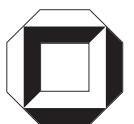


Jan Koop

**Detaillierte Modellierung
der Pt-katalysierten
Schadstoffminderung in
Abgasen moderner
Verbrennungsmotoren**



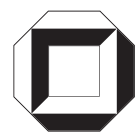
universitätsverlag karlsruhe

Jan Koop

Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren

Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoff- minderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren

von
Jan Koop



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Fakultät für für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2008

Referenten: Prof. Dr. Olaf Deutschmann, Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2008
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-293-1

*“What is obvious is not always known,
and what is known is not always present,
sudden fits of inadvertency will surprise vigilance,
slight avocations will seduce attention,
and casual eclipses of the mind will darken learning.”*

SAMUEL JOHNSON, Vorwort zu “A dictionary of the English language”, 1755.

*„Die weltweite Nachfrage nach Kraftfahrzeugen wird eine Million nicht überschreiten
- allein schon aus Mangel an verfügbaren Chauffeuren.“*

GOTTLIEB DAIMLER, 1834-1900.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH) in der Zeit von August 2004 bis Dezember 2007.

Ich möchte mich ganz besonders bei Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die interessante Aufgabenstellung und die hervorragende Betreuung während meiner Zeit am Institut bedanken.

Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) gilt mein herzlicher Dank für die Übernahme des Referats.

Des Weiteren möchte ich der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) für die finanzielle Unterstützung, dem Arbeitskreis DeNO_x-Modell III und insbesondere dem Obmann Dr. Daniel Chatterjee für die wertvollen Anregungen und Diskussionen danken.

Hervorheben möchte ich ausgezeichnete Zusammenarbeit während des FVV-Projektes mit Prof. Dr. G. Eigenberger, Prof. Dr. U. Niesen und Dipl.-Ing. Volker Schmeißer vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart ohne deren experimentelle Untersuchungen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich möchte zudem meinen Kollegen vom AK Prof. Deutschmann als auch vom AK Dr. Kureti für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die tatkräftige Unterstützung und für die außeruniversitären Aktivitäten danken.

Ich danke darüberhinaus Dr. Steffen Tischer und Dr. Herbert Weber für das intensive Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinen Eltern, Nils und vor allem Katrin für ihre Unterstützung, Geduld und ihr großes Verständnis während dieser Zeit bedanken.

Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die mathematisch-numerische Modellierung katalytischer Monolithreaktoren unter Berücksichtigung detaillierter Transportmodelle in Gasphase und Festkörper sowie auf Elementarreaktionen aufbauenden Mechanismen für heterogene Reaktionen.

Im Speziellen besteht das Ziel dieser Arbeit in der Weiterentwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus auf Platin und die Entwicklung eines Modells zur numerischen Simulation eines NO_x -Speicher/Reduktionskatalysators. Eine zentrale Rolle um das Verhalten des Speicherkatalysators während der Mager- bzw. Fettphase richtig wiedergeben zu können, spielt die Beschreibung der Pt-katalysierten Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Die der Speicherung vorgeschaltete NO-Oxidation bildet dabei einen Schwerpunkt, da die Sorption der Stickoxide im Wesentlichen über das NO_2 verläuft. Im Vordergrund steht daher die Weiterentwicklung und Validierung eines bestehenden Mechanismus auf Basis von Elementarschritten an Platin. Hinzu kommt die Entwicklung eines Modells zur Stickoxidspeicherung und Regeneration von Barium und die numerische Simulation des NO_x -Speicherkatalysators.

Mithilfe der Charakterisierung monolithischer Platin- und Barium-haltiger Katalysatoren durch physikalisch-chemischer Analysemethoden, werden Stoffdaten und wichtige Informationen, die in die Modellbildung einfließen, zur Verfügung gestellt. Im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes mit der Universität Stuttgart (Institut für chemische Verfahrenstechnik, ICVT) werden experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität im isothermen Flachbetteaktor mit einem realistischen Modellabgas durchgeführt. Gegenstand der Untersuchungen sind $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, die sowohl mit einer stationären als auch mit einer zyklisch-wechselnden Gasmatrix beaufschlagt werden. Experimente am Motorprüfstand mit einem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator unter stöchiometrischen ($\lambda=1$) Bedingungen dienen zur Überprüfung der Allgemeingültigkeit des Reaktionsmechanismus an Platin.

Auf den Reaktionen an Platin aufbauend, wird ein Globalmodell zur Speicherung von NO_x an Barium in einer Sauerstoff-reichen und Regeneration der Sorptionsstellen in Reduktionsmittel-reicher Gasatmosphäre entwickelt. Der Modellierung der Speicherreaktionen liegt die Modellvorstellung des Shrinking-Core mit einer diffusionslimitierten Aufnahme der Stickoxide zugrunde.

Die detaillierte Modellierung des NO_x -Speicherkatalysators liefert als Ergebnis den Verlauf der Stickoxid-Konzentration während eines Mager-/Fett-Zyklus und bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die Bariumnitratverteilung über der Länge des Katalysators und als Funktion der Zeit zu berechnen. Die numerische Simulation kann somit angewendet werden, um die optimale Länge des NSC für den Einsatz unter bestimmten Randbedingungen wie Temperatur oder NO_x -Konzentration zu bestimmen.

Abstract

This thesis discusses the numerical modeling of monolithic catalytic reactors using detailed models for transport and chemistry. It includes models for the heterogeneous interactions between gas phase and solid phase and elementary step reaction mechanisms on the catalyst surface.

The goal of this work is the enhancement of a detailed surface reaction mechanism on platinum as well as the development of a model for the numerical simulation of NO_x storage/reduction catalysts (NSC). A vital role for modeling the characteristics of the NSC under lean and rich exhaust gas composition plays the proper description of the Pt-catalyzed oxidation and reduction reactions. Crucial for storage process is the NO oxidation since formation of barium nitrate proceeds via sorption of nitrogen dioxide. Therefore, this work focuses on the evaluation and validation of an elementary-step reaction mechanism on platinum and development of a numerical model for storage of nitrogen oxides on barium and subsequent reduction.

Characterization of monolithic catalysts coated with platinum and barium by means of analytical methods like N₂ physisorption, CO chemisorption, TEM and XRD reveal property data and important information which are incorporated into the model development. In a joint research project with the University of Stuttgart (Institute for Chemical Process Engineering, ICVT), the experimental investigation of the catalytic activity is accomplished in an isothermal flat bed reactor under realistic exhaust gas composition. Investigated have been Pt/Al₂O₃ and Pt/Ba/Al₂O₃ catalysts under steady-state as well as under transient conditions in a laboratory apparatus. Moreover, experiments with a Pt/Al₂O₃ model catalyst in a dynamic test bench equipped with a gasoline engine ($\lambda=1$) provide information about the universal applicability of the reaction mechanism on platinum.

Based upon the reactions on platinum, a model consisting of global reactions for storage of nitrogen oxides on barium in lean and regeneration of sorption sites in rich atmosphere has been developed. The uptake of NO_x on barium sites is modeled by a shrinking core model with an inactive core. The storage of nitrogen oxides is characterized by an initial complete uptake and a slow increase of the NO_x concentration at the end of the catalyst due to the depletion of available storage sites. However, the reduction of the stored nitrogen oxides is a very fast process and not diffusion limited.

Detailed modeling of the NO_x storage catalyst reveals the concentration profile of nitrogen oxides during lean and rich cycle, respectively. Furthermore, information about barium nitrate distribution along the catalyst length and as a function of time is obtained. Hence, numerical modeling of monolithic catalytic converters is a very effective tool to investigate the catalyst performance. But as a first step, reliable surface mechanisms based upon elementary-step like reactions have to be developed which allow simulations to predict emissions over a broad range of conditions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziel der Arbeit	2
1.2	Stand der Forschung	4
1.2.1	NO _x -Speicher/Reduktionskatalysator	4
1.2.2	Kinetische Modelle	5
2	Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung	7
2.1	Emissionen bei der motorischen Verbrennung	7
2.2	Gesetzliche Rahmenbedingungen	10
2.3	Aufbau von Abgaskatalysatoren	11
2.4	Drei-Wege-Katalysator	13
2.5	NO _x -Speicher/Reduktionskatalysator	14
3	Physikalisch-chemische Charakterisierung der Modellkatalysatoren	19
3.1	Hintergrund	19
3.2	Beschreibung der verwendeten Analysemethoden	20
3.2.1	Stickstoff-Physisorption	20
3.2.2	Transelektronenmikroskopie	21
3.2.3	Röntgendiffraktometrie	22
3.2.4	Kohlenmonoxid-Chemisorption	23
3.3	Diskussion der Ergebnisse	24
3.3.1	Spezifische Katalysatoroberfläche und Porenradienverteilung	25
3.3.2	Transelektronenmikroskopie	26
3.3.3	Röntgendiffraktometrie	26
3.3.4	Edelmetalldispersion und Partikelgrößenbestimmung	27
4	Experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität	31
4.1	Untersuchungen zur Kinetik im Flachbettreaktor	31
4.1.1	Flachbettreaktor	31
4.1.2	Versuchsbedingungen	32
4.2	Untersuchungen am Motorprüfstand	35

5	Modellierung und Numerische Simulation	41
5.1	Grundlagen der Modellierung	41
5.2	Modellierung der Reaktionskinetik	42
5.2.1	Reaktionen an katalytischen Festkörper-Oberflächen	42
5.2.2	Elementarreaktionen	43
5.2.3	Modellierung heterogener Reaktionen	44
5.2.4	Oberflächenbedeckung	45
5.2.5	Thermodynamische Konsistenz von Oberflächenreaktionsmechanismen . . .	46
5.3	Modellierung eines Monolithkanals	47
5.3.1	Navier-Stokes-Gleichungen	48
5.3.2	Grenzschicht-Gleichungen	49
5.3.3	Diffusion in porösen Schichten	51
5.3.4	Transportlimitierungs-Modelle	54
5.4	Simulationsprogramm DETCHEM	55
5.4.1	Allgemeine Programmstruktur	55
5.4.2	Transiente Simulation	55
6	Platin auf Aluminiumoxid	59
6.1	Hintergrund	59
6.2	Reaktionsmechanismus	60
6.3	Simulation der Untersuchungen im Flachbettreaktor	66
6.3.1	Simulation der stationären Untersuchungen	71
6.3.2	Simulation der Mager-/Fett-Wechsel	77
6.3.3	Bildung von Platinoxid	78
6.4	Simulation der Untersuchungen am Motorprüfstand	81
7	Platin und Barium auf Aluminiumoxid	91
7.1	Hintergrund	91
7.2	Modellbildung	93
7.2.1	Shrinking-Core-Ansatz	93
7.2.2	Reaktionsmechanismus	94
7.3	Simulation der NO _x -Langzeitspeicher-Experimente	97
7.4	Simulation der stationären Untersuchungen	99
7.5	Simulation der Mager-/Fett-Wechsel	102
7.5.1	Mager-/Fett-Wechsel (300s/15s)	102
7.5.2	Mager-/Fett-Wechsel (60s/5s)	104
7.5.3	Zyklussimulationen	106
8	Zusammenfassung und Ausblick	111

Literaturverzeichnis	127
A Reaktionsmechanismus auf Platin	128
B Numerisch berechnetes Umsatzverhalten an Pt/Al₂O₃ unter mageren und fetten Bedingungen	131
C Shrinking-Core-Modell und Modellparameter	133
C.1 Ableitung des Shrinking-Core-Modells	133
C.2 Kinetische Parameter der NO _x -Speicherung/Reduktion	135
D Nomenklatur	137

1 Einleitung

Der Verbrennungsmotor hat für die Menschen seit der Verbreitung der ersten Automobile vor über 100 Jahren eine bis dahin ungeahnte Mobilität für den Personen- und Warentransport beschert, die aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken ist [1]. Der intensive Einsatz 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 [2]. Nach einer Studie der Vereinten Nationen [3] leben bereits heute über 600 Mio. Menschen in Gegenden mit akut-toxischer 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 98 % mindern [4]. Das Prinzip des Drei-Wege-Katalysators beruht dabei auf der Tatsache, dass an einem Edelmetallkatalysator sowohl Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC - Hydrocarbons) oxidiert, als auch Stickoxide (NO und NO₂, kurz als NO_x zusammengefasst) simultan zu molekularem Stickstoff reduziert werden können [1, 4]. Voraussetzung hierfür ist, dass die Luftzahl λ in einem engen Bereich um die für die Umsetzung notwendige stöchiometrische Zusammensetzung $\lambda=1$ eingestellt wird [5].

Aufgrund der gestiegenen Nachfrage nach umweltfreundlichen und verbrauchsarmen Autos, rücken in den letzten Jahren immer mehr Diesel- und direkteinspritzende Benzinmotoren in den Vordergrund. Der Dieselmotor weist aufgrund seines höheren Verdichtungsverhältnisses, dem überstöchiometrischen Sauerstoffgehalt und dem ungedrosselten Betrieb im Teillastbereich einen deutlich höheren Wirkungsgrad auf als Ottomotoren. Bei Ottomotoren kann durch Einführung von Direkteinspritzung mit Schichtladung der Wirkungsgrad verbessert und somit der Kraftstoffverbrauch reduziert werden. Durch die Direkteinspritzung in den Brennraum und Abmagerung des Luft-Kraftstoff-Gemischs im Teillastbereich können ebenfalls höhere Verdichtungsdrücke und ein ungedrosselter Betrieb realisiert werden [6, 7, 8]. Aus diesen Maßnahmen resultiert ein potenzieller Verbrauchsvorteil von 10-15 % gegenüber einem herkömmlichen Ottomotor mit Saugrohreinspritzung [8, 9, 10].

Der Nachteil dieser mager betriebenen Verbrennungsmotoren liegt im deutlich höheren Aufwand

zur Beseitigung der Schadstoffemissionen. Im Magerbetrieb kann ein Drei-Wege-Katalysator die bei der Verbrennung entstehenden Stickoxide nicht mehr umwandeln. Kohlenmonoxid und die unverbrannten Kohlenwasserstoffe werden durch den hohen Restsauerstoffgehalt im Abgas oxidiert und stehen damit als Reduktionsmittel für die Stickoxide nicht mehr zur Verfügung [6]. Deshalb müssen alternative Abgasnachbehandlungskonzepte herangezogen werden, die die Stickoxidemissionen in der Magerphase unter die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzen bringen. Für den PKW-Bereich wird deshalb seit einigen Jahren die Einführung eines NO_x -Speicher/Reduktionskatalysators (NSC - NO_x Storage Reduction Catalyst) diskutiert. 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.

1.1 Ziel der Arbeit

Die stetige Verschärfung der Emissionsgrenzwerte von Verbrennungsmotoren seitens des Gesetzgebers erfordert die Weiterentwicklung und Verbesserung von Technologien der katalytischen Abgasnachbehandlung. Wie eingangs erwähnt stellt insbesondere die Reduzierung der Stickoxidemissionen in sauerstoffreichen Abgasen von Diesel- und mager-betriebenen Ottomotoren eine große Herausforderung dar. Die Entwicklung von Katalysatoren und neuen Konzepten zur Abgasreinigung ist ein sehr komplexer Prozess. Neben der Auswahl des katalytischen Materials beeinflussen bereits einfache Größen wie Länge, Zelldichte und Anströmung der verwendeten Monolithen oder die Beladung mit katalytisch-aktivem Material das Verhalten des Katalysators. Moderne Abgasnachbehandlungskonzepte bestehen zudem aus einer Kombination von mehreren hintereinander angeordneten Einzelsystemen (z. B. DOC-NSC-DPF-SCR beim Mercedes E320 Bluetec). Ein optimaler Wirkungsgrad kann nur bei exakt aufeinander abgestimmtem Betriebsverhalten der einzelnen Katalysatorsysteme erreicht werden.

Mit der numerischen Simulation und der dann möglichen Bestimmung geeigneter Prozessparameter steht ein hilfreiches Werkzeug zur Optimierung bestehender Verfahren zur Verfügung. Bei der Entwicklung neuer Verfahren helfen Simulationen bei der Auswahl und Interpretation von Versuchsergebnissen. Simulationen mit detaillierten Mechanismen führen, wenn sie auf physikalisch und chemisch korrekten Grundmodellen basieren, zu einer verbesserten Kenntnis der im System ablaufenden Prozesse und bieten damit die Möglichkeit, die Eigenschaften des Katalysators zielgerichtet zu verbessern.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Weiterentwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus auf Platin und der Entwicklung eines Modells zur numerischen Simulation eines NO_x -Speicher/Reduktionskatalysators, welches in weiteren Arbeiten zur Untersuchung und Auslegung von NSC-Systemen herangezogen werden kann. Bei Analyse des Verhaltens des NSC ist zum

einen die Sorption der Stickoxide an der Speicherkomponente Barium und die in den kurzen Fettphasen stattfindende Regeneration zu betrachten. Zum anderen spielt die Beschreibung der Pt-katalysierten Oxidations- und Reduktionsreaktionen während der Mager- bzw. Fettphase eine zentrale Rolle, um das Verhalten des Speicherkatalysators richtig wiedergeben zu können. Ein Schwerpunkt bildet dabei die der Speicherung vorgeschaltete NO-Oxidation, da die Sorption der Stickoxide im Wesentlichen über das NO_2 verläuft. Im Vordergrund steht daher die Weiterentwicklung und Validierung eines bestehenden Mechanismus auf Basis von Elementarschritten an Platin. Hinzu kommen die Entwicklung eines Modells zur Stickoxidspeicherung und Regeneration von Barium und die numerische Simulation des NO_x -Speicherkatalysators. In diesem Zusammenhang waren daher folgende Schwerpunkte zu bearbeiten:

- Die Charakterisierung monolithischer Platin- und Barium-haltiger Katalysatoren mithilfe physikalisch-chemischer Analysemethoden. Es sind die katalytisch-aktiven Oberflächen durch CO-Chemisorption und die physikalischen Eigenschaften des Washcoats (N_2 -Physisorption) sowie die Verteilung der einzelnen aktiven Komponenten (Platin und Barium) mittels TEM und XRD zu bestimmen. Die ausführliche Charakterisierung der Modellkatalysatoren stellt zudem Stoffdaten, die in die numerische Simulation einfließen, zur Verfügung und sie liefert wichtige Informationen, die zur Modellbildung für den NSC beitragen.
- Im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes mit der Universität Stuttgart (Institut für chemische Verfahrenstechnik, ICVT) werden experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität im isothermen Flachbettreaktor mit einem realistischen Modellabgas durchgeführt. Gegenstand der Untersuchungen sind $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, die sowohl mit einer stationären als auch mit einer zyklisch-wechselnden Gasmatrix beaufschlagt werden. Die Experimente mit dem Flachbettreaktor sind von Mitarbeitern des ICVT durchgeführt worden.
- Durchführung von Experimenten am Motorprüfstand mit einem $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator unter stöchiometrischen ($\lambda=1$) Bedingungen. Als Versuchsprogramm soll der Neue Europäische Fahrzyklus herangezogen werden. Durch eine verlangsamte Aufheizrampe können das thermische Verhalten des Monolithen und der Zündzeitpunkt der ablaufenden Reaktionen genau bestimmt werden. Die Motorprüfstandsuntersuchungen wurden von Mitarbeitern der Fa. J. Eberspächer GmbH & Co. KG durchgeführt.
- Die im Flachbettreaktor experimentell bestimmten Konzentrationsverläufe in einem Temperaturbereich von 250-450°C für eine magere und fette Abgaszusammensetzung bilden die Grundlage für die numerische Simulation. Der Einfluss der C_3H_6 -, CO- und H_2 -Konzentration auf die NO-Umsetzung kann anhand der stationären Untersuchungen ermittelt werden. Ferner soll der Transporteinfluss im Washcoat und die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts auf die NO-Oxidation untersucht werden.
- Die Aussagefähigkeit der mikrokinetischen Modellierung mit dem Reaktionsmechanismus auf

Platin bezüglich der Katalysatortemperatur und der THC-, CO-, NO-Emissionen soll durch numerische Simulation der Experimente am Motorprüfstand mit transienten Randbedingungen überprüft werden.

- Entwicklung eines Modells zur Stickoxid-Sorption an Barium in der Magerphase und Regeneration der Speicherstellen in der Fettphase. Die kinetischen Parameter der Speicherreaktionen sollen durch Simulation von NO_x-Langzeitspeicher-Experimenten evaluiert werden. Die Parametrierung der Regenerationsreaktionen der Speicherkomponente Barium soll durch Vergleich der berechneten Konzentrationsverläufe in der Fettphase von zyklischen Mager-/Fett-Wechseln erfolgen.
- Aufklärung bzw. Beitrag zum Verständnis von experimentell beobachteten Phänomenen durch numerische Simulation und Interpretation der berechneten Konzentrations- und Oberflächenbedeckungsprofile.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 NO_x-Speicher/Reduktionskatalysator

Obwohl die ersten wissenschaftlichen Berichte über NO_x-Speicherkatalysatoren bereits Mitte der Neunzigerjahre publiziert worden sind [11] und sich eine Vielzahl von Forschergruppen mit der Funktionsweise und Applikation beschäftigen, sind die chemischen und physikalischen Vorgänge im Katalysator während des Betriebs noch nicht im Detail bekannt. Dieses Wissen ist aber notwendig, um in Zukunft das volle Potential der Technik ausschöpfen zu können.

Die meisten wissenschaftlichen Untersuchungen zum Verhalten von Speicherkatalysatoren werden anhand von selbstpräparierten Pulverkatalysatoren durchgeführt, was die Übertragung der Ergebnisse auf industriell hergestellte Wabenkatalysatoren, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, erschwert. So wird in einer frühen Arbeit von Lietti et al. [12] das allgemeine Verhalten während der Speicherung von Stickoxiden an Pulverkatalysatoren untersucht. Barium kann danach in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen als BaO, BaOH₂ und BaCO₃ vorliegen, wobei die Aktivität zur Einspeicherung von Stickoxiden in der gleichen Reihenfolge abnimmt. Die XRD und TEM/EDX Untersuchungen von Kim et al. [13] konnten jedoch zeigen, dass die Anwesenheit von CO₂ und H₂O schon bei niedrigen Temperaturen zur Bildung von BaCO₃ führt und damit von Carbonat als Speicherstelle unter praxisrelevanten Bedingungen auszugehen ist. Darüber hinaus kann aber je nach Beladung mit Speichermaterial das Barium in kristalliner Form, als bulk-ähnliche Phase oder als fein-disperse Phase vorliegen [14].

In der Praxis enthält das bei der Verbrennung im Motor entstehende Abgas immer signifikante Mengen an Kohlendioxid und Wasser. Nur wenige Studien haben jedoch den Einfluss von CO₂ und H₂O auf das Verhalten von Speicherkatalysatoren untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass

CO_2 und H_2O sowohl die Speicherung als auch die Regeneration des Bariums beeinflussen. Die Anwesenheit von CO_2 und H_2O in der Gasphase hat einen inhibierenden Effekt auf die Speicherung [12, 15]. Zugleich konnte Balcon et al. [16] zeigen, dass die Stickoxidfreisetzung durch Zugabe von Kohlendioxid aufgrund einer Konkurrenzreaktion zwischen CO_2 und NO_x beschleunigt wird [17].

Neben der Morphologie der Speicherkomponente und dem Einfluss der Gaszusammensetzung wird auch der Reaktionsmechanismus der Einspeicherung in der Magerphase und Reduktion in der Fettphase intensiv untersucht. Im Allgemeinen wird die Oxidation des NO an der Edelmetallkomponente, zumeist Platin, als erster Schritt bei der Speicherung von Stickoxiden gesehen, gefolgt von Einspeicherung des NO_2 an Barium [18]. In mehreren kürzlich erschienenen Arbeiten [19, 20] wird die Einspeicherung nach zwei parallel ablaufenden Reaktionspfaden vorgeschlagen. Bei der „Nitrite Route“ wird NO und O_2 in Form von Nitrit gespeichert, das dann im Laufe der Magerphase zu Nitrat weiteroxidiert wird [21, 22]. Der alternative Pfad („Nitrate Route“) führt über eine Disproportionierungsreaktion, bei der NO_2 als Bariumnitrat unter der gleichzeitigen Freisetzung von NO gespeichert wird. In der Literatur finden sich dabei eine Vielzahl von Abwandlungen dieser Mechanismen [18]. Alternative Konzepte zur NO_x -Speicherung gehen von multiplen Bariumspeicherstellen aus, die eine unterschiedliche Aktivität aufweisen. Bariumspeicherstellen in der direkten Umgebung der Edelmetallkomponente weisen eine deutlich höhere Reaktivität auf als weiter entfernte [23, 24]. Des Weiteren findet sich in der Literatur der Vorschlag, die Bariumspeicherstellen in sogenannte Niedertemperatur- (LT) und Hochtemperatur- (HT) Bariumspezies zu unterteilen [25, 26], wobei LT- BaCO_3 die höchste Aktivität während des Speicherprozesses aufweist. Unabhängig vom verwendeten Mechanismus kann der Speichervorgang an sich mithilfe des Shrinking-Core-Modells erklärt werden [27, 28]. Dabei wird von einer Limitierung der Diffusion innerhalb der Bariumpartikel während der Einspeicherphase ausgegangen. Die Regeneration des Bariums hingegen ist nicht diffusionslimitiert.

Der Einfluss der Reduktionsmittel während der Fettphase auf die Regeneration des Bariums ist ebenfalls in mehreren Arbeiten untersucht worden. Die Regeneration mit Wasserstoff ist dabei deutlich effektiver als die mit Kohlenmonoxid oder Propylen [29, 30, 31]. Allerdings kann es bei Regeneration mit H_2 zu einer erhöhten Bildung von Ammoniak kommen [30]. Mahzoul et al. [32] spekulieren, dass bei niedrigen Temperaturen die Vergiftung des Platins mit CO für die Verschlechterung der Regeneration mit Kohlenmonoxid im Vergleich zum H_2 verantwortlich ist.

1.2.2 Kinetische Modelle

Die in der Literatur vorgeschlagenen kinetischen Modelle zur Simulation des Verhaltens von NO_x -Speicherkatalysatoren variieren stark in Bezug auf die Beschreibung der Strömung bzw. des Wärme-/Stoffübergangs und in den verwendeten Reaktionsmechanismen.

Laurent et al. [33] haben ein einfaches Modell aus mehreren in Reihe geschalteten CSTR-Reaktoren benutzt, das auf den von Mahzoul et al. [24] vorgeschlagenen Mechanismen beruht. Betrachtet wird dabei lediglich die NO-Oxidation und Speicherung von NO₂ an Bariumoxid. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abhängigkeit von den Oberflächenbedeckungen ausgedrückt worden.

Ein deutlich umfangreicheres Modell wird von Koci et al. [34] benutzt, welches neben NO-, CO-, C₃H₆-Oxidation auch Reduktionsreaktionen bzw. Wasser-Gas-Shift in der Fettphase berücksichtigt. Implementiert sind zwei Reaktionen zur Speicherung der Stickoxide und die Regeneration des Bariumnitrats mithilfe der Reduktionsmittel H₂, CO und C₃H₆. Hinterlegt ist eine temperaturabhängige NO_x-Speicherkapazitätskurve, um keine thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen durchführen zu müssen. Ceroxid fungiert in diesem Modell als Sauerstoffspeicherstelle und Oxidationskomponente.

Ein ähnliches Modell zur Simulation von Speicherkatalysatoren wird von Koltsakis et al. [35] vorgestellt, das auf Modellen beruht, die schon zur Beschreibung des Verhaltens von 3-Wege- und Oxidationskatalysatoren verwendet worden sind. In dem ein-dimensionalen, adiabatischen Modell werden die Oxidations- und Reduktionsreaktionen über Globalreaktionen mit Inhibierungstermen beschrieben. Bei den Gleichgewichtsreaktionen der NO_x-Speicherung/Reduktion wird die Geschwindigkeit der Rückreaktion über die Gleichgewichtskonstante berechnet.

In dem isothermen Plug-Flow-Modell von Scholz et al. [26] wird die NO_x-Speicherung mithilfe von drei verschiedenen Bariumspeicherstellen modelliert. Oberflächen-Barium sorgt für die schnelle NO_x-Aufnahme, während beim Semi-bulk-Barium eine Diffusionslimitierung zu beobachten ist. Das Bulk-Barium hingegen trägt kaum zur Speicherung der Stickoxide bei.

Das oben genannte Shrinking-Core-Modell geht ebenfalls von einer diffusionlimitierten Speicherung in der Magerphase aus und wird in mehreren Modellen mit unterschiedlicher Detailtiefe verwendet. Ein von Hepburn et al. [28] vorgeschlagenes und von Olsson et al. [36] weiterentwickeltes Modell benutzt einen Hemmterm, der mit wachsender Nitratbedeckung die Speicherung in der Magerphase verlangsamt. Die Reduktionsreaktionen in der Fettphase werden dabei ohne Diffusionslimitierung modelliert. Detaillierter wird der Stofftransport innerhalb der Bariumpartikel bei Tuttlies et al. [37] betrachtet. Das isotherme Modell liefert Informationen zur Bedeckung mit Bariumnitrat innerhalb des Partikels während der Einspeicherung in der Magerphase und Regeneration in der Fettphase.

Olsson et al. haben neben dem oben erwähnten Globalmodell auch ein quasi auf Elementarschritten beruhendes Modell der NO_x-Speicherung entwickelt [38]. Dieser ebenfalls von Scotti et al. [39] verwendete detaillierte Modellierungsansatz beinhaltet neben der NO-Oxidation bzw. -reduktion, der O₂-Adsorption/Desorption an Platin auch die NO_x-Speicherung an Bariumoxid. Die NO-Oxidation läuft sowohl nach einem Eley-Rideal als auch nach einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus ab. Um die Freisetzung der Stickoxide in der Fettphase hinreichend beschreiben zu können, ist eine Spill-over-Reaktion von NO₂ zwischen Platin und Barium implementiert worden.

2 Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung

2.1 Emissionen bei der motorischen Verbrennung

Heutige Verbrennungsmotoren werden zum größten Teil mit fossilen Kraftstoffen betrieben. Die Brennstoffe sind im Wesentlichen aus C- und H-Atomen aufgebaut. Zur Verbrennung ist ein Gemisch aus Sauerstoff und Kraftstoff erforderlich, wobei der benötigte Sauerstoff dem Motor durch Zufuhr von Luft zur Verfügung gestellt wird. Der Sauerstoffanteil in der Luft beträgt 20,95 Vol.-%, weitere Bestandteile sind überwiegend Stickstoff und geringe Mengen an Edelgasen (z. B. Argon) [40]. Die ideale vollständige Verbrennung von 1 kg Kraftstoff (Superbenzin) benötigt ca. 14,7 kg Luft [6]. Wird dem Motor genau die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Luftmenge zugeführt, spricht man von stöchiometrischem Gemisch. Das Verhältnis von zugeführter Luftmasse zum Luftbedarf bei stöchiometrischer Verbrennung wird durch das Luftverhältnis λ (Lambda-Zahl) beschrieben.

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{theoretische, zur vollständigen Verbrennung benötigte Luftmenge}} \quad (2.1)$$

Bei einem stöchiometrischen Gemisch beträgt das Luftverhältnis $\lambda=1$. Bei Luftüberschuss ($\lambda>1$) spricht man von einem mageren und bei Luftmangel ($\lambda<1$) von einem fetten Luftverhältnis. Der spezifische Kraftstoffverbrauch und die Zusammensetzung des Abgases sind stark vom Mischungsverhältnis des Luft-Kraftstoff-Gemischs abhängig. Bei einem homogenen Gemisch ist die Zündfähigkeit nur gewährleistet, wenn das Luftverhältnis zwischen $\lambda=0,6$ und 1,6 liegt [6].

Homogen betriebene Ottomotoren mit Drei-Wege-Katalysatoren arbeiten im einem λ -Bereich von 0,98-1,02. Bei direkteinspritzenden Motoren mit Ladungsschichtung (Mager-Mix-Motoren) und Dieselmotoren herrschen andere Verbrennungsverhältnisse, so dass λ -Werte von 1-4 bzw. 1,1-10 erreicht werden [6, 7, 8].

Bei vollständiger Verbrennung im Motor eines ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Brennstoffes entstehen die Reaktionsprodukte Kohlendioxid und Wasser. Wegen den nicht idealen Verbrennungsbedingungen im Motor, wie zu kurze Reaktionszeiten oder nicht verdampfte Kraftstofftröpfchen und der bei hohen Temperaturen thermodynamisch-limitierten Umsetzung der Reaktionspartner, enthält das reale motorische Abgas aber auch Kohlenmonoxid (CO)

Tab. 2.1: Zusammensetzung eines typischen Rohabgases [8]

		Ottomotor	Dieselmotor
N ₂	[Vol.-%]	72,1	73,8
O ₂	[Vol.-%]	0,7	9
CO ₂	[Vol.-%]	12,3	8
H ₂ O	[Vol.-%]	13,8	9
NO _x	[Vol.-%]	0,13	0,17
CO	[ppm]	9000	80
HC	[ppm]	900	80

und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), die als Nebenprodukte der unvollständigen Verbrennung entstehen. Zusätzlich bilden sich Stickoxide durch unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Luftstickstoff. Die Tab. 2.1 gibt eine Übersicht über die typische Abgaszusammensetzung beim Otto- und Dieselmotor ohne Katalysator. Der Schadstoffanteil beträgt beim Ottomotor ca. 1 % des gesamten Abgases, beim Diesel sogar nur 0,2 %. Allerdings ist die emittierte Stickoxidkonzentration ungefähr gleich. Hinzu kommen bei einem Dieselmotor die hier nicht aufgeführten Partikelemissionen (PM - Particulate Matter).

Kohlenwasserstoffe (HC): Während der Verbrennung entsteht in Abhängigkeit vom eingesetzten Kraftstoff, dem Sauerstoffgehalt und dem Motor ein breites Spektrum an teiloxidierten Kohlenwasserstoffen bestehend aus Aliphaten, Olefinen und Aromaten [41, 42, 43]. Einen wesentlichen Beitrag zur Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen liefern Bereiche, in die zwar das Kraftstoffgemisch, nicht aber die Flamme vordringt. Hier sind Bereiche an der Zylinderkopfdichtung, an den Ventilsitzen und an der Zündkerze sowie Poren von Brennraumablagerungen zu nennen. Des Weiteren kann es zum sogenannten „Wall Quenching Effect“ kommen, bei dem die Flamme in Wandnähe erlischt. Bei fettem Gemisch nimmt die Konzentration unverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas infolge des Luftmangels und damit unvollständiger Verbrennung zu. Bei sehr magerem Gemisch kommt es durch eine schleppende Verbrennung und Entflammungsaussetzer ebenfalls zu einem Anstieg der HC-Emission [9].

Kohlenwasserstoffe gelten teilweise bei Dauereinwirkung als krebserregend. Teiloxidierte KW'e riechen unangenehm und bilden unter Sonneneinwirkung Folgeprodukte, die ab einer bestimmten Konzentration ebenfalls als krebserregend gelten [6].

Kohlenmonoxid (CO): Im Verbrennungsmotor werden die aus Kohlenwasserstoff bestehenden Kraftstoffe unter idealen Bedingungen zu CO₂ oxidiert. Unter den Bedingungen in der Verbrennungskammer kommt es jedoch durch unvollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe, verursacht

durch zu geringe Verbrennungstemperaturen, zu kurze Reaktionszeiten oder partiellen Sauerstoffmangel, zur Bildung von CO [1].

Kohlenmonoxid ist ein geruchs- und geschmackloses Gas. Es verringert beim Menschen die Sauerstoffaufnahme-fähigkeit des Bluts, da es sich wesentlich stärker an Hämoglobin (O_2 -Träger des Blutes) bindet als Sauerstoff.

Stickoxide (NO_x): Die Stickoxide entstehen während der Verbrennung im Motor aufgrund der hohen Temperaturen aus der Oxidation von Atmosphärenstickstoff oder aus Stickoxidverbindungen, die im Kraftstoff enthalten sind. Da NO_2 bei höheren Temperaturen thermodynamisch instabil ist, bildet sich während des Verbrennungsprozesses überwiegend NO (vgl. Abb. 6.1).

Die Bildung der Stickoxide kann entsprechend ihrer Quellen und Mechanismen in drei Arten unterteilt werden [44]:

- Brennstoff- NO_x , das durch im Brennstoff gebundene Anteile an Stickstoff entsteht. Der Beitrag nach diesem Mechanismus ist aber aufgrund der niedrigen Stickstoffkonzentration im Kraftstoff und Schmieröl von untergeordneter Bedeutung.
- Promptes NO_x wird durch einen nach seinem Entdecker Fenimore benannten Mechanismus gebildet, bei dem während der Verbrennung entstehende HC-Radikale mit N_2 über Zwischenschritte zu NO reagieren. Dieser Mechanismus benötigt fette Verbrennungsbedingungen und trägt deshalb nur zu einem geringen Maße zur Bildung von NO_x bei.
- Thermisches NO_x (Zeldovich-Mechanismus) ist die wichtigste Quelle für die bei der Verbrennung entstehenden Stickoxidemissionen. Die Bezeichnung „thermisch“ bezieht sich auf die relativ hohen Temperaturen, die zur Initiierung der Bildungsreaktion des thermischen NO_x benötigt werden ($T > 1300^\circ C$). Zeldovich beschreibt die Entstehung in drei Schritten. Startreaktion ist die Umsetzung von Luftstickstoff mit atomarem Sauerstoff, in der Stickstoffradikale entstehen, die unter Beteiligung von Sauerstoff oder Hydroxylradikalen zu NO weiterreagieren.

Stickstoffmonoxid ist ein geruchs- und geschmackloses Gas, das sich in der Atmosphäre langsam in Stickstoffdioxid umwandelt. Bei hoher Konzentration kann NO_2 zur Schleimhautreizung führen. Die Stickoxide sind mitverantwortlich für Waldschäden durch sauren Regen und zusammen mit Kohlenwasserstoffen für die Smog-Bildung [6]. Außerdem ist NO_2 ein Initiator für die Bildung des Reizgases Ozon.

Ruß/Partikel (PM): Partikel finden sich in nennenswertem Ausmaß nur im Abgas von Dieselmotoren. Bei ottomotorischen Brennverfahren mit konventioneller Saugrohreinspritzung sind die Partikelemissionen vernachlässigbar gering. Bei unvollständiger Verbrennung im Zylinder entstehen Feststoffe in Form von Ruß und Asche. Sie bestehen hauptsächlich aus einer Aneinanderkettung

von Kohlenstoffteilchen (Ruß) mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche [6]. An den Ruß lagern sich unverbrannte oder teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kraftstoff- und Schmierölaerosole sowie Sulfate an. Die vom Dieselmotor emittierten Partikel besitzen Durchmesser zwischen 5 und 100 nm [8], sind damit lungengängig und stehen im Verdacht, krebserregend zu sein.

2.2 Gesetzliche Rahmenbedingungen

Seit Inkrafttreten der ersten Abgasgesetzgebung für Ottomotoren Mitte der Sechzigerjahre in Kalifornien haben mittlerweile alle Industrienationen Grenzwerte für verschiedene Schadstoffe, die bei der Verbrennung im Motor von Kraftfahrzeugen entstehen, eingeführt. Eine Vorreiterrolle bei der Verschärfung von zukünftigen Abgasnormen nehmen insbesondere Kalifornien und die Europäische Union ein. Die EU-Normen legen Grenzwerte für die Emission von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Partikel fest. In Tab. 2.2 sind die zurzeit gültigen Euro 4-Grenzwerte für Benzin- und Dieselfahrzeuge in der Europäischen Union näher aufgeschlüsselt.

Im Dezember 2006 hat die EU beschlossen, die Abgasgrenzwerte durch Einführung der Euro 5- und Euro 6-Norm weiter zu verschärfen. Eine weitere Absenkung der Emissionen, die vom Straßenverkehr ausgehen, wird als wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Luftqualität betrachtet, vor allem weil der Anteil von Dieselfahrzeugen am Pkw-Bestand zunimmt [45]. Mit der Euro 5- und Euro 6-Verordnung werden die geltenden Emissionsgrenzwerte für Kraftfahrzeuge dem technologischen Fortschritt entsprechend neu geregelt. Der Fokus des Gesetzgebers liegt dabei zum einen auf einer Minderung der Stickoxidemissionen von Benzin- und Dieselmotoren und zum anderen auf der Reduzierung von Partikeln, die nur bei Dieselmotoren eine Rolle spielen. Die Verringerung der Partikelemissionen um 80 % auf 5 mg/km wird nur durch Einführung von Dieselpartikelfiltern zu erreichen sein. Aber auch die höheren Anforderungen an die Stickoxide in der Euro 6-Norm werden nur durch gesonderte Abgasnachbehandlungssysteme erfüllt werden können.

Tab. 2.2: Abgasgrenzwerte für PKW [45]

Inkraftsetzung		Euro 4 01.01.2005	Euro 5 01.09.2009	Euro 6 01.09.2014
Otto				
CO	[g/km]	1,0	1,0	1,0
HC	[g/km]	0,1	0,1	0,1
NO _x	[g/km]	0,08	0,06	0,06
Diesel				
CO	[g/km]	0,5	0,5	0,5
NO _x	[g/km]	0,25	0,18	0,08
HC + NO _x	[g/km]	0,3	0,23	0,17
PM	[g/km]	0,025	0,005	0,005

2.3 Aufbau von Abgaskatalysatoren

Der Einsatz von Autoabgaskatalysatoren unterliegt im Vergleich zu stationär betriebenen Katalysatoren in der chemischen Industrie besonderen Herausforderungen [46], denn im Gegensatz zu industriellen Anlagen unterliegt ein Abgaskatalysator den ständig wechselnden Betriebsbedingungen des Verbrennungsmotors. Insbesondere Temperatur, Volumenstrom und Schadstoffkonzentrationen des Abgases schwanken dabei stark (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, niedriges Gewicht und eine Mindestlaufleistung von 80000 km in der EU [6].

Der Katalysator einer Abgasanlage setzt sich heute meist aus insgesamt drei Teilen zusammen:

- dem Monolithen, bestehend aus dem Träger mit einer Washcoatschicht und den Aktivkomponenten,
- der Isolierung, die zwischen Monolith und Mantel liegt und
- der Schale aus Metall als Schutz vor Beschädigungen.

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

Aufgrund ihres geringen Strömungswiderstandes haben sich in der Autoabgasnachbehandlung monolithische Wabenkörper gegenüber Katalysatorschüttungen durchgesetzt [4]. Hierfür werden keramische Metalloxide durch Extrusion als Monolithe mit parallelen, meist quadratischen oder hexagonalen Einzelkanälen und einer Zelldichte von typischerweise 200 bis 1200 cpsi (channels per square inch, entspricht 31 bis 186 Kanälen pro cm^2) gefertigt. Neben keramischen Wabenkörpern sind eine Vielzahl von weiteren Katalysatorträgern realisiert worden, die jedoch im Bereich der Abgasnachbehandlung zurzeit nur begrenzt Anwendung finden. Dazu zählen Strukturen aus Metallfolie [47], Zeolithe [48] oder auch keramische Schwämme [49]. Aufgabe des Trägers ist es, 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 ($300/5^1$ auf $600/3$ cpsi $\rightarrow$ 250 auf 351 cm^2 Oberfläche / cm^3 Volumen [46]), 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

¹Wandstärke, Maßeinheit ist das sogenannte „mil“ (1 mil=1/1000 inch=25,4 μm)

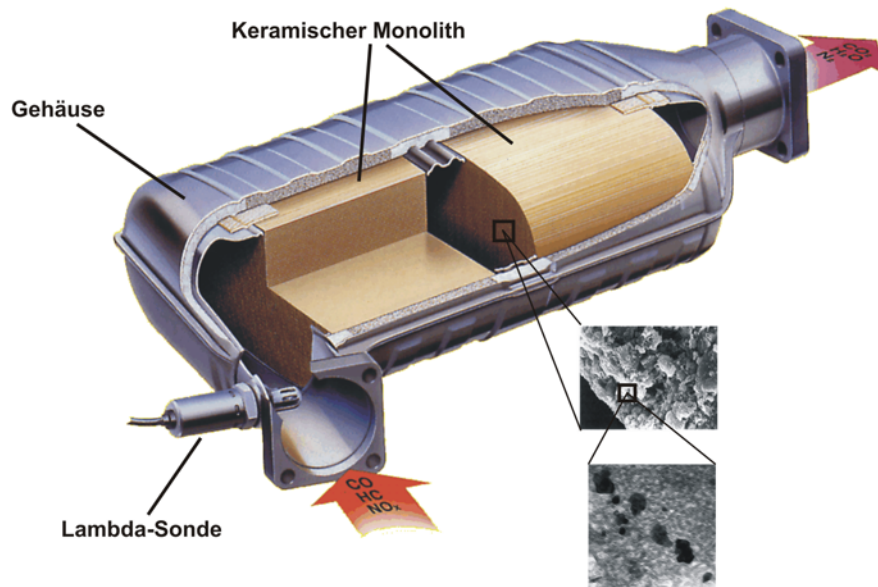


Abb. 2.1: Aufbau eines typischen Abgaskatalysators [Quelle: J. Eberspächer GmbH & Co. KG]

Fertigung monolithischer Trägerkatalysatoren haben sich keramische Metalloxide als Werkstoffe in der Abgasnachbehandlung bewährt. Dabei erfüllt synthetisches Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat der Zusammensetzung $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, die geforderte hohe mechanische Druckfestigkeit, thermische Belastbarkeit bis 1300°C bei gleichzeitiger Temperaturbeständigkeit, sowie geringer thermischer Ausdehnung sehr gut [46].

Da Cordierit-Wabenkörper für die Katalyse eine unter reaktionstechnischen Aspekten sehr kleine spezifische Oberfläche von weniger als $1\text{ m}^2/\text{g}$ besitzen [50], ist es erforderlich, die Oberfläche des Trägers durch Aufbringen einer Zwischenschicht, des sogenannten 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 Katalysatortechnologie besteht diese Zwischenschicht aus Metalloxiden wie Aluminiumoxid, Titanoxid oder Siliziumdioxid, so dass Oberflächen von $70\text{ (TiO}_2\text{)}$ bis $400\text{ m}^2/\text{g (SiO}_2\text{)}$ erreicht werden können. Da aber neben der Oberflächenvergrößerung auch die Stabilisierung der Dispersion 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 [50, 51].

In der Autoabgasnachbehandlung ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ das am häufigsten verwendete Material für die Herstellung von Zwischenschichten bei Trägerkatalysatoren [4]. Die genauen Eigenschaften des Washcoats können dabei durch Präparation, thermische Vorbehandlung und Zusatzstoffe beein-

flusst und je nach Katalysatorenbeladung der Problemstellung angepasst werden. Eine typische γ - Al_2O_3 -Beschichtung hat eine spezifische Oberfläche von ca. $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Durch Zusatz von Stabilisatoren wie La_2O_3 , SiO_2 und CeO_2 lässt sich die Alterung des Washcoats durch Phasenumwandlung oder Sinterung erheblich verringern. Dieser Effekt beruht dabei auf der Minderung der Ionenbeweglichkeit von Al^{3+} und O^{2-} in einer festen Lösung dieser Metalloxide in der γ - Al_2O_3 -Struktur [52].

In der Praxis haben sich, abgesehen von V_2O_5 zur Reduktion von NO_x mittels 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 Reduktionsreaktionen wie z. B. die Umsetzung von 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 [41]. 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 130 Euro/g Pt, 105 Euro/g Pd und 558 Euro/g Rh [53] eine große Rolle, um Abgaskatalysatoren wirtschaftlich als Serienprodukt herstellen zu können. Gängige Abgaskatalysatoren enthalten ca. 0,5-5 g Edelmetall pro Liter Monolithvolumen [46].

Der Monolith ist in ein schützendes Metallgehäuse eingelassen, das als Canning bezeichnet wird. Zwischen Schale und Katalysator befindet sich eine isolierende Keramikmatte. Diese Isolationsmatte wirkt nicht nur thermisch isolierend, sondern dient auch der bruchfesten Lagerung des Monolithen. Neben den katalytischen Eigenschaften, die durch die Washcoatformulierung bestimmt werden, spielt auch das thermische Verhalten des Katalysators eine wichtige Rolle. Thermischer Vorteil der Isolierung ist eine Minimierung der Wärmeverluste, die sowohl das Light-Off-Verhalten verbessert als auch ein schnelles Auskühlen in kurzen Abstellphasen verhindert [54].

2.4 Drei-Wege-Katalysator

Für homogen betriebene Ottomotoren ist der Drei-Wege-Katalysator (TWC) zur Minderung der Schadstoffemissionen seit Jahren Stand der Technik. Er beruht darauf, dass an einem Edelmetall-Katalysator sowohl CO und verbleibende Kohlenwasserstoffe oxidiert als auch Stickoxide simultan zu molekularem Stickstoff reduziert werden können. Voraussetzung dafür ist, dass die Luftzahl in einem engen Bereich (λ -Fenster) um die für die maximale Umsetzung notwendige stöchiometrische Zusammensetzung eingestellt wird [5]. Durch Regelung des Luft-Kraftstoff-Gemisches mithilfe einer Lambda-Sonde im engen Bereich um $\lambda=1$ ist es möglich, sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionsreaktionen mit hohem Umsatz zu betreiben. Die drei ablaufenden Globalreaktionen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

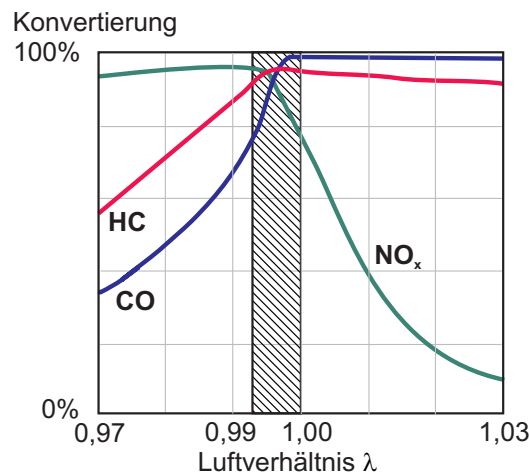
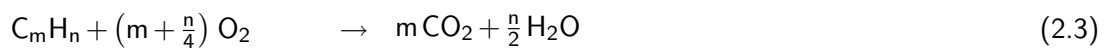


Abb. 2.2: Umsatz der Schadstoffe NO_x, CO und HC in Abhängigkeit des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses an einem Drei-Wege-Katalysator; der schraffierte Bereich zeigt das λ-Fenster an



Bei λ-Werten unter 1 ist der Sauerstoffgehalt zu gering, um eine vollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids zu erzielen. Ist der λ-Wert größer als 1, wird die Stickstoffmonoxid-Reduktionsreaktion beeinträchtigt, da die schnelle Oxidation von HC und CO zu einem Mangel an Reduktionsmitteln führt.

Der Drei-Wege-Katalysator besteht je nach Edelmetallpreis und Anforderung an die katalytischen Eigenschaften aus wechselnden Anteilen der Edelmetalle Platin, Palladium und Rhodium [41, 46]. Daneben wird noch eine Ceroxid-basierte Komponente als Sauerstoffspeicher eingesetzt. Das Cer-Zirkon-Mischoxid hat zum einen die Aufgabe, die periodisch auftretenden Luftzahlssprünge, die die zulässige Breite des λ-Fensters deutlich überschreiten, zu kompensieren. Zum anderen besitzt das Ceroxid selber eine katalytische Aktivität insbesondere für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion und stabilisiert darüber hinaus die Edelmetalldispersion [52].

2.5 NO_x-Speicher/Reduktionskatalysator

Dieselmotoren arbeiten im ganzen Lastbereich und Ottomotoren mit Direkteinspritzung und Ladungsschichtung zumindest im Teillastbereich unter mageren Verbrennungsbedingungen. In der sauerstoffreichen Atmosphäre können die Stickoxide aber nicht mehr nach den aus dem Drei-Wege-Katalysator bekannten Reaktionsgleichungen mit den Reduktionsmitteln CO und HC umgesetzt werden.

Um Stickoxide dennoch aus dem Abgasstrom beseitigen zu können, kommen zurzeit entweder das SCR- (Selective Catalytic Reduction) Verfahren oder NO_x-Speicherkatalysatoren infrage. SCR-Katalysatoren reduzieren Stickoxide auch in Gegenwart von Sauerstoff zu Stickstoff, wenn dem Abgas eine in etwa zu NO_x stöchiometrische Menge Ammoniak (NH₃) zugegeben wird. Dabei wird Ammoniak vor dem SCR-Katalysator durch Hydrolyse einer wässrigen Harnstofflösung (Markenname: AdBlue®) erzeugt. Wegen des Zusatzaufwands für Tanken, Eindüsung und Zersetzen der Harnstofflösung wurde diese Technik zur Stickoxidminderung bevorzugt im Nutzfahrzeugbereich zur Serienreife entwickelt [5]. Der Verbrauch an Harnstofflösung liegt bei ca. 2 Vol.-% des Kraftstoffverbrauchs [55].

Im PKW-Bereich wurde in den letzten Jahren die Einführung eines Speicherkatalysators für Stickoxide vorgeschlagen [9, 10, 11, 56]. Bei NO_x-Speicherkatalysatoren werden die bei dem Verbrennungsvorgang entstandenen Stickoxide als Erdalkalinirate eingespeichert. Dazu wird im Abgas das hauptsächlich vorhandene NO zuerst an der Edelmetallkomponente zu NO₂ 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 mithilfe der Motorsteuerung so verändert, dass im Abgas kurzfristig fette, d. h. Reduktionsmittel-reiche Bedingungen herrschen. Als Reduktionsmittel für freigesetztes NO_x stehen dann vor allem CO und Wasserstoff, in kleinen Mengen auch unverbrannte Kohlenwasserstoffe zur Verfügung.

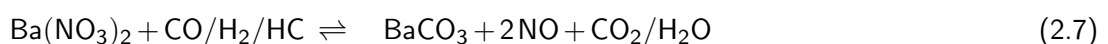
NO-Oxidation:

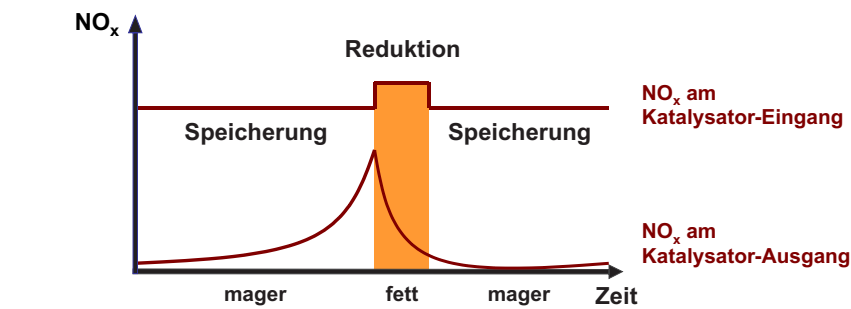


NO_x-Speicherung:

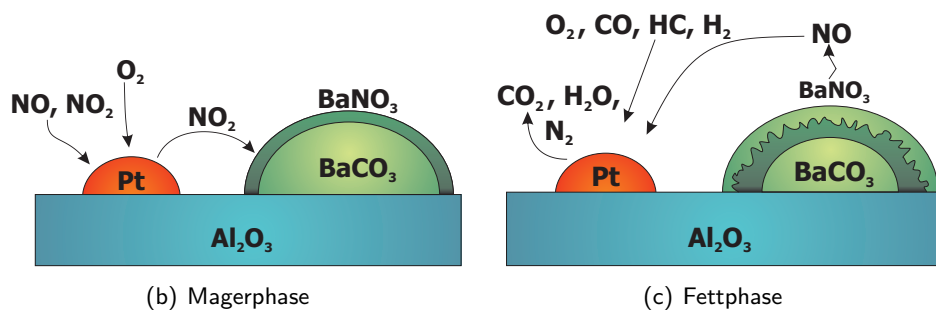


Regeneration:

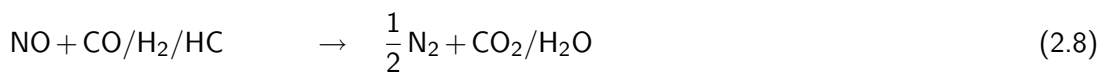




(a) Zyklischer Wechsel zwischen mageren und fetten Abgasbedingungen


Abb. 2.3: Funktionsweise des NO_x-Speicher-/Reduktionskatalysator

NO-Reduktion:



Der NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysator ist aufgebaut wie ein Drei-Wege-Katalysator und erfüllt unter stöchiometrischen Bedingungen die gleichen Funktionen. Als Edelmetallkomponenten kommen hauptsächlich Platin und Rhodium zum Einsatz. Der bedeutendste Unterschied im Katalysatoraufbau zum TWC ist das Speichermaterial, das während des Magerbetriebs die Stickoxide speichert. Typischerweise werden für ottomotorische Anwendungen Alkali- bzw. Erdalkalimetalle verwendet. Für Dieselmotoren werden daneben noch weitere Speicherkomponenten wie Ceroxid eingesetzt, um das NO_x-Speicherfenster auch auf niedrigere Temperaturen zu erweitern [46].

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen und thermodynamische Betrachtungen haben ergeben, dass viele Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalle in der Lage sind, mit den im Abgas vorhandenen Stickoxiden unter Anwesenheit von Sauerstoff eine stabile Verbindung zu bilden [28, 57, 58, 59]. Die Sorption von NO_x wird dabei mit steigender Basizität der Speicherkomponente begünstigt. Bei der technischen Realisierung von Speicherkatalysatoren wird bevorzugt Barium als Speicherkomponente gewählt, da bei vielen anderen Speichermaterialien die Zersetzungstemperaturen der Nitrate zu niedrig sind, so dass keine Speicherung bei hohen Temperaturen stattfinden kann oder die Sorptionseigenschaften deutlich schlechter ausfallen. Neben Barium ist insbesondere Kalium von technischer Relevanz, da es sich durch ein gutes Speichervermögen und eine höhere thermische

Stabilität seiner Nitrates auszeichnet [57]. Letzteres ist besonders bei hohen Abgastemperaturen, wie sie im Ottomotor auftreten, von Vorteil.

Allerdings weist Kalium auch eine deutlich größere thermische Stabilität seiner Sulfate auf als Barium. Während der Verbrennung unter Luftüberschuss entsteht Schwefeldioxid aus dem im Kraftstoff vorhandenen Schwefel. Im Rahmen der europäischen Kraftstoffrichtlinie von 1998 wurde zwar für Benzin- und Dieselsorten ab 2005 ein maximaler Schwefelgehalt von 50 ppm (= 0,005 Gew.-%) verbindlich festgelegt. Aber erst in einer neueren Version wird die Einführung von fast schwefelfreiem Kraftstoff (< 10 ppm Schwefel) zum 1. Januar 2009 europaweit vorgeschrieben [60]. Das im Motorabgas enthaltene SO₂ wird am Katalysator zu SO₃ oxidiert und bildet mit der Speicherkomponente eine thermisch sehr stabile Schwefelverbindung. Die Sulfatbildung erfolgt analog zu den Reaktionen bei der NO_x-Speicherung [61]. Die Sulfate werden bei der normalen Regeneration des Katalysators nicht zersetzt, so dass die Menge des gespeicherten Schwefeloxids kontinuierlich ansteigt. Dadurch stehen weniger Sorptionsplätze für die Stickoxide zur Verfügung und der NO_x-Umsatz nimmt ab. Um eine ausreichende NO_x-Speicherfähigkeit über die gesamte Lebensdauer zu erhalten, muss deshalb regelmäßig eine Desulfatisierung durchgeführt werden. Zur Schwefelregeneration von Barium-haltigen Speicherkatalysatoren wird der Katalysator für eine Dauer von mehr als 5 min auf über 650°C aufgeheizt und mit fettem Abgas ($\lambda < 1$) beaufschlagt [6, 61]. Bei Verwendung von basischeren NO_x-Speicherkomponenten, die in der Lage sind, bei höheren Temperaturen als Barium stabile Nitrates zu bilden (z. B. Kalium), sind auch höhere Temperaturen zur Entschwefelung notwendig [7].

Beim Einsatz eines NO_x-Speicherkatalysators im Fahrzeug sind im europäischen Abgastest (NEFZ) je nach eingesetztem Motor Katalysator-Eintrittstemperaturen von ca. 200°C (Dieselmotor im ECE-Bereich) bis über 600°C (Ottomotor im EUDC-Bereich) zu erwarten [7]. Ideale Bedingungen für einen hohen Umsatz für die Stickoxide bei Verwendung von Barium als Speicherkomponente herrschen bei 300-400°C [62]. Temperaturen über 750°C führen zu einer verstärkten thermischen Alterung des Katalysators. Ursache sind Sinterungseffekte des Edelmetalls und der Washcoatkomponenten Al₂O₃ und BaCO₃, die zu Reduzierung der aktiven Oberfläche führen.

3 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Modellkatalysatoren

3.1 Hintergrund

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit γ - Al_2O_3 beschichtete Trägerkatalysatoren verwendet. Zum einen sind Modellkatalysatoren von den Firmen Delphi Catalyst (Proben-Bezeichnung: 10318, 10319, 10320) verwendet worden. Zum anderen ist zusätzlich ein seriennaher Katalysator von der Umicore AG & Co. KG (Proben-Bez.: HPT) bezogen worden. Die industrielle Fertigung garantiert hierbei eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei hoher Homogenität der Katalysatoren. Bei der Fertigung der Modellkatalysatoren wurde auf die Zugabe sonstiger Additive verzichtet. Alle Delphi Abgaskatalysatoren wurden vier Stunden bei 700°C und 10 % Wasserdampf vorkonditioniert, um eine Anfangsalterung auszuschließen. Der Platinkatalysator mit der Bezeichnung HPT ist hingegen für vier Stunden bei 850°C gealtert worden. Die verwendeten Modellkatalysatoren stellen ein Abbild realer Abgaskatalysatoren dar und bieten somit einen guten Kompromiss zwischen technischer Anwendung und wissenschaftlicher Grundlagenforschung.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Modellkatalysatoren hinsichtlich ihrer Beschaffenheit charakterisiert. Betrachtet wurden verschiedene Abgaskatalysatoren mit gleichem γ - Al_2O_3 beschichteten Träger, jedoch unterschiedlicher Edelmetall- und Washcoatzusammensetzung. Ziel ist zum einen, die nötigen Eingabedaten für die Modellierung zu erhalten. So spielt für die detaillierte Modellierung das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche ($F_{\text{cat}/\text{geo}}$) eine wichtige Rolle. Bei Verwendung des Washcoatmodells für die numerische Simulationen muss zudem der mittlere Porenradius und die Porosität des Washcoats angegeben werden. Zum anderen liefert die ausführliche Charakterisierung wichtige Informationen über die Partikelgröße und Morphologie der einzelnen Washcoatkomponenten, die zur Modellbildung beitragen. Tab. 3.1 gibt Auskunft über die verwendeten Modellabgaskatalysatoren mit deren Washcoatbeladung.

Untersucht wurden monolithische Katalysatoren mit einer Zelldichte von 400 cpsi (62 Zellen/cm²) und einer Wandstärke von 6,5 mil (0,165 mm).

Tab. 3.1: Untersuchte Modellkatalysatoren und deren Washcoatzusammensetzung

Katalysator	Proben-Bez.	Pt-Beladung [g/ft ³]	Ba-Beladung [g/ft ³]
Al ₂ O ₃	10318	-	-
Pt/Al ₂ O ₃	10319	80	-
Pt/Al ₂ O ₃	HPT	40	-
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	10320	80	600

3.2 Beschreibung der verwendeten Analysemethoden

3.2.1 Stickstoff-Physisorption

Mittels der Stickstoff-Physisorption kann sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Porenradienverteilung von porösen Festkörpern ermittelt werden [40, 63, 64, 65]. Hierzu wird die Adsorptionsisotherme der zu analysierenden Substanz für gasförmigen Stickstoff bei der Siedetemperatur von N₂ (T_s = -196°C) bestimmt. Dabei berechnet man die Anzahl der Gasteilchen, die zur Ausbildung einer vollständigen, monomolekularen Bedeckung des Adsorbens notwendig sind. Die am häufigsten angewandte Adsorptionsisotherme zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist die nach Brunauer, Emmett und Teller benannte BET-Isotherme, Gleichung 3.1.

$$\frac{p/p_0}{n_{\text{ads}}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} p/p_0 \quad (3.1)$$

p	Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs	[bar]
p_0	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs	[bar]
n_{ads}	adsorbierte, spezifische Stoffmenge	[mol/g]
n_m	spezifische Stoffmenge in der Monoschicht	[mol/g]
C	BET-Konstante $\propto \exp((H_1 - H_i)/RT)$	[-]
H_1	Adsorptionseenthalpie in der Monoschicht	[J/mol]
H_i	Adsorptionseenthalpie in der Schicht i	[J/mol]

Bei Kenntnis der durch ein Adsorbatmolekül (N₂) eingenommenen Fläche kann mithilfe von Gleichung 3.2 die spezifische Oberfläche des untersuchten Feststoffs ermittelt werden.

$$S_{\text{BET}} = n_m \cdot S \cdot N_A \quad (3.2)$$

S_{BET}	spezifische Oberfläche nach BET	[m ² /g]
S	Platzbedarf eines Adsorptiv-Moleküls (N ₂ bei -196°C: 16,2 · 10 ⁻²⁰ m ²)	[m ²]
N_A	Avogadro-Konstante	[1/mol]

Mit Hilfe des BJH-Modells (BJH - Barret, Joyner, Halenda) kann aus der N₂-Desorptionsisotherme die Porenradienverteilung mesoporöser Feststoffe (Durchmesser: 2 bis 50 nm) bestimmt werden. Der Berechnung werden zylindrische Poren sowie Physisorption an den Porenwänden bzw. Kapillarkondensation im Poreninneren zugrunde gelegt. Der Porenradius r_p setzt sich somit aus dem Radius der Kapillare r_k und der Dicke der physisorbierten Schicht t zusammen (Gleichung 3.3).

$$r_p = r_k + t \quad (3.3)$$

r_k Kapillarradius [nm]
 t Dicke der physisorbierten Schicht [nm]

Bei einem vorgegebenen Sorptivdruck lässt sich der Radius der Kapillare mittels der Kelvin-Gleichung (Gleichung 3.4) bestimmen.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad (3.4)$$

γ Oberflächenspannung von Stickstoff am Siedepunkt [N/m]
 V_m Molvolumen von flüssigem Stickstoff [m³/mol]

Die Ermittlung der Dicke der physisorbierten Adsorptivschicht erfolgt über die sogenannte de Boer-Gleichung (Gleichung 3.5), wobei sich für die Stickstoffadsorption bei 77,4 K ergibt:

$$t = 10 \left(\frac{13,99}{\log(p/p_0) + 0,034} \right)^{0,5} \quad (3.5)$$

t Schichtdicke [nm]

Die Proben werden vor der Messung bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Temperatur von 400°C über einen Zeitraum von 12 Stunden ausgeheizt. Die Messungen werden an einer Sorptionsapparatur der Fa. Porotec/Frankfurt (Typ Sorptomatic 1990) durchgeführt. Der auftretende relative Fehler, der aus je drei Messungen ermittelt wird, beträgt für dieses Analyseverfahren 3%. Verursacht wird der Fehler im Wesentlichen durch die Einwaage der zu untersuchenden Substanz.

3.2.2 Transelektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist eine sehr vielseitige Technik, die über weite Vergrößerungsbereiche strukturelle Informationen wie Oberflächentextur, Partikelgröße und Partikelmorphologie liefern kann [63, 64, 66, 65]. Die Elektronenstrahlen werden durch elektronische und magnetische Felder fokussiert und die 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 $0,04 \text{ \AA}$ und liegt damit weit unter der von Röntgenstrahlen, die für Beugungsexperimente (vgl. Abschnitt 3.2.3) benutzt werden. Die durchdringenden Elektronen passieren eine Vielzahl von Linsen (Objektiv, Zwischenbild und Projektorlinse) und geben 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. 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 einfallenden Röntgenphotonen misst. Die in Abbildung 3.2 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.

3.2.3 Röntgendiffraktometrie

Pulverröntgendiffraktometrie: Die Pulverdiffraktometrie (XRD) ist ein Verfahren zur Identifikation kristalliner Phasen durch Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen [63, 64, 65]. 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 ihrem Entdecker benannte Braggsche Gleichung wiedergegeben, nach der eine Reflexion der Röntgenstrahlung nur dann möglich ist, wenn die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz erfüllt sind. Die hier beschriebene Methode der Röntgen-Streuung an Pulvern kann zur Strukturaufklärung eingesetzt werden, da das erhaltene Beugungsbild für jede Verbindung mit ihrer individuellen Kristallstruktur und ihren Netzebenenabständen charakteristisch ist. Für die Pulverdiffraktometrie können nur kristalline Festkörper verwendet werden. Amorphe Bestandteile und Verunreinigungen von weniger als 3 % können nicht nachgewiesen werden.

Partikelgrößenbestimmung aus Linienverbreiterung (LBA): 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 Aalysis) lassen sich unter bestimmten Bedingungen Aussagen über die Anzahl der Netzebenen und damit über die mittlere Partikelgröße treffen. Die Reflexbreite nimmt dabei mit abnehmender Teilchengröße monoton zu, so dass sich eine Teilchengrößenbestimmung aus der Reflexbreite mithilfe der Scherrer-Gleichung (Gleichung 3.6) durchführen lässt. Die mithilfe der Halblinienbreite berechnete mittlere Linienverbreiterung stellt das Volumenmittel der Abmessung von Kristalliten senkrecht zur reflektierten Netzebenenschar dar. Der Vorteil dieser Methode zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße einer Substanz besteht darin, dass diese weitgehend unabhängig von den anderen Washcoatkomponenten ermittelt werden kann. Die Anwesenheit von z. B. Ceroxid oder Barium hat keinen Einfluss auf Untersuchungen des Platinreflexes.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.6)$$

L	mittlere Kristallgröße	[nm]
k	Scherrer-Konstante	[-]
λ	Wellenlänge der verwendeten Strahlung	[nm]
β	Halblinienbreite	[-]
θ	Beugungswinkel des Reflexmaximums	[°]

Zur Bestimmung der Linienverbreiterung werden Langzeitmessungen der intensivsten Beugungsreflexe von Platin aufgenommen [67]. Für die jeweilige Probe mit Platin wird der 2. Bereich von 38 - 42° vermessen, wobei die Belichtungszeit 45 Sekunden bei einer Schrittweite von 0,02° beträgt. Es wird eine Beschleunigungsspannung von 40 kV und ein Röhrenstrom von 30 mA verwendet. Die Auswertung erfolgt mit dem Programm EVA DIFFRAC^{PLUS} Evaluation 2003 der Firma Bruker AXS GmbH (Karlsruhe). Die Kurven werden mit einem Polynom angenähert und die Beugungswinkel bei maximaler und der Hälfte der maximalen Intensität bestimmt. Mithilfe der Scherrer-Formel lässt sich aus der errechneten Halblinienbreite der mittlere Partikeldurchmesser berechnen. Der ermittelte Partikeldurchmesser von Platin auf Katalysatoren mit unterschiedlicher Washcoatformulierung ist in Tabelle 3.3 weiter aufgeschlüsselt.

3.2.4 Kohlenmonoxid-Chemisorption

Die chemisch aktive Oberfläche und die Edelmetalldispersion von Katalysatoren können mittels CO-Chemisorption bestimmt werden. Die selektive Chemisorption stellt in der heterogenen Katalyse ein verbreitetes Verfahren zur Charakterisierung der Edelmetallkomponenten dar [63, 64, 66]. Dabei wird die frei vorliegende Metalloberfläche bei Raumtemperatur selektiv mit einer Monolage eines Sondenmoleküls wie H₂ 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 wird in diesen Untersuchungen eine lineare Bindung des CO-Moleküls an die Metalloberfläche angenommen, so dass ein Mol desorbiertes CO einem Mol katalytisch-aktiver Oberflächenplätze entsprechen (für eine detaillierte Diskussion sei auf die Monografie von Anderson und Fernandez Garcia [64] verwiesen).

Der Reaktor, der für die vorliegende Arbeit aufgebauten Chemisorptionsanlage, besteht aus einem Quarzglasrohr mit einer Länge von 55 cm und einem Innendurchmesser von 21 mm. Die Beheizung erfolgt durch eine Widerstandsheizung, die über einen Regler der Fa. Eurotherm gesteuert wird. Die Gaskonzentration wird für die Chemisorptionsmessungen mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors der Fa. 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 Kohlenmonoxid ermittelt werden.

Das experimentelle Vorgehen bei den Chemisorptionsmessungen lässt sich wie folgt skizzieren: Die zu analysierende Katalysatorprobe wird bei 600°C in einer reduzierenden Gasatmosphäre aus 5 Vol.-% H₂ in Helium für mindestens 120 min ausgeheizt. Anschließend wird der Wabenkörper auf 30°C im Heliumstrom abgekühlt. Die Beaufschlagung des Katalysators bis zur Sättigung mit Kohlenmonoxid erfolgt bei Raumtemperatur mit einem Gemisch aus 5 Vol.-% CO in Helium. Bei der anschließenden temperaturprogrammierten Desorption (TPD) von CO wird der Reaktor mit einer Temperaturrampe von 28°C/min auf 600°C aufgeheizt und das Desorptionsspektrum aufgenommen. Durch Integration der bei der TPD erhaltenen Konzentrationsverläufe lassen sich die sorbierten Stoffmengen an CO bestimmen. Unter Berücksichtigung der auf die Wabenkörper aufgebrauchten Edelmetallmenge lässt sich die Dispersion des Edelmetalls berechnen.

$$F_{\text{cat/geo}} = \frac{A_{\text{cat}}^{\text{active}}}{A_{\text{geo}}} = D \cdot \frac{m_{\text{cat}}}{\tilde{M}_{\text{cat}} \cdot \Gamma_{\text{cat}} \cdot A_{\text{geo}}} \quad (3.7)$$

$F_{\text{cat/geo}}$	Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche	[-]
$A_{\text{cat}}^{\text{active}}$	aktive katalytische Oberfläche	[m ²]
A_{geo}	geometrische Oberfläche	[m ²]
D	Dispersion	[-]
m_{cat}	Masse der auf den Katalysator aufgebrauchten Aktivkomponente	[kg]
$\tilde{M}_{\text{cat}}$	Molmasse der auf den Katalysator aufgebrauchten Aktivkomponente	[kg/mol]
Γ_{cat}	Oberflächenplatzdichte	[mol/m ²]

3.3 Diskussion der Ergebnisse

Das Verständnis der Eigenschaften des katalytischen Systems und die Entwicklung detaillierter Reaktionsmechanismen setzen die physikalisch-chemische Charakterisierung des Katalysators voraus.

Es waren hierzu die katalytisch-aktiven Oberflächen durch CO-Chemisorption und die physikalischen Eigenschaften des Washcoats (BET-Messungen) sowie die Verteilung der einzelnen aktiven Komponenten (Pt und Ba) mittels TEM und XRD zu bestimmen.

3.3.1 Spezifische Katalysatoroberfläche und Porenradienverteilung

Wichtige Kenngrößen der Katalysatoren sind die spezifische Oberfläche und die Porenradienverteilung. Die BET-Oberfläche des Katalysators resultiert vor allem aus der Oberfläche des Porensystems des verwendeten Substrats. Die in Tab. 3.2 aufgelisteten Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption zeigen, dass die Oberfläche der Aktivkomponente nur zu einem geringen Anteil zur Gesamtoberfläche beiträgt. Zudem lässt sich erkennen, dass die BET-Oberfläche des reinen Edelmetallkatalysators Pt/Al₂O₃ durch Zusatz von weiteren Washcoatkomponenten wie Barium reduziert wird. Die großen Cluster aus Barium in den Poren des Washcoats können diese verstopfen. Dieses Verhalten wird ebenfalls von Lietti et al. [12] berichtet, wobei die Autoren jedoch selbstpräparierte Pulverkatalysatoren untersucht haben. Der mittlere Porenradius hingegen wird nur wenig von der Washcoatzusammensetzung beeinflusst.

Zur Berechnung der Porenradienverteilung werden die bei der N₂-Physisorption ermittelten Daten nach dem BJH-Modell ausgewertet. In Abb. 3.1 ist die Porenradienverteilung für einen nur mit Al₂O₃ beschichteten Modellkatalysator, für Pt/Al₂O₃ und das NSC-System (Pt/Ba/Al₂O₃) grafisch dargestellt. Hieraus lässt sich erkennen, dass der Aluminiumwashcoat und der Platin-katalysator einen mittleren Porenradius von 8 nm bzw. 6 nm aufweisen. Der Speicherkatalysator hingegen zeigt eine Porenradienverteilung mit einem Maximum bei 6 nm und einer kleinen Schulter bei 10 nm. Wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert, kann mit der BET-Methode nur die Größe von Mesoporen bestimmt werden. Mit γ -Al₂O₃ beschichtete Katalysatoren weisen jedoch häufig eine bimodale Porenradienverteilung mit Peaks bei ca. 10 nm und 5-10 μ m auf [68, 69]. Auf die Mesoporen (< 50 nm) entfallen ungefähr 70 % des Gesamtporenvolumens. Die Makroporen mit einem Durchmesser im μ m-Bereich tragen aber nur zu einem sehr geringen Teil zur Limitierung durch Porendiffusion bei und können deshalb für die Modellierung vernachlässigt werden.

Tab. 3.2: Untersuchte Modellkatalysatoren und die mittels N₂-Physisorption bestimmten Kenngrößen (Annahme: nur Mesoporen)

Katalysator	Proben-Bez.	S_{BET} [m ² /g]	Mittl. Porenradius [nm]
Al ₂ O ₃	10318	34,61	8,2
Pt/Al ₂ O ₃	10319	49,42	6,4
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	10320	45,80	6,1

3.3.2 Transelektronenmikroskopie

Mithilfe der Aufnahmen des Transmissionselektronenmikroskops kann die räumliche Verteilung, Morphologie und Partikelgröße der aufgetragenen Komponenten Platin und Barium untersucht werden. Die TEM-Aufnahmen der Platin- und Bariumpartikel auf den γ - Al_2O_3 Trägerkatalysatoren sind in Abb. 3.2 dargestellt. Die Aufnahmen sind charakteristisch und unabhängig von der unterschiedlichen Zusammensetzung der Modellkatalysatoren. Für Platin sind annähernd die gleiche Partikelverteilung und Morphologie auf den verschiedenen Modellkatalysatoren beobachtet worden. Bild (a) zeigt eine Aufnahme des porösen γ - Al_2O_3 -Washcoats mit der deutlich zu erkennenden Kanalstruktur. Die aus den TEM-Aufnahmen abgeleitete Porenradienverteilung von 8-10 nm stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Physisorptionsmessung überein. Die in Bild (b) gezeigten Platinpartikel weisen einem Durchmesser von ca. 25 nm auf und liegen unregelmäßig, meist in Anhäufungen, auf der gesamten Washcoatoberfläche verteilt vor. Die Abstände zwischen den einzelnen Platinpartikeln schwanken stark von wenigen bis mehrere hundert nm. Die Bariumpartikel hingegen sind mit einem Durchmesser von ca. 100 nm wesentlich größer und zeigen eine unregelmäßige Partikelform. Aufgrund der gefundenen Größenverteilung der Bariumcluster ist die bei den Simulationen gewählte Modellvorstellung des Shrinking-Core, d. h. einer diffusionslimitierten Speicherung der Stickoxide an Barium, gerechtfertigt.

Bei den mit der Transelektronenmikroskopie untersuchten Modellkatalysatoren liegen Platin und Barium als räumlich voneinander getrennte Phasen vor. In der Nähe der Bariumpartikel konnten bei den Untersuchungen mittels TEM keine Platinpartikel nachgewiesen werden, was mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt wurde. Spill-over Reaktionen, d. h. Wandern von adsorbierten Spezies wie z. B. NO vom Platin zum Barium über den Support, können aufgrund der großen räumlichen Entfernung von Pt und Ba vernachlässigt werden. Dieses Ergebnis der Charakterisierung ist umso interessanter, als in der Literatur vielfach davon ausgegangen wird, dass Spill-over-Reaktionen bei der Speicherung und Regeneration von Barium einen großen Einfluss haben [19]. Allerdings beruhen die Ergebnisse von Castoldi et al. [19] auf Untersuchungen an selbsthergestellten Pulvern, die physikalisch miteinander vermischt worden sind, so dass deren Ergebnisse nicht ohne weiteres auf keramische Wabenkatalysatoren übertragen werden können.

3.3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchung der vorgealterten Modellkatalysatoren (4 h bei 700°C in Luft und 10 Vol.-% Wasserdampf) mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hat gezeigt, dass Barium in kristalliner Form als Carbonat (BaCO_3) vorliegt. In der Literatur hingegen, vor allem bei theoretischen Untersuchungen, wird häufig von Bariumoxid (BaO) ausgegangen [12, 38, 39, 70]. Die Unterschiede zwischen den hier gefundenen Ergebnissen und den Literaturdaten lassen sich darauf zurückführen, dass meist Katalysatoren unter praxisfernen Bedingungen, d. h. ohne Anwesenheit von CO_2 und H_2O

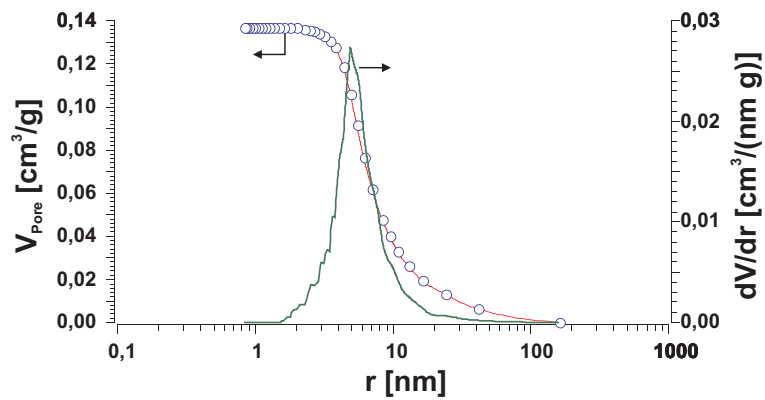
Tab. 3.3: Mit verschiedenen Methoden bestimmte mittlere Platinpartikelgröße auf den untersuchten Modellkatalysatoren

Katalysator	Proben-Bez.	Partikelgröße [nm]		
		XRD	CO-Chemisorption	TEM
Pt/Al ₂ O ₃	10319	33	10	25
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	10320	17	-	25

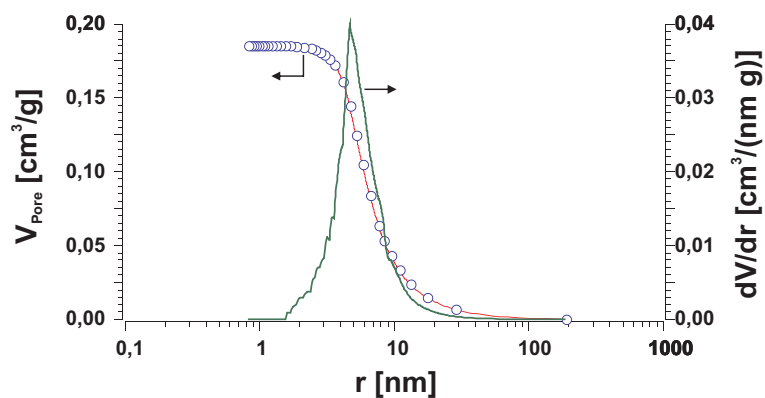
untersucht werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass schon bei Raumtemperatur die Anwesenheit von Kohlendioxid und Wasser eine Phasenumwandlung vom Oxid zum Carbonat zur Folge hat, auch wenn sie bei dieser Temperatur nur sehr langsam abläuft [13]. Die Identifizierung und Morphologie der Speicherstellen der Stickoxide an Barium bildet die Grundlage für die Modellierung der NO_x-Speicherung.

3.3.4 Edelmetalldispersion und Partikelgrößenbestimmung

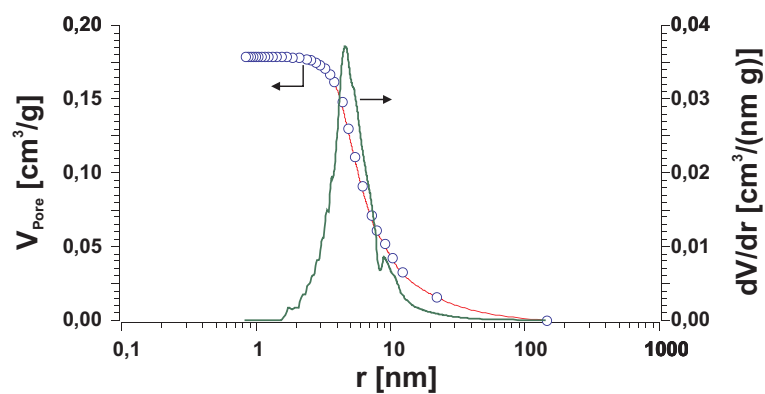
Die Partikelgröße von Platin auf den einzelnen Modellkatalysatoren ist mithilfe von CO-Chemisorption, XRD und TEM bestimmt worden. Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße erfolgte jeweils unter der Annahme sphärischer Partikel. Die Größe der Partikel kann zum einen aus der experimentell bestimmten Dispersion abgeleitet werden. Die Dispersionsmessung mittels Chemisorption kann allerdings grundsätzlich nur angewendet werden, wenn neben dem Edelmetall keine weiteren Washcoatkomponenten wie Barium oder Cer anwesend sind. Die Sondenmoleküle CO oder auch H₂ adsorbieren in diesen Fällen nicht mehr selektiv auf Platin sondern auch in einem nicht mehr vernachlässigbaren Ausmaß auf den Speicherkomponenten. Die Bestimmung der Partikelgröße durch Auswertung der TEM-Aufnahmen auf der anderen Seite ist für alle Arten von Katalysatoren geeignet. Hier sind die limitierenden Faktoren allerdings die aufwendige Präparation der Proben und die begrenzte Anzahl an auswertbaren Partikeln. Des Weiteren kann bei Untersuchungen mittels XRD durch Analyse eines für die Komponente charakteristischen Beugungsreflexes auf die mittlere Partikelgröße geschlossen werden. Diese auch LBA (s. a. Abschnitt 3.2.3) genannte Methode bietet den Vorteil, dass nahezu alle Katalysatoren ohne aufwendige Vorbehandlung untersucht werden können. In Tab. 3.3 sind die mit verschiedenen Methoden ermittelten Partikelgrößen für Platin auf ausgesuchten Katalysatoren aufgelistet. Zu erkennen ist, dass trotz kleiner Unterschiede bei den mit den unterschiedlichen Methoden bestimmten Partikeldurchmessern die Größenordnungen jeweils gleich sind. Die Werte schwanken um den aus den TEM-Untersuchungen berechneten Durchmesser von 25 nm, wobei die LBA-Methode die größten Abweichungen zwischen den untersuchten Modellkatalysatoren zeigt.



(a) γ - Al_2O_3 -Washcoat (10318)



(b) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10319)



(c) $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10320)

Abb. 3.1: Mittels N_2 -Physisorption ermittelte Porenradienverteilung (dV/dr) und integriertes Porenvolumen (V_{Pore}), beginnend bei großen Poren

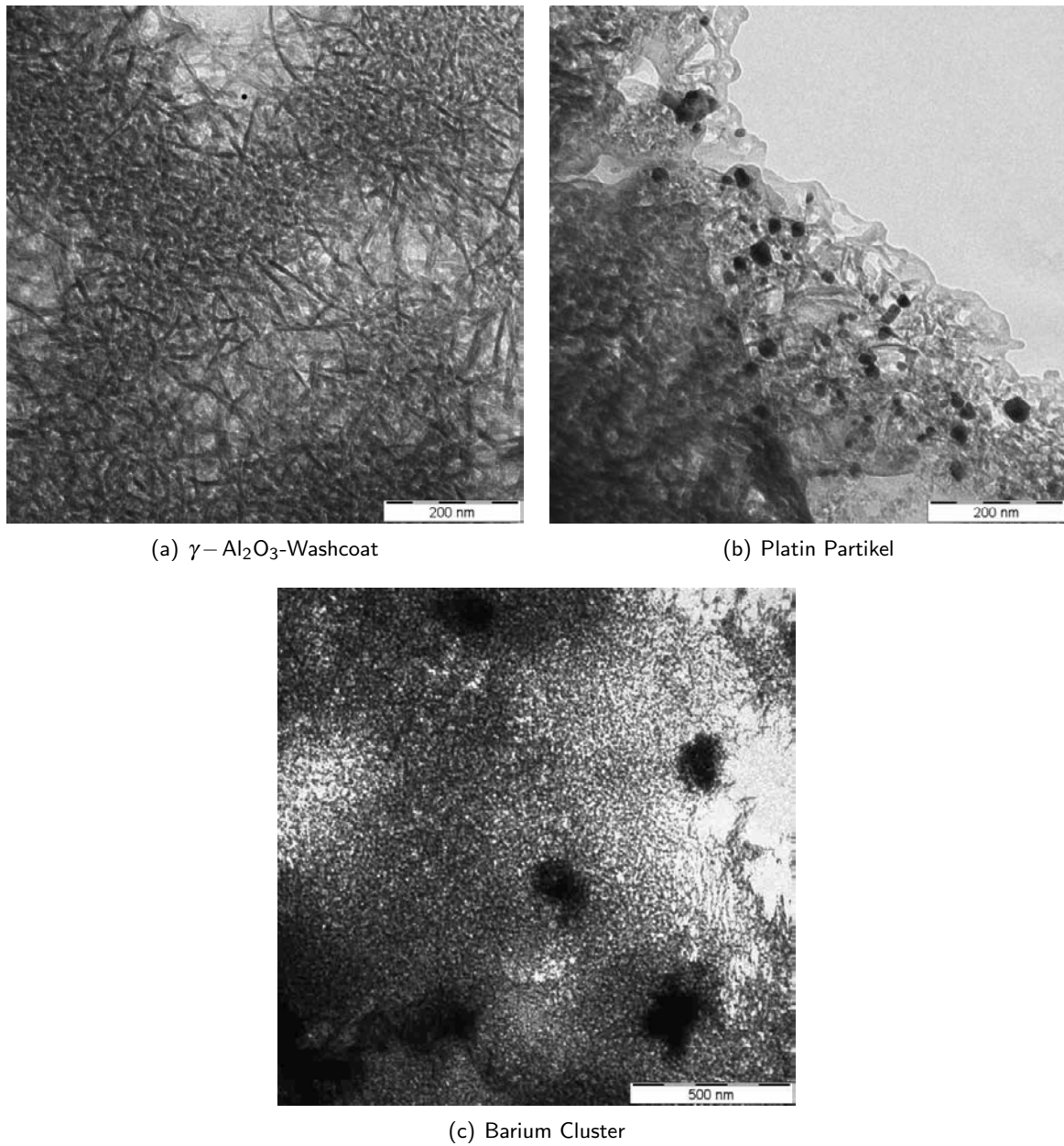


Abb. 3.2: TEM-Aufnahmen von den Washcoatkomponenten der Modellkatalysatoren; Katalysatoren konditioniert bei 700°C für 4 h mit 10 Vol.-% H₂O

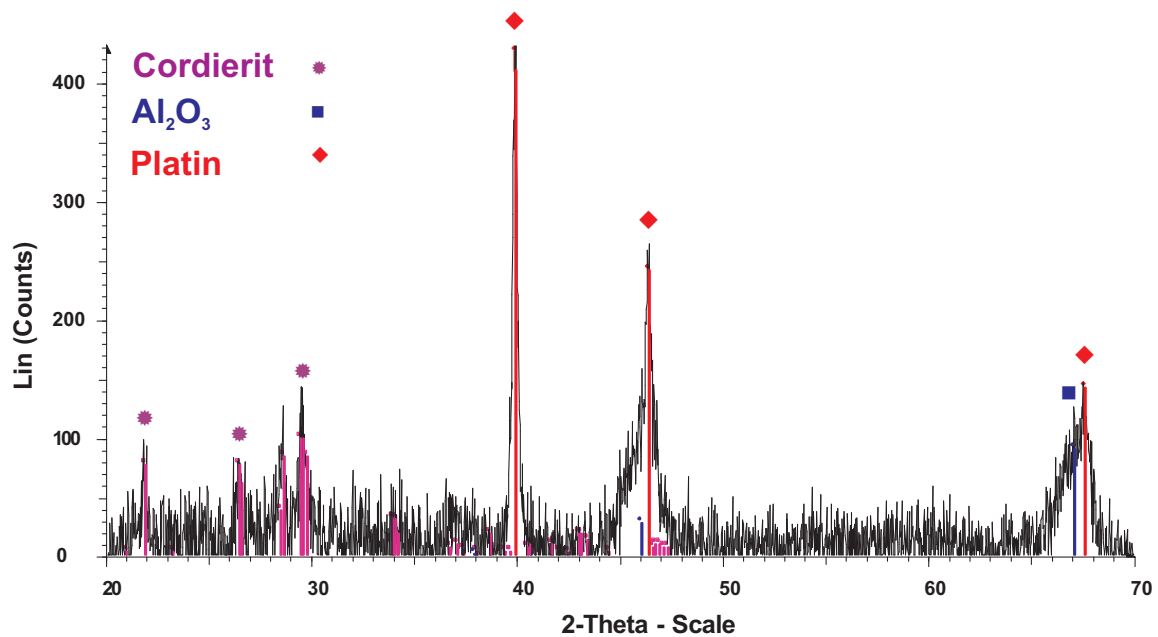


Abb. 3.3: Röntgendiffraktogramm des Washcoats des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ (10319) in Abhängigkeit vom Beugungswinkel

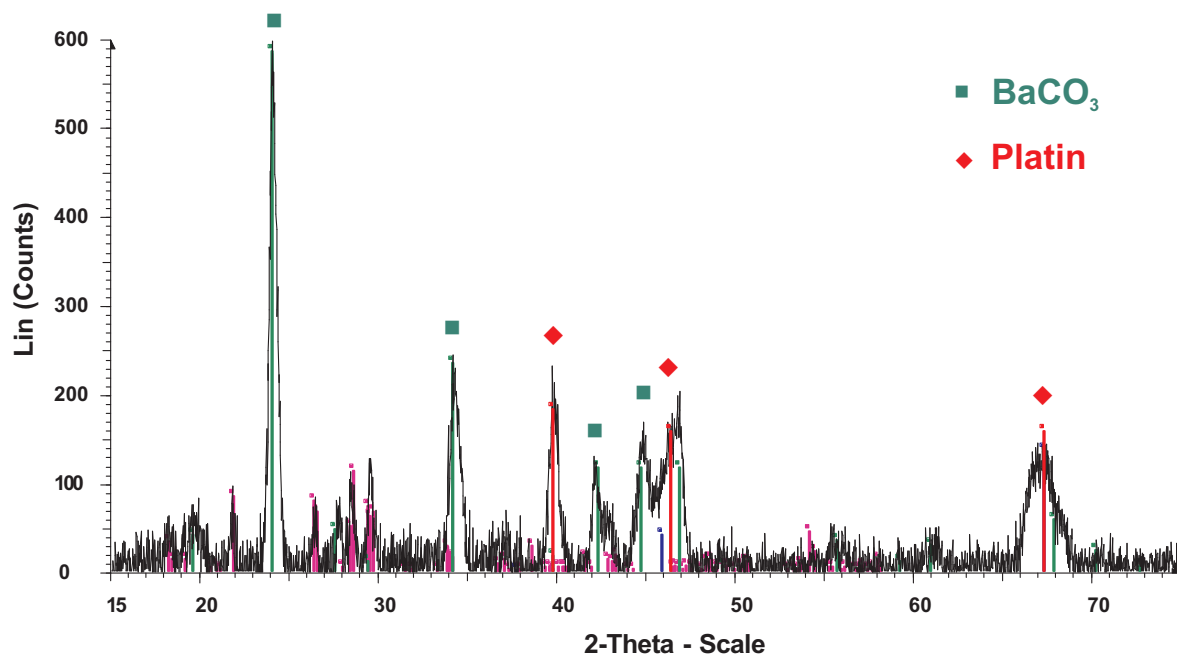


Abb. 3.4: Röntgendiffraktogramm des Washcoats des Modellkatalysators Pt/Ba/Al₂O₃ (10320) in Abhängigkeit vom Beugungswinkel

4 Experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Die Modellbildung und Evaluierung des Modells zur Beschreibung des NO_x-Speicherkatalysators, bestehend aus einem auf Elementarvorgängen an Platin basierenden Mechanismus und einem Shrinking-Core-Modell für die NO_x-Speicherung/Regeneration an Barium, erfolgten anhand von experimentell ermittelten Daten. Hierzu sind zum einen Untersuchungen mit Platin/Al₂O₃ (10319) und mit Platin/Barium/Al₂O₃ (10320) beschichtete Katalysatoren im Flachbettreaktor durchgeführt worden. Stationäre Experimente unter mageren bzw. fetten Bedingungen sowie zyklische Mager-/Fett-Wechsel des Platinmodellkatalysators dienen als Grundlage zur Beschreibung der an der Edelmetallkomponente ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Zur Parametrierung der kinetischen Daten des NO_x-Speichersmodells werden NO_x-Langzeitspeichermessungen an der Barium-haltigen Probe herangezogen. Die Evaluierung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Regenerationsreaktionen des Bariums erfolgt mithilfe von Mager-/Fett-Wechseln bzw. Experimenten unter stationärer Gaszusammensetzung.

Des Weiteren sind mit einem Platinkatalysator (HPT) Experimente am Motorprüfstand durchgeführt worden. Anhand der Untersuchungen unter stark instationären Bedingungen (Eingangsvolumenstrom, -konzentration und Temperatur) kann geprüft werden, inwiefern der in dieser Arbeit aufgestellte Mechanismus in der Lage ist, zuverlässige Aussagen über das Verhalten des Katalysators unter anderen Testbedingungen zu machen.

4.1 Untersuchungen zur Kinetik im Flachbettreaktor

Die Untersuchungen zur Kinetik fanden im Rahmen einer Forschungs Kooperation am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart (ICVT) in einem isothermen Flachbettreaktor mit seitlichen Zapfstellen statt [62].

4.1.1 Flachbettreaktor

Der Flachbettreaktor besteht aus zwei beheizten Metallhalbschalen, zwischen denen mehrere Scheibchen eines Katalysators eingebracht und mit einem gut wärmeleitenden Material (Graphit) gegenüber dem Metall abgedichtet werden. Die einzelnen Scheibchen weisen eine Länge von

40 mm, eine Breite von ca. 30 mm sowie die Höhe einer Kanalreihe eines Katalysatormonolithen auf. Ein inertes Scheibchen am Zulauf dient zur Strömungsbildung und als Aufheizstrecke. Daran anschließend folgen fünf katalytisch aktive Scheibchen, womit sich eine untersuchte Katalysatorlänge von 20 cm ergibt. Durch die Verwendung von realen Monolithscheiben herrschen realistische Strömungsbedingungen, so dass äußere und innere Transportvorgänge zwischen Gas und Wand sowie im Washcoat dem realen Anwendungsfall entsprechen. Durch die hohe Kontaktfläche zwischen Scheibchen und Reaktor liegen außerdem ein guter Wärmeübergang und damit isotherme Bedingungen vor. Die maximal beobachtete Temperaturerhöhung aufgrund von stark exothermen Reaktionen lag unter 10 K.

Einen weiteren Vorteil des Reaktors stellen die seitlichen Gasabzüge dar, die eine Analyse der Gaszusammensetzung an mehreren Orten entlang des Reaktors und somit die Bestimmung von Konzentrationsprofilen entlang des Katalysators ermöglichen. Dadurch können Messdaten generiert werden, anhand derer die Kinetik der Reaktionen mittels simulierter Konzentrationsprofile validiert werden kann.

Die experimentelle Untersuchung erfolgte nicht mit motorischem, sondern mit synthetischem Abgas. Das Abgas wird durch Mischung einzelner Gasströme der gewünschten Bestandteile in der geforderten Zusammensetzung erzeugt. Dies bietet den Vorteil, dass bestimmte Abgaszusammensetzungen unabhängig vom Betriebszustand eines Motors und den damit verbundenen Schwankungen eingestellt werden können, wobei es möglich ist, einzelne Eingangsgrößen (Gasbestandteile, Volumenstrom) gezielt zu verändern. Um eine realitätsnahe Abgaszusammensetzung zu erzeugen, werden zahlreiche Einzelgasströme aus Gasflaschen entnommen und über Massendurchflussregler in der nötigen Menge dosiert. Das so erzeugte Abgas besteht aus O_2 , CO , CO_2 , C_3H_6 (stellvertretend für unverbrannte Kohlenwasserstoffe), H_2 , H_2O , NO , NO_2 sowie N_2 als Restgas. Vor Eintritt in den Reaktor erfolgt die Zugabe der dem Wassergehalt entsprechenden Menge an Wasserdampf.

Die Analyse der Austrittsgase erfolgt durch ein online angeschlossenes Massenspektrometer. Dabei handelt es sich um ein Gerät der Firma MS4, welches zwei unterschiedlich ionisierende Massenspektrometer kombiniert (Airsense Compact der Firma V&F sowie QMS 200 der Firma Pfeiffer). Es enthält zwei Ionisatoren, wodurch parallel eine sanfte (CI, chemische-) als auch harte (EI, Elektronenstoß-) Ionisation realisierbar ist. Damit ist eine sehr rasche, gleichzeitige Messung zahlreicher Gaskomponenten möglich, womit die schnellen, instationären Prozesse der Regeneration zeitlich hoch aufgelöst erfasst werden können.

4.1.2 Versuchsbedingungen

Die experimentellen Untersuchungen an den Modellkatalysatoren lassen sich prinzipiell in dynamische und stationäre Versuche gliedern. In den Versuchen unter dynamischen Bedingungen werden die Katalysatoren abwechselnd mit einer mageren und fetten Abgaszusammensetzung beaufschlagt. Unter stationären Bedingungen herrschen konstant magere bzw. fette Bedingungen.

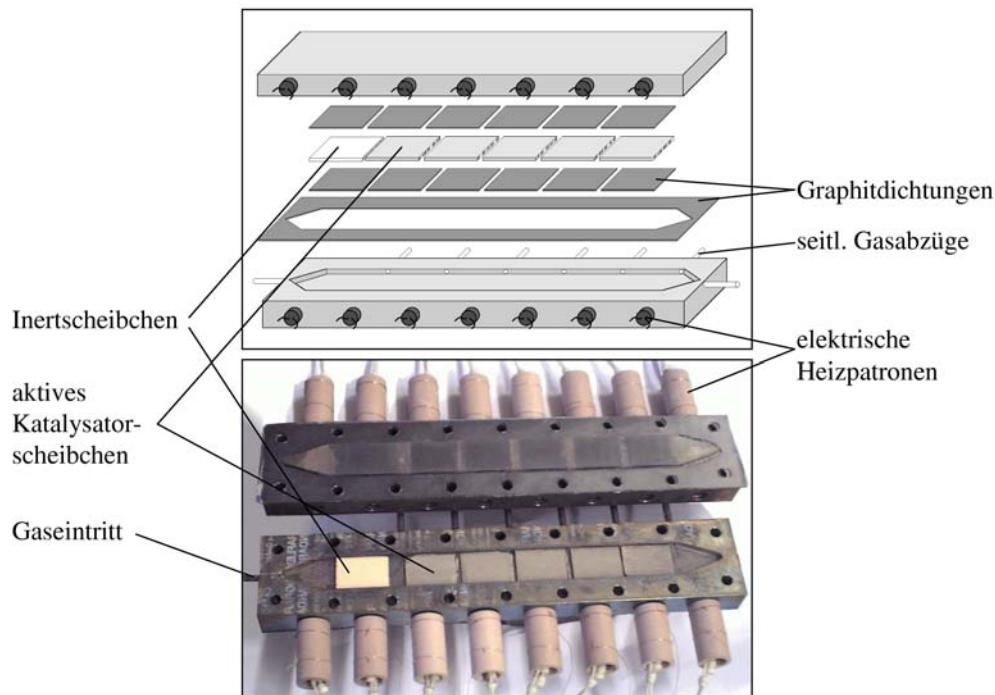


Abb. 4.1: Aufbau des isothermen Flachbettreaktors [62]

Zusätzlich werden unter den stationären Reaktionsbedingungen die Konzentrationen einzelner Gasbestandteile variiert, um Hemmeffekte zu identifizieren.

Basis der Untersuchungen bilden eine magerer und fette Gaszusammensetzung (Tab. 4.1) bei einer Raumgeschwindigkeit¹ von $RG = 40000 \text{ h}^{-1}$, das repräsentativ für ein Dieselabgas entsprechend magerer bzw. fetter Betriebsbedingungen ist. Dabei wurde auf eine komplexe, realitätsnahe Zusammensetzung geachtet, die auch geringe Mengen an CO und C_3H_6 , stellvertretend für unverbrannte Kohlenwasserstoffe, in der mageren Phase berücksichtigt, als auch restlichen Sauerstoff während der fetten Phase.

Zyklische Mager-/Fett-Wechselversuche: Diese Versuche haben die Untersuchung des Katalysatorverhaltens im zyklischen Mager-/Fett-Betrieb zum Ziel, wobei der Katalysator zu Beginn stets vollständig regeneriert vorliegt. Die Versuche werden mit unterschiedlichen Mager-/Fett-Zykluszeiten durchgeführt. Die kleinen Zykluszeiten (60s/5s) stellen praxisnahe Phasenlängen dar. Die kurzen Regenerationsphasen haben dabei zur Folge, dass der NO_x -Speicher meist unvollständig regeneriert wird. Die Untersuchung mit langen Zykluszeiten (300s/15s) wird durchgeführt, damit auftretende Effekte, insbesondere in der Profildarstellung, deutlicher hervortreten. Die jeweilige

¹Raumgeschwindigkeit (engl. Space Velocity) $RG = \frac{\text{Volumenstrom}}{\text{Katalysatorvolumen}}$. In dieser Arbeit ist der Volumenstrom immer auf Normalbedingungen (SATP) bei $T=25^\circ\text{C}$ und $p=1 \text{ bar}$ bezogen.

Tab. 4.1: Gaszusammensetzung der Mager- und Fettphase; Balance: N₂

Mager-/Fett-Wechsel	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	CO [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	O ₂ [%]	λ_{Br}^a -	λ_{Ox}^b -
Mager	200	40	60	0,04	7	0	10	12	2,13	256
Fett	200	40	60	2,1	7	0,7	10	0,9	0,96	0,65

^a λ -Wert nach Brettschneider [71]

^bReziproker Wert des Redox-Verhältnisses nach Koltsakis et al. [73]

magere und fette Gaszusammensetzung ist in Tab. 4.1 dargestellt.

Zusätzlich zu den Konzentrationen der Komponenten im synthetischen Abgas sind die berechneten Werte für das Luftzahlverhältnis (λ_{Br} und λ_{Ox}) angegeben. Mithilfe der Brettschneider-Formel [71] kann anhand der Abgaszusammensetzung auf das Luft zu Kraftstoff-Verhältnis vor der Verbrennung geschlossen werden. Bei der Berechnung und Interpretation der Werte ist jedoch zu beachten, dass sich der λ -Wert auf die Verbrennung von Kraftstoff bezieht und streng genommen nur für eine konsistente Gaszusammensetzung angewendet werden darf (für eine detaillierte Diskussion s. a. Dissertation von Brinkmeier [72]). Dies ist jedoch bei synthetischen Abgaszusammensetzungen aus versuchstechnischen Gründen nicht immer der Fall. Daher kann stattdessen ein λ -Wert in Form eines inversen Redox-Verhältnisses angegeben werden [73]. Mit dieser Definition repräsentiert $\lambda_{Ox}=1$ eine stöchiometrische, $\lambda_{Ox}>1$ eine magere und $\lambda_{Ox}<1$ eine fette Abgaszusammensetzung.

Stationäre Versuche: Während der stationären Versuche herrschen konstant magere bzw. fette Gasphasenbedingungen. Enthält der Washcoat der zu untersuchenden Katalysatorprobe das NO_x-Speichermaterial Barium, ist dieses vor Beginn der Experimente vollständig beladen worden, so dass keine weiteren Speicher- bzw. Regenerationsreaktionen ablaufen. Es werden bei diesen Versuchen demnach nur die an der katalytisch aktiven Oberfläche ablaufenden Reaktionen beobachtet, ohne Überlagerung von Speicher-/Regenerationsreaktionen.

Um den Einfluss auf die Kinetik der ablaufenden Reaktionen, insbesondere der NO-Oxidation, zu erfassen, werden die Anteile einzelner Gasbestandteile im Abgas systematisch variiert. Während der Magerphase erfolgt die Auslenkung der Komponenten CO und C₃H₆, überlagert von jeweils 3 verschiedenen NO-Anteilen (100, 200 und 500 ppm NO). Die Variationen sind in Tab. 4.2 dargestellt.

Unter fetten Bedingungen wird der H₂-Gehalt im Gas variiert. Zugleich wird wie in der Magerphase auch, der NO-Anteil im Bereich von 100-500 ppm betrachtet.

Zu den stationären Versuchen gehören auch die NO_x-Langzeitspeichermessungen, die nur für den Pt/Ba/Al₂O₃-Katalysator durchgeführt worden sind. In diesen Untersuchungen wird der Katalysator mit der in Tab. 4.1 aufgeführten Gaszusammensetzung für die Magerphase für 4000 Sekunden beaufschlagt.

Tab. 4.2: Gaszusammensetzung der stationären Magerphase; Balance: N₂

Mager stationär	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	CO [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	O ₂ [%]
C ₃ H ₆ /NO-Var.	100 - 500	0	0 60 90	0,04	7	0	10	12
CO/NO-Var.	100 - 500	0	60	0,00 0,04 0,08	7	0	10	12

Tab. 4.3: Gaszusammensetzung der stationären Fettphase; Balance: N₂

Fett stationär	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	CO [%]	CO ₂ [%]	H ₂ [%]	H ₂ O [%]	O ₂ [%]
H ₂ /NO-Var.	100 - 500	0	60	2,1	7	0 0,7 1,0	10	0,9

4.2 Untersuchungen am Motorprüfstand

Die in diesem Abschnitt beschriebenen experimentellen Untersuchungen sind an einem dynamischen Motorprüfstand durchgeführt worden. Gegenstand der Messungen war zum einen ein unbeschichteter Cordierit Wabenkörper und zum anderen ein mit Platin beschichteter Katalysator (HPT).

Der Versuchsaufbau inklusive der Messstellen zur Temperaturmessung ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt. Die Temperatur des Gasstroms wird mit schnell ansprechenden Messfühlern direkt am Eingang und Ausgang des Katalysators aufgezeichnet. Der Sauerstoffgehalt kann mithilfe einer Lambda-Sonde, die im Vorrohr installiert ist, gemessen werden. Die Ermittlung der Abgaszusammensetzung erfolgt durch ein Analysesystem der Firma Horiba. Das zu analysierende Abgas wird durch seitliche Zapfstellen jeweils vor und nach dem Katalysator dem Gasstrom entnommen. Registriert werden die Konzentrationsänderungen von CO, NO_x, CO₂, O₂ und der Gesamtkohlenstoffgehalt (THC - Total Hydrocarbon).

Als Versuchsmotor kommt ein Reihen-Vierzylinder Ottomotor von Mercedes-Benz (M271 E18 ML) mit 1,8l Hubraum zum Einsatz. Vermessen wurden Katalysatoren mit einem Durchmesser von 11,2 cm, einer Länge von 4 cm und einer Zelldichte von 400 cpsi. Die Katalysatoren sind von einer Lagermatte mit einer Dicke von 4,2 mm und einem Stahlgehäuse ummantelt (Canning). Für die Schale wurde ein Edelstahl mit der Bezeichnung 1.4541 und einer Wandstärke von 1,5 mm verwendet.

Bei den Experimenten mit dem Platinkatalysator ist zusätzlich ein kleiner unbeschichteter Waberkörper im Vorrohr installiert worden. Die zusätzlich in den Abgasstrang eingebrachte thermische Masse sorgt dafür, dass sich der nachgeschaltete Katalysator langsamer aufheizt. Durch die verminderte Temperaturrampe kann der Zündzeitpunkt der am Platin beschichteten Katalysator ablaufenden exothermen Reaktionen genau verfolgt werden (vgl. Abb. 6.12 und 6.13).

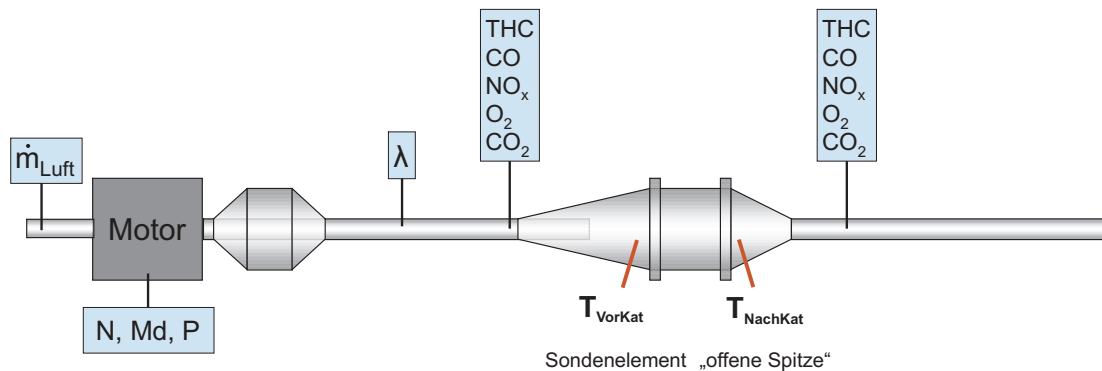


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Motorprüfstands

NEFZ - Neuer Europäischer Fahrzyklus: Als Versuchsprogramm ist der Neue Europäische Fahrzyklus verwendet worden. In der Europäischen Union wird der NEFZ zur Ermittlung des Kraftstoffverbrauchs und der Abgasemissionen herangezogen [6]. Das dabei gefahrene Geschwindigkeitsprofil ist in Abb. 4.3 dargestellt. Der Fahrzyklus ist insgesamt 11 km lang bzw. dauert 1180 Sekunden. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt 33,6 km/h. Der NEFZ besteht aus einem 780 Sekunden dauernden City-Zyklus (ECE - städtische Bedingungen) und einem 400 Sekunden dauernden Überland-Zyklus (EUDC - außerstädtische Bedingungen), bei dem eine maximale Geschwindigkeit von 120 km/h erreicht wird.

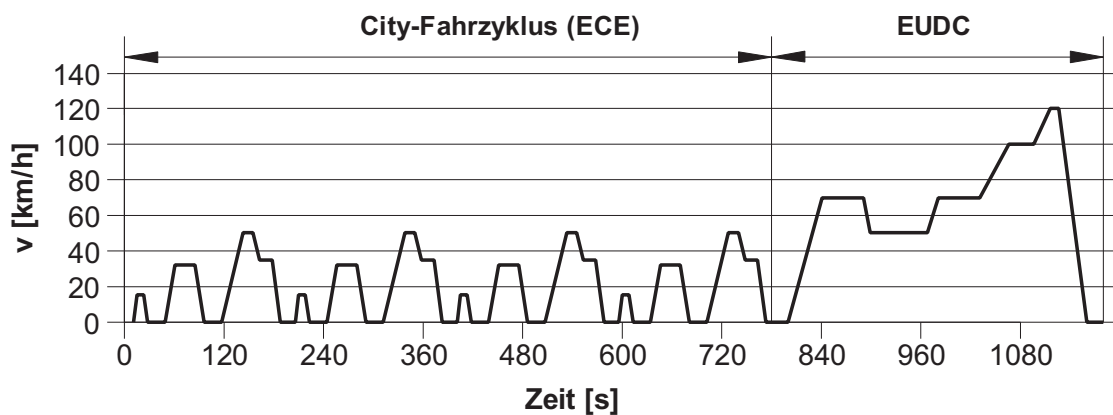


Abb. 4.3: Geschwindigkeitsprofil des Neuen Europäischen Fahrzyklus [9]

Versuchsergebnisse: Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen die gemessenen Werte für den Luftmassenstrom, den λ -Wert und die Konzentrationen von THC, CO und NO_x während des Neuen Europäischen Fahrzyklus vor Eingang in den Katalysator. Da es sich bei dem eingesetzten Verbrennungsmotor um einen Ottomotor handelt, schwankt das gemessene Luftverhältnis um den stöchiometrischen Wert von $\lambda=1$. Der Luftmassenstrom beträgt in den Leerlaufphasen 20 kg/h und steigt in Abhängigkeit der Motorlast stark an. Insbesondere im EUDC-Bereich, in dem eine Spitzengeschwindigkeit von 120 km/h erreicht wird, kann der Gesamtmassenstrom (Luft + Kraftstoff) bis zu 140 kg/h betragen. Der Gesamtkohlenstoffgehalt (THC) schwankt um einen Mittelwert von ca. 7000 ppmC, erreicht aber maximale Werte von 45000 ppmC bei 800 s während des Fahrzyklus. Dieser Punkt stellt den Beginn des außerstädtischen Bereichs mit einer Beschleunigungsphase auf 70 km/h dar. Ebenso zeigt der Verlauf der CO-Konzentration die gleichen Charakteristika wie die THC-Konzentration. Dem Mittelwert von 0,5 Vol.-% stehen kurzzeitige Spitzenkonzentrationen von 3 Vol.-% gegenüber. Deutlich ausgeprägter sind die Schwankungen der NO_x-Konzentration während des NEFZ. Die Emissionen der Stickoxide sind stark abhängig von der Luftzahl und der Verbrennungstemperatur. So lässt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen den erhöhten NO_x-Konzentrationen und dem Geschwindigkeitsprofil des NEFZ erkennen. In den Beschleunigungsphasen steigt die Menge an emittierten Stickoxiden signifikant an und liegt im EUDC-Zyklus deutlich über dem Mittelwert.

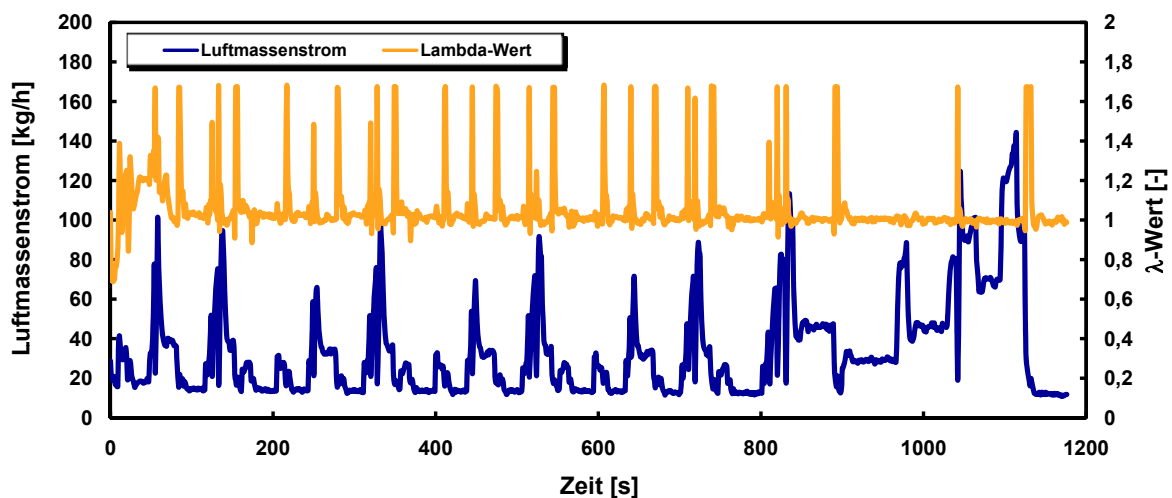
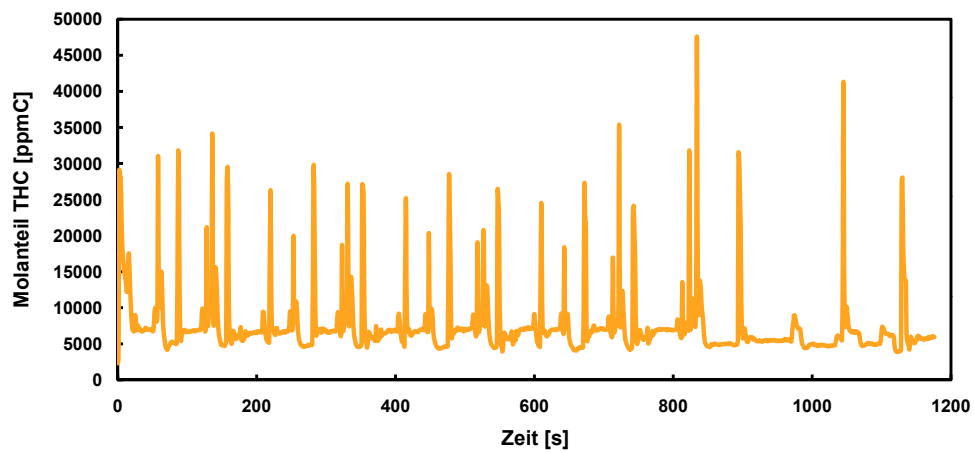


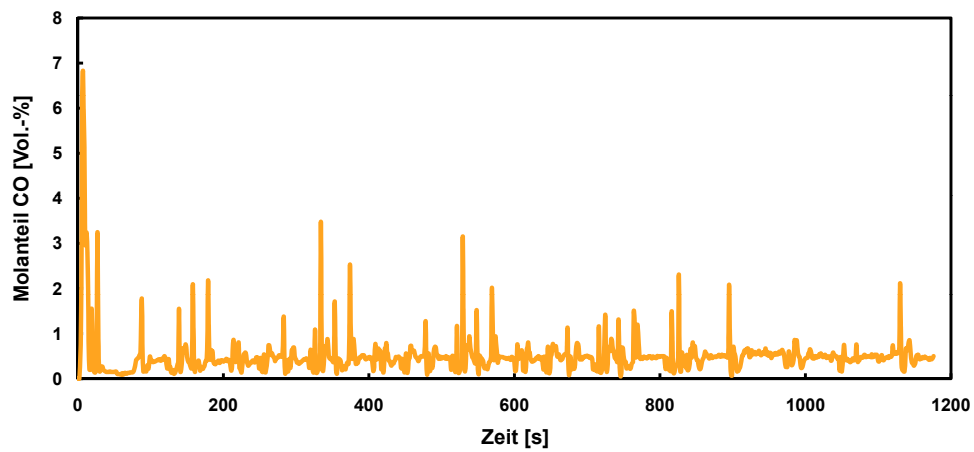
Abb. 4.4: Gemessener Lambda-Wert und Luftmassenstrom während des Motorprüfzyklus (NEFZ) vor dem Katalysator

Für die Auswertung der Messergebnisse wurde der gemessene angesaugte Luftmassenstrom ($\dot{m}$ in Abb. 4.2) um den Anteil des verbrannten Kraftstoffs korrigiert ($\dot{m}_{AG} = \dot{m}_{Luft} + \dot{m}_{Kraftstoff}$). Dadurch ergibt sich im Schnitt ein 7 % höherer Gesamtmassendurchfluss im Vergleich zu dem in Abb. 4.4 dargestellten Luftmassenstrom. Der Wassergehalt des Abgases wird in der Regel nicht mitgemessen sondern bestimmt sich aus dem H/C-Verhältnis des Kraftstoffs. Danach beträgt der H₂O-Gehalt

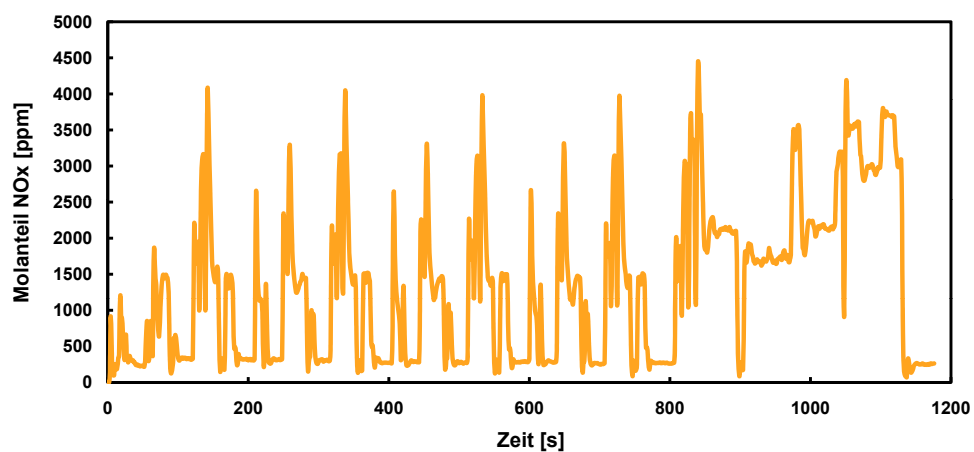
im Abgas das 0,863-fache des CO_2 -Massenanteils, der mithilfe der verwendeten Analysentechnik bestimmt wird. Der Wasserstoffanteil wird ebenfalls nicht experimentell erfasst. Daher wird angenommen, dass sich ein CO zu H_2 Verhältnis von 3:1 aufgrund der bei der Verbrennung ablaufenden Wasser-Gas-Shift-Reaktion (Gl. 6.1) einstellt. Der THC-Gehalt wird durch die verwendete Analysentechnik nicht weiter aufgeschlüsselt, so dass lediglich ein Wert für Methan und nicht-Methan Kohlenwasserstoffe angegeben wird (s. a. Abschnitt 6.4). Der Sauerstoffgehalt wird zwar durch das angeschlossene Analysensystem vor und hinter dem Katalysator gemessen, allerdings wird in dieser Arbeit die Sauerstoffkonzentration, die sich aus der Messung mit der Lambda-Sonde ergibt, verwendet, da sich diese als zuverlässiger herausgestellt hat. Die verbleibenden Anteile im Abgas werden dem Inertgas N_2 zugerechnet.



(a) THC-Konzentration vor Katalysator



(b) CO-Konzentration vor Katalysator



(c) NO_x-Konzentration vor Katalysator

Abb. 4.5: Gemessene Konzentrationen während des Motorprüfzyklus (NEFZ) vor dem Katalysator

5 Modellierung und Numerische Simulation

5.1 Grundlagen der Modellierung

Gegenstand der Modellierung in dieser Arbeit ist ein Wabenkatalysator. Hierbei dient ein einzelner Kanal als Modell zur Beschreibung der Prozesse im Monolithen. Für die Beschreibung der Vorgänge in einem Monolithkatalysator sind verschiedene Ebenen physikalischer und chemischer Prozesse relevant. Abbildung 5.1 gibt einen schematischen Überblick über die im katalytischen Einzelkanal ablaufenden Prozesse. Im Einzelnen handelt es sich um:

- Transport von Impuls, Energie und chemischen Spezies in der Gasphase durch Konvektion in Strömungsrichtung
- Transportvorgänge durch Diffusion
- Diffusion der chemischen Spezies innerhalb einer porösen Washcoatschicht
- Adsorption gasförmiger Spezies auf katalytisch-aktiven Zentren
- Reaktion adsorbierter Spezies entweder untereinander oder mit Spezies der Gasphase
- Speicherung chemischer Spezies (z. B. NO, NO₂ oder O₂) an Speicherkomponenten
- Regeneration der Speicherstellen
- Transport der Produkte durch Diffusion und Konvektion in die Gasphase
- Thermische Strahlung (in dieser Arbeit vernachlässigt)

Die Modellierung des Katalysators unterteilt sich einerseits in die detaillierte Beschreibung der Strömung durch die Wabenkanäle und die Modellierung der chemischen Reaktionen andererseits. Gasphasenreaktionen sind bei den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturen und Drücken nicht relevant.

Die in diesem Kapitel dargestellten Grundlagen der Modellierung basieren auf den umfangreichen Vorarbeiten von Deutschmann, Chatterjee und Tischer [74, 75, 76].

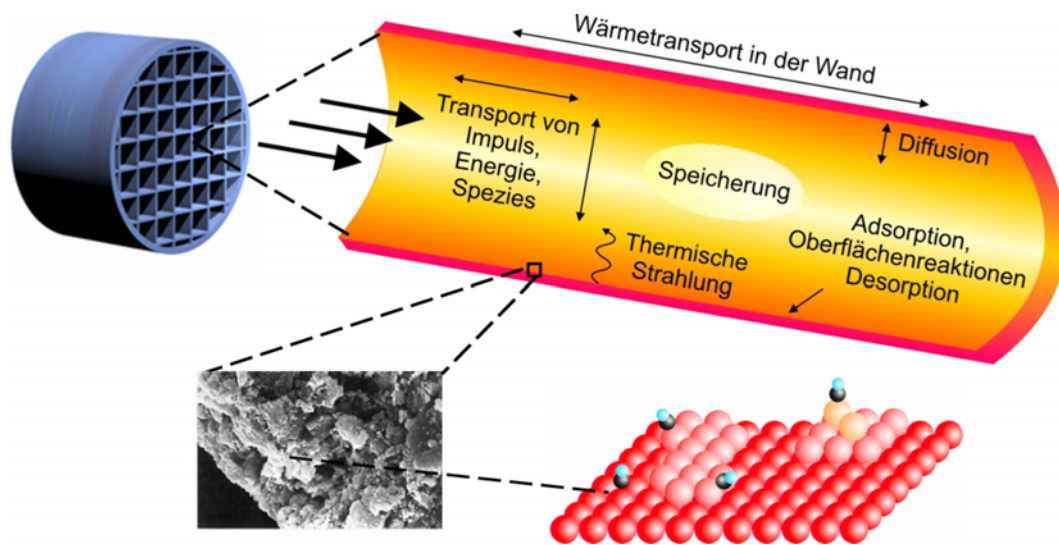


Abb. 5.1: Physikalische und chemische Prozesse in einem katalytischen Kanal

5.2 Modellierung der Reaktionskinetik

5.2.1 Reaktionen an katalytischen Festkörper-Oberflächen

Bei der heterogenen Katalyse liegen Reaktanden und Produkte in einem anderen Aggregatzustand vor als dem, in dem der Katalysator vorliegt. Im Fall der Gas/Feststoff-Katalyse reagieren Moleküle aus der Gasphase an der Oberfläche eines aktiven Festkörpers. Die Reaktionen auf katalytischen Oberflächen lassen sich in drei Typen einteilen: Adsorption, Desorption und Reaktionen mit oder zwischen Adsorbaten [40].

Adsorption: Bei der Adsorption chemischer Spezies auf Oberflächen unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption [40].

Beide Prozesse unterscheiden sich durch die Art der Wechselwirkung mit der Oberfläche. Bei der Physisorption bleibt das adsorbierte Molekül als solches erhalten; die Adsorption kommt lediglich durch die schwachen aber weitreichenden Van-der-Waals-Kräfte zustande. Dementsprechend sind die Adsorptionseenthalpien gering (8-30 kJ/mol), weshalb man physisorbierte Spezies nur bei tiefen Temperaturen ($< 200\text{ K}$) beobachtet.

Bei der Chemisorption kommt es zur chemischen Bindung (meist kovalent) zwischen adsorbiertem Molekül und Adsorbens. Aufgrund der hohen Adsorptionseenthalpien (40-800 kJ/mol) kann es zur Bindungsspaltung im adsorbierten Molekül kommen (z. B. Adsorption von O_2 auf Platin). In diesem Fall spricht man von dissoziativer Adsorption. Konkurrieren chemisch verschiedenartige Spezies um die gleichen freien Adsorptionsplätze, spricht man von konkurrierender Adsorption.

Adsorptionsprozesse besitzen meist eine geringe Aktivierungsenergie, so dass sie näherungsweise als unaktiviert betrachtet werden können. Die Haftkoeffizienten¹ können sich, je nach adsorbiertem Molekül und Adsorbens, um mehrere Größenordnungen unterscheiden [66].

Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismus: Bei Reaktionen mit den Adsorbaten unterscheidet man zwei Reaktionstypen. Reaktionen, bei denen nur adsorbierte Teilchen miteinander reagieren, bezeichnet man als Langmuir-Hinshelwood-Reaktionen.



Reagiert ein Teilchen aus der Gasphase mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen, spricht man von einer Eley-Rideal-Reaktion. Das bei der letztgenannten Reaktion entstehende Produkt verlässt dabei häufig die Oberfläche unmittelbar.



Desorption: Bei der Desorption wird zwischen assoziativer und einfacher Desorption unterschieden. Bei der einfachen thermisch aktivierten Desorption kann der präexponentielle Faktor A_k in grober Näherung als Schwingungsfrequenz des adsorbierten Teilchens gegen den Festkörper gedeutet werden und liegt damit bei 10^{13} s^{-1} . Die experimentell ermittelten Vorfaktoren liegen größenordnungsmäßig zwischen 10^{12} und 10^{17} s^{-1} [66]. Ist für die Adsorption keine Aktivierung notwendig, so ist aufgrund der Mikroreversibilität die Aktivierungsenergie für die Desorption gleich der häufig experimentell bestimmten Desorptionsenergie.

Die assoziative Desorption ist die Rückreaktion der dissoziativen Adsorption. Die obige grobe Näherung für den präexponentiellen Faktor führt zu dem Wert $A_k = 10^{13} \text{ s}^{-1} / \Gamma$, der für Platin bei $3,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^2 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ liegt. Experimentell ermittelte präexponentielle Faktoren liegen zwischen 10^{20} und $10^{23} \text{ cm}^2 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ [66]. Unter Vernachlässigung eines intermediären Adsorptionszustandes des rekombinierten Moleküls kann die Aktivierungsenergie aus der Desorptionsenergie und der Aktivierungsenergie der Adsorption bestimmt werden.

Eine ausführliche Übersicht über die experimentellen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung elementarkinetischer Daten und zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen findet sich in [66].

5.2.2 Elementarreaktionen

Die Modellierung der chemischen Vorgänge erfolgt auf Basis von Elementarreaktionen. Unter einer Elementarreaktion versteht man, dass die Reaktion auf molekularer Ebene genau so abläuft, wie es

¹Wahrscheinlichkeit, dass ein auf die Oberfläche treffendes Molekül adsorbiert wird.

die Reaktionsgleichung beschreibt. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Reaktionsordnung unabhängig von den Versuchsbedingungen ist und einfach der Reaktionsmolekularität entspricht, so dass sich die Zeitgesetze leicht ableiten lassen. Dagegen besitzen globale Reaktionen im Allgemeinen eine nicht ganzzahlige Reaktionsordnung und komplizierte Zeitgesetze, die sich auf Bereiche, in denen keine Messungen vorliegen, nur unzuverlässig extrapolieren lassen. Auch eine Verknüpfung globaler Ergebnisse mit Parametern auf molekularer Ebene ist mit globalen Reaktionen nicht möglich. Die Verwendung von Elementarreaktionen erfordert jedoch die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für jede einzelne Reaktion. Des Weiteren steigt der numerische Aufwand durch die Vielzahl intermediärer Oberflächenspezies erheblich. Dies macht die Verwendung spezieller effizienter numerischer Lösungsverfahren notwendig.

Bei der Modellierung der Chemie im Wabenkatalysator können aufgrund der geringen Aufenthaltszeit, der herrschenden Temperatur und des Druckes Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden. Deshalb wird im Folgenden nur auf die Modellierung von Oberflächenreaktionen (heterogene Reaktionen) eingegangen.

5.2.3 Modellierung heterogener Reaktionen

Allgemein lässt sich der Reaktionsmechanismus in der folgenden Form angeben:



Es ist N_s die Zahl der Oberflächenspezies, N_g die Anzahl der Gasphasenspezies und ν'_{i_k} und ν''_{i_k} sind die dazugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten. Die Geschwindigkeit, mit der eine Elementarreaktion abläuft, wird durch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} bestimmt. Damit lässt sich die Bildungsrate $\dot{s}_i$ der Spezies i wie folgt schreiben, mit $\nu_{i_k} = \nu''_{i_k} - \nu'_{i_k}$:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{i_k} k_{f_k} \prod_{i=1}^{N_g+N_s} c_i^{\nu'_{i_k}} \quad (5.4)$$

Die Konzentrationen der Oberflächenspezies sind in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ gegeben. Die Oberflächenkonzentration c_i einer Spezies i berechnet sich aus der Oberflächenbedeckung Θ_i der Spezies i multipliziert mit der Oberflächenplatzdichte Γ/σ_i , wobei σ_i angibt, wie viele Oberflächenplätze von der Spezies i eingenommen werden. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Oberflächenreaktionen k_{f_k} werden durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben [74].

$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[-\frac{E_{a_k}}{RT} \right] \cdot f_k(\{\Theta_i\}) \quad (5.5)$$

Der Faktor $f_k(\{\Theta_i\})$ berücksichtigt, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten auch noch von dem Bedeckungszustand der Oberfläche abhängen können. So können Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen zur Enthalpieänderung der adsorbierten Spezies führen. Dies bewirkt bei repulsiver (attraktiver) Wechselwirkung im Allgemeinen eine Verringerung (Vergrößerung) der Aktivierungsenergie der Desorption. Zur Modellierung der Bedeckungsabhängigkeiten wird die folgende funktionale Form gewählt:

$$f_k(\{\Theta_i\}) = \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{i_k}} \exp \left[\frac{\varepsilon_{i_k} \Theta_i}{RT} \right] \quad (5.6)$$

In diesem Ausdruck dient μ_{i_k} als Parameter für veränderte Reaktionsordnungen bezogen auf die Spezies i und mit ε_{i_k} werden bedeckungsabhängige Aktivierungsenergien beschrieben. ε_{i_k} ist der Wert, um den sich die Aktivierungsenergie E_{a_k} bei vollständiger Bedeckung mit Spezies i ändert. In den in dieser Arbeit verwendeten Mechanismen sind die Parameter μ_{i_k} , ε_{i_k} und β_k , wenn nicht anders angegeben, gleich null.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion wird entweder direkt in der Form von Gl. 5.5 angegeben oder aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Gleichgewichtskonstante K_{c_k} leitet sich aus der Änderung der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_k^0$ und den belegten Oberflächenplätzen σ_i ab [74]:

$$K_{c_k} = \exp \left[\frac{\Delta_R G_k^0}{RT} \right] \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{i_k}} \prod_{i=1}^{N_g+N_s} \left(\frac{\Gamma}{\sigma_i} \right)^{\nu_{i_k}} \quad (5.7)$$

Adsorptionsprozesse werden häufig durch Haftkoeffizienten S_i beschrieben. Sie geben die Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S_i \leq 1$) an, mit der ein Teilchen, das mit der Oberfläche kollidiert, adsorbiert wird. Haftkoeffizienten sind im Allgemeinen temperatur- und bedeckungsabhängig. Den Haftkoeffizienten bei völlig unbedeckter Oberfläche bezeichnet man als Anfangshaftkoeffizienten S_i^0 . Aus der kinetischen Gastheorie erhält man dann die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion s_i^{ads} :

$$s_i^{\text{ads}} = S_i^0 \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi\tilde{M}_i}} \cdot c_i^{\text{gas}} \cdot \prod_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \Theta_i^{\nu'_{i_k}} \quad (5.8)$$

5.2.4 Oberflächenbedeckung

Im Modell der Mean-Field-Approximation wird der chemische Zustand der Oberfläche durch ein Ensemble von lokal gemittelten Bedeckungsgraden Θ_i beschrieben. Dabei geht man von zufällig auf der Oberfläche verteilten Adsorbaten aus und vernachlässigt dabei die unterschiedliche Aktivität der verschiedenen Adsorptionsplätze. Die Heterogenität der Kristalloberflächen und Oberflächen-defekte wie Ecken und Kanten wird nicht berücksichtigt. Jeder adsorbierten Oberflächenspezies

i , wobei auch freie Oberflächenplätze als Oberflächenspezies definiert werden, lässt sich ein Bedeckungsgrad Θ_i zuordnen, der angibt, welcher Anteil der Oberfläche mit dieser Spezies bedeckt ist. Es ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1 \quad (5.9)$$

Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ergibt sich zu

$$\frac{d\Theta_i}{dt} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (5.10)$$

Hierbei ist σ_i die Anzahl der bei der Bindung von Spezies i benötigten Oberflächenplätze.

5.2.5 Thermodynamische Konsistenz von Oberflächenreaktionsmechanismen

Betrachtet man die folgende Reaktion



so ist das Gleichgewicht vollständig durch die thermodynamischen Eigenschaften seiner beteiligten Spezies bestimmt (für eine detailliertere Diskussion s. a. [63, 77]). Ausgedrückt in Form der Gleichgewichtskonstanten K_{p_k} , erfüllen die Aktivitäten a_i^{eq} im Gleichgewichtszustand folgende Gleichung

$$K_{p_k} = \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_{ik}} = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_R H^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_R S^0}{R}\right) \quad (5.12)$$

Die Symbole stehen für die stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{ik} = \nu''_{ik} - \nu'_{ik}$, die Gaskonstante R , Temperatur T und die Änderung der freien Enthalpie bei Normaldruck p^0

$$\Delta_R G^0 = \sum_i \nu_{ik} G_i^0(T) \quad (5.13)$$

Im Falle von Gasen können die Aktivitäten durch Partialdrücke $a_i = p_i/p^0$ und bei Oberflächenspezies durch Bedeckungen ersetzt werden, $a_i = \Theta_i$. Sowohl die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität als auch die Standardbildungsenthalpie und -entropie können in Form von Polynomansätzen dargestellt werden. Die freie Enthalpie lässt sich dann mit den Koeffizienten $a_{0,i}, \dots, a_{6,i}$ schreiben als

$$G_i^0(T) = a_{0,i} + a_{1,i}T + a_{2,i}T^2 + a_{3,i}T^3 + a_{4,i}T^4 + a_{5,i}T^5 + a_{6,i}T \ln T \quad (5.14)$$

Im chemischen Gleichgewicht laufen auf mikroskopischer Skala Hin- und Rückreaktion gleich schnell ab, makroskopisch ist kein Umsatz mehr zu beobachten. Zur korrekten Berechnung der Lage des Gleichgewichts müssen die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion die folgende Gleichung erfüllen

$$\frac{k_{f_k}}{k_{r_k}} = K_{p_k} \cdot \prod_i (c_i^0)^{v_{i_k}} \quad , \quad (5.15)$$

mit c_i^0 als Referenzkonzentrationen bei Normaldruck, d. h. $c_i^0 = p^0/RT$ für Gasphasen- und $c_i^0 = \Gamma/\sigma_i$ für Oberflächenspezies. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} und k_{r_k} seien über einen Arrhenius-Ansatz (Gl. 5.5) definiert.

Ein Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Definition der Gleichgewichtskonstanten in Gl. 5.12 und 5.15 liefert ein Kriterium für die thermodynamische Konsistenz von Reaktionsmechanismen für die Einzelreaktionen.

$$\frac{A_f}{A_r} \cdot \prod_i (c_i^0)^{v_{i_k}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_f} - E_{a_r}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_R H^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_R S^0}{R}\right) \quad (5.16)$$

Aus einem Vergleich der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Faktoren in Gleichung 5.16 ergibt sich, dass die Reaktionsenthalpie die Differenz der Aktivierungsenergien ($\Delta_R H^0 = E_{a_f} - E_{a_r}$) darstellt und die Reaktionsentropien mit den präexponentiellen Faktoren zusammenhängt.

Im Allgemeinen lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion bei Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion aus thermodynamischen Größen berechnen. Das Problem beim Aufstellen von Elementarmechanismen besteht in der häufigen Unkenntnis thermodynamischer Daten von Oberflächenspezies. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen kann Gl. 5.15 deshalb oft nicht herangezogen werden. Die Geschwindigkeitsgesetze der Hin- und Rückreaktion müssen dann separat aufgestellt werden, sie dürfen jedoch nicht unabhängig voneinander definiert werden. Das bedeutet, dass die freien Enthalpien $G_i^0(T)$ der Oberflächenspezies die Gl. 5.13 für alle Reaktionen erfüllen müssen.

5.3 Modellierung eines Monolithkanals

Die Modellierung des Wabenkörpers erfolgt in dieser Arbeit durch Betrachtung eines Einzelkanals (Abb. 5.1). Dieses Vorgehen ist vor allem dann gerechtfertigt, wenn keine radialen Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Temperaturgradienten am Eingang des Wabenkörpers vorliegen und adiabatische bzw. isotherme Randbedingungen am Wabenkörpermantel vorliegen. Des Weiteren kann aber auch ein Einzelkanalmodell als zentraler Bestandteil einer Modellierung des gesamten Wabenkörpers bzw. Abgaskatalysators unter Bedingungen, wie sie bei der Kaltstartphase oder variierenden Einströmbedingungen vorliegen, herangezogen werden [73, 78, 79, 80].

Aufgrund der Auskleidung der Ecken der Wabenkanäle mit Washcoat kann von einem annähernd zylindersymmetrischen Strömungsfeld ausgegangen werden. Die Strömung in den Kanälen eines Abgaskatalysators ist laminar [41]. Allerdings existiert im realen Einsatz am Eingang ein Übergangsbereich von turbulenter zu laminarer Strömung, der durch ein gleichförmiges Strömungsprofil ($\frac{\partial u}{\partial r} = 0$) am Eingang approximiert werden kann. Reaktionstechnisch entspricht der Einzelkanal einem Strömungsrohr. Ein einfaches Modell ist das *ideale Strömungsrohr*. In diesem Modell wird die axiale Diffusion vernachlässigt, die radiale Diffusion als unendlich schnell angenommen und ein rechteckiges Strömungsprofil (Propfenströmung) im Kanal vorausgesetzt. Dieses Modell ist eine Vereinfachung des in der Realität vorkommenden Strömungsfeldes in einem Monolithkanal, welches ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aufweist. Die Annahme des unendlich schnellen radialen Massentransports ist erfüllt, wenn die Oberflächenreaktionen sehr langsam sind; dann spricht man auch von kinetisch kontrolliertem Verhalten.

Das einfache Modell des idealen Strömungsrohres ist für die Modellierung eines Monolithen in einem Abgaskonverter nicht immer ausreichend, da je nach Betriebszustand (Temperatur, Eingangsgeschwindigkeit, Katalysatorlänge etc.) auch Zustände erreicht werden, bei denen Massentransportlimitierungen vorliegen. Massentransporteffekte können mit dem wesentlich detaillierteren, aber auch komplexeren Modell des *realen Strömungsrohres* erfasst werden. Dieses Modell beschreibt durch die Navier-Stokes-Gleichungen [44] und durch ein Multikomponenten-Transportmodell detailliert die Transport- und Strömungsprozesse in einem Monolithkanal. Eine Vereinfachung ist möglich, wenn die axiale Diffusion vernachlässigt werden kann. In diesem Fall lässt sich anstelle der Navier-Stokes-Gleichungen die sogenannte Grenzschicht-Näherung (engl. Boundary-Layer-Approximation) verwenden [81].

Die angesprochenen Modelle sind in Form von Computerprogrammen in das Simulationspaket DETCHEM [82] implementiert worden. Das Modell des realen Strömungsrohres ermöglicht die Simulation von kinetisch- und Massentransport-kontrollierten Betriebszuständen. Um die Massentransport-Limitierung durch Diffusion innerhalb der porösen Washcoatstruktur zu berücksichtigen, enthalten die Programme zusätzlich Porendiffusionsmodelle (vgl. Abschnitt 5.3.3).

5.3.1 Navier-Stokes-Gleichungen

Prinzipiell kann die Strömung von Fluiden in Kanälen mithilfe der *Navier-Stokes-Gleichungen* beschrieben werden. Primär beinhalten sie die beiden Gleichungen zur Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichung) und zur Impulserhaltung. Hinzuzunehmen sind bei einer chemisch reagierenden Strömung die Gleichungen für die Erhaltung der einzelnen Speziesmassen und der Energie bzw. Enthalpie. In Zylinderkoordinaten ergeben sich dann folgende Gleichungen:

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v)}{\partial r} = 0 \quad (5.17)$$

Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (ru)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial v}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu r \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] \quad (5.18)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rv)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[-\frac{2}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{4}{3} \mu \frac{\partial (rv)}{\partial r} \right] \quad (5.19)$$

Energieerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial q_z}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rq_r)}{\partial r} \quad (5.20)$$

Spezies-Massenerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rY_i)}{\partial r} = -\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rj_{i,r})}{\partial r} + \tilde{M}_i \dot{\omega}_i \quad (5.21)$$

Hierbei sind ρ = Dichte, r = radiale Koordinate, z = axiale Koordinate, u = axiale Geschwindigkeit, v = radiale Geschwindigkeit, p = Druck, Y_i = Massenbruch der Spezies i , $\dot{\omega}_i$ = Bildungsgeschwindigkeit von Spezies i in der Gasphase, $\tilde{M}_i$ = molare Masse von Spezies i , D_i^M = Diffusionskoeffizient von Spezies i in der Mischung, T = Temperatur, h_i = Enthalpie von Spezies i , $c_{p,i} = \frac{\partial h_i}{\partial T}$. Die Dichte wird über das ideale Gasgesetz berechnet. Die Viskosität μ , die thermische Leitfähigkeit λ der Mischung und der Diffusionskoeffizient D_i^M hängen von der lokalen Zusammensetzung und der Temperatur ab. Die Berechnung kann mithilfe der kinetischen Gastheorie erfolgen.

Die Ankopplung der Oberflächenreaktionen an die Gasphase wird durch die Randbedingungen an der Kanalwand erreicht. Diese Randbedingungen besagen, dass der durch die Oberflächenreaktionen erzeugte Massenfluss für Spezies i in die Gasphase gleich dem diffusen Massenfluss auf die Oberfläche ist.

$$j_{i,r} + \rho v_{St,i} Y_i = -\tilde{M}_i \dot{\omega}_i \quad (5.22)$$

Die anderen Randbedingungen an der Kanalwand sind $u = 0$ und T = Wandtemperatur.

5.3.2 Grenzschicht-Gleichungen

In einem Abgaskatalysator bewegen sich die axialen Strömungsgeschwindigkeiten mit typischen Kanaldurchmessern von 1 mm in einem Bereich von 0,5 bis 25 m/s mit entsprechenden Reynoldszahlen von 10 bis 300 [41]. Der axiale diffusive Transport kann gegenüber dem konvektiven Transport vernachlässigt werden, wenn die Randbedingung² $Re_d Sc \frac{L}{d} \gg 1$ erfüllt ist [83]. Für die meisten

²Reynoldszahl: $Re_d = \frac{d \cdot u \cdot \rho}{\mu}$, Schmidzahl: $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{ij}}$

Komponenten in Autoabgasmischungen kann $Sc \approx 1$ [84] angenommen werden, so dass gerechtfertigt ist, die axiale Diffusion gegenüber der Konvektion zu vernachlässigen. Unter diesen Umständen kann zur Modellierung des realen Strömungsrohres die Grenzschicht-Näherung verwendet [81] werden. In den Navier-Stokes-Gleichungen fallen dann alle zweiten Ableitungen in axialer Richtung weg, und die Erhaltungsgleichung für den radialen Impuls reduziert sich zu der einfachen Aussage, dass der Druck in radialer Richtung konstant ist. Mathematisch wird aus einem System von elliptischen Differentialgleichungen ein System von parabolischen Differentialgleichungen, was eine schnellere Berechnung der Lösung erlaubt [83]. In Zylinderkoordinaten formuliert ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für Masse, Impuls, Spezies und Temperatur:

Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (5.23)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial r}, \quad (5.24)$$

Energieerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rq_r)}{\partial r} \quad (5.25)$$

Spezies-Massenerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial (r j_{i,r})}{\partial r} \quad (5.26)$$

mit der Diffusionsstromdichte in radialer Richtung am Rand

$$j_{i,r} = \eta \cdot \dot{s}_i \cdot \tilde{M}_i \cdot F_{\text{cat/geo}} \quad (5.27)$$

Es gilt die gleiche Nomenklatur wie im vorherigen Abschnitt. In die Diffusionsstromdichte in Gl. 5.27, die die Oberflächenreaktionen an die Gasphase koppelt, gehen neben der Bildungsgeschwindigkeit von Spezies i auf der Oberfläche, $\dot{s}_i$, auch das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche, $F_{\text{cat/geo}}$, und der Effektivitätskoeffizient aus dem Washcoatmodell, η , mit ein.

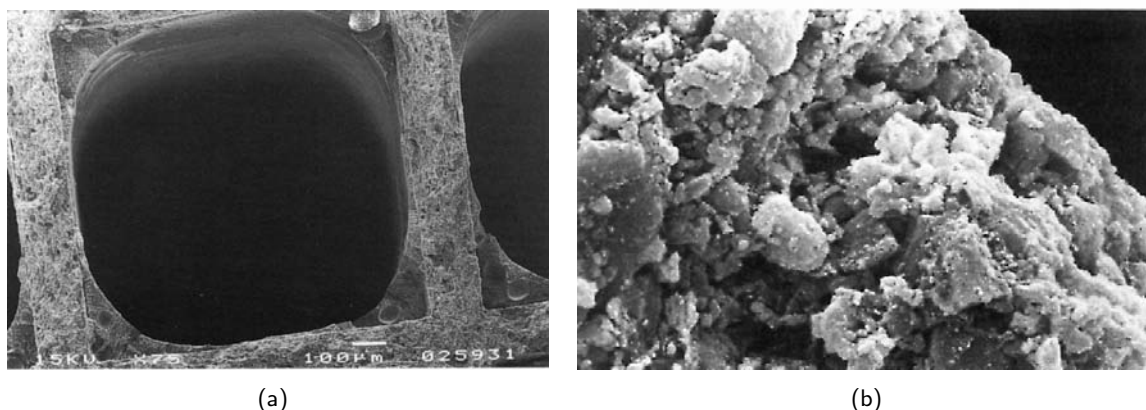


Abb. 5.2: (a) TEM-Aufnahme eines beschichteten Einzelkanals [85], (b) Vergrößerte Ansicht der Washcoatschicht an der Kanalwand [41]

5.3.3 Diffusion in porösen Schichten

Bei vielen industriell verwendeten Katalysatoren befindet sich das katalytisch-aktive Material nicht direkt an der Phasengrenze Gas-Festkörper sondern in den Poren des sogenannten Supports oder Washcoats. Damit verhält sich die Grenzfläche zwischen Support und Gasphase von außen betrachtet makroskopisch wie eine katalytisch-aktive Oberfläche. Die zu dieser Grenzfläche gehörenden Reaktionsraten s_i^b können von den Reaktionsraten auf dem katalytisch-aktiven Material, s_i , abweichen falls die Transportgeschwindigkeit durch Porendiffusion im Washcoat langsamer ist als die chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Diffusion in porösen Medien ist zu unterscheiden, ob in den Poren molekulare oder Knudsen-Diffusion vorliegt [86]. Bei großen Druckgradienten entlang der Pore kann der molekularen oder Knudsen-Diffusion noch ein Transport durch eine Poiseulle-Strömung überlagert sein. Dieses kann aber für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme vernachlässigt werden, da nur stationäre Prozesse untersucht wurden, bei denen die reaktiven Spezies stark verdünnt vorlagen.

In Abhängigkeit des Porendurchmessers werden die Poren in verschiedene Klassen eingeteilt [85]:

Porendurchmesser	
Mikroporen:	$< 20 \text{ \AA}$
Mesoporen:	$20 - 500 \text{ \AA}$
Makroporen:	$> 500 \text{ \AA}$

Molekulare Diffusion: Als Diffusion im Allgemeinen bezeichnet man den Stoffaustausch aufgrund eines Gradienten in der Konzentration (*Ficksche Diffusion*). Der Konzentrationsausgleich wird durch einen Austausch von Spezies erzielt, wobei der resultierende Gesamtmassenstrom null

ergeben muss. Der binäre Diffusionskoeffizient ist ein Proportionalitätsfaktor für die Stärke des resultierenden Diffusionsstroms. Die von *Chapman* und *Enskog* entwickelte Näherungslösung des binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} in cm^2/s lautet in Abhängigkeit von Temperatur und Druck [84]:

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2(RT))^3 / \pi (1/\tilde{M}_i + 1/\tilde{M}_j)}}{N_A \cdot p \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{ij}} \quad (5.28)$$

Hierbei sind die Temperatur T in K, der Druck p in atm und der mittlere Moleküldurchmesser σ_{ij} in Å anzugeben. Meist ist jedoch eine Rechnung mit den binären Diffusionskoeffizienten zu aufwändig. Daher wird für den mittleren Diffusionskoeffizienten einer Spezies in einer Mischung (Index M) folgende Näherung verwendet [76]:

$$D_i^M = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^N X_j / D_{ij}}. \quad (5.29)$$

Ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas kleiner als der Porendurchmesser, so wird der Transport in der Pore durch Molekül-Molekül-Stöße bestimmt. Der Diffusionsmechanismus folgt damit dem Fickschen Gesetz und der Diffusionskoeffizient für den Transport der Spezies i im porösen Medium, $D_{\text{mol},i}$, ist gleich dem mittleren Diffusionskoeffizienten der Spezies i in einer Mischung, D_i^M :

$$D_{\text{mol},i} = D_i^M$$

Knudsen-Diffusion: Bei kleinen Porendurchmessern oder geringen Gasdrücken kann die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas größer als der Porendurchmesser werden. Die diffundierenden Moleküle stoßen dann weit häufiger gegen die Porenwand als gegeneinander. Dieses bezeichnet man als Knudsen-Diffusion. Der Knudsen-Diffusionsstrom der Spezies i durch eine zylindrische Pore führt mit der kinetischen Gastheorie und dem idealen Gasgesetz auf einen zum Fickschen Diffusions Gesetz analogen Ausdruck [86]. Der Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion, $D_{\text{knud},i}$, ergibt sich dabei zu:

$$D_{\text{knud},i} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \tilde{M}_i}} \quad (5.30)$$

Dabei bezeichnet d_p den Porendurchmesser und der Wurzelausdruck entspricht der mittleren Molekülgeschwindigkeit. Die Bedingung für Knudsen-Diffusion bei 25°C lässt sich näherungsweise wie folgt abschätzen [86]:

d_p [nm]	< 1000	< 100	< 10	< 2
p [bar]	0.1	1	10	50

Effektiver Diffusionskoeffizient Abbildung 5.2 zeigt eine vergrößerte Abbildung der Washcoatschicht eines Abgaskatalysators. Als Washcoat wird hauptsächlich Al_2O_3 verwendet. Bei 3-Wege-Katalysatoren enthält der Washcoat zusätzlich Cer- und Zirkonoxid als Sauerstoffspeicherkomponenten bzw. bei NO_x -Speicherkatalysatoren Barium zur Stickoxid-Aufnahme. Die als aktive Materialien verwendeten Edelmetalle befinden sich in der porösen Struktur des Washcoats. Die den Washcoat im Modell charakterisierenden Parameter sind die Porosität ε_p als das Verhältnis aus Washcoatleerraum zu Washcoatgesamtvolumen (inkl. Leerraum) und der Porendurchmesser d_p . Diese Größen müssen durch Messungen ermittelt werden. Ein weiterer Parameter ist der Tortuositätsfaktor τ . Der Tortuositätsfaktor ist eine empirische Größe, welche die Abweichung der Porengeometrie von der idealen Zylinderform und die labyrinthartige Verknüpfung der Poren untereinander berücksichtigt. Aufgrund der im Allgemeinen sehr komplexen Porenstruktur ist es nicht möglich, τ a priori zu berechnen, so dass dieser Wert aus der Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt werden muss. Soweit nicht experimentell bestimmt wird üblicherweise ein Wert von 3 bis 4 als Näherung verwendet [86], was mit den Literaturangaben für Al_2O_3 übereinstimmt [87].

Wie zuvor diskutiert, hängt der Diffusionsmechanismus vom Porendurchmesser ab. Liegt molekulare Diffusion in den Poren vor, so berechnet sich der effektive Diffusionskoeffizient nach dem Ausdruck

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_i^M \quad . \quad (5.31)$$

Im Falle von Knudsen-Diffusion ergibt sich mit Gleichung 5.30 der Ausdruck zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten als

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \tilde{M}_i}} \quad . \quad (5.32)$$

Um beide Diffusionsvorgänge zu berücksichtigen, kann mit der Bosanquet-Formel [85] ein kombinierter Diffusionskoeffizient $\overline{D}_i$ berechnet werden:

$$\frac{1}{\overline{D}_i} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{D_{\text{knud},i}} \quad . \quad (5.33)$$

Analog zu den obigen Ausdrücken ist der effektive Diffusionskoeffizient dann

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \overline{D}_i \quad . \quad (5.34)$$

Bei der Bestimmung des Porendurchmessers d_p ist zu beachten, dass der Washcoat im Allgemeinen eine Porenradienverteilung besitzt. Ist die Porenradienverteilung nicht zu breit, kann ein mittlerer Porenradius verwendet werden.

5.3.4 Transportlimitierungs-Modelle

5.3.4.1 Reaktions-Diffusionsgleichung (detailliertes Washcoatmodell)

Durch die Diffusion und die chemischen Reaktionen kommt es zu Konzentrationsgradienten im porösen Medium. Die räumliche Konzentrationsvariation bewirkt eine lokale Variation der Bildungsgeschwindigkeit $\dot{s}_i$ [75]. Die Konzentrationsgradienten weisen im Washcoat an den Kanalwänden im Wesentlichen in radiale Richtung, so dass man das Problem eindimensional behandeln kann. Zur Bestimmung der Konzentrationsprofile und Reaktionsgeschwindigkeiten im Washcoat wird für jede Spezies i eine Reaktions-Diffusionsgleichung gelöst:

$$\frac{\partial j_{r,i}^W}{\partial r} - \gamma \dot{s}_i = 0 \quad , \quad (5.35)$$

$$j_{r,i}^W = -D_{\text{eff},i} \frac{\partial c_{i,w}}{\partial r} \quad . \quad (5.36)$$

Hier bezeichnet $j_{r,i}^W$ die diffusive Flussdichte im Washcoat in radialer Richtung, $c_{i,w}$ die Konzentration der Spezies i im Washcoat, γ das Verhältnis aus katalytisch-aktiver Oberfläche und Washcoatvolumen und $D_{\text{eff},i}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten der Spezies i .

5.3.4.2 Effektivitätskoeffizienten (vereinfachtes Diffusionsmodell)

Das einfachere Porendiffusionsmodell basiert auf dem Konzept der Effektivitätskoeffizienten η_i [85]. Berechnet man die über das poröse Medium gemittelten Bildungsgeschwindigkeiten $\bar{\dot{s}}_i$, so sind die Effektivitätskoeffizienten η_i definiert durch

$$\eta_i = \frac{\bar{\dot{s}}_i}{\dot{s}_i} \quad . \quad (5.37)$$

Unter der Annahme eines homogenen porösen Mediums, zeitlich konstanter Konzentrationsverhältnisse und einem Bildungsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung lässt sich der Effektivitätskoeffizient analytisch berechnen [85]:

$$\eta_i = \frac{\tanh(\Phi_i)}{\Phi_i} \quad . \quad (5.38)$$

Der Effektivitätskoeffizient hängt dabei nur vom Thiele-Modul

$$\Phi_i = L \sqrt{\frac{\dot{s}_i \gamma}{D_{\text{eff},i} c_{i,0}}} \quad (5.39)$$

ab. Dabei ist L = Dicke des porösen Mediums (Washcoat), γ = Verhältnis aus katalytisch-aktiver Oberfläche und Volumen des Washcoats, $c_{i,0}$ = Spezieskonzentration an der Oberfläche und $D_{\text{eff},i}$ = effektiver Diffusionskoeffizient. Der Thiele-Modul ist eine dimensionslose Größe. Unter der Wurzel in Gl. 5.39 steht das Verhältnis aus der intrinsischen Bildungsgeschwindigkeit zum diffusiven Stofftransport im porösen Medium.

5.4 Simulationsprogramm DETCHEM

5.4.1 Allgemeine Programmstruktur

Die numerische Simulation des NO_x -Speicherkatalysators gliedert sich in zwei Teile [88]. Da die Zeitskalen der katalytischen Reaktionen an der Edelmetallkomponente viel kleiner sind als die der langsamen Speichervorgänge, können die beiden Prozesse entkoppelt werden. Die katalytischen Oberflächenreaktionen werden für eine gegebene Konzentration und Temperatur als quasi-stationär betrachtet. Für die an den Speicherreaktionen beteiligten Spezies hingegen werden transiente Erhaltungsgleichungen gelöst. Für die Simulation dieser komplexen Prozesse wird das Programm DETCHEM^{RESERVOIR} bzw. DETCHEM^{MONOLITH} [82] verwendet. DETCHEM steht für DETailed CHEMistry und ist ein in FORTRAN entwickeltes Softwarepaket, das darauf ausgelegt ist, detaillierte chemische Modelle mit einer fundierten Beschreibung des Transports durch numerische Strömungssimulation (CFD) zu koppeln. Basis der detaillierten Simulation ist eine Programmbibliothek, die sowohl die Funktionen zur Berechnung der thermodynamischen Größen und Transportkoeffizienten einzelner Spezies als auch der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Gasphase und auf der Oberfläche enthält. Eine ausführliche Übersicht über die Struktur des Simulationspakets und die einzelnen Programmteile findet sich in der Dissertation von Tischer [76].

5.4.2 Transiente Simulation

DETCHEM^{RESERVOIR}: Zur Beschreibung des instationären Verhaltens des NO_x -Speicherkatalysators wird angenommen, dass die Zeitskala der Veränderungen im Katalysator groß ist im Vergleich zur Verweildauer des Abgases. Dadurch lässt sich die numerische Simulation dieser Prozesse voneinander entkoppeln. Das transiente Modell liefert die zeitlich variierenden Eingangsbedingungen sowie die örtlich aufgelösten Bedeckungen der Speicherkomponente. Für jeden Zeitschritt wird das quasi-stationäre Strömungsprofil berechnet. Mit den so erhaltenen Gasphasenkonzentrationen werden die Reaktionsgleichungen für die transienten Bedeckungen des nächsten Zeitschrittes bestimmt. Abbildung 5.4 verdeutlicht schematisch die Entkopplung der Zeitskalen und die Interaktion der Programmmodule CHANNEL bzw. RESERVOIR miteinander.

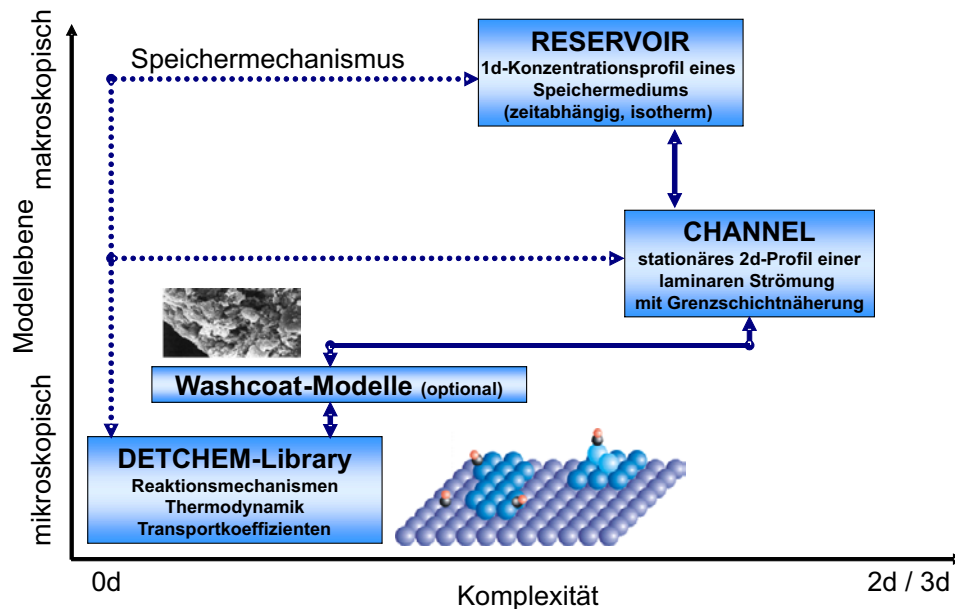


Abb. 5.3: Programmstruktur des DETCHEM-Pakets zur Simulation von Speicherkatalysatoren

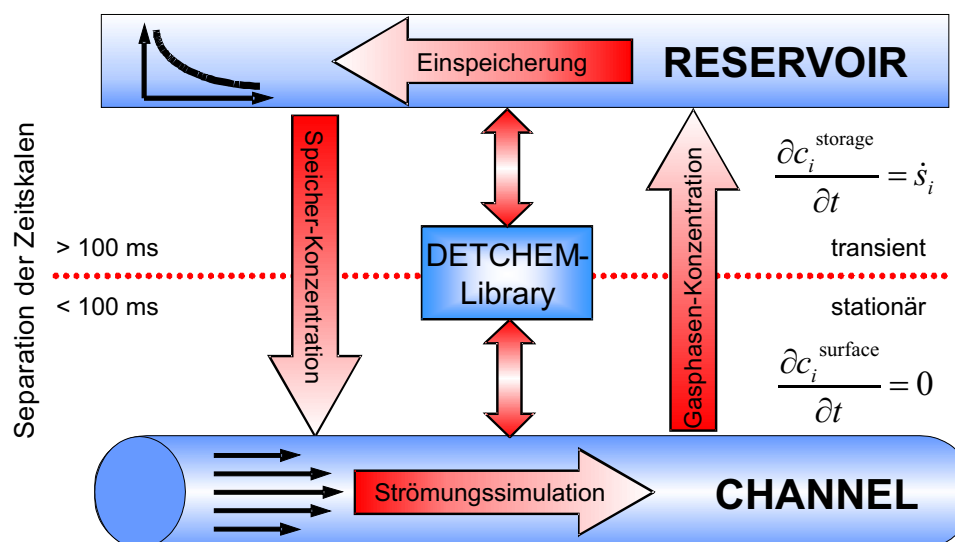


Abb. 5.4: Entkopplung der Zeitskalen

DETCHEM^{MONOLITH}: Zur Simulation der Untersuchungen des Drei-Wege-Katalysators am Motorprüfstand mit stark transienten Eingangsbedingungen durch die stetig wechselnde Motorlast wird das Programmmodul MONOLITH herangezogen. Der Aufbau folgt analog dem des Moduls RESERVOIR, allerdings wird hier die Temperatur und nicht die Konzentration der Speicherspezies als instationäre Variable berücksichtigt.

6 Platin auf Aluminiumoxid

6.1 Hintergrund

Auch wenn J.W. Döbereiner bereits 1823 die katalytischen Eigenschaften von Platin entdeckte¹, dauerte es doch bis zur Mitte des letzten Jahrhunderts bevor Platinkatalysatoren großtechnisch eingesetzt worden sind [89]. Beschleunigt wurde diese Entwicklung durch sich immer weiter verschärfende Umweltauflagen für Industrie und Kraftfahrzeuge. So werden heute ca. 50 % des geförderten Platins im Bereich der Autoabgaskatalyse verwendet [90]. Seit Einführung von Katalysatoren in den Siebzigerjahren zur Abgasnachbehandlung von PKW vervielfachte sich der Bedarf an Platin, das neben Palladium und Rhodium eingesetzt wird. Ein durchschnittlicher Katalysator im PKW enthält ca. 2 g Edelmetall. Neben dem Einsatz als Edelmetallkomponente in Drei-Wege-Katalysatoren (TWC), Oxidationskatalysatoren (DOC) und NO_x-Speicherkatalysatoren (NSC) findet Platin auch Verwendung in Dieselpartikelfiltern zur Rußoxidation [4, 46].

Aufgrund der großen Bedeutung von Platin als Oxidations- bzw. Reduktionskomponente im Bereich der Autoabgaskatalyse ist ein genaues Verständnis der während des Fahrbetriebs ablaufenden Reaktionen unerlässlich. Aus diesem Grund ist die Modellierung der Reaktionen an der Edelmetallkomponente von zentraler Bedeutung, um das Verhalten des NO_x-Speicherkatalysators während der Mager- und Fettphase oder einen Drei-Wege-Katalysator bei sich verändernden Eingangsbedingungen richtig beschreiben zu können. In dieser Arbeit wird der Ansatz über Elementarreaktionen gewählt, da, wie in Abschnitt 5.2.2 dargelegt, nur diese die Möglichkeit bieten, ohne vorherige Kalibrierung die Modelle auf andere Bedingungen, wie z.B. andere Gaszusammensetzung, zu übertragen. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für die erfolgreiche Anwendung von Elementarreaktionen zur Simulation von einfachen Reaktionen wie der katalytischen Umsetzung von H₂ und O₂ [91] bis hin zur komplexen Simulation von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC - Solid-Oxide-Fuel-Cell) [92].

Der aus Elementarschritten bestehende Mechanismus auf Platin wird anhand von isothermen Experimenten im Flachbettreaktor, die Abschnitt 6.3 beschrieben sind, entwickelt. Diese Untersuchungen unter definierten Bedingungen bieten die Möglichkeit, die ablaufenden Reaktionen und

¹Döbereiners Feuerzeug basiert auf der Pt-katalysierten Umsetzung von $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, wobei sich das Gasgemisch aufgrund der freiwerdenden Reaktionsenthalpie entzündet.

auftretende Hemmeffekte zu identifizieren. Der so entstandene Reaktionsmechanismus wird anschließend unverändert auch zur Simulation von Untersuchungen am Motorprüfstand benutzt (s. a. Abschnitt 6.4). Anhand der Experimente mit sich sehr schnell verändernden Eingangsbedingungen wie Volumenstrom, Gaszusammensetzung und Temperatur kann die Allgemeingültigkeit des detaillierten Reaktionsmechanismus an Platin überprüft werden.

6.2 Reaktionsmechanismus

Für die Simulation der an der Edelmetallkomponente Platin ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen wird ein aus 73 Elementarschritten bestehender Reaktionsmechanismus verwendet, an dem 22 Oberflächen- und 11 Gasphasenspezies beteiligt sind. Die in diesem Mechanismus verwendeten Reaktionen basieren auf den umfangreichen Vorarbeiten von Chatterjee [68, 69], bei denen die Modellierung der HC-SCR² im Vordergrund stand. Kinetische Daten für die verwendeten Elementarreaktionen entstammen experimentellen Untersuchungen an Einkristalloberflächen, polykristallinen Folien und Drähten, mit Platin imprägnierten Washcoatkatalysatoren und quantenmechanischen Berechnungen mittels DFT und semi-empirischen Berechnungen mittels UBI-QEP. Die präexponentiellen Faktoren können nach den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Erläuterungen abgeschätzt werden.

Die Simulation der an Platin ablaufenden Reaktionen unter verschiedenen Gaszusammensetzungen, d. h. mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen und Reduktionsmittelgehalten, erfordert die Berücksichtigung von vielen ablaufenden Reaktionen. Daher wurden weitere Elementarreaktionen in den bestehenden Mechanismus aufgenommen und zahlreiche Aktivierungsenergien neueren Untersuchungen aus der Literatur angepasst. Darüber hinaus ist mithilfe des Programms DETCHEM^{ADJUST} thermodynamische Konsistenz für die präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien erreicht worden (s. a. Abschnitt 5.2.5).

In dem Mechanismus werden Reaktionen für die dissoziative Adsorption von CH₄, O₂ bzw. H₂ und die nicht dissoziative Adsorption von NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂, C₃H₆, H₂O sowie die Desorption aller Spezies in die Gasphase betrachtet. Gasphasenreaktionen können aufgrund der vergleichsweise niedrigen Temperatur und des Drucks im Abgaskatalysator ausgeschlossen werden. Alle Oberflächenreaktionen an Platin sind als reversible Reaktionen modelliert. Der Elementarreaktionsmechanismus lässt sich grob in vier Teile gliedern:

- a) Oxidation der Kohlenwasserstoffe,
- b) Reaktionen zur Umsetzung des Kohlenmonoxids,
- c) Reaktionen unter Beteiligung von Hydroxylspezies,
- d) Reaktionen zur Umsetzung der Stickoxide.

²Selektive katalytische Reduktion der Stickoxide durch im Motorabgas vorhandene Kohlenwasserstoffe

HC-Oxidation: Der HC-Anteil eines Abgases aus einem Verbrennungsmotor enthält typischerweise mehr als 100 verschiedene Kohlenwasserstoffe, wobei die genaue Zusammensetzung von einer Vielzahl von Parametern abhängig ist [41, 42, 43]. Als repräsentativer Kohlenwasserstoff wird im Allgemeinen jedoch Propen (*ugs.* Propylen) oder eine Mischung aus Propen und Methan verwendet. Stellvertretend für die reaktiven Alkene und Aromaten wird C_3H_6 verwendet. Zur Beschreibung der weniger reaktiven Kohlenwasserstoffe wie z. B. Alkane kann CH_4 herangezogen werden.

Die Oxidation des Propylens folgt analog des schon in früheren Arbeiten verwendeten Mechanismus [93]. Das verwendete Reaktionsschema der C_3H_6 -Oxidation setzt sich aus zwei Reaktionspfaden zusammen. Der eine verläuft über die molekulare Adsorption von Propen ($C_3H_6(s)$), bei der es nach der ersten H-Abspaltung zur Bildung von $C_3H_5(s)$ kommt. Nach dem Aufbrechen der C-C Bindung werden die entstehenden Kohlenwasserstofffragmente zu $CO(s)$ bzw. $CO_2(s)$ und $H_2O(s)$ oxidiert.

Der zweite Reaktionspfad beschreibt die dissoziative Adsorption von Propylen an Platin (im Mechanismus als (s1) gekennzeichnet). Während der Adsorption spaltet sich ein H-Atom ab, das unter Beteiligung eines adsorbierten O-Atoms zu einer Hydroxylspezies ($OH(s)$) reagiert und es bildet sich $C_3H_5(s1)$, welches über die Methylgruppe an das Edelmetall gebunden ist. Der weitere Verlauf dieser Oxidation ist in der Literatur nicht weiter beschrieben, so dass im Mechanismus nach der Reaktion zu $C_3H_4(s1)$ die direkte Oxidation zu $CO(s)$ und $H_2O(s)$ erfolgt. Die Motivation für die Einbeziehung dieses Reaktionspfades ist, dass die Doppelbindung die Abstraktion eines allylischen H-Atoms erleichtert [94].

Die Reaktionen zur Umsetzung des Methans an Platin durch schrittweise Abstraktion der H-Atome verlaufen analog zu den Reaktionen des Propens. Hinzugenommen werden muss lediglich die Adsorption von Methan. Schoofs et al. [95] haben die dissoziative Adsorption von Methan auf Pt(111) untersucht und Haftkoeffizienten im Bereich von $0,06 \pm 0,02$ gefunden. In dieser Arbeit wird der von Deutschmann et al. verwendete Wert von 0,01 übernommen [96]. Nach Hickman und Schmidt [97] erfolgt die CH_4 -Adsorption auf Platin irreversibel. Tabelle 6.1 zeigt die verwendete Kinetik zur Oxidation des Methans und Propens.

Tab. 6.1: Reaktionsmechanismus der Kohlenwasserstoffoxidation

			A [mol,cm,s]	E_a [kJ/mol]
$CH_4 + 2Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + H(s)$	$S^0=0,01$	
$C_3H_6 + 2Pt(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_6(s)$	$S^0=0,98$	
$C_3H_6(s)$	$\rightarrow$	$2Pt(s) + C_3H_6$	$3,69 \cdot 10^{12}$	74,37
$C_3H_6 + Pt(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_5(s1) + OH(s)$	$S^0=0,05^a$	
$C_3H_5(s1) + OH(s)$	$\rightarrow$	$O(s) + Pt(s) + C_3H_6$	$3,70 \cdot 10^{21}$	31,00
$C_3H_6(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_5(s) + H(s)$	$1,00 \cdot 10^{13}$	75,40

$C_3H_5(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_6(s)$	$3,67 \cdot 10^{21}$	48,80
$C_3H_5(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$C_2H_3(s) + CH_2(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	108,20
$C_2H_3(s) + CH_2(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_5(s) + Pt(s)$	$3,67 \cdot 10^{21}$	3,34
$C_2H_3(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + C(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	46,00
$CH_3(s) + C(s)$	$\rightarrow$	$C_2H_3(s) + Pt(s)$	$3,72 \cdot 10^{21}$	46,45
$CH_3(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH_2(s) + H(s)$	$1,26 \cdot 10^{22}$	70,40
$CH_2(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + Pt(s)$	$2,94 \cdot 10^{22}$	0,41
$CH_2(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH(s) + H(s)$	$7,00 \cdot 10^{22}$	59,20
$CH(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$CH_2(s) + Pt(s)$	$8,11 \cdot 10^{21}$	0,71
$CH(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$C(s) + H(s)$	$3,09 \cdot 10^{22}$	0,00
$C(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$CH(s) + Pt(s)$	$5,79 \cdot 10^{21}$	128,87
$C_3H_5(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_4(s) + OH(s)$	$5,00 \cdot 10^{21}$	70,00
$C_3H_4(s) + 4 O(s) + 2 Pt(s)$	$\rightarrow$	$3 C(s) + 4 OH(s)$	$1,37 \cdot 10^{22}$	$0,00^b$
$C_2H_3(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$CH_3CO(s) + Pt(s)$	$3,70 \cdot 10^{19}$	62,30
$CH_3CO(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$C_2H_3(s) + O(s)$	$7,89 \cdot 10^{20}$	$191,39 + 60 \cdot \Theta_{O(s)}$
$CH_3(s) + CO(s)$	$\rightarrow$	$CH_3CO(s) + Pt(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	82,90
$CH_3CO(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + CO(s)$	$1,75 \cdot 10^{23}$	$6,12 + 33 \cdot \Theta_{CO(s)}$
$CH_3(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$OH(s) + CH_2(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	36,60
$OH(s) + CH_2(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + O(s)$	$2,34 \cdot 10^{22}$	25,98
$CH_2(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$OH(s) + CH(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	25,10
$OH(s) + CH(s)$	$\rightarrow$	$CH_2(s) + O(s)$	$1,16 \cdot 10^{21}$	26,80
$CH(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$OH(s) + C(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	25,10
$OH(s) + C(s)$	$\rightarrow$	$CH(s) + O(s)$	$1,88 \cdot 10^{21}$	214,16

^a $\mu(\Theta_{Pt(s)}) = -0,9$

^bModelliert als Globalreaktion mit den Einheiten [mol, m, s]; Erklärung siehe Text.

CO-Oxidation: Die Oxidation des Kohlenmonoxids ist aufgrund seiner Bedeutung, nicht nur im Bereich der Abgasnachbehandlung, eine der meist untersuchten Reaktionen überhaupt. Der Haftkoeffizient der Kohlenmonoxidadsorption wird von Campbell et al. mit 0,84 angegeben [98]. Die Desorptionsenergie von CO schwankt je nach untersuchter Oberfläche im Bereich von 104 bei Pt(111) bis zu 125 kJ/mol auf Pt(210). Im vorliegenden Modell in Tab. 6.2 wird eine bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie von 136 kJ/mol verwendet. Es ist allgemein akzeptiert, dass die Reaktion der CO-Oxidation nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft [66]. Die hier verwendeten kinetischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur für Platin vorgeschlagenen Reaktionsschemata [99, 100]. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion

von adsorbierten Kohlenmonoxid und einem ebenfalls adsorbiertem Sauerstoffatom wird mit ca. 100 kJ/mol angegeben. Die Aktivierungsenergie der CO-Oxidation weist neben der Abhängigkeit von der CO-Bedeckung auch eine Abhängigkeit von der Belegung der Oberfläche mit NO auf ($\epsilon_{\text{NO(s)}}$). Diese wurde von Chatterjee [75] eingeführt, um die verlangsamte CO-Bildung in Anwesenheit von NO zu erklären.

Tab. 6.2: Reaktionsmechanismus der Kohlenmonoxidoxidation

		A [mol,cm,s]	E_a [kJ/mol]
$\text{CO} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CO(s)}$		$S^0=0,84$	
$\text{CO(s)} \rightarrow \text{Pt(s)} + \text{CO}$		$2,13 \cdot 10^{13}$	$136,19 - 33 \cdot \Theta_{\text{CO(s)}}$
$\text{CO}_2 + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(s)}$		$S^0=0,005$	
$\text{CO}_2\text{(s)} \rightarrow \text{Pt(s)} + \text{CO}_2$		$3,57 \cdot 10^{10}$	23,66
$\text{CO(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(s)} + \text{Pt(s)}$		$3,70 \cdot 10^{20}$	$108,00 + 90 \cdot \Theta_{\text{NO(s)}} - 33 \cdot \Theta_{\text{CO(s)}}$
$\text{CO}_2\text{(s)} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{CO(s)} + \text{O(s)}$		$3,96 \cdot 10^{21}$	$165,59 + 60 \cdot \Theta_{\text{O(s)}}$
$\text{C(s)} + \text{O(s)} \rightarrow \text{CO(s)} + \text{Pt(s)}$		$3,70 \cdot 10^{21}$	$0,00 + 33 \cdot \Theta_{\text{CO(s)}}$
$\text{CO(s)} + \text{Pt(s)} \rightarrow \text{C(s)} + \text{O(s)}$		$1,66 \cdot 10^{21}$	$205,42 + 60 \cdot \Theta_{\text{O(s)}}$

Reaktionen unter Beteiligung von Hydroxylspezies: Der Reaktionsmechanismus in Tab. 6.3 zur Bildung von Wasser wurde von Rinnemo und Deutschmann bei den experimentellen Untersuchungen zur katalytischen Wasserstoffoxidation an Platin aufgeklärt [91]. Wasserstoff und Sauerstoff adsorbieren danach dissoziativ auf Platin mit Haftkoeffizienten von 0,046 bzw. 0,07. Der Haftkoeffizient von Wasserstoff hängt zudem vom Bedeckungszustand der Oberfläche ab. Durch Verwendung des Parameters μ in Gl. 5.6 wird diese Abhängigkeit bei der Modellierung berücksichtigt. Der Parameter μ beschreibt die Änderung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration freier Oberflächenplätze $\Theta_{\text{Pt(s)}}$. Hier wird der von Deutschmann, aufgrund der großen Mobilität der Wasserstoffatome auf der Platinoberfläche, gewählte Wert von $\mu=-1$ verwendet [74]. Für die Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff mit einem Wasserstoffatom wird in der Arbeit von Chatterjee ein Wert von 11,5 kJ/mol angegeben [75]. Die Reaktion spielt insbesondere in der Fettphase mit einer H_2 -Konzentration von 0,7 Vol.-% eine wichtige Rolle. Eigene Simulationen und Untersuchungen von Salomons et al. [101] haben jedoch ergeben, dass für die richtige Beschreibung der Wasserstoffzündung ein höherer Wert angesetzt werden muss. In dieser Arbeit ist in Einklang mit Literaturwerten [101] die Aktivierungsenergie auf 70,5 kJ/mol erhöht worden.

Die Bildung von Wasser vollzieht sich durch Reaktion von adsorbierten OH-Molekülen mit H(s) . Die Aktivierungsenergie ist mit 17 kJ/mol deutlich geringer als bei der OH-Rekombination mit 48 kJ/mol als zweitem möglichen Reaktionspfad. Bei adsorbiertem Wasser kann es durch an Platin gebundenen Sauerstoff zum Aufbrechen der Bindung und zur OH-Bildung nach $\text{H}_2\text{O(s)} + \text{O(s)} \rightarrow 2 \text{OH(s)}$ kommen [74].

Bei höheren Temperaturen und in reduzierender Atmosphäre kann auf Platin die Wasser-Gas-

Tab. 6.3: Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von Hydroxylspezies

			A [mol,m,s]	E_a [kJ/mol]
$O_2 + 2 Pt(s)$	$\rightarrow$	$2 O(s)$	$S^0=0,07$	
$2 O(s)$	$\rightarrow$	$2 Pt(s) + O_2$	$3,22 \cdot 10^{21}$	$224,71 - 120 \cdot \Theta_{O(s)}$
$H_2 + 2 Pt(s)$	$\rightarrow$	$2 H(s)$	$S^0=0,046^a$	
$2 H(s)$	$\rightarrow$	$2 Pt(s) + H_2$	$2,12 \cdot 10^{21}$	$69,11 - 6 \cdot \Theta_{H(s)}$
$H_2O + Pt(s)$	$\rightarrow$	$H_2O(s)$	$S^0=0,75$	
$H_2O(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + H_2O$	$5,01 \cdot 10^{13}$	49,16
$H(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$OH(s) + Pt(s)$	$3,70 \cdot 10^{20}$	70,50
$OH(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$H(s) + O(s)$	$1,00 \cdot 10^{21}$	130,69
$OH(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$H_2O(s) + Pt(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	17,40
$H_2O(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$OH(s) + H(s)$	$6,82 \cdot 10^{20}$	67,56
$2 OH(s)$	$\rightarrow$	$H_2O(s) + O(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	48,20
$H_2O(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$2 OH(s)$	$2,52 \cdot 10^{20}$	38,17

$$^a \mu(\Theta_{Pt(s)}) = -1$$

Shift-Reaktion ablaufen [102]. In der Fettphase mit einem hohen Anteil an Kohlenmonoxid, kann ein CO-Molekül mit Wasser nach der Bruttoreaktion (Gl. 6.1) zu Wasserstoff und Kohlendioxid reagieren.

Wasser-Gas-Shift:



Die Bildung von H_2 durch diese Reaktion ist ausdrücklich erwünscht, da Wasserstoff ein sehr gutes Reduktionsmittel darstellt. Die Aufschlüsselung der Globalreaktion in Elementarschritte folgt dem von Zeigarnik et al. [99] vorgeschlagenen und in Tab. 6.4 dargestellten Mechanismus. Das Reaktionsschema beinhaltet dabei die Bildung einer Formiat-Spezies ($HCOO(s)$) als wichtiges Zwischenprodukt bei der Bildung von Wasserstoff [99, 102]. Die über die beiden Sauerstoffatome an die Platinoberfläche brückengebundene (bidentate) $HCOO$ -Spezies ist thermodynamisch sehr stabil. Die Bildung dieser Spezies ist bei bedeckter Oberfläche allerdings sterisch gehindert [103]. Es kommt stattdessen zur Bildung einer monodentaten, d.h. über nur ein Sauerstoffatom an Platin gebundenen Spezies. Die Bildungsreaktionen der Formate-Spezies sind stark aktiviert, so dass es erst bei höheren Temperaturen zu einer nennenswerten Bildung von Wasserstoff kommen kann. Die Rückreaktionen hingegen sind nicht aktiviert und $HCOO(s)$ zerfällt sehr schnell in die Produkte $CO(s)$, $OH(s)$, $CO_2(s)$ und $H(s)$.

Reaktionen von NO und NO₂: Die Modellierung der Reaktionen unter Beteiligung von NO und NO₂ ist von großer Bedeutung für diese Arbeit, da nur bei hinreichend genauer Beschreibung

Tab. 6.4: Reaktionsmechanismus Wasser-Gas-Shift-Reaktion

			A [mol,cm,s]	E_a [kJ/mol]
CO(s) + OH(s)	→	HCOO(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	94,20
HCOO(s) + Pt(s)	→	CO(s) + OH(s)	$1,33 \cdot 10^{21}$	0,87
HCOO(s) + O(s)	→	OH(s) + CO ₂ (s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,00
OH(s) + CO ₂ (s)	→	HCOO(s) + O(s)	$2,79 \cdot 10^{21}$	151,05
HCOO(s) + Pt(s)	→	H(s) + CO ₂ (s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,00
H(s) + CO ₂ (s)	→	HCOO(s) + Pt(s)	$2,79 \cdot 10^{21}$	90,05

der Stickoxidoxidation bzw. -reduktion, das Verhalten des NO_x-Speicherkatalysators richtig wiedergegeben werden kann. Im mageren Abgas (Sauerstoffüberschuss, $\lambda > 1$) wird das NO zu NO₂ oxidiert, wobei ab ca. 350°C die Reaktion thermodynamisch limitiert ist [104]. Hinsichtlich der Fragestellung, nach welchem Mechanismus die NO-Oxidation abläuft, gibt es in der Literatur keine eindeutigen Untersuchungen. Viele Autoren gehen von einem Eley-Rideal (ER) Mechanismus aus, bei dem NO aus der Gasphase mit einem oberflächengebundenen Sauerstoff zur Reaktion kommt [93, 104, 105, 106]. Jedoch finden sich auch zahlreiche Hinweise, dass die Reaktion über einen Langmuir-Hinshelwood (LH) Mechanismus abläuft [38, 107, 108]. Insbesondere auf quantenmechanischen Berechnungen basierende Modelle beschreiben die NO-Oxidation mithilfe eines solchen Reaktionsschrittes [109, 110, 111, 112]. Aus diesem Grund wird die NO-Oxidation in dieser Arbeit durch einen kombinierten ER- und LH-Mechanismus modelliert. Von Bedeutung bei der Umsetzung nach dem LH-Mechanismus ist insbesondere die Zersetzung des NO₂ in NO(s) und O(s). Bei verschiedenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass NO₂ sehr schnell auf einer Edelmetalloberfläche zerfällt und so eine Hauptquelle für adsorbierten Sauerstoff auf Platin auch in sauerstoffreicher Gasatmosphäre darstellt [107, 113, 114].

Die Aktivierungsenergie für die Hin- und Rückreaktion von adsorbiertem NO und O₂ ist an Berechnungen mit BOC/UBI-QEP von Mei et al. [110] auf Pt(111) angelehnt. Die Oxidation von Stickstoffmonoxid nach dem LH-Mechanismus ist mit 133 kJ/mol relativ stark aktiviert. Da mit steigender Belegung der Oberflächenplätze mit CO die Hinreaktion gehemmt ist, wird eine Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie von dieser Spezies im Modell berücksichtigt. Die Aktivierungsenergie der Zerfallsreaktion des NO₂ fällt mit 58 kJ/mol im Vergleich deutlich geringer aus, so dass die Oxidationsreaktion von an die Oberfläche gebundenem NO und O₂ nur zu einem geringen Teil zur Umsetzung des Stickstoffmonoxids beiträgt. Die kinetischen Daten für die ER-Reaktionen sind aus den Bildungsenthalpien abgeschätzt worden. Die Oxidation des NO erfolgt im Wesentlichen über den ER-Reaktionspfad, da die Hinreaktion mit 111 kJ/mol weniger stark aktiviert ist als die Rückreaktion, die eine leicht höhere E_a von 115 kJ/mol aufweist (vgl. Tab. 6.5). Des Weiteren wird mit der Einführung von Bedeckungsabhängigkeiten für die Oxidationsreaktion Hinweisen aus der Literatur [75] und experimentellen Beobachtungen Rechnung getragen.

Tab. 6.5: Reaktionsmechanismus zur Umsetzung der Stickoxide

			A [mol,cm,s]	E_a [kJ/mol]
$\text{NO} + \text{Pt(s)}$	$\rightarrow$	NO(s)	$S^0=0,85$	
NO(s)	$\rightarrow$	$\text{Pt(s)} + \text{NO}$	$2,05 \cdot 10^{12}$	80,74
$\text{NO}_2 + \text{Pt(s)}$	$\rightarrow$	$\text{NO}_2(\text{s})$	$S^0=0,9$	
$\text{NO}_2(\text{s})$	$\rightarrow$	$\text{Pt(s)} + \text{NO}_2$	$1,44 \cdot 10^{13}$	60,99
$\text{N}_2\text{O} + \text{Pt(s)}$	$\rightarrow$	$\text{N}_2\text{O(s)}$	$S^0=0,025$	
$\text{N}_2\text{O(s)}$	$\rightarrow$	$\text{Pt(s)} + \text{N}_2\text{O}$	$1,23 \cdot 10^{10}$	0,73
$\text{N(s)} + \text{N(s)}$	$\rightarrow$	$\text{Pt(s)} + \text{Pt(s)} + \text{N}_2$	$3,70 \cdot 10^{21}$	$113,90 - 75 \cdot \Theta_{\text{CO(s)}}$
$\text{NO(s)} + \text{Pt(s)}$	$\rightarrow$	$\text{N(s)} + \text{O(s)}$	$5,00 \cdot 10^{20}$	$107,80 + 33 \cdot \Theta_{\text{CO(s)}}$
$\text{N(s)} + \text{O(s)}$	$\rightarrow$	$\text{NO(s)} + \text{Pt(s)}$	$9,97 \cdot 10^{20}$	$122,55 - 60 \cdot \Theta_{\text{O(s)}}$
$\text{N(s)} + \text{NO(s)}$	$\rightarrow$	$\text{N}_2\text{O(s)} + \text{Pt(s)}$	$1,00 \cdot 10^{21}$	90,90
$\text{N}_2\text{O(s)} + \text{Pt(s)}$	$\rightarrow$	$\text{N(s)} + \text{NO(s)}$	$2,88 \cdot 10^{24}$	133,13
$\text{NO} + \text{O(s)}$	$\rightarrow$	$\text{NO}_2(\text{s})$	$1,96 \cdot 10^{13}$	$111,28 + 75 \cdot \Theta_{\text{CO(s)}} - 60 \cdot \Theta_{\text{O(s)}}$
$\text{NO}_2(\text{s})$	$\rightarrow$	$\text{O(s)} + \text{NO}$	$3,31 \cdot 10^{14}$	115,46
$\text{NO(s)} + \text{O(s)}$	$\rightarrow$	$\text{NO}_2(\text{s)} + \text{Pt(s)}$	$1,32 \cdot 10^{17}$	$133,00 + 75 \cdot \Theta_{\text{CO(s)}}$
$\text{NO}_2(\text{s)} + \text{Pt(s)}$	$\rightarrow$	$\text{O(s)} + \text{NO(s)}$	$8,13 \cdot 10^{18}$	58,00
$\text{NO(s)} + \text{H(s)}$	$\rightarrow$	$\text{OH(s)} + \text{N(s)}$	$1,18 \cdot 10^{21}$	$25,00 + 80 \cdot \Theta_{\text{CO(s)}}$
$\text{OH(s)} + \text{N(s)}$	$\rightarrow$	$\text{H(s)} + \text{NO(s)}$	$6,39 \cdot 10^{21}$	99,93
$\text{NO}_2(\text{s)} + \text{H(s)}$	$\rightarrow$	$\text{OH(s)} + \text{NO(s)}$	$3,93 \cdot 10^{21}$	20,00
$\text{OH(s)} + \text{NO(s)}$	$\rightarrow$	$\text{NO}_2(\text{s)} + \text{H(s)}$	$6,08 \cdot 10^{22}$	175,29

In einer fetten Abgaszusammensetzung (Sauerstoffmangel, $\lambda < 1$) findet keine NO-Oxidation statt, da der Sauerstoff in erster Linie mit CO bzw. C_3H_6 zu CO_2 reagiert. Stattdessen werden die Stickoxide mit Wasserstoff, Propen und Kohlenmonoxid reduziert. Die Reduktion von NO bzw. NO_2 mit H_2 läuft als direkte Reaktion ab, da der anwesende Wasserstoff die Aktivierungsenergie für die Spaltung der N-O Bindung im Vergleich zur direkten NO-Dissoziation herabsetzt. Die kinetischen Daten entstammen quantenmechanischen Abschätzungen mit BOC von Shustorovich et al. [115] für Platin-(111)-Oberflächen und eigenen Berechnungen. Die Reaktion wird stark von der Oberflächenbelegung mit CO beeinflusst, da das Kohlenmonoxid Platinplätze für die Adsorption von Wasserstoff blockiert [116]. Aus diesem Grund ist eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der CO-Bedeckung eingeführt worden. Bei der Umsetzung von C_3H_6 und CO mit NO_x , wie sie bei der HC-SCR und im 3-Wege-Katalysator vorkommt, findet keine direkte Reaktion zwischen den Spezies statt [117]. Die Reduktion basiert auf der Dissoziation von NO auf einer lokal sauerstoff- und CO-freien Platinoberfläche [68, 69].

6.3 Simulation der Untersuchungen im Flachbettreaktor

Die Simulation der an der Edelmetallkomponente Platin ablaufenden Reaktionen in der Mager-/Fettphase sind mit dem Programm DETCHEM^{RESERVOIR} durchgeführt worden. Bei den Experi-

menten hat sich gezeigt, dass die Reaktionen an Platin sehr schnell ablaufen und keine zeitliche Veränderungen auftreten, so dass diese als quasi-stationär angenommen werden können.

Tab. 6.6: Kenngrößen des verwendeten Platinkatalysators

Kanaldurchmesser ^a	1,0 mm
Länge	0,2 m
Breite	30 mm
Edelmetallbeladung	80 g/ft ³
Edelmetalldispersion	16 %
Mittl. Porendurchmesser	10 nm
Washcoatporosität	40 %

^aDurchmesser des mit Washcoat beschichteten Kanals (vgl. Abb. 5.2)

Die Kenngrößen des verwendeten Platinkatalysators und die Eingangsparameter für die Simulationen sind in Tab. 6.6 bzw. 6.7 zusammengefasst. Die Edelmetalldispersion ist durch CO-Chemisorptionsmessungen, die in Abschnitt 3.2.4 näher erläutert sind, bestimmt worden. Aus der Dispersion des Platins lässt sich mithilfe der Gl. 3.7 das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche ($F_{\text{cat}/\text{geo}}$) ableiten. Bei den Simulationen ist ein unterschiedlicher Wert für die Mager- und Fettphase aufgrund der angenommenen Bildung von Platinoxid (s. a. Abschnitt 6.3.3) verwendet worden. Die Hemmung der Reaktionen aufgrund der Porendiffusion innerhalb des Washcoats wird durch Anwendung eines Effektivitätskoeffizienten-Modells berücksichtigt (vgl. Abschnitt 5.3.3). Sowohl in der Magerphase als auch in der Fettphase wird der sich aus der NO-Reaktionsgeschwindigkeit ergebende Effektivitätskoeffizient verwendet. Die im Mangel vorhandene Spezies wird als limitierend für die Stickoxid-Umsetzung angesehen.

Tab. 6.7: Eingabedaten für die Simulationen

Verhältnis von aktiver zu geometrischer Oberfläche ($F_{\text{cat}/\text{geo}}^{\text{Pt}}$):	
Magerphase (Mager-/Fett-Wechsel)	25
Magerphase (stationär)	10
Fettphase (M-/F-Wechsel und stat.)	41
Oberflächenplatzdichte (Γ_{Pt})	$2,72 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$
Gasgeschwindigkeit	4,56 m/s (25°C)
Effektivitätskoeffizienten-Spezies:	
Magerphase / Fettphase	NO

Thermodynamische Betrachtung der NO-Oxidation: Mit Hilfe der thermodynamischen Berechnung kann ermittelt werden, welche Stickoxidverbindung unter den vorliegenden Versuchsbedingungen bevorzugt gebildet wird. Für die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung von NO und NO₂ in Argon wird das Programm DETCHEM^{EQUIL} [82] herangezogen. Der verwendete Algorithmus basiert auf der Minimierung der freien Enthalpie des Reaktionssystems. In

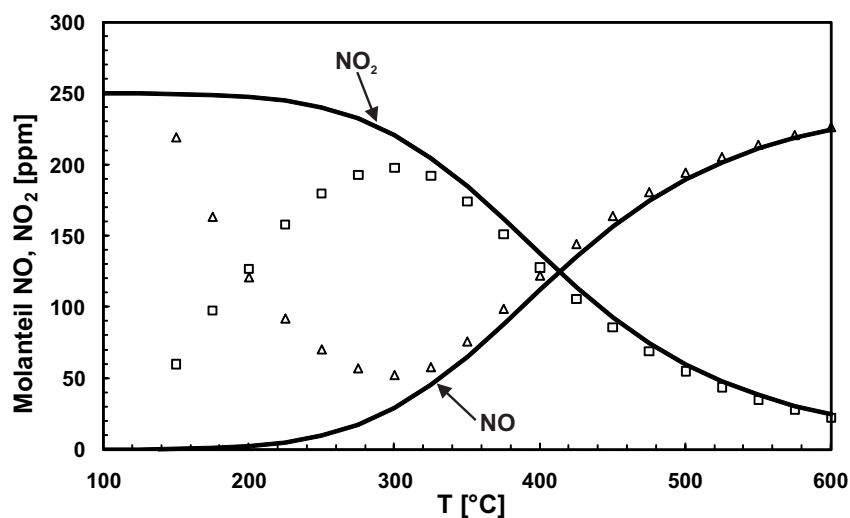


Abb. 6.1: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration (—) und simulierten Konzentration von NO ($\triangle$) und NO₂ ($\square$) als Funktion der Temperatur (250 ppm NO, 12 Vol.-% O₂ in Argon)

Abb. 6.1 ist das Simultangleichgewicht zwischen NO und NO₂ als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Bildung von anderen Stickstoffverbindungen ist nicht betrachtet worden (s. a. [104]). Bei Temperaturen unter 200°C liegt das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite von NO₂. Mit steigender Temperatur setzt die Zerfallsreaktion zu NO und O₂ ein. Ab ca. 410°C liegt mit steigender Temperatur NO als thermodynamisch stabilste Stickoxidverbindung vor. Neben den sich aus den thermodynamischen Berechnungen ergebenden Konzentrationsverläufen, sind auch die mit dem Elementarmechanismus an Platin simulierten Konzentrationskurven der Stickoxide aufgetragen. Bei Temperaturen unter 150°C ist die NO-Oxidation kinetisch limitiert und es findet keine Reaktion zu NO₂ statt. Das Maximum der NO₂-Konzentration liegt bei 300°C, danach überwiegt der Einfluss der Rückreaktion. Der aus Elementarschritten bestehende Mechanismus zur Stickoxidumsetzung gibt das thermodynamisch kontrollierte Verhalten der NO-Oxidation im untersuchten Temperaturbereich sehr gut wieder.

Transporteinfluss In Abb. 6.2 ist der Einfluss der beiden zur Verfügung stehenden Washcoatmodelle auf die NO-Umsetzung durch einen Vergleich mit den experimentellen Daten zu erkennen. Die Grundlagen für das Effektivitätskoeffizienten-Modell und das detaillierte Washcoatmodell sind in Abschnitt 5.3.3 näher erläutert. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die Ergebnisse der drei betrachteten Fälle (ohne Washcoatmodell, mit Effektivitätskoeffizienten-Modell und mit detailliertem Washcoatmodell) mit den aus den Experimenten erhaltenen Konzentrationen bei 350 und 450°C gut übereinstimmen. Die Simulation ohne Washcoatmodell zeigt jedoch bei einer Temperatur von 250°C einen höheren Umsatz als das Experiment und die Simulation mit dem Washcoatmodell. Dies zeigt, dass die NO₂-Bildungsrate im Niedertemperaturbereich nicht

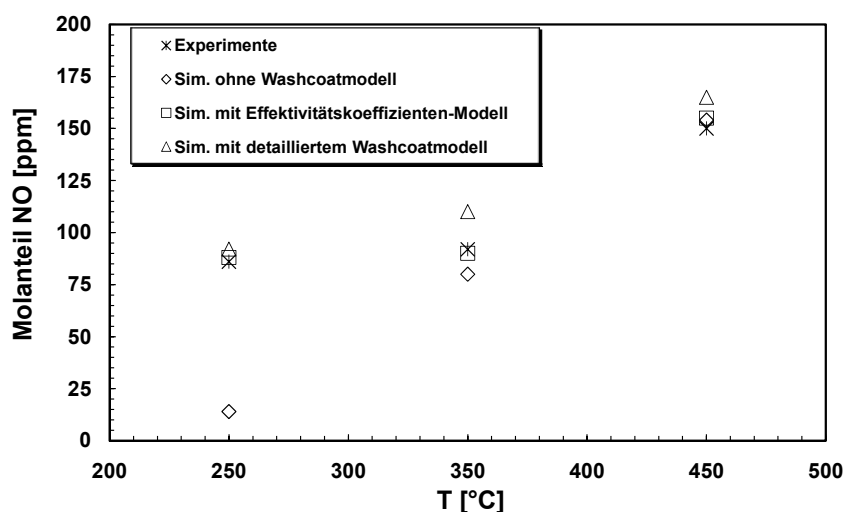


Abb. 6.2: Vergleich der NO-Konzentrationen im Experiment und Simulation mit verschiedenen Washcoatmodellen für Pt/Al₂O₃ unter mageren Bedingungen mit 200 ppm NO und 40 ppm NO₂ im Feedstrom; Einfluss der Porendiffusionslimitierung

durch die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit auf der Platinoberfläche bestimmt wird, sondern durch den Transport durch die Washcoatschicht zu den katalytisch-aktiven Plätzen. Bei höheren Temperaturen werden trotzdem gute Ergebnisse für die Simulationen ohne Washcoatlimitierung erhalten, da bei 350 und 450°C die Umsetzung nicht transport- sondern thermodynamisch limitiert ist. Aus Abb. 6.1 ist zu erkennen, dass die NO-Oxidation ab ca. 300°C vom thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt wird. Bei der Verwendung des einfachen Washcoatmodells für eine magerere Abgaszusammensetzung wird der Effektivitätskoeffizient aus der Reaktionsgeschwindigkeit des NO berechnet. Die sehr gute Übereinstimmung der Simulationsrechnungen mit den Experimenten rechtfertigt die Verwendung des weniger rechenintensiven Effektivitätskoeffizienten-Modells gegenüber dem detaillierten Washcoatmodell.

Berechnete Oberflächenbedeckungen auf Platin: Die aus den Simulationsrechnungen erhaltenen Werte der Bedeckungsgrade für die wichtigsten Oberflächenspezies auf Platin in der Mager- und Fettphase sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 6.3 wiedergegeben. In der Magerphase wird der Zustand der Oberfläche im Wesentlichen durch die Zündung der CO-Oxidation bestimmt. Vor der Zündung, unterhalb von ca. 180°C, ist die Platinoberfläche nahezu vollständig mit Kohlenmonoxid belegt. Mit Beginn der Umsetzung des CO zu CO₂ fällt der CO-Bedeckungsgrad kontinuierlich steil ab, so dass bei 230°C nur noch 1 % der aktiven Zentren mit Kohlenmonoxid bedeckt sind. Ab 180°C kommt es zur dissoziativen Adsorption von O₂. Mit steigender Temperatur nimmt die Sauerstoffbedeckung stetig zu und O(s) wird zur dominierenden Oberflächenspezies auf Platin. Nach dem Light-off der CO-Oxidation steigt die Anzahl der freien Platinplätze (Pt(s)) deutlich an. Ab 400°C sind 10 % der aktiven Zentren nicht belegt. Mit Beginn

der Stickstoffmonoxidumsetzung zu NO_2 bei einer Temperatur von rd. 175°C sinkt die Belegung der Oberfläche mit NO kontinuierlich auf Werte von 10^{-4} ab. Die Anzahl an adsorbierten NO_2 -Spezies steigt aufgrund der zuvor erwähnten NO-Oxidation ab 200°C stark an, liegt aber mit einer Größenordnung von 10^{-5} deutlich unter der von NO(s). Wasser und Kohlendioxid (nicht abgebildet) adsorbieren unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nur in sehr geringem Ausmaß an Platin. Das H_2O dissoziiert unter Beteiligung von O(s) sehr schnell und es kommt zur Bildung von OH-Gruppen. Nicht dargestellt sind ebenfalls die Bedeckungsgrade der Kohlenwasserstoffe, die sehr schnell nach den in Tab. 6.1 angegebenen Reaktionswegen zerfallen.

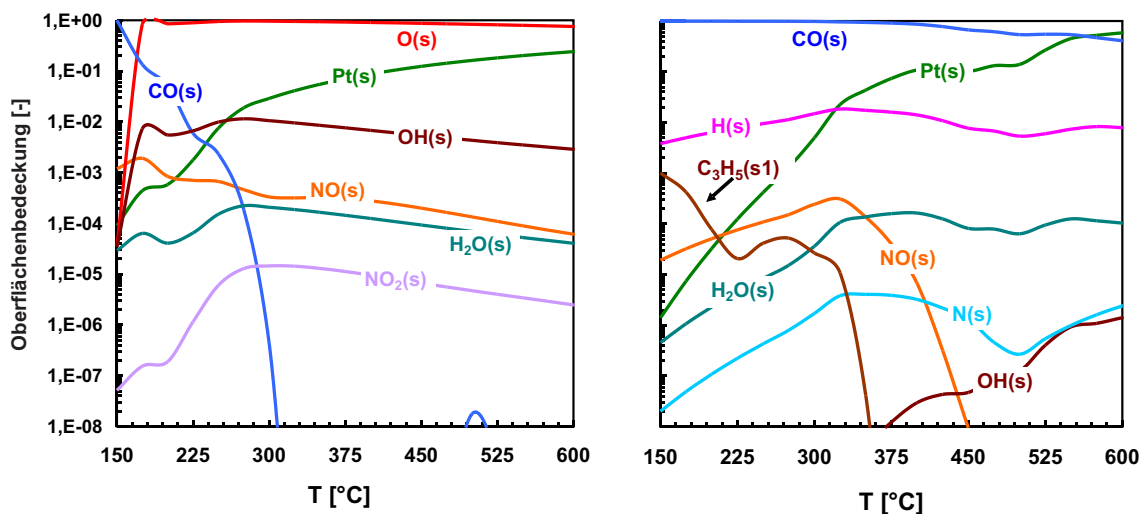


Abb. 6.3: Berechnete Oberflächenbedeckungen unter stationären Bedingungen für Platin als Funktion der Temperatur (logarithmische Skala), aufgetragen sind die Werte am Kanalausgang; Magerphase (links), Fettphase (rechts)

Die Platinoberfläche unter der Reduktionsmittel-reichen Abgaszusammensetzung ist über den gesamten untersuchten Temperaturbereich aufgrund des Volumenanteils von 2,1 % in der Gasphase und des hohen Haftkoeffizienten nahezu vollständig mit Kohlenmonoxid bedeckt. Erst ab 375°C sinkt mit steigender Temperatur die Bedeckung von fast 100 auf 90 % ab. Die Reduktion des im Gasstrom enthaltenen NO_2 zu NO und weiter zum Stickstoff setzt schon bei niedrigen Temperaturen ein, so dass die Bedeckung mit Stickstoffmonoxid und molekularem Stickstoff (N(s)) im Temperaturbereich von 150 - 300°C ansteigt. Aufgrund der Zersetzung des Stickstoffdioxids liegt die Oberflächenbedeckung mit $\text{NO}_2(\text{s})$ in einem Bereich unter 10^{-8} und ist deshalb in Abb. 6.3 nicht dargestellt. Das Einsetzen der NO-Reduktion ist gekennzeichnet durch die starke Abnahme der NO-Bedeckung ab 300°C . Dabei bildet sich oberflächengebundener Stickstoff (N(s)), der rekombiniert und dann als elementarer Stickstoff in die Gasphase desorbiert. Die Bedeckung mit O(s) ist nicht dargestellt, da das CO aufgrund seines hohen Haftkoeffizienten mögliche freie Oberflächenplätze für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff blockiert. Wasserstoff, dessen Haftkoeffizient ebenfalls größer als der von Sauerstoff ist, belegt die Platinoberfläche fast über den gesamten

Temperaturbereich zu rd. 1 %. Die Anzahl der freien Platinplätze liegt bei niedrigen Temperaturen in der Größenordnung von 10^{-5} , erreicht aber mit wachsender Temperatur einen Wert von 1 % (350°C). Ab 525°C ist die Mehrheit der Oberflächenplätze nicht belegt, da sich bei diesen Temperaturen das Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewicht zusehends in Richtung Desorption verschiebt.

6.3.1 Simulation der stationären Untersuchungen

Bei den stationären Experimenten ist unter isothermen Bedingungen der Einfluss von CO bzw. C_3H_6 in der Magerphase und von H_2 in der Fettphase auf die Umsetzung von NO untersucht worden. Aus der Darstellung der Konzentrationsverläufe über die Länge des Katalysators können wertvolle Informationen für die Modellierung gewonnen werden. So kann nicht nur die Übereinstimmung der Ergebnisse am Ausgang des Katalysators verglichen werden, sondern es können weitere Informationen über z. B. Diffusionslimitierungen der Reaktionen oder Inhibierungseffekte, die nur am Eingang des Katalysators auftreten, gewonnen werden. Zudem kommt ein Vergleich der Konzentrationen bei verschiedenen Katalysatorlängen einer Betrachtung der Ergebnisse bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten gleich (bei ansonsten gleichem Volumenstrom). Am Ende des Katalysators bei 20 cm beträgt die Raumgeschwindigkeit 40000 h^{-1} (SATP), nach 16 cm ist $\text{RG}=50000$, nach 12 cm beträgt sie 67000 und nach 8 cm schon 100000 h^{-1} . In Abhängigkeit von der Drehzahl und Motorlast werden in einem Mittelklasse-PKW Raumgeschwindigkeiten von $6000\text{--}125000\text{ h}^{-1}$ erreicht [41].

Magerphase: Der Verlauf der NO-Konzentration in Abhängigkeit der Temperatur unter mageren Bedingungen ist bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert worden. In Abb. 6.4 ist der Einfluss der CO-Konzentration auf die NO-Oxidation in sauerstoffreicher Gasmischung dargestellt. Bei 250°C zeigen sowohl Experiment als auch Simulation auf den ersten 4 cm des Katalysators eine leichte Inhibierung der NO-Oxidation durch CO und C_3H_6 . Aus den Experimenten bei 250°C geht hervor, dass CO und C_3H_6 gleichermaßen die Oxidationsreaktion inhibieren, da die gemessenen NO-Konzentrationen am Anfang des Kanals unabhängig vom CO- bzw. C_3H_6 -Gehalt sind. Bei den Simulationen hingegen weist der Verlauf ohne CO keine Inhibierung auf. Bei CO-Anteilen von 0,04 und 0,08 Vol.-% allerdings zeigt auch die Simulation, dass die NO-Oxidation auf den ersten Zentimetern nicht stattfindet. Im weiteren Verlauf der Stickstoffmonoxidumsetzung zeigen Experiment und Simulation eine wachsende Inhibierung der NO-Oxidation mit steigendem CO-Gehalt, da adsorbiertes Kohlenmonoxid Platinplätze für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff blockiert und so die NO-Oxidation weder nach einem ER- noch nach einem LH-Mechanismus ablaufen kann. Beide Reaktionspfade verlaufen über Sauerstoffatome, die an Platin gebunden sind. Bei höheren Temperaturen, z.B. 350°C , tritt in den Experimenten auf den ersten Zentimetern des Katalysators der Einfluss der CO-Konzentration deutlicher hervor. Hier ist zu beobachten, dass insbesondere bei 0,08 Vol.-% CO die NO-Umsetzung zu Beginn inhibiert wird. Nach ca.

4 cm ist das CO vollständig zu CO_2 umgesetzt und es ist kein Einfluss auf die Stickoxidoxidation mehr erkennbar. Die Simulationen bei 350 und 450°C überschätzen etwas die Oxidation auf den ersten Zentimetern des Katalysators, können aber den Konzentrationsverlauf insgesamt sehr gut wiedergeben. Des Weiteren wird der Konzentrationsverlauf bei 350 und 450°C kaum von dem CO-Gehalt beeinflusst, da bei diesen Temperaturen die Umsetzung des NO nicht mehr von der Kinetik sondern von der Thermodynamik bestimmt wird.

Der Einfluss der Propenkonzentration auf die NO-Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen lässt sich aus der Abb. 6.5 ableiten. Sowohl die experimentellen Daten als auch Simulationsergebnisse zeigen nahezu die gleichen Effekte und Konzentrationsverläufe wie bei den Untersuchungen zum Einfluss der CO-Konzentration. Es tritt ebenfalls auf den ersten Zentimetern des Katalysators eine Inhibierung der NO-Oxidation auf, die bei höheren Temperaturen weniger stark ausgeprägt ist. Das Propen benötigt für die Abstraktion von Wasserstoffatomen und Kohlenwasserstofffragmenten freie Platinplätze, die aufgrund ihrer hohen Desorptionsenergie und Stabilität erst bei höheren Temperaturen die Oberfläche verlassen und somit die Sauerstoffadsorption blockieren, die die Voraussetzung für die NO-Oxidation ist. Interessant ist hierbei, dass die alleinige Anwesenheit von CO (Experimente mit 0 ppm C_3H_6) trotz einer Gasphasenkonzentration von 400 ppm für eine Inhibierung der NO-Oxidation am Katalysatoreingang nicht ausreicht. Das Gleiche gilt für die Untersuchungen mit 60 ppm Propen aber ohne Kohlenmonoxid (0 Vol.-% CO) in Abb. 6.4. Erst die Anwesenheit von beiden Reduktionsmitteln führt in den Simulationen zu einer deutlichen Verminderung der Stickoxidumsetzung auf den ersten Zentimetern. Nach der Zündung der CO- und C_3H_6 -Oxidation geht die Oberfläche in einen sauerstoffbedeckten Zustand über und die Inhibierung der NO-Oxidation geht zurück. Die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass der entwickelte Reaktionsmechanismus den Konzentrationsverlauf des Stickstoffmonoxids über die Länge des Katalysators sehr gut reproduziert.

Fettphase: Bei den Untersuchungen in einer reduzierenden Atmosphäre (Fettphase) ist der Einfluss von Wasserstoff auf die NO-Reduktion bei verschiedenen Temperaturen betrachtet worden, Abb. 6.6. Es zeigt sich dabei, dass die Reduktion mit und ohne H_2 in Anwesenheit von CO und C_3H_6 bei niedrigen Temperaturen nicht ablaufen kann, da die Platinoberfläche mit adsorbiertem CO vergiftet ist. Wie aus Oberflächenbedeckungen in der Fettphase in Abb. 6.3 zu erkennen ist, ist die Oberfläche bei niedrigen Temperaturen fast vollständig mit Kohlenmonoxid belegt, so dass bei der Reduktion mit CO bzw. C_3H_6 die zur NO-Dissoziation nötigen freien Platinplätze nicht zur Verfügung stehen. Die Reduktion mit H_2 findet bei 250°C nicht statt, da sich aufgrund der CO-Bedeckung die Aktivierungsenergie der Reaktion erhöht und die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur für einen signifikanten Umsatz nicht ausreicht. Bei 350 und 450°C zeigt sich ein deutlicher Umsatz an NO, der mit steigendem Wasserstoffgehalt zunimmt. Aber auch ohne H_2 , d.h. nur mit CO und C_3H_6 , ist die Reduktion des Stickstoffmonoxids zu erkennen. Ausschlaggebend ist für die Reduktion die Anwesenheit von Wasserstoff und nicht die Höhe der

H₂-Konzentration, was am geringen Einfluss auf den Umsatz bei 0,7 und 1 Vol.-% H₂ zu erkennen ist. Die sehr gute Übereinstimmung der Modellrechnungen mit den experimentell ermittelten Werten zeigt die erfolgreiche Übertragung des Mechanismus für die Magerphase auf eine reduzierende Gaszusammensetzung.

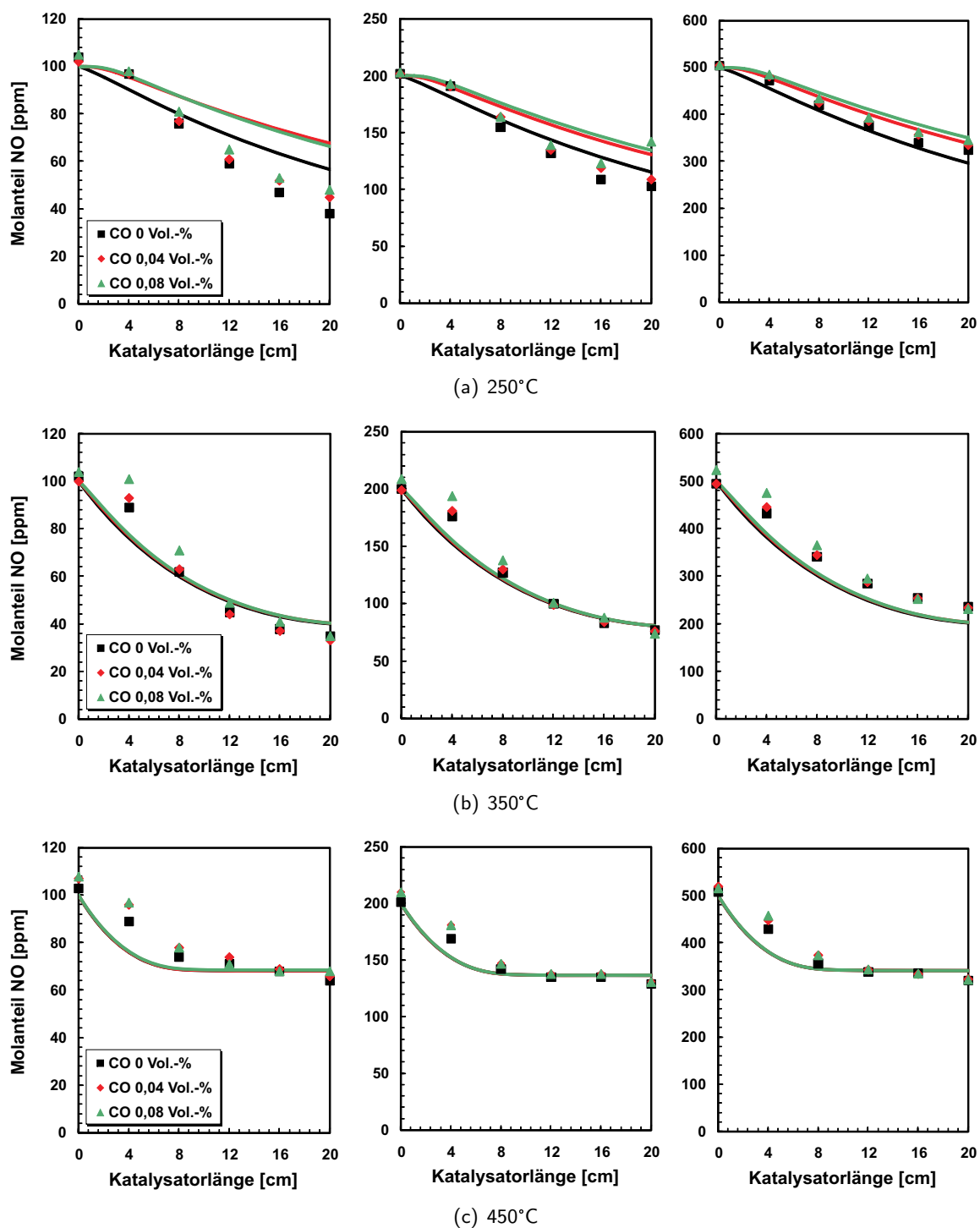


Abb. 6.4: Einfluss der CO-Konzentration auf die NO-Oxidation an Pt/Al₂O₃ unter stationären Magerbedingungen bei verschiedenen Temperaturen; Vergleich von Experiment (□, ◇, △) und Simulation (—) mit NO-Feedwert 100 ppm (links), 200 ppm (mitte), 500 ppm (rechts), Gaszusammensetzung: 60 ppm C₃H₆, 12 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂

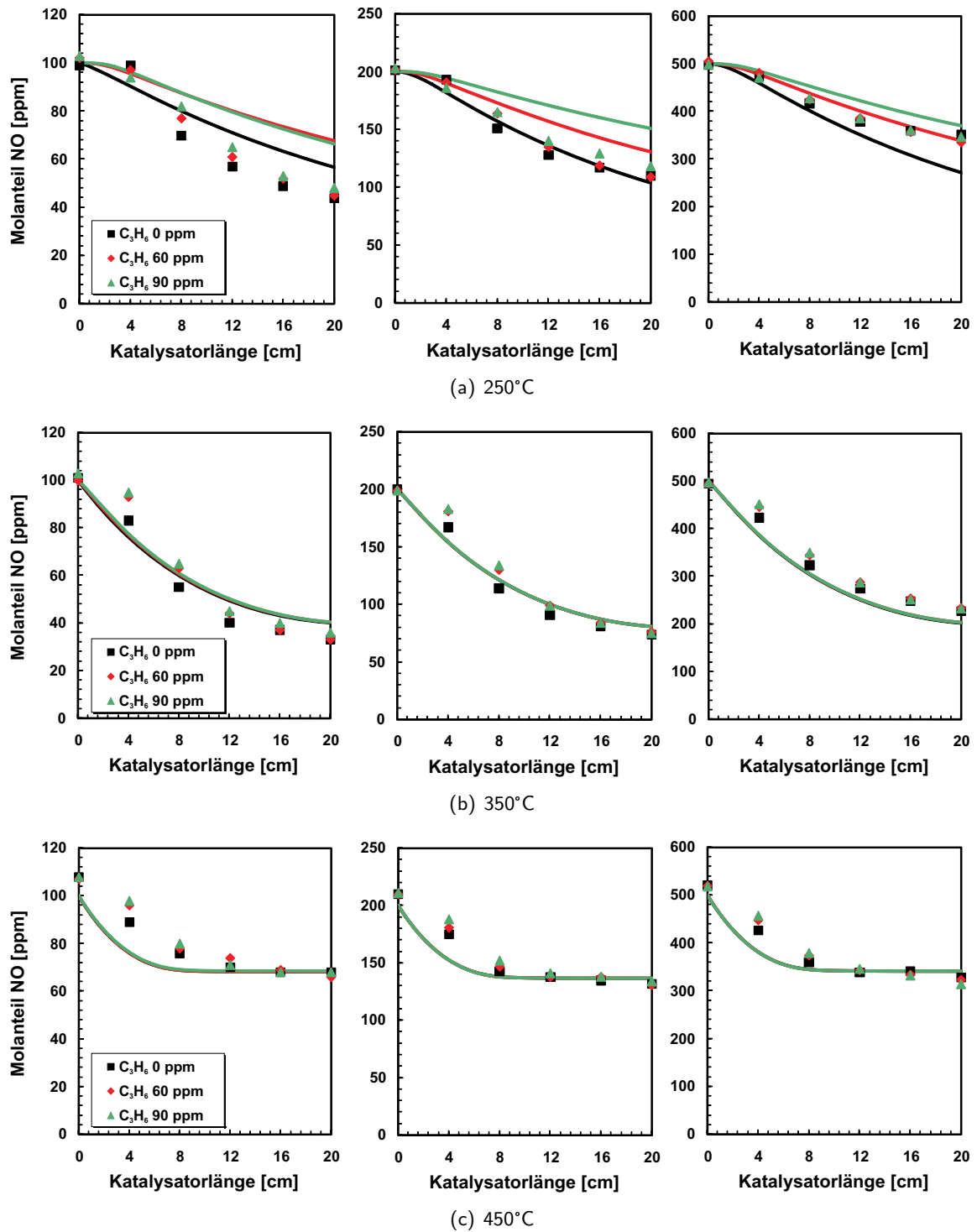


Abb. 6.5: Einfluss der C_3H_6 -Konzentration auf die NO-Oxidation an Pt/Al_2O_3 unter stationären Magerbedingungen bei verschiedenen Temperaturen; Vergleich von Experiment ($\square$, $\diamond$, $\triangle$) und Simulation (—) mit NO-Feedwert 100 ppm (links), 200 ppm (mitte), 500 ppm (rechts), Gaszusammensetzung: 0,04 Vol.-% CO, 12 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% CO_2 , 10 Vol.-% H_2O , Balance N_2

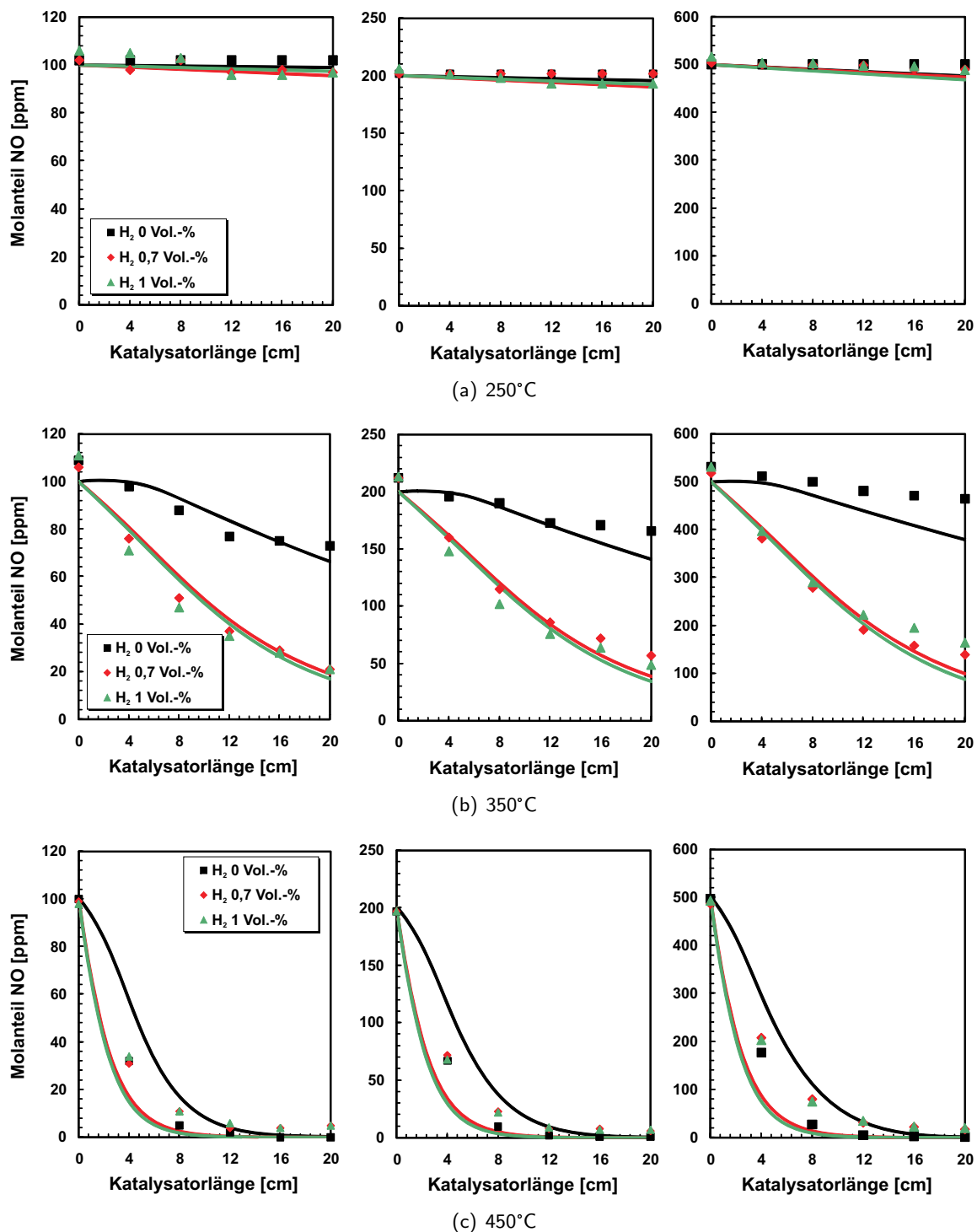


Abb. 6.6: Einfluss der H_2 -Konzentration auf die NO-Reduktion an Pt/Al_2O_3 unter stationären Fettbedingungen bei verschiedenen Temperaturen; Vergleich von Experiment ($\square$, $\diamond$, $\triangle$) und Simulation (—) mit NO-Feedwert 100 ppm (links), 200 ppm (mitte), 500 ppm (rechts), Gaszusammensetzung: 2,1 Vol.-% CO, 60 ppm C_3H_6 , 0,9 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% CO_2 , 10 Vol.-% H_2O , Balance N_2

6.3.2 Simulation der Mager-/Fett-Wechsel

Der zuvor beschriebene Elementarmechanismus auf Platin ist für die Simulation von Mager-/Fett-Wechseln eines Pt/Al₂O₃ Katalysators bei verschiedenen Temperaturen herangezogen worden. Die in Abb. 6.7 dargestellten experimentellen und simulierten Ergebnisse zeigen die Konzentrationsverläufe von NO und NO₂ in der Mager- und Fettphase. Die Experimente streuen in einem Bereich von ± 30 ppm aufgrund der verwendeten Messtechnik, weisen aber keine zeitliche Änderung der Konzentrationen auf, da die Reaktionen an der katalytischen Oberfläche sehr schnell ablaufen, so dass ein quasi-stationäres Verhalten angenommen werden kann.

Die NO_x-Feedwerte betragen bei den Untersuchungen sowohl in der Mager- als auch in der Fettphase jeweils 200 ppm NO und 40 ppm NO₂. Bei 250 und 350°C ergeben sich NO-Umsätze von ungefähr 60 %. Das Maximum des Umsatzes wird, wie aus Abb. 6.1 zu erkennen, bei ca. 275°C erreicht. Für höhere Temperaturen ist die Umsetzung durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts begrenzt, so dass bei 450°C lediglich ein Umsatz von ca. 20 % erreicht wird. In der Fettphase findet bei 250°C noch keine Reduktion des NO statt, während das NO₂ aufgrund seiner höheren Reaktivität schon vollständig zu NO reduziert worden ist. Bei einer Temperatur von 350°C werden ungefähr 75 % der zugeführten Stickoxide zu N₂ reduziert und erst bei noch höheren Temperaturen tritt Vollumsatz auf. Unerwünschte Nebenreaktionen zu N₂O sind im verwendeten Elementarmechanismus implementiert, treten aber unter diesen Reaktionsbedingungen nicht auf. Die Platinoberfläche unter der fetten Gasatmosphäre (Abb. 6.3) weist eine zu geringe Belegung mit N(s) auf, damit es zu einer nennenswerten Bildung von N₂O kommen könnte. Es kommt vielmehr zur Rekombination und gleichzeitiger Desorption des an Platin adsorbierten Stickstoffs. Die assoziative Desorptionsreaktion ist stark von der Bedeckung mit CO abhängig. Die Annahme basiert auf der Überlegung, dass ein stark an die Oberfläche gebundenes Molekül wie Kohlenmonoxid das Fermi-Niveau senkt [75]. Durch die Abnahme der Elektronendichte kommt es zur Schwächung der Pt-N Bindung, was zur einer Abnahme der Aktivierungsenergie führt.

Der bei den experimentellen Untersuchungen verwendete Flachbettreaktor mit Zapfstellen bietet die Möglichkeit jeweils nach 4 cm Katalysatorlänge die aktuelle Gaskonzentration zu bestimmen. Die gemessenen und simulierten Ortsprofile während der Magerphase von NO, NO₂ und C₃H₆ bei den drei untersuchten Temperaturen sind in Abb. 6.8-6.10 dargestellt. Interessant ist insbesondere, dass bei 250°C, bevor die zu erwartende NO-Oxidation eintritt, ein Anstieg der NO-Konzentration zu verzeichnen ist. Zurückzuführen ist dies auf die anfängliche Reduktion des NO₂ zu NO durch CO und C₃H₆. Durch einen Vergleich mit dem Ortsprofil von Propen (analog zu dem von CO) erkennt man, dass die Oxidation erst einsetzen kann, wenn die Reduktionsmittel zu CO₂ umgesetzt worden sind. Mithilfe der Simulationen konnte gezeigt werden, dass im Wesentlichen die Oxidation des Kohlenmonoxids für dieses Verhalten verantwortlich ist. Durch die Oxidation von CO werden lokal kurzzeitig freie Oberflächenplätze geschaffen, die die Zersetzung der Stickoxide ermöglichen. Im weiteren Verlauf des Katalysators findet dann die Umsetzung des NO zu NO₂ statt. Bei höheren

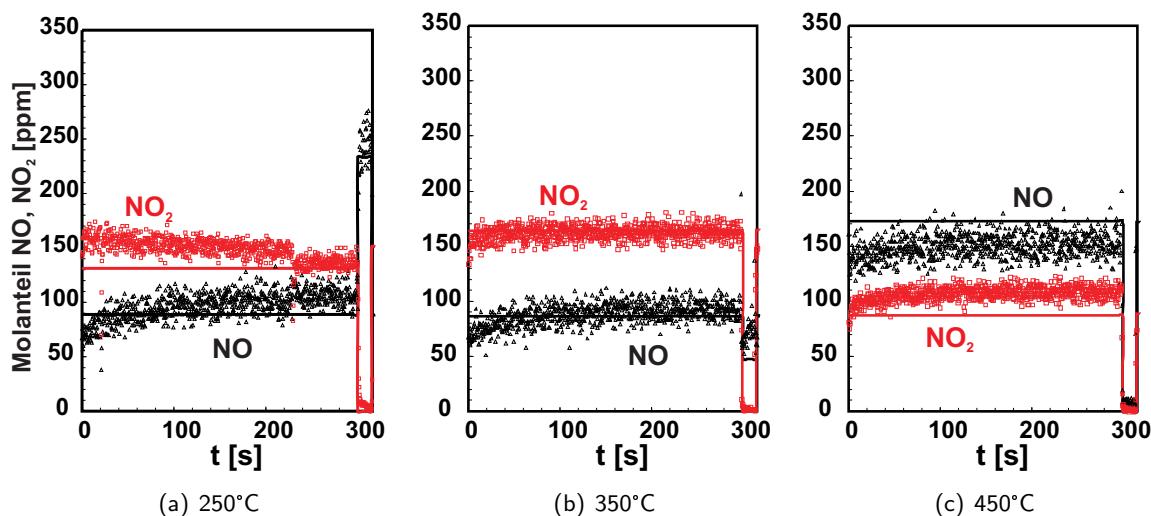


Abb. 6.7: Mager-/Fett-Wechsel von 300s/15s für Pt/Al₂O₃ bei verschiedenen Temperaturen; Vergleich von Experiment ($\triangle$, $\square$) und Simulation (—); Magerphase: 200 ppm NO, 40 ppm NO₂, 60 ppm C₃H₆, 0,04 Vol.-% CO, 12 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂ und Fettphase: 200 ppm NO, 40 ppm NO₂, 60 ppm C₃H₆, 2,1 Vol.-% CO, 0,7 Vol.-% H₂, 0,9 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂

Temperaturen kommt es am Eingang des Katalysators schon zur Oxidation des Stickstoffmonoxids ohne vorherige Reduktion, da die Oxidation von CO und C₃H₆ bei diesen Temperaturen deutlich schneller ablaufen. Die Ortsprofile von NO, NO₂ und C₃H₆ werden von den Simulationen sehr gut wiedergegeben. Der Transporteinfluss auf die Reaktionen wird auf den ersten Zentimetern unterschätzt, so dass die Umsetzung sowohl der Stickoxide als auch von CO und C₃H₆ etwas zu schnell ablaufen.

6.3.3 Bildung von Platinoxid

Es hat sich sowohl bei den Experimenten als auch bei den Simulationen gezeigt, dass die katalytische Aktivität des Platins bei den stationären Untersuchungen geringer ist als bei den zyklischen Mager-/Fett-Wechseln. Bei den Experimenten unter stationären Bedingungen wird weniger NO_x umgesetzt als in den dynamischen Versuchen mit einer wechselnden mageren und fetten Abgaszusammensetzung. Dieses Verhalten ist mit anderen Gaszusammensetzungen und unterschiedlichen Zykluszeiten schon mehrfach in der Literatur beschrieben worden [118, 119, 120, 121, 122, 123]. Bei kürzeren Mager-/Fett-Zykluszeiten als den hier untersuchten 300s/15s wird das Verhalten durch Adsorptionseffekte erklärt. Gase wie CO, C₃H₆ oder NO können in der Magerphase auf der Edelmetalloberfläche oder auf dem Support adsorbieren (Adsorbate können dann durch Spill-over zum Edelmetall wandern) und dadurch die Umsetzung inhibieren. Durch Änderung der Gaszusammensetzung desorbieren oder reagieren die Adsorbate und stellen die Oberflächenplätze wieder

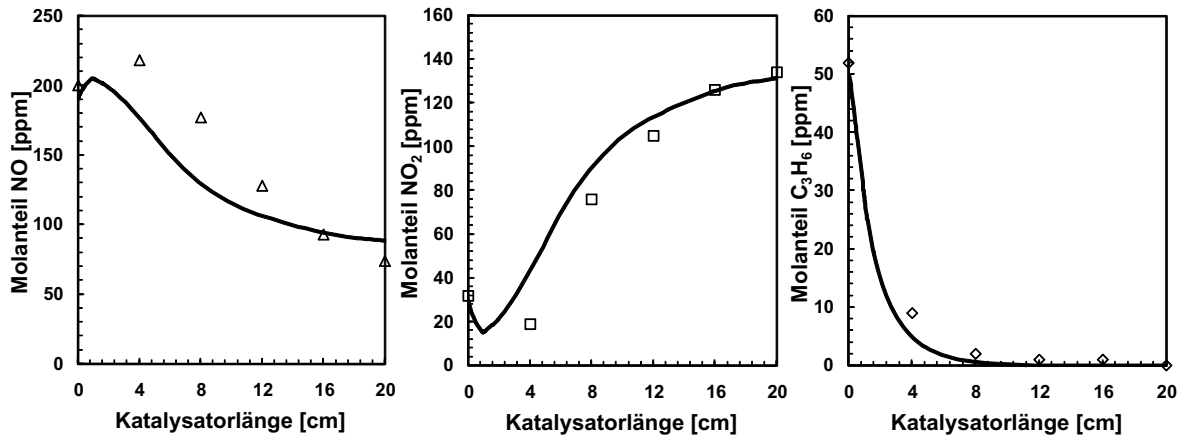


Abb. 6.8: Ortsprofile von NO, NO₂, C₃H₆ während des Magerzyklus bei 250°C; Vergleich von Experiment (△, □, ◇) und Simulation (—)

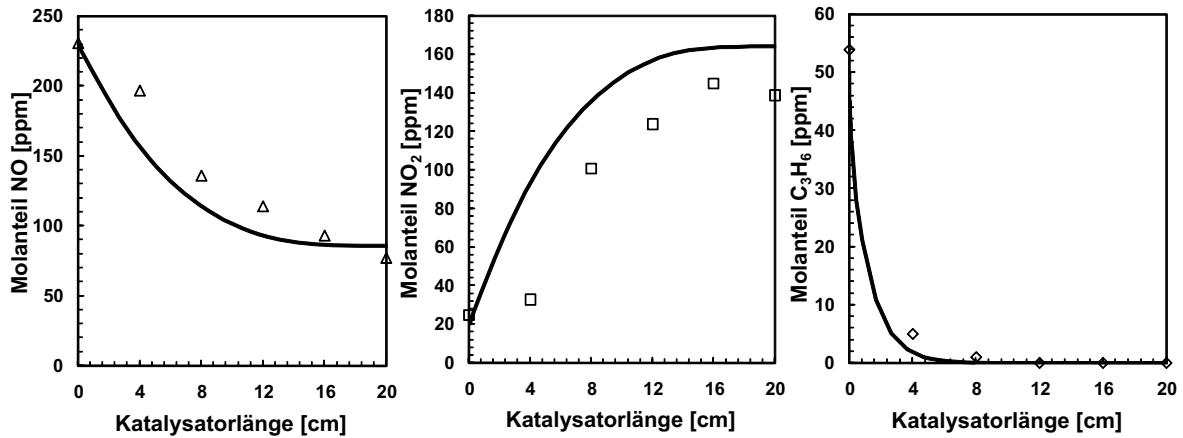


Abb. 6.9: Ortsprofile von NO, NO₂, C₃H₆ während des Magerzyklus bei 350°C; Vergleich von Experiment (△, □, ◇) und Simulation (—)

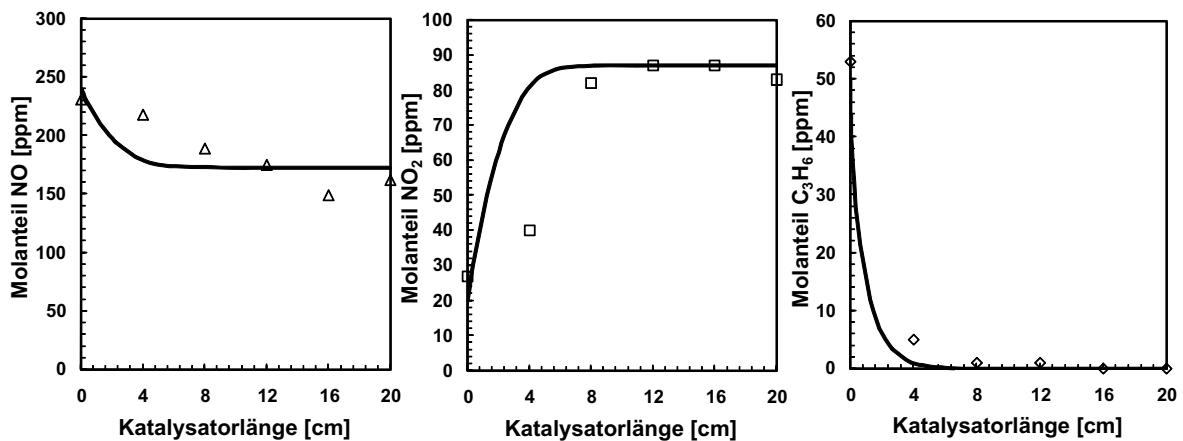


Abb. 6.10: Ortsprofile von NO, NO₂, C₃H₆ während des Magerzyklus bei 450°C; Vergleich von Experiment (△, □, ◇) und Simulation (—)

zur Verfügung. Allerdings erscheint diese Erklärung für den Betrieb im Drei-Wege-Katalysator mit Zykluszeiten von ca. 1 Hz realistischer.

Eine andere Möglichkeit ist, dass es in der Magerphase mit einem hohen Anteil an Oxidationsmitteln (O_2 und NO_2) zur Bildung einer dünnen Platinoxidschicht kommt, die die katalytische Aktivität des Edelmetalls herabsetzt [124, 125, 126, 127, 128]. In Abb. 6.11 ist die mit dem Programm HSC [129] berechnete thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung von Platin in Luft dargestellt. Die Bildung von Platinoxid in der Form PtO und PtO_2 ist im betrachteten Temperaturbereich möglich, da erst ab $550^\circ C$ elementares Platin die stabilste Verbindung darstellt. Allerdings kann auch mit experimentellen Surface-Science-Methoden nur schwer unterschieden werden, ob sich nur eine Lage aus adsorbiertem Sauerstoff oder eine dünne Schicht aus elementarem Platinoxid bildet. In den kurzen Fettphasen reagiert der gebundene Sauerstoff mit CO , C_3H_6 und H_2 und es bildet sich wieder reduziertes Platin. In den stationären Untersuchungen ohne Phase mit einem hohen Anteil an Reduktionsmitteln kann sich die Platinoxidschicht nicht wieder zurückbilden, so dass es insgesamt zu einer geringeren katalytischen Aktivität im Vergleich zu den Mager-/Fett-Wechseln kommt. In einem Artikel über die Platinoxidbildung bei der NO -Oxidation von Olsson und Fridell [130] wird neben dem Sauerstoff in der Gasphase auch NO_2 als Quelle für die Oxidbildung in Betracht gezogen [125, 126]. Das NO_2 als starkes Reduktionsmittel zerfällt auf der Edelmetalloberfläche sehr schnell und ist eine Hauptquelle für adsorbierten Sauerstoff auf Platin [107, 114].

Gestärkt wird die Annahme der Platinoxidbildung durch Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße auf verschiedene Oxidationsreaktionen. Es hat sich dabei gezeigt, dass unter oxidierenden Bedingungen kleine Edelmetallpartikel eine geringere katalytische Aktivität aufweisen als größere Partikel [108, 130, 131, 132, 133]. Die Tatsache, dass Bulk-Platin im Allgemeinen nur sehr schwer zu oxidieren ist, widerspricht nicht dieser Beobachtung, da kleine Metallcluster häufig ein ganz anderes Verhalten bei kleiner werdenden Partikelgrößen zeigen [134]. Neben dem Einfluss der Partikelgröße zeigt sich auch ein Einfluss des verwendeten Supports bzw. der Washcoatkomponenten auf die Oxidationsstufe des Platins [130, 135, 136, 137]. Elektrophile Washcoatkomponenten wie $\gamma-Al_2O_3$ (Lewis-Säure) verringern lokal die Elektronendichte am Platin. Bei der Bildung von Platinoxid werden ebenfalls Elektronen transferiert, aber diesmal vom Platin zum Sauerstoff. Durch die geringere Elektronendichte an Platin aufgrund des sauren Supports wird deshalb weniger Platinoxid gebildet. Durch Zusatz von basischen Washcoatbestandteilen wie Barium käme es danach zu einer lokal erhöhten Elektronendichte, die zu einer gesteigerten Bildung von Platinoxid führt und somit zu einer noch geringeren katalytischen Aktivität im Vergleich zum reinen Platin-Katalysator. Diese Erwartung deckt sich mit Ergebnissen für $Pt/Ba/Al_2O_3$, die in Kapitel 7 erläutert werden.

Es zeigt sich bei der Diskussion der Oxidbildung, dass die Vorgänge sehr komplex sind und von vielen Faktoren beeinflusst werden. Die Bildung von elementarem Platinoxid kann durch das Simulationsprogramm DETCHEM, aufgrund von unbekannten kinetischen Daten der PtO bzw. PtO_2 -Bildung, nicht wiedergegeben werden. Allerdings zeigt die simulierte Oberflächenbedeckung des

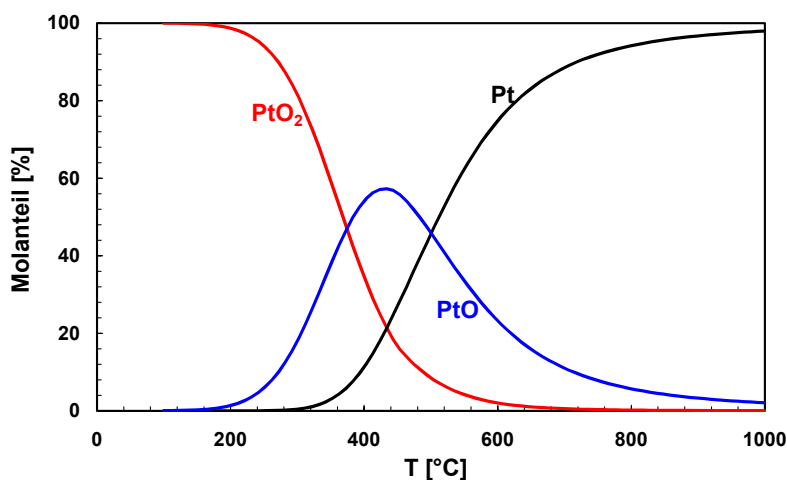


Abb. 6.11: Thermodynamische Berechnung der Platinoxidanteils in Abhängigkeit der Temperatur; Gaszusammensetzung: 20 Vol.-% O₂ in N₂

Edelmetalls in der Magerphase in Abb. 6.3, dass sich schon bei niedrigen Temperaturen eine fast vollständig mit Sauerstoff bedeckte Platinoberfläche bildet, was die Vorstufe zur Oxidbildung darstellt. In der Fettphase jedoch wird das Platin durch den hohen Anteil an Reduktionsmitteln wieder reduziert und es bildet sich eine mit CO bedeckte Oberfläche aus. Wie eingangs erwähnt, geht die Platinoxid-Bildung mit einer reduzierten Aktivität einher, da sich die katalytische Oberfläche verkleinert. Um das Verhalten während der Mager-/Fett-Wechsel und den stationären Untersuchungen richtig beschreiben zu können, ist das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche $F_{\text{cat/geo}}$ angepasst worden, um der veränderten katalytischen Aktivität Rechnung zu tragen. $F_{\text{cat/geo}}$ kann aus den CO-Chemisorptionsmessungen abgeleitet werden, wobei sich für Platin ein Wert von 41 ergibt (vgl. Abschnitt 3.2.4). Diese Messungen werden an vollständig reduzierten Katalysatoren durchgeführt. Unter einer fetten Gaszusammensetzung liegt ebenfalls ein reduzierter Katalysator vor, so dass hier ein Wert von 41 realistisch erscheint. In der Magerphase bildet sich partiell Platinoxid, das aber durch den zyklischen Wechsel der Gaszusammensetzung wieder reduziert wird. Bei den stationären Experimenten liegt dauerhaft eine oxidierende Atmosphäre vor und es kann sich mehr Platinoxid bilden. In den Simulationen wird dieses Verhalten durch verschiedene $F_{\text{cat/geo}}$ -Werte berücksichtigt. In der Magerphase der dynamischen Experimente wird ein Wert von 25 verwendet, während für die Simulationen der stationären Untersuchungen $F_{\text{cat/geo}}$ auf 10 reduziert wird. Die benutzten Werte sind in Tab. 6.6 zusammengefasst.

6.4 Simulation der Untersuchungen am Motorprüfstand

Der entwickelte Mechanismus zur Beschreibung der Oxidations- und Reduktionsreaktionen auf Platin ist zur numerischen Simulation des instationären Verhaltens eines Pt/Al₂O₃-Katalysators

(HPT) während eines Motorprüfzyklus eingesetzt worden. Die Messungen am Mittelklassemotor im Motorprüfstand sind in Abschnitt 4.2 näher erläutert. Basierend auf den stationären Kanalsimulationen mit DETCHEM^{RESERVOIR} und dem entwickelten Elementarmechanismus, die im vorherigen Abschnitt diskutiert worden sind, wird das Verhalten eines gesamten Monolithen unter transienten Randbedingungen mit DETCHEM^{MONOLITH} [138] simuliert, um eine allgemeinere Anwendung des Reaktionsmechanismus zu überprüfen. Zugleich kann geprüft werden, inwiefern die numerische Simulation von Abgaskatalysatoren herangezogen werden kann, um die Emissionen während des NEFZ voraussagen zu können. Dies ist von Bedeutung, da die Untersuchungen von Katalysatoren am Motorprüfstand sehr kostenintensiv sind.

Unter den Bedingungen im Motorprüfstand übernimmt der Pt/Al₂O₃-Katalysator die Funktion eines Drei-Wege-Katalysators. Bei Verwendung eines Ottomotors schwankt der λ -Wert zyklisch um den stöchiometrischen Wert von eins, wie in Abschnitt 2.4 bereits dargelegt worden ist. Nur bei $\lambda=1$ können die drei Schadstoffe CO, HC und NO_x simultan und effektiv (Konversion > 95 %) umgesetzt werden. Aufgrund der Motorsteuerung und der geforderten Last schwankt der Sauerstoffgehalt deutlich und es werden λ -Werte von 0,95 bis zu kurzzeitigen Spitzen von 1,6 erreicht. Die Untersuchungen im Flachbettreaktor sind hingegen mit einem synthetischen Diesellabgas mit einer mageren und einer fetten Abgaszusammensetzung zur Katalysatorregeneration durchgeführt worden. Die λ -Werte bewegen sich deshalb im Bereich von 2,13 und 0,96.

Für die Simulation muss die genaue Abgaszusammensetzung bekannt sein. Deshalb sind ein paar vereinfachende Annahmen getroffen worden, die in Abschnitt 4.2 näher erläutert worden. In der Regel wird weder die Wasserstoffkonzentration noch der Wasserdampfgehalt im Abgas gemessen, so dass diese aus den Konzentrationen von CO und CO₂ abgeleitet werden müssen. Ferner wird der Gehalt an unverbrannten Kohlenwasserstoffen nur in Form des Gesamtkohlenstoffanteils experimentell bestimmt. Eine genaue Aufschlüsselung der Produktverteilung kann deshalb nicht vorgenommen werden. Für die Simulationen wird der THC-Gehalt in schnell-reagierende und langsam-reagierende Kohlenwasserstoffe umgerechnet. Als Modellkohlenwasserstoffe dienen auf der einen Seite Methan, das relativ reaktionsträge ist und deshalb erst bei höheren Temperaturen umgesetzt wird. Auf der anderen Seite wird, wie bei den Experimenten im Flachbettreaktor auch, Propen als repräsentativer Vertreter für die reaktiven Alkene und Aromaten herangezogen. Der THC-Gehalt ist zu 5 % auf CH₄ und zu 95 % auf C₃H₆ verteilt worden³. Die verwendete Kohlenwasserstoffverteilung stimmt gut mit Daten aus der Literatur zur durchschnittlichen Emission von Kohlenwasserstoffen von Mittelklassefahrzeugen mit Ottomotor überein [43].

Der Massenstrom des Abgases, der in Abb. 4.4 dargestellt ist, wird in die Gasgeschwindigkeit am Kanaleingang umgerechnet. Dabei wird eine effektive Gesamt-Kanalquerschnittsfläche von 0,005 m² zugrunde gelegt, die jedoch nur etwa 50 % der gesamten Querschnittsfläche darstellt.

Die Porendiffusion im Washcoat wird über das Effektivitätskoeffizienten-Modell berücksichtigt.

³Angabe des Motorherstellers

Die Verwendung von Effektivitätskoeffizienten (η) ist zulässig, da der Reaktionsablauf bei der vom Motor emittierten Gaszusammensetzung ($\lambda \approx 1$) hauptsächlich durch die CO-Oxidation bestimmt wird. Als Gasphasenspezies, aus der sich η bestimmt, wird dementsprechend Kohlenmonoxid verwendet.

Als Anfangstemperatur für den Monolithen wurde 315 K gewählt. Wärmeverluste am Rand des Cannings werden durch Strahlung mit einem Emissionskoeffizienten von 0,8 und durch einen Wärmeübergangskoeffizienten von $80 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ bei einer Umgebungstemperatur von 323 K modelliert.

Tab. 6.8: Stoffwerte des Katalysators, der Isolierung und der Schale

		Monolith	Isolierung	Schale
Wärmeleitfähigkeit (axial)	$[\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}]$	0,44 ^a	0,1 ^a	25
Wärmeleitfähigkeit (radial)	$[\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}]$	0,30 ^a	0,1 ^a	25
Wärmekapazität	$[\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}]$	0,7 ^a	0,8	0,43
Dichte	$[\text{kg}/\text{m}^3]$	540	969	7700

^aWert bei 25°C. Die Temperaturabhängigkeit wird in den Simulationen durch ein Polynom 3. Grades beschrieben.

Abbildung 6.12 zeigt die experimentell aufgenommene Gasphasentemperatur vor und hinter einem unbeschichteten Wabenkörper während des Fahrzyklus am Motorprüfstand, der in Abb. 4.3 wiedergegeben ist. Auf dem unbeschichteten Wabenkörper, der die gleichen Abmessungen, Zelldichte und Wandstärke aufweist wie der beschichtete Katalysator, findet keine Reaktion statt, so dass das thermische Verhalten des Abgassystems ohne Einfluss von endothermen oder exothermen Reaktionen untersucht werden kann. Der Monolith reagiert aufgrund seiner geringen spezifischen Wärmekapazität sehr schnell auf die Temperaturänderungen, die durch den Abgasstrom aufgeprägt werden. Die Temperatur steigt zu Beginn des Fahrzyklus deutlich an, bleibt aber während des Stadtzyklus aufgrund der moderaten Geschwindigkeit von maximal 50 km/h nahezu konstant bei 300°C. Nach 780 Sekunden beginnt der Überland-Zyklus mit einer Beschleunigungsfahrt auf 70 km/h und die Temperatur des Abgasstroms steigt schnell auf Werte über 400°C an. Im Bereich der Maximallast des Motors am Ende des NEFZ mit einer Geschwindigkeit von 120 km/h wird auch die höchste Temperatur mit 570°C erreicht. Zum Vergleich ist in der Abbildung die numerisch berechnete Temperatur am Katalysatorauslass aufgetragen. Für die Simulation sind die in Tabelle 6.8 aufgelisteten Randbedingungen für den Katalysator und das Canning mit Isolierung herangezogen worden. Die numerische Berechnung der Gasphasentemperatur kann das thermische Verhalten des unbeschichteten Wabenkörpers sowohl in den ersten 100 Sekunden der Aufheizphase, in der die Temperatur von 30 auf 240°C stark ansteigt, als auch im weiteren Verlauf des Fahrzyklus mit einer sehr langsamen Temperaturrampe gut wiedergeben. Lediglich am Ende des Zyklus, bei dem der Motor nach der maximalen Geschwindigkeit in den Leerlauf schaltet, fällt die berechnete Gasphasentemperatur nicht schnell genug im Vergleich zur experimentell aufgenommenen Temperatur ab.

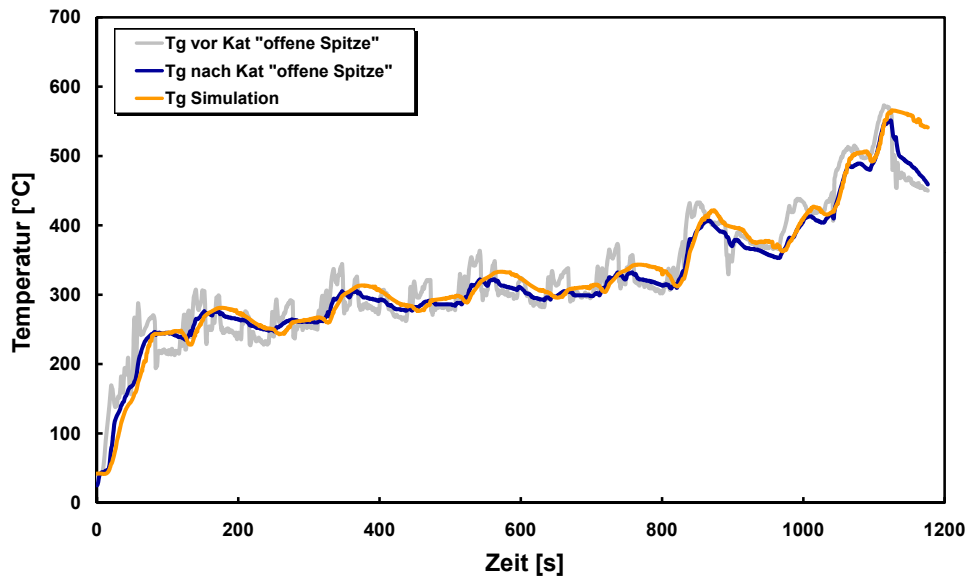


Abb. 6.12: Vergleich zwischen experimentell ermittelter und berechneter Gasphasentemperatur am Katalysatorauslass für einen unbeschichteten Wabenkörper (400 cpsi/6,5 mil) als Funktion der Zeit im Motorprüfzyklus (NEFZ)

Für die Simulation der Abgastemperatur des mit Platin beschichteten Katalysators mit der Bezeichnung HPT ist der in Abschnitt 6.2 näher erläuterte Elementarmechanismus verwendet worden. Die Abb. 4.4 und 4.5 zeigen die sehr stark variierenden λ -Werte, Massenströme und Konzentrationen von THC, CO, NO_x, die als Eingangsgrößen für die Simulationen des Abgaskatalysators dienen. Die numerisch berechnete Temperatur am Katalysatorauslass des Platinkatalysator ist in Abb. 6.13 dargestellt. Zu erkennen ist bei der gemessenen Temperatur der im Vergleich zu den Experimenten mit dem unbeschichteten Wabenkörper deutlich langsamere Temperaturanstieg. Bei den Untersuchungen mit dem HPT-Katalysator ist zusätzlich ein kleiner unbeschichteter Wabenkörper im Vorrohr installiert worden. Dieser besitzt keine katalytische Aktivität, vermindert aber die Temperatur des Abgases vor Eintritt in den nachgeschalteten Platinkatalysator und ermöglicht dadurch verbesserte Rückschlüsse auf den Zündzeitpunkt der Reaktionen. Ein Vergleich der Temperaturrampen des unbeschichteten Wabenkörpers (Abb. 6.12) mit denen des Platinkatalysators (Abb. 6.13) lässt diesen Sachverhalt deutlich werden. Die numerisch berechnete Temperatur nach dem Katalysator stimmt innerhalb der ersten 560 Sekunden sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Ab einer Temperatur von 350°C setzt die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids ein. Beides sind exotherme Reaktionen, die zu einer deutlich erhöhten Temperatur der Gasphase führen. Durch die freigesetzte Reaktionswärme steigt die berechnete Temperatur signifikant über die bei den Experimenten gemessene Temperatur an. Im Weiteren entkoppeln sich beide Temperaturen und es zeigt sich ein paralleler aber um einige Grad Celsius verschobener Verlauf.

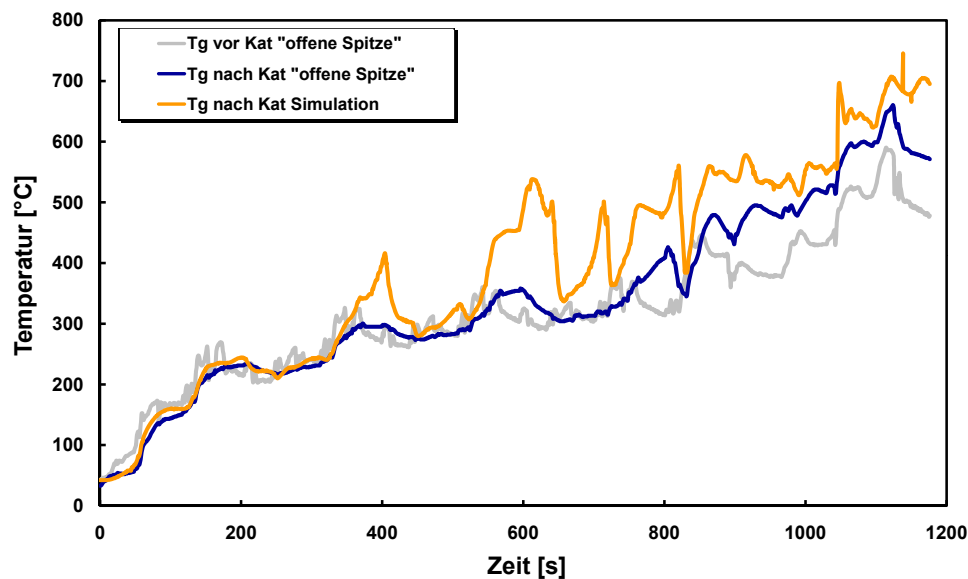


Abb. 6.13: Vergleich zwischen experimentell ermittelter und berechneter Gasphasentemperatur am Katalysatorauslass für Pt/Al₂O₃ (HPT) als Funktion der Zeit im Motorprüfzyklus (NEFZ); langsamere Temperaturrampe durch vorgeschalteten unbeschichteten Wabenkörper

Die Abweichungen bei der berechneten Gastemperatur im Vergleich zur gemessenen haben jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Simulation der Oxidations- und Reduktionsreaktionen auf Platin und können durchaus im Messverfahren begründet sein, z. B. Temperaturmessung nicht unmittelbar am Katalysatorausgang sondern weiter stromabwärts, wo bereits die Abkühlung des Abgases eingesetzt hat. In den Abbildungen 6.14, 6.15 und 6.16 sind die kumulierten Emissionen der Experimente und der numerischen Simulation für die Schadstoffspezies THC, CO und NO_x am Katalysatorauslass während des Fahrzyklus dargestellt. Zu beachten ist bei der Interpretation der Ergebnisse, dass der eingesetzte Platinkatalysator im Gegensatz zu den bei Serienmodellen verwendeten Katalysatoren deutlich kürzer ist, so dass es auch nach Einsetzen des Light-offs zu deutlich erhöhten Durchbrüchen der Schadstoffe kommt.

Die HC-Emissionen im realen Motorabgas bestehen insgesamt aus einer großen Anzahl von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wobei die Produktverteilung zudem noch von der Motorlast und dem λ -Wert abhängt. In den Simulationen wird diese komplexe Zusammensetzung durch ein Gemisch von Methan und Propen angenähert. Der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt in den Experimenten sowie in den Simulationen steigt, bis die Zündtemperatur erreicht ist, kontinuierlich an. Die Emissionen nach dem Katalysator stimmen annähernd mit den Rohemissionen des Motors überein, so dass kein Umsatz zu verzeichnen ist. Die Zündtemperatur von ca. 350°C wird nach 560 Sekunden des Fahrzyklus erreicht. In den Simulationen ist zu diesem Zeitpunkt sowohl ein deutlicher Anstieg in der Gastemperatur zu verzeichnen, was auf eine stark exotherme Reaktion schließen lässt, als auch eine Stagnation der THC-Emission am Katalysatorauslass zu erkennen. Das im Vergleich

zum Methan reaktivere Propen wird zu CO_2 und H_2O oxidiert. Zwar wird bei dieser Temperatur auch schon ein Teil des CH_4 umgesetzt; die vollständige Oxidation setzt aber erst zu Beginn des EUDC-Zyklus nach 780 Sekunden ein. Dies wird verdeutlicht durch den in Abb. 6.13 dargestellten Temperaturanstieg nach ca. 740 s. Ab diesem Zeitpunkt werden in den Simulationen mehr Kohlenwasserstoffe umgesetzt als in den Experimenten, so dass die berechneten THC-Emissionen am Katalysatorende teilweise unter den gemessenen Werten liegen. Insbesondere im Überland-Zyklus ist der berechnete HC-Umsatz fast vollständig während die kumulierten Gesamtkohlenwasserstoffe weiter ansteigen. Der Zündzeitpunkt kann durch das Verhältnis von Methan zu Propen eingestellt werden, da mit wachsendem CH_4 -Gehalt die Temperatur zu höheren Werten verschoben wird. Hinsichtlich der numerischen Berechnung der kumulierten THC-Emissionen zeigt sich, dass die starke Vereinfachung, die HC's in zwei Gruppen zu unterteilen, eine sinnvolle Annahme darstellt, die jedoch dazu führt, dass die numerischen Ergebnisse stark von der angenommenen Eduktzusammensetzung (Verhältnis $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_6$) abhängig ist.

Die CO -Emissionen in Abb. 6.15 verhalten sich bezüglich ihres kumulierten Verlaufs und ihres Zündzeitpunktes ähnlich wie die THC-Emissionen. Das Kohlenmonoxid wird erst über einer Temperatur von 300°C umgesetzt, die nach ca. 560 Sekunden erreicht wird, so dass bis zu diesem Zeitpunkt die kumulierten Emissionen nach dem Katalysator denen vor dem Katalysator entsprechen. Nach der Zündung der Reaktion wird ein Teil des Kohlenmonoxids zu CO_2 oxidiert, der Großteil passiert jedoch den Katalysator. Deutlich ausgeprägter ist die Oxidation des Kohlenmonoxids zu Beginn des EUDC-Zyklus nach 780 Sekunden. Der Umsatz steigt in den Untersuchungen am Motorprüfstand auf über 80 % an. Die Simulation kann zwar diesen Verlauf gut wiedergeben, der Umsatz bricht aber nach rd. 1000 s ein und die gesamten Rohemissionen an CO brechen durch. Dieses Verhalten deutet auf einen Mangel an verfügbaren Sauerstoff hin, was durch Betrachtung der THC-Emissionen und des Sauerstoffsignals nach dem Katalysator (nicht dargestellt) bestätigt wird. Das vorhandene O_2 reagiert bevorzugt mit den Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid, so dass nicht mehr ausreichend Sauerstoff für die Umsetzung des CO zur Verfügung steht.

Die in Abb. 6.16 dargestellten NO -Emissionen - bei der Verbrennung im Motor entsteht zu ca. 98 % NO - weisen den gleichen Verlauf wie das Kohlenmonoxid auf. Bei niedrigen Temperaturen findet kein Umsatz statt und die kumulierten Emissionen vor und nach dem Katalysator sind annähernd gleich. Der Zündzeitpunkt für die Umsetzung der Stickoxide setzt erst nach 820 s im Überlandzyklus bei einer Temperatur von ca. 350°C ein. Die Umsetzung wird im weiteren Verlauf der Simulationen etwas unterschätzt, so dass in den Simulationen mehr Stickoxide durchbrechen als in den Experimenten.

Aufgrund der um den stöchiometrischen Punkt oszillierenden Gaszusammensetzung, wie sie für einen Ottomotor spezifisch ist, steht nicht ausreichend Sauerstoff für die Oxidation des NO zur Verfügung. Stattdessen verläuft die Umsetzung der Stickoxide mithilfe des Kohlenmonoxids nach der Bruttogleichung 2.4. Diese findet jedoch auf der Platinoberfläche nicht als direkte Reaktion zwischen den beiden Edukten statt. In einer stöchiometrischen Abgaszusammensetzung wird das

CO ab einer bestimmten Temperatur oxidiert und stellt dadurch lokal freie Oberflächenplätze für die Dissoziation des NO zur Verfügung. Vor Beginn der CO-Oxidation ist aber die Oberfläche des Katalysators fast vollständig mit Kohlenmonoxid belegt, wie aus Abb. 6.3 für eine magere Abgaszusammensetzung zu erkennen ist. Es stehen zu wenig freie Platinplätze für Adsorption und Zerfall der Kohlenwasserstoffe bzw. für den Zerfall der Stickoxide zur Verfügung, so dass es zu keiner Umsetzung dieser Schadstoffkomponenten kommen kann. Nach Zündung der Kohlenwasserstoff- und CO-Reaktion nimmt die Zahl der freien Oberflächenplätze zu und ermöglicht eine Zunahme der NO-Dissoziation.

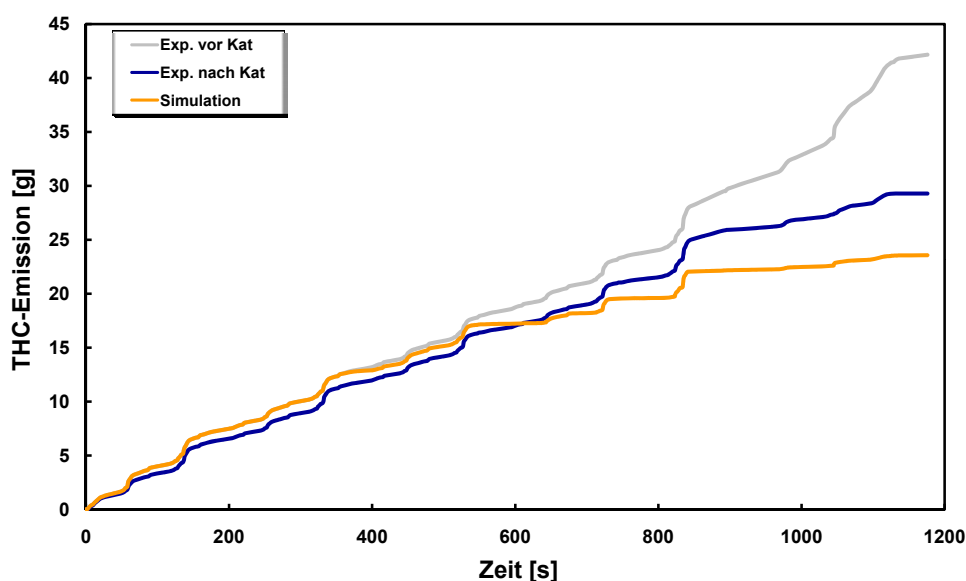


Abb. 6.14: Vergleich zwischen experimentell ermittelte und berechnete THC-Emissionen (kumuliert) für Pt/Al₂O₃ (HPT) als Funktion der Zeit im Motorprüfzyklus (NEFZ)

Die Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen Emissionen von THC, CO und NO im außerstädtischen Fahrzyklus nach rd. 1000 Sekunden lassen sich bei Betrachtung des Sauerstoffsignals bzw. λ -Wertes nach dem Katalysator erklären. Die Oxidation der Kohlenwasserstoffe wird bei höheren Temperaturen deutlich überschätzt und es findet eine vollständige Umsetzung statt. Der O₂-Gehalt in der stöchiometrischen Gaszusammensetzung liegt im Bereich von 1-2 Vol.-% und der Sauerstoff wird bei der numerischen Simulation im EUDC-Zyklus aufgrund der KW-Oxidation nahezu vollständig verbraucht. Der λ -Wert liegt in den Experimenten bei einem Wert von 0,98 und in den Rechnungen aufgrund des hier fehlenden Sauerstoffs noch deutlich darunter. In dieser fetten Abgaszusammensetzung wird nahezu die gesamte Platinoberfläche, wie aus Abb. 6.3 zu erkennen ist, mit CO belegt. Durch den Mangel an O₂ kann das Kohlenmonoxid nicht oxidiert werden und es können, wie oben erläutert, nicht genügend freie Oberflächenplätze für die Dissoziation des Stickstoffmonoxids bereit gestellt werden, so dass bei der numerischen Berechnung der CO- und NO-Konzentrationen kein Umsatz festzustellen ist.

Für die Umsetzung der anderen Abgaskomponenten und die Leistungsfähigkeit des Platinkatalysators ist im Wesentlichen der Zündzeitpunkt entscheidend. Dieser wird von den Simulationen insgesamt gut wiedergegeben. Zu beachten ist bei der Interpretation der Ergebnisse, dass sich in den Experimenten durch einen zusätzlich eingebauten Wabenkörper eine langsamere Temperaturrampe ergibt. Dieser im Vergleich zu Laborexperimenten und zu herkömmlichen NEFZ-Untersuchungen langsame Temperaturanstieg stellt die detaillierte Modellierung vor eine große Herausforderung, da nicht nur die Kinetik sondern auch das thermische Verhalten des Katalysators richtig beschrieben werden müssen. Bei schnelleren Aufheizrampen, wie sie z. B. auch unter realistischen Bedingungen im Fahrzeug auftreten, verkleinert sich der Fehler beim Zündzeitpunkt deutlich. Beim Kaltstart des Motors kann sich der Katalysator schon nach 200 s auf eine Temperatur von 500°C aufheizen [7]. In den Untersuchungen in dieser Arbeit erreicht der Monolith die gleiche Temperatur erst nach rd. 1000 Sekunden.

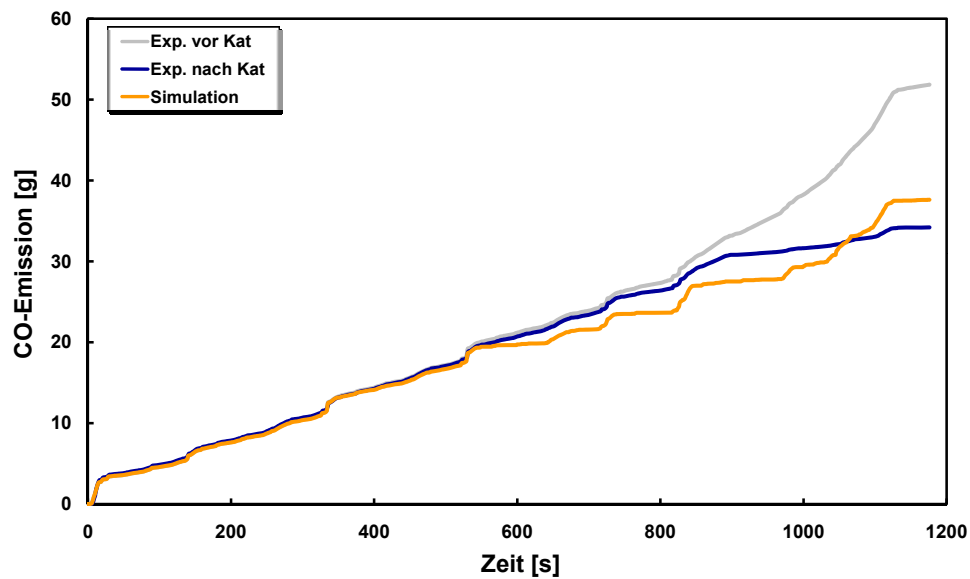


Abb. 6.15: Vergleich zwischen experimentell ermittelte und berechnete CO-Emissionen (kumuliert) für Pt/Al₂O₃ (HPT) als Funktion der Zeit im Motorprüfzyklus (NEFZ)

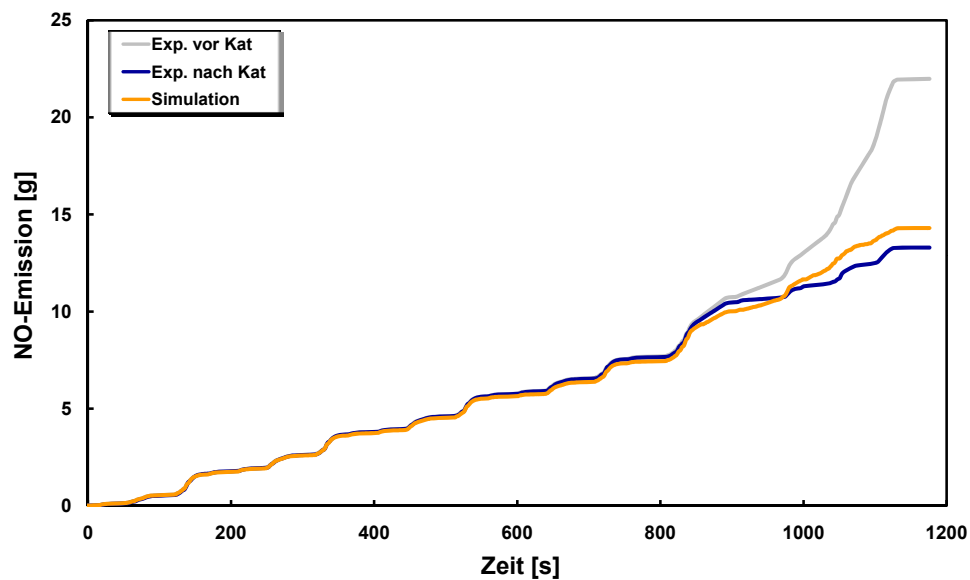


Abb. 6.16: Vergleich zwischen experimentell ermittelte und berechnete NO-Emissionen (kumuliert) für Pt/Al₂O₃ (HPT) als Funktion der Zeit im Motorprüfzyklus (NEFZ)

7 Platin und Barium auf Aluminiumoxid

7.1 Hintergrund

Diesel- und Mager-Mix-Motoren weisen gegenüber Ottomotoren eine deutlich bessere CO_2 -Bilanz auf, da sie mit sauerstoffreicher Brennluft den Kraftstoff effektiver verwerten können. Allerdings ist das Problem der Abgasreinigung in sauerstoffreichen Abgasen im Gegensatz zum Ottomotor, bei dem Drei-Wege-Katalysatoren zum Einsatz kommen, bislang ungelöst. Zukünftig erfordern die gesetzlichen Abgasvorschriften Euro 5 und Euro 6 Maßnahmen hinsichtlich der NO_x -Minderung, die über innermotorische bzw. verbrennungsseitige Verbesserungen hinausgehen.

Einen viel versprechenden Ansatz zur NO_x -Minderung stellt der sogenannte NO_x -Speicherkatalysator dar. Diese Technologie basiert auf der Einspeicherung der Stickoxide im Katalysator in Form von Nitraten, die jedoch beseitigt werden müssen, sobald die Speicherkapazität des Katalysators erschöpft ist. Die Regeneration des mit Nitraten beladenen Speicherkatalysators erfolgt in regelmäßigen Zeitabständen durch gezielte kurze Anfettung des Luft-/Kraftstoffgemisches, wodurch ein CO - und H_2 -reiches Abgas entsteht. Damit werden sowohl die Nitrate zersetzt als auch die desorbierten Stickoxide reduziert. Das System kommt daher ohne zusätzliche Betriebsmittel aus. Bisherige Nachteile dieser Technologie liegen im etwas erhöhten Kraftstoffverbrauch durch die periodische Motoranfettung, insbesondere aber in einer zu geringen Katalysator-Lebensdauer.

Die Entwicklung solcher Konzepte und die Auslegung der Abgasanlage sind ein komplexer Prozess, welcher ein simulationsunterstütztes Vorgehen erfordert, um Kosten und Entwicklungszeiten zu verkürzen. Voraussetzung für die Entwicklung von Simulationsmodellen ist ein tiefgreifendes Verständnis der physikalischen und chemischen Prozesse auf dem Katalysator, zu dessen Erlangung die gezielte experimentelle Analyse und die darauf aufbauende mathematische Modellbildung und numerische Simulation des Katalysatorsystems unerlässlich sind.

Für die Modellierung des NO_x -Speicherkatalysators ($\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ist der auf dem molekularen Geschehen basierende Reaktionsmechanismus an Platin, der in Kapitel 6 erläutert ist, um mehrere Globalreaktionen für die NO_x -Speicherung an Barium und die Regeneration erweitert worden. Die Kombination des auf Elementarschritten basierenden Mechanismus auf Platin mit Globalreaktionen für die NO_x -Sorptions und anschließende Regeneration des Speichermaterials bietet mehrere Vorteile. Der im vorherigen Kapitel anhand von Experimenten im Flachbettreaktor

und im Motorprüfstand getestete Mechanismus liefert eine detaillierte Beschreibung der in der Mager- und Fettphase ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Basierend auf den numerisch berechneten Konzentrationsverläufen der Gasphasenspezies, die durch Verwendung des Reaktionsmechanismus über einen breiten Parameterbereich (Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Konzentration) interpolierbar sind, kann ein Modell für die Aufnahme von NO_x an Barium entwickelt werden. Da die genauen Vorgänge während der Einspeicherung und Regeneration noch nicht im Detail bekannt sind, muss auf Globalreaktionen zurückgegriffen werden. Die Verwendung von Elementarmechanismen setzt ein physikalisch-chemisches Verständnis der ablaufenden Reaktionen voraus (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Die Verwendung von auf Elementarreaktionen basierenden Mechanismen bietet zudem den Vorteil, dass ein detaillierter Einblick in die Reaktionen an der Edelmetallkomponente gewährt wird. Durch Betrachtung der Oberflächenbelegung über die Länge des Katalysators und als Funktion der Temperatur können die Zustände vor und nach der Zündung von Reaktionen untersucht und auftretende Hemmeffekte identifiziert werden.

Die Übertragung des für $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entwickelten Mechanismus auf einen Platin-haltigen Bariumkatalysator liefert wichtige Informationen über den Einfluss der Washcoatbestandteile (hier Barium) auf die an der Edelmetallkomponente ablaufenden Reaktionen, die bei alleiniger Betrachtung des NSC-Systems nicht auffallen. In Abschnitt 7.3 wird gezeigt, dass die Barium-haltige Probe eine deutlich geringere katalytische Oxidationsaktivität als der Platinkatalysator aufweist. Auf der anderen Seite kann in der Fettphase eine gesteigerte Aktivität für die Reduktion der Stickoxide festgestellt werden (s. a. Abschnitt 7.4).

Für die numerische Berechnung des NSC-Systems sind im Wesentlichen die gleichen Eingabedaten wie in Kapitel 6 für den Platin-Katalysator verwendet worden (vgl. Tab. 6.7). Eine Ausnahme bildet dabei das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ für Platin in der Magerphase unter zyklischen Bedingungen, welches gegenüber den vorherigen Berechnungen reduziert werden musste, um die geringere katalytische Aktivität der Barium-Probe zu berücksichtigen. Im detaillierten Modell beeinflusst der Faktor $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ direkt die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit und ist für Platin von 25 (Mager-/Fett-Wechsel) auf einen Wert von 8 reduziert worden (s. a. Abschnitt 7.3). Die Ergebnisse bezüglich der reduzierten katalytischen Aktivität von Barium-haltigen Katalysatoren decken sich mit bereits veröffentlichten Literaturdaten, die von einer geringeren NO- und Kohlenwasserstoff-Oxidationsaktivität berichten [130]. Eine weitere Änderung in den Simulationen betrifft die unter fetten Bedingungen auftretende höhere Aktivität der Katalysatorprobe mit Barium im Vergleich zu $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Eine mögliche Ursache liegt in der Reduzierung der CO-Inhibierung der Reduktionsreaktionen an Platin aufgrund der Anwesenheit von Barium, das weitere Adsorptionsplätze zur Verfügung stellt. In den Simulationen wird dies durch eine Verringerung der CO-Bedeckungsabhängigkeit der NO-Reduktion mit Wasserstoff berücksichtigt, vgl. Tab. 6.5. Der Wert für die Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie ($\varepsilon_{\text{CO(s)}}$) ist von 80 auf 50 kJ/mol reduziert worden.

7.2 Modellbildung

7.2.1 Shrinking-Core-Ansatz

Der Simulation der NO_x -Sorption an Barium liegt die Modellvorstellung einer diffusionslimitierten Speicherung, das sogenannte Shrinking-Core-Modell, zugrunde [28, 36, 57, 62, 139]. Die in Abb. 3.2 gezeigten TEM-Aufnahmen haben ergeben, dass die Bariumcluster eine poröse Struktur mit einem Durchmesser von ca. 100 nm aufweisen. Die Modellvorstellung des Shrinking-Core basiert nun auf der Tatsache, dass $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ein deutlich größeres molares Volumen ($80,66 \text{ cm}^3/\text{mol}$) aufweist als BaCO_3 ($46,00 \text{ cm}^3/\text{mol}$) [140, 141]. Wenn Stickoxide aus der Gasphase eingespeichert werden, wandelt sich das Bariumcarbonat in Bariumnitrat um, z. B. nach Gl. 7.1. Basierend auf der porösen Struktur der Bariumcluster und davon ausgehend, dass sich sein Gesamtvolumen nicht ändert, führt die Volumenvergrößerung des sich bildenden Nitrates dazu, dass sich die Poren verengen. In Abb. 7.1 ist die Riss- und Porenbildung im Bariumcluster während der Speicherung und Regeneration dargestellt. Es entsteht durch die Sorption von NO_x eine dichte Nitratschicht an der Außenseite des Clusters. Dadurch wird die weitere Diffusion der Stickoxide in das Korn hinein behindert. Mit zunehmender Dauer der Einspeicherung wächst die Nitratschicht an, so dass die Diffusionsschicht immer größer und damit die Einspeicherung schlechter wird. Diese Diffusionslimitierung stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Einspeicherprozesses dar [57].

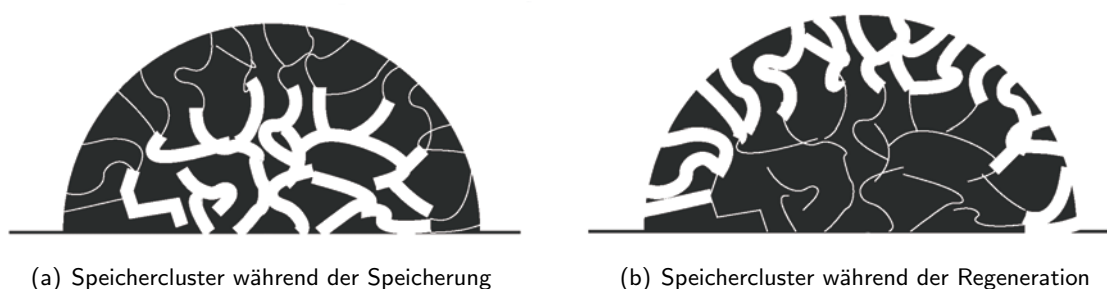
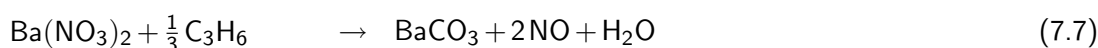
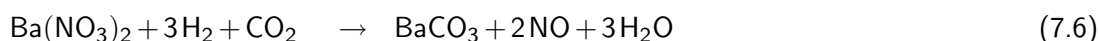
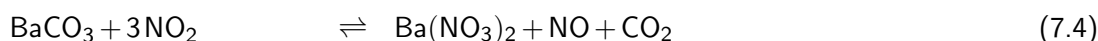
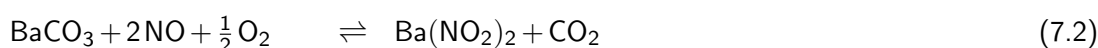
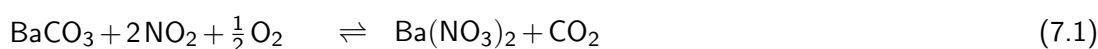


Abb. 7.1: Riss- und Porenbildung im Bariumcluster während der Mager-/Fett-Phase [139]

Mit Beginn der Regeneration öffnen sich die Poren des Clusters wieder und die Diffusion des Reduktionsmittels zum Bariumnitrat wird erleichtert. In Abb. 7.1 ist ein Bariumcluster während der Fettphase mit einem hohen Anteil an Reduktionsmitteln dargestellt. Zu erkennen sind die durch die Regeneration geöffneten Poren. Die Regeneration des Speichermaterials ist daher kein diffusionslimitierter Prozess mehr sondern wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktionsreaktionen bestimmt.

7.2.2 Reaktionsmechanismus

Die Beschreibung des NO_x-Speicherkatalysators basiert auf drei reversiblen Speicherreaktionen an Bariumcarbonat und drei Regenerationsreaktionen des Bariumnitrats. Zwar gibt es in der Literatur zahlreiche Modelle zur Speicherung/Regeneration von Stickoxiden an Barium, allerdings kein auf Elementarschritten beruhendes. Daher sind die Reaktionen in der Mager- als auch in der Fettphase in dieser Arbeit als Globalreaktionen modelliert.



Beschrieben wird die Aufnahme der Stickoxide an Barium durch drei Speicherreaktionen. XRD-Untersuchungen des Modellkatalysators haben ergeben, dass von Bariumcarbonat als Speicherstelle unter den vorliegenden Bedingungen auszugehen ist, da sich Bariumoxid bzw. -hydroxid bei Anwesenheit von CO₂ und H₂O schon bei Raumtemperatur zu Carbonat umwandelt [13]. Die Aufnahme von Stickstoffdioxid unter Bildung von Bariumnitrat stellt die erste Reaktion (Gl. 7.1) dar. Durch die Bildung der Nitrate aus Carbonat wird während der Speicherung CO₂ freigesetzt. Stickstoffmonoxid kann in Anwesenheit von Sauerstoff auch direkt eingespeichert werden, wobei sich zuerst Bariumnitrit (Ba(NO₂)₂) bildet. Diese Reaktion trägt der experimentellen Beobachtung von Bariumnitrit Rechnung, die mehrfach in der Literatur erwähnt wird [21, 22]. Das Bariumnitrit stellt jedoch nur ein Zwischenprodukt dar, welches nach kurzer Zeit zu Nitrat weiteroxidiert wird (Gl. 7.3). Des Weiteren kann es auch zur direkten Speicherung von NO₂ an Bariumcarbonat ohne Beteiligung von O₂ und der gleichzeitigen Freisetzung von NO kommen. Dabei disproportioniert der Stickstoff im NO₂ (+IV) zu Stickstoff mit der Oxidationszahl +II im NO und +V im Nitrat. Diese Reaktion ist in der Literatur über NO_x-Speicherkatalysatoren als „Disproportionierungsreaktion“ bekannt.

Für die Reaktion der Stickoxide an Barium ist im detaillierten Modell ein Shrinking-Core-Ansatz mit inaktivem Kern [36] verwendet worden, der die diffusionslimitierte Einspeicherung in der Magerphase berücksichtigt. Die TEM-Untersuchungen (Abschnitt 3.2.2 und Abb. 7.2, rechts) der Modellkatalysatoren haben ergeben, dass die Bariumcluster eine poröse Struktur und einen Durch-

messer von ca. 100 nm aufweisen, so dass die Annahme einer Diffusionslimitierung während der Speicherung der Stickoxide gerechtfertigt erscheint. Bei vielen experimentellen Untersuchungen ist beobachtet worden, dass bei der Aufnahme der Stickoxide nur ca. 20 % der auf den Katalysator aufgetragenen Speicherkomponente effektiv genutzt werden. Ausgehend von großen Bariumpartikeln bedeutet dies, dass nur die äußere Schicht an der Reaktion partizipiert und der innere Teil des Partikels für die Speicherung nicht zur Verfügung steht (inaktiver Kern). In Abb. 7.2 ist ein Bariumcluster mit einem inaktiven Kern und einer äußeren Nitratschicht, die die Diffusion in das Partikel hinein behindert, abgebildet.

Die numerische Umsetzung des Shrinking-Core-Ansatzes beruht auf der diffusionslimitierten Einspeicherung der Stickoxide als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Ausgehend davon, dass die Umwandlung von Carbonat zu Nitrat an der Reaktionsfront nicht durch die Reaktionsgeschwindigkeit sondern von dem Transport der Edukte in das Partikel hinein bestimmt wird, stellt sich ein quasi-stationärer Zustand ein. Unter dieser Voraussetzung können die Geschwindigkeitsansätze für Diffusion und Reaktion gleichgesetzt werden. Eine detaillierte Herleitung des Shrinking-Core-Modells ist im Anhang zu finden.

Beispielhaft kann für die NO_2 -Speicherung (Gl. 7.1) der in Gl. 7.8 dargestellte Geschwindigkeitsansatz mit einem Anteil für die Hin- und die Rückreaktion abgeleitet werden. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion (k_f) sind über einen einfachen Arrhenius-Ansatz mit einem präexponentiellen Faktor und einer Aktivierungsenergie modelliert. Die Rückreaktion (k_b) wird in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstanten der Speicherreaktion ausgedrückt, die wiederum eine Funktion der Reaktionsenthalpie und -entropie ist. Die thermodynamischen Daten für $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ sind aus Literaturdaten berechnet worden [142]. Während der Speicherung bildet sich eine Nitratschicht der Dicke ℓ aus. Daher steigt der Inhibierungsterm τ in Gl. 7.11 an. Der effektive Geschwindigkeitskoeffizient $\tilde{k}_f$ wird kleiner und die Reaktionsgeschwindigkeit der Einspeicherung verlangsamt sich. Der effektive Diffusionskoeffizient D_s beschreibt den Transport der Stickoxide innerhalb des Bariumpartikels und hängt stark von der Reaktionstemperatur ab. Der Diffusionskoeffizient besitzt zwar eine physikalische Bedeutung, der Wert für jede Temperatur ist aber aus den Experimenten abgeleitet worden. Die ermittelten Werte liegen zwischen denen für die Diffusion von Gasen in porösen Festkörpern ($1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ [85]) und denen für konfigurale Diffusion ($1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ [86]).

$$\dot{n}_{\text{NO}_2-\text{O}_2-\text{Ba}} = \tilde{k}_f \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}^{0.25} \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3} - \tilde{k}_b \cdot C_{\text{CO}_2}^{0.5} \cdot \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2} \quad (7.8)$$

$$\tilde{k}_f = \frac{k_f}{1 + k_f \cdot C_{\text{O}_2}^{0.25} \cdot \tau}; \quad \tilde{k}_b = \frac{k_b}{1 + k_f \cdot C_{\text{O}_2}^{0.25} \cdot \tau} \quad (7.9)$$

$$k_f = A_f \cdot \exp\left[-\frac{E_{a_f}}{RT}\right]; \quad k_b = \frac{k_f}{K_{\text{NO}_2-\text{O}_2-\text{Ba}}^{\text{eq}}} = \frac{k_f}{\exp\left(-\frac{\Delta_R H}{RT} + \frac{\Delta_R S}{R}\right)} \quad (7.10)$$

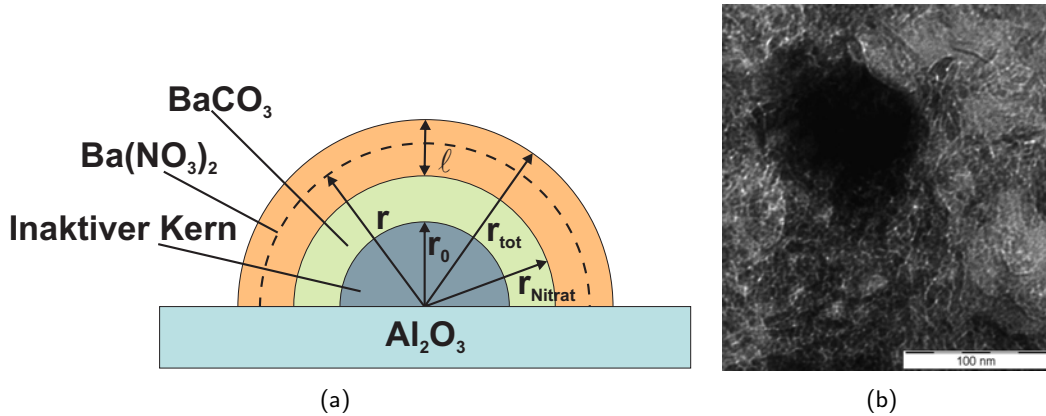


Abb. 7.2: (a) Modellvorstellung des Shrinking-Core mit inaktivem Kern, (b) TEM-Aufnahme eines Barium Clusters

$$\tau = \frac{\ell}{D_s} \cdot \frac{r_{\text{Nitrat}}}{r_{\text{tot}}} \cdot F_{\text{cat/geo}} \quad (7.11)$$

Die Bedeckung des Bariums bezieht sich auf den maximal verfügbaren Anteil, d. h. ohne inerten Kern und ergibt sich aus den Anteilen von Bariumnitrat und -nitrit, $\Theta = \Theta_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} + \Theta_{\text{Ba}(\text{NO}_2)_2}$. Streng genommen stellen $\Theta_{\text{Ba}(\text{NO}_2)_2}$ und $\Theta_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$ keine Bedeckungen sondern einen Molenbruch bezüglich der gesamten theoretisch verfügbaren Menge an Bariumcarbonat dar. Die Dicke der Nitratschicht kann in Abhängigkeit der Bedeckung und der Radien des Partikels bzw. des inerten Kerns ausgedrückt werden, $\ell = r_{\text{tot}} - (r_{\text{tot}}^3 - \Theta \cdot (r_{\text{tot}}^3 - r_0^3))^{1/3}$. Auf die gleiche Weise kann auch die Position der Nitrat-Carbonat Grenzschicht durch die gleichen Parameter beschrieben werden,

$$r_{\text{Nitrat}} = r_{\text{tot}} \left[1 - \Theta + \left(\frac{r_0}{r_{\text{tot}}} \right)^3 \cdot \Theta \right]^{1/3}.$$

Die Bariumspeicherkomponente wird in der kurzen Fettphase durch die reichlich vorhandenen Reduktionsmittel wieder regeneriert. Das Bariumnitrat kann sowohl mit Kohlenmonoxid oder Wasserstoff als auch mit Propen regeneriert werden [29, 30, 31]. Bei der Regeneration wird Stickstoffmonoxid freigesetzt und es bildet sich wieder die Speicherkomponente Bariumcarbonat. Bei der Reaktion mit H_2 kommt es zur Bildung von Bariumoxid, das sich aber unter den gegebenen Reaktionsbedingungen durch Reaktion mit Kohlendioxid zu Carbonat umwandelt. Daher ist die Regeneration mit Wasserstoff und die Bildung von BaCO_3 in einem Reaktionsschritt zusammengefasst worden. Als weitere Reaktion ist die Regeneration mit Propen hinzugenommen worden, die jedoch aufgrund der geringen C_3H_6 -Konzentration in der Fettphase von untergeordneter Bedeutung ist. Da die Reduktion der zuvor eingespeicherten Stickoxide ein sehr schneller Prozess ist, sind die Reaktionen als Globalreaktionen mittels eines Arrhenius-Ansatzes aber ohne Inhibierungsterm modelliert worden. Die bei der Regeneration freiwerdenden Stickoxide reagieren mit den anderen

Gasphasenspezies am Platin nach den im Elementarmechanismus angegebenen Reaktionspfaden weiter.

Die kinetischen Daten der Speicherreaktionen sind durch einen Vergleich der Simulationen mit NO_x -Langzeitspeicherexperimenten (LTS) validiert worden (vgl. Abb. 7.3). Die Regeneration des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in der Fettphase mit den Reduktionsmitteln CO , H_2 und C_3H_6 ist an Untersuchungen der zyklischen Mager-/Fett-Wechsel (Abb. 7.5) parametrisiert worden. Hinzu kommt der Einfluss des Bariums auf die katalytische Aktivität des Speicherkatalysators, die für die Magerphase ebenfalls aus den Langzeitspeicherexperimenten und für die Fettphase aus den stationären Untersuchungen abgeleitet werden kann.

7.3 Simulation der NO_x -Langzeitspeicher-Experimente

In Abb. 7.3 sind die ersten 800 Sekunden der Langzeitspeichermessungen mit einer Gesamtdauer von rd. 4000 s für den NO_x -Speicherkatalysator mit Platin als Edelmetallkomponente und Barium als Speicherkomponente abgebildet. Der Katalysator ist vor Beginn der Experimente vollständig regeneriert worden. Der NSC wird danach mit einer mageren Abgaszusammensetzung beaufschlagt und die Änderung der Stickoxidkonzentration verfolgt.

Die NO_x -Speicherung ist charakterisiert durch eine vollständige Aufnahme zu Beginn der Messung und ein langsames Durchbrechen der Stickoxide im weiteren Verlauf. Mit wachsender Zykluszeit wandelt sich immer weniger Carbonat zu Nitrat um, da sich die Poren des Bariumclusters verschließen, so dass die Stickoxide an der Diffusion in das Partikel hinein gehindert werden. Trägt man den integralen Wert der bei den LTS-Experimenten sorbierten Stickoxidmenge über der Temperatur auf, so beschreibt der Verlauf eine Glockenkurve mit einem Maximum zwischen 350 und 400°C. Zu beachten ist, dass die Speicherkapazität des Katalysators unabhängig von der Temperatur ist, jedoch ist der Transport der Stickoxide in das Partikel hinein bei niedrigen Temperaturen diffusionslimitiert. So ist bei einer Temperatur von 250°C nach 800 s die Speicherung noch nicht beendet. Bei 450°C hingegen werden schon nach 220 s keine Stickoxide mehr aufgenommen, da bei dieser Temperatur die Zersetzung der Nitrate an Einfluss gewinnt. Thermodynamische Berechnungen von Schneider [59] zur thermischen Stabilität von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zeigen, dass sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur in Richtung Bariumoxid bzw. -carbonat verschiebt. Zudem weist Bariumnitrat einen vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt von 590°C auf [141].

Nachdem kein NO_x mehr eingespeichert werden kann, wird die Stickoxidkonzentration in der Gasphase nur von der Oxidationsaktivität des NSC bzw. bei höheren Temperaturen vom thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt. Durch einen Vergleich der NO - und NO_2 -Konzentrationen in den Abbildungen 6.7 und 7.3 wird deutlich, dass durch Zusatz von Barium die katalytische Aktivität für die NO -Oxidation reduziert wird. Olsson et al. berichten ebenfalls über eine verminderte

HC- und NO-Oxidationsaktivität für einen Bariumkatalysator [130]. Insbesondere wird bei niedrigen Temperaturen, bei denen der Umsatz nicht vom thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt wird, im Vergleich zum Platinkatalysator weniger NO zu NO₂ umgesetzt. Die Charakterisierung der Katalysatoren hinsichtlich der Partikelgröße zeigt, dass die Platinpartikel auf dem NSC-System kleiner sind als auf dem Pt/Al₂O₃-Katalysator. Kleinere Partikel führen im Allgemeinen zu einer höheren katalytischen Aktivität, da mehr aktive Oberfläche für die heterogenen Reaktionen zur Verfügung steht. Somit wäre zu erwarten, dass die Oxidationsreaktionen an dem Pt/Ba/Al₂O₃-Katalysator ausgeprägter ablaufen. Allerdings ist in Abschnitt 6.3.3 dargelegt worden, dass die Aktivitätsunterschiede zwischen Platin- und Platin/Barium-Katalysatoren durch die Bildung von Platinoxid erklärt werden können. In Sauerstoff-reicher Gasatmosphäre bildet sich bei der Bariumhaltigen Probe im Vergleich zum reinen Platinkatalysator mehr Platinoxid. Durch den basischen Washcoatzusatz (Barium) wird lokal die Elektronendichte des Platin erhöht, was die Bildung von PtO erleichtert. Der Effekt wird noch durch die kleinere Partikelgröße des Platins auf dem NSC verstärkt, da kleinere Metallcluster unter mageren Bedingungen schneller oxidiert werden können. Um die geringere katalytische Aktivität des NSC mit den Modellen richtig abbilden zu können, ist das $F_{\text{cat/geo}}$ in der Magerphase für Platin in den Simulationen von 25 (bei Pt/Al₂O₃, s. a. Tab. 6.7) auf 8 reduziert worden. Neben der Untersuchung der katalytischen Aktivität für die NO-Oxidation dienen die LTS-Experimente vor allem zur Ermittlung der Parameter für das Shrinking-Core-Modell in der Magerphase. So sind die kinetischen Daten für die Speicherreaktionen an Barium durch Vergleich mit den experimentellen Werten abgeschätzt worden. Der Radius der Bariumpartikel, der in den Shrinking-Core-Ansatz (Gl. 7.11) einfließt, erschließt sich aus den TEM-Untersuchungen des NSC. Diese haben einen mittleren Durchmesser von 100 nm ergeben. Der inaktive Kern, der nicht zur Aufnahme der Stickoxide zur Verfügung steht, wird mit einem Durchmesser von 90 nm angenommen. Damit werden rd. 75 % des Bariums nicht genutzt, was gut mit experimentellen Untersuchungen übereinstimmt. Die Speicherkapazität des Katalysators ist bei der Modellierung unabhängig von der Temperatur und nimmt einen konstanten Wert an. In anderen publizierten Modellen wird hingegen eine temperaturabhängige Speicherkapazität angenommen [34, 35]. Der Transport der Stickoxide in das Partikel hinein geht über den Diffusionskoeffizienten D_s in das Modell mit ein. Bei niedrigen Temperaturen ist der Stofftransport deutlich stärker diffusionslimitiert als bei höheren Temperaturen. So beträgt der Diffusionskoeffizient bei 250°C 10⁻¹² m²/s während bei 450°C Werte erreicht werden, die drei Größenordnungen größer sind. Der Inhibierungsterm in Gl. 7.11 wird mit wachsender Nitratschichtdicke größer, wodurch sich der effektive Geschwindigkeitskoeffizient der Speicherung $\tilde{k}_f$ reduziert und die Reaktion insgesamt verlangsamt wird. Die in Abb. 7.3 dargestellten Ergebnisse weisen eine gute Übereinstimmung bezüglich des NO- und NO₂-Konzentrationsverlaufs auf.

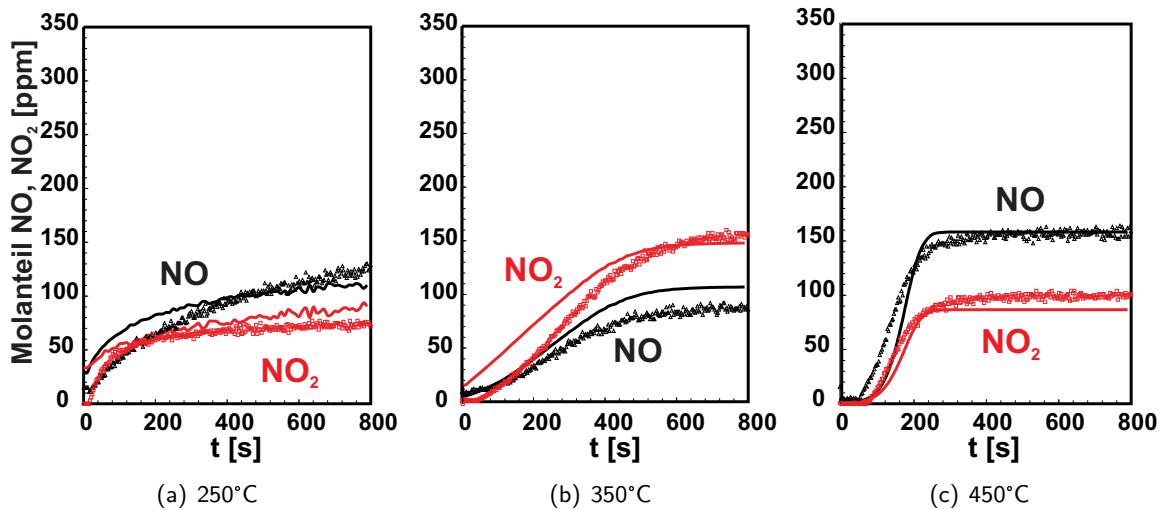


Abb. 7.3: NO_x -Langzeitspeicher Experimente für $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen; Vergleich von Experiment ($\triangle$, $\square$) und Simulation (—); Magerphase: 200 ppm NO, 40 ppm NO_2 , 60 ppm C_3H_6 , 0,04 Vol.-% CO, 12 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% CO_2 , 10 Vol.-% H_2O , Balance N_2

7.4 Simulation der stationären Untersuchungen

Die numerische Simulation der Versuche unter stationären Fettbedingungen sind in Abb. 7.4 dargestellt. Diese Untersuchungen haben das Ziel, den Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die NO-Reduktion zu betrachten. Anhand dieser Ergebnisse kann zudem der Einfluss von Barium auf die Reaktionen unter Reduktionsmittel-reicher Gasatmosphäre evaluiert werden. Im vorherigen Abschnitt ist der negative Einfluss von Barium auf die Oxidationsreaktionen, insbesondere der NO-Oxidation, beschrieben worden.

Ein Vergleich der Ergebnisse für die Fettphase bei den stationären Untersuchungen des $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (Abb. 6.6) mit den hier für Pt/Ba abgebildeten zeigt die gesteigerte katalytische Aktivität der Barium-haltigen Probe. Die Reduktion des Stickstoffmonoxids mit Wasserstoff findet beim NSC schon bei 250°C statt, bei der reinen Platinprobe ist hingegen kein Umsatz zu erkennen. Bei höheren Temperaturen ist der Umsatz unabhängig von der H_2 -Konzentration, aber auch in Abwesenheit von H_2 ist eine größere Aktivität im Vergleich zum $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zu verzeichnen. Der Einfluss von Barium ist zudem bei 350°C ausgeprägter als bei 450°C, da bei $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ auch ohne Barium am Ende des Katalysators Vollumsatz erreicht wird.

Die gesteigerte katalytische Aktivität des Platin-Barium-Katalysators im Vergleich zum reinen Platinkatalysator unter reduzierenden Bedingungen kann zum Teil mit einer verminderten Inhibierung durch Kohlenmonoxid erklärt werden. In Abb. 6.3 ist die Oberflächenbelegung des Platins unter einer Reduktionsmittel-reichen Abgaszusammensetzung veranschaulicht. Die Oberfläche ist über

einen großen Temperaturbereich mit CO belegt, was zu einer reversiblen Deaktivierung des Katalysators führt, da nicht ausreichend freie Platinplätze für katalytische Reaktionen bereitstehen. Das Barium stellt weitere Adsorptionsplätze für das Kohlenmonoxid zur Verfügung und reduziert somit die Inhibierung der Reduktionsreaktionen. Dieser Sachverhalt wird bei der numerischen Simulation durch eine geringere Oberflächenabhängigkeit ($\varepsilon_{\text{CO(s)}}$) der Reduktionsreaktion mit adsorbiertem Wasserstoff, $\text{H(s)} + \text{NO(s)} \rightarrow \text{OH(s)} + \text{N(s)}$, berücksichtigt. Im detaillierten Mechanismus für den Pt/ Al_2O_3 -Katalysator, der im vorigen Kapitel erörtert worden ist, erhöht sich die Aktivierungsenergie der Elementarreaktion bei vollständiger Bedeckung mit CO um $\varepsilon_{\text{CO(s)}}=80 \text{ kJ/mol}$. Durch die Zugabe von Barium als zusätzlichen Washcoatbestandteil und der damit einhergehenden Verringerung der CO-Inhibierung, wird bei den Pt/Ba-Simulationen eine kleinere Oberflächenabhängigkeit von $50 \text{ kJ/mol} \cdot \Theta_{\text{CO(s)}}$ angenommen. Das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche von Platin in der Fettphase wird bei der Modellierung des NSC, wie in Kapitel 6, mit einem Wert von 41 angesetzt.

Die numerische Simulation der NO-Reduktion an Pt/Ba/ Al_2O_3 ist in der Lage, den experimentell ermittelten Konzentrationsverlauf von Stickstoffmonoxid über die Länge des Katalysators zu beschreiben. Durch die geringere Abhängigkeit der NO-Reduktion mit Wasserstoff von der CO-Bedeckung kann die gesteigerte katalytische Aktivität der Barium-haltigen Probe bei den untersuchten Temperaturen gut wiedergegeben werden. Größere Abweichungen bestehen lediglich für die Berechnung des Konzentrationsverlaufs in Abwesenheit von Wasserstoff. Unter diesen Bedingungen wird das NO mit CO bzw. C_3H_6 reduziert. Da dieser Schritt nicht als direkte Reaktion zwischen CO- und NO-Molekülen auf der Platinoberfläche stattfindet, sondern auf der Dissoziation des NO basiert (vgl. Abschnitt 6.4), ist dieser Reaktionspfad deutlich langsamer als die Umsetzung mit Wasserstoff. Beim Vergleich mit dem Platinkatalysator zeigt sich, dass die Zugabe von Barium nicht nur zu einer geringeren CO-Inhibierung der NO-Reduktion mit Wasserstoff führt, sondern dass auch die Zersetzung des Stickstoffmonoxids gefördert wird. Diese Elementarreaktion weist ebenfalls eine von der Bedeckung mit Kohlenmonoxid abhängige Aktivierungsenergie auf (s. a. Tab. 6.5). Bei der Simulation des NSC in der Fettphase hat sich jedoch gezeigt, dass eine Reduzierung oder sogar der Wegfall von $\varepsilon_{\text{CO(s)}}$ bei dieser Reaktion nicht ausreicht, um die gesteigerte Aktivität zu beschreiben. Hinsichtlich der verbesserten Fähigkeit durch Zusatz von Barium die NO-Dissoziation zu katalysieren, muss festgehalten werden, dass bis jetzt noch zu wenig über den gegenseitigen Einfluss von Platin und Barium auf der Ebene von Elementarreaktionen bekannt ist. Hier bedarf es noch weiterer Untersuchungen, so ist bislang unklar, ob z. B. eine Verringerung der CO-Inhibierung vorliegt oder ob Barium als katalytisches Zentrum für diese Reaktion fungiert. Für die Modellierung müsste eine Globalreaktion an Barium für die NO-Zersetzung hinzugenommen oder es müssten die kinetischen Parameter im Elementarmechanismus für Platin geändert werden. Der Bariumeinfluss auf die Zersetzung von NO in Abwesenheit von Wasserstoff ist jedoch nur gering und im Vergleich zur Reduktion mit H_2 vernachlässigbar. Daher sind die zuvor genannten Möglichkeiten nicht angewendet worden.

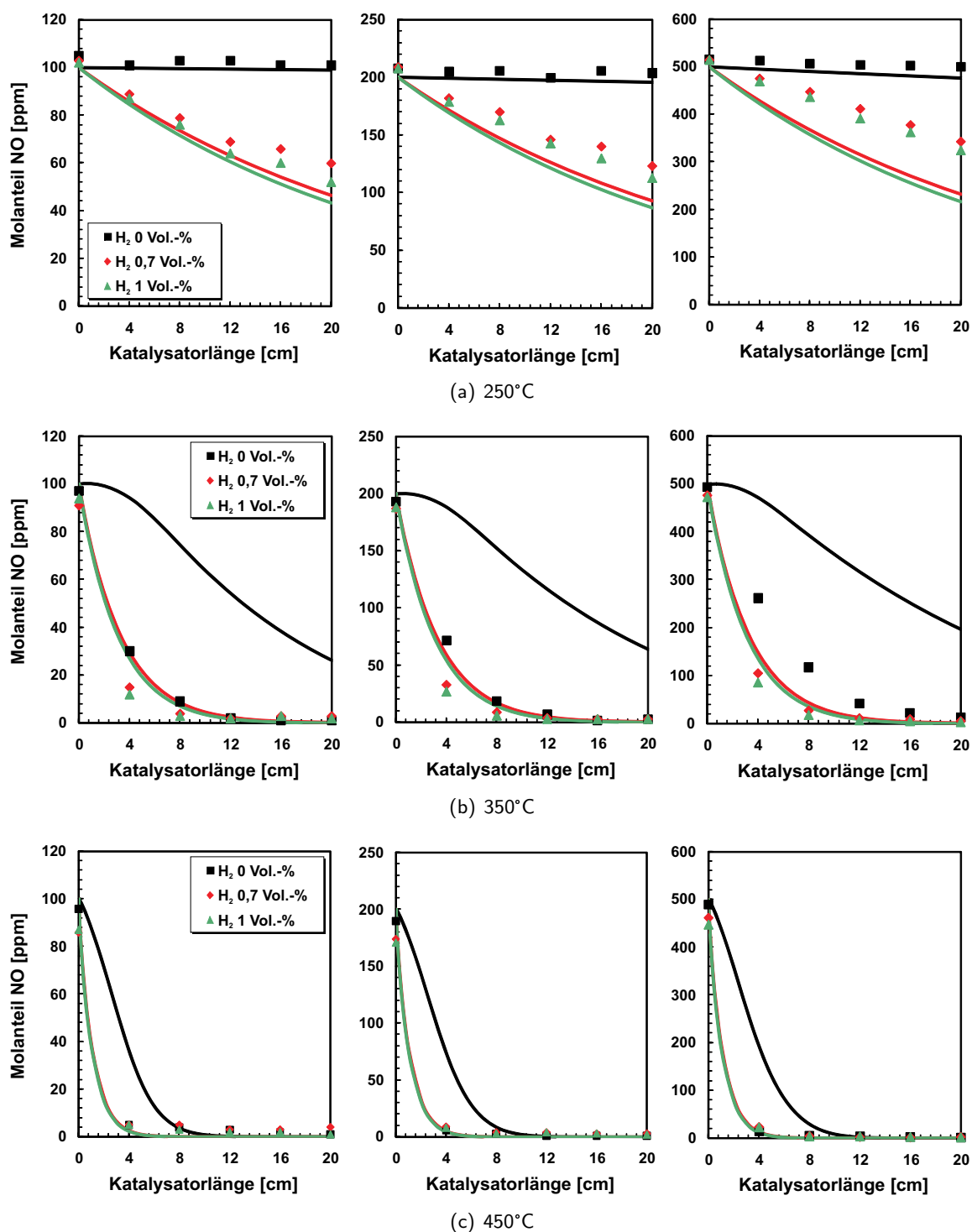


Abb. 7.4: Einfluss der H₂-Konzentration auf die NO-Reduktion an Pt/Ba/Al₂O₃ unter stationären Fettbedingungen bei verschiedenen Temperaturen; Vergleich von Experiment (□, ◇, △) und Simulation (—) mit NO-Feedwert 100 ppm (links), 200 ppm (mitte), 500 ppm (rechts), Gaszusammensetzung: 2,1 Vol.-% CO, 60 ppm C₃H₆, 0,9 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂

7.5 Simulation der Mager-/Fett-Wechsel

7.5.1 Mager-/Fett-Wechsel (300s/15s)

Die in Abb. 7.5 gezeigten Mager-/Fett-Wechsel-Untersuchungen sind für die Parametrierung der kinetischen Daten der Regenerationsreaktionen in der Fettphase herangezogen worden. Die Zykluszeit beträgt 300 Sekunden für die Magerphase und 15 s für eine Reduktionsmittel-reiche Phase. Die Phasendauer ist so gewählt worden, dass die Speicherung der Stickoxide bis zum deutlichen Durchbruch von NO_x aufgrund der sich erschöpfenden Aufnahmefähigkeit von Barium verfolgt werden kann. Zudem stellen die 15 s Fettphase eine hinreichend lange Zeitspanne für die Regeneration des Speichermaterials dar und es können die Gasphasenkonzentrationen der Stickoxide sowie der Reduktionsmittel (nicht dargestellt) gut verglichen werden. Der Katalysator ist wie in den zuvor beschriebenen Untersuchungen vollständig regeneriert worden.

Für die numerischen Berechnungen der NO_x -Konzentrationsverläufe in der Magerphase sind die kinetischen Parameter des Shrinking-Core-Modells, die durch einen Vergleich mit den NO_x -Langzeitspeicher-Experimenten bestimmt worden sind, verwendet worden. Ebenso wie die NO_x -LTS-Experimente zeigen die dargestellten Konzentrationsverläufe eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten in der Magerphase. Der charakteristische Konzentrationsverlauf, mit einer fast vollständigen NO_x -Aufnahme zu Beginn und dem schrittweisen Durchbruch von Stickoxiden im Verlauf des Magerzyklus, ist bereits in Abschnitt 7.3 diskutiert worden.

Die Regeneration des Speichermaterials kann durch die Reduktionsmittel CO , H_2 und C_3H_6 nach den in Abschnitt 7.2.2 erläuterten Reaktionsschritten erfolgen. Bei der Rückbildung von Bariumnitrat zu -carbonat mit Wasserstoff bildet sich formal Bariumoxid. Aufgrund des hohen CO_2 -Gehalts im Abgas reagiert BaO spontan zu BaCO_3 weiter. Daher ist diese zweistufige Bildung des Bariumcarbonats in einer Reaktionsgleichung zusammengefasst. Die Regeneration von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ erfolgt unter Freisetzung von Stickstoffmonoxid und CO_2 bzw. H_2O . Neben der Aufgabe, das Barium zu regenerieren, wird ein Teil der Reduktionsmittel für die Umsetzung der Stickoxide zu Stickstoff auf der Platinoberfläche benötigt. Der Wirkungsgrad des NSC ist also abhängig von der Regeneration des Speichermaterials und der Reduktion der Stickoxide. Untersuchungen von Huang et al., Abdulhamid et al. und Liu et al. [29, 30, 31] zum Einfluss des Reduktionsmittels auf die Regeneration von NO_x -Speicherkatalysatoren haben ergeben, dass Wasserstoff das effektivste Reduktionsmittel, vor allem bei niedrigen Temperaturen, darstellt. Kohlenmonoxid weist eine ähnlich gute Regenerationsaktivität wie H_2 auf. Eigene Simulationen und experimentelle Untersuchungen von Mahzoul et al. [32] zeigen, dass es bei niedrigen Temperaturen aufgrund der hohen Oberflächenbedeckung des Platins mit CO zu einer Selbstinhibierung kommt (vgl. Abb. 7.4). Die Regeneration mit Propen ist bei allen Temperaturen deutlich schlechter und spielt in diesen Untersuchungen aufgrund der geringen Konzentration von 60 ppm im Vergleich zum Wasserstoff (0,7 Vol.-%) bzw. Kohlenmonoxid (2,1 Vol.-%) eine untergeordnete Rolle. Die Modellierung der Regenerationsreaktionen

von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ erfolgt durch Globalreaktionen. Allerdings ist, wie in Abschnitt 7.2.1 dargelegt, die Regeneration nicht diffusionslimitiert, so dass diese Reaktionen ohne Inhibierungsterm betrachtet werden. Die Reduktion der Stickoxide mit CO , H_2 und C_3H_6 auf dem Edelmetall wird durch den aus Elementarschritten bestehenden Reaktionsmechanismus (vgl. Abschnitt 6.2) beschrieben.

Die numerisch berechneten Konzentrationsverläufe von NO , NO_2 , C_3H_6 und H_2 weisen sowohl in der Mager- als auch in der Fettphase eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Größere Abweichungen bei der Simulation der Gasphasenkonzentrationen können nur in der Fettphase bezüglich der NO -Konzentration bei 350 und 450°C festgestellt werden. Zu Beginn der Fettphase gehen die zuvor eingespeicherten Stickoxide sehr schnell wieder in die Gasphase über und es bildet sich ein NO -Regenerationspeak [62]. Im weiteren Verlauf der Fettphase reagiert NO an der Edelmetallkomponente mit den Reduktionsmitteln zu N_2 weiter. Insbesondere der ausgeprägte NO -Regenerationspeak kann bei 450°C aufgrund der bei hohen Temperaturen zunehmenden Instabilität der Nitrate durch das entwickelte Modell für den Speicherkatalysator noch nicht hinreichend genau wiedergegeben werden. Die Schwierigkeit ergibt sich dadurch, dass die freigesetzten Stickoxide im Experiment erst mit kurzer Verzögerung an Platin reduziert werden und somit ein Teil des NO aus dem Katalysator ausgetragen wird. In den Simulationen sind die Reduktionsreaktionen insbesondere bei 450°C so schnell, dass die Stickoxide sofort umgesetzt werden. Besser kann der Verlauf des NO während der Fettphase bei 250°C beschrieben werden. Hier wird sowohl die Höhe des Regenerationspeaks als auch sein langsamer Abbau im Verlauf der Fettphase richtig wiedergegeben.

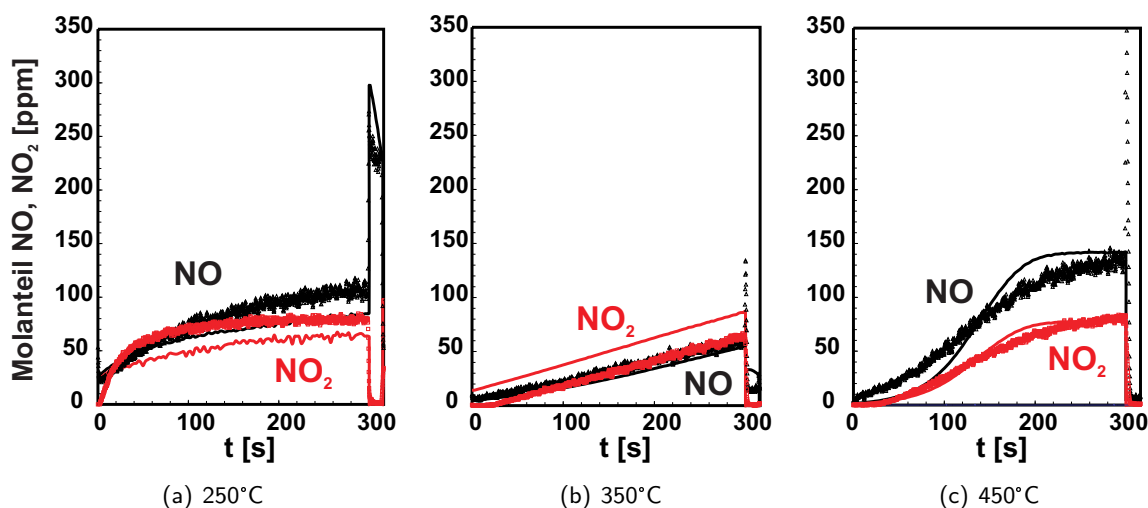


Abb. 7.5: Mager-/Fett-Wechsel von 300s/15s für $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen; Vergleich von Experiment (Symbole) und Simulation (Linie); Magerphase: 200 ppm NO , 40 ppm NO_2 , 60 ppm C_3H_6 , 0,04 Vol.-% CO , 12 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% CO_2 , 10 Vol.-% H_2O , Balance N_2 und Fettphase: 200 ppm NO , 40 ppm NO_2 , 60 ppm C_3H_6 , 2,1 Vol.-% CO , 0,7 Vol.-% H_2 , 0,9 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% CO_2 , 10 Vol.-% H_2O , Balance N_2

7.5.2 Mager-/Fett-Wechsel (60s/5s)

Im vorherigen Abschnitt sind lange Mager-/Fett-Zyklen mit einer Phasendauer von 300s/15s betrachtet worden. Realistische Zeitskalen liegen aber deutlich darunter, da zum einen die Anforderungen an die NO_x -Durchbrüche aufgrund der gesetzlich vorgeschriebenen Emissionswerte weitaus strenger sind. Zum anderen hat eine lange Regenerationsphase auch einen Mehrverbrauch an Kraftstoff zur Folge. Im Fahrzeug werden daher Betriebspunktabhängig Zyklen mit einer Beladungsphase von ca. 60 Sekunden und rd. 5 Sekunden fette Abgasbedingungen realisiert [6]. In Abb. 7.6 ist für einen Mager-/Fett-Wechsel von 60s/5s beispielhaft bei 350°C ein Vergleich von Experiment und Simulation wiedergegeben. Dargestellt sind die Ergebnisse nachdem der Katalysator einen zyklisch-stationären Zustand erreicht hat, d. h. dass sich die NO_x -Umsätze von Zyklus zu Zyklus nicht mehr ändern. In der Regel ist dies nach 10 hintereinander ablaufen Zyklen der Fall. Aufgrund der unvollständigen Regeneration verbleibt eine bestimmte Bariumnitratmenge im Katalysator, die für diese Simulation abgeschätzt worden ist. Aus der Darstellung des Mager-/Fett-Wechsels ist die sehr gute NO_x -Aufnahme in der Magerphase bei einer Stickoxid-Eingangskonzentration von 240 ppm zu erkennen. Zu Beginn der kurzen Fettphase ist deutlich der NO-Regenerationspeak zu sehen, während die NO_2 -Konzentration durch Reduktion mit Wasserstoff und aufgrund der höheren Reaktivität sofort auf einen Wert nahe null zurückgeht. Die im Diagramm ebenfalls dargestellten Simulationsrechnungen weisen sowohl in der Magerphase als auch in der Fettphase eine hohe Übereinstimmung mit den gemessenen Konzentrationen von NO, NO_2 und C_3H_6 bzw. H_2 (hier nicht abgebildet) auf. Auf die Problematik des NO-Regenerationspeaks ist bereits im vorherigen Abschnitt eingegangen worden.

Weiteren Aufschluss über die Vorgänge während der Speicherung der Stickoxide geben die mit dem Zapfstellenreaktor bestimmten Konzentrationen über die Länge des Katalysators, Abb. 7.7. Dargestellt sind die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid und -dioxid zu verschiedenen Zeitpunkten in der Magerphase (0, 10, 20, 30 und 50 s). Die NO-Konzentration sinkt kontinuierlich entlang der Länge des Katalysators aufgrund der Oxidation zu NO_2 . In deutlich geringerem Ausmaß trägt auch die Speicherung von NO an Bariumcarbonat nach Gleichung 7.2 unter der Bildung von Bariumnitrit zum Umsatz bei. Die zeitliche Variation der Stickstoffmonoxidumsetzung ist gering und durch die langsame Erschöpfung der Speicherkomponente bedingt, da mit steigender Zykluszeit immer weniger Bariumcarbonat zur Verfügung steht. Das Stickstoffdioxid auf der anderen Seite weist ein deutlich davon abweichendes Verhalten auf. Am Eingang des Katalysators steigt die NO_2 -Konzentration in Folge der Oxidation des NO an. Zur Mitte des Kanals bei rd. 8 cm überwiegt der Einfluss der Speicherreaktionen und die NO_2 -Konzentration sinkt im weiteren Verlauf ab. Die zeitliche Änderung der NO_2 -Konzentration ist in diesem Fall deutlich ausgeprägter, wie an der Auffächerung des Konzentrationsverlaufs zu erkennen ist. Dieses Verhalten kann aber mithilfe des Shrinking-Core-Modells und der diffusionslimitierten Einspeicherung sehr gut wiedergegeben werden.

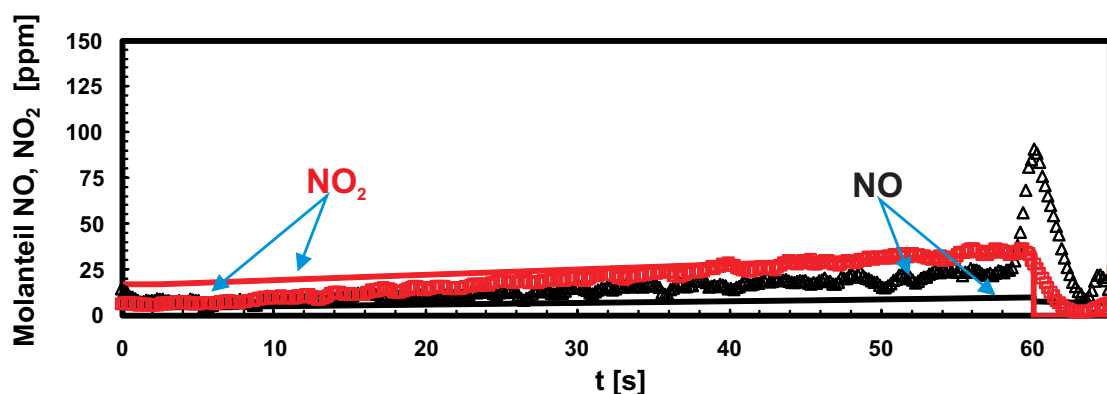


Abb. 7.6: Mager-/Fett-Wechseln von 60s/5s für Pt/Ba/Al₂O₃ bei 350°C; Vergleich von Experiment (Symbole) und Simulation (Linie); Magerphase: 200 ppm NO, 40 ppm NO₂, 60 ppm C₃H₆, 0,04 Vol.-% CO, 12 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂ und Fettphase: 200 ppm NO, 40 ppm NO₂, 60 ppm C₃H₆, 2,1 Vol.-% CO, 0,7 Vol.-% H₂, 0,9 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂

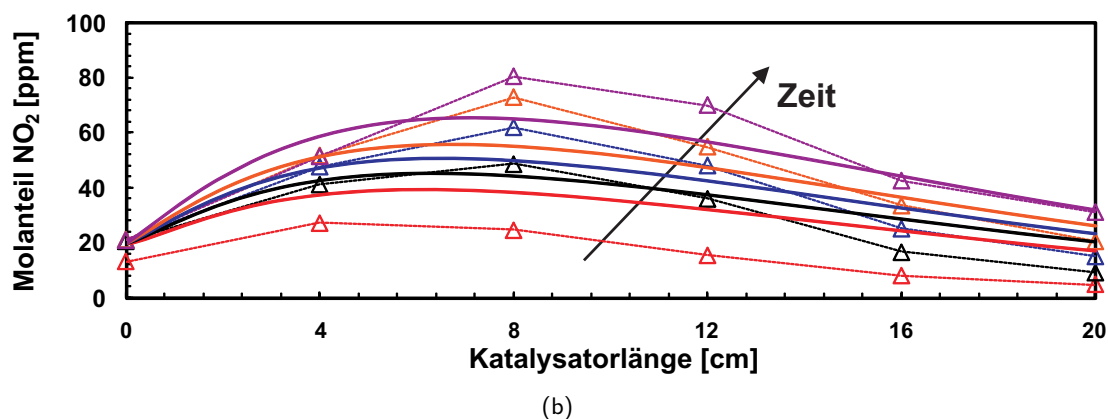
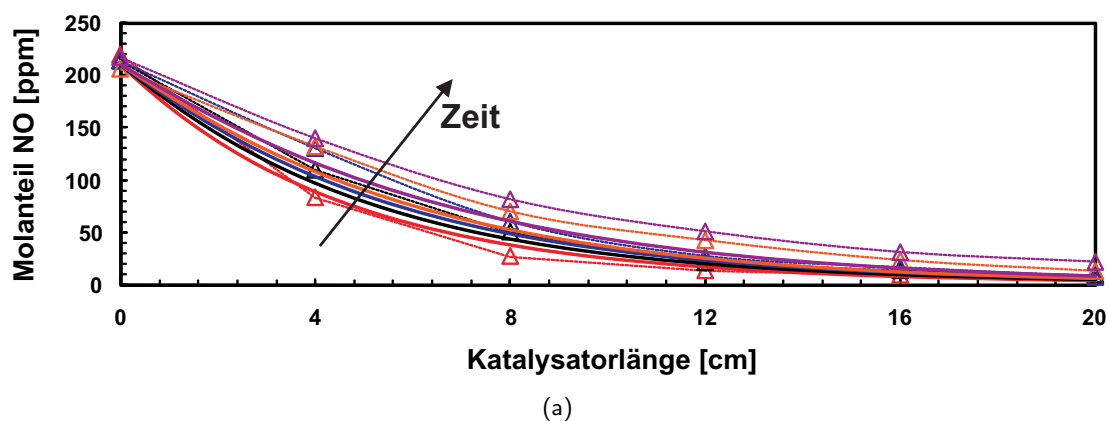


Abb. 7.7: Ortsprofile von (a) NO, (b) NO₂ zu bestimmten Zeitpunkten während des Magerzyklus bei 350°C; Vergleich von Experiment ($\triangle$, $\square$) und Simulation (—)

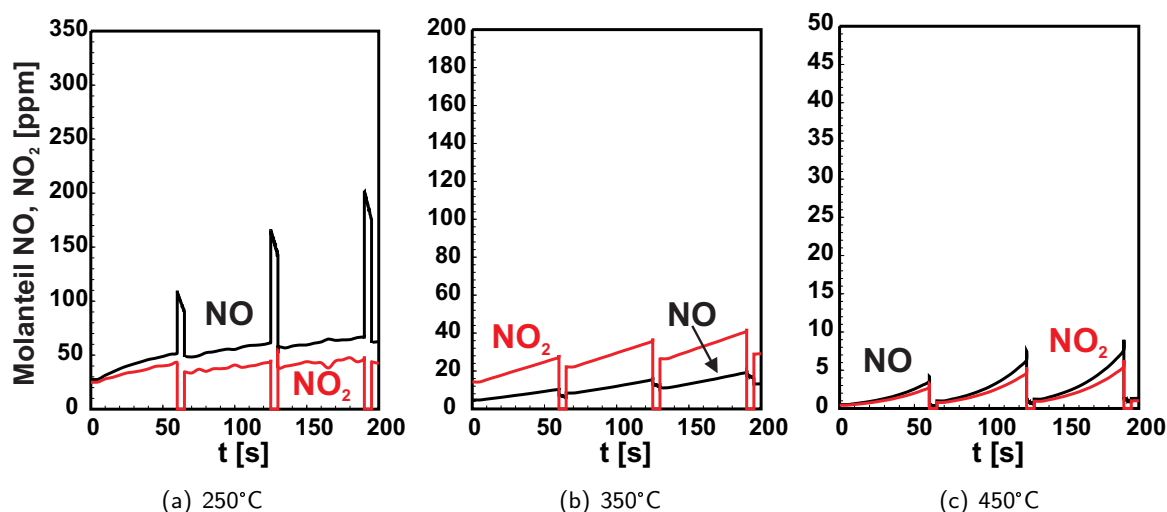


Abb. 7.8: Simulation (—) von mehreren Mager-/Fett-Wechseln von 60s/5s für Pt/Ba/Al₂O₃ bei verschiedenen Temperaturen; Magerphase: 200 ppm NO, 40 ppm NO₂, 60 ppm C₃H₆, 0,04 Vol.-% CO, 12 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂ und Fettphase: 200 ppm NO, 40 ppm NO₂, 60 ppm C₃H₆, 2,1 Vol.-% CO, 0,7 Vol.-% H₂, 0,9 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂

7.5.3 Zyklussimulationen

In den beiden vorherigen Abschnitten ist jeweils nur ein Mager-/Fett-Zyklus betrachtet worden. Um die unvollständige Regeneration und die Auswirkungen auf die weiteren Zyklen zu ermitteln, sind Zyklusrechnungen mit drei aufeinander folgenden Mager-/Fett-Wechseln simuliert worden. Gleichzeitig bietet sich die Möglichkeit, die Bariumnitratverteilung entlang der Kanalachse nach einem Zyklus mit unvollständiger Regeneration zu untersuchen (2. und 3. Zyklus). Aufgrund der langen Rechenzeit ist hingegen bei der Simulation des 60s/5s Wechsels im vorherigen Abschnitt (Abb. 7.6) eine über die Länge des Katalysators gemittelte Nitratrestmenge abgeschätzt worden. Dies stellt jedoch eine grobe Vereinfachung dar, da zu erwarten ist, dass sich eine über die Länge des Katalysators ungleichmäßige Verteilung mit Ba(NO₃)₂ ergibt.

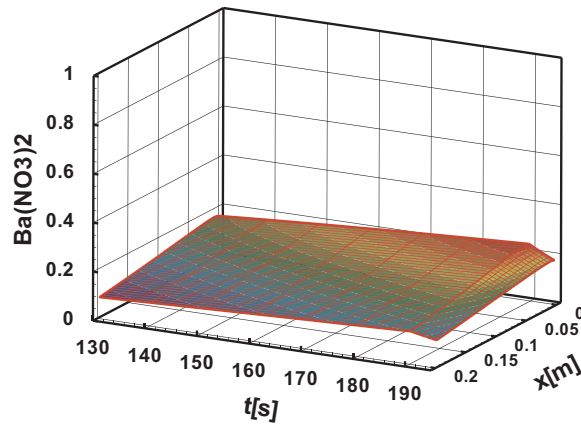
Abbildung 7.8 zeigt die Simulationsergebnisse für die ersten drei Mager-/Fett-Zyklen (60s/5s) eines zu Beginn vollständig regenerierten Pt/Ba-Katalysators bei verschiedenen Temperaturen. Die unvollständige Regeneration in der Fettphase bei 250 und 350°C ist schon nach dem ersten Zyklus zu erkennen. Die Stickoxidkonzentrationen, die den Katalysator während des zweiten und dritten Zyklus verlassen, sind wesentlich höher als bei den vorangegangenen, was auf eine gewisse im Katalysator verbliebene Menge an Bariumnitrat schließen lässt, die für eine Speicherung während des nächsten Zyklus nicht zur Verfügung steht. Die genaue Verteilung entlang des Katalysators ist jedoch noch unbekannt.

Um mehr Einblick in die Vorgänge während Speicherung bzw. Regeneration zu erhalten, können

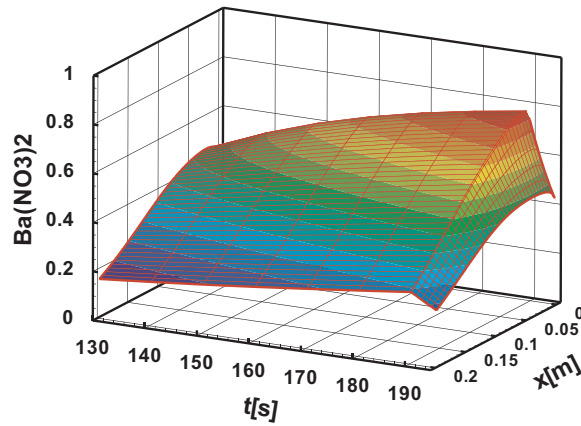
die berechneten Bedeckungen mit Bariumnitrat in Abhängigkeit der Zykluszeit und über die Länge des Katalysators während des dritten Zyklus dargestellt werden (Abb. 7.9). Die berechneten Bedeckungen am Ende des ersten bzw. zweiten Zyklus werden als Anfangswerte für den darauf folgenden Zyklus verwendet. Die Regeneration bei den ersten Zyklen ist bei allen Temperaturen unvollständig, so dass stets ein kleiner Bariumnitratanteil verbleibt. Aus experimentellen Untersuchungen [62] geht hervor, dass sich das verbleibende Nitratsniveau mit jedem Mager-Fett-Wechsel leicht erhöht bis nach ca. 8 bis 10 Zyklen ein zyklisch-stationärer Zustand erreicht wird. Die NO_x -Sorption bei 250°C ist nicht sehr ausgeprägt, so dass der NO_x -Umsatz nur rd. 30 % beträgt und der Nitratanteil bei 20 % liegt. Bei den höheren Temperaturen steigt mit wachsender Zykluszeit die $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Bedeckung aufgrund der Stickoxid-Einspeicherung deutlich an. Dabei ist zu erkennen, dass die Verteilung mit Bariumnitrat über die Kanallänge nicht einheitlich ist. So wird am Katalysatoreingang deutlich mehr eingespeichert als am Ende. Bei 350°C und insbesondere bei 450°C wird fast das ganze für die Speicherung zur Verfügung stehende Carbonat auf den ersten 5 cm zu Nitrat umgewandelt. Im Gegensatz dazu übersteigt die $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Bedeckung auf den letzten 5 cm bei allen untersuchten Temperaturen kaum 20 %. Nach jeweils 60 s bzw. 190 s Gesamtzeit wird auf eine fette Abgaszusammensetzung umgeschaltet, angezeigt durch den deutlichen Abfall der Nitratbedeckung aufgrund der Regenerationsreaktionen. Bei niedrigen Temperaturen wie 250°C ist die Reduktion des Bariumnitrats sehr langsam, was zu einem deutlichen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Rückstand führt. Aber auch bei höheren Temperaturen verläuft die Regeneration nicht vollständig. Der bogenförmige Verlauf des Nitratanteils resultiert aus der ungleichmäßigen Verteilung der Reduktionsmittel CO , H_2 und C_3H_6 . Am Katalysatoreingang ist die $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Regeneration aufgrund des hohen Reduktionsmittelanteils ausgeprägter als im Mittelteil des Wabenkörpers. Hier reagieren die Reduktionsmittel mit den Stickoxiden und Sauerstoff weiter und stehen deshalb für die Umwandlung des Nitrats zu Carbonat nicht zur Verfügung. Am Katalysatorende ist aufgrund der geringen Einspeicherung die Nitratmenge klein, so dass die verbleibenden Reduktionsmittel –insbesondere Kohlenmonoxid– ausreichen um den $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Anteil auf 5-20 % zu begrenzen.

Die detaillierte Modellierung des NO_x -Speicherkatalysators liefert als Ergebnis den Verlauf der Stickoxid-Konzentration während eines Mager-/Fett-Zyklus und bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die Bariumnitratverteilung über der Länge des Katalysators und als Funktion der Zeit zu berechnen. Die numerische Simulation kann somit angewendet werden, um die optimale Länge des NSC für den Einsatz unter bestimmten Randbedingungen wie Temperatur oder NO_x -Konzentration zu bestimmen. Da am Eingang deutlich mehr eingespeichert wird als am Ende des Katalysators, muss abgewogen werden, wie die kostengünstigste Geometrie zur Einhaltung der gesetzlichen Emissionsvorschriften beschaffen ist. Ist der Katalysator zu kurz, brechen die Stickoxide zu früh durch und es muss öfters regeneriert werden. Ist jedoch der NSC zu groß dimensioniert, entstehen unnötige Kosten, wobei hier insbesondere der Edelmetallpreis eine Rolle spielt. Eine erste Studie mit mehreren Simulationsrechnungen deutet an, dass eine Möglichkeit die eingespeicherte Nitratmenge gleichmäßiger über die gesamte Länge zu verteilen darin besteht, den Katalysator in mehrere

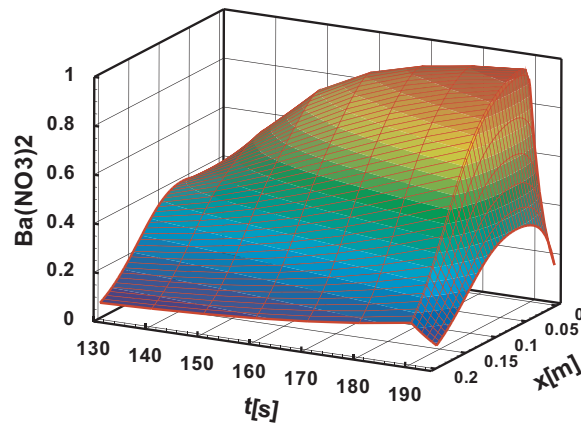
Bereiche mit variierender Edelmetallbeladung zu unterteilen. Die Sorption der Stickoxide verläuft im Wesentlichen über das NO_2 , welches durch die Oxidation von Stickstoffmonoxid gebildet wird. Eine geringe Beladung mit Edelmetall am Eingang des Katalysators würde weniger NO_2 entstehen lassen und folglich würde weniger NO_x eingespeichert werden. Im Weiteren folgen Bereiche mit einer größeren Platinbeschichtung und einer höheren Sorptionsaktivität. Allerdings resultiert aus einer ungleichmäßigen Edelmetallverteilung über der Katalysatorlänge auch ein abweichendes Verhalten bezüglich der Regenerations- und Reduktionsreaktionen. Die numerische Simulation kann die experimentellen Untersuchungen im Labor bzw. am Motorprüfstand nicht ersetzen, sie kann jedoch ein unterstützendes Hilfsmittel zur Interpretation der erhaltenen Ergebnisse darstellen.



(a) 250°C



(b) 350°C



(c) 450°C

Abb. 7.9: Berechnete Bedeckung mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ während des zweiten Mager-/Fett-Zyklus (60s/5s) über die Länge des Katalysators und in Abhängigkeit der Zykluszeit

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die stetige Verschärfung der Emissionsgrenzwerte von Verbrennungsmotoren seitens des Gesetzgebers erfordert die Weiterentwicklung und Verbesserung von Technologien der katalysierten Abgasnachbehandlung. Die Entwicklung von Katalysatoren und neuen Konzepten zur Abgasreinigung ist ein sehr komplexer Prozess, jedoch steht mit der numerische Simulation steht ein hilfreiches Werkzeug zur Optimierung bestehender Verfahren durch Bestimmung geeigneter Prozessparameter zur Verfügung. Zudem kann die detaillierte Modellierung von katalytischen Abgasnachbehandlungssystemen zu einer verbesserten Kenntnis der im System ablaufenden Prozesse beitragen und bietet damit die Möglichkeit, die Eigenschaften des Katalysators zielgerichtet zu verbessern. Die vorliegende Arbeit behandelt daher die detaillierte Simulation der Schadstoffminderung von CO, NO und C₃H₆ an Platinkatalysatoren und die Modellierung der Einspeicherung und Reduktion von Stickoxiden an NO_x-Speicher/Reduktionskatalysatoren (NSC). Ausgehend von der ausführlichen Charakterisierung von Modellkatalysatoren und Untersuchungen von diesen im isothermen Flachbettreaktor, wurde ein Elementarreaktionsmechanismus auf Platin aufgestellt. Die Validierung dieses Reaktionsmechanismus erfolgte durch Simulation von Untersuchungen am dynamischen Motorprüfstand. Auf den Reaktionen an Platin aufbauend, ist ein Globalmodell zur Speicherung von NO_x an Barium in einer Sauerstoff-reichen und Regeneration der Sorptionsstellen in Reduktionsmittel-reicher Gasatmosphäre entwickelt worden.

Als Katalysatoren kommen Modellsysteme mit Platin bzw. Platin/Bariumbeschichtung und ein seriennaher Platinkatalysator zum Einsatz. Die physikalisch-chemische Charakterisierung des Platinhaltigen Wabenkörpers mittels CO-Chemisorption liefert eine Dispersion des Edelmetalls von ca. 17 % bei einer Platinbeladung von 80 g/ft³. Die spezifische Oberfläche des Platinkatalysators sinkt durch Zusatz von Barium auf einen Wert von 45,8 m²/g, wobei jedoch der mittlere Radius der Mesoporen mit 6 nm unverändert bleibt. Die Auswertung von TEM-Untersuchungen hat ergeben, dass auf den Modellkatalysatoren Platin und Barium als räumlich getrennte Phasen auf dem Katalysator vorliegen. Dies ist für die Modellbildung des NSC von Bedeutung, da deshalb Spillover-Reaktionen von Platin zum Barium bei der Modellierung vernachlässigt werden können. Das Barium liegt, wie Messungen mit XRD ergeben haben, unter technisch-relevanten Bedingungen in Form von Bariumcarbonat vor. Die Durchmesser der Bariumcluster ist mit ca. 100 nm deutlich größer als bei den Platinpartikeln mit ca. 20 nm.

Die Experimente zur katalytischen Aktivität der Modellkatalysatoren fand im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität

Stuttgart statt. Bei den Untersuchungen kam ein isothermer Flachbettreaktor zum Einsatz. Der Reaktor ist zusätzlich mit seitlichen Gasauslässen versehen, so dass Konzentrationsprofile über der Länge des Katalysators erstellt werden können. Für die Experimente sind die Katalysatoren mit synthetischem Diesellabgas, welches die Bestandteile CO, CO₂, C₃H₆, H₂, H₂O, NO, NO₂ sowie N₂ als Restgas enthält, bei einer Raumgeschwindigkeit von 40000 h⁻¹ im Temperaturbereich von 250-450°C beaufschlagt worden. Durchgeführt worden sind zum einen zyklische Mager-/Fett-Wechsel ($0,96 < \lambda_{Br} < 2,13$) mit Phasenlängen von 300s/15s bzw. 60s/5s und zum anderen Experimente unter stationären Bedingungen mit konstant magerer bzw. fetter Abgaszusammensetzung.

Grundlage der Modellierung in dieser Arbeit bilden detaillierte, auf Elementarschritten basierende Reaktionsmechanismen. Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander sind durch bedeckungsabhängige Aktivierungsenergien berücksichtigt. Die Reaktionsschritte und kinetischen Daten wurden aus der Literatur und bereits bestehenden Reaktionsmechanismen entnommen. Noch nicht bekannte Geschwindigkeitskoeffizienten wurden durch den Vergleich von Simulationsergebnissen und experimentellen Messungen abgeschätzt. Ein einzelner Kanal des Katalysators dient als Modell zur Beschreibung der Prozesse im Wabenkatalysator. Zur Berechnung eines solchen Kanals werden, ausgehend von den Navier-Stokes-Gleichungen, die Erhaltungsgleichungen für die Gesamtmasse, die einzelnen Speziesmassen, den Impuls und die Enthalpie herangezogen. Besondere Beachtung findet dabei das Modell der Grenzschichtnäherung zur Vereinfachung der zu lösenden Gleichungssysteme. Für die Simulation dieser komplexen Prozesse wird das Programmpaket DETCHEM verwendet, das die in dieser Arbeit entwickelten chemischen Modelle mit numerischer Strömungssimulation koppelt.

Um die Oberflächenprozesse auf Pt/Al₂O₃ bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zu beschreiben, wurde ein bestehender Elementarmechanismus, der zur Beschreibung der HC-SCR entwickelt worden ist, herangezogen. Da in dieser Arbeit die Reaktionen der Stickoxide im Vordergrund stehen, ist der Oberflächenreaktionsmechanismus um mehrere Reaktionen wie z. B. NO-Oxidation oder NO_x-Reduktion mit Wasserstoff oder auch Reaktionen zur Wasser-Gas-Shift erweitert worden. Da der Mechanismus der NO-Oxidation in der Literatur bisher noch nicht eindeutig aufgeklärt worden ist, wird eine Kombination aus Eley-Rideal und Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus vorgeschlagen. Zusätzlich sind zahlreiche Bedeckungsabhängigkeiten und Aktivierungsenergien neueren Untersuchungen aus der Literatur angepasst worden. Die thermodynamische Konsistenz des Mechanismus bezüglich der Entropie als auch der Enthalpie wurde als notwendige Randbedingung bei der Entwicklung berücksichtigt. Insgesamt umfasst der verwendete Mechanismus 76 Reaktionsschritte, an denen 22 Oberflächen- und 11 Gasphasenspezies beteiligt sind.

Die numerische Berechnung der NO bzw. NO₂-Konzentrationen unter mageren Bedingungen zeigt, dass der Mechanismus die thermodynamische Limitierung der NO-Umsetzung ab einer Temperatur von 300°C richtig wiedergibt. Ab ca. 410°C liegt mit steigender Temperatur NO als thermodynamische stabilste Stickoxidverbindung vor. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Simulation der Einfluss der Transportlimitierung durch Porendiffusion im Washcoat nicht ver-

nachlässigt werden kann, was durch eigene Berechnungen bestätigt worden ist. Insbesondere bei Temperaturen um 250°C überschätzen die Simulationen ohne Washcoatdiffusion die Umsetzung des Stickstoffmonoxids. Allerdings reicht die Anwendung eines einfachen Effektivitätskoeffizienten-Modells aus um die experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe wiederzugeben. Die numerisch berechneten Oberflächenbedeckungen von Platin unter Sauerstoff-reicher Gasatmosphäre haben ergeben, dass adsorbierter Sauerstoff über einen großen Temperaturbereich die dominierende Oberflächenspezies darstellt. Unter Reduktionsmittel-reicher Gaszusammensetzung hingegen wird die Platinoberfläche im Wesentlichen von CO belegt. Erst bei Temperaturen über 500°C verschiebt sich das Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewicht zusehends in Richtung Desorption und die Anzahl der freien Oberflächenplätze nimmt deutlich zu.

Der Einfluss der CO- und C₃H₆-Konzentration auf die NO-Oxidation unter mageren Bedingungen ist anhand von stationären Untersuchungen überprüft worden. So ist zu erkennen, dass insbesondere bei niedrigen Temperaturen (250°C) die Umsetzung des Stickstoffmonoxids im Eingangsbereich des Katalysators von der CO- bzw. C₃H₆-Konzentration beeinflusst wird. Die Simulationen zeigen, dass das NO erst umgesetzt werden kann, wenn ein Teil des CO bzw. C₃H₆ abreagiert ist und somit eine genügend große Anzahl an freien Oberflächenplätzen zur Verfügung steht. Im weiteren Verlauf der Stickstoffmonoxidumsetzung bei 250°C wird die Reaktion durch die Anwesenheit von Kohlenmonoxid und Propen in der Gasphase leicht gehemmt. Der Konzentrationsverlauf bei 350 und 450°C hingegen wird nur wenig von dem CO- und C₃H₆-Gehalt beeinflusst, da bei diesen Temperaturen die Umsetzung des NO nicht mehr von der Kinetik sondern vom thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt wird. Untersuchungen der NO-Reduktion unter stationären Fettbedingungen lassen den Einfluss der Wasserstoffkonzentration erkennen. Es zeigt sich dabei, dass die Reduktion des NO mit und ohne H₂ in Anwesenheit von CO und C₃H₆ bei niedrigen Temperaturen (250°C) nicht ablaufen kann, da, wie die numerisch berechneten Oberflächenbedeckungen zeigen, die Platinoberfläche mit adsorbiertem CO vergiftet ist. Die Blockierung der Oberfläche wird durch den hohen Haftkoeffizienten des Kohlenmonoxids ($S^0=0,84$) hervorgerufen. Für die Reduktion des Stickstoffmonoxids mit CO und Propen werden freie Platinplätze benötigt, da dieser Reaktionspfad über die Zersetzung des NO(s) in O(s) und N(s) verläuft. Die Umsetzung mit Wasserstoff hingegen basiert auf der Reaktion von H(s) mit adsorbierten NO und weist mit 25 kJ/mol eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als die Zersetzungsreaktion (108 kJ/mol) auf. Die Umsetzung mit Wasserstoff läuft deshalb bevorzugt ab. Bei 450°C stehen allerdings wieder genügend freie Platinplätze zur Verfügung und beide Reaktionspfade laufen annähernd gleich schnell ab. Insgesamt können die Simulationen die experimentellen Untersuchungen unter stationäre Bedingungen sehr gut reproduzieren.

Ein Vergleich der Simulationen unter stationärer Gasatmosphäre mit zyklischen Mager-/Fett-Wechseln weist darauf hin, dass die Oxidationsreaktionen unter stationären und Sauerstoff-reichen Bedingungen signifikant langsamer ablaufen als in der Magerphase des Zyklus. Für die NO-Oxidation an Platin wird bei 250°C in der Magerphase des Mager-/Fett-Zyklus ein Umsatz von

58 % erreicht, während bei gleicher Temperatur und Gaszusammensetzung unter stationären Bedingungen ca. 30 % des Stickstoffmonoxids umgesetzt werden. Hinweise aus der Literatur und die hier gezeigten Simulationen einer fast vollständig mit Sauerstoff bedeckten Platinoberfläche in der Magerphase, deuten auf die Bildung von Platinoxid hin. In der Magerphase bildet sich aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts eine dünne Platinoxidschicht aus, die in der fetten Phase wieder zu Platin reduziert wird. Bei den stationären Untersuchungen ohne Reduktionsmittel-reicher Phase kann sich die Platinoxidschicht nicht wieder zurückbilden, so dass es insgesamt zu einer geringeren katalytischen Aktivität im Vergleich zu den Mager-/Fett-Wechseln kommt.

Zur Überprüfung der verallgemeinerten Anwendbarkeit des Platin-Elementarmechanismus sind experimentelle Untersuchungen am Motorprüfstand an einem seriennahen Pt/Al₂O₃-Monolithen durchgeführt worden, die im einem weiteren Schritt mit dem zuvor entwickelten Reaktionsmechanismus simuliert worden sind. Unter den instationären Bedingungen (Abgasmenge, -zusammensetzung, -temperatur) des Neuen Europäischen Fahrzyklus, der als Versuchsprogramm verwendet worden ist, nimmt der Platinkatalysator die Funktion eines Drei-Wege-Katalysators ein ($\lambda \approx 1$). Ein Vergleich zwischen berechneter und experimentell bestimmter Temperatur vor und nach einem unbeschichteten Wabenkörper bestätigt aufgrund seiner sehr guten Übereinstimmung, dass das thermische Verhalten des Abgaskatalysators mit den verwendeten Annahmen beschrieben werden kann. Um den genauen Zündzeitpunkt der C₃H₆-, CO-, NO-Umsetzung für die Modellierung deutlicher hervortreten zu lassen, ist im Vorrohr des Pt/Al₂O₃-Katalysator ein kleiner unbeschichteter Wabenkörper installiert worden, der zu einer langsameren Temperaturrampe führt. Für die numerische Berechnung der kumulierten Gesamtkohlenwasserstoffemissionen ist eine repräsentative Mischung von Methan und Propen angenommen worden. In den Simulationen steigt nach Zündung der exothermen Oxidationsreaktionen die Temperatur stärker an als die gemessene Temperatur. Diese Diskrepanz hat aber nur einen geringen Einfluss auf die numerisch berechneten kumulierten Emissionen von THC, CO und NO. Die Länge des Katalysators ist mit 4 cm so gewählt worden, dass ein Großteil der Schadstoffe durchbricht. Ein sinnvoller Vergleich der berechneten und gemessenen Emissionen kann nur erfolgen, wenn der Umsatz der Schadstoffe gering ist. Hinsichtlich des Zündzeitpunktes und der gesamten kumulierten Emissionen von C₃H₆, CO und NO ergibt sich eine gute Übereinstimmung, so dass die Anwendung des Elementarmechanismus erfolgreich war.

In einem weiteren Schritt ist der Platin-Elementarmechanismus um mehrere Globalreaktionen zur Sorption von Stickoxiden an Barium und anschließender Regeneration erweitert worden, um das Verhalten eines NO_x-Speicher/Reduktionskatalysators beschreiben zu können. Der Modellierung der Speicherreaktionen liegt die Modellvorstellung des Shrinking-Core mit einer diffusionslimitierten Aufnahme von NO_x zugrunde. Diese Diffusionslimitierung stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Einspeicherprozesses dar. Für die Beschreibung der Diffusionslimitierung ist ein Inhibierungsterm in die Kinetik der Speicherreaktionen eingeführt worden. Dieser Inhibierungsterm wird mit steigender Beladung des Speichermaterials größer und verlangsamt somit die Reaktions-

geschwindigkeit der Sorptionsreaktionen. Die Regeneration ist hingegen kein diffusionslimitierter Prozess. Die Sorption der Stickoxide verläuft im Wesentlichen über das NO_2 –daher ist die genaue Modellierung der NO-Oxidation an Platin von großer Bedeutung– unter Bildung von Bariumnitrat. Berücksichtigt worden ist im Modell ebenfalls die experimentell beobachtete Bildung von Bariumnitrit, das jedoch schnell zu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ weiteroxidiert wird. Das gebildete Bariumnitrat kann mit den Reduktionsmitteln CO , H_2 und C_3H_6 unter Freisetzung von NO wieder regeneriert werden.

Die Parametrierung der Speicherreaktionen erfolgte durch Simulation von NO_x -Langzeitspeicherexperimenten. Die kinetischen Daten der Regenerationsreaktionen sind an zyklische Mager-/Fett-Wechsel angepasst worden. Ein Vergleich der NO-Oxidation an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einem $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Speicherkatalysator hat ergeben, dass die Aktivität durch Zusatz von Barium deutlich kleiner ausfällt. Auf der anderen Seite hat die Simulation der stationären Untersuchungen für den NSC ergeben, dass die Reduktionsreaktionen der Stickoxide, insbesondere mit Wasserstoff, eine gesteigerte Aktivität aufweisen. Die reduzierte Oxidationsaktivität des Speicherkatalysators wird mit der Bildung von Platinoxid erklärt, die in Anwesenheit der basischen Washcoatkomponente Barium ausgeprägter ist als beim reinen Platinkatalysator. Die Anwesenheit von Barium reduziert jedoch die in der Fettphase auftretende CO-Inhibierung der Reduktionsreaktionen.

Ein Vergleich der numerisch berechneten NO- bzw. NO_2 -Konzentrationsverläufen mit den Experimenten zeigt eine gute Übereinstimmung in der Magerphase. Die anfänglich fast vollständige Aufnahme der Stickoxide und das langsame Durchbrechen mit wachsender Zeit aufgrund des sich erschöpfenden Speichermaterials kann gut wiedergegeben werden. Dies spiegelt sich auch in der Betrachtung der Ortsprofile von NO und NO_2 in der Magerphase wieder. Die NO-Konzentration sinkt kontinuierlich entlang der Katalysatorlänge aufgrund der Oxidationsreaktion. Auf der anderen Seite steigt die NO_2 -Konzentration erst an, fällt dann aber zur Mitte des Katalysators wegen der Sorption an Barium deutlich ab. Es ergibt sich ein zeitlich aufgefächertes Konzentrationsprofil, da mit wachsender Zykluszeit die NO_x -Speicherkapazität erschöpft ist.

Simulation von mehreren hintereinander ablaufenden Mager-/Fett-Zyklen ermöglicht eine detaillierte Untersuchung der NO_x -Speicherung und der unvollständigen Regeneration. Die Bariumnitratverteilung entlang der Katalysatorachse am Ende der Fettphase dient als Eingangsgröße für den darauf folgenden Zyklus. Bei niedrigen Temperaturen ist die NO_x -Sorption nicht sehr ausgeprägt. Bei 350 und 450°C steigt die Nitratbedeckung in der Magerphase kontinuierlich an. Am Eingang des Katalysators wird aufgrund der hohen NO_x -Konzentration am meisten eingespeichert. Zum Ende des Wabenkörpers fällt der Anteil mit Bariumnitrat im Vergleich zum Eingang deutlich kleiner aus.

Bei allen untersuchten Temperaturen ist eine unvollständige Regeneration zu erkennen. Bei 250°C sind die Reduktionsreaktionen zu langsam, um das in der Magerphase gebildete $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zu regenerieren. Bei höheren Temperaturen ist hingegen die verfügbare Menge an Reduktionsmitteln der

limitierende Faktor. Am Katalysatoreingang ist die Konzentration mit CO, H₂ und C₃H₆ hoch, so dass das Bariumnitrat zu Bariumcarbonat umgewandelt werden kann. Zur Mitte des Katalysators nimmt der Anteil an Reduktionsmitteln aufgrund von Nebenreaktionen mit den Stickoxiden und Sauerstoff deutlich ab. Es stehen daher nicht ausreichend Reduktionsmittel für die Regeneration zur Verfügung. Am Katalysatorauslass ist der Anteil von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Propen noch geringer, aber der Bariumnitratanteil liegt bei allen Temperaturen bei ca. 20 %, so dass die Reduktionsmittelkonzentration für die Regeneration ausreicht. Durch die Ungleichverteilung der Reduktionsmittel über die Länge des Katalysators bei 350 und 450°C ergibt sich ein bogenförmiger Verlauf des Ba (NO₃)₂-Anteils nach der Fettphase.

Für weitere Arbeiten bieten sich die experimentelle Untersuchung von Platinkatalysatoren bei Alterung und Variation des Edelmetallgehalts und die Simulation dieses Verhaltens mit dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsmechanismus an. Dabei sollte die mittels Chemisorption bestimmte veränderte katalytisch aktive Oberfläche in das Modell einfließen. Vielleicht kann schon durch einfache Anpassung des $F_{\text{cat/geo}}$ der veränderten katalytischen Aktivität, hervorgerufen durch z. B. Alterung, Rechnung getragen werden ohne kinetische Parameter verändern zu müssen. Des Weiteren kann das entwickelte Modell des NO_x-Speicher/Reduktionskatalysators nun für Auslegungsrechnungen herangezogen werden. So bietet z. B. eine Variation des Edelmetallgehalts über die Länge des Katalysators die Möglichkeit die eingespeicherte NO_x-Menge zu steuern. Hierzu sollten aber noch weitere Simulationen für eine detaillierte Untersuchung der Fettphasenreaktionen durchgeführt werden, da dies entscheidenden Einfluss auf das Verhalten des Katalysators hat. Darüber hinaus besteht noch weiterer Entwicklungsbedarf für das Programmmodul DETCHEM^{RESERVOIR}, da nur bei deutlich reduzierter Rechenzeit komplexe Modelle von Katalysatoren eine vielfältige Anwendung außerhalb der universitären Forschung finden werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Votsmeier, M., Th. Kreuzer und G. Lepperhoff: *Automobile Exhaust Control*. In: Bohnet, M. und F. Ullmann (Herausgeber): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed. Wiley-VCH, 2007.
- [2] Han, X.L. und L.P. Naeher: *A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world*. *Environment International*, 32(1):106–120, 2006.
- [3] United Nations Environment Programme: *Geo Data Portal*. <http://geodata.grid.unep.ch>.
- [4] Heck, R.M., R.J. Farrauto und S.T. Gulati: *Catalytic Air Pollution Control*. Wiley, 2. Auflage, 2002.
- [5] Brinkmeier, C., F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat und G. Eigenberger: *Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik*. *Chemie Ingenieur Technik*, 9(77):1333–1355, 2005.
- [6] Robert Bosch GmbH (Herausgeber): *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. Vieweg, Wiesbaden, 26. Auflage, 2007.
- [7] van Basshuysen, R. und F. Schäfer (Herausgeber): *Handbuch Verbrennungsmotor*. Vieweg, Wiesbaden, 4. Auflage, 2007.
- [8] Merker, G., Ch. Schwarz, G. Stiesch und F. Otto: *Verbrennungsmotoren: Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung*. Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2006.
- [9] Hertzberg, A.: *Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NO_x-Speicher-Katalysator*. Dissertation, Institut für Kolbenmaschinen, Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [10] Hasenclever, H.-Ch.: *Der NO_x-Speicherkatalysator am DI-Ottomotor*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Fortschritt-Berichte VDI: Reihe 12, Nr. 397, 1999.
- [11] Boegner, W., M. Kraemer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtlaender, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan und R.J. Brisley: *Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(1-2):153–71, 1995.
- [12] Lietti, L., P. Forzatti, I. Nova und E. Tronconi: *NO_x Storage Reduction over Pt-Ba/γ-Al₂O₃ Catalyst*. *Journal of Catalysis*, 204(1):175–191, 2001.

- [13] Kim, D.H., Y.H. Chin, J.H. Kwak, J. Szanyi und C.H.F. Peden: *Changes in Ba phases in BaO/Al₂O₃ upon thermal aging and H₂O treatment*. Catalysis Letters, 105(3-4):259–268, 2005.
- [14] Piacentini, M., M. Maciejewski und A. Baiker: *Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts: Effect of Ba-loading on build-up, stability and reactivity of Ba-containing phases*. Applied Catalysis B: Environmental, 59(3-4):187–195, 2005.
- [15] Epling, W.S., G.C. Campbell und J.E. Parks: *The effects of CO₂ and H₂O on the NO_x destruction performance of a model NO_x storage/reduction catalyst*. Catalysis Letters, 90(1-2):45–56, 2003.
- [16] Balcon, S., C. Potvin, L. Salin, J. F. Tempere und G. Djega-Mariadassou: *Influence of CO₂ on storage and release of NO_x on barium-containing catalyst*. Catalysis Letters, 60(1,2):39–43, 1999.
- [17] Amberntsson, A., H. Persson, P. Engstrom und B. Kasemo: *NO_x release from a noble metal/BaO catalyst: dependence on gas composition*. Applied Catalysis B: Environmental, 31(1):27–38, 2001.
- [18] Epling, W.S., L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier und J.E. Parks: *Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 46(2):163–245, 2004.
- [19] Castoldi, L., I. Nova, L. Lietti und P. Forzatti: *Study of the effect of Ba loading for catalytic activity of Pt-Ba/Al₂O₃ model catalysts*. Catalysis Today, 96(1-2):43–52, 2004.
- [20] Nova, I., L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto und G. Ghiotti: *NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments*. Journal of Catalysis, 222(2):377–388, 2004.
- [21] Fridell, E., H. Persson, L. Olsson, B. Westerberg, A. Amberntsson und M. Skoglundh: *Model studies of NO_x storage and sulphur deactivation of NO_x storage catalysts*. Topics in Catalysis, 16/17(1-4):133–137, 2001.
- [22] Sedlmair, Ch., K. Seshan, A. Jentys und J.A. Lercher: *Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage-reduction catalyst*. Journal of Catalysis, 214(2):308–316, 2003.
- [23] Epling, W.S., J.E. Parks, G.C. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier und L.E. Campbell: *Further evidence of multiple NO_x sorption sites on NO_x storage/reduction catalysts*. Catalysis Today, 96(1-2):21–30, 2004.
- [24] Mahzoul, H., J.F. Brilhac und P. Gilot: *Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 20(1):47–55, 1999.

- [25] Piacentini, M., M. Maciejewski und A. Baiker: *Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts: Influence of Ba loading on NO_x storage behavior*. Applied Catalysis B: Environmental, 60(3-4):265–275, 2005.
- [26] Scholz, C.M.L., V.R. Gangwal, M.H.J.M de Croon und J.C Schouten: *Model for NO_x storage/reduction in the presence of CO₂ on a Pt-Ba/gamma-Al₂O₃ catalyst*. Journal of Catalysis, 245(1):215–227, 2007.
- [27] Theis, J., U. Göbel, M. Kögel, T. Kreuzer, D. Lindner, E. Lox und L. Ruwisch: *Phenomenological Studies on the Storage and Regeneration Process of NO_x Storage Catalysts for Gasoline Lean Burn Applications*. SAE Technical Paper Series, 2002-01-0057, 2002.
- [28] Hepburn, J.S., E. Thanasiu, D.A. Dobson und W.L. Watkins: *Experimental and Modeling Investigations of NO_x Trap Performance*. SAE Technical Paper Series, 962051, 1996.
- [29] Huang, H.Y., R.Q. Long und R.T. Yang: *The Promoting Role of Noble Metals on NO_x Storage Catalyst and Mechanistic Study of NO_x Storage under Lean-Burn Conditions*. Energy & Fuels, 15(1):205–213, 2001.
- [30] Abdulhamid, H., E. Fridell und M. Skoglundh: *Influence of the type of reducing agent (H₂, CO, C₃H₆ and C₃H₈) on the reduction of stored NO_x in a Pt/BaO/Al₂O₃ model catalyst*. Topics in Catalysis, 30/31(1-4):161–168, 2004.
- [31] Liu, Z. und J.A. Anderson: *Influence of reductant on the thermal stability of stored NO_x in Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction traps*. Journal of Catalysis, 224(1):18–27, 2004.
- [32] Mahzoul, H., P. Gilot, J.F. Brilhac und B.R. Stanmore: *Reduction of NO_x over a NO_x-Trap Catalyst and the Regeneration Behaviour of Adsorbed SO₂*. Topics in Catalysis, 16/17(1-4):293–298, 2001.
- [33] Laurent, F., C.J. Pope, H. Mahzoul, L. Delfosse und P. Gilot: *Modelling of NO_x adsorption over NO_x adsorbers*. Chemical Engineering Science, 58(9):1793–1803, 2003.
- [34] Koci, P., M. Marek, M. Kubicek, T. Maunula und M. Harkonen: *Modelling of catalytic monolith converters with low- and high-temperature NO_x storage compounds and differentiated washcoat*. Chemical Engineering Journal, 97(2-3):131–139, 2004.
- [35] Koltsakis, G.C., N. Margaritis, O. Haralampous und Z.C. Samaras: *Development and Experimental Validation of a NO_x Trap Model for Diesel Exhaust*. SAE Technical Paper Series, 2006-01-0471, 2006.
- [36] Olsson, L., R.J. Blint und E. Fridell: *Global Kinetic Model for Lean NO_x Traps*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(9):3021–3032, 2005.
- [37] Tuttles, U., V. Schmeisser und G. Eigenberger: *A mechanistic simulation model for NO_x storage catalyst dynamics*. Chemical Engineering Science, 59(22-23):4731–4738, 2004.

- [38] Olsson, L., H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh und B. Andersson: *A Kinetic Study of NO Oxidation and NO_x Storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃*. Journal of Physical Chemistry B, 105(29):6895–6906, 2001.
- [39] Scotti, A., I. Nova, E. Tronconi, L. Castoldi, L. Lietti und P. Forzatti: *Kinetic Study of Lean NO_x Storage over the Pt-Ba/Al₂O₃ System*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(16):4522–4534, 2004.
- [40] Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1996.
- [41] Lox, E.S. und B.H. Engler: *Environmental Catalysis*. In: Ertl, G., H. Knoezinger und J. Weitkamp (Herausgeber): *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH, 1997.
- [42] Kanazawa, T. und K. Sakurai: *Development of the Automotive Exhaust Hydrocarbon Adsorbent*. SAE Technical Paper Series, 2001-01-0660, 2001.
- [43] Tanaka, M., Y. Tsujimoto, T. Miyazaki, M. Warashina und S. Wakamatsu: *Peculiarities of volatile hydrocarbon emissions from several types of vehicles in Japan*. Chemosphere - Global Change Science, 3(2):185–197, 2001.
- [44] Warnatz, J., U. Maas und R.W. Dibble: *Verbrennung*. Springer, Berlin, 3. Auflage, 2001.
- [45] EU: *Strengere Emissionsgrenzwerte für Kraftfahrzeuge nach Verabschiedung von Euro 5 und Euro 6 durch EP*. Pressemitteilung: IP/06/1800, 13.12.2006.
- [46] Hagelüken, Ch.: *Abgaskatalysatoren*. expert-Verlag, 2001.
- [47] Rice, M., J. Kramer, K. Mueller-Haas und R. Mueller: *Innovative Substrate Technology for High Performance Heavy Duty Truck SCR Catalyst Systems*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1577, 2007.
- [48] Danner, A. und K.K. Unger: *Untersuchungen zur Herstellung von ZSM-5-Schalen- und Vollkatalysatoren*. Chemie Ingenieur Technik, 62(6):487–489, 1990.
- [49] Patcas, F.C., G. Incera Garrido und B. Kraushaar-Czarnetzki: *CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads*. Chemical Engineering Science, 62(15):3984–3990, 2007.
- [50] Nijhuis, T.A., A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn und J.A. Moulijn: *Preparation of Monolithic Catalysts*. Catalysis Reviews, 43(4):345–380, 2001.
- [51] Meille, V.: *Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces*. Applied Catalysis A: General, 315:1–17, 2006.
- [52] Trovarelli, A.: *Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 38(4):439–520, 1996.
- [53] Chempur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH: *Produktkatalog*, September 2007.
- [54] Bogdanić, M.: *Simulation von Autoabgasanlagen*. Dissertation, Institut für Energietechnik, Technische Universität Berlin, 2007.

-
- [55] Mercedes-Benz Homepage: *BlueTec. Die SCR-Dieselschneidung von Mercedes-Benz*. <http://www.mercedes-benz.de/bluetec>.
- [56] Glück, K.-H., U. Göbel, H. Hahn, J. Höhne, R. Krebs, Th. Kreuzer und E. Pott: *Die Abgasreinigung der FSI-Motoren von Volkswagen*. Motortechnische Zeitschrift, 61:402–412, 2000.
- [57] Kerskes, H.: *NO_x-Speicher-Katalysatoren und ihr Einsatz in Dieselfahrzeugen*. Dissertation, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Fortschritt-Berichte VDI: Reihe 12, Nr. 479, 2000.
- [58] Kobayashi, T., T. Yamada und K. Kayano: *Study of NO_x Trap Reaction by Thermodynamic Calculation*. SAE Technical Paper Series, 970745, 1997.
- [59] Schneider, M.: *Katalysierte Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren mittels NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren*. Dissertation, Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- [60] EU: *Strengere Kraftstoffstandards zur Bekämpfung des Klimawandels und zur Verringerung der Luftverschmutzung*. Pressemitteilung: IP/07/120, 31.01.2007.
- [61] Hardenberg, K.: *Speicher-Reduktions-Katalysatoren zur NO_x-Entfernung aus Abgasen mager betriebener Motoren: Deaktivierung durch Schwefeloxide und Untersuchungen zur Regeneration*. Dissertation, Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [62] Koop, J. und V. Schmeisser: *Modellierung und Simulation der NO_x-Minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen*. Abschlussbericht Vorhaben Nr. 608332, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., 2007.
- [63] Dumesic, J.A. et al.: *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*. American Chemical Society, Washington, 1993.
- [64] Anderson, J.A. und M. Fernandez Garcia: *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press, London, 2005.
- [65] Thomas, J.M. und W.J. Thomas: *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH, Weinheim, 1997.
- [66] Christmann, K.: *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Topics in Physical Chemistry. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [67] Hartmann, M.: *Untersuchung der Ceroxidspeicherkomponente von NO_x-Speicherkatalysatoren*. Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [68] Frank, E. und D. Chatterjee: *Modellierung der selektiven NO_x-Reduktion*. Abschlussbericht Vorhaben Nr. 698, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., 1999.

- [69] Frank, E., D. Chatterjee und O. Inderwildi: *Modellierung der NO_x-Minderung unter Beachtung von Speichereffekten*. Abschlussbericht Vorhaben Nr. 753, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., 2002.
- [70] Cant, N.W. und M.J. Patterson: *The storage of nitrogen oxides on alumina-supported barium oxide*. *Catalysis Today*, 73(3-4):271–278, 2002.
- [71] Brettschneider, J.: *Berechnung des Luftverhältnisses λ von Luft-Kraftstoff-Gemischen und des Einflusses von Meßfehlern auf λ* . Bosch Technische Berichte, 6(4):177–186, 1979.
- [72] Brinkmeier, C.: *Automotive Three Way Exhaust Aftertreatment under Transient Conditions - Measurements, Modeling and Simulation*. Dissertation, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2006.
- [73] Koltsakis, G.C., P.A. Konstantinidis und A.M. Stamatelos: *Development and Application Range of Mathematical Model for 3-Way Catalytic Converters*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 12:161, 1997.
- [74] Deutschmann, O.: *Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*. Dissertation, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Universität Heidelberg, 1996.
- [75] Chatterjee, D.: *Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren*. Dissertation, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Universität Heidelberg, 2001.
- [76] Tischer, S.: *Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport*. Dissertation, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Universität Heidelberg, 2004.
- [77] Mhadeshwar, A.B., H. Wang und D.G. Vlachos: *Thermodynamic consistency in microkinetic development of surface reaction mechanisms*. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(46):12721–12733, 2003.
- [78] Braun, J., T. Hauber, H. Többen, P. Zacke, D. Chatterjee, O. Deutschmann und J. Warnatz: *Influence of Physical and Chemical Parameters on the Conversion Rate of a Catalytic Converter: A Numerical Simulation Study*. SAE Technical Paper Series, 2000-01-0211, 2000.
- [79] Braun, J., Th. Hauber, H. Többen, J. Windmann, P. Zacke, D. Chatterjee, C. Correa, O. Deutschmann, L. Maier, S. Tischer und J. Warnatz: *Three-Dimensional Simulation of the Transient Behavior of a Three-Way Catalytic Converter*. SAE Technical Paper Series, 2002-01-0065, 2002.
- [80] Windmann, J., J. Braun, P. Zacke, S. Tischer, O. Deutschmann und J. Warnatz: *Impact of the inlet flow distribution on the light-off behavior of a 3-way catalytic converter*. SAE Technical Paper Series, 2003-01-0937, 2003.
- [81] Schlichting, H. und K. Gersten: *Grenzschicht-Theorie*. Springer, Berlin, 10. Auflage, 2006.

-
- [82] Deutschmann, O., S. Tischer, S. Kleditzsch, V.M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov und H.D. Mihn: *DETCHEM Software package, 2.1 ed.*, www.detchem.com, Karlsruhe, 2007.
- [83] Raja, L.L., R.J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz und L.D. Schmidt: *A Critical Evaluation of Navier-Stokes, Boundary-Layer and Plug-Flow Models of the Flow and Chemistry in a Catalytic-Combustion Monolith*. *Catalysis Today*, 59:47, 2000.
- [84] Bird, R.B., W.E. Stewart und E.N. Lightfoot: *Transport Phenomena*. Wiley, New York, 2. Auflage, 2002.
- [85] Hayes, R.E. und S.T. Kolaczkowski: *Introduction to Catalytic Combustion*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997.
- [86] Baerns, M., A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken und A. Renken: *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [87] Satterfield, C.N.: *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. Robert. E. Krieger Publishing Company, Inc., Malabar, Florida, 1981.
- [88] Koop, J. und O. Deutschmann: *Modeling and Simulation of NO_x Abatement with Storage/Reduction Catalysts for Lean Burn and Diesel Engines*. SAE Technical Paper Series, 2007-01-1142, 2007.
- [89] Renner, H. et al.: *Platinum Group Metals and Compounds*. In: Bohnet, M. und F. Ullmann (Herausgeber): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed.* Wiley-VCH, 2007.
- [90] Johnson Matthey PLC: *Platinum 2006*. *Platinum Metals Review*, 50(3):143, 2006.
- [91] Rinnemo, M., O. Deutschmann, F. Behrendt und B. Kasemo: *Experimental and Numerical Investigation of the Catalytic Ignition of Mixtures of Hydrogen and Oxygen on Platinum*. *Combustion and Flame*, 111:312–326, 1997.
- [92] Janardhanan, V.M. und O. Deutschmann: *CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes*. *Journal of Power Sources*, 162(2):1192–1202, 2006.
- [93] Chatterjee, D., O. Deutschmann und J. Warnatz: *Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst*. *Faraday Discussions*, 119:371–384, 2001.
- [94] Hu, Z.-M., H. Nakai und H. Nakatsuji: *Oxidation mechanism of propylene on an Ag surface: dipped adcluster model study*. *Surface Science*, 401(3):371–391, 1998.
- [95] Schoofs, G.R., C.R. Arumainayagam, M.C. McMaster und R.J. Madix: *Dissociative Chemisorption of Methane on Pt(111)*. *Surface Science*, 215(1-2):1–28, 1989.
- [96] Deutschmann, O., F. Behrendt und J. Warnatz: *Modelling and Simulation of Heterogeneous Oxidation of Methane on a Platinum Foil*. *Catalysis Today*, 21(2-3):461–470, 1994.

- [97] Hickman, D.A. und L.D. Schmidt: *Steps in CH₄ oxidation on Pt and Rh surfaces: High-temperature reactor simulations*. AIChE Journal, 39(7):1164–1177, 1993.
- [98] Campbell, C.T., G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner: *A molecular beam investigation of the interactions of CO with a Pt(111) surface*. Surface Science, 107(1):207–219, 1981.
- [99] Zeigarnik, A.V., C. Callaghan, R. Datta, I. Fishtik und E. Shustorovich: *Prediction of comparative catalytic activity in the series of single crystalline surfaces in a water-gas shift reaction*. Kinetics and Catalysis, 46(4):509–515, 2005.
- [100] Ertl, G.: *Reactions at Well-Defined Surfaces*. Surface Science, 300(1-3):742–754, 1994.
- [101] Salomons, S., M. Votsmeier, R.E. Hayes, A. Drochner, H. Vogel und J. Gieshof: *CO and H₂ oxidation on a platinum monolith diesel oxidation catalyst*. Catalysis Today, 117(4):491–497, 2006.
- [102] Barbier, J. und D. Duprez: *Steam Effects in 3-Way Catalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 4(2-3):105–140, 1994.
- [103] Shustorovich, E.: *The Bond-Order Conservation Approach to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis: Applications and Implications*. Advances in Catalysis, 37:101–163, 1990.
- [104] Crocoll, M.: *Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen*. Dissertation, Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [105] Burch, R. und T.C. Watling: *Kinetics and mechanism of the reduction of NO by C₃H₈ over Pt/Al₂O₃ under lean-burn conditions*. Journal of Catalysis, 169(1):45–54, 1997.
- [106] Olsson, L., B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh und B. Andersson: *A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts*. Journal of Physical Chemistry B, 103(47):10433–10439, 1999.
- [107] Mulla, S.S., N. Chen, W.N. Delgass, W.S. Epling und F.H. Ribeiro: *NO₂ inhibits the catalytic reaction of NO and O₂ over Pt*. Catalysis Letters, 100(3-4):267–270, 2005.
- [108] Mulla, S.S., N. Chen, L. Cumaranatunge, G.E. Blau, D.Y. Zemlyanov, W.N. Delgass, W.S. Epling und F.H. Ribeiro: *Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and catalyst deactivation*. Journal of Catalysis, 241(2):389–399, 2006.
- [109] Gobal, F. und S. Azizian: *On the Investigation of the Adsorption and Decomposition of NO₂ on Transition Metals by Bond Order Conservation-Morse Potential Analysis*. Langmuir, 13(22):5999–6000, 1997.
- [110] Mei, D., Q. Ge, M. Neurock, L. Kieken und J. Lerou: *First-principles-based kinetic Monte Carlo simulation of nitric oxide decomposition over Pt and Rh surfaces under lean-burn conditions*. Molecular Physics, 102(4):361–369, 2004.

-
- [111] Ovesson, S., B.I. Lundqvist, W.F. Schneider und A. Bogicevic: *NO oxidation properties of Pt(111) revealed by ab initio kinetic simulations*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 71(11):1–5, 2005.
- [112] Getman, R.B. und W.F. Schneider: *DFT-Based Charakterization of the Multiple Adsorption Modes of Nitrogen Oxides on Pt(111)*. Journal of Physical Chemistry C, 111(1):389–397, 2007.
- [113] Parker, D.H. und B.E. Koel: *Chemisorption of High Coverages of Atomic Oxygen on the Pt(111), Pd(111), and Au(111) Surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 8(3):2585–2590, 1990.
- [114] Chambers, D.C. und N.W. Cant: *The inhibition of propane oxidation by nitric oxide on a Pt/SiO₂ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 41(1-2):61–70, 2003.
- [115] Shustorovich, E. und A.T. Bell: *Decomposition and reduction of nitric oxide on transition metal surfaces: bond order conservation Morse potential analysis*. Surface Science, 289(1-2):127–138, 1993.
- [116] Macleod, N. und R.M. Lambert: *Lean NO_x reduction with CO+H₂ mixtures over Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 35(4):269–279, 2002.
- [117] Mantri, D. und P. Aghalayam: *Detailed surface reaction mechanism for reduction of NO by CO*. Catalysis Today, 119(1-4):88–93, 2007.
- [118] Muraki, H., H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota und Y. Fujitani: *Behavior of Automotive Noble-Metal Catalysts in Cycled Feedstreams*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 24(1):43–49, 1985.
- [119] Shinjoh, H., N. Takahashi, K. Yokota und M. Sugiura: *Effect of periodic operation over Pt catalysts in simulated oxidizing exhaust gas*. Applied Catalysis B: Environmental, 15(3-4):189–201, 1998.
- [120] Skoglundh, M., P. Thormahlen, E. Fridell, F. Hajbolouri und E. Jobson: *Improved light-off performance by using transient gas compositions in catalytic treatment of car exhausts*. Chemical Engineering Science, 54(20):4559–4566, 1999.
- [121] Carlsson, P.A., P. Thormahlen, M. Skoglundh, H. Persson, E. Fridell, E. Jobson und B. Andersson: *Periodic control for improved low-temperature catalytic activity*. Topics in Catalysis, 16/17(1-4):343–347, 2001.
- [122] Carlsson, P.A., M. Skoglundh, E. Fridell, E. Jobson und B. Andersson: *Induced low temperature catalytic ignition by transient changes in the gas composition*. Catalysis Today, 73(3-4):307–313, 2002.
- [123] Carlsson, P.A., S. Mollner, K. Arnby und M. Skoglundh: *Effect of periodic operation on the low-temperature activity for propane oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts*. Chemical Engineering Science, 59(20):4313–4323, 2004.

- [124] Sales, B.C., J.E. Turner und M.B. Maple: *The Oxidation and CO Reduction Kinetics of a Platinum Surface*. Surface Science, 112(3):272–280, 1981.
- [125] Fridell, E., A. Amberntsson, L. Olsson, A.W. Grant und M. Skoglundh: *Platinum oxidation and sulphur deactivation in NO_x storage catalysts*. Topics in Catalysis, 30/31(1-4):143–146, 2004.
- [126] Despres, J., M. Elsener, M. Koebel, O. Kroeher, B. Schnyder und A. Wokaun: *Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 50(2):73–82, 2004.
- [127] Carlsson, P.A., L. Osterlund, P. Thormahlen, A. Palmqvist, E. Fridell, J. Jansson und M. Skoglundh: *A transient in situ FTIR and XANES study of CO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 226(2):422–434, 2004.
- [128] Arnby, K., J. Assiks, P.A. Carlsson, A. Palmqvist und M. Skoglundh: *The effect of platinum distribution in monolithic catalysts on the oxidation of CO and hydrocarbons*. Journal of Catalysis, 233(1):176–185, 2005.
- [129] *HSC Chemistry Version 5.1*. Outokumpu Research. 1998.
- [130] Olsson, L. und E. Fridell: *The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO₂ <-> NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃*. Journal of Catalysis, 210(2):340–353, 2002.
- [131] Otto, K., J.M. Andino und L.C. Parks: *The Influence of Platinum Concentration and Particle Size on the Kinetics of Propane Oxidation over Pt/γ-Alumina*. Journal of Catalysis, 131(1):243–251, 1991.
- [132] Denton, P., A. Giroir-Fendler, H. Praliaud und M. Primet: *Role of the nature of the support (alumina or silica), of the support porosity, and of the Pt dispersion in the selective reduction of NO by C₃H₆ under lean-burn conditions*. Journal of Catalysis, 189(2):410–420, 2000.
- [133] Bourane, A., S. Derrouiche und D. Bianchi: *Impact of Pt dispersion on the elementary steps of CO oxidation by O₂ over Pt/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, 228(2):288–297, 2004.
- [134] Klie, R.F., M.M. Disko und N.D. Browning: *Atomic scale observations of the chemistry at the metal-oxide interface in heterogeneous catalysts*. Journal of Catalysis, 205(1):1–6, 2002.
- [135] Yazawa, Y., N. Takagi, H. Yoshida, S. Komai, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida und T. Hattori: *The support effect on propane combustion over platinum catalyst: control of the oxidation-resistance of platinum by the acid strength of support materials*. Applied Catalysis A: General, 233(1-2):103–112, 2002.
- [136] Yazawa, Y., H. Yoshida und T. Hattori: *The support effect on platinum catalyst under oxidizing atmosphere: improvement in the oxidation-resistance of platinum by the electrophilic property of support materials*. Applied Catalysis A: General, 237(1-2):139–148, 2002.

- [137] Yoshida, H., Y. Yazawa und T. Hattori: *Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion*. Catalysis Today, 87(1-4):19–28, 2003.
- [138] Tischer, S. und O. Deutschmann: *Recent advances in numerical modeling of catalytic monolith reactors*. Catalysis Today, 105(3-4):407–413, 2005.
- [139] Tuttlies, U.: *Experimentelle Untersuchung und Modellbildung von NO_x-Speicherkatalysatoren*. Dissertation, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2006.
- [140] Kresse, R. et al.: *Barium and Barium Compounds*. In: Bohnet, M. und F. Ullmann (Herausgeber): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed. Wiley-VCH, 2007.
- [141] Lide, D.R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 86. Auflage, 2005.
- [142] Lange, N.A. und J.A. Dean: *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 15. Auflage, 1999.

A Reaktionsmechanismus auf Platin

			A [mol,cm,s]	E_a [kJ/mol]
Adsorptions-/Desorptionsreaktionen				
$C_3H_6 + Pt(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_6(s)$	$S^0=0,98$	
$C_3H_6(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + Pt(s) + C_3H_6$	$3,69 \cdot 10^{12}$	74,37
$C_3H_6 + Pt(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_5(s) + OH(s)$	$S^0=0,05$	
			$\mu(\Theta_{Pt(s)}) = -0,9$	
$C_3H_5(s) + OH(s)$	$\rightarrow$	$O(s) + Pt(s) + C_3H_6$	$3,70 \cdot 10^{21}$	31,00
$CH_4 + Pt(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + H(s)$	$S^0=0,01$	
$O_2 + Pt(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$O(s) + O(s)$	$S^0=0,07$	
$O(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + Pt(s) + O_2$	$3,22 \cdot 10^{21}$	224,71
				$-120 \cdot \Theta_{O(s)}$
$H_2 + Pt(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$H(s) + H(s)$	$S^0=0,046$	
			$\mu(\Theta_{Pt(s)}) = -1$	
$H(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + Pt(s) + H_2$	$2,12 \cdot 10^{21}$	69,11
				$-6 \cdot \Theta_{H(s)}$
$H_2O + Pt(s)$	$\rightarrow$	$H_2O(s)$	$S^0=0,75$	
$H_2O(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + H_2O$	$5,01 \cdot 10^{13}$	49,16
$CO_2 + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CO_2(s)$	$S^0=0,005$	
$CO_2(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + CO_2$	$3,57 \cdot 10^{10}$	23,66
$CO + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CO(s)$	$S^0=0,84$	
$CO(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + CO$	$2,13 \cdot 10^{13}$	136,19
				$-33 \cdot \Theta_{CO(s)}$
$NO + Pt(s)$	$\rightarrow$	$NO(s)$	$S^0=0,85$	
$NO(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + NO$	$2,05 \cdot 10^{12}$	80,74
$NO_2 + Pt(s)$	$\rightarrow$	$NO_2(s)$	$S^0=0,9$	
$NO_2(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + NO_2$	$1,44 \cdot 10^{13}$	60,99
$N_2O + Pt(s)$	$\rightarrow$	$N_2O(s)$	$S^0=0,025$	
$N_2O(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + N_2O$	$1,23 \cdot 10^{10}$	0,73
$N(s) + N(s)$	$\rightarrow$	$Pt(s) + Pt(s) + N_2$	$3,70 \cdot 10^{21}$	113,90
				$-75 \cdot \Theta_{CO(s)}$

			A [mol,cm,s]	E_a [kJ/mol]
Oberflächenreaktionenreaktionen				
Propylen-Oxidation				
$C_3H_6(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_5(s) + H(s)$	$1,00 \cdot 10^{13}$	75,40
$C_3H_5(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_6(s)$	$3,67 \cdot 10^{21}$	48,80
$C_3H_5(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$C_2H_3(s) + CH_2(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	108,20
$C_2H_3(s) + CH_2(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_5(s) + Pt(s)$	$3,67 \cdot 10^{21}$	3,34
$C_2H_3(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + C(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	46,00
$CH_3(s) + C(s)$	$\rightarrow$	$C_2H_3(s) + Pt(s)$	$3,72 \cdot 10^{21}$	46,45
$CH_3(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH_2(s) + H(s)$	$1,26 \cdot 10^{22}$	70,40
$CH_2(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + Pt(s)$	$2,94 \cdot 10^{22}$	0,41
$CH_2(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH(s) + H(s)$	$7,00 \cdot 10^{22}$	59,20
$CH(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$CH_2(s) + Pt(s)$	$8,11 \cdot 10^{21}$	0,71
$CH(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$C(s) + H(s)$	$3,09 \cdot 10^{22}$	0,00
$C(s) + H(s)$	$\rightarrow$	$CH(s) + Pt(s)$	$5,79 \cdot 10^{21}$	128,87
$C_3H_5(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$C_3H_4(s) + OH(s)$	$5,00 \cdot 10^{21}$	70,00
$C_3H_4(s) + 4 O(s) + 2 Pt(s)$	$\rightarrow$	$3 C(s) + 4 OH(s)$	$1,37 \cdot 10^{22}$	0,00 ^a
$C_2H_3(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$CH_3CO(s) + Pt(s)$	$3,70 \cdot 10^{19}$	62,30
$CH_3CO(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$C_2H_3(s) + O(s)$	$7,89 \cdot 10^{20}$	191,39
				+60·Θ _{O(s)}
$CH_3(s) + CO(s)$	$\rightarrow$	$CH_3CO(s) + Pt(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	82,90
$CH_3CO(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + CO(s)$	$1,75 \cdot 10^{23}$	6,12
				+33·Θ _{CO(s)}
$CH_3(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$OH(s) + CH_2(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	36,60
$OH(s) + CH_2(s)$	$\rightarrow$	$CH_3(s) + O(s)$	$2,34 \cdot 10^{22}$	25,98
$CH_2(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$OH(s) + CH(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	25,10
$OH(s) + CH(s)$	$\rightarrow$	$CH_2(s) + O(s)$	$1,16 \cdot 10^{21}$	26,80
$CH(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$OH(s) + C(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	25,10
$OH(s) + C(s)$	$\rightarrow$	$CH(s) + O(s)$	$1,88 \cdot 10^{21}$	214,16
Kohlenmonoxid-Oxidation				
$CO(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$CO_2(s) + Pt(s)$	$3,70 \cdot 10^{20}$	108,00
				+90·Θ _{NO(s)}
				-33·Θ _{CO(s)}
$CO_2(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$CO(s) + O(s)$	$3,96 \cdot 10^{21}$	165,59
				+60·Θ _{O(s)}
$C(s) + O(s)$	$\rightarrow$	$CO(s) + Pt(s)$	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,00
				+33·Θ _{CO(s)}
$CO(s) + Pt(s)$	$\rightarrow$	$C(s) + O(s)$	$1,66 \cdot 10^{21}$	205,42

			A [mol,cm,s]	E _a [kJ/mol]
				+60·Θ _{O(s)}
Reaktionen unter Beteiligung von Hydroxylspezies				
H(s) + O(s)	→	OH(s) + Pt(s)	3,70·10 ²⁰	70,50
OH(s) + Pt(s)	→	H(s) + O(s)	1,00·10 ²¹	130,69
OH(s) + H(s)	→	H ₂ O(s) + Pt(s)	3,70·10 ²¹	17,40
H ₂ O(s) + Pt(s)	→	OH(s) + H(s)	6,82·10 ²⁰	67,56
OH(s) + OH(s)	→	H ₂ O(s) + O(s)	3,70·10 ²¹	48,20
H ₂ O(s) + O(s)	→	OH(s) + OH(s)	2,52·10 ²⁰	38,17
CO(s) + OH(s)	→	HCOO(s) + Pt(s)	3,70·10 ²¹	94,20
HCOO(s) + Pt(s)	→	CO(s) + OH(s)	1,33·10 ²¹	0,87
HCOO(s) + O(s)	→	OH(s) + CO ₂ (s)	3,70·10 ²¹	0,00
OH(s) + CO ₂ (s)	→	HCOO(s) + O(s)	2,79·10 ²¹	151,05
HCOO(s) + Pt(s)	→	H(s) + CO ₂ (s)	3,70·10 ²¹	0,00
H(s) + CO ₂ (s)	→	HCOO(s) + Pt(s)	2,79·10 ²¹	90,05
Reaktionen von NO und NO ₂				
NO(s) + Pt(s)	→	N(s) + O(s)	5,00·10 ²⁰	107,80
				+33·Θ _{CO(s)}
N(s) + O(s)	→	NO(s) + Pt(s)	9,97·10 ²⁰	122,55
				-60·Θ _{O(s)}
O(s) + NO	→	NO ₂ (s)	1,96·10 ¹³	111,28
				+75·Θ _{CO(s)}
				-60·Θ _{O(s)}
NO ₂ (s)	→	O(s) + NO	3,31·10 ¹⁴	115,46
N(s) + NO(s)	→	N ₂ O(s) + Pt(s)	1,00·10 ²¹	90,90
N ₂ O(s) + Pt(s)	→	N(s) + NO(s)	2,88·10 ²⁴	133,13
O(s) + NO(s)	→	NO ₂ (s) + Pt(s)	1,32·10 ¹⁷	133,00
				+75·Θ _{CO(s)}
NO ₂ (s) + Pt(s)	→	O(s) + NO(s)	8,13·10 ¹⁸	58,00
H(s) + NO(s)	→	OH(s) + N(s)	1,18·10 ²¹	25,00
				+80·Θ _{CO(s)}
OH(s) + N(s)	→	H(s) + NO(s)	6,39·10 ²¹	99,93
NO ₂ (s) + H(s)	→	OH(s) + NO(s)	3,93·10 ²¹	20,00
OH(s) + NO(s)	→	NO ₂ (s) + H(s)	6,08·10 ²²	175,29

^aModelliert als Globalreaktion mit den Einheiten [mol, m, s]; Erklärung siehe Abschnitt 6.2.

B Numerisch berechnetes Umsatzverhalten an Pt/Al₂O₃ unter mageren und fetten Bedingungen

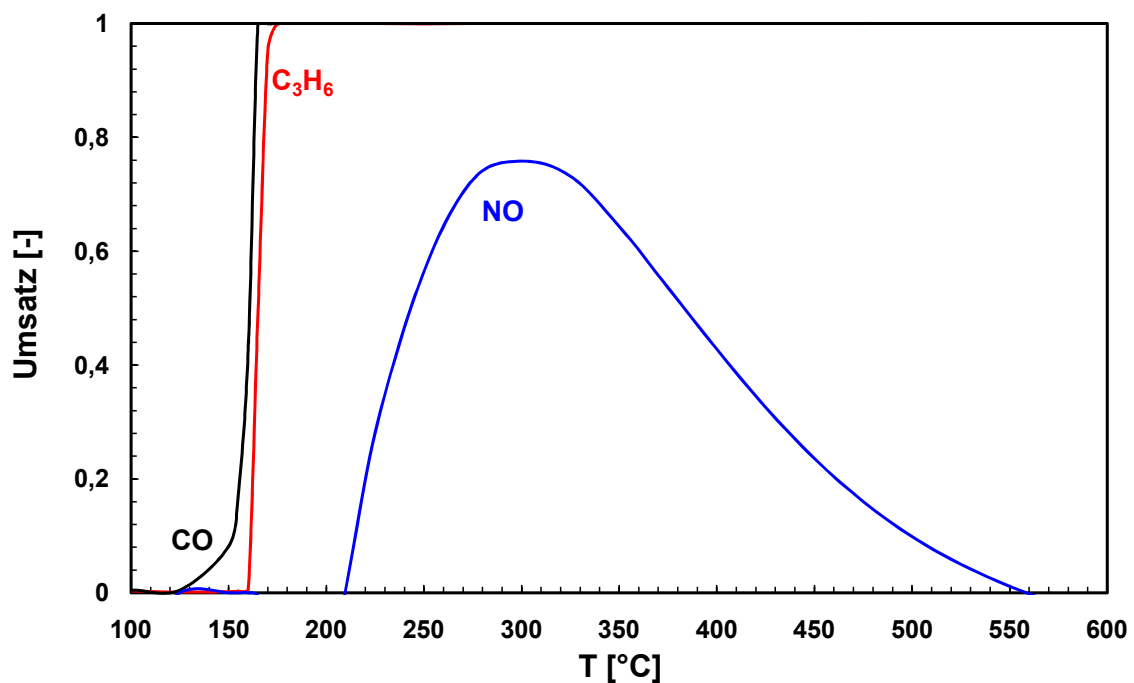


Abb. B.1: Berechnete Umsätze in Abhängigkeit der Temperatur an Pt/Al₂O₃ unter magerer Gaszusammensetzung: 200 ppm NO, 40 ppm NO₂, 60 ppm C₃H₆, 0,04 Vol.-% CO, 12 Vol.-% O₂, 7 Vol.-% CO₂, 10 Vol.-% H₂O, Balance N₂

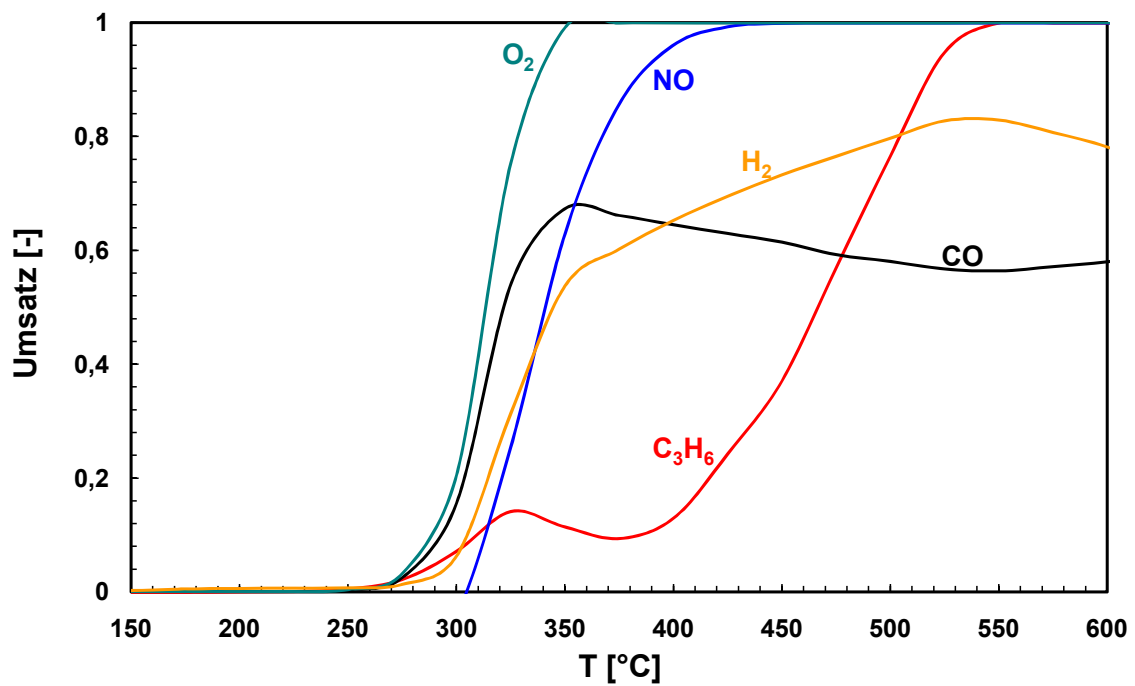
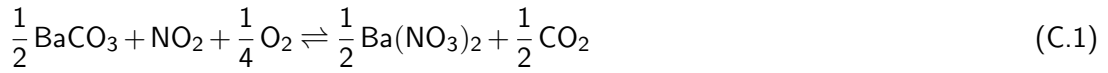


Abb. B.2: Berechnete Umsätze in Abhängigkeit der Temperatur an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ unter fetter Gaszusammensetzung: 200 ppm NO , 40 ppm NO_2 , 60 ppm C_3H_6 , 2,1 Vol.-% CO , 0,7 Vol.-% H_2 , 0,9 Vol.-% O_2 , 7 Vol.-% CO_2 , 10 Vol.-% H_2O , Balance N_2

C Shrinking-Core-Modell und Modellparameter

C.1 Ableitung des Shrinking-Core-Modells



$$\dot{r} = r_f - r_b \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (\text{C.2})$$

$$r_f = k_f^* \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3} \quad \text{mit} \quad k_f^* = k_f \cdot C_{\text{O}_2}^{0.25} \quad (\text{C.3})$$

$$r_b = k_b^* \cdot \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2} \quad \text{mit} \quad k_b^* = k_b \cdot C_{\text{CO}_2}^{0.5} \quad (\text{C.4})$$

Der Diffusionsstrom R_{Diff} ist an jeder Stelle r innerhalb des Partikels konstant und die auf die Kugeloberfläche bezogene Teilchenstromdichte ergibt sich zu:

$$R_{\text{Diff}} = 4\pi r^2 D_s \frac{\partial C}{\partial r}$$

Die Integration der Gleichung zwischen r_{tot} und der Stelle der Phasengrenze von Nitrat-Carbonat r_{Nitrat} ,

$$R_{\text{Diff}} \int_{r_{\text{Nitrat}}}^{r_{\text{tot}}} \frac{\partial r}{r^2} = 4\pi D_s \int_{C^r_{\text{Nitrat}}}^{C^r_{\text{tot}}} \partial C \quad ,$$

liefert nach einigen Umformungen ($\ell = r_{\text{tot}} - r_{\text{Nitrat}}$) die Gleichung für den Diffusionsstrom

$$R_{\text{Diff}} = \frac{4\pi D_s}{\ell} (C^r_{\text{tot}} - C^r_{\text{Nitrat}}) r_{\text{Nitrat}} \cdot r_{\text{tot}} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad (\text{C.5})$$

Das Shrinking-Core-Modell ist gekennzeichnet durch eine Diffusionslimitierung während der Einspeicherphase der Stickoxide, d. h. dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion bestimmt

wird. Daher muss an der Phasengrenze $r = r_{\text{Nitrat}}$ die Reaktionsgeschwindigkeit der Speicherung gleich dem Diffusionstrom der Stickoxide sein

$$R_{\text{Diff}} = \dot{r} \cdot A_{\text{Partikel}} \quad . \quad (\text{C.6})$$

Das Gleichsetzen der obigen Reaktionsgeschwindigkeit mit R_{Diff} ergibt folgenden Ausdruck:

$$\frac{4\pi D_s}{\ell} \left(C_{\text{NO}_2}^{\text{tot}} - C_{\text{NO}_2}^{\text{Nitrat}} \right) r_{\text{Nitrat}} \cdot r_{\text{tot}} = 4\pi r_{\text{Nitrat}}^2 \cdot F_{\text{cat/geo}} \left(k_f^* \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3} - k_b^* \cdot \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2} \right)$$

Beachtet werden muss allerdings noch bei der Definition der Partikeloberfläche, dass diese mit $F_{\text{cat/geo}}$ von Barium multipliziert wird, da der Wert angibt, um wie viel die aktive Oberfläche größer ist als die geometrische. Das Umformen der obigen Gleichung ergibt die Konzentration von NO_2 an der Phasengrenze Nitrat-Carbonat r_{Nitrat} .

$$C_{\text{NO}_2}^{\text{Nitrat}} = \frac{C_{\text{NO}_2}^{\text{tot}} + \tau \cdot k_b^* \cdot \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2}}{1 + \tau \cdot k_f^* \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3}} \quad , \quad (\text{C.7})$$

mit dem Inhibierungsterm

$$\tau = \frac{\ell}{D_s} \frac{r_{\text{Nitrat}}}{r_{\text{tot}}} \cdot F_{\text{cat/geo}} \quad . \quad (\text{C.8})$$

Das Einsetzen der Bestimmungsgleichung für die Konzentration von NO_2 in das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz,

$$\dot{r} = k_f^* \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3} - k_b^* \cdot \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2} \quad , \quad (\text{C.9})$$

liefert mit den Substitutionen $\tau_f = k_f^* \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3} \cdot \tau$ und $\tau_b = k_b^* \cdot \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2} \cdot \tau$

$$\dot{r} = k_f^* \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3} \left(\frac{C_{\text{NO}_2} + \tau_b}{1 + \tau_f} \right) - \frac{k_b^* \cdot \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2} (1 + \tau_f)}{1 + \tau_f}$$

und ergibt dann schließlich

$$\dot{r} = \frac{k_f^*}{1 + k_f^* \cdot \tau \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3}} C_{\text{NO}_2} \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3} - \frac{k_b^*}{1 + k_f^* \cdot \tau \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3}} \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2} \quad .$$

Davon ausgehend, dass der Anteil an Bariumcarbonat an der Reaktionsfront immer gleich 1 ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\dot{r} = \frac{k_f^*}{1 + k_f^* \cdot \tau} C_{\text{NO}_2} \cdot \Theta_{\text{BaCO}_3} - \frac{k_b^*}{1 + k_f^* \cdot \tau} \Theta_{\text{Ba(NO}_3)_2} \quad . \quad (\text{C.10})$$

C.2 Kinetische Parameter der NO_x-Speicherung/Reduktion

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Parameter des Shrinking-Core-Modells und sonstige Daten für die Simulation des NO_x-Speicherkatalysators aufgeführt (vgl. Tab. C.1 und C.2).

Tab. C.1: Parameter des Shrinking-Core-Modells

Oberflächenplatzdichte ^a (Γ_{BaCO_3})	$1,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$
$F_{\text{cat/geo}}^{\text{BaCO}_3 b}$	1000
Radius r_{tot} der Barium Partikel	50 nm
Radius r_0 des inaktiven Kerns	45 nm
Diffusionskoeffizient D_s :	
250°C	$3,62 \cdot 10^{-12}$
350°C	$3,62 \cdot 10^{-10}$
450°C	$3,62 \cdot 10^{-9}$

^aAus den Gitterkonstanten für BaCO₃ abgeleitet

^bAus der Beladung des Katalysators abgeschätzt

Tab. C.2: Reaktionsmechanismus zur NO_x-Aufnahme und Reduktion

			<i>A</i> [mol,m,s]	<i>E_a</i> [kJ/mol]
NO_x-Speicherung				
$2 \text{BaCO}_3 + 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{Ba(NO}_3)_2 + 2 \text{CO}_2$	77,6	80 $\Delta_R H = -469,4$ $\Delta_R S = -0,5346$
$2 \text{BaCO}_3 + 4 \text{NO} + \text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{Ba(NO}_2)_2 + 2 \text{CO}_2$	0,333	45 $\Delta_R H = -262,6$ $\Delta_R S = -0,455$
$\text{Ba(NO}_2)_2 + \text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{Ba(NO}_3)_2$	$4 \cdot 10^{10}$	30
$\text{BaCO}_3 + 3 \text{NO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ba(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{CO}_2$	0,997	80 $\Delta_R H = -176,5$ $\Delta_R S = -0,194$
Bariumnitrat-Regeneration				
$\text{Ba(NO}_3)_2 + 3 \text{CO}$	$\rightarrow$	$\text{BaCO}_3 + 2 \text{NO} + 2 \text{CO}_2$	$3,2 \cdot 10^{14}$	205
$\text{Ba(NO}_3)_2 + 3 \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\rightarrow$	$\text{BaCO}_3 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$5,85 \cdot 10^1$	25
$3 \text{Ba(NO}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	$\rightarrow$	$3 \text{BaCO}_3 + 6 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$2,5 \cdot 10^6$	65

D Nomenklatur

Für spezifische und molare Größen werden teilweise kontextabhängig identische Formelzeichen verwendet. Die Maßeinheit bezieht sich dann jeweils auf kg oder mol, was in folgender Tabelle durch die Einheit M ausgedrückt wird.

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	präexponentieller Faktor	(mol,cm,s)
c_i	Konzentration	mol m ⁻³
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	J M ⁻¹ K ⁻¹
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konst. Volumen	J M ⁻¹ K ⁻¹
D	Dispersion	1
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
D_s	effektiver Diffusionskoeffizient (Shrinking-Core-Modell)	m ² s ⁻¹
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
$D_{\text{mol},i}$	molekularer Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
$D_{\text{knud},i}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
D_i^M	mittlerer Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
E_a	Aktivierungsenergie	J mol ⁻¹
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	1
G	Freie Enthalpie	J
g_i	spezifische Freie Enthalpie	J M ⁻¹
H	Enthalpie	J
h_i	spezifische Enthalpie	J M ⁻¹
$j_{i,r}$	Diffusionsstrom	kg m ⁻² s ⁻¹
K_c	Gleichgewichtskonstante (Konzentrationen)	mol ^x m ^{-3x}
K_p	Gleichgewichtskonstante (Druck)	1
k_0	Niederdruck-Grenzgeschwindigkeitskonstante	(mol,m,s)
k_f	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion	(mol,m,s)
k_r	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion	(mol,m,s)
$\tilde{M}_i$	molare Masse	kg mol ⁻¹

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\dot{m}_i$	Massenfluss	kg s^{-1}
$\dot{m}_{s,i}$	Spezies-Massenfluss	kg s^{-1}
N_A	Avogadro-Konstante	$N_A=6,0221367 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
N_g	Anzahl der Gasphasen-Spezies	-
N_s	Anzahl der Oberflächen-Spezies	-
p	Druck	Pa
p_z	axialer Druckgradient	Pa m^{-1}
Q	Wärmemenge	J
q_H	Wärmequellterm	W m^{-3}
$q_{r,z}$	Wärmestromdichte (radial, axial)	W m^{-2}
R	allgemeine Gaskonstante	$R=8,3145$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	radiale Koordinate	m
$\dot{r}_i$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
S	Entropie	J K^{-1}
S_i	Haftkoeffizient	1
s_i	spezifische Entropie	$\text{J M}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\dot{s}_i$	Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
T	Temperatur	K
T_W	Wandtemperatur	K
t	Zeit	s
u	axiale Geschwindigkeitskomponente	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
v	radiale Geschwindigkeitskomponente	m s^{-1}
v_i	Geschwindigkeitsvektor Komponente	m s^{-1}
v_{St}	Stefan-Geschwindigkeit	m s^{-1}
X_i	Molenbruch	1
Y_i	Massenbruch	1
z	axiale Koordinate	m
Re	Reynoldszahl	-
Sc	Schmidtzahl	-
β	Temperaturexponent	1
Γ	Oberflächenplatzdichte	mol m^{-2}
γ_s	Verhältnis der katalytischen Oberfläche zum Washcoatvolumen	1
ε	Potenzialtiefe (Lennard-Jones-Potential)	J

Symbol	Beschreibung	Einheit
ε_{ij}	reduzierte Potenzialtiefe	1
ε_p	Porosität des Washcoats	1
ε_{i_k}	bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie	J mol ⁻¹
η	Effektivitätskoeffizient des Washcoatmodells	1
Θ_i	Bedeckungsgrad	1
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	W m ⁻¹ K ⁻¹
μ	dynamische Viskosität	kg m ⁻¹ s ⁻¹
μ_{i_k}	Änderung der Reaktionsordnung	1
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient	1
ν'_i	stöchiometrischer Koeffizient (Edukte)	1
ν''_i	stöchiometrischer Koeffizient (Produkte)	1
ρ	Dichte	kg m ⁻³
σ	Moleküldurchmesser (Lennard-Jones-Potenzial)	m
σ_i	Anzahl besetzter Oberflächenplätze	1
σ_{ij}	reduzierter Moleküldurchmesser	1
σ_S	Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma_S=5,67 \cdot 10^{-8}$ W m ⁻² K ⁻⁴
τ	Tortuositätsfaktor	1
τ	Inhibierungsterm	s m ⁻¹
Φ_i	Thiele-Modul	1
Ω_{ij}	Stoßintegral	1
$\dot{\omega}_i$	Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit	mol m ⁻³ s ⁻¹

Abkürzungen

BOC	Bond-Order-Conservation Methode
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DOC	Dieseloxydationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
ER	Eley-Rideal
HC	Kohlenwasserstoffe
LBA	Linienverbreiterung
LH	Langmuir-Hinshelwood
LTS	Langzeitspeicher-Experimente
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NSC	NO _x -Speicher/Reduktionskatalysator
PKW	Personenkraftwagen
PM	Partikel
RG	Raumgeschwindigkeit
SATP	Normalbedingungen (25°C, 1 bar)
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
TEM	Transelektronenmikroskopie
THC	Gesamtkohlenwasserstoffgehalt
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TWC	Drei-Wege-Katalysator
WGS	Wasser-Gas-Shift
XRD	Röntgendiffraktometrie

Die stetige Verschärfung der Emissionsgrenzwerte von Verbrennungsmotoren seitens des Gesetzgebers erfordert die Weiterentwicklung und Verbesserung von Technologien der katalytischen Abgasnachbehandlung. Insbesondere die Reduzierung der Stickoxidemissionen (NO_x) in sauerstoffreichen Abgasen von Diesel- und mager-betriebenen Ottomotoren stellt eine große Herausforderung dar. Für den PKW-Bereich wird deshalb seit einigen Jahren die Einführung eines NO_x -Speicher/Reduktionskatalysators (NSC – NO_x Storage Reduction Catalyst) diskutiert.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Weiterentwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus auf Platin und die Entwicklung eines Modells zur numerischen Simulation eines NO_x -Speicher/Reduktionskatalysators (NSC). Bei Analyse des Verhaltens des NSC ist zum einen die Sorption der Stickoxide an der Speicherkomponente Barium und die in den kurzen Fettphasen stattfindende Regeneration zu betrachten. Zum anderen spielt die Beschreibung der Platin-katalysierten Oxidations- und Reduktionsreaktionen während der Mager- bzw. Fettphase eine zentrale Rolle, um das Verhalten des Speicherkatalysators richtig wiedergeben zu können. Ein Schwerpunkt bildet dabei die der Speicherung vorgeschaltete NO-Oxidation, da die Sorption der Stickoxide im Wesentlichen über das NO_2 verläuft. Im Vordergrund steht daher die Weiterentwicklung und Validierung eines bestehenden Mechanismus auf Basis von Elementarschritten an Platin. Hinzu kommen die Entwicklung eines Modells zur Stickoxidspeicherung und Regeneration von Barium und die numerische Simulation des NO_x -Speicherkatalysators.