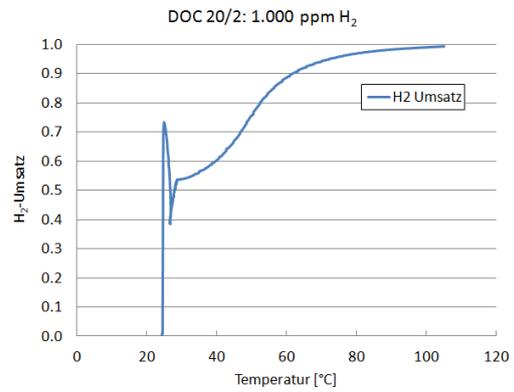
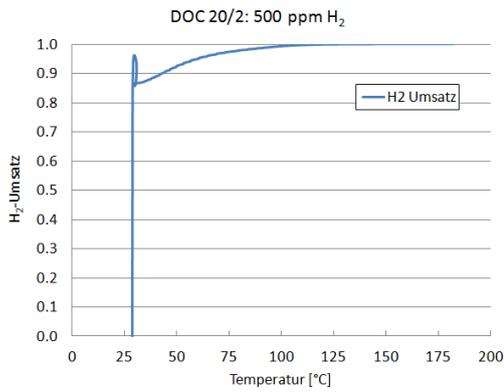
Übersicht über die H₂-Umsätze, NO₂- sowie N₂O-Ausbeuten der untersuchten Katalysatorsysteme:

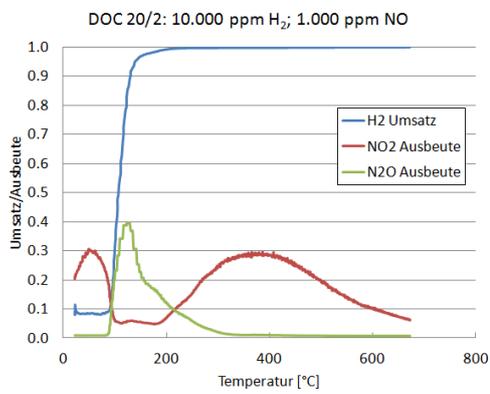
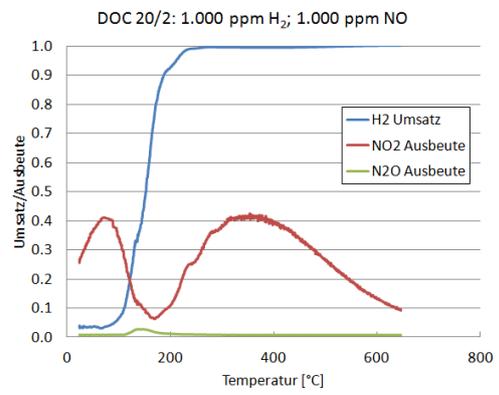
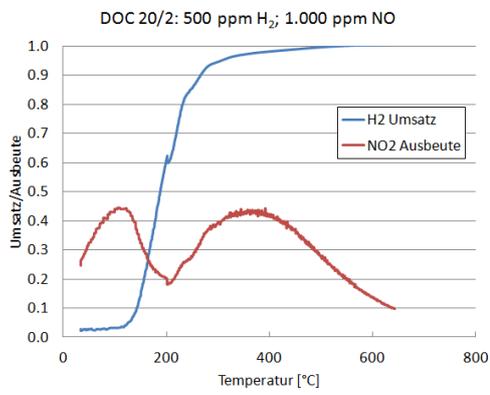
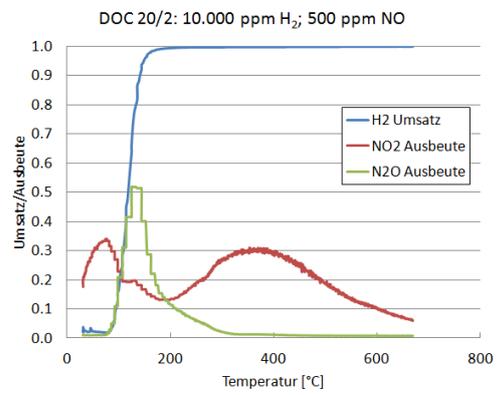
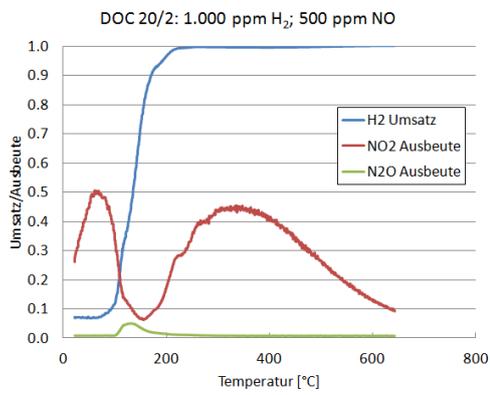
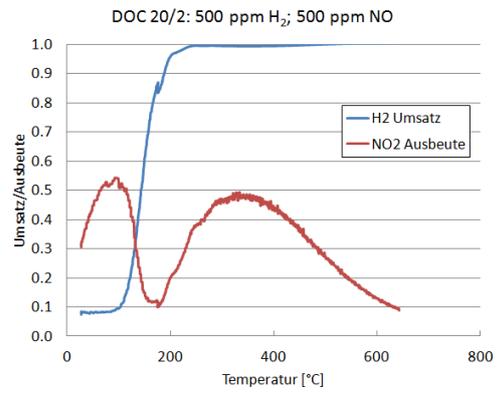
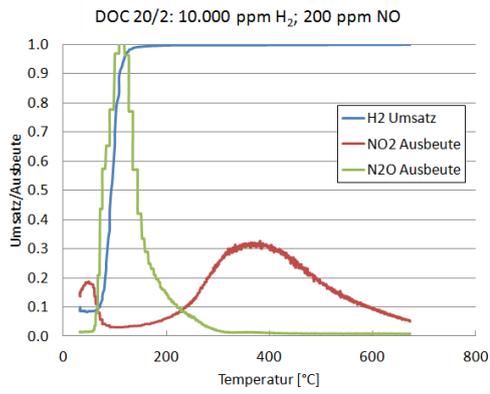












Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den 17.10.2011