

---

# **UNTERSUCHUNG DER CEROXID-SPEICHERKOMPONENTE VON NO<sub>x</sub>-SPEICHERKATALYSATOREN**

**DIPLOMARBEIT**

ANGEFERTIGT AM INSTITUT FÜR  
TECHNISCHE CHEMIE UND POLYMERCHEMIE

DER UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH)

ARBEITSKREIS PROF. DR. O. DEUTSCHMANN

VON MARCO HARTMANN  
**KARLSRUHE, AUGUST 2006**

---

---

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1) Motivation und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
1.1 Bedeutung der Autoabgaskatalyse	1
1.2 NO <sub>x</sub> -Problematik bei Mager-Mix- und Dieselmotoren	1
1.3 Aufgabenstellung der Diplomarbeit	2
<b>2) Stand der Technik</b>	<b>5</b>
2.1 Prinzipieller Aufbau von Autoabgaskatalysatoren	5
2.2 NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysatoren	9
2.3 CeO <sub>2</sub> in der Autoabgaskatalyse	12
2.3.1 CeO <sub>2</sub> als Promotor	12
2.3.2 CeO <sub>2</sub> als Sauerstoffspeicher	14
2.4 Detaillierte Modellierung komplexer Reaktionssysteme	16
<b>3) Charakterisierung der Modellkatalysatoren</b>	<b>19</b>
3.1 Spezifikation und Zusammensetzung der Modellkatalysatoren	19
3.2 Verwendete Methoden zur Charakterisierung der Modellkatalysatoren	20
3.2.1 <i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)</i>	20
3.2.2 <i>Röntgenbeugung (XRD)</i>	21
3.2.3 <i>Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)</i>	24
3.2.4 <i>CO-Chemisorptionsmessungen</i>	25
3.3 Experimentelle Ergebnisse	26
3.3.1 <i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)</i>	26
3.3.1.1 Platin	27
3.3.1.2 Ceroxid	28
3.3.1.3 Räumliche Nähe von Platin und Ceroxid	29
3.3.2 <i>Röntgenbeugung (XRD)</i>	30
3.3.2.1 Washcoatzusammensetzung	30
3.3.2.2 Partikelgrößenbestimmung aus Linienverbreiterung (LBA)	35
3.3.3 <i>Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)</i>	36
3.3.4 <i>CO-Chemisorptionsmessungen</i>	37
3.4 Diskussion der Ergebnisse	38



# 1. Motivation und Aufgabenstellung

## 1.1. Bedeutung der Autoabgaskatalyse

Durch den Verbrennungsmotor hat sich für die Menschen seit der Verbreitung der ersten Automobile vor über 100 Jahren eine bis dahin ungeahnte Mobilität für den Personen- und Warentransport ergeben, die aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken ist <sup>[1]</sup>. Der massive Gebrauch dieser Technologie und deren bis heute ansteigende Verbreitung, insbesondere in Hinblick auf die zunehmende Industrialisierung Asiens, führt aber auch zu einer erheblichen Belastung der Umwelt <sup>[2]</sup>. Nach einer Studie der Vereinten Nationen <sup>[3]</sup> leben bereits heute über 600 Mio. Menschen in Gegenden mit akuttoxischer Luftverschmutzung, die auf Straßenverkehr zurückgeführt wird. Neben motorischen Maßnahmen, die eine Vermeidung oder Minderung der Schadstoffentwicklung ins Auge fassen, ist die Nachbehandlung von Abgasen mittels entsprechender Abgaskatalysatoren von zentraler Bedeutung. Um die Umweltbelastungen durch Verbrennungsmotoren in Grenzen halten zu können, müssen auch in Zukunft große Anstrengungen auf diesem Feld unternommen werden.

Moderne Abgasnachbehandlungssysteme wie der Drei-Wege-Katalysator können die Emissionen der wichtigsten umweltgefährdenden Schadstoffe um bis zu 96% mindern <sup>[4]</sup>. Das Prinzip des Drei-Wege-Katalysators beruht dabei auf der Tatsache, dass an einem Edelmetall-Katalysator sowohl CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons, HC) oxidiert, als auch Stickoxide (NO<sub>x</sub>) simultan zu molekularem Stickstoff reduziert werden können <sup>[5]</sup>. Voraussetzung hierfür ist, dass die Luftzahl  $\lambda$  in einem engen Bereich, dem so genannten  $\lambda$ -Fenster, um die für die Oxidation notwendige stöchiometrische Zusammensetzung  $\lambda=1$  eingestellt wird. Bei Nachbehandlung mit einem Drei-Wege-Katalysator betragen die Schadstoffkonzentrationen in einem typischen Autoabgas im gesamten Abgasstrom nur noch 0,05% HC (entspricht 95% Umsatz), 0,2% CO (96% Umsatz) und 0,02% NO (80% Umsatz) <sup>[6]</sup>.

Autoabgaskatalysatoren bilden zudem einen der größten Märkte für chemische Reaktoren überhaupt. Derzeit werden weltweit mehr als 400.000.000 Autoabgaskatalysatoren eingesetzt, deren Stoffumsatz mehrere Megatonnen pro Jahr <sup>[7]</sup> beträgt.

## 1.2. NO<sub>x</sub>-Problematik bei Mager-Mix- und Dieselmotoren

Eine Möglichkeit zur Minderung der Umweltbelastung liegt in der verbesserten Ausnutzung des Energieinhaltes der Kraftstoffe <sup>[8]</sup>, durch eine höhere Konversion der Wärmeenergie in nutzbare Arbeit. Hierzu werden immer mehr so genannte Mager-Mix-Motoren eingesetzt <sup>[27]</sup>, die, analog

zu Dieselmotoren, den Treibstoff mit einem Überschuss an Sauerstoff verbrennen. Unter diesen Betriebsbedingungen werden aber die herkömmlichen Drei-Wege-Katalysatoren unwirksam. Zwar können Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe weiterhin an herkömmlichen Edelmetallkatalysatoren im sauerstoffreichen Abgasstrom zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden, aber zur Entfernung der Stickoxide auf konventionellem Wege liegen keine ausreichenden Konzentrationen an Reduktionsmittel im Abgas mehr vor.

Um Stickoxide, die als Primärschadstoffe für eine Vielzahl von Umweltproblemen verantwortlich gemacht werden <sup>[9]</sup>, dennoch aus dem Abgasstrom beseitigen zu können, wird in neuerer Zeit die Einführung eines Speicherkatalysators für Stickoxide vorgeschlagen <sup>[8]</sup>. Bei NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren werden die bei dem Verbrennungsvorgang entstandenen Stickoxide als Erdalkalimetallnitrate eingespeichert. Dazu wird im Abgas das hauptsächlich vorhandene NO zuerst von der Edelmetallkomponente zu NO<sub>2</sub> oxidiert und dieses anschließend von der Speicherkomponente Bariumcarbonat als Bariumnitrat gespeichert. In periodischen Abständen wird der Katalysator regeneriert und damit wieder in seinen Anfangszustand überführt. Hierfür wird die Betriebsweise des Motors mit Hilfe der Motorsteuerung so verändert, dass im Abgas kurzfristig fette, d.h. reduktionsmittelreiche Bedingungen herrschen. Als Reduktionsmittel für freigesetztes NO<sub>x</sub> stehen dann vor allem CO und Wasserstoff, in kleinen Mengen auch unverbrannte Kohlenwasserstoffe zur Verfügung.

Obwohl die prinzipielle Funktion des Speicherkatalysators bekannt ist, sind die tatsächlich ablaufenden Vorgänge, insbesondere an den Speichermaterialien, bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Um die Regeneration zu optimieren ist ein weitaus tieferes Verständnis des Zusammenspiels der einzelnen Komponenten des Abgaskatalysators erforderlich. Bis zu seiner eventuellen Serienreife bleibt der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator Thema vieler Forschungs- und Entwicklungsarbeiten.

### **1.3. Aufgabenstellung der Diplomarbeit**

Das Ziel dieser Arbeit ist das bessere Verständnis und die Vorhersage der an den Edelmetallkomponenten des Abgaskatalysators ablaufenden Reaktionen, sowie die Einflüsse und die Speicherfähigkeit einzelner Washcoat-Komponenten während der Reaktion von NO<sub>x</sub> an der Bariumspeicherkomponente. Bei diesen Vorgängen spielen insbesondere Cer-Mischoxide als Promotoren und bei der Speicherung von Sauerstoff eine tragende Rolle. Erst bei genauer Kenntnis der an dieser Speicherkomponente ablaufenden komplexen Prozesse im Zusammenhang mit dem restlichen Reaktionsgeschehen und einer auf dieser Grundlage aufbauenden, detaillierten Modellierung wird das volle Potential der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator-technologie nutzbar, da die Betriebszustände des Motors und des Katalysatorsystems ständig aufeinander abgestimmt werden müssen.

Gegenstand der experimentellen Untersuchungen sind Modellkatalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert und reaktionskinetisch vermessen wurden. Hierfür sind unterschiedlich beschichtete Abgaskatalysatoren hinsichtlich ihrer aktiven Komponenten untersucht worden. Im Vordergrund stehen dabei Untersuchungen zur Morphologie und Oberflächenverteilung der beteiligten aktiven Komponenten, insbesondere der Sauerstoffspeicherstellen ( $\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-x}$ ). Weiterhin ist die Sauerstoffspeicherung anhand der CO Oxidation bei variabler Sauerstoffkonzentration sowohl in der Fett- als auch in der Magerphase hinsichtlich ihrer Reaktionskinetik untersucht worden.

Für die Modellierung der Reaktionen konzentrierten sich die Arbeiten auf die detaillierte Beschreibung der reversiblen Sauerstoffabgabe (Freisetzung und Regenerierung) durch Ceroxid und die Einbindung dieser Beschreibung in bereits existierende detaillierte Modelle. Basierend auf dem Kenntnis der ablaufenden Vorgänge lassen sich durch Kopplung von chemischen Reaktionen mit Massen- und Wärmetransport nichtlineare Gleichungssysteme aufstellen, mit deren Lösung sich komplexe Sachverhalte mathematisch darstellen lassen <sup>[10]</sup>. Damit entsteht ein detailliertes Gesamtmodell des DeNO<sub>x</sub>-Speicher-katalysators, mit dessen Hilfe das instationäre und komplexe Verhalten durch Computerprogramme simuliert werden kann.

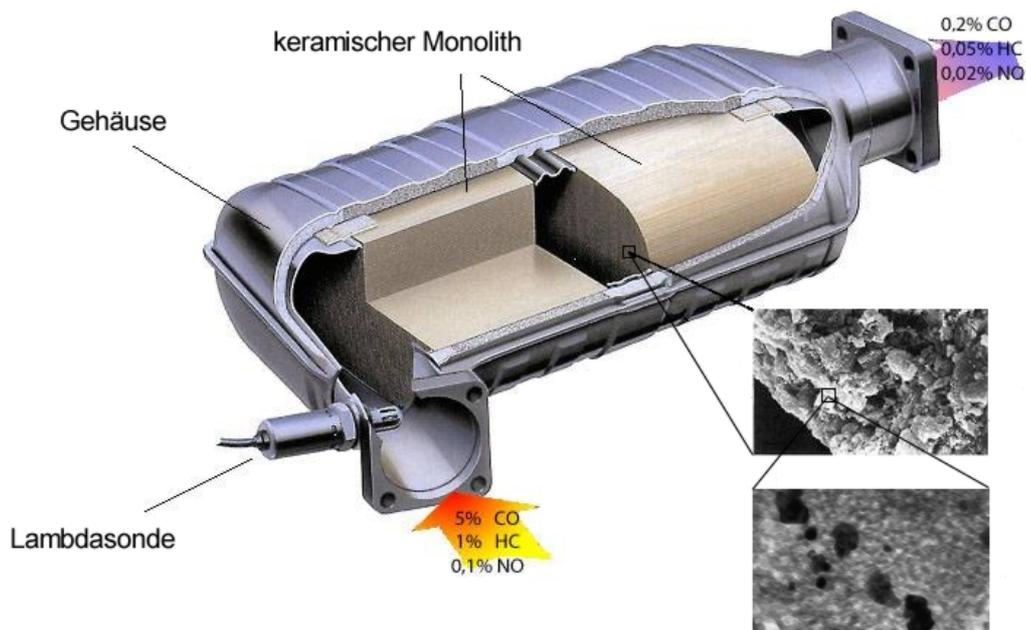


## 2. Stand der Technik

### 2.1 Prinzipieller Aufbau von Autoabgaskatalysatoren

Der Einsatz von Autoabgaskatalysatoren unterliegt im Vergleich zu stationär betriebenen Katalysatoren in der chemischen Industrie besonderen Herausforderungen <sup>[11]</sup>, denn im Gegensatz zu industriellen Anlagen unterliegt ein Abgaskatalysator den ständig wechselnden Betriebsbedingungen des Verbrennungsmotors. Insbesondere Temperatur und Volumenstrom des Abgases schwanken dabei stark innerhalb breiter Parameter (vgl. Stadtverkehr und Autobahn). So muss ein Autoabgaskatalysator zwar bereits beim Kaltstart schnell seinen Betrieb aufnehmen können, aber auch bei Spitzenlasten mit Abgastemperaturen von über 1000°C unbeschadet in Funktion bleiben. Hinzu kommen ein geringer Wartungsanspruch, lange Laufzeiten, geringes Gewicht und die wirtschaftlich Produktion eines technischen Reaktors, der mit Stückzahlen von 100 Mio. Einheiten <sup>[7]</sup> pro Jahr zu den meistverkauften katalytischen Reaktoren überhaupt zählt.

Die Konvertierung von Autoabgasen erfolgt mittels heterogener Katalyse. Dies geschieht meist an beschichteten Trägerkatalysatoren, bei denen auf ein stabiles Trägermaterial eine poröse Zwischenschicht mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche aufgebracht wird, auf welcher die aktiven Komponenten fein dispergiert vorliegen. Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau eines typischen Abgaskatalysators.



**Abbildung 2.1:** Aufbau eines typischen Autoabgaskatalysators. Abb. mit freundlicher Genehmigung der Fa. Eberspächer

Aufgrund ihres geringen Strömungswiderstandes haben sich in der Autoabgaskatalyse monolithische Wabenkörper gegenüber Katalysatorschüttungen durchgesetzt<sup>[12]</sup>. Hierfür werden keramische Metalloxide durch Extrusion als Monolithe mit parallelen, meist dreieckigen, quadratischen oder hexagonalen Einzelkanälen und einer Zelldichte von typischerweise 200 bis 1200 cpsi (channels per square inch, entspricht 31 bis 186 Kanälen pro cm<sup>2</sup>) gefertigt. Die optimale Dimensionierung des monolithischen Trägers unter den gegebenen technischen und chemischen Anforderungen, die individuell auf jede Problemstellung angepasst werden muss, stellt eine hohe Herausforderung an die Ingenieurwissenschaften dar. Aufgabe des Trägers ist es dabei die katalytisch aktiven Stoffe dem Abgas auf einer möglichst großen geometrischen Fläche pro Volumeneinheit zugänglich zu machen. Zwar kann die geometrische Oberfläche durch eine Erhöhung der Zelldichte gesteigert werden (100 auf 300 cpsi → 157 auf 260 cm<sup>2</sup> Oberfläche / cm<sup>3</sup> Volumen), aber der mit abnehmendem Zelldurchmesser stark ansteigende Strömungswiderstand setzt dieser Entwicklung Grenzen. Auch die Wahl der Wandstärke beeinflusst sowohl Gewicht und Volumen des Trägers, als auch sein mechanisches und thermisches Verhalten.

Zur Fertigung monolithischer Trägerkatalysatoren haben sich keramische Metalloxide als Werkstoffe in der Abgasnachbehandlung bewährt. Dabei erfüllt synthetisches Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat der Zusammensetzung  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , in idealer Weise die geforderte hohe mechanische Druckfestigkeit, thermische Belastbarkeit bis 1300°C bei gleichzeitiger Temperaturbeständigkeit, sowie geringer thermischer Ausdehnung<sup>[11]</sup>. Zudem vermittelt Cordierit allen in der Abgasnachbehandlung gängigen Washcoat-Beschichtungen, insbesondere  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , durch starke adhäsive Wechselwirkungen einen guten mechanischen Halt. Zur Herstellung eines Cordierit-Trägers werden die Ausgangsstoffe Kaolinit, Talk, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Siliziumdioxid fein zermahlen mit Wasser zu einer Paste verarbeitet, die anschließend mittels Spritzguss zum fertigen Wabenkörper extrudiert und bei 1400 °C gebrannt wird.

Da Cordierit-Wabenkörper für die Katalyse eine unter reaktionstechnischen Aspekten sehr kleine spezifische Oberfläche von weniger als 1 m<sup>2</sup>/g besitzen<sup>[12]</sup> ist es erforderlich die Oberfläche des Trägers durch Aufbringen einer Zwischenschicht, des so genannten Washcoats, zu vergrößern. Dabei ist aufgrund der Porenstruktur des Washcoats darauf zu achten, dass die Diffusion der Reaktanten zu den aktiven Zentren innerhalb des Katalysators möglichst nicht behindert wird.

Je nach Katalysator-technologie besteht diese Zwischenschicht aus Metalloxiden wie Aluminiumoxid, Titanoxid oder Siliziumdioxid, so dass Oberflächen von 70 (TiO<sub>2</sub>) bis 400 m<sup>2</sup>/g (SiO<sub>2</sub>) erreicht werden können. Da aber neben der Oberflächenvergrößerung die Stabilisierung einer größtmöglichen Dispersion und einer optimalen Haftung der aufgetragenen katalytischen Edelmetalle und Promotoren die zentrale Aufgabe eines Washcoats ist, steht bei der Wahl des

geeigneten Washcoats nicht nur das Material mit der größtmöglichen Oberfläche im Vordergrund. Weiterhin entscheiden auch Porengröße, Porenverteilung, Resistenz gegenüber Schadstoffen, optimale Haftung auf dem Trägermaterial und nicht zuletzt auch die Beständigkeit gegenüber Phasenumwandlungen bei den gegebenen Reaktionstemperaturen, über die Wahl der geeigneten Washcoat-Beschichtung.

In der Autoabgasnachbehandlung ist  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  das bedeutendste Material für die Herstellung von Zwischenschichten bei Trägerkatalysatoren <sup>[4]</sup>. Die genauen Eigenschaften des Washcoats können dabei durch Präparation, thermische Vorbehandlung und Zusatzstoffe beeinflusst und je nach Katalysatorenbeladung der Problemstellung angepasst werden. Eine typische  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Beschichtung hat eine spezifische Oberfläche von ca.  $150\text{ m}^2/\text{g}$  und besteht aus Ketten durchschnittlich  $20\text{-}50\text{ \AA}$  breiter  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikel, die ein polymeres Netzwerk bilden. Die genaue Präparation von Monolithen mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist Gegenstand unzähliger Patente, beinhaltet aber meist die Fällung von  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen aus saurerer Lösung, das Waschen des amorphen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die Tauchbeschichtung des Wabenkörpers mit dem gewonnenen Gel - alternativ mit einer gemahlenden, wässrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Paste - gefolgt von anschließendem Trocknen und Calzinieren im Heißluftstrom, um eine Verstopfung der Einzelkanäle zu vermeiden und eine homogene Washcoatdicke zu erreichen. Weiterhin lässt sich durch Zusatz von Stabilisatoren wie  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  die Alterung des Washcoats durch Phasenumwandlung oder Sinterung unterdrücken. Dieser Effekt beruht dabei auf der Minderung der Ionenbeweglichkeit von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$  in einer festen Lösung dieser Metalloxide in der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur <sup>[12]</sup>.

Der eigentliche Ort des Reaktionsgeschehens, die katalytisch aktiven Komponenten, wie beispielsweise die Edelmetalle Platin, Palladium oder Rhodium, werden in den verschiedensten Kombinationen fein verteilt auf dem Washcoat aufgebracht. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen wird durch die Oberflächenvergrößerung versucht mit möglichst wenig Katalysatormaterial einen größtmöglichen Effekt zu erzielen.

Aus diesem Grund ist die Dispersion neben der Beladung die wichtigste Kenngröße einer katalytisch aktiven Substanz <sup>[13]</sup>. Sie ist definiert als das Verhältnis der katalytisch aktiven Oberflächenplätze zu der theoretisch möglichen Anzahl an Oberflächenplätzen und ist damit ein Maß für die der heterogenen Katalyse effektiv zur Verfügung stehenden Oberflächenspezies bei einer gegebenen Beladung. Eine hohe Dispersion ist gleichbedeutend mit kleinen Edelmetallpartikeln und vielen aktiven Zentren, so dass eine möglichst große Dispersion bei der Präparation angestrebt wird. Die oben erwähnte theoretisch mögliche Anzahl von Oberflächenplätzen ergibt sich direkt aus der eingesetzten Menge der Katalysatorkomponente.

In der Praxis haben sich, abgesehen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  mittels  $\text{NH}_3$ , Edelmetalle als die wirksamsten Katalysatoren in der Abgasnachbehandlung durchgesetzt. Dabei zeichnen sich insbesondere Platin und Palladium durch hohe Oxidationskraft aus. Rhodium ist ein wirksamer Katalysator für die Umsetzung von  $\text{NO}$  mit Kohlenmonoxid. Iridium

findet begrenzt Anwendung als Katalysator für die Reaktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen bei mager betriebenen Motoren. Je nach Anwendungsgebiet sind viele Katalysatorkonzepte mit unterschiedlicher Edelmetallkombination entwickelt worden. Dabei hängen die Beladungsverhältnisse der einzelnen Edelmetalle zum einen von deren katalytischem Verhalten und Zusammenspiel mit anderen Edelmetallen ab, aber auch der Einfluss des Edelmetallmarktes spielt bei Preisen von 215 €/g Pt und 410 €/g Rh <sup>[14]</sup> eine große Rolle, um Abgaskatalysatoren wirtschaftlich als Serienprodukt herstellen zu können. Gängige Drei-Wege-Katalysatoren enthalten ca. 5 g Edelmetalle <sup>[7]</sup>.

Tabelle 2.1 erläutert verschiedene Katalysatorkonzepte mit ihren prinzipiellen Eigenschaften.

**Tabelle 2.1:** Stärken und Schwächen einzelner Katalysatorkonzepte <sup>[7]</sup>

<b>Edelmetall</b>	<b>Stärken</b>	<b>Schwächen</b>
Pd	Sehr gutes HC-Ansringverhalten Hochtemperaturstabilität Gute Drei-Wege-Aktivität	Schwefelempfindlichkeit geringer NO <sub>x</sub> -Umsatz unter fetten Abgasbedingungen
Pd/Rh, SL <sup>a</sup>	Geringere Schwefelempfindlichkeit Gute Drei-Wege-Aktivität	Eingeschränkte Hochtemperaturstabilität durch Pd/Rh Wechselwirkungen
Pd/Rh, DL <sup>b</sup>	Hochtemperaturstabil Sehr gutes HC-Ansringverhalten Sehr gute Drei-Wege-Aktivität Geringere Schwefelempfindlichkeit	
Pd/Rd/Rh, DL <sup>b</sup>	Wie Pd/Rh, DL jedoch mit verbesserter Schwefelresistenz	
Pt/Rh, DL <sup>b</sup>	Sehr gute Schwefelverträglichkeit Sehr gute Drei-Wege-Aktivität Sehr guten NO <sub>x</sub> Aktivität	Geringere Temperaturstabilität Schlechteres HC-Ansringverhalten im mageren Abgas

<sup>a</sup> single-layer Washcoat-Beschichtung

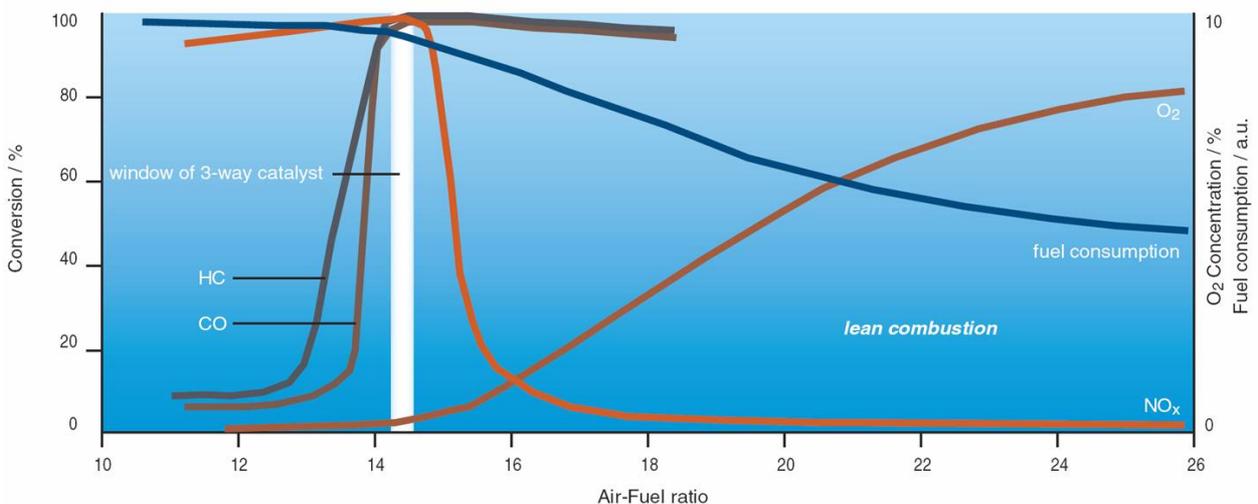
<sup>b</sup> double-layer Washcoat-Beschichtung

## 2.2 NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren

Wie unter 1.2. beschrieben lässt sich eine bessere Energieausnutzung des Kraftstoffes erzielen, wenn er mit einem Überschuss an Sauerstoff umgesetzt wird. Solche Mager-Mix-Motoren haben aber analog zu Dieselmotoren wesentlich höhere Stickoxid-Emissionen als  $\lambda$ -geregelt Ottomotoren, in deren Abgas wesentlich weniger Sauerstoff vorliegt und neben den Oxidationsreaktionen von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffe auch noch eine Reduktion der Stickoxide ablaufen kann (3-Wege-Katalysatoren). Ist die Sauerstoffkonzentration im Abgas zu hoch, kann aufgrund des immensen Überschuss an Oxidationsmittel keine Reduktion des NO<sub>x</sub> mehr erreicht werden. Abbildung 2.2 verdeutlicht diesen Sachverhalt anhand des Umsatzdiagramms eines Verbrennungsmotors; Tabelle 2.2 zeigt für beide Motorkonzepte typische Rohabgaszusammensetzungen.

**Tabelle 2.2:** Zusammensetzung eines typischen Rohabgases <sup>[7]</sup> (<sup>a</sup> HC – hydrocabons)

	Ottomotor	Dieselmotor
N <sub>2</sub>	73 Vol-%	76 Vol-%
CO <sub>2</sub>	11 Vol-%	7 Vol-%
H <sub>2</sub> O	13 Vol-%	7 Vol-%
O <sub>2</sub>	1,7 Vol-%	9,7 Vol-%
CO	1 Vol-%	0,05 Vol-%
HC <sup>a</sup>	0,1 Vol-%	0,03 Vol-%
NO <sub>x</sub>	0,2 Vol-%	0,05 Vol-%



**Abbildung 2.2:** Umsatzdiagramm eines Verbrennungsmotors bei Variation des Luft-Kraftstoffgemisches <sup>[8]</sup>.

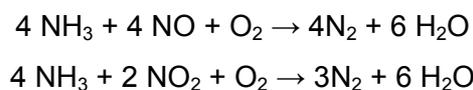
Stickoxide entstehen in heißen Verbrennungszonen des Motorzylinders bei Temperaturen von über 2500 °C durch die Reaktion freier Radikale mit atmosphärischem Stickstoff <sup>[6]</sup>. Es entsteht zum überwiegenden Anteil Stickstoffmonoxid, in geringen Mengen jedoch auch NO<sub>2</sub>. Zwar liegt die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration des NO bei Raumtemperatur nahezu bei Null, kühlt sich das Abgas aber schnell auf unter 1300 °C ab, stellt sich dieses Gleichgewicht nicht mehr ein. Je nach Betriebstemperatur und Luft/Kraftstoffgemisch emittiert ein Mager-Mix / Dieselmotor zwischen 100 und 600 ppm NO<sub>x</sub>.

Stickoxide sind Primärschadstoffe, die vielzählige Auswirkungen auf ökologische Kreisläufe haben <sup>[15]</sup>. Neben der Oxidation zu NO<sub>2</sub> und dessen Hydrolyse zu Salpetersäure, die als Niederschlag zu einer Übersäuerung von Böden und zur Schädigung historischer Gebäude führt („saurer Regen“), sind Stickoxide auch für die Bildung großer Mengen Ozons via Radikalkettenreaktion verantwortlich <sup>[9]</sup>. Dies führt insbesondere in urbanen Ballungsgebieten mit hoher Sonneneinstrahlung zu erheblichen Umweltbelastungen („photochemischer Smog“).

Im Rahmen des stark gestiegenen Verkehrsaufkommens und des zunehmenden Umweltbewusstseins wurden die Grenzwerte für NO<sub>x</sub>-Emissionen aus Autoabgasen immer weiter gesenkt. Diese Entwicklung hält auch mit der Einführung der EURO IV Norm an (rechtskräftig 2010), die eine weitergehende drastische Senkung der NO<sub>x</sub> Emission auf 0,2 g/km vorschreibt <sup>[16]</sup>.

Derzeit werden zwei Lösungsansätze zur Entstickung von Autoabgasen durch Nachbehandlung diskutiert und zur Marktreife entwickelt. Dabei handelt es sich zum einen um die selektive katalytische Reduktion (SCR – selective catalytic reduction) und zum anderen um die NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatortechnologie (NSR – NO<sub>x</sub> storage / reduction catalyst).

Bei der selektiven katalytischen Reduktion wird NO<sub>x</sub> selbst in Anwesenheit eines großen Sauerstoffüberschusses durch zusätzlich in das Autoabgas eingespritztes NH<sub>3</sub>, in einer Komproportionierungsreaktion zu elementarem Stickstoff reduziert:



Die Herausforderungen bei der Weiterentwicklung der SCR-Technologie liegen in der Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen, der Umwandlung eines geeigneten NH<sub>3</sub>-Precursors, der Vermeidung von NH<sub>3</sub>-Durchbruch und insbesondere der gezielten Einspritzung des Hilfsstoffes in das komplexe technische Reaktionssystem. Die SCR-Technologie wird für den Nutzfahrzeugbereich favorisiert, da sich dort der Einsatz zusätzlicher Betriebsstoffe und die damit einhergehende Gewichtszunahme einfacher realisieren lassen. Momentan gilt Harnstoff als aussichtsreicher Ammoniak-Precursor <sup>[5]</sup> und kommt bereits serienmäßig zum Einsatz.

Der zweite Lösungsansatz zur Minderung der Stickoxidemissionen, der Stickoxidspeicher-katalysator, ist Gegenstand dieser Arbeit. Er wurde in Anlehnung an den herkömmlichen Drei-Wege-Katalysator entwickelt, besitzt aber eine zusätzliche

Speicherkomponente mit der Stickoxide aus dem Abgas immobilisiert und chemisch gebunden werden können. Abbildung 2.3 zeigt hierzu die Wirkungsweise des Speicherkatalysators. Neben anderen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen zeichnet sich insbesondere  $\text{BaCO}_3$  aufgrund seiner relativ hohen Vergiftungsresistenz gegenüber Schwefelverbindungen aus. Zusätzlich kann  $\text{BaSO}_3$  bei hohen, aber in der Abgasnachbehandlung erreichbaren Temperaturen, unter fetten Betriebsbedingungen regeneriert werden. Da sich bevorzugt  $\text{NO}_2$  als Nitrat einspeichern lässt, wird zunächst das beim Verbrennungsvorgang hauptsächlich entstandene  $\text{NO}$  vollständig an der Edelmetallkomponente zu  $\text{NO}_2$  oxidiert. In einem kurzen Regenerationszyklus wird anschließend die Abgaszusammensetzung mit Hilfe der Motorsteuerung so verändert, dass unter sauerstoffarmen Betriebsbedingungen die Erdalkalimetallkomponente regeneriert und freigegebenes  $\text{NO}_x$  mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  oder unverbrannten Kohlenwasserstoffen an den Edelmetallkomponenten des Abgaskatalysators reduziert werden können. Dabei ist ein wesentliches Charakteristikum der  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren, dass der Regenerationszyklus mit zwei Sekunden wesentlich kürzer ist als der Einspeichervorgang mit einer Betriebsdauer von 60 bis 100 Sekunden. Aufgrund dieser Verhältnisse lässt sich der  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator auch bei kurzzeitigen kraftstoffreichen (fetten) Betriebsbedingungen im Mittel sauerstoffreich betreiben und damit insgesamt eine Kraftstoffersparnis erzielen.

Bereits heute setzen verschiedene Automobilhersteller vereinzelt  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren in Serienfahrzeugen ein. Dabei liegt das hauptsächliche Einsatzgebiet bei direkteinspritzenden, mager betriebenen Ottomotoren und bei Dieselmotoren. Bei den Ottomotoren liegt der Schwerpunkt vor allem bei Motoren mit FSI-Technologie <sup>[17]</sup> (z.B. VW Lupo FSI), bei Dieselmotoren bei der so genannten Common-Rail Technologie (z. B. Toyota Avensis).

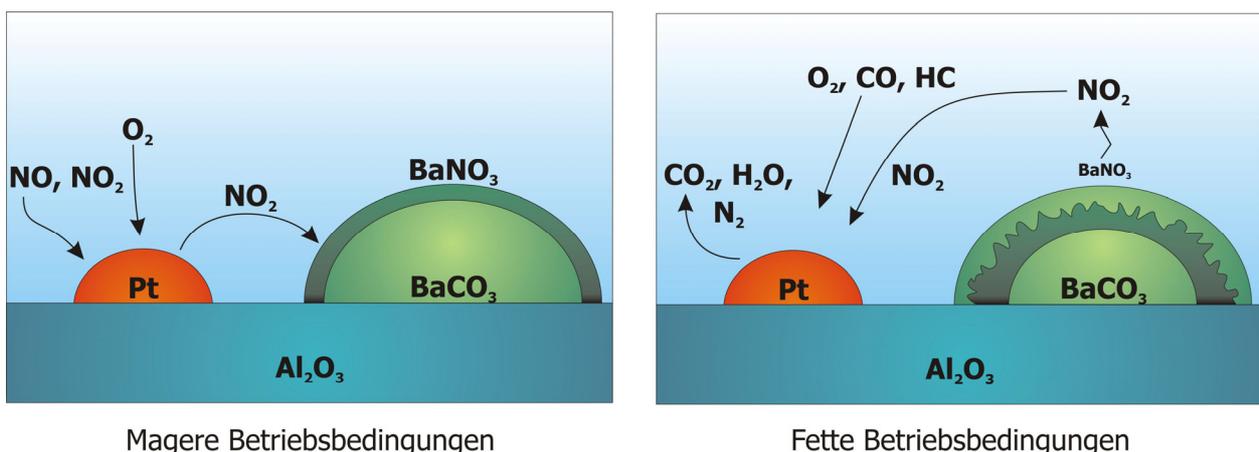


Abbildung 2.3: Wirkungsweise des  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysators <sup>[8]</sup>.

Gegenwärtig bereitet der  $\text{NO}_x$ -Speichertechnologie noch die Vergiftung der Speicherkomponente durch  $\text{SO}_2$  Probleme, da auch dieses als stabiles Bariumsulfat im Speicherkatalysator eingelagert werden kann, was die Betriebsdauer von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren merklich reduziert <sup>[28]</sup>. Die zunehmende Kraftstoffschwefelung durch stetig strenger werdende Umweltauflagen, ebnet dem Speicherkatalysator gegenwärtig ebenso den Weg, wie seinerzeit der Einsatz von Platinkatalysatoren in der Drei-Wege-Katalyse, erst durch die Entfernung des Tetraethylbleis aus dem Kraftstoff ermöglicht wurde.

Weiterhin sind auch die genauen Vorgänge während der Einspeicherung und Freisetzung der Stickoxide, insbesondere an den Speichermaterialien, bis heute nicht vollständig verstanden. Zwar ist das globale Reaktionsgeschehen bekannt, aber insbesondere über das Zusammenspiel der einzelnen katalytisch aktiven Komponenten ist noch zu wenig bekannt. Um die Regeneration zu optimieren, ist ein tieferes Verständnis der ablaufenden Reaktionen erforderlich. Gegenwärtig werden beispielsweise spill-over Reaktionen zwischen Edelmetall und  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente, sowie die Änderung der Partikelmorphologie („shrinking core Modell“) intensiv diskutiert <sup>[29]</sup>. Auch die Wechselwirkungen zwischen verbreiteten Promotoren wie Ceroxid, sind Gegenstand unzähliger Veröffentlichungen <sup>[12][22][30]</sup>. Bis zu einer breiten Anwendung in der Serienfertigung wird der  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator Thema vieler Forschungs- und Entwicklungsarbeiten bleiben.

## 2.3 $\text{CeO}_2$ in der Autoabgaskatalyse

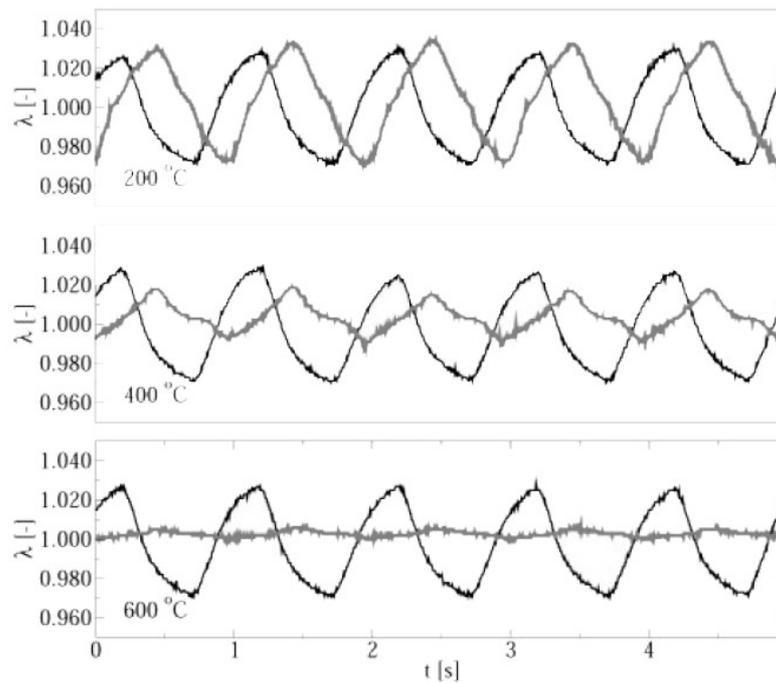
Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt neben der Charakterisierung der verwendeten Modellkatalysatoren auf der Untersuchung und Modellierung der Einflüsse von  $\text{CeO}_2$  auf das Reaktionsgeschehen, welches zur Speicherung von Sauerstoff und als Promotor auf dem Washcoat aufgebracht wird. Im Folgenden soll näher auf die Verwendung von Ceroxid in der Autoabgaskatalyse eingegangen werden.

### 2.3.1 $\text{CeO}_2$ als Speicherkatalysator

Spätestens seit der Einführung der Drei-Wege-Katalysatoren Mitte der 1990er Jahre sind Ceroxid - bzw. auf Ceroxid basierende Mischoxide - nicht mehr aus der modernen Abgasnachbehandlung wegzudenken. Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen zwischen vielen Reaktionspartnern in der Gasphase und dem mangelnden Zugang zur Erforschung unzähliger Oberflächenspezies sind viele Aspekte der positiven Auswirkungen dieses wichtigen Promotors noch nicht verstanden.

Der wohl wichtigste Beitrag von Ceroxid in der Abgaskatalyse ist seine Fähigkeit, in einer sauerstoffarmen, reduktiver Umgebung, wie sie im Abgasstrom bei fetten

Motorbetriebsbedingungen (hohes Kraftstoff zu Luftverhältnis) auftritt, Sauerstoff freizugeben <sup>[18]</sup>. Dabei gibt die Gleichung  $\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{CeO}_{2-x} + \frac{x}{2} \text{O}_2$  ein vereinfachtes Bild des Prozesses wieder, wie unter instationären Betriebsbedingungen Sauerstoff freigegeben und wieder eingespeichert werden kann. Diese Fähigkeit macht Cerroxid in der *geregelten* Drei-Wege-Katalyse zu einem bedeutenden Promotor, da dort die Sauerstoffkonzentration zwingend stöchiometrisch zum eingesetzten Kraftstoff ( $\lambda=1$ ) gehalten werden muss. Der Einsatz von Ceroxid mit dessen schnellen Aufnahme von Sauerstoff aus dem Abgas, und seiner erneuten Abgabe in das Reaktionsgeschehen führt zu einer deutlichen Glättung des  $\lambda$ -Signals <sup>[5]</sup> (siehe Abbildung 2.4) und ist neben der  $\lambda$ -Sonde das wichtigste Hilfsmittel bei der Kontrolle der Zusammensetzung des Luft/Kraftstoffgemisches. Die sehr schnell ablaufende Reduktion/Oxidation des Ceroxids liegt in der Defektstruktur und Nichtstöchiometrie der Verbindung begründet und kann durch Zugabe von Fremdionen noch weiter gesteigert werden. Zusätzlich hindern diese Fremdionen wie  $\text{Zr}^{4+}$  und  $\text{La}^{3+}$  auch die Bildung geordneter nichtstöchiometrischer Phasen wie  $\text{CeO}_{1,8}$  oder  $\text{CeO}_{1,89}$ , die die Sauerstoffspeicherung begrenzen können.  $\text{CeO}_2$  kristallisiert in der Fluoritstruktur und ist ferner ein guter Ionenleiter. Bereits bei Raumtemperatur tritt die Oxidationsreaktion bis tief in die Bulkphase ein, wobei die Reduktion typischerweise erst bei 200°C einsetzt <sup>[21]</sup>. Bei typischer Abgaszusammensetzung, Massenfluss und Beladung beträgt die Regenerationszeit bei einer Abgastemperatur von 300°C zur vollständigen Oxidation des Ceroxids nur etwa 0,5 Sekunden <sup>[18]</sup>. Eine wichtige Kenngröße für das Maß der Sauerstoffspeicherung ist dabei die Oxygen Storage Capacity (OSC). Sie setzt die gespeicherte Sauerstoffmenge zur eingesetzten Stoffmenge  $\text{CeO}_2$  ins Verhältnis ( $\text{mol O}_2 / \text{mol CeO}_2$ ) und ist durch temperaturprogrammierte Reduktionsexperimente (TPR) <sup>[26][31][32]</sup> zugänglich, wobei zwischen der totalen Sauerstoffspeicherfähigkeit (total-OSC) bei thermodynamischer Kontrolle und dynamischer Sauerstoffspeicherfähigkeit (dynamic-OSC) bei dynamischem Schwanken um  $\lambda=1$  unterschieden wird. Bei der Messung der Sauerstoffspeicherkapazität wird dabei sowohl der an der Oberfläche des Materials ausgetauschte Sauerstoff (schnelle Reaktion) als auch der „bulk-Sauerstoff“ erfasst, dessen Austausch durch die Bildung von Sauerstoff-Defektstellen diffusionskontrolliert erfolgt (langsame Reaktion).



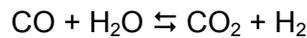
**Abbildung 2.4:**  $\lambda$ -Signal vor (schwarz) und nach (grau) einem kommerziellen 3-Wege-Katalysators. Die temperaturabhängige Dämpfung ist Folge des sauerstoffspeichernden  $\text{CeO}_2$ <sup>[5]</sup>.

### 2.3.2 $\text{CeO}_2$ als Promotor

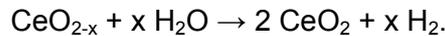
$\text{CeO}_2$  werden als Promotor gleich mehrere positive Auswirkungen auf das Katalysatorsystem zugesprochen<sup>[12][19]</sup>. (i) Die Zugabe von Ceroxid führt zu einer merklichen Stabilisierung der Dispersion aller in der Abgasnachbehandlung wichtigen Edelmetalle bis zu Temperaturen von 700 – 800 °C. Dies wird auf starke Pt-Ce Wechselwirkung zurückgeführt, die die Platinoberfläche gegen Sinterung (als  $\text{Pt}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Ce}^{4+}$  Oberflächenkomplex) schützt. Dieser Effekt spielt besonders bei double-layer Washcoat-Formulierungen eine Rolle, bei denen das Edelmetall nanoskalig auf mikrokristallines  $\text{CeO}_2$  aufgebracht wird. (ii) Weiterhin erhöht Ceroxid die mechanische Festigkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und stabilisiert dieses gegenüber Oberflächenverlusten durch eine Phasenumwandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Diese beiden Effekte hängen stark von den Präparationsmethoden und der  $\text{CeO}_2$ -Beladung ab, wobei durch eine geringe Beladung die größte Effektivität hinsichtlich thermischer Stabilität erreicht und bei zu hohen Beladungen nahezu kein Effekt erzielt wird. (iii) Die Zugabe von  $\text{CeO}_2$  hat auch direkten Einfluss auf die heterogen-katalysierten Prozesse, die an der Umwandlung der Schadstoffe beteiligt sind, da starke Wechselwirkungen zwischen Platinmetallen und Ceroxid die katalytischen Eigenschaften der Grenzflächen beeinflussen und der Austausch zwischen Oberflächenspezies ermöglicht wird. So beschleunigt und fördert die Anwesenheit von Ceroxid insbesondere die CO-Oxidation und die Wassergas-Konvertierung.

Die CO-Oxidation über Platin ist ein selbstinhibierender Prozess, da Kohlenmonoxid schnell nahezu die gesamte Edelmetalloberfläche belegt und kein Platz mehr für die O<sub>2</sub>-Adsorption mit anschließender O<sub>2</sub>-Dissoziation lässt. In diesem Zusammenhang scheinen spill-over Reaktionen zwischen Sauerstoff-Oberflächenspezies an Ceroxid und adsorbiertem CO an Platin eine Rolle zu spielen und werden in der Literatur lebhaft diskutiert <sup>[18][19][43][52]</sup>.

Weiterhin spielt auch die Wassergas-Konvertierung, die durch CeO<sub>2</sub> katalysiert wird, bei der Nachbehandlung von Autoabgasen eine wichtige Rolle. Beim Verbrennungsvorgang entstandenes Wasser und Kohlenmonoxid steht im Gleichgewicht mit Wasserstoff und Kohlendioxid:



Zudem wird auch bei der Reoxidation von Ceroxid durch Wasser eine nicht zu vernachlässigende Menge Wasserstoff frei <sup>[19]</sup>:



Dieser zur Verfügung stehende Wasserstoff spielt bei der Entfernung von NO<sub>x</sub> aus sauerstoffreichen Abgasen (Diesen / Mager-Mix-Motoren) als Reduktionsmittel eine wichtige Rolle, da dieses selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff selektiv große Reduktionskraft gegenüber Stickoxiden besitzt <sup>[33]</sup>. Unter gewissen Umständen ist Wasserstoff zum Teil sogar in der Lage, durch SO<sub>x</sub> (Sulfatbildung) vergiftete Katalysatorkomponenten zurückzugewinnen und dadurch die Laufzeit des Abgaskatalysators zu verlängern <sup>[20]</sup>.

Aus den oben angeführten Effekten wird ersichtlich, dass die meisten dieser promotierenden Eigenschaften in direkte Verbindung mit dem Redoxgleichgewicht zwischen Ce<sup>III</sup> und Ce<sup>IV</sup> und der Reaktion  $\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{CeO}_{2-x} + \frac{x}{2} \text{O}_2$  gebracht werden können. Dabei kann diese einfache Reaktionsgleichung den Sachverhalt aber nur sehr ungenügend wiedergeben. Die Aufklärung der in der Bulkphase ablaufenden Vorgänge und den komplexen, auf der Oberfläche des Ceroxid stattfindenden Prozesse zwischen adsorbierten Oberflächenspezies und deren Reaktionen mit anderen reaktiven Molekülen in der Gasphase sind derzeit Gegenstand vieler Forschungsarbeiten <sup>[21][22][23]</sup>.

## 2.4 Detaillierte Modellierung komplexer Reaktionssysteme

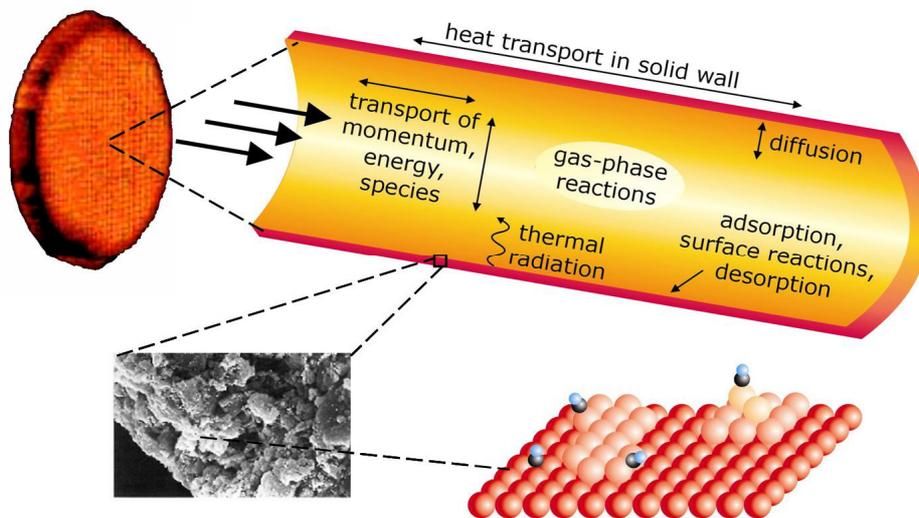
In technischen Reaktoren finden eine Vielzahl komplexer physikalischer und chemischer Prozesse statt, die parallel nebeneinander oder miteinander gekoppelt ablaufen. Moderne Ansätze zur Beschreibung des Reaktorverhaltens bestehen darin, diese physikalischen und chemischen Vorgänge auf molekularer Ebene möglichst detailliert zu modellieren und diese Modelle anschließend miteinander zu verknüpfen, um dadurch das globale Geschehen und das Verhalten des chemischen Reaktors numerisch simulieren zu können <sup>[34][36][37]</sup>. Sind die auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgänge bekannt, lässt sich auf deren Basis ein komplexes Modell des Reaktionssystems erstellen, mit dessen Hilfe sich - im Gegensatz zu globalkinetischen Ansätzen - das Reaktionsgeschehen verstehen lässt und das Reaktorverhalten mit modernen Computerprogrammen unter den gegebenen Einström- und Randbedingungen in Abhängigkeit der technischen Parameter, wie etwa der Reaktorform, der Reaktorgeometrie und dessen Katalysatorbeladung vorhergesagt werden kann. Obwohl die Aufklärung dieser elementaren Prozesse keine leicht zu meisternde Aufgabe ist und bislang erst für wenige komplexe Systeme gelungen ist, sind die sich bereits heute zeigenden Möglichkeiten und bisher erzielten Erfolge für den Fortschritt der technischen Chemie äußerst viel versprechend.

Ansätze zur Beschreibung heterogener Reaktionen in technischen Reaktoren basieren auf der Betrachtung molekularer Prozesse, die sich in Elementarschritte aufschlüsseln lassen. Diese detaillierten Reaktionsmechanismen enthalten die Adsorption mit eventueller Dissoziation der Eduktmoleküle auf einer aktiven Oberfläche, die Reaktion der adsorbierten Spezies untereinander oder mit in der Gasphase befindlichen Teilchen und abschließend die Desorption der Produktmoleküle. Dabei hängt die Reaktionswahrscheinlichkeit eines adsorbierten Teilchens nicht zuletzt auch davon ab, ob sich in dessen Nähe noch weitere adsorbierte Teilchen befinden und welche dies sind. Zudem stehen die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge mit der Gasphase in Verbindung, deren Zusammensetzung wiederum von der reaktiven Strömung bestimmt wird.

Aus diesen Gründen werden für jede Reaktion kinetische Daten benötigt, in denen die Geschwindigkeit als Funktion der Temperatur und des Zustandes der Katalysatoroberfläche beschrieben wird. Im Gegensatz zu homogenen Gasphasenreaktionen sind dabei die Mechanismen der Oberflächenreaktionen bisher nur vereinzelt aufgeklärt. Den Zugang zu solchen Reaktionsparametern ermöglichen beispielsweise surface-science Experimente, die Aufschluss über die Wechselwirkung einzelner Spezies mit Modelloberflächen geben können. Die Beobachtung der Oberflächendiffusion adsorbierter Atome mittels Rastertunnelelektronenmikroskopie (STM) in atomarer Auflösung gibt hierfür ebenso ein Beispiel ab wie die Vielzahl der spektroskopischen Untersuchungen über die Wechselwirkungen

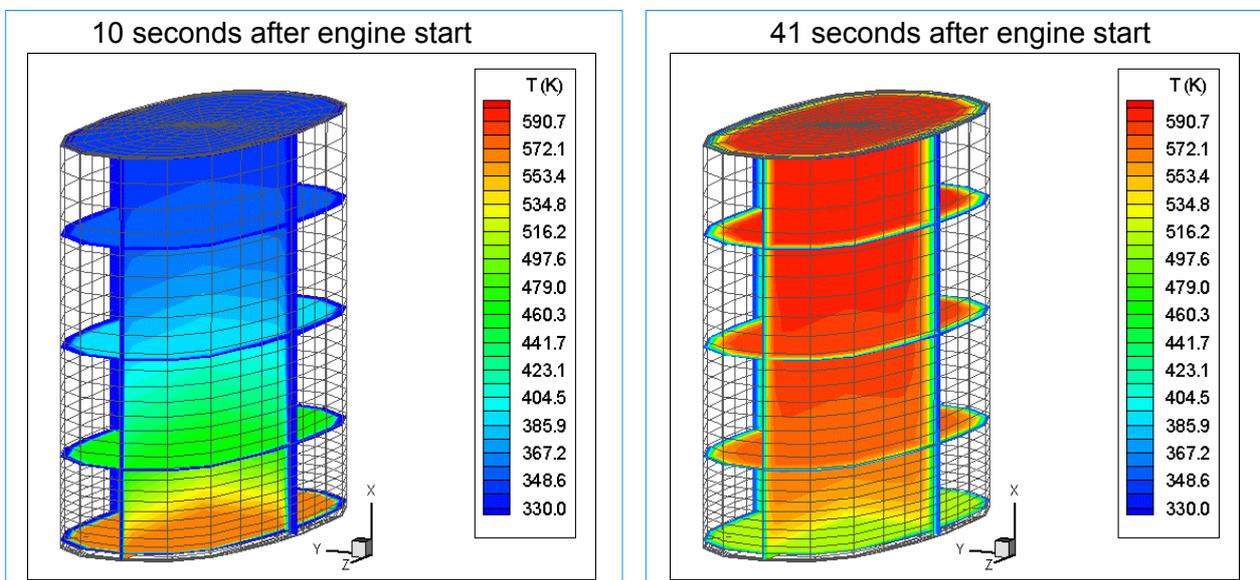
zwischen Molekülen mit Einkristall-Oberflächen, mit deren Hilfe in den letzten Jahren bereits diverse Elementarprozesse aufgeklärt werden konnten <sup>[44]</sup>. Ein weiterer Ansatz stellen quantenchemische Berechnungen dar, die einen theoretischen Zugang zu thermodynamischen und kinetischen Daten des Reaktionssystems ermöglichen. So lassen sich beispielsweise die relative Energie und Entropie des Adsorbat-Metall-Komplexes, die Schwingungsfrequenzen adsorbierter Teilchen oder die Rotationskonstanten gasförmiger Spezies berechnen, deren experimenteller Zugang versagt bleibt.

Für eine umfassende Beschreibung der Reaktion müssen neben den chemischen Prozessen auf der Katalysatoroberfläche deren Kopplung mit auftretenden Transportvorgängen aufgeklärt werden. Die signifikanten Wärmetransportprozesse wie Wärmeleitung und Konvektion in der fluiden Phase, aber auch die Wärmeleitung in den Reaktorwänden sowie der Wärmefreisetzung aufgrund chemischer Reaktionen bestimmen die räumliche Verteilung der Temperatur im Reaktor (Abbildung 2.5). Besonders wichtig ist dies für eine adäquate Beschreibung des instationären Verhaltens eines Systems. Mit diesen Kenntnissen gelingt es in jüngster Zeit immer besser die Entwicklung und Optimierung technischer Verfahren theoretisch zu unterstützen <sup>[35]</sup>. Nachdem die detaillierten Modelle der chemischen Reaktionen mit dem Massen- und Wärmetransport gekoppelt und in einen mathematischen Formalismus übertragen wurden, können die sich daraus ergebenden, stark nichtlinearen Gleichungssysteme mittels moderner numerischer Algorithmen gelöst werden. Dieser Weg eröffnet sich nicht nur durch neue, experimentell gewonnene Erkenntnisse, sondern auch durch die kontinuierliche Erhöhung der Taktfrequenz und der Speicherfähigkeit moderner Computer. Dadurch ist es heute möglich geworden sowohl aufwändige quantenmechanische Berechnungen, als auch umfangreiche, dreidimensionale, stark instationäre, reaktive Strömungen auf preiswerten, zu großen Clustern gekoppelten Personalcomputern durchzuführen, die noch vor wenigen Jahren undenkbar waren.



**Abbildung 2.5:** Wechselwirkung zwischen chemischer Reaktion und Masse- und Wärmetransport in einem Reaktor <sup>[34]</sup>.

Als Beispiel für die oben beschriebenen Entwicklungen und deren Anwendung sind die damit bereits erzielten Fortschritte in der Autoabgasnachbehandlung <sup>[35]</sup>. Aufgrund ihrer Eigenschaften können Abgaskatalysatoren, obwohl sie millionenfach verwendet werden, zu den komplexesten chemischen Reaktoren überhaupt gezählt werden. Die zeitlich und räumlich variierenden Einström- und Randbedingungen stellen hohe Ansprüche an die Modellierung und die Simulation von Abgaskatalysatoren. Mit jedem Lastwechsel – Beschleunigen, Bremsen, Schalten – ändern sich Temperatur, Massenstrom und Zusammensetzung des Abgases. Wärmeverluste an der Reaktorwand und örtlich ungleichförmige Massenströme am Eingang des Reaktors führen zu einer Variation der chemischen Umsätze in den einzelnen Kanälen des wabenförmigen Katalysators. Dadurch heizen sich beispielsweise die zentral liegenden Kanäle schneller als die äußeren auf, so dass in diesen bereits zu einem früheren Zeitpunkt nach dem Kaltstart Schadstoffe umgesetzt werden <sup>[37]</sup>. Um dieser Komplexität gerecht zu werden, ist in unserer Gruppe ein spezielles Modul zur Simulation des instationären Verhaltens katalytischer Monolithe entwickelt und in dem Computerprogramm DETCHEM<sup>MONOLITH</sup> numerisch umgesetzt worden. Sowohl die chemischen Prozesse auf dem Katalysator, als auch die Strömung in den Einzelkanälen und die Temperaturprofile in der festen Phase werden modelliert. Auf Basis dieses Modells liefert die numerische Simulation örtlich und zeitlich aufgelöste Profile unter den vorgegebenen Randbedingungen. Abbildung 2.6 zeigt das Ergebnis einer solchen Simulation 10 (links) und 41 Sekunden (rechts) nach dem Kaltstart des Fahrzeugs.



**Abbildung 2.6:** Simulation des Temperaturfeldes eines Drei-Wege-Katalysators <sup>[35]</sup>.

### 3. Charakterisierung der Modellkatalysatoren

#### 3.1 Spezifikation und Zusammensetzung der Modellkatalysatoren

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete Trägerkatalysatoren verwendet, die als Modellkatalysatoren von der Firma Delphi bereitgestellt wurden. Die industrielle Fertigung garantiert hierbei eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit bei hoher Homogenität der Katalysatoren. Bei der Fertigung der Modellkatalysatoren wurde auf die Zugabe sonstiger Additive verzichtet. Alle Abgaskatalysatoren wurden vier Stunden bei 700°C und 10% Luftfeuchtigkeit vorkonditioniert um eine Anfangsalterung auszuschließen. Die Modellkatalysatoren stellen somit ein Abbild realer Abgaskatalysatoren dar und bieten einen guten Kompromiss zwischen technischer Anwendung und wissenschaftlicher Grundlagenforschung.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die von uns verwendeten Modellkatalysatoren vollständig hinsichtlich ihrer Beschaffenheit charakterisiert. Betrachtet wurden verschiedene Abgaskatalysatoren mit gleichem,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtetem Träger, jedoch unterschiedlicher Edelmetall- und Ceroxid-Zusammensetzung. Ziel ist es, zwischen den verschiedenen Proben Vergleiche anstellen zu können und Rückschlüsse auf die Wirkung der einzelnen Katalysatorkomponenten zu ziehen. Tabelle 3.1 gibt Auskunft über die verwendeten Modellabgaskatalysatoren mit deren Washcoat-Beladung, Tabelle 3.2 nennt die Substrat und Washcoat-Spezifikationen.

**Tabelle 3.1:** Übersicht über die verwendeten Abgaskatalysatoren.

Modellkatalysator	Edelmetall-Beladung		CeO <sub>2</sub> -Beladung	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---		---	
Pt - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 g/ft <sup>3</sup> (2,826 g/l)	14,485 mmol/l	---	
CeO <sub>2</sub> - Pt - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 g/ft <sup>3</sup> (2,826 g/l)	14,485 mmol/l	405 g/ft <sup>3</sup> (14,306 g/l)	83,116 mmol/l
Rh - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 g/ft <sup>3</sup> (0,353 g/l)	3,432 mmol/l	---	
CeO <sub>2</sub> - Rh - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 g/ft <sup>3</sup> (0,353 g/l)	3,432 mmol/l	405 g/ft <sup>3</sup> (14,306 g/l)	83,116 mmol/l

**Tabelle 3.2:** Substrat- und Washcoat-Spezifikationen des Abgaskatalysators.

**Substrat**

Material	Cordierit
Durchmesser	20 mm
Länge	30 mm
Zelldichte	62 cm <sup>-2</sup> (400 cpsi)
Wanddicke	2,542 10 <sup>-1</sup> mm (1 mil)

**Washcoat**

Material	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Washcoatdicke	0,1 mm
BET Oberfläche	42,97 m <sup>2</sup> /g
Mittl. Porenradius	6,92 nm

### 3.2 Verwendete Methoden zur Charakterisierung der Katalysatoren

#### 3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Elektronenmikroskopie ist eine sehr vielseitige Technik, die über weite Vergrößerungsbereiche strukturelle Informationen wie Oberflächentextur, Partikelgröße und Partikelmorphologie liefern kann <sup>[24][53]</sup>. Elektronenmikroskope können entweder in Transmission (Transmissionselektronenmikroskopie – TEM) oder in Reflektion (Rasterelektronenmikroskopie – REM) betrieben werden. Für die in diesen Untersuchungen angestellte Betrachtung in Transmission müssen die Proben gewöhnlich dünner als 200 nm sein, da Elektronen bereits bei sehr geringen Schichtdicken vollständig von Materie absorbiert werden, so dass sich die Probenvorbereitung je nach Material der Probe schwierig gestalten kann. Meist werden die Proben für die Präparation mit einem polymeren Kleber verstärkt und anschließend Schnitte oder Folien angefertigt, die durch Ionenbeschuss auf weniger als ein µm Dicke ausgedünnt werden.

Damit in einem Mikroskop Licht durch Elektronen ersetzt werden können müssen Elektronenstrahlen durch elektronische und magnetische Felder fokussiert werden. Elektronen, die von einem Wolframfaden emittiert werden (Elektronenkathode), werden durch Hochspannung (50 -100 kV) beschleunigt. Die Wellenlänge ist nach der DE BROGLIE Beziehung mit der kinetischen Energie der Elektronen verknüpft. Bei 90 kV Beschleunigungsspannung beträgt sie 0,04 Å und liegt damit weit unter denen der Röntgenstrahlen, die für

Beugungsexperimente benutzt werden. Die durchdringenden Elektronen passieren noch eine Vielzahl von Linsen (Objektiv, Zwischenbild und Projektorlinse) und geben dann auf dem Fluoreszenzschirm ein vergrößertes Bild der Probe wieder, das digital abfotografiert wird.

Weiterhin ist mit diesem Versuchsaufbau auch eine chemische Analyse der betrachteten Probe mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX - *Energy Dispersive X-ray Analysis*) möglich <sup>[24]</sup>. Der fokussierte Röntgenstrahl wird dabei benutzt um den zu untersuchenden Bereich der Probe zur Emission von Röntgenstrahlung anzuregen. Diese Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch und wird von einem seitlich angebrachten Detektor erfasst, der die Energie der eintreffenden Röntgenphotonen misst.

Die in Abschnitt 3.3.1 gezeigten Aufnahmen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop vom Typ Zeiss 912 Omega mit Linescan Einrichtung für EDX Analysen des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe aufgenommen.

### 3.2.2 Röntgenbeugung (XRD)

Die Pulverdiffraktometrie (XRD – *X-Ray Diffraction*) ist ein Verfahren zur Identifikation kristalliner Phasen durch Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen <sup>[25]</sup>.

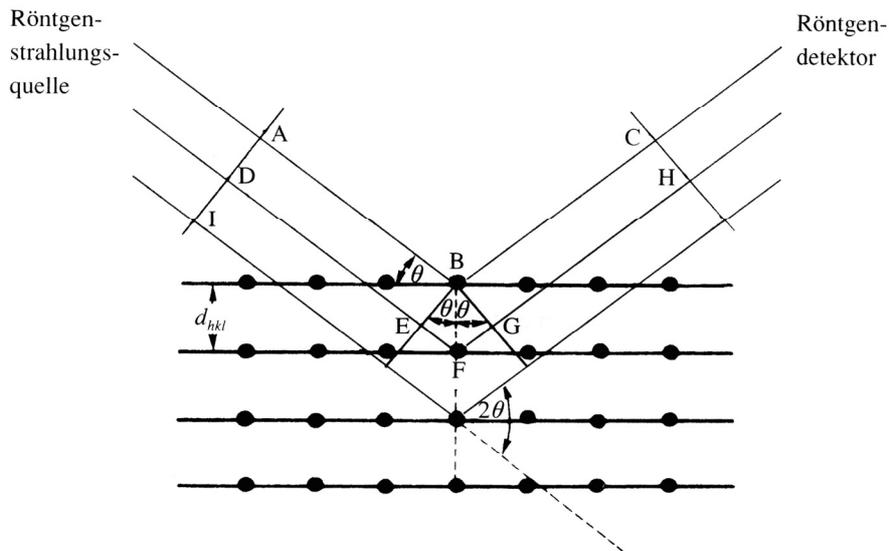
Kristalline Festkörper bestehen aus einer regelmäßigen Anordnung von Atomen, Ionen oder Molekülen, deren Kerne in der Größenordnung um 100 pm voneinander entfernt sind. Wegen dieser Periodizität ihrer inneren Struktur können Kristalle als dreidimensionales Beugungsgitter für Strahlung geeigneter Wellenlänge dienen. Dabei verhalten sich Röntgenstrahlen bei der Beugung so, als würden sie von den mit Atomen besetzten Ebenen im Kristall „reflektiert“ werden. Diese Reflexion lässt sich aber nur beobachten, wenn Kristall und Strahlungsquelle eine spezifische Orientierung gegenüber dem Detektor besitzen, anders als bei einem Spiegel, an dem eine Reflexion unter jedem Einfallswinkel möglich ist. Dieser Sachverhalt wird durch die nach ihren Entdeckern benannte BRAGGSche Gleichung wiedergegeben, nach der eine Reflexion der Röntgenstrahlung nur dann möglich ist, wenn die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz erfüllt sind (siehe Abbildung 3.1):

Das BRAGGSche Gesetz:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} \lambda = \text{Wellenlänge} \\ d = \text{Netzebenenabstand} \\ \theta = \text{Beugungswinkel} \end{array}$$

Aus diesen physikalischen Grundlagen lassen sich Analysemethoden entwickeln, von denen das sogenannte *Debye-Scherrer-Verfahren* zur Röntgen-Streuung an Pulvern und die *Einkristallstrukturanalyse* die wichtigsten sind. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit soll hier nur die Röntgen-Streuung an Pulvern erläutert werden. Dieser Sachverhalt kann zur

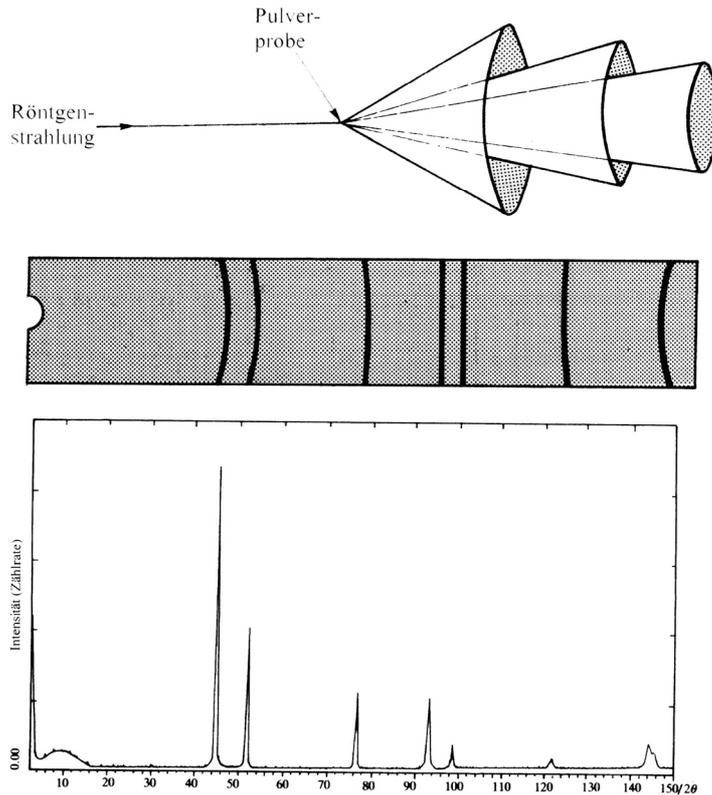
Strukturaufklärung eingesetzt werden, da das erhaltene Beugungsbild für jede Verbindung mit ihrer individuellen Kristallstruktur und Netzebenenabständen charakteristisch ist.



**Abbildung 3.1:** Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen <sup>[25]</sup>.

Ein fein gemahlene, kristallines Pulver enthält eine sehr große Zahl kleiner Kristallite, die statistisch zueinander angeordnet sind. Bestrahlt man eine solche Probe mit monochromatischem Röntgenlicht, wird der Röntgenstrahl an denjenigen Netzebenen gebeugt, die aufgrund ihrer Orientierung die Braggsche Bedingung erfüllen. Aufgrund der immensen Zahl der Kristallite in der Probe besitzen immer einige die richtige Orientierung, um die von Bragg geforderte Bedingung zu erfüllen (siehe Abbildung 3.2). Die Anzahl dieser Kristallite kann durch eine Rotation der Probe um die eigene Achse weiter gesteigert werden. Die abgelenkten Strahlen bilden einen Winkel von  $2\theta$  mit dem einfallenden Strahl und können in allen Richtungen des Raumes orientiert sein, so dass die gebeugten Strahlen einen Kegelmantel mit einem halben Öffnungswinkel  $2\theta$  bilden, die mit einem Detektor als konzentrische Kreise registriert werden können.

Bei einfachen Kristallgittern kann nach erfolgreicher Zuordnung („Indizierung“) der gemessenen Reflexe zu bestimmten Netzebenen über die Reflexintensität auch auf die Lage von Atomen, Ionen oder Molekülen relativ zueinander geschlossen werden. Nimmt die Komplexität der Struktur jedoch zu, so ist eine Indizierung durch die zunehmende Anzahl an Reflexen und der Schwächung ihrer Intensität nicht mehr möglich. Für eine Strukturaufklärung muss ein Einkristall herangezogen werden, bei dem die Reflexe einzeln vermessen werden können.



**Abbildung 3.2:** Zur Verdeutlichung des Debye-Scherrer-Verfahrens.

Da jede Substanz durch den individuellen Aufbau ihrer Elementarzelle ein für sie charakteristisches Pulverdiffraktogramm erzeugt, kann dieses als „Fingerabdruck“ benutzt werden. Das *Joint Committee for Powder Diffraction Standards* sammelt und aktualisiert in der Datenbank PDF (*Powder Diffraction File*) die Diffraktogramme aller bekannten Verbindungen. Durch den Vergleich gemessener Produktdiffraktogramme mit der PDF-Datenbank kann geprüft werden, ob und welche bekannten Verbindungen (oder Phasen) im gewonnenen Feststoff enthalten sind.

Für die Pulverdiffraktometrie können nur kristalline Festkörper verwendet werden. Amorphe Bestandteile und Verunreinigungen von weniger als 3% können nicht nachgewiesen werden.

Die Position, Intensität und Profilform der Beugungsreflexe enthalten aber auch noch weitere Informationen über die untersuchte Phase. Liegt die Größe kohärent streuender Bereiche eines Kristallits in einer Probe unterhalb von 100 nm, so tritt eine Verbreiterung des Beugungsreflexes auf. Durch Untersuchung dieser Linienverbreiterung (LBA – *Line Broadening Analysis*) lässt sich unter bestimmten Bedingungen Aussagen über die Anzahl der Netzebenen und damit über die mittlere Partikelgröße treffen <sup>[26]</sup>. Die Reflexbreite nimmt dabei mit abnehmender Teilchengröße monoton zu, so dass sich eine Teilchengrößenbestimmung aus der Reflexbreite mit Hilfe der

SCHERRER-Gleichung durchführen lässt <sup>[11]</sup>. Die aus der Halblinienbreite ermittelte mittlere Linienverbreiterung stellt das Volumenmittel der Abmessung von Kristalliten senkrecht zur reflektierten Netzebenenschar dar.

Die SCHERRER-Gleichung:

$$L = k \lambda / (\beta \cos\theta) \quad \text{mit}$$

*L = mittlere Kristallitgröße*  
*k = Scherrer-Konstante*  
*λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung*  
*β = Halblinienbreite*  
*θ = Beugungswinkel des Reflexmaximums*

### 3.2.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Übergänge zwischen den für jedes Element charakteristischen, elektronischen Energieniveaus eines Atoms lässt sich durch Absorption, Emission oder Fluoreszenz beobachten <sup>[15]</sup>.

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist eine quantitative Analysemethode die auf der Spektroskopie der äußeren Elektronen freier Atome basiert, wie sie in Flammen oder thermischen Plasmen entstehen. In der AAS wird die Probe in einer Flamme in freie Atome überführt, die anschließend durch Licht im UV/VIS – Bereich angeregt werden. Diese Strahlung wird mit einer Hohlkatodenlampe erzeugt, deren Katodenmaterial aus dem jeweiligen Element des Analyten gefertigt und mit Edelgas gefüllt ist. Das Anlegen von Gleichspannung führt zu einer Glimmentladung bei der Licht mit dem Spektrum des Kathodenmaterials emittiert wird. Beim Durchgang von Strahlung dieses Emissionslichtes durch das Plasma wird durch Absorption dessen Intensität deutlich verringert. Durch die Betrachtung des Verhältnisses der Intensität des eingestrahnten Lichtes zur Intensität nach Durchgang durch das Plasma lässt sich mit Hilfe des LAMBERT-BEERSche Gesetzes die Konzentration eines Elementes in der Flamme (und die atomisierte Lösung) bestimmen.

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz:

$$\log(I/I_0) = \epsilon_\lambda \times c \quad \text{mit}$$

*I*     *Intensität des eingestrahnten Lichtes*  
*I<sub>0</sub>*     *Intensität des durchgelassenen Lichtes*  
*ε<sub>λ</sub>*     *Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ*  
*x*     *Weglänge des Lichtes durch die Flamme*  
*c*     *Konzentration des Analyten in der Flamme*

### 3.2.4 CO-Chemisorptionsmessungen

Die chemisch aktive Oberfläche und die Edelmetalldispersion von Katalysatoren können mittels CO-Chemisorption bestimmt werden<sup>[26] [11]</sup>.

Die selektive Chemisorption, also die Adsorption einer Monolage, stellt in der heterogenen Katalyse ein verbreitetes Verfahren zur Charakterisierung der Edelmetallkomponenten dar. Dabei wird die frei vorliegende Metalloberfläche selektiv bei Raumtemperatur mit einer Monolage eines Sondenmoleküls wie H<sub>2</sub> oder CO belegt und anschließend durch langsames Aufheizen wieder entfernt. Ist die Stöchiometrie zwischen Adsorbens und Sondenmolekül bekannt, kann durch integrales Verfolgen der desorbierten Menge des Sondenmoleküls die katalytisch aktive Oberfläche des Adsorbens bestimmt werden. Bei Platin und Rhodium wird in unseren Untersuchungen eine lineare Bindung des CO Moleküls an die Metalloberfläche angenommen, so dass ein Mol desorbiertes CO einem Mol katalytisch aktive Oberflächenplätze entspricht.

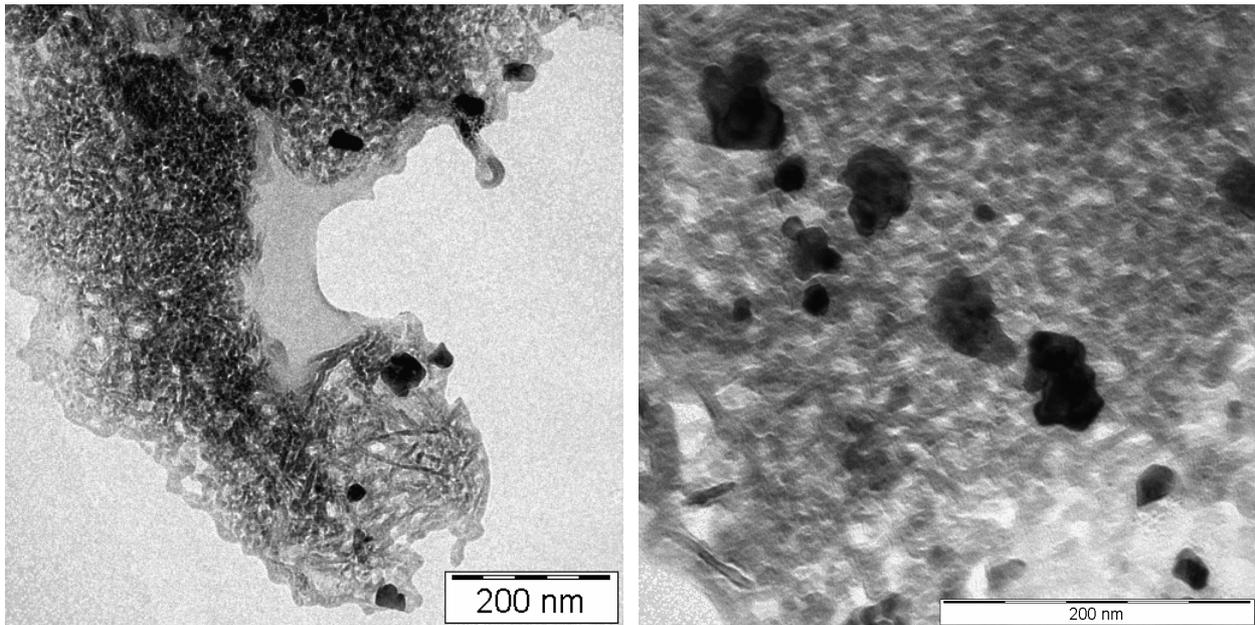
Der Reaktor der Chemisorptionsanlage besteht aus einem Quarzglasrohr mit einer Länge von 55 cm und einem Innendurchmesser von 21 mm. Die Beheizung erfolgt mittels einer Widerstandsheizung, die über einen Regler der Firma Eurotherm gesteuert wird. Die Gaskonzentration wird für die Chemisorptionsmessungen mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma Shimadzu (Duisburg) ermittelt. Dabei wird die Differenz der Wärmeleitfähigkeit zwischen einem Referenzgasstrom (für CO-Chemisorptionsmessungen: Helium) und dem Gasstrom, welcher das zu analysierende Gas enthält, gemessen. Aus dieser Differenz kann durch vorherige Kalibrierung die Konzentration an CO ermittelt werden.

### 3.3 Experimentelle Ergebnisse

#### 3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

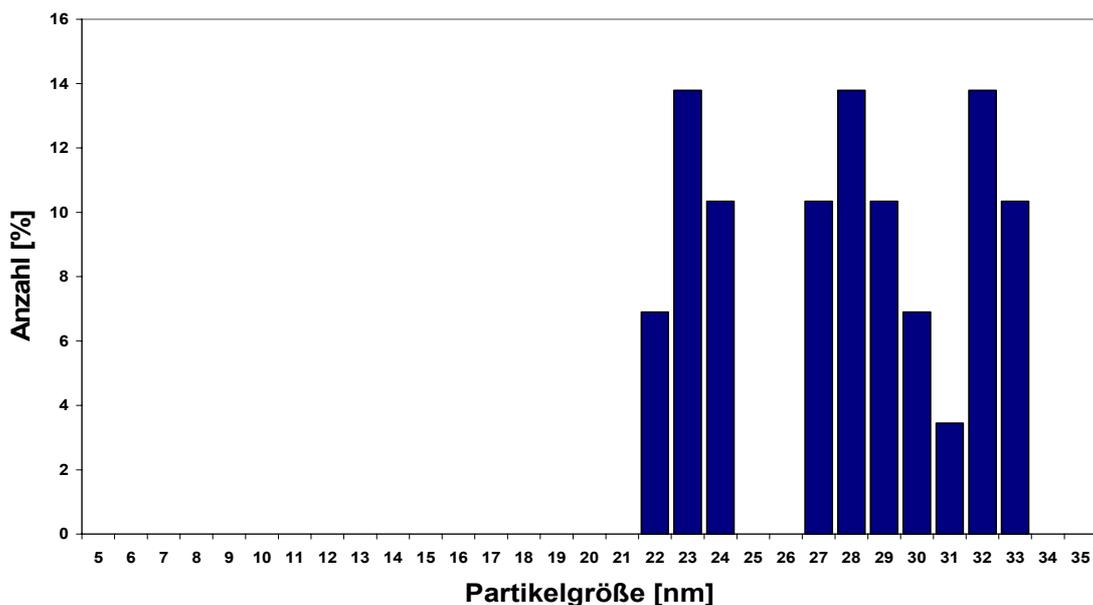
Mit Hilfe der Aufnahmen des Transmissionselektronenmikroskops konnte die räumliche Verteilung, Morphologie und Partikelgröße der aufgetragenen Komponenten Platin und Ceroxid untersucht werden. Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße und der Größenverteilung erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit unter der Annahme sphärischer Metallpartikel. Alle betrachteten Aufnahmen waren charakteristisch und unabhängig von der unterschiedlichen Zusammensetzung der Modellkatalysatoren. Für jede Katalysatorkomponente wurde die gleiche Partikelverteilung und Morphologie auf den unterschiedlichen Modellkatalysatoren beobachtet. Rhodium lies sich, vermutlich aufgrund der geringen Beladung, nicht auf dem Washcoat auffinden, wurde aber mittels AAS in der Probe nachgewiesen (siehe 3.3.3).

3.3.1.1 Platin



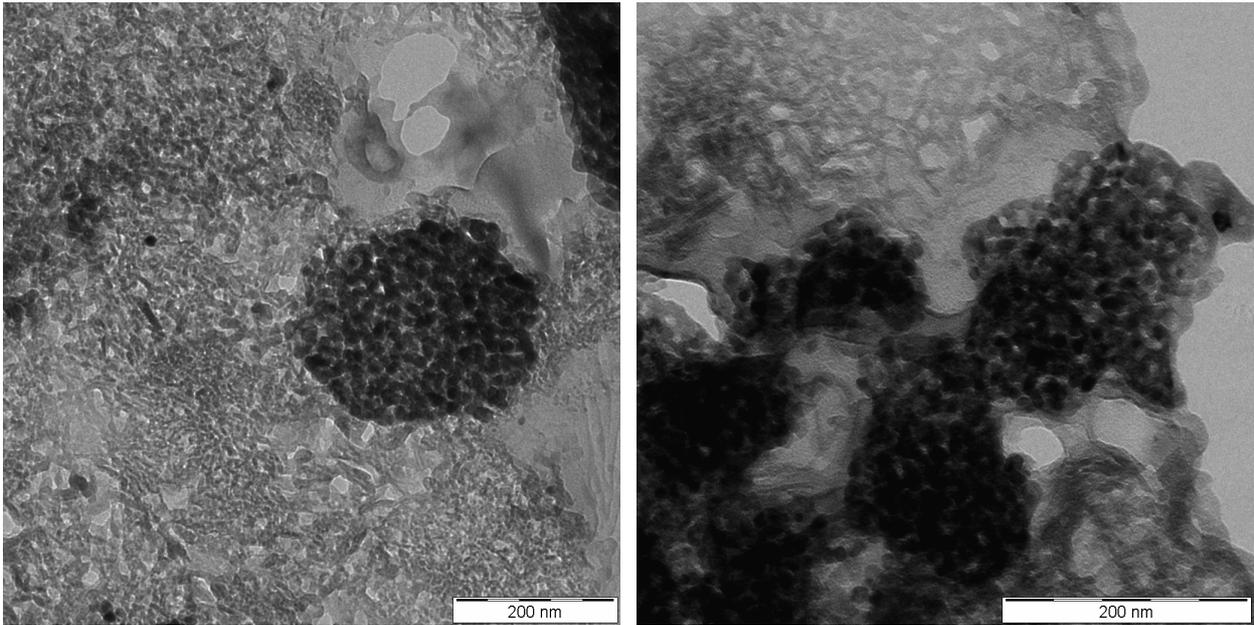
**Abbildung 3.3:** Platin-Partikel auf der Washcoat-Oberfläche.

Platin liegt unregelmäßig, meist in Anhäufungen, auf der gesamten Washcoat-Oberfläche verteilt vor. Seine mittlere Partikelgröße beträgt 27,78 nm, wobei die tatsächliche Größe mehrere nm um den Mittelwert schwankt ( $\sigma = 3,8$ ). Da die Platinpartikel zum Teil auch als Agglomerate vorliegen und nicht zweifelsfrei zwischen einzelner Partikel und Agglomerat unterschieden werden kann, wird ein etwas höherer Wert für die mittlere Platinpartikelgröße erwartet. Die Abstände zwischen den einzelnen Platinpartikeln schwanken stark von wenigen bis mehrere hundert nm.



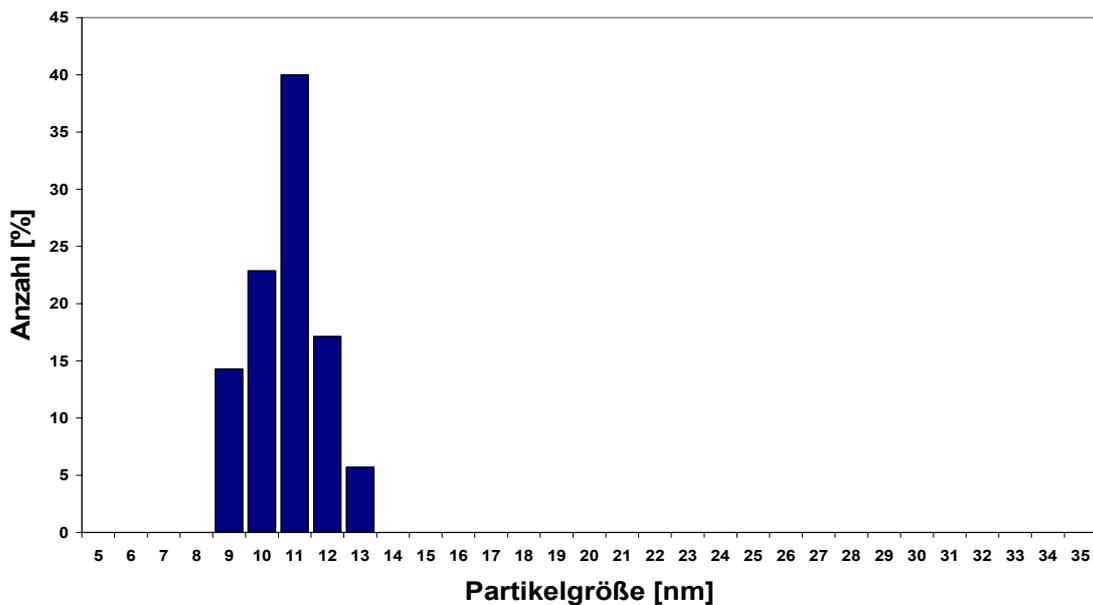
**Abbildung 3.4:** Verteilung der Platin-Partikelgröße.

3.3.1.2 Ceroxid:



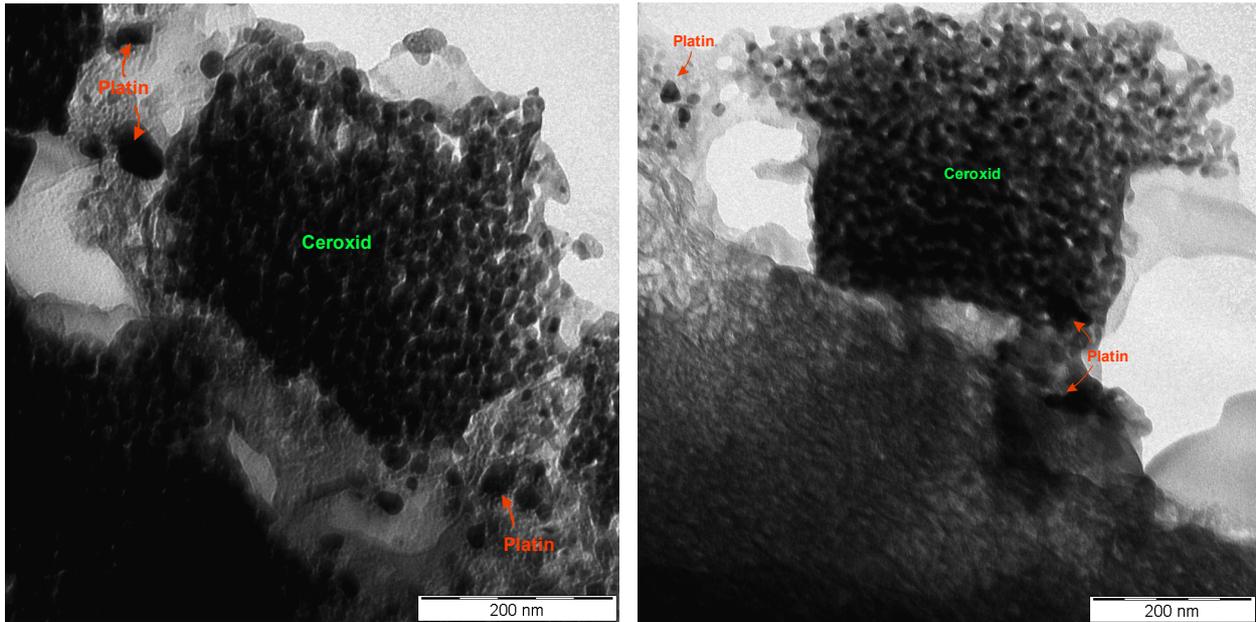
**Abbildung 3.5:** Ceroxid-Partikel auf der Washcoat-Oberfläche.

Die nahezu sphärischen Ceroxidpartikel treten in zusammenhängenden Inselgruppen auf, die aus bis zu mehreren hundert Einzelpartikeln bestehen. Dabei berühren sich die Ceroxidpartikel immer, alleine stehende Partikel konnten nicht beobachtet werden. Mit einer mittleren Größe von 10,77 nm, sind die Ceroxidpartikel wesentlich kleiner als die gefundenen Platinpartikel, wobei die Partikelgröße dabei kaum von dem Mittelwert abweicht ( $\sigma = 1,4$ ).



**Abbildung 3.6:** Verteilung der Ceroxid-Partikelgröße.

3.3.1.3 Räumliche Nähe von Platin und Ceroxid:



**Abbildung 3.7:** Platin- und Ceroxid-Partikel auf der Washcoat-Oberfläche.

Vereinzelt kommen Platinpartikel den Ceroxid-Felder auf wenige Atomabstände nahe. Diese Platinpartikel spielen bei den von uns betrachteten Speichervorgängen eine große Rolle, da in so genannten spill-over Reaktionen ein Austausch von Oberflächenspezies der Katalysatorkomponenten stattfinden kann. Die Ceroxid-Felder wurden auch mittels EDX auf eventuell darauf enthaltene Platinpartikel abgesehen, diese konnten aber lediglich an deren Rand gefunden werden.

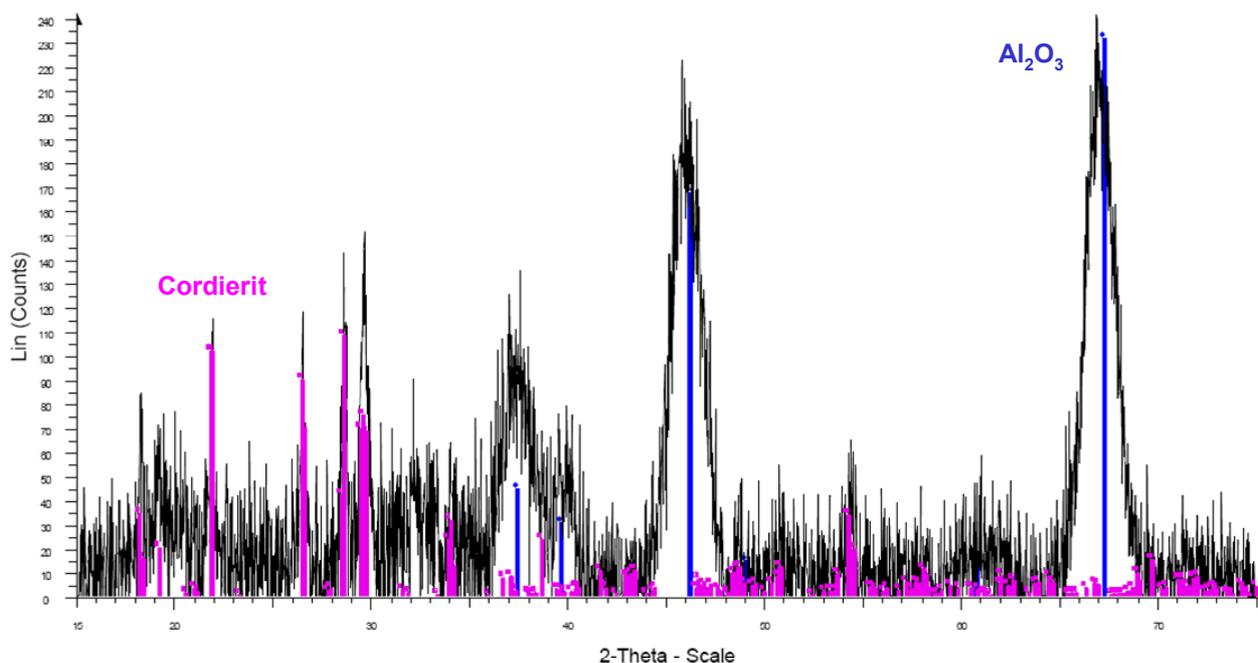
### 3.3.2 Röntgenbeugung (XRD)

#### 3.3.2.1 Washcoatzusammensetzung

Zur Kontrolle der Zusammensetzung des Washcoats wurden Pulverdiffraktogramme der Washcoat-Beschichtungen angefertigt. Hierfür wurde dieser mit einem Spatel mechanisch vom Modellkatalysator entfernt und in einem Mörser zermahlen. Die in dieser Arbeit entstandenen Beugungsdiagramme wurden an einem Pulverdiffraktometer vom Typ D500 der Firma Siemens mit einer Röntgenstrahlung der Cu-K $\alpha$ -Linie aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV, der Röhrenstrom 30 mA, als Detektor kam ein Szintillationszähler zum Einsatz. Für diese Experimente wurde ein 2 $\theta$  Bereich von 15 – 75° vermessen, wobei die eingehaltene Schrittweite 0,02° bei einer Messzeit von 4 Sekunden pro Schritt betrug.

#### Modellkatalysator „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“:

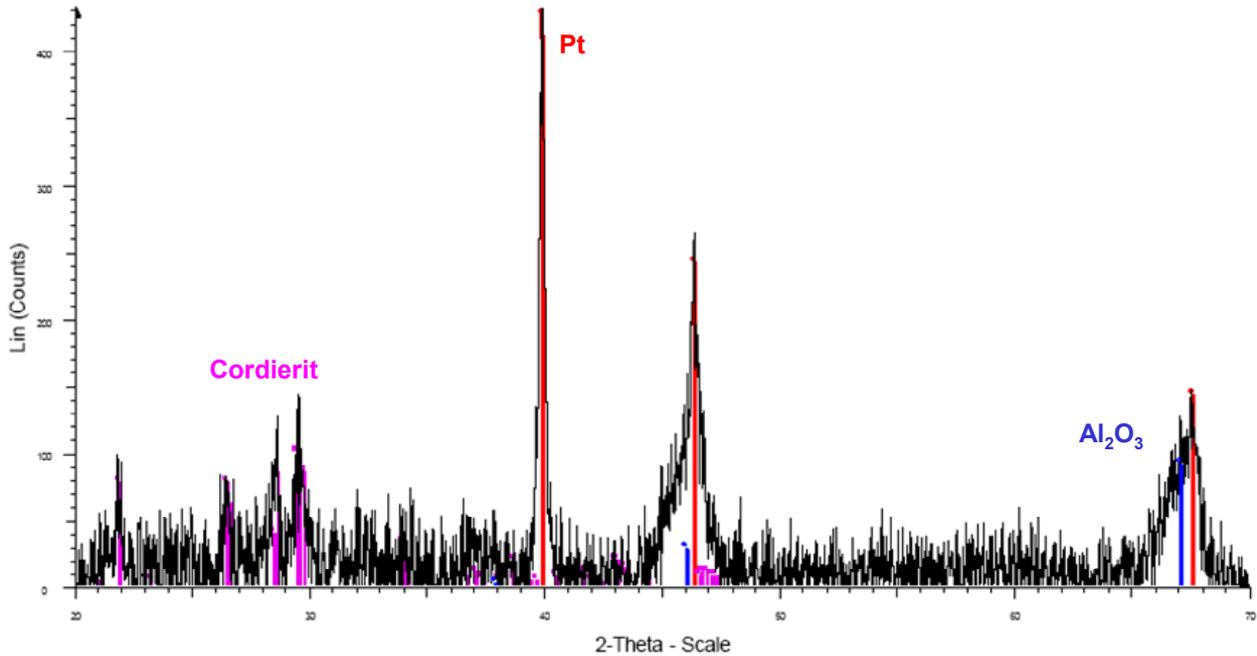
Das Pulverdiffraktogramm des Washcoats ohne Edelmetall- und Ceroxidbeladung zeigte noch geringe Mengen an Cordierit. Die Suche in der PDF-Datenbank (*Powder Diffraction File*) nach Reflexen zwischen 65 und 75° im Elementsystem Al / Si / Mg / Ca / O lieferte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dessen weitere Reflexe sehr gut mit dem gemessenen Diffraktogramm übereinstimmt. Damit konnten alle detektierten Reflexe zugeordnet werden. Die große Reflexbreite und geringe Intensität der erhaltenen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reflexe lässt auf eine geringe Kristallinität der Phase schließen.



**Abbildung 3.8:** Diffraktogramm des Washcoats des Modellkatalysators „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“.

Modellkatalysator „Pt - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“:

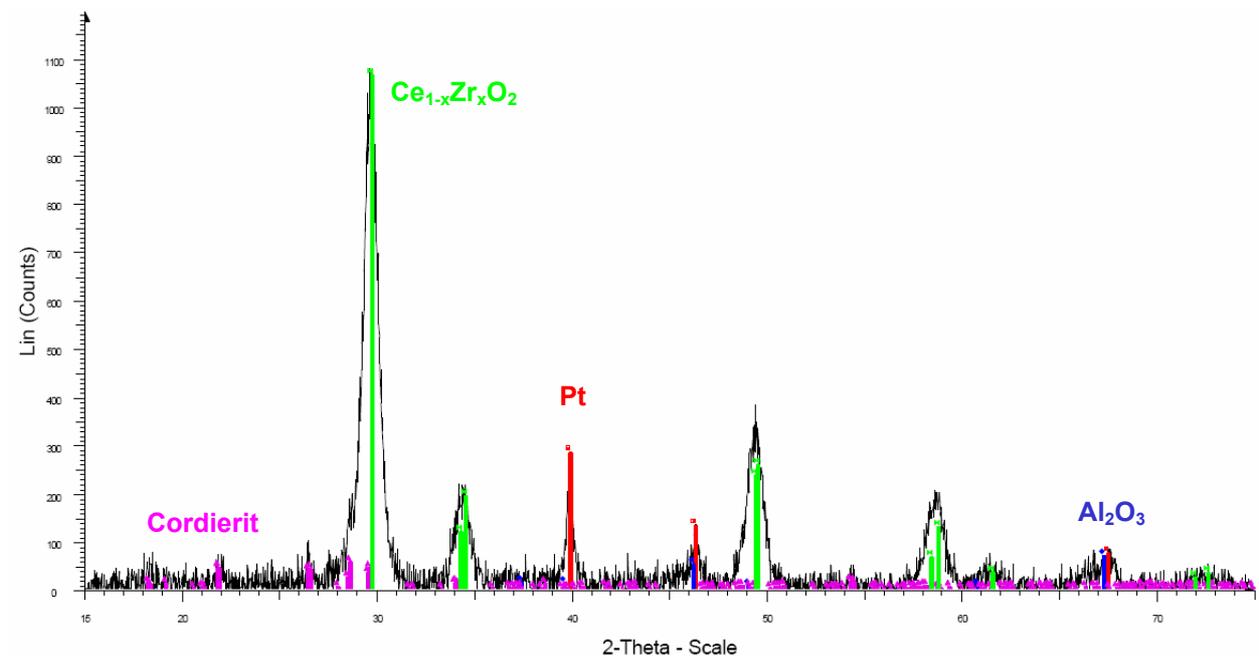
Auch im Beugungsdiagramm des Washcoats des mit Platin beschichteten Modellkatalysators lies sich Cordierit nachweisen. Eine Suche in der PDF-Datenbank nach Reflexen bei 40° lieferte Platin mit sehr guter Übereinstimmung. Der Abgleich des Diffraktogramms mit dem des Modellkatalysators „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ zeigte mit Ausnahme der Platinreflexe genaue Übereinstimmung und lieferte keine zusätzlichen Reflexe, die auf weitere Phasen hinweisen.



**Abbildung 3.9:** Diffraktogramm des Washcoats des Modellkatalysators „Pt - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“.

Modellkatalysator „CeO<sub>2</sub> - Pt - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“:

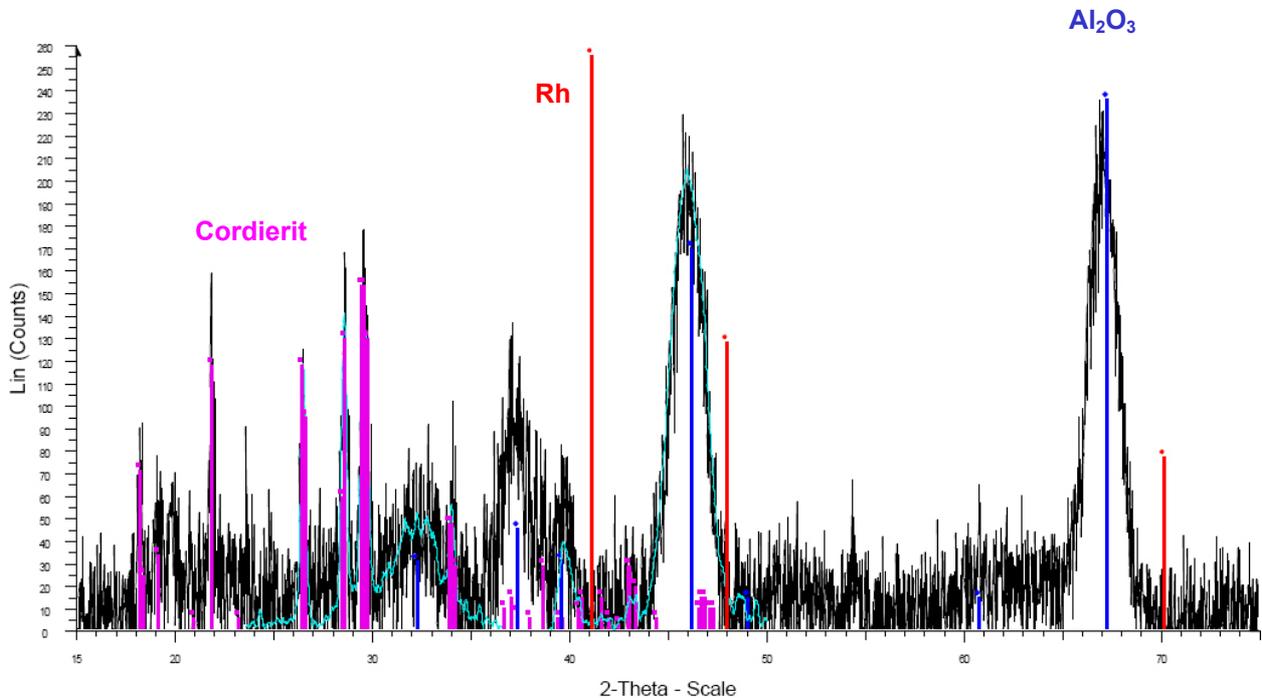
Das Beugungsdiagramm des Katalysatorwashcoats liefert zusätzlich zu den bereits auf den Modellkatalysatoren „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ und „Pt - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ nachgewiesenen Verbindungen bei der Suche nach Reflexen im Bereich zwischen 27 und 32° im Elementsystem Ce / Zr / O ein zirkonhaltiges Cermischoxid. Die Reflexe sind nach der Vegardschen Regel leicht zu höheren Beugungswinkeln verschoben. Die Intensitätsverteilung stimmt sehr gut überein. Die hohe Intensität und geringe Linienbreite der Cermischoxid Reflexe lässt auf eine hohe Kristallinität der Phase schließen.



**Abbildung 3.10:** Diffraktogramm des Washcoats des Modellkatalysators „CeO<sub>2</sub> - Pt - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“.

Modellkatalysator „Rh - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“:

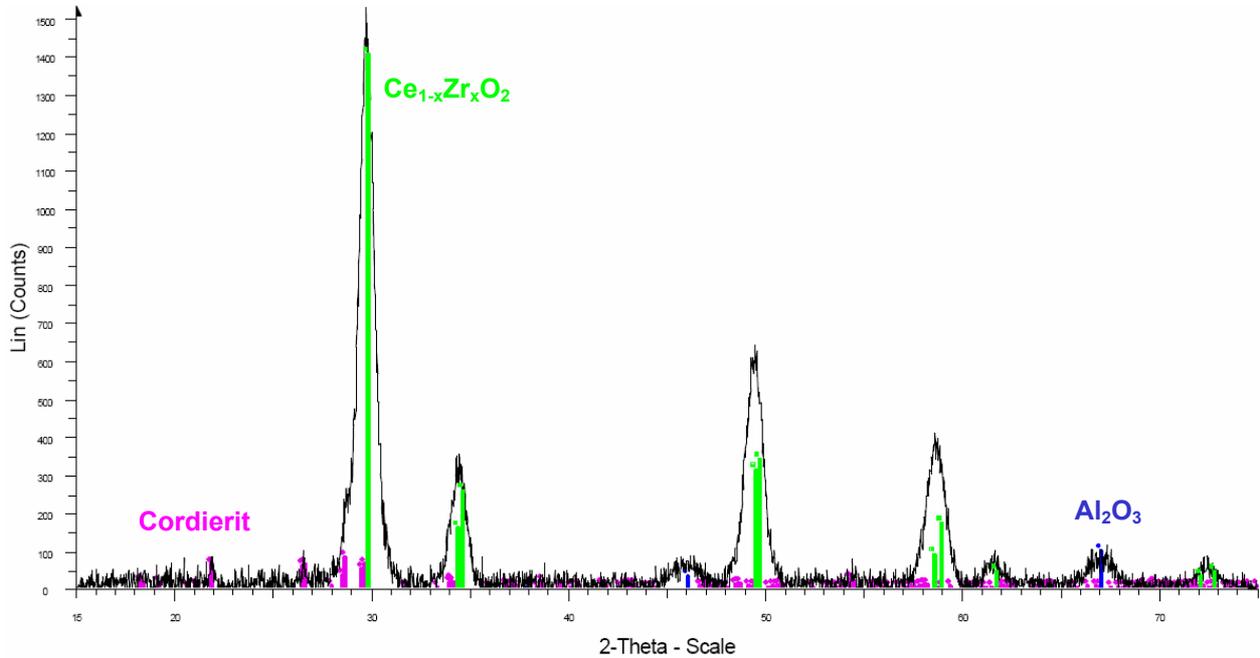
Rhodium lässt sich nicht mittels Röntgenbeugung auf dem Washcoat auffinden. Auch eine Suche unter Hinblick auf mögliche Rhodiumverbindungen im Elementsystem Rh / Pt / Pd / C / O blieb ergebnislos. Das Beugungsdiagramm unterscheidet sich nicht von dem des Modellkatalysators „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ ohne aufgebracht Rhodium. Auch Langzeitmessungen mit einer Messzeit von 45 Sekunden bei einer Schrittweite von 0,02° in den Bereichen 20,5 – 36,5° (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 39 – 50° (Rh) lieferten keine neuen Erkenntnisse. Es wird angenommen, dass sich Rhodium aufgrund der geringen Beladung von lediglich 0,353 mg Rhodium pro ml Katalysatorvolumen und dem geringeren Streuvermögen von Rhodium im Vergleich zu Platin und Ceroxid nicht mittels Röntgenbeugung auffinden lässt. Die Untersuchung mit AAS lieferte eine Rhodium-Konzentration von 0,21 Massen-% im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Washcoat (siehe 3.3.3).



**Abbildung 3.11:** Diffraktogramm des Washcoats des Modellkatalysators „Rh - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. (– Langzeitmessung).

Modellkatalysator „CeO<sub>2</sub> - Rh - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“:

Die gemessenen Reflexe des Cermischoxids stimmen mit denen des Modellkatalysators „CeO<sub>2</sub> - Pt - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ überein. Neben den Reflexen, die bereits bei dem Modellkatalysator „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ Cordierit und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet werden konnten traten keine weiteren Reflexe auf.

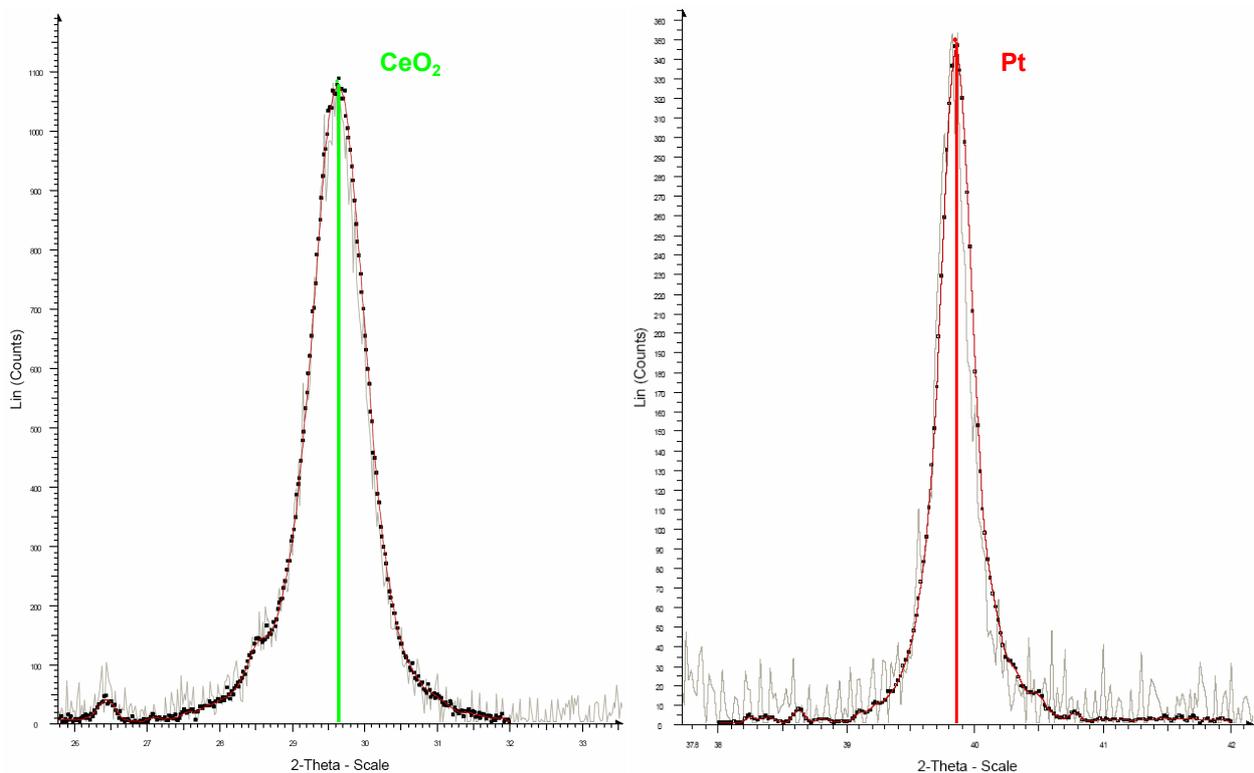


**Abbildung 3.12:** Diffraktogramm des Washcoats des Modellkatalysators „CeO<sub>2</sub> - Rh - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“.

### 3.3.2.2 Partikelgrößenbestimmung aus Linienverbreiterung (LBA)

Zur Bestimmung der Linienverbreiterung wurden Langzeitmessungen der intensivsten Beugungsreflexe von Platin und Ceroxid aufgenommen. Für die Probe mit Platin wurde der 2 $\theta$  Bereich von 38 – 42°, für Ceroxid von 25,5 – 32° vermessen, wobei die Belichtungszeit 45 Sekunden bei einer Schrittweite von 0,02° betrug. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV, der Röhrenstrom 30 mA. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm EVA DIFFRAC<sup>PLUS</sup> Evaluation 2003 der Firma Bruker AXS GmbH (Karlsruhe). Die Kurven wurden mit einem Polynom angenähert und die Beugungswinkel bei maximaler und der Hälfte der maximalen Intensität bestimmt. Mit Hilfe der Scherrerformel lässt sich aus der errechneten Halblinienbreite der mittlere Partikeldurchmesser berechnen. Er beträgt 33,3 nm für Platin und 10,67 nm für Ceroxid. Abbildung 3.13 zeigt die Auswertung der Messergebnisse; Tabelle 3.3 gibt die Ergebnisse tabellarisch wieder.

Der zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße von CeO<sub>2</sub> herangezogene Reflex besitzt zwar eine Schulter, dieses zu Cordierit zugeordnete Beugungssignal ist jedoch von sehr geringer Intensität (0,09% bezüglich des Reflexmaximum) und befindet sich in hinreichend weitem Abstand zum Reflexmaximum, so dass der entstehende Fehler vernachlässigt werden kann.



**Abbildung 3.13:** Langzeitmessungen (■) der intensivsten zu CeO<sub>2</sub> (links) und Pt (rechts) zugeordneten Reflexe.

**Tabelle 3.3:** Langzeitmessungen der intensivsten zu CeO<sub>2</sub> (links) und Pt (rechts).

	Pt	CeO <sub>2</sub>
mittlerer Durchmesser [nm]	33,13	10,67
Beugungswinkel $\theta_{max}$ [°]	39,85	29,629
Halblinienbreite $\beta$ [°]	0,326	0,894
Scherrer Konstante $k$ [ ] *	0,9394	0,9394
Wellenlänge Cu-K $\alpha$ -Linie [ $10^{-9}$ m]	0,15405	0,15405

\* bezieht sich auf Angabe von  $\theta_{max}$  und  $\beta$  in Radians.

### 3.3.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die AAS Untersuchung wurde an der Probe „Rh - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ durchgeführt um Rhodium auf dem Katalysator nachzuweisen, nachdem sich dieses nicht durch Elektronenmikroskopie / EDX und Röntgenbeugung auffinden lies. Zu diesem Zweck wurde der Washcoat mechanisch mit einem Spatel vom Träger entfernt und zerkleinert. 101 mg der Probe wurden mit 2 ml Salzsäure (32%ig) versetzt und nach weiterer Zugabe von 1g Natriumchlorat erhitzt. Die Probe wurde auf 100 ml aufgefüllt und in einem AAS Spektrometer Modell 6100 der Firma Hitachi mit einer Rhodiumhohlkatodenlampe untersucht. Die Rhodium-Konzentration beträgt 0,21 Massen-% und entspricht damit bei einer Washcoat-Beladung von 150 g/l unter Hinblick der gegebenen Genauigkeit durch die Probenpräparation der angegebenen Beladung von 0,353 g Rhodium pro Liter Katalysatorvolumen.

### 3.3.4 CO-Chemisorptionsmessungen

Die in dieser Arbeit verwendete Edelmetalldispersion wurde in Voruntersuchungen von Herrn Dipl.-Ing. J.Koop ermittelt und werden hier der Vollständigkeit halber erwähnt.

Das experimentelle Vorgehen bei den Chemisorptionsmessungen lässt sich wie folgt kurz skizzieren<sup>[55]</sup>. Die zu analysierende Katalysatorprobe wird bei 600°C in einer reduzierenden Gasatmosphäre aus 5 Vol.-% H<sub>2</sub> in Helium für 60 min ausgeheizt. Anschließend wird der Wabenkörper im Heliumstrom auf 30°C abgekühlt. Die Beaufschlagung des Katalysators bis zur Sättigung mit Kohlenmonoxid erfolgt bei Raumtemperatur mit einem Gemisch aus 5 Vol.-% K CO in Helium. Bei der anschließenden temperaturprogrammierten Desorption von CO wird der Reaktor mit einer Temperaturrampe von 28 K min<sup>-1</sup> auf 600°C aufgeheizt und das Desorptionsspektrum aufgenommen. Durch Integration der bei der TPD erhaltenen Konzentrationsverläufe lassen sich die desorbierte Stoffmenge an CO bestimmen. Unter Berücksichtigung der auf die Wabenkörper aufgebrauchten Edelmetallmenge lässt sich nun die Dispersion des Edelmetalls berechnen.

Die folgende Tabelle weist die bestimmte Edelmetalldispersion aus, die anhand der CO-Chemisorptionsexperimente ermittelt wurden.

**Tabelle 3.4.:** Dispersion der aufgebrauchten Edelmetallkomponente.

<b>Substrat</b>	<b>Dispersion</b>
Pt / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,8 %
Rh / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,8 %

### 3.4 Diskussion der Ergebnisse

Erst bei genauer Kenntnis der strukturellen Beschaffenheit der Modellkatalysatoren und ihrer katalytisch aktiven Komponenten ist eine detaillierte Modellierung und Interpretation des Reaktionsgeschehens möglich. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die verwendeten Modellabgaskatalysatoren vollständig hinsichtlich ihres Aufbaus, Zusammensetzung und der Partikelgröße, Partikelmorphologie, Dispersion der aufgetragenen Bestandteile charakterisiert werden.

Die Partikelgröße der Speicherkomponente Ceroxid wurde mit zwei verschiedenen Methoden mit sehr guter Übereinstimmung untersucht. Durch Auswertung der TEM-Aufnahmen ergab sich eine mittlere Partikelgröße von 10,77 nm, die Bestimmung aus der Linienverbreiterung des Beugungsreflexes bei  $29,63^\circ$  ergab eine mittlere Partikelgröße von 10,67 nm. Aufgrund der hohen Anzahl der beobachteten Ceroxid-Partikel gelten auch deren sphärische Gestalt und die geringe Abweichung vom mittleren Partikeldurchmesser als gesichert. Die hohe Intensität der Beugungsreflexe bei der gegebenen Beladung sprechen für eine hohe Kristallinität des aufgetragenen Ceroxids.

Die Untersuchung der mittleren Partikelgröße des Platins ergab eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden verwendeten Charakterisierungsmethoden. Aus der Auswertung der TEM-Aufnahmen ließ sich eine mittlere Partikelgröße von 27,78 nm ermitteln, die Bestimmung der Linienverbreiterung ergab eine mittlere Partikelgröße von 33,13 nm. Aufgrund der im Vergleich zu Ceroxid geringen Anzahl der beobachteten Partikel, der großen Schwankung um den Mittelwert und der Bildung von Agglomeraten gestaltet sich die Bestimmung der mittleren Partikelgröße mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen alleine als schwierig. Die Auswertung der Linienverbreiterung bietet den Vorteil einer Mittlung über eine sehr große Zahl an Kristalliten, unabhängig einer möglichen Agglomerisierung. Die mittlere Größe der Platinpartikel wird aufgrund der übereinstimmenden Ergebnisse beider Analysetechniken zwischen den ermittelten Werten vermutet, wobei der wahre Wert der Partikelgröße aufgrund der hohen Standardabweichung deutlich vom Mittelwert abweichen kann.

Auf Platin oder Ceroxid adsorbierte Spezies sind in der Lage durch Diffusionsprozesse auf die benachbarte katalytisch aktive Oberfläche überzuspringen. Soll im Gegensatz zur Mittlung über das gesamte Reaktionsgeschehen bei Globalansätzen in einem detaillierten Gesamtmodell der Einfluss einzelner Komponenten beschrieben werden, ist die Erkenntnis, dass sich Platin und Ceroxid auf der Washcoatoberfläche auf wenige Atomlängen nahe kommen, von zentraler Bedeutung.

Partikelgröße und Partikelmorphologie der Rhodiumkomponente konnten aufgrund der geringen Washcoat-Beladung nicht bestimmt werden. Durch Atomabsorptionsspektroskopie wurde Rhodium als Bestandteil des Modellkatalysators mit der unter 3.1 angegebenen

Beladung nachgewiesen werden. In Anbetracht der geringen Beladung und dem im Vergleich zu Platin nahezu doppelt so hohen Dispersionsgrad von 26,8% kann auf eine sehr geringe Partikelgröße geschlossen werden.



## 4. Kinetische Messungen und katalytische Aktivität

### 4.1 Versuchsbeschreibung

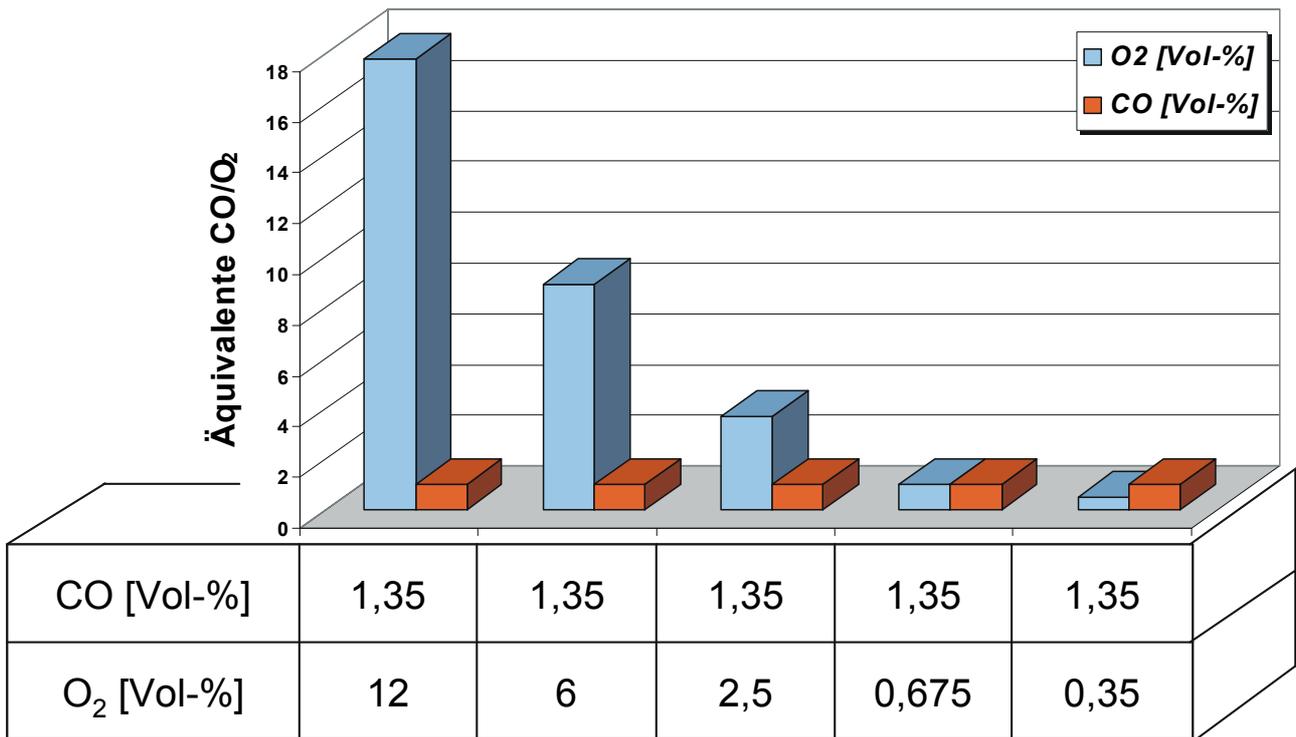
Um Informationen über die sauerstoffspeichernde, katalytisch aktive Washcoatkomponente Ceroxid zu erhalten wurde die CO-Oxidation bei variabler Temperatur untersucht. Hierfür wurde die Technik der Temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) gewählt <sup>[26][49][53]</sup>. Um Vergleiche zwischen unterschiedlichen Katalysatorkomponenten anstellen zu können wurden verschiedene Modellkatalysatoren untersucht. Dabei kamen ein unbeschichteter Modellkatalysator zum Einsatz (Modellkatalysator „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“), zwei Modellkatalysatoren mit unterschiedlicher Edelmetallkomponente (Modellkatalysatoren „Pt - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ und „Rh - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“) und weiterhin zwei Katalysatoren mit Edelmetall und Ceroxid (Modellkatalysatoren „CeO<sub>2</sub> - Pt - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ und „CeO<sub>2</sub> - Rh - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“).

Bei der Methode der Temperaturprogrammierten Oxidation wird am Eingang des Rohrreaktors eine konstante Gaszusammensetzung eingeregelt und die Änderung der Gasphasenkonzentrationen der beteiligten Spezies am Ausgang des Reaktors verfolgt. Die Temperatur wird linear erhöht, wobei beachtet wird, dass stationäre Reaktionsbedingungen erreicht werden. Aus der gemessenen Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit, lässt sich ein Thermogramm ermitteln, das die Temperaturabhängigkeit der betrachteten Reaktion wiedergibt.

Durch TPO-Experimente lassen sich für das Katalysatorverhalten charakteristische Kennwerte und reaktionskinetische Daten ermitteln, die das Verhalten des Abgaskatalysators beschreiben und sich als Grundlage für die Modellierung des Reaktors eignen.

Vor Versuchsbeginn wurde der Katalysator bei 300°C in einem Strom von 12% O<sub>2</sub> in Stickstoff eine halbe Stunde vorbehandelt um immer gleiche Ausgangszustände zu garantieren und gegebenenfalls vorliegendes Ceroxid vollständig zu oxidieren. Nach Abkühlen im Stickstoffstrom wurde die Gaszusammensetzung im Bypass eingeregelt und die Temperatur im Rohrreaktor mit einer konstanten Heizrate von 15 K min<sup>-1</sup> von 25 auf 600° erhöht. Der Volumenstrom des Modellabgases betrug 1 L min<sup>-1</sup>.

In dieser Diplomarbeit wurde die Oxidation des Schadstoffs Kohlenmonoxid zu CO<sub>2</sub> untersucht, da sich diese Versuche auch gleichzeitig zu einer Bestimmung der Sauerstoffspeicherfähigkeit des Ceroxids eignen, wenn Sauerstoff nicht in ausreichendem Maße im Gasstrom vorliegt. Dabei entsprechen die Konzentrationen der Reaktionspartner im Modellabgas den typischen Werten eines Rohabgases eines Mager-Mix-Otto-Motors. Die Kohlenmonoxidkonzentration wurde in allen Messreihen konstant bei 1,35 Vol-% gehalten, die Sauerstoffkonzentrationen von mageren bis zu fetten Abgaszusammensetzungen (12 – 0,35 Vol-%) variiert. Abbildung 4.1 verdeutlicht die Variation der Verhältnisse der Reaktionspartner innerhalb einer Messreihe.

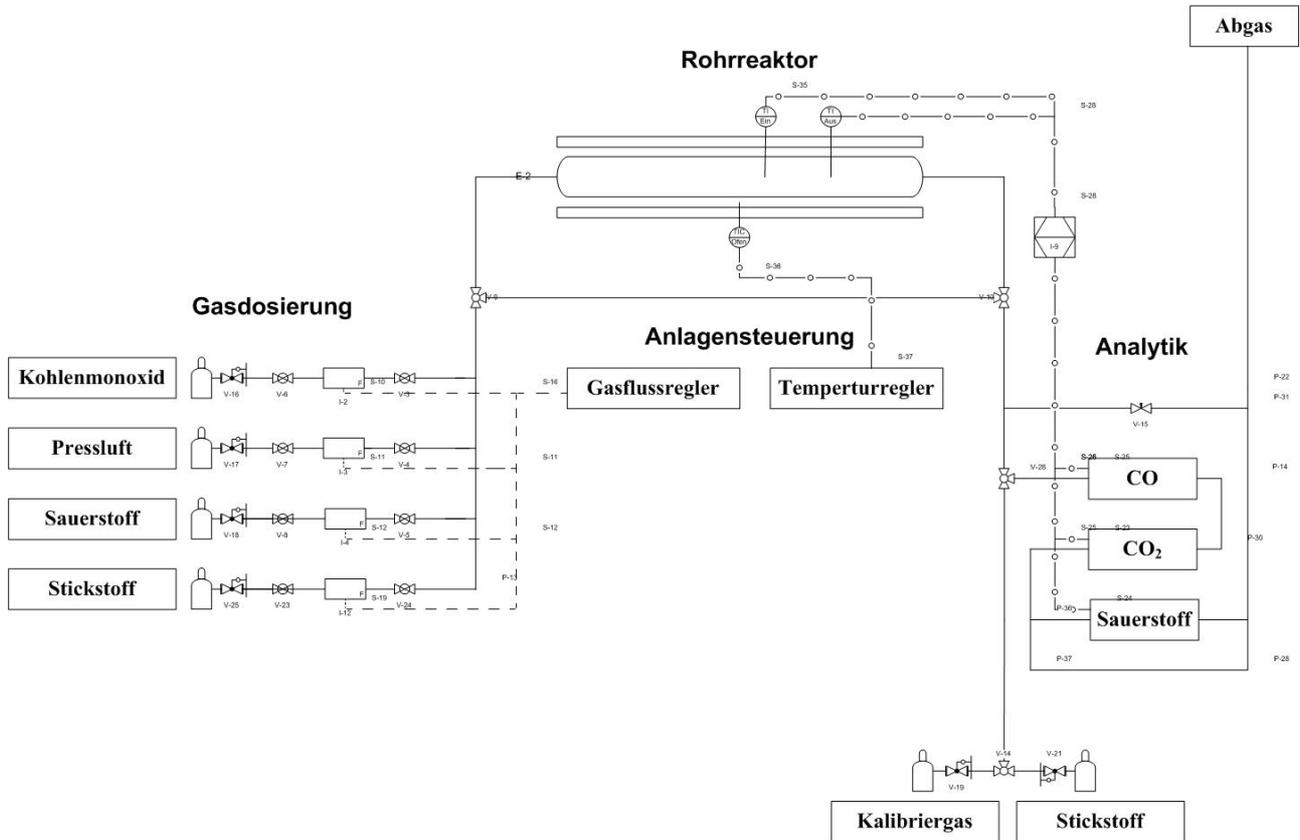


**Abbildung 4.1:** Variation des Verhältnisses [CO] zu [O<sub>2</sub>].

Zur Bestimmung der thermodynamisch kontrollierten Sauerstoffspeicherfähigkeit (total OSC) des Ceroxids wird die dem Reaktionsgeschehen bei nichtstöchiometrischem Umsatz zusätzlich zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge durch integrales Verfolgen der CO Konzentration ermittelt. Die OSC gibt dabei die abgegebene Stoffmenge Sauerstoff pro eingesetzte Stoffmenge Ceroxid an.

## 4.2 Versuchsaufbau

Die für die TPO-Experimente verwendete Laborapparatur setzt sich aus vier Hauptbestandteilen zusammen: der Gasdosierung, dem Rohrreaktor, der Analytik sowie der Anlagensteuerung (Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der verwendeten Laborapparatur.

Die Gaskomponenten Stickstoff, Sauerstoff, Pressluft und Kohlenstoffmonoxid wurden mittels thermischen Massendurchflussreglern der Firma MKS Instruments (München) dosiert und im nachfolgenden Rohrleitungssystem aus Edelstahl miteinander vermischt. Zur Messung der Konzentrationen der jeweiligen Gaskomponenten vor Eintritt in den Reaktor kann die Gasmischung über eine Bypassleitung am Reaktor vorbei und so direkt den Analysegeräten zugeführt werden. Die Reinheit der Gase betrug 99,99%. Zur Erstellung eines mageren Modellabgases (12 – 2,5% O<sub>2</sub>) wurde Pressluft mit einem Masseflussregler mit  $V_{\max} = 5 \text{ L min}^{-1}$  verwendet. Die in Pressluft enthaltenen Verunreinigungen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O betragen bei mageren Abgasen lediglich 0,1% an der Gesamtzusammensetzung und können vernachlässigt werden. Bei fetten Abgasen (2,5 – 0% O<sub>2</sub>) wurde reiner Sauerstoff mit einem Massenflussregler mit  $V_{\max} = 5 \text{ mL min}^{-1}$  zugeregelt. CO wurde dem Trägergas mit einem Massenflussregler mit  $V_{\max} = 20 \text{ mL min}^{-1}$  zudosiert.

Die TPO Untersuchungen werden in der Reaktoreinheit an einem Rohrreaktor durchgeführt. Dieser besteht aus einem waagrecht angeordneten Rohr aus Quarzglas mit einer

Länge von 100 cm und einem Außendurchmesser von 2,5 cm. Die Beheizung erfolgt durch einen elektrischen Ofen der Firma Gero GmbH (Neuhausen), welcher mittels eines programmierbaren Temperaturreglers der Firma Eurotherm (Limburg) gesteuert wird.

Der Modellkatalysator wird mit wenig Quarzglaswolle fixiert. Direkt vor und nach dem Wabenkörper befinden sich zu beiden Seiten jeweils ein NiCr-Ni-Thermoelement zur Bestimmung der Ein- und Austrittstemperatur des Gasstroms bzw. zur Kontrolle der Temperaturhomogenität innerhalb des Reaktors. Die Gasanalytik setzt sich aus den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Analysegeräten für die gasförmigen Komponenten zusammen.

Die Steuerung der gesamten Laborapparatur erfolgt mit Hilfe der Software LabVIEW der Firma National Instruments (München). Ferner dient die Software zur Erfassung und Speicherung aller für das Experiment relevanten Daten.

### **4.3 Gasanalytik**

#### *4.3.1 ND-IR Spektroskopie*

Die *Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie* (NDIR) ist eine Spezialform der Infrarot-Spektroskopie. Zur Konzentrationsbestimmung wird das von der Strahlungsquelle emittierte Licht in zwei Bündel gleicher Intensität geteilt. Ein Teilstrahl wird durch die Probe geleitet, der andere dient als Referenz. Wird von der Probe Energie absorbiert, kommt es zu Intensitätsunterschieden zwischen den beiden Teilstrahlen, die am pneumatischen Strahlungsdetektor, der die zu analysierende Gaskomponente als reinen Stoff enthält, registriert werden. Das Gas erwärmt sich proportional zur Strahlungsintensität, dehnt sich aus und strömt durch einen Strömungsfühler in eine Ausgleichskammer. Zur Erwärmung des Detektorgases tragen nur die charakteristischen Wellenlängen der einzelnen Schwingungsfreiheitsgrade der nachzuweisenden gasförmigen Komponente bei, so dass die eingestrahlte IR-Strahlung nicht in monochromatische Bestandteile zerlegt werden muss.

In diesen Arbeiten wurde die ND-IR Spektroskopie zur quantitativen Messung der CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen verwendet. Die Untersuchung der erfolgte mit einem Spektrometer vom Typ Binos 2 der Firma Leybold-Heraeus (Ort). Der Messbereich liegt zwischen 0 und 8 Vol-%, die Messgenauigkeit beträgt 0,1 Vol-%<sup>[40]</sup>.

#### *4.3.2 Magnetomechanik*

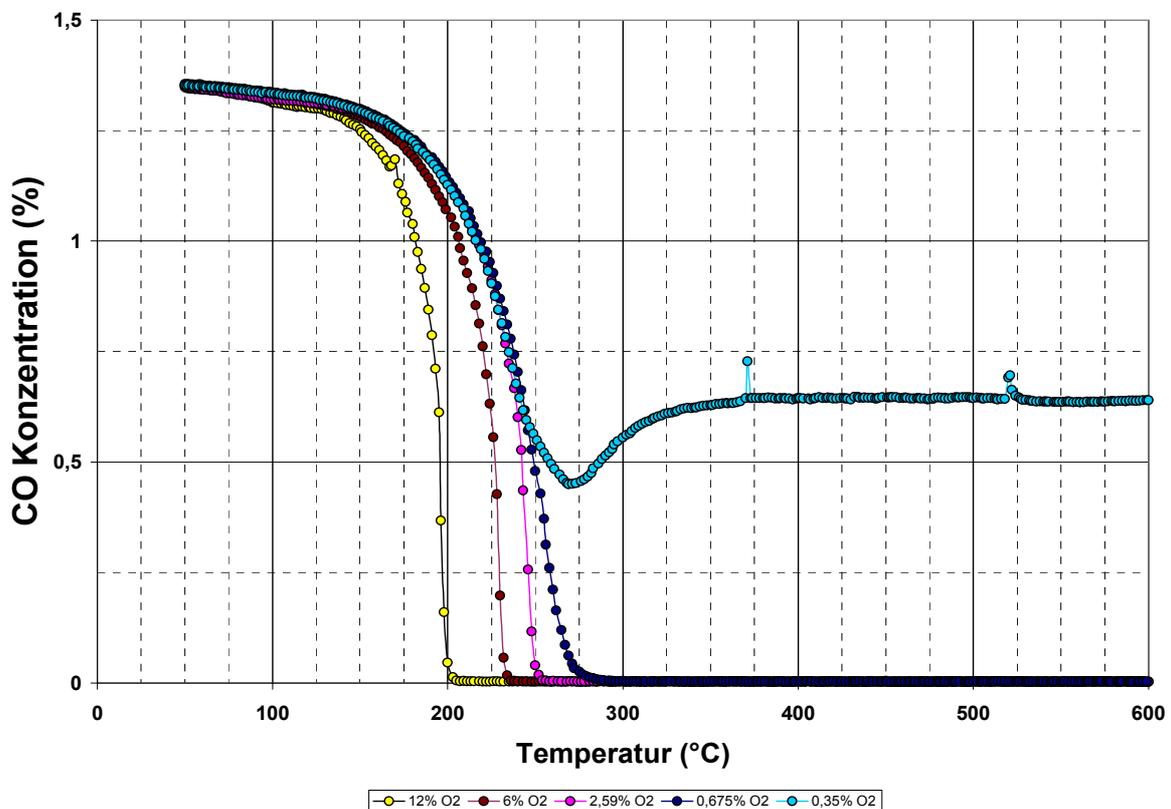
Die Magnetomechanik ist eine quantitative Analyseverfahren für Sauerstoff, die auf dessen paramagnetischen Eigenschaften beruht. In einem inhomogenen Magnetfeld werden die O<sub>2</sub>-Moleküle zur Stelle höchster Induktion hingezogen und dabei Kräfte auf einen beweglichen Hohlkörper ausgeübt. Diese Bewegung wird durch optische Sensoren registriert und elektronisch ausgewertet. Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts kann aufgrund der hohen magnetischen Suszeptibilität von Sauerstoff genau und in Abwesenheit von ebenfalls paramagnetischen NO selektiv vorgenommen.

Für die Messungen wurde ein Gerät des Typ MAGNOS Advance Optima der Firma Hartmann&Braun (Minden) verwendet. Der Messbereich lässt sich zwischen 0-15 und 0-3 Vol-% variieren, die Messgenauigkeit beträgt 0,01%.

## 4.4 Experimentelle Ergebnisse

### 4.4.1 CO – Oxidation an den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 - \text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Die Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5 zeigen die Änderung der CO-Konzentration mit der Temperatur. Auch die  $\text{O}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen wurden verfolgt, werden aber aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht im Diagramm abgebildet. Die maximale Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  wurde nach 2400s erreicht. Die Zusammensetzung des Modellabgases wurde wie in Abbildung 4.1 verdeutlicht zwischen mageren und fetten Bedingungen variiert. Betrachtet wurden der Katalysator mit reinem Washcoat ohne Beladung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), der Katalysator mit Washcoat und der Edelmetallkomponente Platin ( $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) und der Katalysator mit Washcoat, der Edelmetallkomponente Platin und der Sauerstoffspeicherkomponente Ceroxid ( $\text{CeO}_2 - \text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ )



**Abbildung 4.3:** CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „ $\text{CeO}_2 - \text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ “ bei Variation zwischen mageren und fetten Abgasbedingungen (12 - 0,35%  $\text{O}_2$ ).

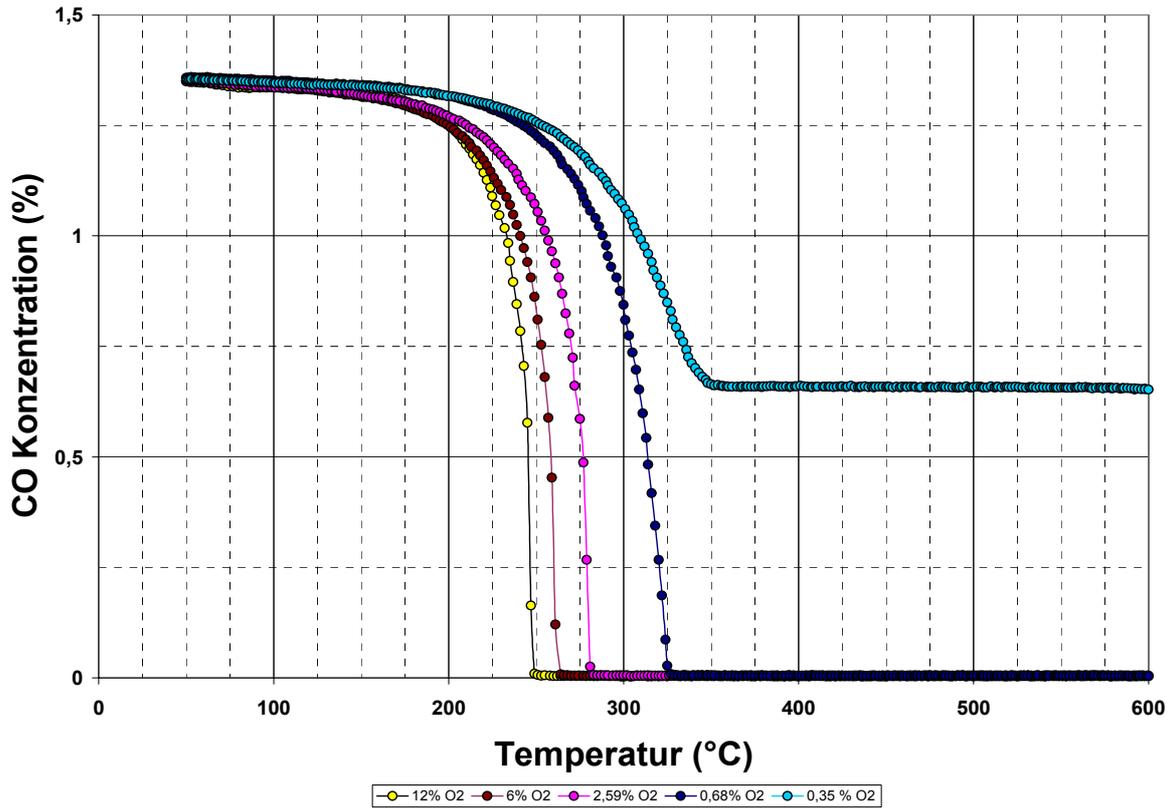


Abbildung 4.4: CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „Pt – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ bei Variation zwischen mageren und fetten Abgasbedingungen (12 - 0,35% O<sub>2</sub>).

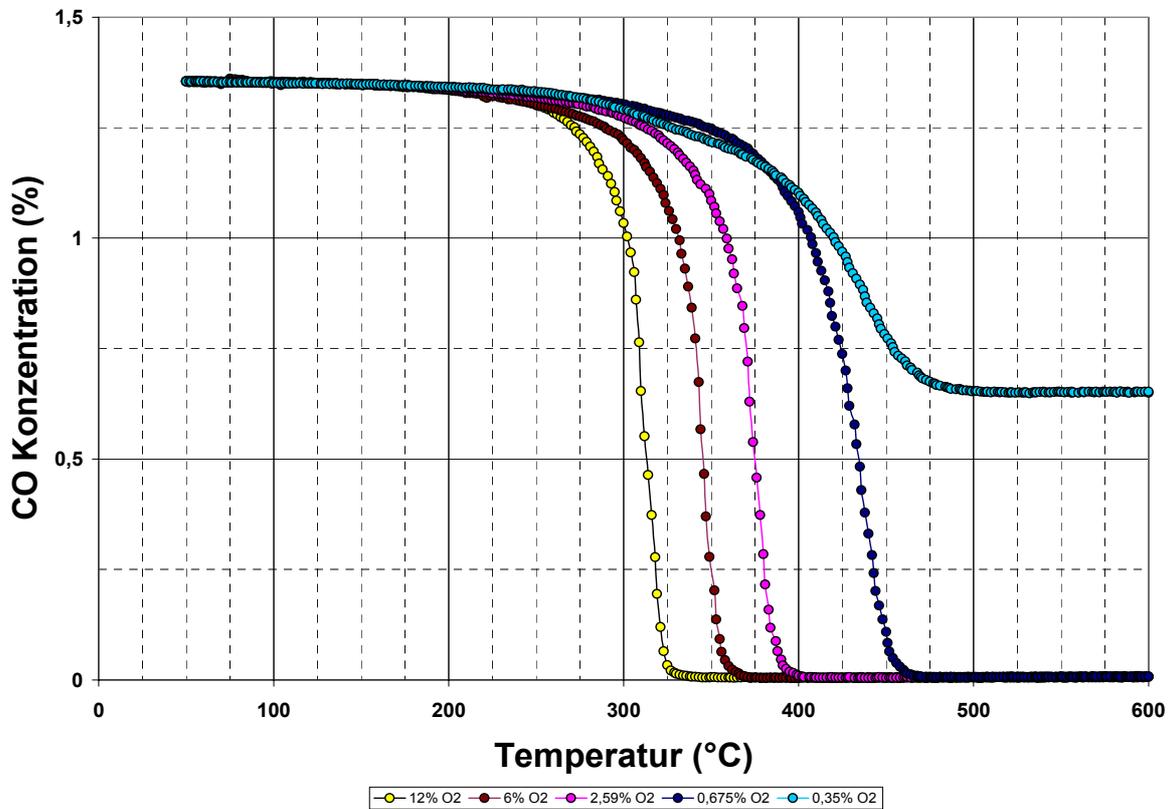
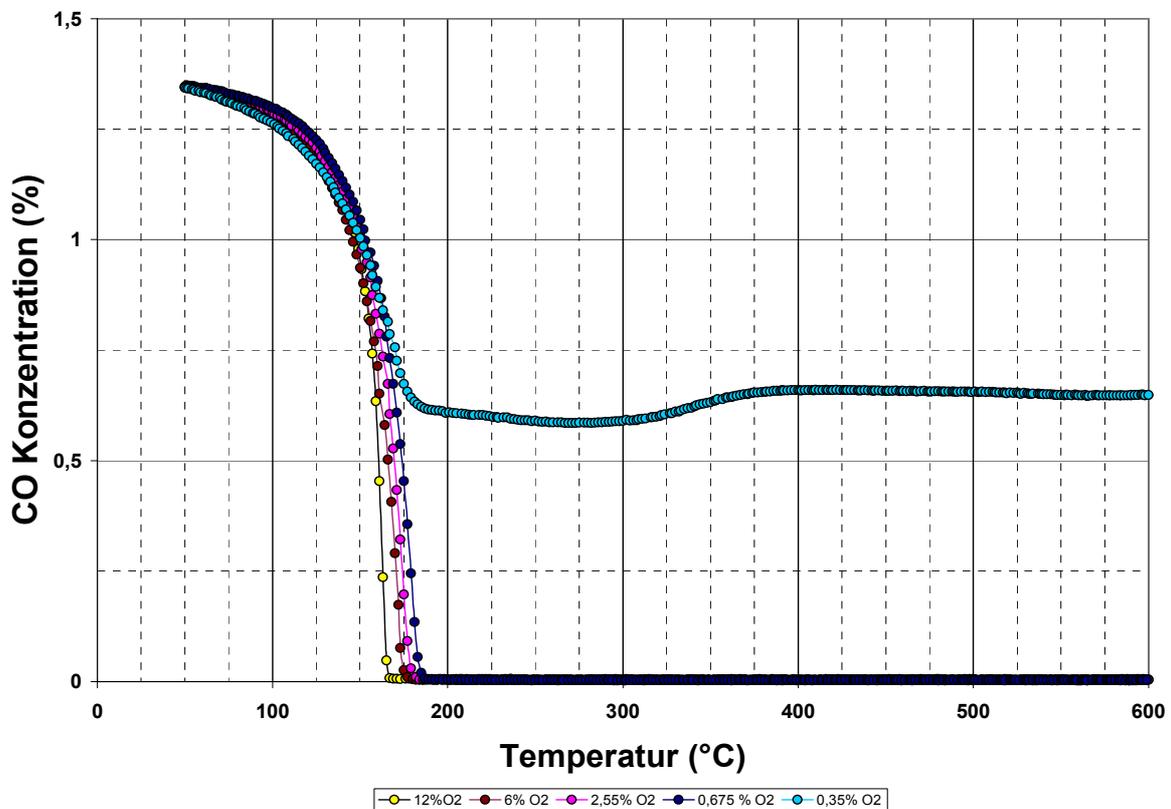


Abbildung 4.5: CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ bei Variation zwischen mageren und fetten Abgasbedingungen (12 - 0,35% O<sub>2</sub>).

4.4.2 CO – Oxidation an den Systemen  $Al_2O_3 / Rh - Al_2O_3 / CeO_2 - Rh - Al_2O_3$ 

Die Abbildungen 4.6, 4.7 und 4.8 zeigen analog zu den Modellsystemen mit Platin die Änderung der CO-Konzentration mit der Temperatur unter gleichen Reaktionsbedingungen. Betrachtet wurden der der Katalysator mit Washcoat und der Edelmetallkomponente Rhodium ( $Rh - Al_2O_3$ ) und der Katalysator mit Washcoat, der Edelmetallkomponente Rhodium und der Sauerstoffspeicherkomponente Ceroxid ( $CeO_2 - Rh - Al_2O_3$ ). Zum Vergleich wird erneut das Ergebnis des Modellkatalysators mit Washcoat ohne Beladung ( $Al_2O_3$ ) abgebildet.

Abbildung 4.9 vergleicht die Ergebnisse der CO-Oxidation der verschiedenen Modellkatalysatoren eines Systems bei einer gegebenen Sauerstoffkonzentration. Die Resultate mit der Edelmetallkomponente Platin sind denen des Rhodiumsystems gegenüber gestellt.



**Abbildung 4.6:** CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „ $CeO_2 - Rh - Al_2O_3$ “ bei Variation zwischen mageren und fetten Abgasbedingungen (12 - 0,35% O<sub>2</sub>).

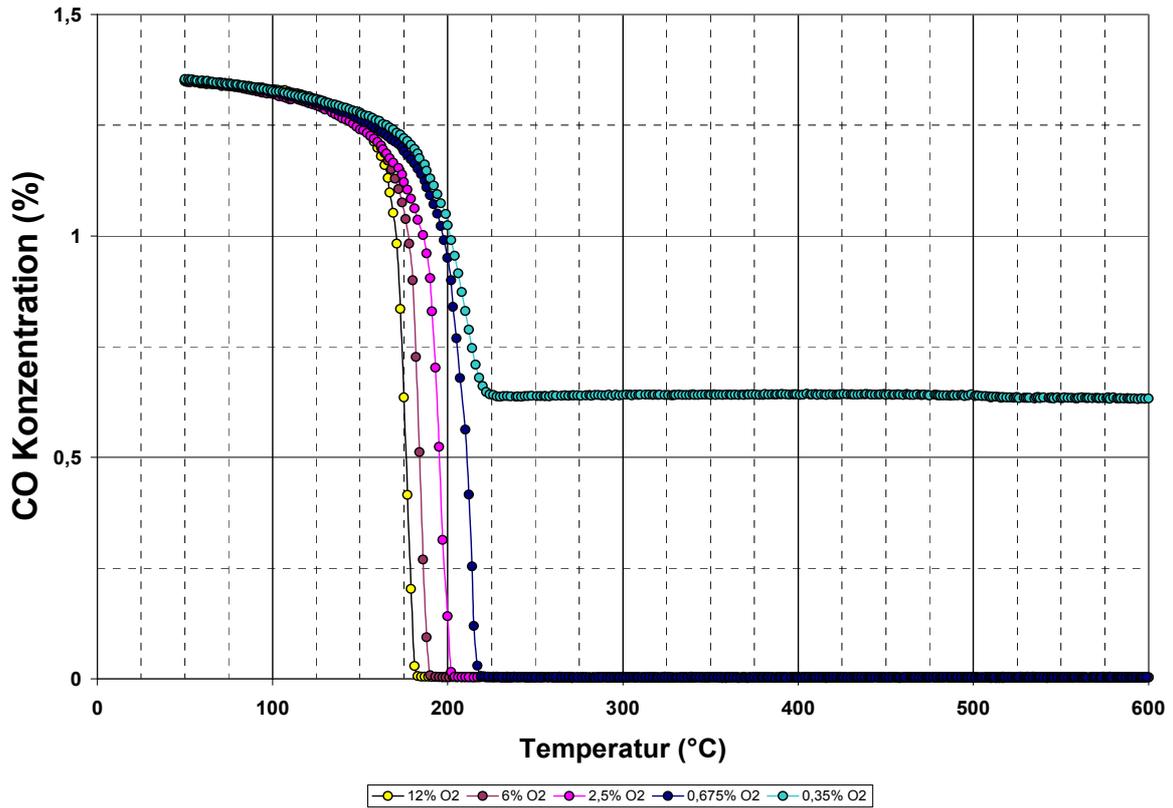


Abbildung 4.7: CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „Rh – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ bei Variation zwischen mageren und fetten Abgasbedingungen (12 - 0,35% O<sub>2</sub>).

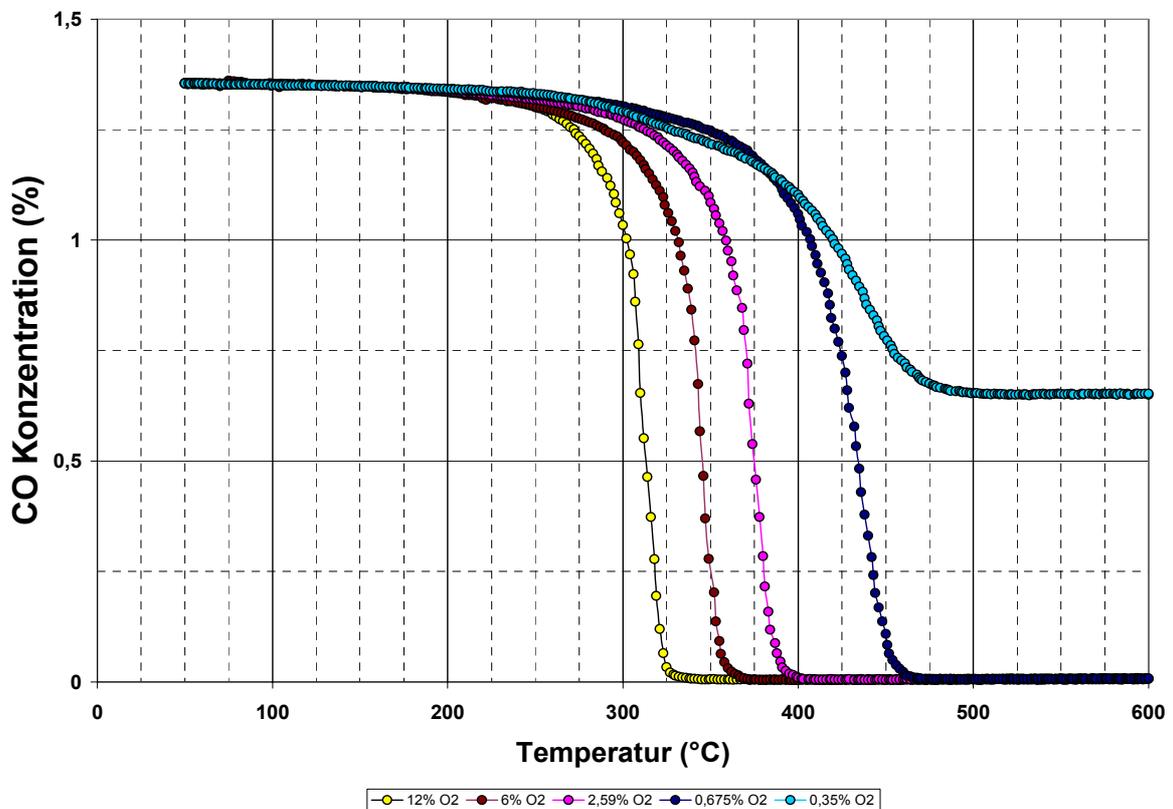


Abbildung 4.8: CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ bei Variation zwischen mageren und fetten Abgasbedingungen (12 - 0,35% O<sub>2</sub>)

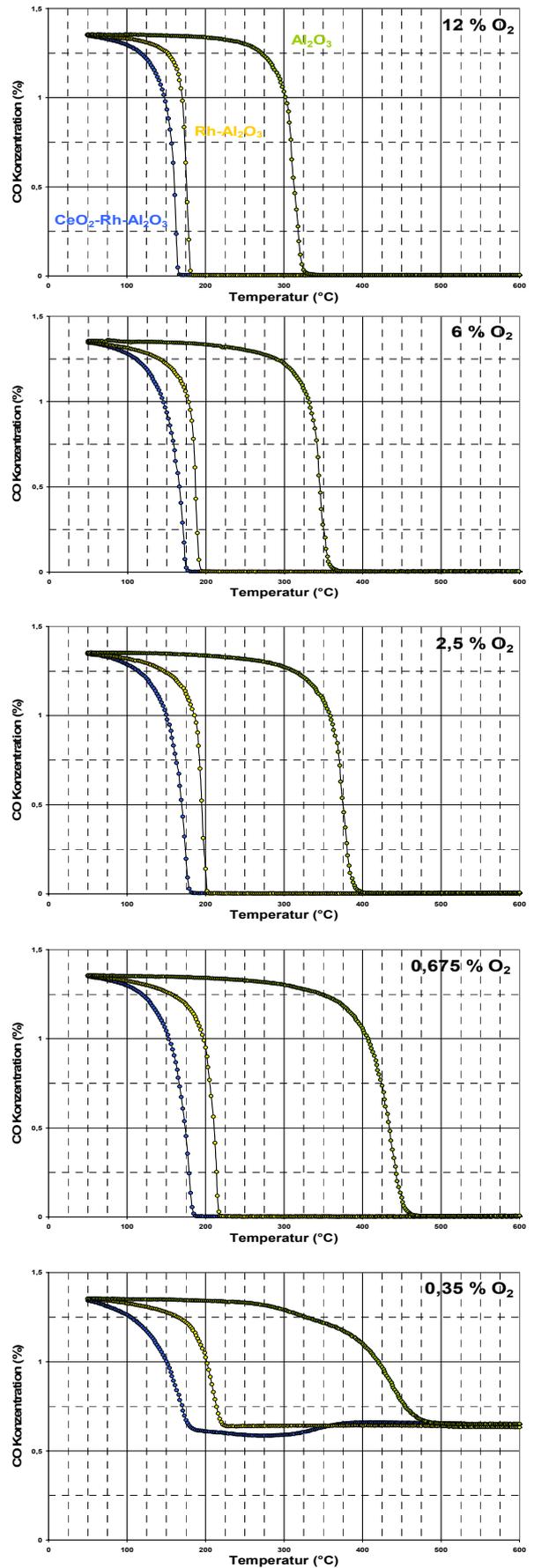
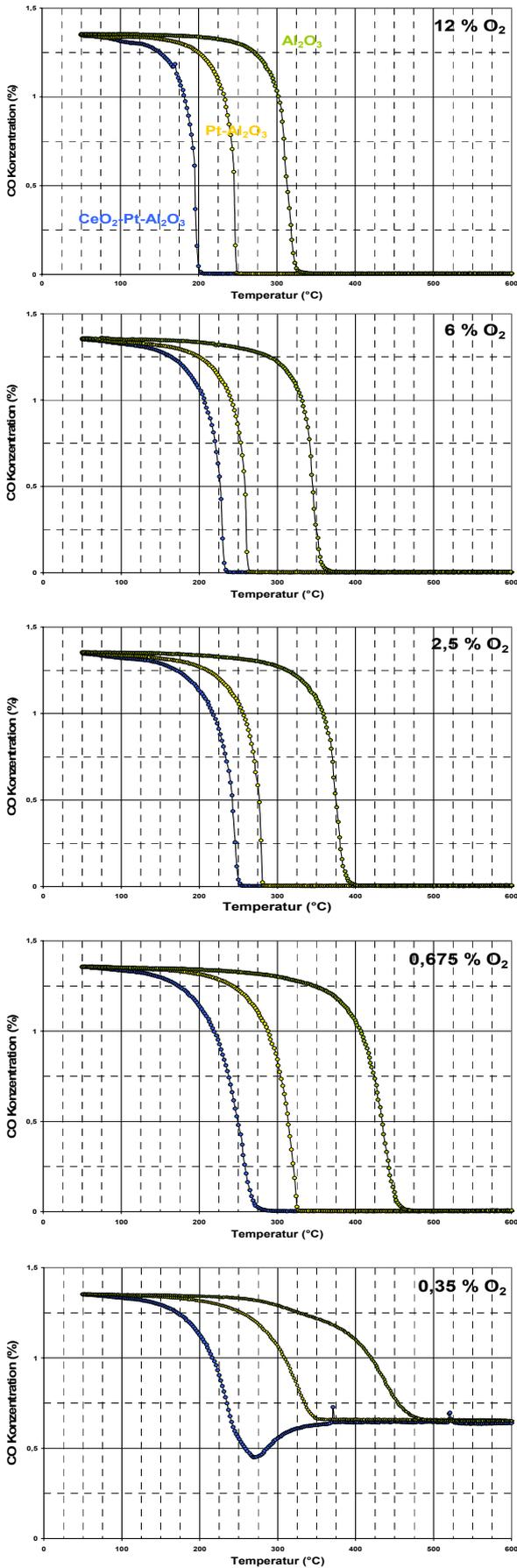


Abbildung 4.9: Vergleich der CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysatoren mit Platin (links) und Rhodium (rechts) bei gegebener O<sub>2</sub>-Konzentration.

## 4.4.3 Sauerstoffspeicherkapazität (OSC) der Ceroxid-Komponente

Bei den TPO-Experimenten mit Sauerstoffunterschuss an Modellkatalysatoren mit Ceroxid-Komponente wurde durch Integration die aus dem Eduktstrom zusätzlich verbrauchte Menge Kohlenmonoxid bestimmt<sup>[18][54]</sup>.

$$A = \int_{t_1}^{t_2} c_{\text{CO}}(t) dt$$

$$V_{\text{CO}} = \dot{V}_{\text{ges}} A$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{pV_{\text{CO}}}{RT}$$

Die bestimmten Stoffmengen stimmen mit denen des zusätzlich abgegebenen Menge Kohlendioxid überein. Aus der Stöchiometrie der Oxidationsreaktion



kann die ins Reaktionsgeschehen abgegebene Stoffmenge Sauerstoff bestimmt und bei bekannter Ceroxid-Beladung des Modellkatalysators die gesamte Sauerstoffspeicherkapazität (*total-OSC*) errechnet werden. Die Ergebnisse der Bestimmung der *total-OSC* der Ceroxid-Komponente gibt Tabelle 4.1 wieder.

**Tabelle 4.1:** Ermittelte gesamte Sauerstoffspeicherkapazität der Ceroxid-Komponente.

	<b>Modellkatalysator „CeO<sub>2</sub> – Pt – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“</b>	<b>Modellkatalysator „CeO<sub>2</sub> – Rh – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“</b>
Ceroxid Beladung der Probe	134,83 mg (0,78 mmol)	134,83 mg (0,78 mmol)
reduzierte Menge Kohlenmonoxid	5,88 mg (0,21 mmol)	5,69 mg (0,20 mmol)
total OSC [n(O <sub>2</sub> ) / n(CeO <sub>2</sub> )]	0,134	0,130

## 4.5 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Vergleiche zwischen den mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Modellkatalysatoren mit und ohne Edelmetall zeigen, dass die Reaktion zwar bereits durch die Vermittlung einer großen Oberfläche statt findet, aber erst durch Zugabe eines katalytisch aktiven Edelmetalls bei für die Abgasnachbehandlung hinreichend niedrigen Temperaturen abläuft. Ein TPO-Experiment ohne Modellkatalysator zeigte kein Eintreten der CO-Oxidation, so dass eine Gasphasenreaktion zwischen Kohlenmonoxid und Sauerstoff im betrachteten System ausgeschlossen werden kann. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration verschiebt sich die Zündung der Reaktion zu höheren Temperaturen.

Rhodium zeigt sich in den TPO-Experimenten als besserer Katalysator für die CO-Oxidation, da der Light-off bei niedrigeren Temperaturen eintritt und eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Schwankungen der Sauerstoffkonzentrationen aufweist. Der Light-off bezeichnet in der Autoabgaskatalyse die charakteristische Temperatur bei der gerade die Hälfte der eingeströmten Schadstoffmenge am Katalysator umgesetzt wird. Bei den untersuchten Edelmetall-Modellkatalysatoren liegt der Light-off bei Variation zwischen mageren und fetten Betriebsbedingungen in einem Temperaturbereich zwischen 175 und 220°C bei Rhodium und zwischen 245 und 345°C bei Platin. Das Temperaturfenster beträgt bei Rhodium lediglich 40% der Breite von Platin.

Weiterhin zeigen die in dieser Arbeit entstandenen reaktionskinetischen Messungen beide wichtige Effekte des Ceroxids auf die Umsetzung von Schadstoffen: Die zusätzliche Förderung der Oxidationsreaktionen mit der Verschiebung des Light-off der Reaktion zu niedrigeren Temperaturen und die Abgabe von Sauerstoff in das Reaktionsgeschehen.

Der promotierende Effekt des Ceroxids auf die CO-Oxidation ist im Platinsystem mit einer Verschiebung um 50°C zu niedrigeren Temperaturen stärker ausgeprägt als im Rhodiumsystem mit 20°C. Trotz der stärkeren Auswirkung des promotierenden Effekts auf den Modellkatalysator mit Platinkomponente tritt der Light-off bei Rhodiumkatalysatoren noch immer früher ein als im Platinsystem. Die Bedeutung eines Light-off bei niedrigeren Temperaturen liegt in der früheren Umsetzung von Schadstoffen während der Kaltstartphase nach der Zündung des Motors begründet. Die besseren katalytischen Eigenschaften des Rhodiumkatalysators bei der CO-Oxidation überraschen, da Rhodium in der konventionellen Drei-Wege-Technik aufgrund seiner starken Wechselwirkung mit NO eher zum Abbau der Stickoxide auf den Washcoat aufgebracht wird. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Modellkatalysatoren liegt Rhodium mit sehr hoher Dispersion vor und im Gegensatz zu Platin tritt augenscheinlich keine Inhibierung der Reaktion durch eine übermäßige Belegung der Edelmetalloberfläche durch Kohlenmonoxid auf.

Durch die Abgabe von Sauerstoff stabilisiert Ceroxid zudem den Light-off unter fetten, sauerstoffarmen Betriebsbedingungen. Bei Absenkung der Sauerstoffkonzentrationen verschiebt sich der Light-off nicht wie bei den alleine mit Edelmetall beschichteten Katalysatoren weiter zu niedrigeren Temperaturen und die Messreihen mit geringeren Sauerstoffkonzentrationen kommen

zur Deckung. Die beobachtete Stabilisierung tritt im Platinsystem unterhalb von 2,5 Vol-% Sauerstoff im Modellabgas ein, im Rhodiumsystem ist die Stabilisierung über den gesamten betrachteten Bereich zwischen 12 und 0,35% zu beobachten. Wies die CO-Oxidation am Rhodiumkatalysator noch eine geringe O<sub>2</sub>-Konzentrationsempfindlichkeit auf ist sie nun über den gesamten für die Abgasnachbehandlung relevanten Bereich unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.

Aus der Unabhängigkeit der Reaktion von der Sauerstoffkonzentration im Modellabgas kann geschlussfolgert werden, dass der im Reaktionsgeschehen umgesetzte Sauerstoff über den Ceroxid-Sauerstoffspeicher zur Verfügung gestellt wird. Selbst bei geringen Sauerstoffmengen wird der Sauerstoffspeicher zuerst oxidiert und der aufgenommene Sauerstoff anschließend ins Reaktionsgeschehen eingebracht.

Die in den TPO-Experimenten bestimmte gesamte Sauerstoffspeicherkapazität entspricht in Übereinstimmung mit Literaturwerten<sup>[18]</sup> denen eines high-surface-area Ceroxids und liegt mit 0,132 am oberen Ende maximal erreichbarer Sauerstoffspeicherkapazitäten. Wie zu erwarten ist die bestimmte total-OSC in beiden Modellsystemen gleich groß, es treten jedoch unterschiedliche Konzentrationsprofile auf, die auf unterschiedliche Kinetiken der Sauerstoffspeicherung hinweisen. Die im Platinsystem auftretende Mulde besitzt im Vergleich zum Rhodiumsystem eine ausgeprägte Tiefe und erstreckt sich über einen geringeren Temperaturbereich. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Oxidation mit eingespeichertem Sauerstoff am Platinkatalysator schneller abläuft als an Rhodium.



## 5. Modellierung

Die Simulation des Reaktorverhaltens dient in erster Linie der Evaluierung entwickelter Reaktionsmechanismen anhand experimenteller Daten. Dabei ist zu beachten, dass die aus der Simulation erhaltenen Daten kritisch beurteilt und ihre Aussagen hinsichtlich dem Wissensstand des Modells angemessen bewertet werden müssen. Es gilt auch zu bedenken, dass ein Modell zwar widerlegt, aber nicht bewiesen werden kann.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Entwicklung eines Modells für die Sauerstoffspeicherung in NO<sub>x</sub>-Speicherкатаlysatoren vorgestellt. Ausgehend von einem bestehenden Modell soll der Mechanismus der Schadstoffumwandlung eines edelmetallbeschichteten Abgaskatalysators um die sauerstoffspeichernde Ceroxid-Komponente erweitert werden.

### 5.1 Reaktive Kanalströmung und deren Modellierung mit DETCHEM<sup>CHANNEL</sup>

Die Dynamik von Fluiden wird mathematisch durch Erhaltungsgleichungen beschrieben. Diese Gleichungen verknüpfen makroskopisch beobachtbare, intensive Größen (Dichte, Geschwindigkeit, Temperatur, ... ) miteinander, wobei sich die zugehörigen Transportkoeffizienten (Viskosität, Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten, ... ) mikroskopisch herleiten lassen <sup>[39]</sup>. Für jede Erhaltungsgröße existiert eine Differentialgleichung mit zugehörigen Randbedingungen, deren allgemeine Struktur die einer Bilanzgleichung aufweist. Sie enthalten Terme für Zu- und Abfluss in und aus einem betrachteten, differentiellen Volumenelement, sowie für Stoffumwandlung und Fernwirkung wie Strahlung. Diese Bilanzgleichungen eines strömenden Fluids sind als NAVIER-STOKES-Gleichungen bekannt und beinhalten primär die beiden Differentialgleichungen zur Massen- und Impulserhaltung, bei chemisch reaktiven Strömungen weiterhin die Gleichungen für die Erhaltung der einzelnen Speziesmassen und der Energie bzw. Enthalpie (Definition der Variablen in Anhang C).

Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung): 
$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0$$

Spezies-Massenerhaltungsgleichung: 
$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_s) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho Y_s v_i) = - \frac{\partial}{\partial x_i} j_{si} + M_s \dot{\omega}_s$$

Impulserhaltungsgleichung: 
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_k v_i) = -\frac{\partial}{\partial x_i} P_{ki} + \rho g_k$$

Energieerhaltungsgleichung: 
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho h v_i) = \frac{\partial}{\partial t} p + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} p - \frac{\partial}{\partial x_i} q_i - \tau_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} v_i$$

Durch die NAVIER-STOKES-Gleichungen können alle laminaren Strömungen exakt beschrieben werden <sup>[41]</sup>. Aus numerischer Sicht haben sie jedoch den Nachteil, dass sie ein nichtlineares, elliptisches Differentialgleichungssystem mit nichttrivialen Randbedingungen bilden. Im Allgemeinen wird kann eine Lösung nur durch iterative Verfahren ermittelt werden, da der Zustand eines Punktes von allen Nachbarn abhängt.

Bei der Modellierung einer Rohrströmung wird die Annahme gemacht, dass die Randbedingungen rotationssymmetrisch bezüglich der Zylinderachse sind und externe Einflüsse (z.B. Gravitationskräfte) vernachlässigt werden können. Durch Transformation der Differentialgleichungen in Zylinderkoordinaten entfallen die Winkelabhängigkeit und die azimutale Komponente der Vektoren und die Beschreibung der Strömung reduziert sich auf eine zweidimensionale Problemstellung.

Eine weitere Vereinfachung bietet die Grenzschichtnäherung (*boundary-layer approximation*). Wird die axiale Diffusion vernachlässigt, können alle Feldgrößen durch Polynome in Abhängigkeit von der Entfernung von der Wand entwickelt werden. Dadurch verschwinden alle Ableitungen höherer Ordnung, die wenigstens eine Komponente parallel zur Oberfläche besitzen (axiale Diffusionsterme), Terme in  $v^2$  sowie radiale Druckkomponenten. Diese Vereinfachung ist immer dann möglich, wenn die Konvektion hauptsächlich parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist und die axiale Diffusion gegenüber der konvektiven Strömung vernachlässigt werden kann. Aus den beiden oben genannten Vereinfachungen folgen die so genannten stationären, zylindersymmetrischen Boundary-Layer-Gleichungen (Definition der Variablen in Anhang C):

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

Spezies-Massenerhaltungsgleichung: 
$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u Y_s) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v Y_s) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r j_{s,r}) + M_s \dot{\omega}_s$$

Impulserhaltungsgleichung: 
$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v u) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}[\eta r \frac{\partial u}{\partial r}] + \rho g_z$$

Energieerhaltungsgleichung: 
$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v u) = u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r q_r)$$

Die Kopplung der chemischen Reaktionen mit den oben genannten Differentialgleichungen zur Beschreibung einer Rohrströmung ermöglicht die Berechnung der orts aufgelösten Änderung der Spezieskonzentration im Reaktor. Diese Einbindung erfolgt über die Terme  $M_s \dot{\omega}_s$  (Gasphasenreaktionen) und  $(\partial/\partial x)j_s$  (Oberflächenreaktionen) in der Spezies-Massenbilanzgleichung, wobei der Effektivitätskoeffizient  $\eta_i$  die Transportlimitierung im Washcoat und  $F_{cat/geo}$  die aktive katalytische Oberfläche berücksichtigt. (Definition der restlichen Variablen in Anhang C):

Reaktionsgeschwindigkeit: 
$$\dot{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{k \in \mathfrak{R}_g} \nu_{ik} k_k \prod c_j^{\nu_{jk}}$$

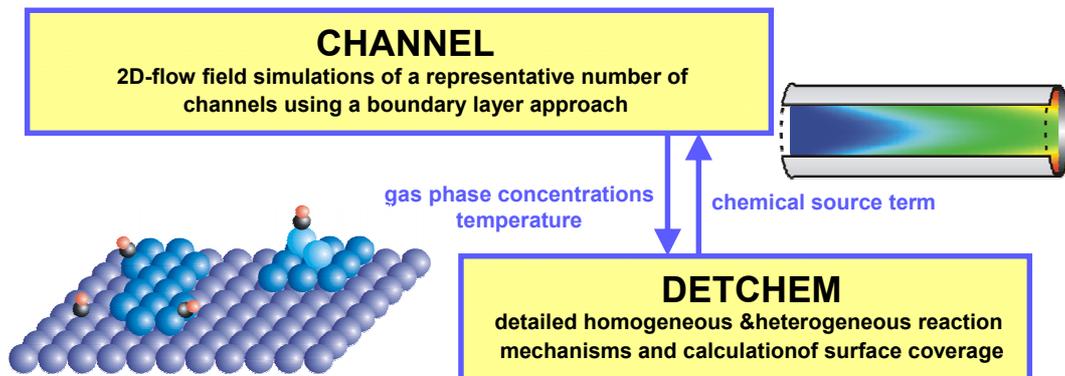
Oberflächendiffusionsstrom: 
$$j_{i,surf} = \eta_i F_{cat/geo} R_i^{het}$$

Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i: 
$$R_i^{het} = M_i \dot{s}_i = M_i \sum_{k \in \mathfrak{R}_s} \nu_{ik} k_k \prod_{j=1}^{N_g+N_s} c_j^{\nu_{jk}}$$

Das Fortranprogramm DETCHEM ist in der Lage, auf Basis dieser Differentialgleichungen, reaktive Strömungen numerisch zu berechnen. Die numerische Simulation monolithischer Reaktoren wird in DETCHEM hierarchisch realisiert, jede Programmebene hängt nur von den untergeordneten Ebenen ab und kann unabhängig von den übergeordneten Modulen verwendet werden. Das Fundament von DETCHEM bilden die Routinen zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen mittels detaillierter, aus Elementarreaktionen zusammengesetzter Mechanismen sowie zur Berechnung von Transportkoeffizienten. Darauf aufgesetzt werden kann ein Modul zur Strömungssimulation, wobei verschiedene Modelle zur Verfügung stehen. Zur Lösung der vollen Navier-Stokes-Gleichungen ist eine Kopplung mit dem kommerziellen Programm FLUENT möglich. Höhere Programmebenen wie DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> oder DETCHEM<sup>PLUGFLOW</sup> berechnen aufbauend auf den chemischen Quelltermen die reaktive Strömung im Einzelkanal. Abbildung 5.1 zeigt die Programmstruktur des DETCHEM-Pakets.

Die thermodynamischen und molekularkinetischen Parameter sowie die atomare Zusammensetzung jeder Spezies werden aus Datenbanken eingelesen (*thermdata* bzw. *moldata*). Durch die Konfiguration der Input-Dateien kann der Benutzer die Simulation den gegebenen Problemstellung anzupassen <sup>[42]</sup>. In solchen Dateien können Gasphasen- und

Oberflächen-Reaktionsmechanismen hinterlegt und Eingangstemperaturen und Eingangskonzentrationen der Spezies festgelegt werden.



**Abbildung 5.1:** Programmstruktur des DETCHEM-Paketes zur Simulation monolithischer Reaktoren.

## 5.2 Mechanismen auf Platin

Der in dieser Arbeit verwendete Reaktionsmechanismus wurde für einen platinbeschichteten Drei-Wegekatalysator von D. Chatterjee et al. für die Anwendung in einer kompletten Testzyklus-Simulation konzipiert<sup>[38]</sup> und im Rahmen des DeNO<sub>x</sub> III Projekts weiterentwickelt.

Der Mechanismus besteht aus 72 Elementarreaktionen mit 23 Oberflächen- und 10 Gasphasenspezies. In der Gasphase können die Spezies C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> betrachtet werden. Die Elementarreaktionen beschreiben die Adsorption und Desorption der Gasphasenspezies auf der Platinoberfläche und die Umwandlung der Schadstoffe NO, CO und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> zu N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die einzelnen Elementarschritte des Reaktionsmechanismus sind in Anhang B: Platinmechanismus mit Angabe der kinetischen Parameter aufgeführt.

## 5.3 Simulationsergebnisse

Auf der Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Charakterisierung und dem unter 5.2 genannten Modell wurde die CO-Oxidation auf dem betrachteten Platin-Modellkatalysator simuliert und mit den ermittelten experimentellen Werten verglichen. Abbildung 5.2 und 5.3 zeigen die Ergebnisse dieser Simulation mit und ohne Berücksichtigung der Washcoatdiffusion.

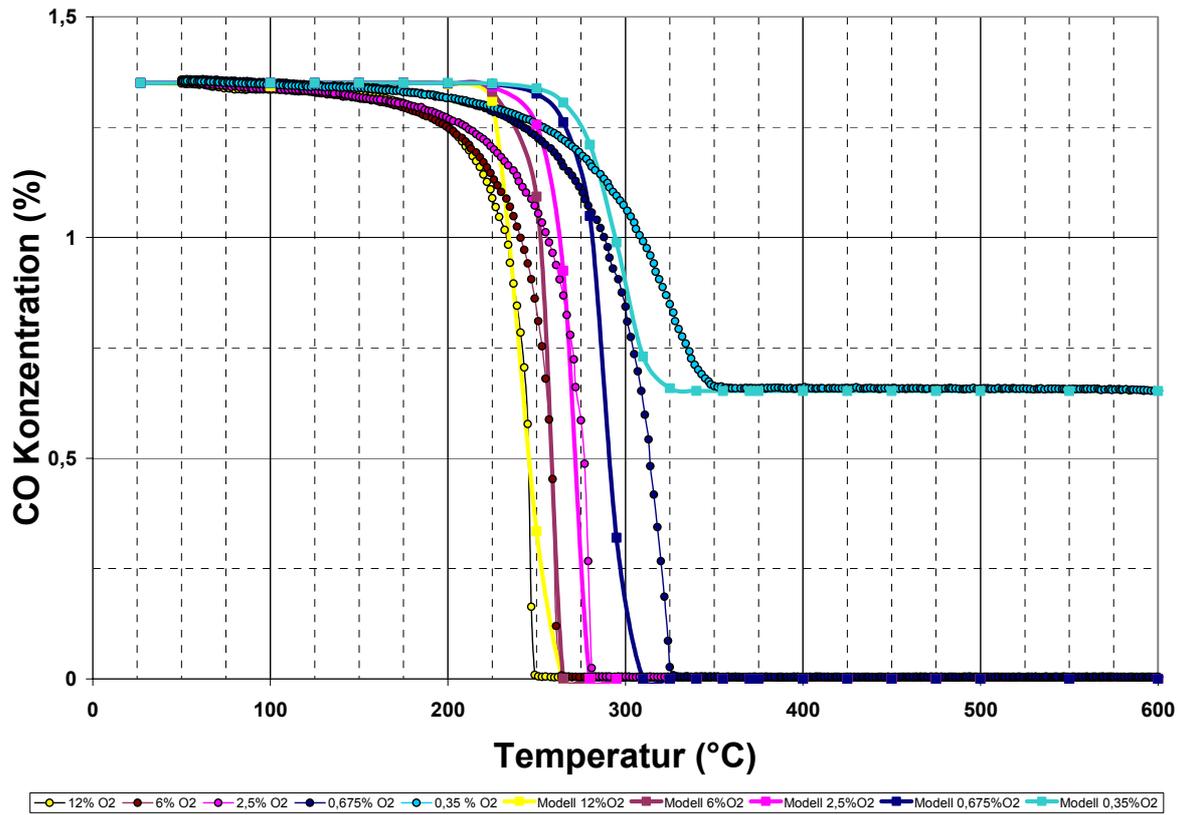


Abbildung 5.2: Simulation der CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „Pt – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ ohne Berücksichtigung der Washcoatdiffusion.

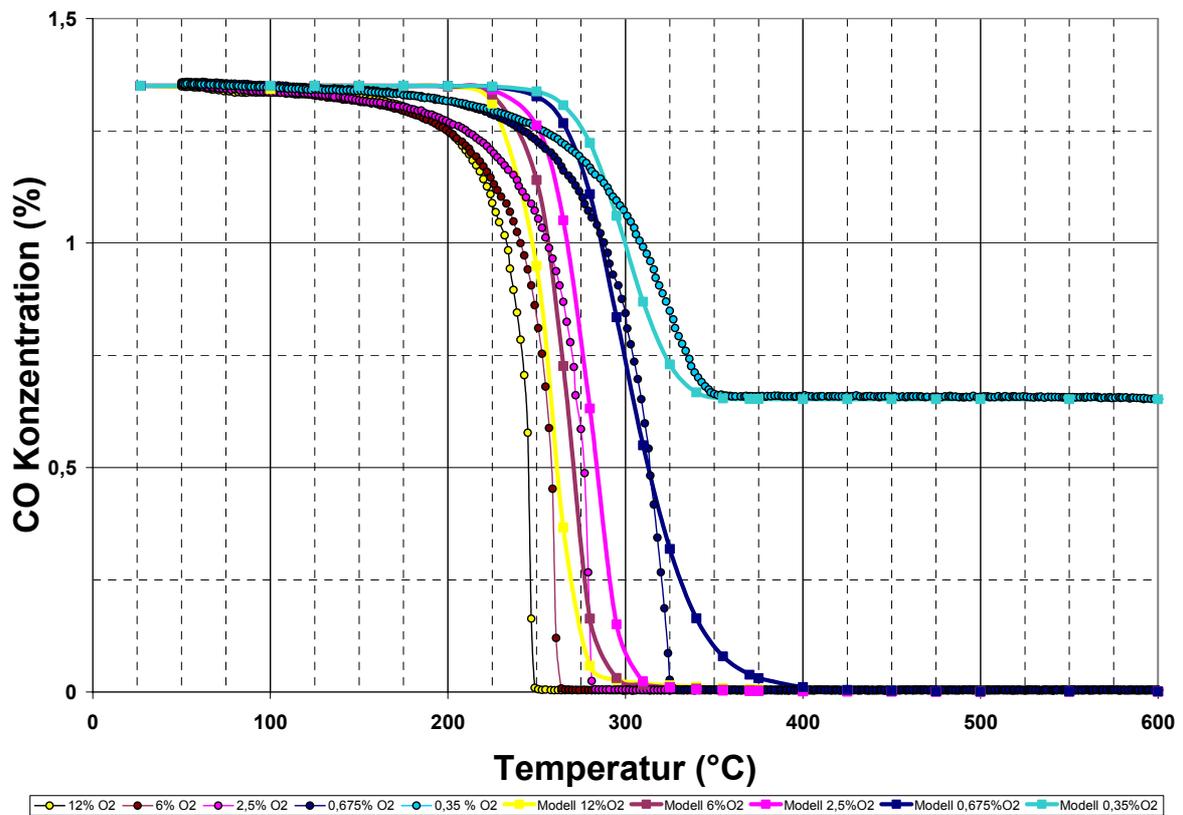


Abbildung 5.3: Simulation der CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „Pt – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ mit Berücksichtigung der Washcoatdiffusion.

## 5.4 Stand der Modellierungsarbeiten der Ceroxid-Speicherkomponente

Gegenwärtig werden die promotierenden Eigenschaften des Ceroxids in der Literatur im Wesentlichen in Form von parametrisierten Globalreaktionen an Vollkatalysatoren diskutiert [45][47][48][51]. Nur in wenigen Fällen wurden detaillierte Reaktionsmechanismen aufgestellt, in denen Ceroxid direkt Einfluss auf die Umsetzung von Schadstoffen nimmt [43][46]. Auch die instationäre Speicherung von Sauerstoff wurde bisher in keinem Modell eingebunden. Ferner sind erst wenige thermodynamische Daten über adsorbierte Spezies auf der Speicherkomponente veröffentlicht [50].

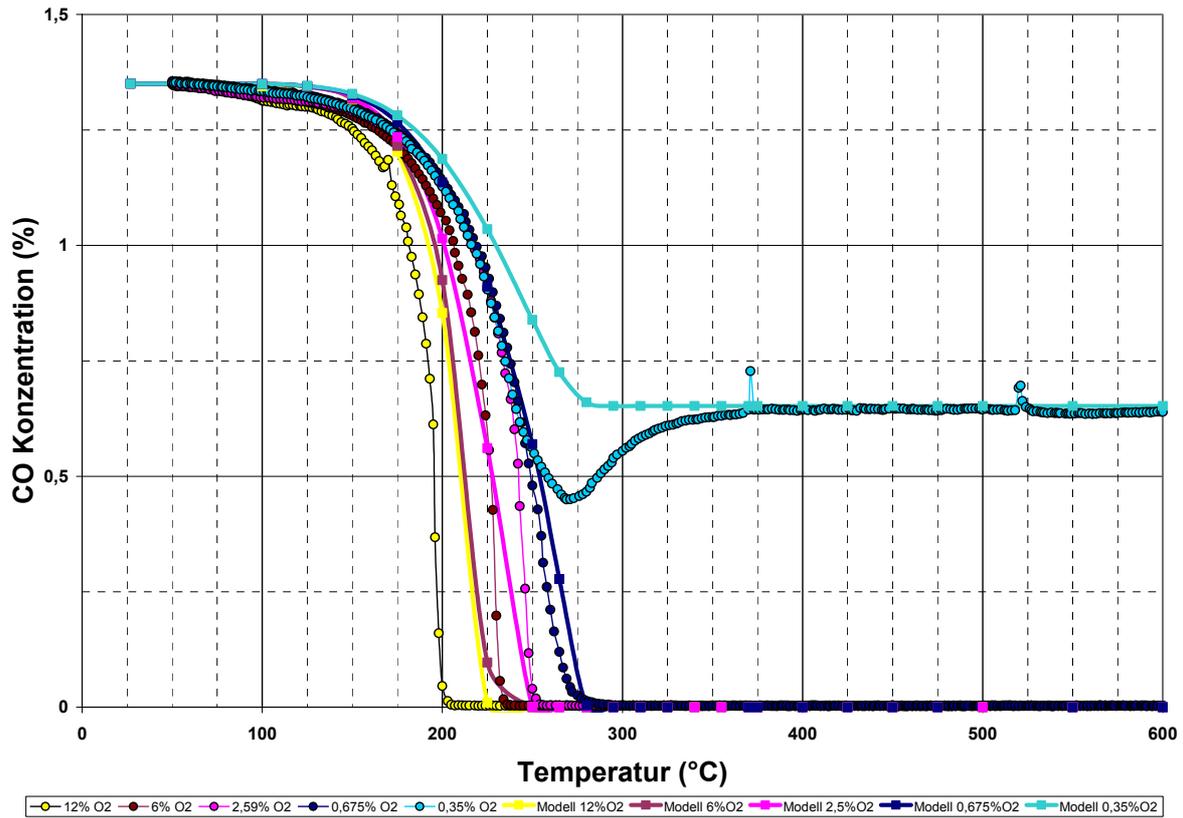
In dieser Arbeit sollte auf Grundlage der Kenntnis um die strukturelle Beschaffenheit und die katalytische Aktivität eines industriell gefertigten Modellkatalysators der in Abschnitt 5.2 genannte Mechanismus der Schadstoffumwandlung an einem platinbeschichteten Drei-Wege-Katalysator um die Abläufe an der Ceroxid-Speicherkomponente so erweitert werden, das das betrachtete Reaktionssystem detailliert beschrieben werden kann.

Zu diesem Zweck sind dem bestehenden Mechanismus zwei zusätzliche Abschnitte hinzugefügt worden. Dabei handelt es sich zum Einen um die Adsorption und Desorption des molekularen Sauerstoffs an der Ceroxid-Speicherkomponente und zum Anderen um die spill-over Reaktion in deren Zuge adsorbierter Sauerstoff von der Ceroxid-Speicherkomponente auf die Platinoberfläche übertragen wird. An dieser läuft schließlich im Rahmen des gegebenen Reaktionsmechanismus die Oxidation des Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid abläuft (Tabelle 5.1). Abbildung 5.3 zeigt die Simulation der CO-Oxidation am Modellkatalysator „CeO<sub>2</sub> – Pt – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ mit dem erweiterten Reaktionsmechanismus.

**Tabelle 5.1:** Erweiterung des Reaktionsmechanismus<sup>[38]</sup> um Reaktionen an der Ceroxid-Komponente.

			A [mol m s]	E <sub>A</sub> [kJ/mol]
O <sub>2</sub> + s + s	→	O-s + O-s	S <sub>0</sub> =0,75	
O-s + O-s	→	O <sub>2</sub> + s + s	1,00 · 10 <sup>27</sup>	100
O-s + CO-Pt	→	CO <sub>2</sub> + Pt(S) + s	9,000 · 10 <sup>21</sup>	100
CO <sub>2</sub> + Pt(S) + s	→	O-s + CO-Pt	1,000 · 10 <sup>20</sup>	120

mit präexponentiellem Faktor A und Aktivierungsenergie E<sub>A</sub> des Arrheniusansatz und S<sub>0</sub> als Haftkoeffizient bei freier Oberfläche.



**Abbildung 5.4:** Simulation der CO-Konzentrationsprofile des Modellkatalysators „CeO<sub>2</sub> - Pt – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ mit dem erweiterten Reaktionsmechanismus.

Das Ergebnis der Simulation zeigt zwar, dass durch die Einbindung der in Tabelle 5.1 genannten Reaktionsschritte eine adäquate Verschiebung des Light-off der Reaktion zu niedrigeren Temperaturen und eine gute Übereinstimmung mit dem CO-Konzentrationsprofil erreicht werden kann, die korrekte Abhängigkeit der Reaktion von der Sauerstoffkonzentration im Eduktstrom jedoch nicht wiedergegeben wird. Bei O<sub>2</sub>-Konzentrationen unter 2,5 Vol-% verschiebt sich der Light-off der Reaktion um bis zu 60 K zu niedrigeren Temperaturen. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass die Sauerstoffspeicherung durch das Modell noch nicht richtig berücksichtigt wird. Da mit DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> der Sauerstoffspeicher als entsprechend große Oberfläche modelliert wurde, handelt es sich bei dem zur Verfügung gestellten Sauerstoff lediglich um adsorbierte Oberflächenspezies. Der im Festkörper gespeicherter Sauerstoff konnte hingegen nicht mit berücksichtigt werden.

Um diese Umstände zu berücksichtigen ist in unserer Gruppe das Modul DETCHEM<sup>RESERVOIR</sup> entwickelt worden mit dem auch instationäre Speicherprozesse modelliert werden können. Dabei berücksichtigt DETCHEM<sup>RESERVOIR</sup> die relativ kurze Kontaktzeit des Gases im durchströmten Reaktionskanal im Vergleich zur Konzentrationsänderung der betrachteten gespeicherten Spezies im Festkörper. Dadurch ist eine Entkopplung der Gleichungen zur Beschreibung der Speicherkomponente von denen der Kanalströmung möglich, so dass die Strömung zu einem gegebenen Zeitpunkt als stationär angenommen und

zu deren Simulation DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> herangezogen werden kann. Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Diplomarbeit lag jedoch noch keine Variante des Moduls vor, die die lineare Temperaturerhöhung in TPO-Experimenten berücksichtigt.

## 5.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Simulation des mit Platin beschichteten Modellkatalysators ohne Ceroxid zeigt die Stärke und Leistungsfähigkeit des hier verwendeten Ansatzes der detaillierten Modellierung chemischer Reaktoren. Der Light-Off der CO-Oxidation konnte unter Berücksichtigung der gegebenen Parameter im betrachteten Reaktionssystem mit ausgezeichneter Übereinstimmung vorhergesagt werden, obwohl der Mechanismus an anderen Platinkatalysatoren entwickelt wurde. Durch die Aufklärung der elementar ablaufenden Prozesse lassen sich im Gegensatz zu globalen Reaktionskinetiken unter Angabe von Kanaldurchmesser, Anströmbedingungen, Edelmetalldispersion usw. richtige Voraussagen über die Reaktoreigenschaften des zu untersuchenden Systems treffen.

Anhand der Simulationsergebnisse kann der Einfluss des Washcoats beobachtet werden: Bei niedrigeren Temperaturen (250 - 275°C) spielt die Diffusion der Reaktanten durch die Poren des Washcoats keine Rolle, die Simulationsergebnisse ohne Washcoat-Limitierung stimmen mit den ermittelten experimentellen Werten sehr gut überein. Übertrifft die Diffusionslimitierung die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung als geschwindigkeitsbestimmende Größe, wird ein Abflachen des CO-Konzentrationsprofils beobachtet. Das verwendete Diffusionsmodell mit effektivem Diffusionskoeffizienten für CO sagt den experimentell bestimmten Umsatz des Kohlenmonoxid unter mageren Betriebsbedingungen (0,675 und 0,35 Vol-% O<sub>2</sub>) bei Temperaturen von 275 bis 350°C mit besserer Übereinstimmung voraus.

Für Rhodium liegt noch kein vollständiger Reaktionsmechanismus zur Schadstoffumsetzung an beschichteten Trägerkatalysatoren vor. Eine Simulation der Modellkatalysatoren konnte deshalb nicht vorgenommen werden.

Eine umfassende Modellierung der Ceroxid-Speicherkomponente konnte im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht realisiert werden. Die betrachteten instationären Speichervorgänge lassen sich mit dem bisher zur verwendeten Modul DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> nicht adäquat beschreiben. Die Modifikationen des Moduls DETCHEM<sup>RESERVOIR</sup> sind noch nicht so weit fortgeschritten um die Temperaturabhängigkeit der TPO-Experimente neben dem zeitlichen Fortschreiten der Reaktion beschreiben zu können. In folgenden Arbeiten soll DETCHEM<sup>RESERVOIR</sup> weiterentwickelt und zusätzlich experimentelle Werte für isothermen CO-Umsatz im Temperaturbereich zwischen 225 und 325°C ermittelt werden.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Eine Möglichkeit die Umweltbelastung durch Verbrennungsmotoren zu mindern liegt in der verbesserten Ausnutzung des Energieinhaltes der Kraftstoffe. Hierzu werden immer mehr so genannte Mager-Mix-Motoren eingesetzt, die, analog zu Dieselmotoren, den Treibstoff mit einem Überschuss an Sauerstoff verbrennen. Unter diesen Betriebsbedingungen können Stickoxide jedoch nicht mehr auf konventionellem Wege mit einem Drei-Wege-Katalysator aus dem Abgas entfernt werden.

Um Stickoxide, die als Primärschadstoffe für eine Vielzahl von Umweltproblemen verantwortlich gemacht werden, dennoch aus dem Abgas beseitigen zu können, wird die Einführung eines Speicherkatalysators für Stickoxide vorgeschlagen. In einem solchen Abgasnachbehandlungssystem wird zuerst das bei der Verbrennung hauptsächlich entstandene NO von einem Edelmetall zu NO<sub>2</sub> oxidiert und dieses anschließend von einer Bariumcarbonat-Speicherkomponente als Bariumnitrat gespeichert. In periodischen Abständen wird der Katalysator unter fetten Betriebsbedingungen regeneriert und damit wieder in seinen Anfangszustand überführt.

Bei diesen Vorgängen spielen Cer-Mischoxide sowohl zur Speicherung von Sauerstoff, als auch als Promotor, eine tragende Rolle. Um das volle Potential der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator-technologie auszunutzen, ist eine genaue Kenntnis der einzelnen, an den Speicherkomponenten ablaufenden, komplexen Prozesse und deren Zusammenhang mit dem restlichen Reaktionsgeschehen erforderlich. Diese Kenntnisse ermöglichen eine detaillierte Modellierung des Reaktionssystems und damit auch die elektronische Steuerung der Betriebszustände des Motors, der ständig auf den Zustand des Katalysatorsystems abgestimmt sein muss.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete Trägerkatalysatoren untersucht, die als Modellkatalysatoren von der Firma Delphi bereitgestellt wurden. Die industrielle Fertigung garantiert hierbei eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit bei hoher Homogenität der Katalysatoren. Im Zuge dieser Arbeit wurden die Modellkatalysatoren vollständig hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihres Aufbaus und der Beschaffenheit der aufgebrachten Bestandteile wie Partikelgröße, Partikelmorphologie, Dispersion charakterisiert. Ziel war es, zwischen den verschiedenen Proben Vergleiche anstellen zu können und Rückschlüsse auf die Wirkung der einzelnen Katalysatorkomponenten zu ziehen.

Die Partikelgröße der Speicherkomponente Ceroxid und die der Platin-Edelmetallkomponente wurden mit zwei verschiedenen Methoden, anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen und der Linienverbreiterung in Röntgenbeugungs-experimenten, mit sehr guter Übereinstimmung untersucht. Es konnte beobachtet werden, dass Platinpartikel den Ceroxid-Feldern auf wenige

Atomabstände nahe kommen. Die Ceroxid-Felder wurden mittels EDX auch auf eventuell darauf enthaltene Platinpartikel abgesehen, diese konnten aber lediglich an deren Rand gefunden werden. Soll im Gegensatz zur Mittelung über das gesamte Reaktionsgeschehen bei Globalansätzen in einem detaillierten Gesamtmodell der Einfluss einzelner Komponenten beschrieben werden, ist diese Erkenntnis von Bedeutung. Auf Platin oder Ceroxid adsorbierte Spezies sind in der Lage durch Diffusionsprozesse auf die benachbarte katalytisch aktive Oberfläche überzuspringen. Solche Platinpartikel spielen bei den betrachteten Speichervorgängen eine große Rolle, da an ihnen ein Austausch von Oberflächenspezies zwischen den Katalysatorkomponenten, so genannte spill-over Reaktionen, stattfinden können.

Um Informationen über die sauerstoffspeichernde, katalytisch aktive Washcoatkomponente Ceroxid zu erhalten, wurde weiterhin die CO-Oxidation bei variabler Temperatur untersucht. Hierfür wurde die Technik der Temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) gewählt. Trotz der stärkeren Auswirkung des promotierenden Effekts auf den Modellkatalysator mit Platinkomponente tritt der Light-off (50% Umsatz – Kenngröße für das Anspringen der Reaktion) bei Rhodiumkatalysatoren früher ein als im Platinsystem. Die besseren katalytischen Eigenschaften des Rhodiumkatalysators bei der CO-Oxidation überraschen, da Rhodium in der konventionellen Drei-Wege-Technik aufgrund seiner starken Wechselwirkung mit NO eher zum Abbau der Stickoxide auf den Washcoat aufgebracht wird. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Modellkatalysatoren liegt Rhodium mit sehr hoher Dispersion vor und im Gegensatz zu Platin tritt augenscheinlich keine Inhibierung der Reaktion durch eine übermäßige Belegung der Edelmetalloberfläche durch Kohlenmonoxid auf.

Weiterhin konnte bei den reaktionskinetischen Messungen beobachtet werden, wie Ceroxid den Light-off der Oxidationsreaktion unter fetten, sauerstoffarmen Betriebsbedingungen durch die Abgabe von Sauerstoff stabilisiert. Aus der Unabhängigkeit der Reaktion von der Sauerstoffkonzentration im Modellabgas kann geschlossen werden, dass der im Reaktionsgeschehen umgesetzte Sauerstoff über den Ceroxid-Sauerstoffspeicher zur Verfügung gestellt wird. Selbst bei geringen Sauerstoffmengen wird der Sauerstoffspeicher zuerst oxidiert und der aufgenommene Sauerstoff anschließend ins Reaktionsgeschehen eingebracht. Die ermittelte gesamte Sauerstoffspeicherkapazität (*total-OSC*) der Modellkatalysatoren ist typisch für die eines high-surface-area Ceroxids und liegt mit 0,132 mol Sauerstoff pro mol Ceroxid am oberen Ende maximal erreichbarer Sauerstoffspeicherkapazitäten.

Gegenwärtig werden die promotierenden Eigenschaften des Ceroxids in der Literatur im Wesentlichen in Form von parametrisierten Globalreaktionen an Vollkatalysatoren diskutiert. Nur in wenigen Fällen wurden detaillierte Reaktionsmechanismen aufgestellt, in denen Ceroxid direkten Einfluss auf die Umsetzung von Schadstoffen nimmt. Die instationäre Speicherung von Sauerstoff wurde bisher in keinem Modell eingebunden.

In dieser Arbeit wurde mit der detaillierten Modellierung der Ceroxid-Speicherkomponente begonnen. Auf Grundlage der Kenntnis der strukturellen Beschaffenheit und den reaktionskinetischen Untersuchungen der Modellkatalysatoren sollte der Mechanismus der Schadstoffumwandlung an einem platinbeschichteten Drei-Wege-Katalysator um die Abläufe an der Ceroxid-Speicherkomponente so erweitert werden, dass das betrachtete Reaktionssystem detailliert beschrieben und verstanden werden kann.

Die Ergebnisse der Simulation des mit Platin beschichteten Modellkatalysators ohne Ceroxid zeigten die Stärke und Leistungsfähigkeit des verwendeten Ansatzes der detaillierten Modellierung chemischer Reaktoren. Der Light-Off der CO-Oxidation konnte unter Berücksichtigung der gegebenen Parameter im betrachteten Reaktionssystem mit ausgezeichneter Übereinstimmung vorhergesagt werden, obwohl der Mechanismus an anderen Platinkatalysatoren entwickelt wurde. Zudem konnte der Einfluss der Washcoatlimitierung beobachtet werden.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde eine Grundlage zur umfassenden Modellierung der Ceroxid-Speicherkomponente geschaffen und mit den Arbeiten an einem detaillierten Modell zur Beschreibung der instationären Speicherung von Sauerstoff begonnen. Die Modifikationen des Moduls DETCHEM<sup>RESERVOIR</sup> sind jedoch noch weit genug fortgeschritten, um die Temperaturabhängigkeit der TPO-Experimente neben dem zeitlichen Fortschreiten der Reaktion zu beschreiben.

In weiteren Arbeiten soll eine Weiterentwicklung des Moduls DETCHEM<sup>RESERVOIR</sup> erfolgen, mit dem die erhaltenen experimentellen Ergebnisse modelliert werden können. Unabhängig davon können zusätzliche Experimente unter isothermen Bedingungen im für die Oxidation relevanten Temperaturbereich zusätzlichen Aufschluss über die instationären Vorgänge an der Speicherkomponente liefern. Auch eine Bestimmung der dynamischen Sauerstoffspeicherung liefert zusätzliche Parameter, um die das bestehende Modell erweitert werden kann.



## A - Literaturverzeichnis

- [1] Martin V., Thomas K., et al. (2003). Automobile Exhaust Control. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. M. V. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [2] Han, X. L. and L. P. Naeher (2006). "A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world." Environment International **32**(1): 106-120
- [3] (2006). GEO Data Portal, United Nations Environment Programme.
- [4] Farrauto, R. J. and R. M. Heck (1999). "Catalytic converters: state of the art and perspectives." Catalysis Today **51**(3-4): 351-360.
- [5] Brinkmeier, C., F. Opferkuch, Eigenberger, G. et al. (2005). "Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik." Chemie Ingenieur Technik **9**(77): 1333 – 1355.
- [6] Schmidt, L. D. (2005). The Engineering of Chemical Reactions. New York, Oxford University Press.
- [7] Hagelüken (2001). Autoabgaskatalysatoren. Renningen, Expert Verlag.
- [8] Matsumoto, S. I. (2000). "Catalytic reduction of nitrogen oxides in automotive exhaust containing excess oxygen by NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst." CatTech **4**(2): 102-109.
- [9] Crutzen, P. J. and J. Lelieveld (2001). "Human impacts on atmospheric chemistry." Annual Review of Earth and Planetary Sciences **29**: 17-45.
- [10] Tischer, S., C. Correa, Deutschmann, O. (2001). "Transient three-dimensional simulations of a catalytic combustion monolith using detailed models for heterogeneous and homogeneous reactions and transport phenomena." Catalysis Today **69**(1-4): 57-62
- [11] Feger, M. (2003). Präparation und Charakterisierung von Pd/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Pd/Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,4</sub>O<sub>2</sub>-Katalysatoren für die Anwendung in der Drei-Wege-Katalyse. Institut für Material- und Geowissenschaften. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt.
- [12] Trovarelli, A. (1996). "Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials." Catalysis Reviews-Science and Engineering **38**(4): 439-520.
- [13] Gieshoff (2001). Autoabgaskatalysatoren. Renningen, Expert Verlag.
- [14] Aldrich (2006). Produktkatalog. Advancing Science.
- [15] Otto, M. (1995). Analytische Chemie. Weinheim, Wiley-VCH.
- [16] Umweltbundesamt (2003). Future Diesel, Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw - Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen.
- [17] Glück, K.-H., U. Göbel, et al. (2000). "Die Abgasreinigung der FSI-Motoren von Volkswagen." Motortechnische Zeitschrift **61**: 402-412.

- [18] Kaspar, J. and M. Granziani (2000). Ceria-Containing Three-Way Catalysts. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. Dal Santo, K. A. Gschneider and J. a. L. Eyring, Elsevier Science B.V. **29**: 159-267.
- [19] Di Monte, R. and J. Kaspar (2004). "On the role of oxygen storage in three-way catalysis." Topics in Catalysis **28**(1-4): 47-57.
- [20] Hirata, H., I. Hachisuka, et al. (2001). "NO<sub>x</sub> storage-reduction three-way catalyst with improved sulfur tolerance." Topics in Catalysis **16**(1-4): 145-149.
- [21] Di Monte, R. and J. Kaspar (2005). "Nanostructured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides." Journal of Materials Chemistry **15**(6): 633-648.
- [22] Bera, P., A. Gayen, et al. (2003). "Promoting effect of CeO<sub>2</sub> in combustion synthesized Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation." Journal of Physical Chemistry B **107**(25): 6122-6130
- [23] Boaro, M., M. Vicario, et al. (2003). "The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts." Catalysis Today **77**(4): 407-417.
- [24] West, A. R. (1992). Grundlagen der Festkörperchemie. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [25] Smart, L. (1997). Einführung in die Festkörperchemie. Berlin, Springer Verlagsgesellschaft mbH.
- [26] Ertl, G., H. Knözinger, et al. (1997). Handbook of Heterogeneous Catalysis. VCH. **2**
- [27] Hertzberg, A. (2001). Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator. Fakultät für Maschinenbau. Karlsruhe, Technische Universität Karlsruhe.
- [28] Hardenberg, K. (2002). Speicher-Reduktions-Katalysatoren zur NO<sub>x</sub>-Entfernung aus Abgasen mager betriebener Motoren: Deaktivierung durch Schwefeldioxide und Untersuchung zur Regeneration. Institut für Technische Chemie und Polymerchemie. Karlsruhe, Universität Karlsruhe (TH).
- [29] Tuttlies, U. (2005). Experimentelle Untersuchung und Modelbildung von NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysatoren. Institut für Chemische Verfahrenstechnik. Stuttgart, Universität Stuttgart.
- [30] Epling, W. S., L. E. Campbell, et al. (2004). "Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts." Catalysis Reviews- Science and Engineering **46**(2): 163-245.
- [31] Nibbelke, R. H., M. A. J. Campman, et al. (1997). "Kinetic study of the CO oxidation over Pt/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Rh/CeO<sub>2</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>." Journal of Catalysis **171**(2): 358-373.
- [32] Rajasree, R., J. Hoebink, et al. (2004). "Transient kinetics of carbon monoxide oxidation by oxygen over supported palladium/ceria/zirconia three-way catalysts in the absence and presence of water and carbon dioxide." Journal of Catalysis **223**(1): 36-43.

- [33] Burch, R. and M. D. Coleman (1999). "An investigation of the NO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reaction on noble-metal catalysts at low temperatures under lean-burn conditions." Applied Catalysis B-Environmental **23**(2-3): 115-121.
- [34] Deutschmann, O. (2001). Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors. Habilitationsschrift. Fakultät für Chemie. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [35] Braun, J., Hauber, T., Többen, H., Windmann, J., Zacke, P., Chatterjee, D., Correa, C., Deutschmann, O., Maier, L., Tischer, S., Warnatz, J. SAE paper 2002-01-0065 (2002).
- [36] Zerkle, D. K. and O. Deutschmann (2000). "Understanding homogeneous and heterogeneous contributions to the platinum-catalyzed partial oxidation of ethane in a short-contact-time reactor." Journal of Catalysis **196**(1): 18-39.
- [37] Chatterjee, D., O. Deutschmann, et al. (2001). "Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst." Faraday Discussions **119**(Combustion Chemistry: Elementary Reactions to Macroscopic Processes): 371-384.
- [38] Chatterjee, D. (2001). Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren. Dissertation. Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät. Heidelberg, Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg.
- [39] Tischer, S. (2004). Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport. Dissertation. Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen. Heidelberg, Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg.
- [40] Cammann, K. (2001). Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen Qualitätssicherung. 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [41] Hayes, R. E., Kolaczkowski, S. T., (1998). Introduction to Catalytic Combustion, Gordon and Breach Science Publishers.
- [42] Deutschmann, O., S. Tischer, et al. (2005). DETCHEM User Manual. Karlsruhe, Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry.
- [43] Koci, P., M. Kubicek, et al. (2004). "Multifunctional aspects of three-way catalyst - Effects of complex washcoat composition." Chemical Engineering Research & Design **82**(A2): 284-292.
- [44] Ertl, G. (2001). "Heterogeneous catalysis on the atomic scale." Chemical Record **1**(1): 33-45.
- [45] Derrouiche, S. and D. Bianchi (2005). "Experiments and kinetic model regarding the induction period observed during the oxidation by O<sub>2</sub> of adsorbed CO species on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts." Journal of Catalysis **230**(2): 359-374.
- [46] Hoebink, J., J. M. A. Harmsen, et al. (2001). "Automotive exhaust gas conversion: from elementary step kinetics to prediction of emission dynamics." Topics in Catalysis **16**(1-4): 319-327.

- [47] Manilla, P., T. Salmi, et al. (1996). "Stationary kinetics of essential reactions on automobile exhaust Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst." Applied Catalysis B-Environmental **7**(3-4): 179-198.
- [48] Tsinoglou, D. N., G. C. Koltsakis, et al. (2002). "Oxygen storage modeling in three-way catalytic converters." Industrial & Engineering Chemistry Research **41**(5): 1152-1165.
- [49] Boaro, M., M. Vicario, et al. (2003). "The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts." Catalysis Today **77**(4): 407-417.
- [50] Zhang, G., B. Coq, et al. (1996). "Comparative behavior of extremely dispersed Pt/Mg(Al)O and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the chemisorption of hydrogen, CO and CO<sub>2</sub>." Applied Catalysis, A: General **147**(2): 395-406.
- [51] Rajasree, R., J. Hoebink, et al. (2004). "Transient kinetics of carbon monoxide oxidation by oxygen over supported palladium/ceria/zirconia three-way catalysts in the absence and presence of water and carbon dioxide." Journal of Catalysis **223**(1): 36-43.
- [52] Duprez, D., Descorme, C., Birchem, T., Rohart, E. (2001). „Oxygen storage and mobility on model three-way catalysts.“ Topics in Catalysis **15/17**(1-4):49-56.
- [53] Liotta, L.F., Macaluso, A., Marci, G., Gialanella, S., Deganello, G. (2003). "Ceria-Zirconia Nanostructured Materials for Catalytic Applications: Textural Characteristics and Redox Properties." Journal of Sol-Gel Science and Technology **28**:199-132.
- [54] Padeste, C., Cant, W., Trimm, D.L. (1993). "The influence of water on the reduction and reoxidation of ceria." Catalysis Letters **18**: 305-316.
- [55] Dawody, J., Eurenus, L., Abdulhamid, H., Skoglundh, M., Olsson, E., Fridell, E. (2005) "Platinum dispersion measurements for Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> storage catalysts." Applied Catalysis A: General **296** 157-168.

## B - Platinmechanismus

Dieser Mechanismus zur Modellierung chemischer Reaktionen auf einem Pt – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Drei-Wege-Katalysator basiert auf den Arbeiten von D. Chatterjee <sup>[37][38]</sup> und den darauf aufbauenden Weiterentwicklungen von J. Koop.

		A [mol m s]	E <sub>A</sub> [kJ/mol]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + Pt(S) + Pt(S)	→	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Pt	S <sub>0</sub> =0,98
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Pt	→	Pt(S) + Pt(S) + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	8,132 · 10 <sup>12</sup> 70,87
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + Pt(S) + O-Pt	→	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -Pt + OH-Pt	S <sub>0</sub> =0,05 · Θ <sub>Pt(S)</sub> <sup>-0,9</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -Pt + OH-Pt	→	O-Pt + Pt(S) + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,700 · 10 <sup>21</sup> 1,00
O <sub>2</sub> + Pt(S) + Pt(S)	→	O-Pt + O-Pt	S <sub>0</sub> =0,07
O-Pt + O-Pt	→	Pt(S) + Pt(S) + O <sub>2</sub>	3,218 · 10 <sup>21</sup> 224,71 + 120,00 · Θ <sub>O-Pt</sub>
H <sub>2</sub> + Pt(S) + Pt(S)	→	H-Pt + H-Pt	S <sub>0</sub> =0,046 · Θ <sub>Pt(S)</sub> <sup>-1</sup>
H-Pt + H-Pt	→	Pt(S) + Pt(S) + H <sub>2</sub>	2,121 · 10 <sup>21</sup> 69,11 + 4,50 · Θ <sub>H-Pt</sub>
H <sub>2</sub> O + Pt(S)	→	H <sub>2</sub> O-Pt	S <sub>0</sub> =0,75
H <sub>2</sub> O-Pt	→	Pt(S) + H <sub>2</sub> O	5,013 · 10 <sup>13</sup> 49,16
CO <sub>2</sub> + Pt(S)	→	CO <sub>2</sub> -Pt	S <sub>0</sub> =0,005
CO <sub>2</sub> -Pt	→	Pt(S) + CO <sub>2</sub>	1,814 · 10 <sup>12</sup> 30,50
CO + Pt(S)	→	CO-Pt	S <sub>0</sub> =0,84
CO-Pt	→	Pt(S) + CO	2,022 · 10 <sup>14</sup> 137,31 + 33,00 · Θ <sub>CO-Pt</sub>
NO + Pt(S)	→	NO-Pt	S <sub>0</sub> =0,85
NO-Pt	→	Pt(S) + NO	2,823 · 10 <sup>15</sup> 107,37
NO <sub>2</sub> + Pt(S)	→	NO <sub>2</sub> -Pt	S <sub>0</sub> =0,90
NO <sub>2</sub> -Pt	→	Pt(S) + NO <sub>2</sub>	1,647 · 10 <sup>13</sup> 65,49
N <sub>2</sub> O + Pt(S)	→	N <sub>2</sub> O-Pt	S <sub>0</sub> =0,025
N <sub>2</sub> O-Pt	→	Pt(S) + N <sub>2</sub> O	1,103 · 10 <sup>13</sup> 24,01
N-Pt + N-Pt	→	Pt(S) + Pt(S) + N <sub>2</sub>	3,700 · 10 <sup>21</sup> 113,90 + 75,00 · Θ <sub>CO-Pt</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Pt	→	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -Pt + H-Pt	1,000 · 10 <sup>13</sup> 108,40
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -Pt + H-Pt	→	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Pt	3,647 · 10 <sup>21</sup> 48,67
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -Pt + Pt(S)	→	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -Pt + CH <sub>2</sub> -Pt	3,700 · 10 <sup>21</sup> 70,20
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -Pt + CH <sub>2</sub> -Pt	→	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -Pt + Pt(S)	3,647 · 10 <sup>21</sup> 3,21
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -Pt + Pt(S)	→	CH <sub>3</sub> -Pt + C-Pt	3,700 · 10 <sup>21</sup> 46,00
CH <sub>3</sub> -Pt + C-Pt	→	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -Pt + Pt(S)	3,853 · 10 <sup>21</sup> 47,39
CH <sub>3</sub> -Pt + Pt(S)	→	CH <sub>2</sub> -Pt + H-Pt	1,262 · 10 <sup>22</sup> 70,40
CH <sub>2</sub> -Pt + H-Pt	→	CH <sub>3</sub> -Pt + Pt(S)	2,779 · 10 <sup>22</sup> -0,63

		A [mol m s]	E <sub>A</sub> [kJ/mol]	
CH <sub>2</sub> -Pt + Pt(S)	→	CH-Pt + H-Pt	7,000 · 10 <sup>22</sup>	0,20
CH-Pt + H-Pt	→	CH <sub>2</sub> -Pt + Pt(S)	1,788 · 10 <sup>22</sup>	-32,28
CH-Pt + Pt(S)	→	C-Pt + H-Pt	3,090 · 10 <sup>22</sup>	0,00
C-Pt + H-Pt	→	CH-Pt + Pt(S)	7,586 · 10 <sup>21</sup>	28,09
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -Pt1 + O-Pt	→	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> -Pt1 + OH-Pt	2,000 · 10 <sup>21</sup>	70,00
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -Pt + O-Pt	→	CH <sub>3</sub> CO-Pt + Pt(S)	3,700 · 10 <sup>19</sup>	62,30
CH <sub>3</sub> CO-Pt + Pt(S)	→	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -Pt + O-Pt	1,533 · 10 <sup>21</sup>	178,68 - 60,00 · Θ <sub>O-Pt</sub>
CH <sub>3</sub> -Pt + CO-Pt	→	CH <sub>3</sub> CO-Pt + Pt(S)	3,700 · 10 <sup>21</sup>	92,90
CH <sub>3</sub> CO-Pt + Pt(S)	→	CH <sub>3</sub> -Pt + CO-Pt	8,989 · 10 <sup>22</sup>	18,83 - 33,00 · Θ <sub>CO-Pt</sub>
CH <sub>3</sub> -Pt + O-Pt	→	OH-Pt + CH <sub>2</sub> -Pt	3,700 · 10 <sup>21</sup>	36,60
OH-Pt + CH <sub>2</sub> -Pt	→	CH <sub>3</sub> -Pt + O-Pt	2,211 · 10 <sup>22</sup>	25,75
CH <sub>2</sub> -Pt + O-Pt	→	OH-Pt + CH-Pt	3,700 · 10 <sup>21</sup>	25,10
OH-Pt + CH-Pt	→	CH <sub>2</sub> -Pt + O-Pt	2,565 · 10 <sup>21</sup>	52,81
CH-Pt + O-Pt	→	OH-Pt + C-Pt	3,700 · 10 <sup>21</sup>	25,10
OH-Pt + C-Pt	→	CH-Pt + O-Pt	2,465 · 10 <sup>21</sup>	213,38
H-Pt + O-Pt	→	OH-Pt + Pt(S)	3,700 · 10 <sup>21</sup>	11,50
OH-Pt + Pt(S)	→	H-Pt + O-Pt	1,004 · 10 <sup>22</sup>	71,69
OH-Pt + H-Pt	→	H <sub>2</sub> O-Pt + Pt(S)	3,700 · 10 <sup>21</sup>	17,40
H <sub>2</sub> O-Pt + Pt(S)	→	OH-Pt + H-Pt	6,824 · 10 <sup>20</sup>	67,56
OH-Pt + OH-Pt	→	H <sub>2</sub> O-Pt + O-Pt	3,700 · 10 <sup>21</sup>	48,20
H <sub>2</sub> O-Pt + O-Pt	→	OH-Pt + OH-Pt	2,515 · 10 <sup>20</sup>	38,17
CO-Pt + O-Pt	→	CO <sub>2</sub> -Pt + Pt(S)	3,700 · 10 <sup>20</sup>	108,00 + 33,00 · Θ <sub>CO-Pt</sub> - 90,00 · Θ <sub>NO-Pt</sub>
CO <sub>2</sub> -Pt + Pt(S)	→	CO-Pt + O-Pt	2,121 · 10 <sup>22</sup>	171,32 - 60,00 · Θ <sub>O-Pt</sub>
C-Pt + O-Pt	→	CO-Pt + Pt(S)	3,700 · 10 <sup>21</sup>	0,00 - 33,00 · Θ <sub>CO-Pt</sub>
CO-Pt + Pt(S)	→	C-Pt + O-Pt	6,061 · 10 <sup>21</sup>	189,06 - 60,00 · Θ <sub>O-Pt</sub>
CO-Pt + H-Pt	→	HCO-Pt + Pt(S)	3,700 · 10 <sup>21</sup>	145,00
HCO-Pt + Pt(S)	→	CO-Pt + H-Pt	7,921 · 10 <sup>21</sup>	-11,15
CH-Pt + O-Pt	→	HCO-Pt + Pt(S)	3,700 · 10 <sup>21</sup>	20,50
HCO-Pt + Pt(S)	→	CH-Pt + O-Pt	3,185 · 10 <sup>21</sup>	181,50
HCO-Pt + O-Pt	→	OH-Pt + CO-Pt	3,700 · 10 <sup>21</sup>	0,00
OH-Pt + CO-Pt	→	HCO-Pt + O-Pt	4,690 · 10 <sup>21</sup>	216,34

		A [mol m s]	E <sub>A</sub> [kJ/mol]
NO-Pt + Pt(S)	→	N-Pt + O-Pt	5,000 · 10 <sup>20</sup> 107,80 - 3,00 · Θ <sub>CO-Pt</sub>
N-Pt + O-Pt	→	NO-Pt + Pt(S)	1,211 · 10 <sup>20</sup> 120,83 + 60,00 · Θ <sub>O-Pt</sub>
O-Pt + NO	→	NO <sub>2</sub> -Pt	1,400 · 10 <sup>10</sup> 97,50 + 60,00 · Θ <sub>O-Pt</sub> - 150,00 · Θ <sub>CO-Pt</sub> - 65,00 · Θ <sub>NO2-Pt</sub>
NO <sub>2</sub> -Pt	→	O-Pt + NO	9,179 · 10 <sup>12</sup> 107,63 + 65,00 · Θ <sub>NO2-Pt</sub>
N-Pt + NO-Pt	→	N <sub>2</sub> O-Pt + Pt(S)	1,000 · 10 <sup>21</sup> 90,90
N <sub>2</sub> O-Pt + Pt(S)	→	N-Pt + NO-Pt	3,353 · 10 <sup>21</sup> 97,29
O-Pt + NO-Pt	→	NO <sub>2</sub> -Pt + Pt(S)	4,220 · 10 <sup>21</sup> 151,00 + 60,00 · Θ <sub>O-Pt</sub> - 150,00 · Θ <sub>CO-Pt</sub> - 65,00 · Θ <sub>NO2-Pt</sub>
NO <sub>2</sub> -Pt + Pt(S)	→	O-Pt + NO-Pt	2,034 · 10 <sup>20</sup> 53,76 + 65,00 · Θ <sub>NO2-Pt</sub>
H-Pt + NO-Pt	→	OH-Pt + N-Pt	3,930 · 10 <sup>20</sup> 150,00
OH-Pt + N-Pt	→	H-Pt + NO-Pt	2,584 · 10 <sup>20</sup> 223,22
NO <sub>2</sub> -Pt + H-Pt	→	OH-Pt + NO-Pt	3,930 · 10 <sup>21</sup> 20,00
OH-Pt + NO-Pt	→	NO <sub>2</sub> -Pt + H-Pt	2,213 · 10 <sup>23</sup> 177,43



## C - Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	präexponentieller Faktor	mol m s
A	Flächeninhalt der Integration $c_x(t)$ im TPO-Experiment	ppm s
C	Wärmekapazität	J K <sup>-1</sup>
$c_i$	Konzentration der Spezies i	mol m <sup>-3</sup>
d	Netzebenenabstand	m
$E_a$	Aktivierungsenergie	J mol <sup>-1</sup>
$F_{cat/geo}$	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	1
g	Vektor der Fallbeschleunigung	m s <sup>-2</sup>
H	Enthalpie	J
$h_i$	spezifische Enthalpie der Spezies i	J mol
$j_{si}$	Diffusionsstrom der Spezies i in Richtung s	kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
k	Geschwindigkeitskonstante	(mol, m, s)
$n_i$	Stoffmenge der Spezies i	mol
p	Druck	Pa
r	radiale Koordinate	m
$R_i$	Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i	kg m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$s_i$	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
$S_0$	Haftkoeffizient auf leerer Oberfläche	1
u	axiale Geschwindigkeitskomponente	m s <sup>-1</sup>
v	radiale Geschwindigkeitskomponente	m s <sup>-1</sup>
$v_i$	Geschwindigkeitsvektor der Spezies i	m s <sup>-1</sup>
$X_i$	Molenbruch der Spezies i	1
$x_i$	Ortsvektor der Spezies i	m
$Y_i$	Massenbruch der Spezies i	1
z	axiale Koordinate	m
$\beta$	Halblinienbreite	°
$\gamma$	Washcoat-Effektivitätsfaktor	1
$\eta$	laminarer Viskositätskoeffizient	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$\eta_i$	Effektivitätskoeffizient der Washcoatlimitierung	1
$\theta$	Beugungswinkel	°
$\theta_i$	Bedeckungsgrad der Spezies i	1
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

$\lambda$	Wellenlänge	m
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i	1
$\rho$	Dichte	kg m <sup>-3</sup>
$\tau$	Reibungstensor	Pa
$\dot{\omega}$	Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit	mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$\mathfrak{R}_g$	Menge aller Gasphasenreaktionen	
$\mathfrak{R}_s$	Menge aller Oberflächenreaktionen	

---

---

## Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Unterstützung und Förderung, die sehr guten Rahmenbedingungen und die Einführung in das spannende Arbeitsgebiet der Heterogenen Katalyse.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Jan Koop für die hervorragende Betreuung und die Zusammenarbeit bei den experimentellen und theoretischen Arbeiten. Insbesondere möchte ich mich für den von ihm vermittelten Einblick in ingenieurwissenschaftliches Denken und die vielen, vielen anregenden Diskussionen bedanken.

Herrn Dipl.-Chem. Thomas Finke danke ich für die Kameradschaft und Freundschaft bei den vielen gemeinsam gemeisterten Herausforderungen und Erfolgserlebnissen während des Chemiestudiums.

Dem ganzen Arbeitskreis von Prof. Deutschmann und der Katalyse-Gruppe um Dr. Sven Kureti danke ich für die freundliche Aufnahme und die bereitwillig gewährte Hilfe während dieser Arbeit. Insbesondere danke ich Herrn Dipl.-Chem. Benjamin Schädel für das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie, ohne deren Unterstützung es mir nicht möglich gewesen wäre dieses Studium zu absolvieren.

---

## Erklärung

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

Karlsruhe, den 15. August 2006

---