Mechanismusentwicklung für die Rhodiumkomponente in Autoabgaskatalysatoren

Diplomarbeit

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie Universität Karlsruhe (TH) Arbeitskreis Prof. Dr. O. Deutschmann

> Willi Boll Karlsruhe, Januar 2008

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung													
	1.1 Bedeutung der Autoabgaskatalyse												
	1.2 NO _X -Problematik bei Otto-Mager- und Dieselmotoren $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots$												
	1.3	Aufgabenstellung											
2	Sta	Stand der Technik 5											
	2.1	Aufbau von Autoabgaskatalysatoren											
		2.1.1 Katalysatorträger											
		2.1.2 Aktive Komponenten											
	2.2	SCR-Verfahren											
	2.3	NO _X -Speicherkatalysatoren											
	2.4	Rhodium in der Autoabgaskatalyse											
	2.5	Detaillierte Modellierung komplexer Reaktionssysteme											
3	Cha	Charakterisierung des Modellkatalysators 14											
	3.1	Spezifikationen des Modellkatalysators											
	3.2	Charakterisierungmethoden des Modellkatalysators											
	3.2.1 Röntgenbeugung (XRD)												
		3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)											
	3.3	Experimentelle Ergebnisse											
		3.3.1 Röntgenbeugung (XRD)											
		3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)											
4	Kinetische Messungen 21												
	4.1	Versuchsbeschreibung											
	4.2	Messungen im Flachbettreaktor											
		4.2.1 Versuchsaufbau											
	4.3	Messungen im Rohrreaktor											
		4.3.1 Versuchsaufbau											
		4.3.2 Gasanalytik											

Α	Bho	odium-	Oberflächenreaktionsmechanismus	73
7	Zus	amme	nfassung und Ausblick	64
		6.5.2	Ortsprofile	59
		6.5.1	Mager-Fett-Wechsel	59
	6.5	Ergeb	nisse der Modellierung	58
	6.4	Nume	rische Simulation mit DETCHEM	58
		6.3.6	Effektiver Diffusionskoeffizient	57
		6.3.5	Effektivitätskoeffizienten	56
		6.3.4	Reaktions-Diffusionsgleichung	56
		6.3.3	Porendiffusionsmodelle	55
		6.3.2	Boundary-Layer-Gleichungen	54
		6.3.1	Navier-Stokes-Gleichungen	53
	6.3	Model	lierung eines Monolithkanals	53
		6.2.4	Thermodynamische Konsistenz	51
		6.2.3	Heterogene Reaktionen	49
		6.2.2	Oberflächenbedeckung	49
		6.2.1	Reaktionen in der Gasphase	48
	6.2	Model	llierung der Reaktionskinetik	48
	6.1	Grund	llagen der Modellierung	47
6	Mo	dellier	ung	47
		5.4.2	Reaktionen auf Rhodium	43
		5.4.1	Reaktionen auf Aluminiumoxid	43
	5.4	Reakt	ionsmechanismus	42
		5.3.3	Reaktionen zur Umsetzung der Stickoxide	40
		5.3.2	Reaktionen zur Umsetzung des Kohlenmonoxids	38
		5.3.1	Oxidation des Kohlenwasserstoffs	37
	5.3	Litera	turrecherche \ldots	37
	5.2	Reakt	ionsmechanismen an Oberflächen	35
	5.1	Vorgel	hensweise	34
5	Me	chanisı	musentwicklung	34
		4.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	33
		4.3.3	Experimentelle Ergebnisse	28
		100		00

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Bedeutung der Autoabgaskatalyse

Die Verbrennung fossiler Energieträger in Industrie, Haushalten und Verkehr ist die Grundlage des heutigen Wohlstandes und Mobilität. Nachteilig ist dabei die damit verbundene Belastung der Umwelt durch Luftschadstoffe. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Stickstoffoxide (NO, NO₂, N₂O), Kohlenmonoxid, flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compunds, VOC), Schwefeldioxid (SO₂) und Ruß. In Ballungszentren können diese Schadstoffe gesundheitschädliche Größenordnungen erreichen. Nach einer Studie der Vereinten Nationen leben heute bereits 600 Millionen Menschen in Gegenden mit akuttoxischer Luftverschmutzung, die auf Straßenverkehr zurückgeführt wird [1]. Global betrachtet führt der Ausstoß an Luftschadstoffen zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Erdatmosphäre, was für die globale Erwärmung, den Abbau der Ozonschicht und die Bildung von troposphärischem Ozon verantwortlich gemacht wird.

Die Umsetzung der einzelnen Schadstoffe in der Atmosphäre kann sehr komplex verlaufen. Um dies zu verdeutlichen ist die Chemie der Stickoxide als Beispiel angeführt. Prinzipiell entsteht bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern Stickstoffmonoxid. Dies kann auf mehreren Wegen erfolgen, wobei der jeweilige Anteil von den Verbrennungsbedingungen abhängt [2].

• Thermisches NO:

Bei Temperaturen über 1500°C erfolgt eine erhebliche Oxidation von molekularem Stickstoff durch Sauerstoffradikale. Die Reaktion erfolgt über den von Zeldovich vorgeschlagenen Radikal-Ketten-Mechanismus [2].

• Promptes NO: Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen Radikale, die mit molekularem Stickstoff reagieren.

• brennstoffgebundenes NO:

Stickstoffhaltige Verbindungen im Brennstoff werden oxidiert. Die Bildung erfolgt über Zwischenstufen, wie Cyansäure (HCN).

Der weitere Umsatz der Stickoxide ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt [3]. Die wichtigsten Reaktionen sind dabei die Bildung von HNO_2 oder HNO_3 , die zum sauren Regen beitragen, und die photolytische Zersetzung von NO_2 , die zu bodennahem Ozon führt.



Abbildung 1.1: Schema zur Chemie der Stickoxide in der Atmosphäre [3]

Zur Minderung der Schadstoffentwicklung wurden seit 1992 mit der Einführung der EURO-1-Norm immer striktere Regulierungen für den Schadstoffausstoß gesetzlich festgelegt [4]. Tabelle 1.1 verdeutlicht die stetigen Entwicklungen bei der Schadstoffregulierung für Pkw-Dieselmotoren.

Schadstoff	EURO 1	EURO 2	EURO 3	EURO 4	EURO 5
[g/km]	(1992)	(1996)	(2000)	(2005)	(2009)
CO	2,72	1,0	0,64	0,5	0,5
NOX	-	-	$0,\!5$	0,25	0,2
$NO_X + HC$	0,97	0,9	0,56	0,3	0,25
Partikel	0,14	0,1	0,05	0,025	0,005

Tabelle 1.1: Europäische Abgasnormen für Pkw mit Dieselmotor [4]

Moderne Abgasnachbehandlungssysteme wie der Drei-Wege-Katalysator können die Emissionen der wichtigsten umweltgefährdenden Schadstoffe, die im Rohabgas einen Anteil von 2% ausmachen, über 90% mindern [5]. Das Prinzip des Drei-Wege-Katalysators beruht dabei auf der Tatsache, daß sowohl CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe oxidiert als auch Stickoxide gleichzeitig zu molekularem Stickstoff reduziert werden können. Voraussetzung dafür ist, daß die Luftzahl λ in einem engen Bereich, dem sogenannten λ -Fenster, um die notwendige stöchiometrische Zusammensetzung $\lambda=1$ eingestellt wird. Abbildung 1.2 zeigt den Verlauf der Schadstoffumsätze in Abhängigkeit von λ .



Abbildung 1.2: Umsatz von Schadstoffen in Abhängigkeit von der Luftzahl [6]

1.2 NO_X-Problematik bei Otto-Mager- und Dieselmotoren

Bezüglich des Kraftstoffverbrauchs sind mager arbeitende Motoren dem stöchiometrisch geregelten Otto-Motor im niedrigen und mittleren Lastbereich überlegen. Darauf beruhen der Erfolg des Dieselmotors und der Einsatz von Otto-Magermotoren mit Direkteinspritzung und so genannter Schichtladung des Kraftstoff/Luft-Gemisches im Brennraum, bei der nur im Bereich der Zündkerze ein zündfähiges fettes Gemisch vorliegt, während im übrigen Brennraum nur eine schwer zündfähige, stark magere Mischung vorliegt. Allerdings kann mit einem Drei-Wege-Katalysator gemäß Abbildung 1.2 bei $\lambda >> 1$ kein NO_X reduziert werden. Daher sind spezielle NO_X-Minderungsverfahren notwendig, sofern die NO_X-Emission nicht durch motorische Maßnahmen bzw. Abgasrückführung unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte gehalten werden kann. Eine separate NO_X-Minderung ist für Otto-Magermotoren häufig schon heute erforderlich und wird für Dieselmotoren inbesondere bei der EURO-5-Norm ab 2009 notwendig sein [6].

1.3 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist das bessere Verständnis der Reaktionskinetik und die Vorhersage der an der Rhodiumkomponente des Abgaskatalysators ablaufenden Umsätze durch die Entwicklung eines verlässlichen Reaktionsmechanismus auf der Basis von Elementareaktionen.

Gegenstand der experimentellen Untersuchungen ist ein $Rh - Al_2O_3$ Modellkatalysator, der im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert und reaktionskinetisch vermessen werden soll, um wichtige Informationen für die Modellierung zu erlangen.

Über eine intensive Literaturrecherche sollen die relevanten Reaktionen bestimmt und in den Mechanismus implementiert werden. Durch ständigen Abgleich von experimentellen Ergebnissen aus dem "DeNOx-3"-Projekt [7] und der numerischen Simulationen mit der Software DETCHEM^{CHANNEL} [8] wird der Mechanismus auf seine Leistungsfähigkeit überprüft.

Nach der Erstellung eines geeigneten Mechanismus sollen die Ergebnisse in die Beschreibung von bereits existierenden detaillierten Modellen für Speicherkomponenten eingebunden werden. Dadurch entsteht ein komplexes Gesamtmodell eines NO_X -Speicherkatalysators, mit dessen Hilfe das instationäre Verhalten bei der Einspeicherung und Regeneration simuliert werden kann.

Kapitel 2

Stand der Technik

2.1 Aufbau von Autoabgaskatalysatoren

Der Abgaskatalysator gehört mit Stückzahlen von 100 Millionen pro Jahr zu den meistverkauften katalytischen Reaktoren überhaupt [5]. Er besteht im wesentlichen aus einem metallischen Gehäuse ("canning") in welches ein keramischer Wabenkörper als Träger eingebaut ist. Dieser Träger ist mit aktiven Komponenten beschichtet. Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau eines typischen Abgaskatalysators.



Abbildung 2.1: Aufbau eines typischen Abgaskatalysators (Eberspächer GmbH & Co. KG)

2.1.1 Katalysatorträger

An das Trägermaterial eines Abgaskatalysators im Fahrzeug werden die verschiedensten Ansprüche gestellt, die durch die Funktion, die Betriebsbedingungen und die Platzverhältnisse im Fahrzeug vorgegeben werden. Bedingt durch die engen Einbauverhältnisse muß bei kleinem Volumen eine möglichst hohe Oberfläche für die katalytische Reaktion bereitgestellt werden. Der Abgasdruck und das Gewicht des Trägers sollen möglichst gering sein. Daneben muß der Träger eine ausreichende mechanische und thermische Festigkeit aufweisen sowie günstig in großen Stückzahlen herzustellen sein. Weiterhin sollte der Träger leicht zu beschichten sein und eine gute Haftung für den Washcoat besitzen.

Keramische Wabenkörper erfüllen diese Anforderungen in optimaler Weise und haben somit einen Marktanteil von 93%. Eine mögliche Alternative sind metallische Träger, die aus einer gefalteten Metallfolie, eine FeCrAl-Legierung, hergestellt werden. In den ersten Katalysatoren wurden kugelförmige Keramikträger als Schüttung verbaut. Aufgrund des hohen Druckverlustes und der unzureichenden Abriebfestigkeit wandte man sich von dieser Technik ab [5].

Keramikmonolithe bestehen aus Cordierit (2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂). Cordierit hat eine hohe thermische Stabilität (Smp. 1450°C), einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und hohe chemische Beständigkeit. Bei der Herstellung wird eine Mischung aus Kaolin, Talk, Al₂O₃, SiO₂ und Wasser durch einen Extruder mit der gewünschten Geometrie, meist polygoner Natur, gepresst. Danach erfolgt ein Hochtemperaturbrand mit definierten Temperatur-Zeit-Profilen und Spitzentemperaturen bis 1400°C. Cordierit hat bei der Herstellung eine Porosität von ungefähr 30% und läßt sich somit leicht mit Washcoat beschichten. Die Zelldichte wird meistens in cpsi (cells per square *i*nch) angegeben und liegt zwischen 200 und 1200. Die häufigste Bauform besitzt quatratische Zellen mit einer Dichte von 400 cpsi. Die Wandstärke liegt zwischen 2 bis 10 mil (1 mil = 1 Tausendstel inch = 25,4 μ m). Die ständig wachsenden Anforderungen an das Trägermaterial führte zur Entwicklung von Dünnwandträgern (1 mil) mit sehr hoher Zelldichte (1200 cpsi), welche jedoch nur eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen [5].

2.1.2 Aktive Komponenten

Aluminiumoxid

Aluminiumoxid ist das wichtigste Trägeroxid im Bereich der Autoabgaskatalyse. Abhängig von der Herstellungsmeothode gibt es unterschiedliche Aluminiumoxide, die sich in ihrer Kristallstruktur und ihrem Hydratwassergehalt unterscheiden. Das γ -Al₂O₃ wird am häufigsten eingesetzt, da es eine Oberfläche von etwa 100 bis 200 m²/g aufweist. Wird γ -Al₂O₃ auf über 1150°C erhitzt erfolgt eine Umwandlung zum α -Al₂O₃. Durch diese irreversible Phasenumwandlung bricht die innere Struktur zusammen und kann zum Einschluß aktiver Komponenten führen. Als Konsequenz reduziert sich die Aktivität des Katalysators. Seltenerdoxide können die thermische Stabilität verbessern. γ -Al₂O₃ liegt in Form von Kristalliten mit einer Größe von ungefähr 10 μ m vor. Dadurch entsteht eine poröse Struktur, die ein Porenvolumen von 0,4 ml/g und Porenradien von unter 100 Å aufweist.

Stickoxid-Speicherkomponenten

Alkali- und Erdalkalimetalle zeichnen sich durch ihre Stickoxid-Speicherfähigkeit aus. Die häufigste Anwendung findet dabei Barium. Unter mageren Betriebsbedingungen werden die Stickoxide in Form von Nitraten im Bariumcarbonat eingespeichert. Unter fetten Abgasbedingungen wird aus den gebildeten Nitraten NO_2 wieder freigesetzt und mit den im Abgas vorhandenen Reduktionsmitteln zu Stickstoff umgesetzt und der Speicher regeneriert. Problematisch sind Schwefeloxide, die ebenfalls in das Bariumcarbonat eingespeichert werden können. Dabei werden Sulfate gebildet, die eine höhere thermodynamische Stabilität als Nitrate besitzen und die Speicherstellen blockieren, wodurch die Speichkapazität erniedrigt wird. Eine Desulfatisierung erfolgt erst bei höheren Temperaturen.

Sauerstoff-Speicherkomponenten

Sauerstoffspeicherkomponenten sind besonders bei Drei-Wege-Katalysatoren von entscheidender Bedeutung, da damit die Regulierung der Luftzahl erleichtert wird. Die wichtigste Substanz ist das Ceroxid (Ce₂O₃, CeO₄), da man in der Lage ist, im fetten Betrieb Ce⁴⁺ zum Ce³⁺ zu reduzieren, wobei Sauerstoff freigesetzt wird. Umgekehrt wird im mageren Abgas Ce³⁺ zu Ce⁴⁺ oxidiert und Sauerstoff eingespeichert. Die spezifische Oberfläche des Cer beträgt im frischen Zustand 150 m²/g. Durch Erwärmen auf über 1000°C wird der Wert um 90% gesenkt. Der Sintervorgang kann durch Dotierung mit Zirkondioxid verzögert werden.

Bei der Drei-Wege-Anwendung wird dem Washcoat bis zu 25 Gewichts-% Cer zugesetzt. Es stabilisiert das Al_2O_3 und spielt bei der Wasser-Gas-Shift eine wichtige Rolle. Die Edelmetalldispersion bleibt durch Cer auch bei höheren Temperaturen länger erhalten.

Edelmetalle

Als wirksame Edelmetalle haben sich Platin, Palladium und Rhodium bewährt. Platin und Palladium zeichnen sich durch eine hohe Oxidationkraft aus. Rhodium ist eine wichtige Komponente für die Reduktion von NO_X . Die Massenverhältnisse der einzelnen Komponenten hängt von den katalytischen Eigenschaften und der jeweiligen Marktlage der Edelmetalle ab. Die Preise für die Feinunze in US-Dollar betragen ungefähr 1500 für Pt, 350 für Pd und 6700 für Rh¹.

¹www.kitco.com, Kitco Inc. precious metals quotes and charts web service, Stand vom 14.12.2007

Moderne Katalysatorkonzepte sind sogenannte Edelmetall im Washcoat-Katalysatoren [5]. Darunter versteht man die Fixierung der Edelmetallkomponenten auf definierten Trägeroxiden durch einen vorgeschalteten Verfahrensschritt. Erst danach werden die einzelnen Edelmetallhaltigen Komponenten des Washcoat zusammengeführt und durch einen Tränkprozeß auf das Substrat aufgebracht. Durch dieses Verfahren erreicht man, daß die Edelmetallkomponente auf einem definierten Washcoatbestandteil fixiert ist, damit mögliche Synergien zwischen den Komponenten genutzt werden können. Durch dieses Verfahren werden die Edelmetallpartikel im Washcoat chemisch fixiert und weisen eine geringe Größe auf. Die Beschichtung des Substrates wird so eingestellt, daß eine definierte Beladung mit Washcoat und damit auch der Edelmetalle erreicht wird. Typische Washcoatbeladungen bewegen sich zwischen 50-200 g mit einer Edelmetallmenge von 1-10 g jeweils bezogen auf ein Liter Substratvolumen.

2.2 SCR-Verfahren

Unter dem SCR-Verfahren (selective catalytic reduction) versteht man die selektive Reduktion von NO_X mittels Ammoniak zu Stickstoff und Wasser. Diese Methode ist bereits seit über 20 Jahren bei der Entfernung von NO_X aus Rauchgasen großtechnisch realisiert. Als Katalysator wird ein System aus $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ eingesetzt, wobei die katalytische Aktivität im Wesentlichen der Komponente V_2O_5 zugeschrieben wird. Im Themperaturbereich von 200-500°C liegt der NO_X-Umsatz mit diesem Katalysatorsystem bei über 80% [9, 10]. Für das SCR-Verfahren können folgende Gleichungen für die Bruttoreation formuliert werden:

$$4 \operatorname{NO} + 4 \operatorname{NH}_3 + \operatorname{O}_2 \longrightarrow 4 \operatorname{N}_2 + 6 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

$$(2.1)$$

$$NO + NO_2 + 2 NH_3 \longrightarrow 2 N_2 + 3 H_2O$$

$$(2.2)$$

In stationären Anlagen wird das Ammoniakgas direkt dem Abgasstrom zudosiert. Bei der Anwendung im Kraftfahrzeug müssen dagegen weitere Aspekte wie Platzbedarf, Gewicht und Sicherheit berücksichtigt werden. So ist die Mitführung von Ammoniak nur in einem Druckbehälter möglich und aufgrund der Toxidität des NH₃ sicherheitstechnisch bedenklich. Deshalb müssen ungiftige Substanzen verwendet werden, die erst beim Erhitzen Ammoniak freisetzen, wie beispielsweise fester Harnstoff (Gleichung 2.3) oder Ammoniumcarbamat (Gleichung 2.4) [11].

$$(NH_2)_2CO + H_2O \longrightarrow 2 NH_3 + CO_2$$
 (2.3)

$$(\mathrm{NH}_4)\mathrm{CO}_2\mathrm{NH}_2 \longrightarrow 2 \mathrm{NH}_3 + \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

$$(2.4)$$

Da sich beim Kraftfahrzeug die Betriebsbedingungen und damit auch die Abgasverhältnisse sprunghaft ändern können, ergibt sich zwangsläufig das Problem bei der Dosierung von Ammoniak. Wird zuviel NH_3 erzeugt und in das Abgas eingeleitet, resultiert ein Ammoniak-

2.3. NO_X-SPEICHERKATALYSATOREN

Schlupf. Ist die Generierung zu gering sinkt der Umsatz von NO_X.

Grundsätzlich gibt es mehrere Applikationsmöglichkeiten für die Ammoniak-Dosierung. Zum einen wird zuerst das Ammoniak generiert, etwa durch thermische Zestzung von Ammoniumcarbamt bei 85°C, und dieses über ein Speicher- und Dosiersystem in den Abgasstrom eingeleitet. Zum anderen wird die NH₃ erzeugende Substanz, beispielsweise Harnstoffpulver, direkt über einen Bürstendosierer in den Abgasstrom geleitet und dort an geeigneten Oberflächen zu Ammoniak umgesetzt [9, 10]. Prinzipiell können diese Stoffe auch als wäßrige Lösungen eingesetzt werden, allerdings muß dazu ein höheres Betriebsgewicht und und vermehrter Platzbedarf in Kauf genommen werden. Bei der Verwendung von Harnstoff ist eine optimale Reaktionsführung erforderlich, da bei seiner Zersetzung die äußerst reaktive Isocyansäure als Zwischenprodukt entstehen kann, die sich zu festen Oligomeren, wie etwa Cyamelid, umsetzen kann. Aufgrund des Zusatzaufwands für Tanken und Zersetzen der Ammoniakvorläufer findet dieses Verfahren bevorzugt im Nutzfahrzeugbereich Verwendung [6].

2.3 NO_X-Speicherkatalysatoren

Im Pkw-Bereich setzt die Mehrzahl der Hersteller dagegen auf den NO_X -Speicherkatalysator. Bei magerem Abgas ($\lambda > 1$) hat der Speicherkatalysator die Aufgabe, Stickoxide zu speichern. Die Speicheurng erfolgt durch Umwandlung eines Oxids oder Carbonats in Nitrat. Sobald die Speicherkapazität erschöpft ist, muß der Speicher wieder regeneriert, d.h. in die Oxidbzw. Carbonatform zurückgeführt werden. Die Hauptreaktionsschritte der Speicherung und Regeneration sind für CO als Reduktionsmittel und das heute bevorzugte Speichermaterial Barium nachstehend aufgeführt [6].

Speicherung

Da NO₂ leichter zu speichern ist als NO, wird das im Abgas hauptsächlich vorliegende NO an einer Edelmetallkomponente des Speicherkatalysators zunächst zu NO₂ oxidiert:

$$NO + \frac{1}{2}O_2 + \stackrel{Pt}{\rightleftharpoons} NO_2 \tag{2.5}$$

Ein Problem beim Betrieb des Speicherkatalysators stellt das im Abgas vorhandene SO_2 dar, das parallel, und im Vergleich zu NO_X bevorzugt, gespeichert wird:

$$BaCO_3 + 2 NO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons Ba(NO_3)_2 + CO_2$$

$$(2.6)$$

$$BaCO_3 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons BaSO_4 + CO_2$$
(2.7)

Regeneration

Zur Einleitung der Regeneration wird über die Motorsteuerung eine fette Abgaszusammensetzung eingestellt. Unter diesen Bedingungen wird zunächst NO freigesetzt, das aber an geeigneten Katalysatorkomponenten, beispielsweise Platin oder Rhodium, mit überschüssigem CO bzw. H₂ zu N₂ reduziert wird. Für die Regeneration und Reduktion mit CO erhält man folgende Reaktionsgleichungen:

$$Ba(NO_3)_2 + 3 CO \rightleftharpoons BaCO_3 + 2 NO + 2 CO_2$$
(2.8)

$$NO + CO \stackrel{Pt/Rh}{\rightleftharpoons} \frac{1}{2} N_2 + CO_2$$
(2.9)

Auch Bariumsulfat kann unter reduzierenden Bedingungen wieder regeneriert werden, allerdings erst bei Temperaturen ab 650°C:

$$BaSO_4 + CO \rightleftharpoons BaCO_3 + SO_2$$
 (2.10)

Diese Schwefel-Regenerationsfähigkeit ist der wesentliche Grund für den Einsatz von Barium als Speichermaterial im Vergleich zu anderen Alki- oder Erdalkalimetallen welche höhere Regenerationstemperaturen benötigen. Ein Hauptproblem des NO_X -Speicherkatalysator liegt momentan noch in seiner schnellen Alterung bei Hochtemperaturbelastungen. Kritische Temperaturen können leicht unter Vollast oder bei der erwähnten Schwefel-Regeneration erreicht werden.

Der NO_X-Speicherkatalysator erfordert also einen zyklischen Wechsel des Abgases zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen, wobei die Regenerationszyklen viel kürzer sind. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Reaktionsdynamik bei der Einspeicherung und Regeneration wurde ein Modell entwickelt, welches die Diffusion in den Speicherpartikeln bei der Einspeicherung und Regeneration berücksichtigt [12]. Im Washcoat des Speicherkatalysators befindet sich, neben den Edelmetallkomponenten, Barium als Speichermaterial nanodispers verteilt. Die Bariumpartikel bilden vermutlich mit $\gamma - Al_3O_3$ eine komplexe Mischphase [6]. Zur besseren Veranschaulichung sind die Partikel in Abbildung 2.2 als Halbkugeln dargestellt. Es wird davon ausgegangen, daß Bariumnitrat mit 81,6 cm³/mol ein fast doppelt so großes spezifisches Volumen besitzt als Bariumcarbonat (45,9 cm³/mol). Bei der Einspeicherung bildet sich von der Oberfläche des Partikels ausgehend eine im Vergleich zu Bariumcarbonat dichtere Bariumnitratschicht aus. Die Diffusion der NO_X-Moleküle in weiter innen liegende Carbonatschichten und die Rückdiffusion der beim Speichervorgang entstehenden CO₂-Moleküle in die Gasphase wird dadurch erschwert. Das erklärt den langsamen und sich stetig verzögernden Ablauf der Einspeicherung. Werden nun die Vorgänge bei der Regeneration betrachtet sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Durch die Umwandlung des dichten Bariumnitrats in das



Abbildung 2.2: Speicherpartikel während der Einspeicherung (links) und Regenerierung (rechts)

weitaus porösere Carbonat entstehen größere Kanäle im Speicherpartikel und die Diffusion der Gasmoleküle verläuft schneller. Durch numerische Simulationen konnte gezeigt werden werden, daß sich beim Speichervorgang eine Reaktionsfront in den Bariumpartikeln ausbreitet, während die Regeneration räumlich gleichmäßig verläuft [12].

2.4 Rhodium in der Autoabgaskatalyse

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt, neben der Charakterisierung des verwendeten Modellkatalysators, in der Untersuchung und Modellierung des Reaktionsgeschehens auf den Rhodiumpartikeln im Washcoat. Im Folgenden soll näher auf die Verwendung von Rhodium in der Autoabgaskatalyse eingegangen werden.

Seit der Einführung des Drei-Wege-Katalysators ist das Edelmetall Rhodium nicht mehr aus der modernen Abgasnachbehandlung wegzudenken. Der Massengehalt liegt dabei zwischen 10 bis 20% bezogen auf die Masse von Platin und Palladium. Der wichtigste Beitrag von Rhodium ist seine Fähigkeit NO in einer stöchiometrischen ($\lambda = 1$) und leicht mageren ($\lambda > 1$) Abgasmischung zu reduzieren. In rhodiumfreien Katalysatoren sind deutliche Umsatzeinbußen bei diesen Gaszusammensetzungen zu beobachten [13]. Dieses hohe Reduktionspotential ist auf die schnelle Dissoziation des NO-Moleküls auf der Rhodiumoberfläche zurückzuführen. Experimentelle Untersuchungen auf einer Rh(111)-Oberfläche haben gezeigt, daß die NO-Moleküle dissoziiert vorliegen [14]. Bei vergleichenden Studien mit Platin oder Palladium konnte nur eine viel geringere Dissoziation nachgewiesen werden [15, 16].

Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert die Quantenmechanik. Da bei Rhodium das Ferminiveau oberhalb der antibindenden Orbitale des NO-Moleküls liegt, können Elektronen vom Rhodium in diese energetisch tiefer liegenden Zustände verschoben werden, was zu einer Schwächung der NO-Bindung führt. Im Gegensatz dazu befindet sich bei Platin und Palladium das Ferminiveau unterhalb der antibindenden Orbitale. Es erfolgt nun Ladungsverschiebung aus antibindenden Zuständen zum Metall und eine damit verbundene Stärkung der NO-Bindung [13]. Im Vergleich zu Platin und Palladium, die NO unselektiv sogar bis zu Ammoniak reduzieren können, verläuft bei Rhodium die Reduktion mit hoher Selektivität zu N₂. Die Ursache liegt in der Bildung von *geminalen Dinitrosyl-Spezies* auf den Rhodiumpartikeln, die mittels FT-IR-Spektroskopie identifiziert wurden [17]. Durch die räumliche Nähe zweier adsorbierter NO-Moleküle treten Paarungsreaktionen auf, die N₂O als Intermediat bilden. Durch den Zerfall von adsorbiertem N₂O wird selektiv N₂ freigesetzt.

Ein weiterer Vorteil von Rhodium ist seine Aktivität für die Wasser-Gas-Shift. Durch diese Reaktion wird im Abgasstrom enthaltenes Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt. Der entstehende Wasserstoff wirkt wiederum als sehr gutes Reduktionsmittel für Stickstoffmonoxid.

$$\rm CO + H_2O \rightleftharpoons \rm CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^0_R = -41, 2 \frac{kJ}{mol}$$
 (2.11)

Der größte Nachteil bei der Verwendung von Rhodium in Autoabgaskatalysatoren ist der hohe Rohstoffpreis. Rhodium wird hauptsächlich in Südafrika und im Ural als Nebenprodukt von Platin abgebaut und die weltweite Jahresproduktion beträgt lediglich 25 Tonnen. Über 80% des gewonnenen Rhodium wird in der Katalysatorproduktion eingesetzt. Durch die gesetzlich vorgeschriebenen Abgasnormen steigt der Bedarf an Abgasnachbehandlungssystemen und führt so zu einem ständig wachsenden Rhodiumpreis, der durch Überlagerungen mit Produktionsengpässen zusätzliche Spitzen verzeichnet. Rhodium ist somit das teuerste in der Autoabgaskatalyse verwendete Edelmetall und es wird bereits seit Jahren nach geeigneten Substituenten gesucht [13].

2.5 Detaillierte Modellierung komplexer Reaktionssysteme

Basierend auf der Kenntnis der molekular ablaufenden Vorgänge lassen sich komplexe chemische Reaktionssysteme besser verstehen und detailliert modellieren. Mit diesen Erkenntnissen ist es in jüngster Zeit gelungen, die Entwicklung und Optimierung von technischen Verfahren theoretisch zu unterstützen [18, 19, 20]. Der Weg dorthin führt über eine grundlegende Beschreibung der ablaufenden physikalischen und chemischen Teilprozesse, die auf dem molekularen Geschehen basieren. Die detaillierten Modelle für Massen- und Wärmetransport sowie chemische Reaktionen werden miteinander gekoppelt, in einen mathematischen Formalismus übertragen und die sich ergebenen Gleichungssysteme mittels numerischer Algorithmen gelöst [21].

Dieser Fortschritt wird nicht nur neuen experimentellen Verfahren zur Aufklärung der mole-

13

kular ablaufenden Vorgänge verdankt, sondern insbesondere auch der stetigen Entwicklung in der Computertechnik. Dadurch ist es möglich komplizierte dreidimensionale Simulationen instationärer reaktiver Strömungen durchzuführen. Bei der Autoabgaskatalyse stellen die zeitlich und räumlich kontinuierlich variierenden Einström- und Randbedingungen hohe Ansprüche an deren Modellierung und Simluation. Mit jedem Lastwechsel - Gasgeben, Bremsen, Schalten ändern sich die Temperatur, der Massenstrom, und die Zusammensetzung des Abgases. Wärmeverluste an der Reaktorwand und örtlich ungleichförmige Massenströme am Reaktoreingang führen dazu, daß die chemischen Umsätze in den einzelnen Kanälen eines wabenförmigen Katalysators variieren.

Kapitel 3

Charakterisierung des Modellkatalysators

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde ein mit $\gamma - Al_2O_3$ beschichteter Trägerkatalysator verwendet, der als Modellkatalysator von der Firma Delphi bereitgestellt wurde. Die industrielle Fertigung garantiert hierbei eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit und hohe Homogenität im Vergleich zu präparativ hergestellten Katalysatoren. Der Modellkatalysator wurde vier Stunden bei 700°C und 10% Luftfeuchtigkeit vorkonditioniert, um eine Anfangsalterung auszuschließen. Der Modellkatalysator stellt somit ein Abbild realer Abgaskatalysatoren dar und bietet einen guten Kompromiss zwischen technischer Anwendung und wissenschaftlicher Grundlagenforschung.

3.1 Spezifikationen des Modellkatalysators

Der zur Charakterisierung verwendete Katalysator weist die in Tabelle 3.1 angegebenen Spezifikationen auf.

3.2 Charakterisierungmethoden des Modellkatalysators

Zur Charakterisierung des Modellkatalysators wurden diverse Untersuchungsmethoden herangezogen. Die Röntgenbeugung (XRD) dient zur Identifikation von kristallinen Bestandteilen im Washcoat. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) liefert stark vergrößerte Aufnahmen des Washcoat und dessen Bestandteile auf dem keramischen Träger.

3.2.1 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung ist ein Standardwerkzeug für die Identifikation und Charakterisierung kristalliner Festphasen in der heterogenen Katalyse. Hauptsächliches Einsatzgebiet dieser Me-

Träger	
Material	Cordierit
Zelldichte	400 cpsi
Wanddicke	1 mil
Washcoat	
Material	$\gamma - Al_2O_3$
Washcoatdicke	0,1 mm
BET Oberfläche	$42,97 \text{ m}^2/\text{g}$
mittl. Porenradius	6,92 nm
aktive Komponente	
Edelmetall	Rhodium
Beladung	10 g/ft^3

Tabelle 3.1: Spezifikationen des Modellkatalysators

thode ist die Analyse der Veränderung von Eigenschaften die ein Katalysator während seiner Verwendung erfährt [22].

Da die Atomabstände im Kristallgitter in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegen, wirken Kristalle wie dreidimensionale Beugungsgitter. Die Beugung von Röntgenstrahlen an den Beugungszentren des Gitters führt zu einer Reflexion der Röntgenstrahlen an aufeinander folgenden Gitterebenen, mit dem Abstand *d*. Treffen die Röntgenstrahlen unter einem Einfallswinkel θ auf den Kristall, dann kann eine Reflexion unter demselben Austrittswinkel erfolgen, wenn die Beziehung von Bragg in Gleichung 3.1 erfüllt ist.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad n = 1, 2, 3\dots \tag{3.1}$$

Die Wegdifferenz ($\overline{AB} + \overline{BC}$ in Abbildung 3.1) der an benachbarten Kristallebenen reflektierten Röntgenstrahlen muß ein Vielfaches der Wellenlänge λ betragen, sonst erfolgt Auslöschung der Strahlung durch Interferenz. Es wird also nur bei bestimmten Winkeln eine Reflexion erfolgen [23].

Aus diesen physikalischen Grundlagen lassen sich Analysenmethoden entwickeln, von denen das Debye-Scherrer-Verfahren zur Röntgenbeugung an Pulvern und die Einkristallstrukturanalyse die wichtigsten sind. Da im Rahmen dieser Arbeit die Einkristallstrukturanalyse nicht in Betracht gezogen wurde, wird im weiteren nur die Röntgenbeugung an Pulvern, genau genommen ein Pulver des Washcoat, näher erläutert. Beim Debye-Scherrer-Verfahren wird ein Kristallpulver mit monochromatischer Röntgenstrahlung beleuchtet. Im Kristallpulver liegen viele kleine Kristalle regellos verteilt, so daß alle möglichen Kristallflächen ohne Drehung in Reflexionsstellung vorhanden sind. Anschaulich kann man dies mit einem Einkristall verglei-



Abbildung 3.1: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Beugungsgitters [23]

chen der in sämtliche Raumrichtungen gedreht wird. Es entstehen Beugungskegel, die in einer zylindrischen Kammer auf einen Film Beugungsringe erzeugen. Durch die Lage und Intensität der aufgenommenen Reflexe in diesen Röntgendiagrammen können den Beugungsreflexen Netzebenen zugeordnet werden. Die Zuordnung der Netzebenen wird auch Indizierung genannt. Durch die Indizierung von Reflexen kann auf die Verteilung von Atomen, Ionen oder Molekülen in der Elementarzelle geschlossen werden. Diese Methode kommt nur bei Strukturen mit hoher Symetrie in Frage, da diese nur wenige Beugungsreflexe erzeugen. Bei Kristallstrukturen niedriger Symetrie entstehen deutlich mehr Beugungsreflexe, die sich noch zusätzlich überlagern können. In diesem Fall muß zur Bestimmnung der atomaren Verteilung in der Elementarzelle auf das aufwändigere Einkristallverfahren zurückgegriffen werden.

Da jede kristalline Substanz ein für ihre Struktur charakteristisches Diffraktogramm erzeugt, kann man dieses als eine Art von Fingerabdruck ansehen. Das Joint Commitee for Powder Diffraction Standards verwaltet und aktualisiert in einer eigenen Datenbank die Diffraktogramme aller bekannten Verbindungen. Durch einen Abgleich des experimentell aufgenommenen Diffraktogramms mit denen aus der Datenbank ist es möglich bestimmte Substanzen in der Probe zu identifizieren.

Line Broadening Analysis (LBA)

Die Line Broadening Analysis ist eine Methode zur Abschätzung der mittleren Partikelgröße [22]. Dabei macht man sich die Verbreiterung der Beugungsreflexe, die abhängig von der Größe und Defekten in den Kristalliten ist, zu nutze. Scherrer konnte zeigen, daß die Dicke der Kristallite L = Nd senkrecht zu N Netzebenen mit dem Abstand d aus der vollen Breite β des Beugungsreflexes bei halber Höhe im Bogenmaß berechenbar ist, indem man folgende Beziehung verwendet:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta_0} \tag{3.2}$$

Es ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, θ_0 der Winkel des Beugungsmaximum und die Scherrer-Konstante k = 0,9. Es ist ersichtlich, daß die Breite des Beugungsreflexes invers zur Kristallitgröße ist. Die Anwendung LBA-Methode ist jedoch beschränkt. Sobald mehrere Reflexe im betrachteten Bereich des Diffraktogramms überlagern oder die Kristallitgröße den Bereich zwischen 2 bis 100 nm verläßt erhält man keine aussagekräftige Ergebnisse.

3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Elektronenmikroskopie stellt eine sehr vielseitige Technik dar, die strukturelle Informationen über einen weiten Vergrößerungsbereich liefern kann [24]. Elektronenmikroskope werden entweder in Reflektion oder in Transmission betrieben. Für Betrachtungen in Transmission müssen die Proben gewöhnlich dünner als 2000 Å sein, da Elektronen stark mit Materie wechselwirken und bei zu großer Materialstärke vollständig absorbiert werden.

Die Präparation der Proben gestaltet sich schwierig. Bei der Untersuchung von spröden keramischen Katalysatorträgern werden kleine Bruchstücke in einem Epoxidkleber fixiert und danach in dünne Scheibchen geschnitten. Diese Scheibchen werden anschließend weiter abgeschliffen und mit einem Elektronenstrahl durchschossen, um die Struktur im sehr dünnen Randbereich des entstandenen Loches zu untersuchen.

Die Elektronen werden von ein Wolframfaden emittiert und durch Hochspannung beschleunigt. Die Wellenlänge λ der Elektronen ist durch die de Broglie Beziehung und der Beschleunigungsspannung V gegeben.

$$\lambda = h\sqrt{2m_e eV} \tag{3.3}$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, m_e und e die Masse bzw. die Ladung des Elektrons. Die Wellenlänge der Elektronen bei einer Beschleunigingsspannung von 90 kV ist mit 0,04 Å viel kleiner als die der Röntgenstrahlen. Nach dem Durchdringen der Probe werden die Elektronen durch eine Vielzahl von elektromagnetischen Linsen auf einen Fluorenzenzschirm geleitet. Das entstehende vergrößerte Bild der Oberfläche kann digital abgelichtet werden.

Energiedisperse Röntgenanalyse (EDX)

Viele TEM-Geräte bieten zusätzlich die Möglichkeit, Proben auf ihre Elementarzusammensetzung hin zu untersuchen [24]. Die energiedisperse Röntgenanalyse (EDX - Energy Dispersive X-Ray Analysis) beruht auf dem Prinzip, daß durch Beschuß der Probe mit Hochenergieelektronen und der dadurch ausgelösten Emission von Röntgenstrahlung ein Spektrum entsteht, welches die charakteristischen Peaks der in der Probe enthaltenen Elemente aufweist.

3.3 Experimentelle Ergebnisse

3.3.1 Röntgenbeugung (XRD)

Um die Zusammensetzung des Washcoats zu analysieren wurden mittels Röntgenbeugung Pulverdiffraktogramme angefertigt. Zur Probenpräparation wurde der Washcoat des Modellkatalystors vorsichtig mit einem Spatel vom Cordierit-Träger entfernt. Um in die Probe geratene Cordieritsplitter weitestgehend zu entfernen wurde eine spezielle Schüttechnik angewandt.

Die in der Arbeit aufgenommenen Diffraktogramme entstanden an einem Pulverdiffraktometer vom Typ D500 der Firma Siemens mit Röntgenstrahlung der Cu – K_{α} – Linie. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV und der Röhrenstrom 30 mA. Ein Szintilationszähler diente als Detektor. Für die Experimente wurde ein 2 Θ -Bereich von 15 bis 75° vermessen, wobei die Schrittweite 0,02° betrug. Die Meßzeit wurde auf 4 Sekunden pro Schritt eingestellt.

Abbildung 3.2 zeigt das Pulverdiffraktogramm des Modellkatalysators Rh – Al₂O₃. Zu sehen sind die Beugungsmuster des Cordierit (blau) und des Aluminiumoxid (rot). Das Beugungmuster von Rhodium konnte nicht aufgefunden werden. Die grünen Markierungen zeigen die Winkel bei denen die Reflexe von Rhodium auftreten sollten. Eine Langzeitmessung zwischen 39-43° blieb ebenfalls erfolglos. Um die Möglichkeit auszuschließen, daß Rhodium in Verbindung mit Sauerstoff vorliegt, wurden die Beugungsmuster aller verfügbaren Rhodiumoxide mit dem aufgenommen Difraktogramm verglichen. Auch hierbei konnte keine Übereinstimmung gefunden werden. Es ist davon auszugehen, daß durch die geringe Beladung des Modellkatalysators mit lediglich 10 g/ft³ und dem geringen Streuvermögen von Rhodium dieses sich nicht mittels Röntgenbeugung auffinden läßt. Eine Analyse des Modellkatalysators mittels Atom-Adsorptions-Spektroskopie (AAS) lieferte eine Rhodium-Konzentration von 0,21 Massen-% im Al₂O₃-Washcoat [25].

Eine Möglichkeit die Rhodiumpartikel mit Röntgenstrahlung zu detektiern ist die Röntgen-Kleinwinkelstreuung. Diese Methode ist sehr sensitiv und kann z.B. im Fall von Platin mit 0.5 Massen-% im Washcoat Partikelgrößenverteilungen und Partikelgrößen um 0,5 nm bestimmen [22]. Die Röntgen-Kleinwinkelstreuung wird jedoch nur selten bei der Charakterisierung von Katalysatoren benutzt, da der Aufwand für Durchführung und Auswertung sehr hoch ist.

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops kann die räumliche Verteilung, Morphologie und Partikelgröße untersucht werden. Die Aufnahmen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop vom Typ Zeiss 912 Omega mit Linescan Einrichtung für EDX Analysen des Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM)



Abbildung 3.2: Diffraktogramm des Katalysators $Rh - Al_2O_3$

der Universität Karlsruhe aufgenommen.

Abbildung 3.3 zeigt die TEM-Aufnahme des Katalysators $Rh - Al_2O_3$. Auf der Aufnahme ist gut der poröse Washcoat aus Al_2O_3 zu erkennen. Die kleinen dunklen Partikel wurden als Verunreinigungen, die bei der Präparation entstanden sind, identifiziert. Es handelt sich hierbei um Kupfer- und Kohlenstoffpartikel die durch das Schleifmittel auf den Washcoat gelangten. Rhodiumpartikel konnten nicht auf der Oberfläche gefunden werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß durch die geringe Beladung, die Partikelgröße von ca. 4 nm und der hohen Dispersion von 26,8% [25] die Rhodiumpartikel optisch nicht auszumachen sind. Selbst eine lange gerasterte EDX-Analyse der betrachteten Oberfläche blieb erfolglos in Bezug auf Rhodiumpartikel.

Eine mögliche Methode die Rhodiumpartikel optisch darzustellen besteht in dem Focused-Ion-Beam-High-Resulution-TEM-Verfahren (FIB-HRTEM). Durch einen auf wenige Nanometer fokussierten Strahl aus Galliumionen lassen sich Querschnitte der Probe mit extrem geringen mechanischen und thermischen Störungen erzeugen. Anschließend wird das Präparat mit einem hochauflösenden TEM untersucht, welches im Vergleich zum gewöhnlichen TEM über eine bessere Vergrößerung verfügt.



Abbildung 3.3: TEM-Aufnahme des Katalysators $\rm Rh-Al_2O_3$

Kapitel 4

Kinetische Messungen

4.1 Versuchsbeschreibung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die experimentellen Untersuchungen des Modellkatalysators $Rh - Al_2O_3$ zwei verschiedene Reaktortypen verwendet. Die Modellierung des Reaktionsmechanismus basiert auf Messungen im Flachbettreaktor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart. Die Experimente wurden im Rahmen des "DeNOx-3"-Projekts [7] durchgeführt. Weiterhin kann auf selbst durchgeführte Messungen in einem Rohrreaktor aus Quarzglas zurückgegriffen werden. Für die experimentellen Untersuchungen der Modellkatalysatoren wurde kein motorisches Abgas verwendet, sondern ein repräsentatives synthetisches Abgas. Dies bietet den Vorteil, daß die gewünschten Abgaszusammensetzungen unabhängig vom Betriebszustand eines Motors und den damit verbundenen Schwankungen eingestellt werden können. Weiterhin besteht die Möglichkeit, experimentelle Parameter, wie z.B. Gaszusammensetzung oder Volumenstrom, gezielt zu variieren.

4.2 Messungen im Flachbettreaktor

Die im Flachbettreaktor des ICVT durchgeführten Messungen zielen darauf ab, die Einflüße der Edelmetallkomponente im Washcoat auf das gesammte Verhalten des Katalysators zu ermitteln. Die Versuche wurden dynamisch, also mit wechselnden mager-fett-Bedingungen, ausgeführt. Basis der Untersuchungen bilden eine magere und fette Gaszusammensetzung, die repräsentativ für ein Dieselabgas ist. Um möglichst realitätsnahe Bedingungen zu schaffen, wurden geringe Mengen CO (0,04%) und C_3H_6 (60ppm), stellvertretend für unverbrannte Kohlenwasserstoffe, in der Mager-Phase als auch geringe Mengen an O₂ (0,9%) in der Fett-Phase berücksichtigt. Die genaue Zusammensetzung der Mager- und Fettphase kann aus Tabelle 4.1 entnommen werden. Das Restgas ist jeweils Stickstoff. Die Raumgeschwindigkeit beträgt stets $40000 \frac{1}{h}$. Der Reaktor wird isotherm von 150°C bis 450°C in 50°C-Schritten betrieben. Die Messungen setzen sich aus einer langen Magerphase (300 s) und einer im Vergleich dazu kurzen

Gas-	H ₂	H ₂ O	C_3H_6	CO	CO_2	NO	NO ₂	O_2
zusammensetzung	[%]	[%]	[ppm]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]
mager	0	10	60	0,04	7	200	40	12
fett	0,7	10	60	2,1	7	200	40	0,9

Fettphase (15 s) zusammen.

Tabelle 4.1: Grundlegende Gaszusammensetzung der Mager- und Fettphase

4.2.1 Versuchsaufbau

Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, setzt sich die Laborapparatur aus drei Hauptbestandteilen zusammen.

- Gasdosierung
- isothermer Flachbettreaktor
- Gasanalyse

Die Gasdosierung erfolgt über drei verschiedene Stränge. Jeder Einzelstrang repräsentiert eine definierte Gaszusammensetzung (fett, mager, permanent). Durch die Steuerung der Ventile VE1 bis VE4 kann der gewünschte Strang für die dynamischen Versuche aufgeschaltet werden. Die restlichen Gaszuleitungen werden über hydrostatische Gegendrucksäulen ins Abgas geleitet. Diese Steuerung ermöglicht sehr kurze Umschaltzeiten, da keine Druckschwankungen am Massendurchflußregler auftreten und die Gasströme kontinuierlich fließen können.

Der isotherme Flachbettreaktor ist das Kernstück der Anlage. Abbildung 4.2 gibt den schematischen und realen Aufbau wieder. Der Reaktor ist eine Eigenentwicklung des ICVT zur Untersuchung monolithischer Katalysatoren. Der Reaktor besteht aus zwei Edelstahlhalbschalen und wird mittels acht elektrischen Heizpatronen auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die untere Halbschale ist mit einer Aussparung für Katalysatorscheibchen versehen. Die Scheibchen sind aus dem vollen Katalysatormaterial ausgesägt, um realitätsnahe Bedingungen zu schaffen. Sie weisen eine Breite von 30 mm, eine Länge von 40 mm und eine Höhe von 1,43 mm auf. Die Höhe setzt sich aus dem Kanaldurchmesser und zweimal der Hälfte der Wanddicke zur Nachbarzelle eines 400 cpsi-Wabenkörpers zusammen. In der Aussparung der Unterschale finden sechs dieser Katalysatorscheibchen platz. Die erste Scheibe enthält keine katalytisch aktiven Substanzen und wird daher als inert betrachtet. Das Inertscheibchen hat die Aufgabe, das einströmende Gas aufzuheizen und für eine gute Anströmung der restlichen Scheiben zu sorgen. Die weiteren fünf Scheibchen enthalten katalytisch aktives Material und haben eine Gesamtlänge von 20 cm. Zwischen den aktiven Scheibchen befinden sich seitliche Abzüge,



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage

die eine Analyse der Gaszusammensetzung erlaubt, um ortsabhängige Profile der Gaskonzentration zu erhalten. Um einem guten thermischen Kontakt zwischen dem Gehäuse und dem Katalysator werden dünne Graphitdichtungen eingelegt.



Abbildung 4.2: Schematische und reale Darstellung Flachbettreaktor [7]

Die Gasanalyse erfolgt durch ein Massenspektrometer der Firma MS4. In diesem Gerät werden zwei unterschiedliche Ionisierungskonzepte durch Kombination eines Airsense Compact der Firma V&F für weiche Ionisierung sowie eines QMS200 der Firma Pfeiffer für harte Ionisierung realisiert. Die harte Ionisierung durch Elektronenstöße eignet sich für schwer zu ionisierende Moleküle wie N_2 , H_2 und CO_2 . Die chemische Ionisierung kann für alle anderen Moleküle verwendet werden. Die Ionisierung erfolgt hierbei unter Beteiligung eines Reaktandengases (Quecksilber, Xenon, Krypton), wodurch für die Ionisierung weniger Energie benötigt wird und in Folge dessen die Spektren weniger Fragmente durch Bindungsbrüche aufweisen. Bei den beiden Geräten handelt es sich um Quadrupol-Massenspektrometer, die selektiv nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältniss passieren lassen. Diese Art der Massenfilterung stellt die heutzutage gängigste Methode dar. Das vorliegende Massenspektrometer ermöglicht eine zeitlich schnelle und gleichzeitige Messung mehrerer Gaskomponenten, wodurch z.B. instationäre Prozesse betrachtet werden können.

Die detektierten Komponenten variieren innerhalb der verschiedenen Versuche. Bei den stationären Messungen sind dies CO, CO_2 , C_3H_6 , H_2 , H_2O , N_2 , NO, NO_2 und O_2 . Im Gegensatz dazu konnte bei den dynamischen Versuchen die Detektion von CO und H_2O nicht durchgeführt werden.

4.3 Messungen im Rohrreaktor

Die Messungen im Rohrreaktor beruhen auf der Tatsache, daß bei den dynamischen Versuchen im isothermen Flachbettreaktor des ICVT keine Detektion der Konzentration von CO, N₂O, NH₃ und CH₄ stattgefunden hat. Bei der Modellierung des Reaktionsmechanismus können die Konzentrationen dieser Spezies jedoch wichtige Informationen liefern. Da die Experimente im Rohrreaktor nicht isotherm ausgeführt werden, können diese nicht direkt mit den Versuchen im Flachbettreaktor verglichen werden. Die Gasmischungen bestehen aus einer mageren, stöchiometrischen und fetten Zusammensetzung und sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die Raumgeschwindigkeit betrug 30000 $\frac{1}{h}$. Der Katalysator wurde bei 600°C für 2 Stunden in 0,5 Vol-% H₂ vorkonditioniert.

Gas-	O_2	CO	CO_2	NOX	C_3H_6	H_2O	N ₂	λ
mischung	[%]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]	[%]	[-]
mager	1,2	1	8	1000	450	10	Rest	1,029
stöch.	0,7	1	8	1000	450	10	Rest	0,993
fett	0,4	1	8	1000	450	10	Rest	0,970

Tabelle 4.2: Gaszusammensetzung der Messungen im Rohrreaktor

4.3.1 Versuchsaufbau

Die für die Experimente im Rohrreaktor verwendete Anlage setzt sich aus vier Hauptbestandteilen zusammen (s.Abbildung 4.3): der Gasdosierung, dem Rohreaktor, der Gasanalytik sowie der Anlagensteuerung.

Die Gaskomponenten N_2 , CO, CO₂, NO, C₃H₆ und Druckluft wurden mit thermischen Massendurchflußreglern der Firma MKS dosiert und im nachfolgenden Rohrsystem vermischt. Die in der Druckluft enthaltenen Verunreingungen CO₂ und H₂O können vernachlässigt werden, da diese Gase in großen Mengen in der Mischung vorliegen. Die Dosierung des Wasserdampf erfolgt über einen thermischen Massendurchflußregler der Firma Bronkhorst (Wagner Offenbach) für Flüssigkeiten, der an eine auf 200°C beheizte Düse zur Verdampfung angeschlossen ist. Der Rohrreaktor besteht aus einem Quarzglasrohr von 80 cm Länge mit einem Außendurchmesser von 3,3 cm. Der Modellkatalysator wird innerhalb des Rohrreaktors mit Glaswolle, die aufgrund von Blindmessungen als inert betrachtet kann, fixiert. Die Beheizung erfolgt durch einen elektrischen Ofen der Firma Gero (Neuhausen), welcher mittels eines programmierbaren Temperaturreglers der Firma Eurotherm (Limburg) gesteuert wird. Die Geräte zur Gasanalytik werden im folgenden Kapitel vorgestellt. Zur Aufzeichnung der Daten wird die Software LABVIEW der Firma National Instruments (München) verwendet.



Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Anlage mit Rohrreaktor

4.3.2 Gasanalytik

FT-IR-Spektroskopie

Die Fourier-Tranformations-InfraRot-Spektroskopie ist eine Spezialform der IR-Spektroskopie [26]. Gegenüber herkömmlichen Gitter-IR-Spektroskopen werden um Größenordnungen bessere Nachweisgrenzen bei kürzeren Meßzeiten erreicht. Die Funktion des Gittermonochromators übernimmt ein *Michelson-Interferrometer*. Abbildung 4.4 zeigt die schematische Darstellung des Interferrometers.



Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferrometers [26]

Die anregende Strahlung wird an einem halbdrchlässigen Spiegel geteilt. Beide Strahlen werden vom jeweiligen Reflektor, einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel, reflektiert. Die reflektierten Strahlen interferrieren am Strahlteiler, wobei die Interferenzen von der Wegdifferenz der beiden Teilstrahlen, d.h. von der Position des beweglichen Spiegels, abhängen. Der Intensitätsverlauf am Detektor in Abhängigkeit von der Wegdifferenz des beweglichen Spiegels liefert das sogenannte Interferrogramm. Aus diesem wird mit Hilfe der Fourrier-Transformation das Spektrum berechnet. Die maximale Auflösung des FT-IR-Spektroskops ist durch die maximale Wegdifferenz der Teilstrahlen bestimmt.

In dieser Arbeit wurde die FT-IR-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, NH₃, C₃H₆, CH₄ und H₂O herangezogen. Die Untersuchung erfolgte mit dem Spektrometer MULTIGAS 2030 der Firma MKS (München). Dieses Gerät ist in der Lage bis zu 30 Gase gleichzeitig und in einem Meßbereich von mehreren Größenordnungen zu analysieren.

Magnetomechanik

Die Magnetomechanik ist eine quantitative Analysenmethode für Sauerstoff. Magnetomechanische Geräte basieren auf der Verdrängung eines nichtmagnetischen Körpers aus einem Magnetfeld durch Anziehen von Sauerstoff [26]. Das Meßprinzip wird in Abbildung 4.5 dargestellt.



Abbildung 4.5: Schematische Darstellung eines magnetomechanischen Gerätes [26]

Die vom Sauerstoff zu verdrängenden Körper sind zwei leichte, dünnwandige Glaskugeln, die evakuiert oder mit einem diamagnetischen Gas gefüllt sind. Diese sind starr miteinander an einem Torsionsfaden befestigt. Der in das Magnetfeld gezogene Sauerstoff verdrängt die Kugeln und führt zu einer Drehbewegung. Die Drehbewegung kann z.B. optisch registriert werden, um einen Strom zu steuern, der mit Hilfe einer Leiterschleife ein Gegenfeld aufbaut. Der zur Kompensation der Drehbewegung notwendige Strom ist dann das Maß für die Sauerstoffkonzentration.

Für die Messungen wurde das Gerät MAGNOS Advance Optima der Firma Hartmann & Braun (Minden), das nach dem eben beschriebenen Meßprinzip funktioniert, verwendet. Der Meßbereich liegt dabei zwischen 0 bis 2 Vol-% Sauerstoff, die Meßgenauigkeit beträgt 0,02 Vol-%.

4.3.3 Experimentelle Ergebnisse

Magere Gaszusammensetzung

Abbildung 4.6 zeigt den Verlauf der Umsätze für CO, NO_X und C_3H_6 . Die jeweiligen Umsätze geben das typische Verhalten eines Rhodiumkatalysators unter mageren ($\lambda = 1,029$) Bedingungen wieder. Während CO und C_3H_6 aufgrund des Sauerstoffüberschuß vollständig umgesetzt werden können, erreicht der NO_X -Umsatz einen Maximalwert von 50%. Der Light-Off aller drei Schadgase erfolgt in einem kleinen Temperaturfenster bei 230°C. Bei CO und C_3H_6 findet nach dem Light-Off unabhängig von der Temperatur Vollumsatz statt. Im Vergleich dazu durchläuft der NO_X -Umsatz bei 235°C ein Maximum und fällt stetig ab, bis bei 500°C keine Umsetzung mehr stattfindet.

4.3. MESSUNGEN IM ROHRREAKTOR

In Abbildung 4.7 sind die Konzentrationsverläufe von N₂O, CH₄ und NH₃ in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Deutlich zu erkennen ist die Bildung von N₂O bei einer Temperatur von 230°C. Vergleicht man nun den NO_X-Umsatz mit dem N₂O-Verlauf ist gut zu erkennen, daß die Umsetzung von NO_X bei einer mageren Gaszusammenstzung über N₂O als Zwischenprodukt verläuft. Diese Selektivität nimmt mit zunehmender Temperatur wieder ab. Weiterhin ist die Bildung von geringen Mengen an CH₄ im Bereich um 300°C zu erkennen.

Stöchimetrische Gaszusammensetzung

Die Umsatzverläufe der stöchiometrischen Gaszusammensetzug ($\lambda = 0,993$) in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Wie bei diesen Bedingung zu erwarten, sind die Umsätze aller betrachteten Schadgase maximal. Durch die genau abgestimmte Sauerstoffkonzentration können die Stickoxide durch C₃H₆ und CO reduziert werden. Der NO_X-Umsatz erreicht nun im Vergleich zur mageren Mischung einen Maximalwert von 95% und fällt bei weiterer Temperaturerhöhung wieder ab. Der Light-Off findet in einem kleinen Temperaturbereich um 210°C statt und ist verglichen mit der mageren Gaszusammensetzung um 20°C zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

Der Konzentrationsverlauf von N₂O in Abbildung 4.9 gibt ein ähnliches Bild wie bei der mageren Gaszusammensetzung wieder. Bei hohen NO_X-Umsätzen durchläuft die N₂O-Konzentration ein Maximum und fällt danach wieder ab. Das Maximum liegt mit 150ppm um 40ppm höher als bei $\lambda > 1$. Die Konzentrationen von CH₄ und NH₃ sind vernachlässigbar gering.

Fette Gaszusammensetzung

Bei der fetten Gaszusammensetzung ($\lambda = 0,970$) liegen, wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist, die Light-Off-Temperaturen nicht mehr in einem kleinem Temperaturfenster. Bei CO und NO_X wird bei 200°C bereits ein Umsatz von 50% erreicht. Der Ligt-Off von C₃H₆ ist hingegen um 50°C auf 250°C verschoben. Der NO_X-Umsatz ist aufgrund des hohen Anteils an Reduktionsmitteln im Abgas vollständig. Der Umsatz von C₃H₆ steigt ab 200°C stetig an und erreicht bei 300°C das Maximum. Im Gegensatz dazu durchläuft der CO-Umsatz zunächst ein Maximum (85%) bei 210°C und fällt wieder ab. Bei 300°C wird der Umsatz wieder auf bis zu 95% gesteigert, was durch die bei höheren Temperaturen einsetzende Wasser-Gas-Shift zu erklären ist, und fällt ab 400°C stetig ab.

In Abbildung 4.11 sind die Konzentrationsverläufe von N_2O , CH_4 und NH_3 in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Deutlich zu sehen ist, das NO_X bei einer Temperatur von 220°C mit einer hohen Selektivität von 75% zu NH_3 umgesetzt wird, wechte bei weiterer Temperaturerhöhung wieder abfällt. Die Bildung von N_2O bei 175-300°C ist verglichen mit der mageren und stöchiometrischen Gaszusammensetzung gering.

4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Light-Off

Vergleiche zwischen den einzelnen Gaszusammensetzung zeigen den Trend, daß die Light-Off-Temperaturen vom mageren zum fetten Abgas hin abnehmen. Die Verschiebung beläuft sich auf 30°C. Unter fetten Bedingungen erfolgt der light-off bei C_3H_6 erst ab 250°C.

Umsatzverhalten

Der NO_X -Umsatz sinkt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt von Vollumsatz im Fetten auf 55% im mageren ab. Dies entpricht dem zu erwartenden Verhalten, da mit abnehmendem Sauerstoffüberschuß NO_X als Saurstoffquelle dient. Des weiteren sinkt mit zunehmender Temperatur die Umsetzung.

 C_3H_6 kann, wenn auch erst bei höheren Temperaturen, in jeder Gaszusammensetzung vollständig umgesetzt werden.

Das Umsatzverhalten von CO zeigt einen typischen Verlauf. Unter mageren und stöchiometrischen erfolgt Vollumsatz. Unter fetten Bedingungen findet keine komplette Oxidation statt. Mit steigender Temperatur setzt die Wasser-Gas-Shift ein und steigert den Umsatz auf bis zu 95%. Ab 350°C ist ein stetig steigender Umsatzeinbruch zu beobachten.

N₂O-Bildung

Die N_2O -Bildung nimmt in der Reihenfolge von stöchiometrisch über mager zu fett stetig ab. Die Maximalkonzentrationen treten stets bei den Light-Off-Temperaturen auf. Bei steigender Temperatur verläuft der Konzentrationsabfall von mageren zu fetten Bedingungen langsamer.

CH₄-Bildung

Eine CH_4 -Bildung tritt nur unter mageren Bedingung im Temperaturbereich zwischen 250 bis 400°C auf. Ingesamt ist die Konzentration mit 20ppm eher gering und kann im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden.

NH₃-Bildung

Eine Bildung von NH_3 tritt nur in der fetten Gaszusammensetzung ein. Die Selektivität der NO-Reduktion zu NH_3 beträgt im Bereich des Light-Off beträchtliche 75%, fällt jedoch mit steigender Temperatur wieder ab.



Abbildung 4.6: Umsätze magere Gaszusammensetzung



Abbildung 4.7: Konzentrationsveräufe magere Gaszusammensetzung



Abbildung 4.8: Umsätze stöchiometrische Gaszusammensetzung



Abbildung 4.9: Verläufe stöchiometrische Gaszusammensetzung


Abbildung 4.10: Umsätze fette Gaszusammensetzung



Abbildung 4.11: Konzentrationsverläufe fette Gaszusammensetzung

Kapitel 5

Mechanismusentwicklung

5.1 Vorgehensweise

Die Entwicklung von Oberflächenreaktionsmechanismen ist ein sehr komplexer Vorgang. Eine gängige Vorgehensweise gibt die Abbildung 5.1 wieder. Um ein vorläufiges Modell eines Mechanismus zu erstellen wird auf verschiedene Informationsquellen zurückgegriffen.

• Oberfächenuntersuchungen

Zur Untersuchung der Oberfläche werden Methoden wie TPD, XPS, TEM oder STM herangezogen. Die untersuchten Systeme können dabei sehr unterschiedlich sein. Die Spanne reicht von Experimenten an idealen Einkristalloberflächen unter Hochvakuumbedingungen bis zu Messungen an geträgerten Katalysatorsystemen unter realen Bedingungen.

• Analogien

Die einfachste Methode zur Aufstellung eines Mechanismus sind die Analogien zu bereits bekannten Systemen, wie z.B. Gasphasen, organometallischen Verbindungen oder bereits entwickelten Mechanismen.

• Theoretische Berechnungen

Aufgrund der in den letzten Jahren gestiegenen Rechnerleistung greift man häufiger auf die theoretische Aufklärung von Reaktionen zurück. Gängige Methoden sind die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) und Unity-Bond-Index-Quadratic-Exponential-Potential (UBI-QEP) [27].

Das daraus entstandene Mechanismusmodell sollte alle möglichen Reaktionspfade, die bestenfalls durch Elementarreaktionen beschrieben werden, enthalten. Verglichen mit globalkinetischen Ansätzen ist die ausschließliche Berücksichtigung von Elementarschritten für die Projektion des Mechanismus auf viele verschiedene Reaktionsbedingungen verläßlicher.

5.2. REAKTIONSMECHANISMEN AN OBERFLÄCHEN



Abbildung 5.1: Vorgehensweise bei der Mechanismusentwicklung

Die Modellierung des Laborreaktors muß neben der Geometrie und sonstigen charakteristischen Eigenschaften des Systems auch eine profunde Beschreibung für die stattfindende Chemie und den Transport der Spezies beinhalten. Durch Sensitivitätsanlysen ist es möglich die für den Reaktionsverlauf bestimmenden kinetischen Parameter in einem großen Netzwerk von Elementarreaktionen ausfindig zu machen.

Der entscheidende Schritt bei der Mechanismusentwicklung ist der Vergleich zwischen Simulation und experimentellen Ergebnissen. Ist der aufgestellte Mechanismus in der Lage eine Vielzahl von Experimenten aus unterschiedlichen Bereichen der heterogenen Katalyse adäquat zu beschreiben, ist davon auszugehen, daß die enthaltenen Reaktionspfade und die kinetischen Parameter der Realität entsprechen. Theoretisch sollte es dann möglich sein, beliebige Experimente und Reaktoren zu beschreiben. Führt die Simulation zu keiner guten Übereinstimmung mit dem Experiment muß der Mechanismus revidiert und durch Variation der kinetischen Parameter neu aufgestellt werden.

5.2 Reaktionsmechanismen an Oberflächen

Die Reaktionen auf katalytischen Oberflächen lassen sich prinzipiell in drei Klassen einteilen:

Adsorption

Bei der Adsorption von chemischen Spezies unterscheidet man zwischen zwei Fällen:

1. Physisorption:

Das adsorbierte Molekül bleibt erhalten und wird lediglich durch schwache Van-der-Waals-Kräfte auf der Oberfläche gehalten. Daher sind die Adsorptionsenthalpien gering (8-30 kJ/mol) und die Physisorption ist nur bei niedrigen Temperaturen (< 200 K) beobachtbar.

2. Chemisorption:

Durch die Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen adsorbiertem Molekül und Adsorbens kann es durch die hohe Adsorptionsenergie (40 - 800 kJ/mol) zum Bindungsbruch innerhalb des Adsorbats kommen (dissoziative Adsorption).

Allgemein besitzen Adsorptionsprozesse eine geringe Aktivierungsenergie, so daß sie näherungsweise als unaktiviert betrachtet werden können. Die Haftkoeffizienten können sich, je nach adsorbiertem Molekül und Adsorbens, um mehrere Größenordnungen unterscheiden [28].

Reaktionen adsorbierter Teilchen

Adsorbierte Teilchen können auf zweierlei Arten auf der Oberfläche weiterreagieren:

- 1. Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus: Zwei benachbarte adsorbierte Teilchen reagieren miteinander.
- 2. Eley-Rideal-Mechanismus:

Ein adsorbiertes Teilchen reagiert mit einem Teilchen aus der Gasphase. Bei dieser Variante beobachtet man häufig, daß das entstehende Produkt die Oberfläche unmittelbar verläßt.

Desorption

Adsorbierte Teilchen können auf mehreren Wegen desorbieren:

1. Einfach:

Bei der einfachen thermischen Desorption entspricht der präexponentielle Faktor ungefähr der Schwingungsfrequenz des adsorbierten Teilchens gegen den Festkörper $(1 \cdot 10^{13} \frac{1}{s})$. Aufgrund der Mikroreversibilität entspricht die Aktivierungsenergie der Desorption der experimentell bestimmten Adsorptionsenergie, falls die Adsorption nicht aktiviert ist.

2. Assoziativ:

Die assoziative Desorption entspricht genau der Rückreaktion der dissoziativen Adsorption. Auch hier kann der präexponentielle Faktor durch eine Näherung auf $3, 7 \cdot 10^{21} \frac{1}{s}$ geschätzt werden.

5.3. LITERATURRECHERCHE

Elementarreaktionen

Die Modellierung der chemischen Vorgänge basiert auf der Verwendung von Elementarreaktionen. Unter einer Elementarreaktion versteht man eine Reaktion, die genau so abläuft, wie sie in der Reaktionsgleichung beschrieben wird. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, daß die Reaktionsordnung unabhängig von den Versuchsbedingungen der Reaktionsmolekularität entspricht und sich die Zeitgesetze leicht ableiten lassen. Im Gegensatz dazu stehen globale Reaktionen, die gewöhnlich eine nicht-ganzzahlige Reaktionsordnung und kompliziertere Zeitgesetze besitzen. Die aufgestellten Zeitgesetze lassen sich nur unzuverlässig auf Bereiche, in denen keine Messungen vorliegen, extrapolieren. Auch eine Verknüpfung von Ergebnissen mit Parametern der molekularen Ebene mit globalen Reaktionen ist nicht möglich. Die Verwendung von Elementarreaktionen setzt jedoch voraus , daß die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Elementarschritte bekannt sind. Des weiteren steigt der numerische Aufwand durch die Vielzahl der Reaktionen erheblich.

5.3 Literaturrecherche

Der Aufstellung eines Oberflächenreaktionsmechanismus geht zunächst eine intensive Literaturrecherche voraus. Dabei wurden alle für Rhodium wichtigen Reaktionspfade in Betracht gezogen. Prinzipiell lassen sich diese in drei Teile gliedern:

- Oxidation von C₃H₆
- Reaktionen zur Umsetzung von CO
- Reaktionen zur Umsetzung von NO_X

5.3.1 Oxidation des Kohlenwasserstoffs

Während der motorischen Verbrennung entsteht in Abhängigkeit von der Kraftstoffart, dem Sauerstoffgehalt und Motorart ein breites Spektrum an Kohlenwasserstoffen. Es entstehen Aliphate, Olefine und Aromaten [29]. Als repräsentativer Kohlenwasserstoff wird bei experimentellen Untersuchungen häufig C_3H_6 verwendet, da es leicht zu dosieren ist.

Erste strukturelle Untersuchungen des thermischen Zerfalls von Propylen beruhen auf den Arbeiten von Bent [30]. Es wurde durch spektroskopische Methoden folgendes Reaktionsschema aufgestellt:

$$C_{3}H_{6}(S) \longrightarrow C_{3}H_{5}(S) + H(S)$$

$$C_{3}H_{5}(S) \longrightarrow C_{2}H_{3}(S) + CH(S) + H_{2}$$

$$C_{2}H_{3}(S) \longrightarrow C_{2}H(S) + H_{2}$$

 $C_2H(S) \longrightarrow Polymer + H_2$ Polymer \longrightarrow Graphit + H₂

 C_3H_6 adsorbiert demnach molekular, wobei die beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung brückenartig mit zwei Rhodiumatomen verbunden sind. Der erste Zerfallschritt kann als eine Wasserstoffdissoziation aufgefaßt werden. Strukturell gesehen bildet sich eine Propylidinspezies ($C_3H_5(S)$), die über das endständige Kohlenstoffatom der Doppelbindung dreifach mit der Oberfläche verbrückt ist, und ein adsorbiertes Wasserstoffatom. Durch die Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bildet sich ein Ethyliden- ($C_2H_3(S)$) und ein CH-Fragment. Zusätzlich findet eine H₂-Desorption statt. Beide Fragmente sind dreifach verbrückt an die Oberfläche gebunden. Die Ethyliden-Spezies adsorbiert nun auch mit dem zuvor freien Kohlenstoffatom unter weiterer Wasserstoffbildung. Bei Temperaturen oberhalb von 500K bilden sich unter ständiger H₂-Desorption polymere Kettenstrukturen, die sich im weiteren Verlauf zu einer graphitähnlichen Schicht formieren.

Bei der CO_2 -Reformierung von Propan stellte Solymosi [31] fest, daß auf geträgerten Rhodiumkatalysatoren bereits ab 300K eine Umsetzung zu adsorbiertem $C_3H_6(S)$ stattfindet. Es konnte die gleiche Adsorptionsgeometrie von C_3H_6 wie bei Bent spektroskopisch nachgewiesen werden. Die weiteren Zerfallsreaktionen beinhalten nun auch Oxidationen:

$$\begin{array}{rcl} C_{3}H_{6}(S) \ + \ O(S) &\longrightarrow \ C_{3}H_{5}(S) \ + \ OH(S) \\ \\ C_{3}H_{5}(S) \ \longrightarrow \ C_{3}H_{4}(S) \ + \ \frac{1}{2}H_{2} \\ \\ C_{3}H_{4}(S) \ + \ O(S) \ \longrightarrow \ C_{3}H_{3}(S) \ + \ OH(S) \\ \\ \\ C_{3}H_{3}(S) \ \longrightarrow \ 3 \ C(S) \ + \ 2 \ H_{2} \end{array}$$

Hierbei erfolgt der weitere Zerfall von Propylidin $(C_3H_5(S))$ nicht über eine C-C-Bindungspaltung, sondern über sukzessive Wasserstoffabstraktion bis zu $C_3H_3(S)$. Der genaue Verlauf bei der Spaltung des Kohlenstoffgerüsts ist nicht näher beschrieben. Es wird ebenfalls angenommen, daß sich graphitische Strukturen auf der Oberfläche ausbilden.

5.3.2 Reaktionen zur Umsetzung des Kohlenmonoxids

Im Verbrennungsmotor werden die aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Kraftstoffe unter idealen Bedingungen vollständig zu CO_2 oxidiert. Unter den Bedingungen in der Verbrennungskammer herrschen kommt es jedoch zur unvollständigen Oxidation der Kohlenwasserstoffe. Die Bildung von CO ist auf zu kurze Reaktionszeiten und partiellen Sauerstoffmangel zurückzuführen. Die Oxidation von CO ist aufgrund ihrer Bedeutung in der heterogenen Katalyse, z.B. Wasserdampfreformierung von Methan, Fischer-Tropsch-Synthese und Autoabgaskatalyse, eine der am meisten untersuchten Reaktionen überhaupt. Es ist allgemein akzeptiert, daß die Reaktion nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft und wird oft als Modell für denselben verwendet [32]. Im Gegensatz dazu ist die genaue Aktivierungsenergie der Reaktion eine offene Frage. Je nach experimentellen Bedingungen schwanken die Werte zwischen 65 kJ/mol und 188 kJ/mol. Selbst bei der Struktursensitivität besteht keine einige Meinung [33]. Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß die Reaktion im Vergleich zwischen geträgerten Systemen und einer Rh(111)-Oberfläche unabhängig von der Struktur ist [34]. Werden unterschiedliche Kristallflächen betrachtet besteht eine deutliche Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur [33]. Bei der Coadsorption von CO und O₂ kommt es zur Ausbildung von Inseln der einzelnen Adsorbate. Die eigentliche Oxidationsreaktion findet in den Sauerstoffdomänen statt und die Desorption von CO₂ erfolgt abhängig von der Temperatur innerhalb (T < 400 K) oder außerhalb (T > 400 K) der Sauerstoffinseln [35].

Ein weiterer Reaktionspfad für die Umsetzung von CO stellt die Wasser-Gas-Shift dar (s. Gleichung 2.11). Der hohe CO-Gehalt in einer fetten Abgaszusammensetzung wird dadurch gemindert und der entstehende Wasserstoff wirkt als hervorragendes Reduktionsmittel für Stickoxide.

In der Literatur werden zwei verschiedene Typen von Mechanismen beschrieben [36]. Der *assoziative* Mechanismus beruht auf der Reaktion einer OH-Gruppe, die aus der Dissoziation von Wasser entsteht, mit adsorbiertem Kohlenmonoxid unter Bildung einer Formiat(HCOO)-Zwischenstufe, die dann in Kohlendioxid und Wasserstoff zerfällt [37].

$$OH(S) + CO(S) \longrightarrow HCOO(S) + (S)$$

 $HCOO(S) + (S) \longrightarrow CO_2(S) + H(S)$

Der *regenerative* Mechanismus basiert auf der Oxidation der Oberfläche durch Wasser unter Entstehung von Wasserstoff. Kohlenmonoxid reduziert die oxidierte Oberfläche durch die Reaktion zu Kohlendioxid [38].

$$H_2O + (S) \longrightarrow O(S) + H_2$$

 $CO + O(S) \longrightarrow CO_2 + (S)$

Für Edelmetalle, die in der Autoabgaskatalyse Einsatz finden, ist der *assoziative* Mechanismus der wahrscheinlichste, da unter reduktiven (fetten) Bedingungen oxidische Verbindungen nicht stabil sind [37]. Unter transienten oder oszillierenden Bedingungen können jedoch in der Magerphase Metalloxide, besonders bei Rhodium (Rh_2O_3) , entstehen, die eine höhere Aktivität als die Metalle aufweisen [36].

Die Wasser-Gas-Shift ist eine struktursensitive Reaktion. Geträgerte Katalysatoren weisen eine vielfach höhere Aktivität auf als reine Metalloberflächen. Um dieser Situation gerecht zu werden, wurde ein bifunktionaler Mechanimus für Edelmetalle auf oxidischen Trägern entwickelt [37]. Es wird angenommen, daß CO vom Metall zum Träger migriert und dort in eine O-H-Bindung, von adsorbierten Wasser oder Hydroxylspezies, insertiert um die Formiat-Zwischenstufe zu bilden. Danach erfolgt Rücktransport des Formiats zum Metall und Zersetzung zu CO₂ und H₂O. Niwa [39] schlägt speziell für geträgerte Rhodiumkatalysatoren einen Mechnismus unter Berücksichtigung der dissoziativen Adsorption von Kohlenmonoxid vor. Der dabei entstehende Oberflächenkohlenstoff reagiert mit OH-Spezies wiederum zu adsorbiertem CO und H₂. Die Bildung von Kohlenstoff auf der Oberfläche läßt Rückschlüsse auf die Bildung von Methan bei hohen Temperaturen in der Wasser-Gas-Shift zu.

5.3.3 Reaktionen zur Umsetzung der Stickoxide

Die Stickoxide entstehen während der Verbrennung im Motor aufgrund der hohen Temperaturen aus der Oxidation von atmosphärischem Stickstoff oder Stickoxidverbindungen, die im Kraftstoff enthalten sind. Da NO_2 thermodynamisch instabil ist, bildet sich während des Verbrennungsprozesses überwiegend NO [2].

Prinzipiell können mehrere Reaktionspfade in Betracht gezogen werden.

- NO-Dissoziation
- NO-Oxidation
- Reduktion der Stickoxide
- N₂O-Bildung

Die Dissoziation von Stickstoffmonoxid ist stark strukturabhängig. Auf Einkristallflächen erfolgt die Dissoziation um bis zu um vier Größenordnungen schneller verglichen mit geträgerten Systemen [34]. Die Lage des Adsorptionsplatzes spielt sogar eine Rolle. Es wird angenommen, daß bei Rh(111) die Adsorption auf einem Rhodiumatom stabil ist, auf Brückenplätzen jedoch eine Dissoziation eintritt [40]. Theoretische Berechnung haben gezeigt, daß im Übergangszustand das Stickstoffatom seinen Brückenplatz beibehält und das Sauerstoffatom auf einen benachbarten Brückenplatz wandert [41]. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche kann drastisch die Kinetik der Dissoziation verändern, da für die Dissoziation ausreichend freie Plätze zu Verfügung stehen müssen [42]. Allgemein ist akzeptiert, daß offenere Strukturen eine weitaus höhere Aktivität haben, da die dissoziierten Atome stärker an die Oberfläche gebunden sind

[43].

Im mageren Abgas (Sauerstoffüberschuss, $\lambda > 1$) wird das NO zu NO₂ oxidiert. Ab 400°C wird die Reaktion durch das thermische Gleichgewicht bestimmt, bei tiefen durch die Kinetik [44]. Hinsichtlich der Fragestellung nach welchem Mechanismus die NO-Oxidation auf Rhodium verläuft, gibt es in der Literatur keine genauen Hinweise. Dies ist verständlich, da Rhodium als Oxidationskatalysator im Vergleich zu Platin eher uninteressant wirkt. Lediglich eine Literaturstelle nimmt als Modell zur Berechnung der kinetischen Parameter der NO-Oxidation mittels Monte-Carlo-Simulation einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus an [45]. Berücksichtigt man jedoch, daß unter mageren Bedingungen die Metalloberfläche reichlich mit Sauerstoff bedeckt ist, sollte die Oxidation von NO über einen Eley-Rideal-Mechnismus nicht ausgeschlossen werden. Selbst bei Platin gibt es keine eindeutige Meinung, obwohl bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt wurden [7].

Die Reduktion der Stickoxide kann durch mehrere im Abgas vorhandene Reduktionsmittel wie H_2 , C_3H_6 oder CO erfolgen.

Der Mechanismus der NO-Reduktion mit CO war bereits Thema vieler Arbeiten. Eine gute Zusammenfassung der chronologischen Entwicklung der einzelnen Modelle findet man bei Zdhanov [46]. Oh [34] konnte durch eine Vielzahl von Experimenten zeigen, daß die Reaktion eine Struktursensitivität aufweist. Auf Einkristalloberflächen erfolgt im Vergleich zu geträgerten Katalysatoren eine weitaus schnellere NO-Dissoziation, da mehr freie Adsorptionplätze zur Verfügung stehen. Die Desorption von N₂ ist in diesem Fall geschwindigkeitsbestimmend, da somit neue freie Plätze zur NO-Dissoziation erzeugt werden. Bei geträgerten Katalysatoren ist die Dissoziation limitierend, da prinzipiell weniger freie Adsorptionplätze auf den Partikeln zur Verfügung stehen. Bei Temperaturen unter 300°C tritt zusätzlich eine Inhibierung der Reduktionsreaktion durch NO auf [34]. Bei der Coadsorption von NO und CO auf Einkristalloberflächen ist die Ausbildung von Inseln der einzelnen Adsorbate zu beobachten, die bei Washcoatkatalysatoren durch die sehr kleinen Partikel auszuschließen ist [47].

Die Reduktion von NO mit H₂ kann auf zwei verschiedenen Routen verlaufen.

$$NO(S) + H(S) \longrightarrow N(S) + OH(S)$$
 (5.1)

$$NO(S) + H(S) \longrightarrow NH(S) + O(S)$$
 (5.2)

Nimmt man an, daß H₂ ohne Aktivierung adsorbiert [48], sollten genügend H-Atome auf der Oberfläche für die Reduktion vorliegen. Erfolgt die Reduktion nach Gleichung 5.1 kann durch assoziative Rekombination N₂ entstehen oder NH(S) durch Reaktion mit H(S) gebildet werden. Durch den Vergleich der Aktivierungsenergien beider Reaktionen, 113 kJ/mol für die Desorption und 150 kJ/mol für die Reaktion mit H(S), ist zu erkennen, daß die Bildung von N₂ überwiegen wird und keine weitere Hydrogenierung stattfindet. Gleichung 5.2 wird als Initiator zur Hydrogenierung angesehen. Die Aktivierungsenergie beträgt lediglich 67 kJ/mol und umgeht die Bildung von N(S). Die Bildung von NH(S) wird als limitierend, verglichen mit weiteren Hydrogenierungsschritten, für die Reduktion von NO zu NH₃ gesehen [80].

Die Reduktion von NO mit C_3H_6 (HC-SCR) verläuft ohne direkte Wechselwirkung der beiden Spezies. Durch die Adsorption und anschließende Dissoziation von NO auf Rhodium wird die Oberfläche oxidiert und die Dissoziation, die auf freie Adsorptionsplätze angewiesen ist, kommt zum erliegen. C_3H_6 ist in der Lage die Oberfläche zu reduzieren, wobei es über Zwischenstufen, nämlich Acrolein- und Acrylatspezies, zu adsorbiertem CO und Carboxylaten oxidiert wird [49]. Hierbei spielt es keine Rolle, ob der Sauerstoff aus der Adsorption von NO oder O_2 stammt. Die Anwesenheit von O_2 reduziert den Umsatz der NO-Reduktion, da bei dessen dissoziativen Adsorption eine Konkurrenz um die freien Oberflächenplätze für die NO-Dissoziation entsteht.

Der genaue Verlauf der N₂O-Bildung ist noch nicht vollständig aufgeklärt, da bei Untersuchungen unter Hochvakuumbedingungen auf reinen Metalloberflächen dieser Reaktionspfad vernachlässigbar gering ist [46]. Erste Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus beruhen auf Belton [50]. Durch Isotopensubstitution konnte sichergestellt werden, daß der erste Schritt zur Bildung von N₂O über die Reaktion von N(S) und NO(S) verläuft und nicht wie zuvor vorgeschlagen über die Kombination von zwei NO(S), die auf der Ausbildung der geminalen Dinitrosylspezies beruht. DFT-Rechnungen konnten die Ergebnisse von Belton bestätigen und gaben weitere Hinweise zum Ablauf des N₂O-Zerfalls zu N₂ [51].

5.4 Reaktionsmechanismus

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Oberflächenreaktionsmechanismus für die Edelmetallkomponenten Rhodium aufgestellt. Er enthält alle nach ausgiebiger Literaturrecherche wichtigen Reaktionen und besteht aus 76 Elementarreaktionen mit 22 Oberflächen- sowie 10 Gasphasenspezies und Globalreaktionen. Das Grundkonstrukt des Mechanismus beruht auf Vorarbeiten, die in unserem Arbeitskreis geleistet wurden. Darin enthalten waren die Oxidation von C_3H_6 , CO und H_2 , sowie die Dissoziation von NO. Die kinetischen Parameter wurden für die Simulation eines Drei-Wege-Katalysators angepaßt und können teilweise nicht durch Literaturwerte verifiziert werden. Die Globalreaktionen für die auf Al_2O_3 ablaufenden Umsetzungen von C_3H_6 , CO, NO und NO₂ basieren auf den experimentellen Untersuchungen des DeNOx III Projekts [7].

5.4. REAKTIONSMECHANISMUS

Um die Vorgänge bei der Abgasnachbehandlung genauer zu beschreiben, wurden folgende Reaktionspfade hinzugefügt.

- Wasser-Gas-Shift
- N₂O-Bildung
- NO-Oxdidation
- NO_X-Reduktion mit H₂

Die kinetischen Daten für die Aktivierungsenergie und präexponentiellen Faktoren der Elementarschritte entstammen, soweit vorhanden, aus experimentellen Untersuchungen von Einkristalloberflächen oder mit Rhodium imprägnierten Washcoatkatalysatoren, sowie quantenmechanischen Berechnungen wie DFT oder UBI-QEP. Darüber hinaus ist mit dem Programm DETCHEM^{ADJUST} thermodynamische Konsistenz für die präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien erreicht worden. Gasphasenreaktionen werden aufgrund der geringen Temperatur und niedrigen Drucks ausgeschlossen. Der vollständige Mechanismus ist Anhang A zu entnehmen.

5.4.1 Reaktionen auf Aluminiumoxid

Experimentellen Untersuchungen [7] haben ergeben, daß nur mit $\gamma - Al_2O_3$ beschichtete Wabenkörper bestimmte Reaktionen in der Mager- und Fettphase katalysieren können. In der Magerphase kommt es zur Zersetzung von NO₂ zu NO und Sauerstoff. Außerdem findet die Oxidation von C₃H₆ unter mageren Bedingungen statt, die bei 450°C zu einem Umsatz von über 40% führt. Unter fetten Bedingungen ist vor allem eine Reduktion von NO durch CO zu verzeichnen. Der Einfluß der Globalreaktionen auf den Gesamtmechanismus ist zwar gering, kann aber dennoch nicht vernachlässigt werden.

2 NO_2	\longrightarrow	$2 \mathrm{NO} + \mathrm{O}_2$	$A=4\cdot 10^5[\rm{mol},\rm{m},\rm{s}]$	$E_a = 30 \frac{kJ}{mol}$
$2 C_3 H_6 + 9 O_2$	\longrightarrow	$6~\mathrm{CO}_2 + 6~\mathrm{H_2O}$	$A=2\cdot 10^7[\rm mol,m,s]$	$E_a = 70 \frac{kJ}{mol}$
$2 \mathrm{~NO} + 2 \mathrm{~CO}$	\longrightarrow	$ m N_2+2~CO_2$	$\mathbf{A} = 1 \cdot 10^{10} [\mathrm{mol}, \mathrm{m}, \mathrm{s}]$	$E_a = 60 \frac{kJ}{mol}$

5.4.2 Reaktionen auf Rhodium

Adsorptions- und Desorptionsreaktionen

In dem Mechanismus werden Reaktionen für die dissoziative Adsorption von O_2 und H_2 , sowie die assoziative Adsorption von NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂, und H_2O berücksichtigt. Die Adsorption von N₂ wird in diesem Mechanismus nicht berücksichtigt, da es bei den angenommenen Bedingungen unwahrscheinlich ist, die starke Bindung des N₂-Moleküls aufzubrechen [23]. Die kinetischen Daten der Adsorptions- und Desorptionsreaktionen sind im Anhang aufgeführt.

C_3H_6 -Oxidation

Die Oxidation von C_3H_6 erfolgt nach einem in früheren Arbeiten entwickelten Mechanismus [18].

Die Adsorption von C_3H_6 erfolgt sowohl molekular ($C_3H_6(S)$) als auch dissoziativ ($C_3H_5(S1)$), im letzten Fall über Abspaltung eines H-Atoms der Methylgruppe und Reaktion dessen mit einem adsorbierten Sauerstoffatom. Die Motivation für die Einbindung dissoziativen Adsorption ist darin begründet, daß durch Resonanzstabilisierung der Doppelbindung leicht ein allylisches H-Atom abstrahiert werden kann. Außerdem liegt unter mageren Bedingungen eine hohe Sauerstoffbedeckung der Oberfläche vor.

Nach der molekularen Adsorption bezeichnet, erfolgt die Spaltung einer C-C-Bindung. Die Fragmente werden durch Oxidation, H-Abspaltung und erneute Fragmentierung des Kohlenstoffgerüstes schließlich zu CO₂ und H₂O oxidiert. Als Reaktionsschritt nach der dissoziativen Adsorption wird eine Oxidation zu C₃H₄(S1) angenommen. Über die weiteren Zerfallschritte ist in der Literatur kein Hinweis gegeben. Daher wird eine Globalreaktion für die weitere Oxidation von C₃H₄(S1) angesetzt.

Für die Umsetzung von C_3H_6 bis $C_2H_3(S)$ über die molekulare Adsorption wurden die kinetischen Parameter aus [18] übernommen und entsprechend angepaßt. Die Parameter für die Fragmentierung von $C_2H_3(S)$ stammen aus der Hydrogenierung von Ethanol [52] und die weiteren H-Abstraktionen und Oxidationen, sowie Reaktionen von OH(S) und H₂O(S), aus der CO₂-Reformierung von Methan [53].

Wasser-Gas-Shift

Die Aufschlüsselung der Wasser-Gas-Shift in Elementarreaktionen erfolgt nach Hei [53]. Das Reaktionsschema beinhaltet neben einer direkten Reaktion auch die Bildung einer Formiat-Spezies als wichtiges Zwischenprodukt bei der Bildung von H₂. Gebildetes HCOO(S) kann durch die Reaktion mit einem freien Oberflächenplatz Rh(S) oder mit adsorbiertem Sauerstoff O(S) zerfallen. Beide Reaktionspfade werden als gleichbedeutend angesehen, da sie nicht aktiviert sind. Die Wasser-Gas-Shift über die Bildung der Formiat-Zwischenstufe besitzt eine etwas höhere Aktivierungsenergie als die direkte Reaktion und es ist anzunehmen, daß letztere die Hauptreaktionsroute darstellt.

$\mathrm{CO}(\mathrm{S}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S})$	\longrightarrow	$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	$E_a = 70, 80 \frac{kJ}{mol}$
$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	\longrightarrow	$\mathrm{CO}(\mathrm{S}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S})$	$E_a = 21, 40 \frac{kJ}{mol}$
$\mathrm{CO}(\mathrm{S}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S})$	\longrightarrow	$\mathrm{HCOO}(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	$E_a = 87, 50 \frac{kJ}{mol}$
$\mathrm{HCOO}(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	\longrightarrow	$\mathrm{CO}(\mathrm{S}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S})$	$E_a = 4,60 \frac{kJ}{mol}$
$\mathrm{HCOO}(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	\longrightarrow	$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S})+\mathrm{H}(\mathrm{S})$	$E_a = 0,00 \frac{kJ}{mol}$
$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	\longrightarrow	$\mathrm{HCOO}(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	$E_a = 34, 30 \frac{kJ}{mol}$
$\mathrm{HCOO}(\mathrm{S}) + \mathrm{O}(\mathrm{S})$	\longrightarrow	$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S})$	$E_a = 0,00 \frac{kJ}{mol}$
$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S})$	\longrightarrow	$\mathrm{HCOO}(\mathrm{S}) + \mathrm{O}(\mathrm{S})$	$E_a = 75, 36 \frac{kJ}{mol}$

NO-Oxidation

In der Literatur wird die NO-Oxidation mittels Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben [45]. Die angegebene Aktivierungsenergie ist mit 182kJ/mol überaus hoch, sodaß die Oxidation erst ab sehr hohen Temperaturen einsetzen wird. Unter mageren Bedingungen herrscht eine hohe Sauerstoffbedeckung auf der Oberfläche vor, wodurch es zur Inhibierung der NO-Oxidation aufgund fehlender Adsorptionsstellen für NO kommen kann. Daher sollte ebenfalls ein Eley-Rideal-Mechanismus in Betracht gezogen werden. In dieser Arbeit wird daher eine Kombination aus beiden Mechanismen eingesetzt. Die kinetischen Parameter des Eley-Rideal-Mechanismus entstammen aus [7].

Langmuir-Hinshelwood

 $\begin{array}{rrrr} \mathrm{NO}(\mathrm{S}) + \mathrm{O}(\mathrm{S}) & \longrightarrow & \mathrm{NO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) & \mathrm{E}_\mathrm{a} = 182, 00 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \\ \mathrm{NO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) & \longrightarrow & \mathrm{NO}(\mathrm{S}) + \mathrm{O}(\mathrm{S}) & \mathrm{E}_\mathrm{a} = 0, 00 \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \end{array}$

Eley-Rideal			
$\mathrm{NO}+\mathrm{O(S)}$	\longrightarrow	$NO_2(S)$	$E_a = 111, 28 \frac{kJ}{mol}$
$NO_2(S)$	\longrightarrow	$\mathrm{NO}+\mathrm{O(S)}$	$E_a = 125, 46 \frac{kJ}{mol}$

NO_X -Reduktion

Bei der Reduktion von NO_X läuft nur mit H_2 über eine Elementarreaktion ab. Die Reduktion mit C_3H_6 und CO beruht hingegen auf der vorherigen Dissoziation von NO_X .

N_2O -Bildung

Die Bildung und der Zerfall von N_2O wurde aus [80] übernommen. Diese Reaktionsroute steht in Konkurrenz zur direkten molekularen Desorption von N_2 und sollte bei niedrigen Temperaturen überwiegen, da die Aktivierungsenergie unterhalb derer der molekularen Desorption liegt.

$$\begin{array}{rcl} N(S) + NO(S) & \longrightarrow & N_2O(S) + Rh(S) & E_a = 87,92 \frac{kJ}{mol} \\ N_2O(S) + Rh(S) & \longrightarrow & NO(S) + N(S) & E_a = 16,75 \frac{kJ}{mol} \\ N_2O(S) & \longrightarrow & N_2 + O(S) & E_a = 0,00 \frac{kJ}{mol} \\ N_2 + O(S) & \longrightarrow & N_2O(S) & E_a = 217,71 \frac{kJ}{mol} \end{array}$$

Kapitel 6

Modellierung

6.1 Grundlagen der Modellierung

Die in diesem Kapitel dargestellten Grundlagen basieren auf den umfangreichen Vorarbeiten von Deutschmann, Chatterjee und Tischer [54, 55, 56].

Bei der Simulation von Wabenkatalysatoren zur Abgasnachbehandlung wurde bislang eine Vielzahl von Ansätzen verwendet. Die Spanne reicht von zweidimensionalen Einkanalmodellen [57], eindimensionalen Einkanalmodellen [58, 59, 60, 61] bis hin zu auf Einkanalmodellen basierenden Modellen für den gesamten Wabenkörper [62]. Diese Modelle verwenden globalkinetische Ansätze zur Beschreibung der katalytischen Prozesse. Der Nachteil dieses Ansatzes ist, daß er nicht physikalisch und chemisch fundiert ist und somit zuverlässige Extrapolationen nicht möglich sind. Außerdem können Vereinfachungen in der Beschreibung des Massentransports in den Kanälen oder die Vernachlässigung des Washcoats zu einer "Vermischung" von Transport und kinetischen Größen in den globalkinetischen Parametern führen. Letzteres schränkt den Einsatzbereich der globalkinetischen Modelle ein, da es beim Abgaskatalysator zu Betriebszuständen kommen kann, bei denen der Umsatz kinetisch, durch Porendiffusion oder durch den Massentransport in der Gasphase limitiert ist [22, 63]. In letzter Zeit wird deshalb versucht, die chemischen Prozesse in Abgaskatalysatoren durch Elementarschritte [66, 64, 65]. Der detaillierte Ansatz, bei denen die Einzelprozesse des Transports und der Chemie getrennt und mit physikalisch und chemisch fundierten Modellen beschrieben werden, wurde auch bereits zur Simulation anderer heterogen katalysierter Prozesse eingesetzt [54, 67, 68, 19].

Für die Beschreibung der Vorgänge in einem Wabenkatalysator sind verschiedene Ebenen physikalischer und chemischer Prozesse relevant:

• Transport von Impuls, Energie und chemischen Spezies in der Gasphase durch Konvektion in Strömungsrichtung

- Transportvorgänge durch Diffusion in radialer Richtung zur Kanalwand hin
- Diffusion der chemischen Spezies innerhalb einer porösen Washcoatschicht
- Adsorption gasförmiger Spezies auf katalytisch aktiven Zentren
- Reaktion adsorbierter Spezies entweder untereinander oder mit einer Spezies aus der Gasphase
- Transport der Produkte durch Diffusion und Konvektion in die Gasphase

6.2 Modellierung der Reaktionskinetik

6.2.1 Reaktionen in der Gasphase

Allgemein läßt sich der Reaktionsmechanismus in der folgenden Form angeben:

$$\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}^{,} \chi_i \longrightarrow \sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}^{,,} \chi_i \quad (k = 1, \dots, K_g).$$

$$(6.1)$$

Es sind ν_{ik}^{i} und ν_{ik}^{ii} die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies *i* in der Reaktion *k*, χ_i die Teilchensymbole, N_g die Zahl der Gasphasenspezies und K_g die Gesamtzahl der Elementarreaktionen in der Gasphase. Die Geschwindigkeit, mit der eine Elementarreaktion abläuft, wird durch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} bestimmt. Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ der Spezies *i* ergibt sich dann zu:

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g} [\chi_j]^{\nu'_{jk}}$$
(6.2)

mit $\nu_{ik} = \nu_{ik}^{"} - \nu_{ik}^{"}$ und $[\chi_i]$ als Konzentration der Spezies *i*. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} sind temperaturabhängig und können durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben werden [69]:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp\left[-\frac{E_{ak}}{RT}\right].$$
(6.3)

Dabei bezeichnet A_k den präexponentiellen Faktor, β_k den Temperaturkoeffizienten und E_{ak} die Aktivierungsenergie der Reaktion k.

Aufgrund der mikroskopischen Reversibilität existiert zu jeder Elementarreaktion eine Rückreaktion, deren Geschwindigkeitskoeffizient k_{rk} sich aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten der k_{fk} der Hinreaktion und aus der Gleichgewichtskonstanten K_{ek} berechnen läßt:

$$k_{rk}(T) = \frac{k_{fk}}{K_{ek}}.$$
(6.4)

Die Gleichgewichtskonstante K_{ek} wird bestimmt aus der molaren freien Reaktionenthalpie $\Delta_R G_k^0$ bei einem Druck von $p^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa:

$$K_{ek} = \left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_i k} \exp\left[-\frac{\Delta_R G_k^0}{RT}\right].$$
(6.5)

Gasphasenreaktionen sind bei den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturen und Drücken nicht relevant und werden daher ausgeschlossen.

6.2.2 Oberflächenbedeckung

Die reaktive Oberfläche wird durch die Oberflächenplatzdichte Γ charakterisiert. Sie gibt die Anzahl der zur Adsorption zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze pro Fläche an. Die Oberflächenplatzdichte ist vom betrachteten Material abhängig und variiert in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur. Für die Rhodiumoberfläche wird in dieser Arbeit ein Wert von $2,77 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ verwendet [81]. Werden die Oberflächenplätze durch Adsorption belegt, entstehen sogenannte Oberflächenspezies, wobei auch freie Plätze als Oberflächenspezies definiert werden. Im Rahmen der nulldimensionalen Modellierung (mean-field-Näherung) der Oberfläche läßt sich jeder Oberflächenspezies *i* ein Bedeckungsgrad Θ_i zuordnen, der angibt, welcher Anteil der Oberfläche mit dieser Spezies bedeckt ist. Der chemische Zustand der Oberfläche ist durch das Ensemble der Bedeckungsgrade Θ_i gegeben. Daher muß die Bedingung

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1 \tag{6.6}$$

mit N_s als Anzahl der Oberflächenspezies immer erfüllt sein.

Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ist gegeben durch:

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \tag{6.7}$$

Hierbei ist \dot{s}_i die molare Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenspezies *i*, und σ_i bezeichnet die Anzahl der Oberflächenplätze, die die Spezies *i* belegt. Dadurch ergibt sich für eine Spezies die Möglichkeit mehrere Adsorptionsplätze auf der Oberfläche zu belegen.

6.2.3 Heterogene Reaktionen

Ebenso wie in der Gasphase läßt sich der Reaktionsmechanismus in folgender Form schreiben:

$$\sum_{i=1}^{N_g+N_s} \nu_{ik}^{,} \chi_i \longrightarrow \sum_{i=1}^{N_g+N_s} \nu_{ik}^{,,} \chi_i \quad (k=1,\ldots,K_s).$$

$$(6.8)$$

Es ist N_s die Zahl der Oberflächenspezies, N_g die Anzahl der Gasphasenspezies und K_s die Gesamtzahl der Oberflächenreaktionen einschließlich Adsorption und Desorption. $\nu_{ik}^{,}$ und $\nu_{ik}^{,,}$ stellen wie auch bei den Gasphasenreaktionen die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion dar. Die Symbole χ_i stehen jetzt sowohl für Gasphasenspezies CO als auch für Adsorbate CO(S) und die freien Adsorptionsstellen Rh(S). Unter der Annahme, daß die Oberflächenplatzdichte Γ konstant ist und alle Oberflächenspezies mit bis zu maximal einer Monolage adsorbiert werden, muß in jeder der K_s Reaktionsgleichungen die Anzahl der Oberflächenplätze konstant bleiben:

$$\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik} \sigma_i = 0 \quad (l = 1, \dots, K_s).$$
(6.9)

Analog zu den Gasphasenreaktionen sind die Bildungsgeschwindigkeiten \dot{s}_i der Spezies i durch folgendes Gleichungssystem gegeben:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g + N_s} [\chi_j]^{\nu_{jk}^*} \quad (i = 1, \dots, N_g + N_s).$$
(6.10)

Die Konzentrationen der Gasphasenspezies werden üblicherweise in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ und die der Oberflächenspezies in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$ angegeben. Die Oberflächenkonzentration $[\chi_j]$ läßt sich aus dem Produkt der Oberflächenbedeckung der Spezies Θ_i und der Oberflächenplatzdichte $\frac{\Gamma_i}{\sigma_i}$ berechnen. σ_i gibt die Anzahl der Oberflächenplätze, die die Spezies *i* belegt (s. 6.2.2), an. Die Geschwindigkeitskoeffizienten werden durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben [54]:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp\left[-\frac{E_{ak}}{RT}\right] \cdot g_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s})$$
(6.11)

Der zusätzliche Term $g_k(\Theta_1, \ldots, \Theta_{N_s})$ bewirkt eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Bedeckung der Oberfläche. Dadurch wird berücksichtigt, daß Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen eine Änderung der Enthalpie der adsorbierten Spezies bewirken können. Geht man von einer repulsiven (attraktiven) Wechselwirkung aus, hat dies eine Erniedrigung (Erhöhung) der Desorptionsenergie zur Folge. Zur Modellierung der Bedeckungsabhängigkeiten wird folgende funktionale Form gewählt:

$$g_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) = \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{ik}} \exp \frac{\epsilon_{ik} \Theta_i}{RT}$$
(6.12)

Der Parameter μ_{ik} beschreibt veränderte Reaktionsordnungen bezogen auf die Spezies *i* und ϵ_{ik} die bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Dabei ist ϵ_{ik} genau der Wert, um den sich die Aktivierungsenergie E_{ak} bei vollständiger Bedeckung mit der Spezies *i* ändert. In dem erstellten Mechanismus sind die Parameter μ_{ik} , ϵ_{ik} und β_k , falls nicht anders angegeben, null.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion wird entweder direkter Form angegeben oder aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Gleichgewichtskonstante K_{ck} leitet sich aus der Änderung der molaren freien Enthalpie $\Delta_R G_k^0$ und den belegten Oberflächenplätzen ab [54]:

$$K_{ck} = \exp\left[\frac{\Delta_R G_k^0}{RT}\right] \cdot \left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \cdot \prod_{i=1}^{N_g + N_s} \Gamma^{\sum_{i=N_g+1}^{N_g + N_s} \nu_{ik}} \cdot \prod_{i=N_g+1}^{N_g + N_s} \frac{\sigma_i^{\nu_{ik}}}{\sigma_i^{\nu_{ik}^{\nu_{ik}}}}$$
(6.13)

Adsorptionsprozesse werden häufig durch Haftkoeffizienten S_k beschrieben. Sie geben die Wahrscheinlichkeit ($0 \ge S_k \le 1$) 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 Anfangshaftkoeffizient S_k^0 . Eine einfache Form der Bedeckungsabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten stammt von Langmuir [28]:

$$S_k = S_k^0 \Theta_{\text{frei}}^{\zeta} \tag{6.14}$$

Hier ist Θ_{frei} der Anteil der freien Plätze auf der Oberfläche und ζ die Anzahl der bei der Adsorption belegten Oberflächenplätze

$$\zeta = \sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik} \sigma_i \tag{6.15}$$

6.2.4 Thermodynamische Konsistenz

Betrachtet man die folgende Reaktion

$$\sum_{i} \nu_{ik}^{,} \chi_{i} \rightleftharpoons \sum_{i} \nu_{ik}^{,,} \chi_{i} \tag{6.16}$$

so ist das Gleichgewicht vollständig durch die thermodynamischen Eigenschaften seiner beteiligten Spezies bestimmt [70]. Ausgedrückt in Form der Gleichgewichtskonstanten K_{pk} erfüllen die Aktivitäten a_i^{eq} um Gleichgewicht folgende Gleichung

$$K_{ek} = \prod_{i} (a_i^{eq})^{\nu_{ik}} = \exp\left[-\frac{\Delta_R G^0}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{\Delta_R H^0}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta_R S^0}{R}\right]$$
(6.17)

Es ist $\nu_{ik} = \nu_{ik}^{,,} - \nu_{ik}^{,}$, R die Gaskonstante, T die Temperatur, $\Delta_R H^0$ die Änderung der freien Reaktionsenthalpie und $\Delta_R S^0$ die Änderung der freien Reaktionsentropie bei Normaldruck p^0 .

$$\Delta_R G^0 = \sum_i \nu_{ik} G_i^0(T) \tag{6.18}$$

Betrachtet man Gase kann man die Aktivitäten durch Partialdrücke $a_i = \frac{p_i}{p^0}$ ersetzen. Bei Oberflächenspezies ist dies durch die Oberflächenbedeckung $a_i = \Theta_i$ möglich. Sowohl die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität als auch die Standardreaktionsenthalpie und entropie können in Form von Polynomansätzen mit den Koeffizienten $a_{0,i}, \ldots, a_{6,i}$ dargestellt werden. Die freie Enthalpie ergibt sich dann aus

$$G_i^0(T) = a_{0,i} + a_{1,i}T + a_{2,i}T^2 + a_{3,i}T^3 + a_{4,i}T^4 + a_{5,i}T^5 + a_{6,i}T^6 \ln T.$$
(6.19)

Im chemischen Gleichgewicht laufen mikroskopisch Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit ab. Makroskopisch ist dabei kein Umsatz mehr zu beobachten. Zur korrekten Berechnung der Lage des Gleichgewichts müssen die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinund Rückreaktion die folgende Gleichung erfüllen

$$\frac{k_{fk}}{k_{rk}} = K_{ek} \cdot \prod \left(c_i^0\right)^{\nu_{ik}}.$$
(6.20)

Mit c_i^0 als Referenzkonzentration bei Normaldruck, d.h. $c_i^0 = \frac{p^0}{RT}$ für Gasphasen- und $c_i^0 = \frac{\Gamma}{\sigma_i}$ für Oberflächenspezies. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind durch einen Arrhenius-Ansatz definiert.

Ein Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Definition der Gleichgewichtskonstanten in Gleichung 6.17 und 6.20 liefert ein Kriterium für die thermodynamische Konsistenz von Reaktionsmechanismen.

$$\frac{A_f}{A_r} \cdot \prod \left(c_i^0\right)^{\nu_{ik}} \cdot \exp\left[-\frac{E_{af} - E_{ar}}{RT}\right] = \exp\left[-\frac{\Delta_R H^0}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\Delta_R S^0}{R}\right]$$
(6.21)

Durch einen Vergleich der einzelnen Produkte der Gleichung ergibt sich, daß die Reaktionsenthalpie die Differenz der Aktivierungsenergien bzw. die Entropie eine Funktion der präexponentiellen Faktoren der Hin- und Rückreaktion darstellt.

$$\Delta_R H^0 = E_{af} - E_{ar} \tag{6.22}$$

$$\exp\left[\frac{\Delta_R S^0}{R}\right] = \frac{A_f}{A_r} \tag{6.23}$$

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 Unkenntnis der thermodynamischen Daten von Oberflächenspezies. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten kann Gleichung 6.20 deshalb nicht herangezogen werden. Die Geschwindigkeitsgesetze der Hin- und Rückreaktion müssen dann separat aufgestellt werden, wobei sie nicht unabhän-

gig voneinander definiert werden dürfen.

6.3 Modellierung eines Monolithkanals

Die Modellierung des Wabenkörpers erfolgt in dieser Arbeit durch Betrachtung eines repräsentativen Einzelkanals. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, wenn keine radialen Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Temperaturgradienten am Eingang des Wabenkörper vorliegen und adiabatische Randbedingungen am Wabenkörpermantel (keine Wärmeverluste) vorliegen [55] . Des weiteren ist ein Einzelkanalmodell der zentrale Bestandteil einer Modellierung des gesamten Wabenkörpers unter Bedingungen, wie sie bei der Kaltstartphase oder variierenden Einströmbediungungen vorliegen [62]. Aufgrund der Auskleidung der Ecken der Wabenkanäle mit Washcoat kann von einem zylindersymetrichen Strömungsfeld ausgegangen werden. Die Strömung in den Kanälen des Abgaskatalysators ist laminar [22]. Betrachtet man jedoch ein reales Katalysatorsystem, existiert am Katalysatoreingang ein Übergangsbereich von turbulenter zu laminarer Strömung. Ein einfaches Modell zur Beschreibung des Systems ist das *ideale* Strömungsrohr. In diesem Modell wird die axiale Diffusion vernachläßigt. Im Gegensatz dazu wird die radiale Diffusion als unendlich schnell angenommen. Man geht weiterhin von einem rechteckigem Strömungsprofil (Pfropfenströmung) im Kanal aus. In der Realität liegt jedoch ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil vor. Sind die stattfindenden Oberflächenreaktionen sehr langsam, kann davon ausgegangen werden, daß der radiale Massentransport unendlich schnell stattfindet. Man spricht dabei auch von kinetisch kontrolliertem Verhalten [55].

Das Modell des idealen Strömungsrohres ist nicht immer ausreichend, falls wechselnde Betriebszustände Situationen eintreten, bei denen man davon ausgehen muß, daß Massentransportlimitierungen auftreten können. Das Modell des *realen Strömungsrohres* beschreibt Transportund Strömungsprozesse durch die Navier-Stokes-Gleichungen und ein Multikomponentenmodell für den Transport. Das Modell wird dadurch wesentlich detaillierter, aber auch komplexer.

6.3.1 Navier-Stokes-Gleichungen

Strömung von Fluiden in Kanälen werden durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben. Sie bestehen primär aus Gleichungen für die Massen- und Impulserhaltung. Geht man von einer chemisch reaktiven Strömung aus, sind Gleichungen zur Erhaltung der Energie bzw. Enthalpie, sowie zur Erhaltung der einzelnen Speziesmassen zu berücksichtigen.

• Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0 \tag{6.24}$$

• Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (ru)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial v}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu r \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] \quad (6.25)$$

• Radiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rv)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[-\frac{2}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{4}{3} \frac{\mu}{r} \frac{\partial (rv)}{\partial r} \right] \quad (6.26)$$

• Energieerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} q_z - \frac{1}{r} \frac{\partial (rq_r)}{\partial r}$$
(6.27)

• Spezies Massenerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial Y_s}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rY_i)}{\partial r} = -\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rj_{i,r})}{\partial r} + \bar{M}_i \dot{\omega}_i$$
(6.28)

Hierbei ist ρ = Dichte, r =radiale Koordinate, z = axiale Koordinate, u = axiale Geschwindigkeit, v = radiale Geschwindigkeit, p = Druck, Y_i = Massenbruch der Spezies $i, \dot{\omega}_i$ = Bildungsgeschwindigkeitder Spezies i im der Gasphase, \bar{M}_i = molare Masse von Spezies i, h = spezifische Enthalpie, q_i = Wärmestromdichte und $j_{i,z}$ = Diffusionsstromdichte. Die Kopplung von Oberflächenreaktionen mit den Gasphasenreaktionen erfolgt durch Randbedingungen an der Kanalwand. Die Randbedingung besagt, daß der durch die Oberflächenreaktionen erzeugte Spezies-Massenfluß in die Gasphase gleich dem diffusiven Massenfluß auf die Oberfläche ist. Weitere Randbedingungen an der Kanalwand sind u = 0 und T = Wandtemperatur.

6.3.2 Boundary-Layer-Gleichungen

Die Boundary-Layer-Gleichungen sind eine Vereinfachung der Navier-Stokes-Gleichungen zur Beschreibung eines realen Strömungsrohres. Diese Grenzschicht-Näherung ist erlaubt, falls die axiale Diffusion gegenüber der Konvektion vernachlässigbar ist. Bei einem realen Abgaskatalysator mit einem Kanaldurchmesser von 1 mm liegen die axialen Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von 0.5 bis 25 m/s mit entsprechenden Reynoldszahlen (Re) von 10 bis 300 [22]. Der axiale diffusive Transport kann gegenüber dem konvektiven Transport vernachlässigt werden, wenn folgende Bedingung erfüllt ist [71]:

$$Re_LSc \gg 1$$
 (6.29)

Für die meisten Komponenten in Abgasmischungen kann eine Schmidt-Zahl (Sc) von ungefähr eins angenommen werden [72]. Durch die Grenzschichtnäherung verschwinden alle Ableitungen höherer Ordnung, die wenigstens eine Komponente parallel zur Oberfläche (axiale Diffusionsterme), Terme in v^2 , sowie alle Druckgradienten. Aus numerischer Sicht wird dadurch aus einem elliptischen Differentialgleichungssystem ein parabolisches, welches sich bedeutend schneller berechnen läßt. In Zylinderkoordinaten geschrieben ergeben sich folgende Erhaltungsgleichungen [56]:

• Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right)$$
(6.30)

• Radiale Impulserhaltung:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial r} \tag{6.31}$$

• Spezies:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial \left(r j_{i,r}\right)}{\partial r}$$
(6.32)

• Energieerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho \upsilon \frac{\partial (rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rq_r)}{\partial r}$$
(6.33)

6.3.3 Porendiffusionsmodelle

Bei der Modellierung von Katalysatoren mit Washcoat-Beschichtung kann die Einbeziehung der Porendiffusion notwendig sein, um einen quantitativen Vergleich zwischen Modell und Experiment zu erstellen. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion auf der katalytischen Oberfläche schneller verläuft als der Transport durch Porendiffusion im Washcoat. Bei der Modellierung kann auf verschiedene Modelle mit unterschiedlicher Komplexität und damit verbundenem Rechenaufwand zurückgegriffen werden [55].

Ein sehr detaillierter Ansatz beruht auf den Arbeiten von Keil et al. [73, 74]. Der Washcoat stellt dabei ein zufälliges dreidimensionales Netz dar und der Massentransport in den Poren wird durch ein Multikomponenten-Diffusionsmodell beschrieben. Das Modell kann für beliebige Porengrößenverteilungen und Verzweigungsgrade verwendet werden. Damit einher geht jedoch ein enormer Rechenaufwand. Verzichtet man auf die genaue Beschreibung beliebiger Porengrößenverteilung und Verzweigungsgraden kann die Porendiffusion im Washcoat durch das Lösen einer Reaktions-Diffusiongleichung berechnet werden [2]. Die Washcoateigenschaften finden sich dabei in den Diffusionkoeffizienten wieder. Das einfachste Modell zur Betrachtung der Porendiffusion beruht auf Effektivitätskoeffizienten [2]. Die Anwendung dieses Modells ist durch zahlreiche Vereinfachungen jedoch begrenzt. Der Vorteil gegenüber den detaillierteren Modellen besteht in der geringen Rechenzeit.

In dieser Arbeit wurde für die Modellierung der Porendiffusion ausschließlich das Konzept der Effektivitätskoeffizienten verwendet.

6.3.4 Reaktions-Diffusionsgleichung

Durch die Diffusion und die chemischen Reaktionen kommt es zu Konzentrationsgradienten im porösen Medium. Die räumliche Konzentrationsänderung bewirkt eine lokale Variation der Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i . Der Konzentrationsgradient entlang der Kanalwand ist im Vergleich zum radialen Konzentrationsgradienten vernachlässigbar. Dadurch ist es möglich das Problem eindimensional zu behandeln. Um die Konzentrationsgradienten und Reaktionsgeschwindigkeiten im Washcoat berechnen zu können, muß für jede Spezies i eine Reaktions-Diffusionsgleichung gelöst werden [8]:

$$\frac{\partial j_{r,i}^W}{\partial r} - \gamma \dot{s}_i = 0 \tag{6.34}$$

$$j_{r,i}^W = -D_{\text{eff},i} \frac{\partial c_{i,w}}{\partial r}$$
(6.35)

Es ist $j_{r,i}^W$ 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*.

6.3.5 Effektivitätskoeffizienten

Die Effektivitätskoeffizienten η_i sind durch das Verhältnis von über den Washcoat gemittelter Reaktionsgeschwindigkeit \bar{s}_i und der Reaktionsgeschwindigkeit \dot{s}_i definiert [8]:

$$\eta_i = \frac{\bar{s}_i}{\bar{s}_i} \tag{6.36}$$

Unter der Annahme eines homogenen porösen Mediums, stationärer Konzentrationen und einer Reaktion erster Ordnung ist der Effektivitätskoeffizient analytisch berechenbar:

$$\eta_i = \frac{\tan \Theta_i}{\Theta_i} \tag{6.37}$$

Der Effektivitätskoeffizient hängt dabei nur vom Thiele-Modul Θ_i ab:

$$\Theta_i = L \sqrt{\frac{\dot{s}_i \gamma}{D_{\text{eff},i} c_{i,0}}} \tag{6.38}$$

L ist die Dicke des Washcoat und $c_{i,0}$ die Spezieskonzentration an der Oberfläche. Der Ausdruck unter der Wurzel in Gleichung 6.38 gibt das Verhältnis von intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit zum diffusiven Stofftransport im porösen Medium an.

6.3.6 Effektiver Diffusionskoeffizient

In beiden zuvor beschriebenen Washcoat-Modellen werden effektive Diffusionskoeffizienten benötigt. Die den Washcoat charaktrisierenden Parameter sind die Porosität ε_p als das Verhältnis aus Washcoatvolumen und der Porendurchmesser d_p . Diese Größen können durch Messungen bestimmt werden. Bei der Bestimmung des Porendurchmessers ist zu beachten, daß ein mittlerer Porendurchmesser nur bei einer engen monomodalen Größenverteilung verwendet werden darf [55]. Ein weiterer Parameter ist der Tortuositätsfaktor τ . Dieser Faktor ist eine empirische Größe, welche die Abweichung von der idealen Zylinderform und die labyrinthartige Verknüpfung der Poren untereinander berücksichtigt. Durch die komplexe Porenstruktur des Washcoat ist es nicht möglich τ a priori zu berechnen. Als Näherung wird üblicherweise ein Wert von 3 oder 4 verwendet.

Abhängig von der Porengrößenverteilung des Washcoat können verschiedene Modelle benutzt werden. Die Poren können nach ihrer Größe in drei verschieden Klassen eingeteilt werden [2]:

	Porendurchmesser
Mikroporen	< 20 Å
Mesoporen	20 - 500 Å
Makroporen	> 500 Å

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

$$D_{\mathrm{mol},i} = D_i^M \tag{6.39}$$

Der effektive Diffusionskoeffizient ist gegeben als:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_i^M \tag{6.40}$$

Knudsen Diffusion Wird von kleineren Poren ausgegangen, kann die mittlere freie Weglänge größer als deren Durchmesser werden. Die Moleküle stoßen dadurch häufiger mit der Porenwand als mit einem anderen Teilchen im Gas zusammen. Der Koeffizient der Knudsen-Diffusion $D_{\text{Knud},i}$ ist gegeben durch:

$$D_{\text{Knud},i} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \tag{6.41}$$

Für den effektiven Diffusionskoeffizient erhält man den Ausdruck:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \tag{6.42}$$

Kombinierte Diffusion Mit der Bosanquet-Formel [2] kann ein kombinierter Diffusionskoeffizient \overline{D}_i berechnet werden, der beide zuvor beschriebenen Diffusionsvorgänge berücksichtigt. Für diese Arbeit wurde das Modell der kombinierten Diffusion verwendet.

$$\frac{1}{\overline{D}_i} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{D_{\text{Knud},i}} \tag{6.43}$$

Analog zu den obigen Ausdrücken ist der effektive Diffusionskoeffizient dann:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \bar{D}_i \tag{6.44}$$

6.4 Numerische Simulation mit DETCHEM

Das FORTRAN-Programm DETCHEM [8] ist in der Lage, auf Basis der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Differentialgleichungen, reaktive Strömungen numerisch zu berechnen. Die numerische Simulation von monolithischen Katalysatoren wird in DETCHEM hierarchisch realisiert (siehe Abbildung 6.1). Das Fundament besteht aus Routinen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Gasphasen- und Oberflächenreaktionen sowie Transportkoeffizienten. Die nächste Ebene ist ein Modell zur Strömungssimulation, wobei verschiedene Modelle zur Verfügung stehen. Zur Lösung der vollen Navier-Stokes-Gleichungen ist eine Kopplung mit der kommerziellen Software FLUENT möglich. Höhere Programmebenen wie DETCHEM^{CHANNEL} berechnen aufbauend auf den chemischen Quelltermen die reaktive Strömung im Einzelkanal. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Simulation ausschließlich der Programmcode CHANNEL benutzt.

Die thermodynamischen und kinetischen Parameter werden aus Datenbanken eingelesen. Durch die Konfiguration der Eingabedateien kann der Benutzer die Simulation den gegebenen Problemstellungen anpassen.

6.5 Ergebnisse der Modellierung

Der zuvor beschriebene Oberflächenmechanismus auf Rhodium ist für die Simulation von Mager-Fett-Wechseln eines Rh – Al₂O₃-Katalysators bei verschiedenen Temperaturen verwendet worden. Die Eingangskonzentrationen sind aus Tabelle 4.1 zu entnehmen. Die jeweilige Zykluszeit beträgt 300 s für die Magerphase gefolgt von einer Fettphase von 15 s. Die Experimente, bedingt durch die angewandte Meßtechnik, streuen in einem Bereich von \pm 30ppm. Aufgrund der sehr schnell auf der katalytischen Oberfläche ablaufenden Reaktionen zeigen



Abbildung 6.1: Programmebenen des DETCHEM-Pakets

sich keine Änderungen der Konzentrationen mit der Zeit, abgesehen vom Übergang zwischen den einzelnen Phasen, und können daher als quasi-stationär angenommen werden.

6.5.1 Mager-Fett-Wechsel

Abbildung 6.2 zeigt die Simulation der Mager-Fett-Wechsel im Vergleich zum Experiment. Die NO_X-Eingangskonzentrationen betragen 200ppm NO und 40ppm NO₂. Unter mageren Bedingungen findet zwischen 200 bis 300°C ein fast vollständiger Umsatz von NO₂ zu NO statt. Ab 450°C werden die Konzentrationen durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt. Es findet also eine Oxidation von NO zu NO₂ statt. Die Reduktion von NO zu N₂ oder N₂O als Zwischensufe findet in dem betrachteten Temperaturfenster nicht statt. Die Summe aus NO- und NO₂-Konzentration. Die unerwünschte N₂O-Bildung wurde zwar in den Mechanismus implementiert, tritt aber unter den gegebenen Bedingungen nicht auf. Im fetten Abgas ist der NO₂-Umsatz aufgrund dessen hoher Aktivität vollständig und NO wird zu 95% umgesetzt. Dies entspricht auch der Erwartung, daß Rhodium sich für die NO_X-Reduktion auszeichnet.

6.5.2 Ortsprofile

Der bei den experimentellen Untersuchungen eingesetzte Flachbettreaktor mit Zapfstellen bietet die Möglichkeit jeweils nach 4 cm Katalysatorlänge die aktuelle Gaskonzentration zu bestimmen. Im Gegensatz zu den Mager-Fett-Wechseln, bei denen nur die Konzentrationen am Katalysatorausgang berücksichtigt werden, kann man auch Abhängigkeiten der Einzelnen Gasspezies untereinander betrachten.



Abbildung 6.2: Mager-Fett-Wechsel: Vergleich von (\Box) -Experiment und (-)-Simulation

Magerphase

Die gemessenen und simulierten Ortsprofile während der Magerphase von NO, NO₂ und C₃H₆ bei den drei untersuchten Temperaturen sind in Abbildung 6.3 - 6.5 zusammengefaßt. Im allgemeinen werden die expermintellen Ortsprofile gut wiedergegeben. Bei 450°C ist deutlich zu erkennen, daß die Konzentrationen von NO und NO₂ zu schnell diejenigen des thermodynamischen Gleichgewichts erreichen. Der Umsatz von C₃H₆ verläuft unterhalb von 450°C noch zu langsam. Interessant ist das Ortsprofil von NO₂ bei 350°C. Hier setzt die Bildung abrupt nach einem rapiden Zerfall ein. In den ersten 2cm des Katalysators wird NO₂ zu NO reduziert. Ein Vergleich mit dem entsprechenden CO-Ortsprofil läßt darauf schließen, daß NO₂ erst gebildet werden kann, nachdem CO fast vollständig umgesetzt ist. Dies ist verständlich, da CO als Reduktionsmittel wirkt.

Fettphase

In der Fettphase wird neben den in der Magerphase betrachteten Gasen NO und C_3H_6 wird nun auch H_2 berücksichtigt. NO₂ ist unter fetten Bedingungen in zu kleinen Konzentrationen vorhanden, um im Rahmen der Meßgenauigkeit genaue Angaben machen zu können. Die Abbildungen 6.6 - 6.8 zeigen den Vergleich zwischen experimentell und durch Simulation ermittelten Ortsprofile. Die simulierten Ortsprofile von NO stimmen sehr gut mit dem Experiment überein. Die simulierten H_2 -Profile können die Umsatzleistung des Katalysators befriedigend wiedergeben. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxidation ist innerhalb des Katalysators noch zu gering. Bei 450°C ist deutlich zu erkennen, daß H_2 nach 4cm gebildet wird, was mit dem Einsetzen der Wasser-Gas-Shift begründet werden kann. Um bei 450°C die H_2 -Konzentration am Katalysatorausgang richtig wiederzugeben müßte diese Reaktion wei-



Abbildung 6.3: Ortsprofile 250°C Mager-Phase: (◊)-Experiment und (—)-Simulation



Abbildung 6.4: Ortsprofile 350°C Mager-Phase: (\triangle)-Experiment und (—)-Simulation



Abbildung 6.5: Ortsprofile 450°C Mager-Phase: (())-Experiment und (-)-Simulation

ter beschleunigt werden. Der Verlauf von C_3H_6 im Katalysator kann in der Simulation nicht beschrieben werden. Es findet bei den betrachteten Temperaturen kein Umsatz statt. Eine möglicher Grund dafür könnte die Anwesenheit von noch nicht oxidiertem H₂ sein, da dieser reaktiver ist und die Oxidation von C_3H_6 hinauszögert. Betrachtet man zusätzlich die Oberflächenprofile ab 350°C, stehen prinzipiell genügend freie Adsorptionsplätze zur Verfügung und die häufigsten Oberflächenspezies sind CO(S) und H(S). Möglicherweise wird die Zündung der C_3H_6 -Oxidation durch Wechselwirkungen diesen Oberflächenspezies die Reaktion verhindert.



Abbildung 6.6: Ortsprofile 250°C Fett-Phase: (◊)-Experiment und (—)-Simulation



Abbildung 6.7: Ortsprofile 350°C Fett-Phase: (\triangle)-Experiment und (—)-Simulation



Abbildung 6.8: Ortsprofile 450°C Fett-Phase: (())-Experiment und (-)-Simulation

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Eine Möglichkeit die Umweltbelastung durch bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern entstehenden Schadgasen zu mindern liegt in der verbesserten Ausnutzung des Energieinhaltes der eingesetzten Kraftstoffe. Hierzu werden immer mehr Mager-Mix- oder Dieselmotoren eingesetzt, die den Treibstoff unter Sauerstoffüberschuß ($\lambda > 1$) verbrennen. Unter diesen Bedingungen können Stickoxide jedoch nicht mehr auf konventionellem Weg mit einem Drei-Wege-Katalysator aus dem Abgas entfernt werden.

Um die Stickoxide, die für eine Vielzahl von Umweltproblemen verantwortlich gemacht werden, dennoch aus dem Abgas zu beseitigen, macht man sich das Prinzip des NO_X -Speicherkatalysators im Pkw-Bereich zu nutze. Bei Nutzfahrzeugen wird aufgrund der zusätzlich mitzuführenden Betriebsstoffe, wie z.B. Harnstofflösung, eher auf das SCR-Verfahren zurückgegriffen. Beim Speicherkatalysator wird zunächst das bei der Verbrennung hauptsächlich entstehende NO zu NO_2 oxidiert und dieses in Bariumcarbonat als Nitrat eingespeichert. In periodischen Abständen wird der Katalysator unter fetten Bedingungen regeneriert, NO_2 wieder freigesetzt und zu N_2 reduziert.

Bei der Reduktion der freigesetzten Stickoxide spielt Rhodium eine tragende Rolle, da es für seine hohe Aktivität bezüglich der selektiven Reduktion von Sticktoffen zu N₂ bekannt ist. Um das volle Potential der Speichertechnologie auszunutzen, ist eine genaue Kenntnis der auf den Rhodiumpartikeln im Washcoat ablaufenden Reaktionen zwingend notwendig. Durch das tiefere Verständnis ist es möglich, das Geschehen im Katalysator zu simulieren und in der Motorsteuerung einzusetzen, um die nötigen Betriebszustände einzustellen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein Rh-Al₂O₃-Modellkatalysator der Firma Delphi bereitgestellt und hinsichtlich der Beschaffenheit seiner Bestandteile und deren Morphologie untersucht. Zur Charakterisierung wurde die Röntgenbeugung und die Transmissionelektronenmikroskopie eingesetzt. Bei beiden Verfahren konnte Rhodium, aufgrund der geringen Beladung des Katalysators, nicht im Washcoat aufgefunden werden. Es wurden auch Möglichkeiten aufgezeigt, die eine genauere Analyse der Edelmetallkomponente erlauben, sich aber nicht in dem nötigen Zeitrahmen durchführen liesen oder zu kostenintensiv sind.

Der bereitgestellte Modellkatalysator wurde am Institut für chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart im Flachbettreaktor reaktionskinetisch unter wechselnden Mager-Fett-Bedingungen im Rahmen des "DeNOx-3"-Projektes vermessen. Diese Untersuchungen dienten vorrangig zum Vergleich mit denen durch Simulation erhaltenen Ergebnisse, aber auch zur Indentifizierung möglicher Inhibierungseffekte der einzelnen Gasphasenspezies. Eigene Messungen im Rohrreaktor sollten Aufschluß über weitere mögliche Reaktionswege geben. Dabei konnte festgestellt werden, daß bei der Reduktion von NO_X im mageren Betrieb eine Bildung von N₂O stattfindet und im fetten Betrieb mit hoher Selektivität NH₃ entsteht.

In dieser Arbeit wurde mit der Entwicklung eines Oberflächenreaktionsmechanismus für die Komponente Rhodium in der Autoabgaskatalyse begonnen. Auf Grundlage der Kenntnis der strukturellen Beschaffenheit und den reaktionkinetischen Untersuchungen des Modellkatalysators sollte das Grundkonstrukt des Mechanismus, welches in unserem Arbeitskreis zuvor erarbeitet wurde, um wichtige Reaktionen, wie die NO-Oxidation, N₂O-Bildung und Wasser-Gas-Shift, erweitert und mit Literaturwerten für die kineischen Parameter belegt werden. Die Simulation der dynamischen Versuche des ICVT Stuttgart führte insgesamt zu einer guten Übereinstimmung mit den erhaltenen Meßdaten und verdeutlicht die Leistungsfähigkeit des erstellten Mechanismus. Handlungbedarf besteht noch bei der Modellierung der Fett-Phase, da bei der Simulation keine Zündung der C₃H₆-Oxidation erreicht werden konnte.

Nach der Erstellung eines geeigneten Mechanismus wird dessen Verläßlichkeit zusätzlich durch weitere Vergleiche mit experimentellen Daten des ICVT Stuttgart getestet. Neben den bereits genutzten Mager-Fett-Wechseln wurden stationäre Versuche mit variierender Gaszusammensetzung durchgeführt. Durch diese Variationen erhält man Auskunft über den Einfluß einer bestimmten Gasspezies auf das Geschehen im Reaktor. Danach werden sukzessive weitere Komponenten, wie Ceroxid zur Sauerstoffspeicherung, Bariumcarbonat zur NO_X -Speicherung oder weitere Edelmetalle, wie Platin oder Palladium, implementiert. Durch die Einbindung aller genannten Komponenten auf elementarkinetischer Basis entsteht ein komplexes Gesamtmodell eines NOx-Speicherkatalysators, mit dessen Hilfe das instationäre Verhalten bei der Einspeicherung und Regeneration simuliert werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] GEODATA PORTAL: United Nations Environment Programm. 2006.
- [2] R.E. HAYES, S.T. KOLACZKOWSKI: Introduction to Catalytic Combustion. Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- R. WUNSCH: Entwicklung eines Katalyator-Reduktionsmittel-Systems zur Stickoxidminderung in Abgasen aus Dieselmotoren. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [4] UMWELTBUNDESAMT: Future Diesel, Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw -Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen. Dessau, 2003.
- [5] C. HAGELÜKEN: Autoabgaskatalysatoren. Expert-Verlag, 2001.
- [6] C. BRINKMEIER, F. OPFERKUCH, U. TUTTLIES, V.SCHMEISSER, J. BERNNAT, G. EIGENBERGER: Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrentechnik. Chemie Ingenieur Technik, 77, No. 9, 2005.
- [7] V. SCHMEISSER, J. KOOP: Modellierung und Simulation der NO_X-Minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen. DeNO_X III, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), Frankfurt.
- [8] O.DEUTSCHMANN, S. TISCHER, S. KLEDITZSCH, V.M. JANARDHANAN, C. CORREA, D. CHATTERJEE, N. MLADENOV, H.D. MINH, DETCHEM Software package, 2.1 ed., www.detchem.com, Karlsruhe, 2007.
- [9] W. WEISWEILER: Möglichkeiten der NO_X-Entfernung aus Abgasen von Diesel- und Mager-Ottomotoren. 3. Dresdner Motorenkolloquium, HTW Dresden, 1999.
- [10] W. WEISWEILER: Entwicklung eines GD-Kat Systems für Pkw mit festem Harnstoff als Reduktionsmittel: Laboruntersuchungen mit Modellabgas. 9. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, Aachen, 2000.
- [11] W. WEISWEILER, B. MAURER, M. WENDLER: Diesel-Entstickung NOx-Entfernung aus sauerstoffreichen Abgasen mittels NH3-abspaltender Reduktionsmittel. KfK-PEF 122,

Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung, 122, 1, 1994.

- [12] U. TUTTLIES, V. SCHMEISSER, G. EIGENBERGER: A mechanistic simulation model for NO_X storage catalyst dynamics. Chemical Engineering Science, 59, 4731, 2004.
- [13] M. SHELEV, G.W. GRAHAM: Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts. Catalysis Reviews - Science and Engineering, 36(3), 433, 1994.
- [14] T.W. ROOT, L.D. SCHMIDT, G.B. FISHER: Adsorption and Reaction of Nitric-Oxide on Rh(111). Surface Science, 134, 30, 1983.
- [15] D.T. WICKHAM, B.A. BANSE, B.E. KOEL: Adsorption of Nitric-Oxide on Pd(111). Surface Science, 243, 83, 1991.
- [16] R.J. GORTE, L.D. SCHMIDT, J.L. GLAND: Binding States and Decomposition of NO on single-crystal Planes of Pt. Surface Science, 109, 367, 1981.
- [17] J. LIANG, H.P. WANG, L.D. SPICER: FT-IR Study of Nitric-Oxide chemisorbed on Rh/Al₂O₃. Journal of Physical Chemistry, 89(26), 5840, 1985.
- [18] D.CHATTERJEE, O.DEUTSCHMANN, J. WARNATZ: Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst. Faraday Discussions, 119, 371, 2001.
- [19] O. DEUTSCHMANN, L.D. SCHMIDT: Modelling the Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor. American Institute of Chemical Engineers Journal, 44, 2465, 1998.
- [20] K.M. WALTERS, A.M. DEAN, H.Y. ZHU, R.J. KEE: Homogeneous kinetics and equibrium predictions of coking propensity in the anode channels of direct oxidation solid-oxide fuel cells using dry natural gas. Journal of Power Sources, 123, 182, 2003.
- [21] O. DEUTSCHMANN: Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors. Habilitation thesis. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [22] E.S. LOX, B.H. ENGLER: Handbook of Heterogeneous Catalysis. VCH, Weinheim, 1997.
- [23] E. RIEDEL: Anorganische Chemie. Walter de Gruyter Verlag, 1994.
- [24] A.R. WEST: Grundlagen der Festkörperchemie. VCH Verlag, 1992.
- [25] M. HARTMANN: Untersuchung der Ceroxid-Speicherkomponente von NO_X-Speicherkatalysatoren. Diplomarbeit, 2006.
- [26] J. HOFFMANN: Taschenbuch der Messtechnik. Fachbuchverlag Leipzig, 3. Auflage, 1997.

- [27] E.M. SHUSTOROVICH, A.V. ZEIGARNIK: The UBI-QEP Method: Basic Formalism and Applications to Chemisorption Phenomena on Transition Metal Surfaces. Chemisorption Energetics. Russian Journal of Physical Chemistry, 80(1), 4, 2006.
- [28] K. CHRISTMANN: Introduction to Surface Physical Chemistry. Topics in Physical Chemistry, Springer-Verlag, New York, 1991.
- [29] T. Kanazawa, K. SAKURAI: Development of the Automotive Exhaust Hydrocarbon Absorbent. SAE Technical Paper Series 2001-01-0660, 2001.
- [30] B.E. BENT, C.M. MATE, J.E. CROWELL, B.E. KOEL, G.A. SOMORJAI: Bonding and Thermal Decomposition of Propylene, Prodadiene, and Methylacetylene on the Rh(111) Single-Crystal Surface. Journal of Physical Chemistry, 91, 1493, 1987.
- [31] F. SOLYMOSI, P. TOLMACSOV, K. KEDVES: CO₂ reforming or propane over supported Rh. Journal of Catalysis, 216, 377, 2003.
- [32] H.L. ABBOTT, I. HARRISON: Activated Dissociation of CO₂ on Rh(111) and CO Oxidations Dynamics. Journal of Physical Chemistry, 111, 13137, 2007.
- [33] M.J.P. HOPSTAKEN, J.W. NIEMANTSVERDRIET: Structure sensitivity in the CO oxidation on rhodium: Effekt of adsorbate coverages on oxidation kinetics on Rh(100) and Rh(111). Journal of Chemical Physics, 113(13), 5457, 2000.
- [34] S.H. OH, G.B. FISHER, J.E. CARPENTER, D.W. GOODMAN: Comparative Kintic Studies of CO-O₂ and CO-NO Reactions over Single Crystal and Supported Rhodium Catalysts. Journal of Catalysis, 100, 360, 1986.
- [35] T. MATSUSHIMA, T. MATSUI, M. HASHIMOTO: Kinetik studies on the CO oxidation on a Rh(111) surface by means of angle-resolved thermal desorption. Journal of Chemical Physics, 81(11), 5151, 1984.
- [36] J. BARBIER, D. DUPREZ: Steam effects in three-way catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 4, 105, 1994.
- [37] D.C. GRENOBLE, M.M. ESTADT, D.F. OLLIS: The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction. Journal of Catalysis, 67, 90, 1981.
- [38] K.H. ERNST, C.T. CAMPBELL, C. MORETTI: Kinetics of the reverse Water Gas Shift Reaction over Cu(110). Journal of Catalysis, 134(1), 66, 1992.
- [39] M. NIWA, J.H. LUNSFORT: The catalytic reactions of CO and H₂O over supported rhodium. Journal of Catalysis, 75(2), 302, 1982.
- [40] C.T. KAO, G.S. BLACKMAN, M.A. VAN HOVE, G.A. SOMORJAI, C.M. CHAN: The surface structure and chemical reactivity of Rh(111)-(2x2)-3NO by HREELS and dynamical LEED analysis. Surface Science, 224, 77, 1989.
- [41] D. LOFFREDA, D. SIMON, P. SAUTET: Structure sensitivity for NO dissociation on palladium and rhodium surfaces. Journal of Catalysis, 213, 211, 2003.
- [42] O.R. INDERWILDI, D. LEBIEDZ, O. DEUTSCHMANN, J. WARNATZ: Influence of initial oxygen coverage and magnetic moment on the NO decomposition on rhodium (111). Journal of Chemical Physics, 122, 154702, 2005.
- [43] F. GARIN: Mechanism of NO_X decomposition. Applied Catalysis A: General 22, 183, 2001.
- [44] G.R. BAMWENDA, A. OBUCHI, A. OGATA, J. OI, S. KUSHIYAMA, K. MIZUNO: Effect of conversion of NO₂ into NO on the catalytic reduction of NO₂ with C₃H₆ in excess O₂. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 63(1), 53, 1998.
- [45] D. MEI, Q. GE, M. NEUROCK, L. KIEKEN, 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, 2004.
- [46] V.P. ZDHANOV, B. KASEMO: Mechanism and kinetics of the NO-CO reaction on Rh. Surface Science Reports, 29, 31, 1997.
- [47] T.W. ROOT, L.D. SCHMIDT, G.B. FISHER: Nitric oxide reduczion by Co on Rh(111): Temperature Programmed Reaction. Surface Science, 150, 173, 1985.
- [48] J.T. YATES, P.A. THIEL, W.H. WEINBERG: The Chemisorption of Hydrogen on Rh(111). Surface Science, 84, 427, 1979.
- [49] T.I. Halkides, D.I. KONDARIDES, X.E. VERYKIOS: Mechanistic study of the reduction of NO by C₃H₆ in the presence of oxygen over Rh/TiO₂ catalysts. Catalysis Today, 73, 213, 2002.
- [50] D.N. BELTON, C.L. DIMAGGIO, S.J. SCHMIEG, K.Y. SIMON: Reaction of Coadsorbed Nitric Oxide and Nitrogen Atoms on Rh(111). Journal of Catalysis, 157, 559, 1995.
- [51] J. PAUL, J. PEREZ-RAMIREZ, F. AMPLE, J. RICART: Theoretical Studies of N₂O Adsorption and Reactivity to N₂ and NO on Rh(111). Journal of Physical Chemistry B, 108, 17921, 2004.
- [52] A.V. ZEIGARNIK, R.E. VALDEZ-PEREZ, O.N. MYATKOVSKAYA: C-C Bond Scission in Ethane Hydrogenolysis. Journal of Physical Chemistry B, 104, 10578, 2000

- [53] M.J. HEI, H.B. CHEN, J. YI, Y.J. LIN, Y.Z. LIN, G. WEI, D.W. LIAO: CO₂-reforming of methane on transition surfaces. Surface Science, 417, 82, 1998.
- [54] O. DEUTSCHMANN: Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [55] D. CHATTERJEE: Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [56] S. TISCHER: Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle f
 ür Chemie und Transport. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universit
 ät Heidelberg, 2004.
- [57] L.C. YOUNG, B.A. FINNLAYSON: Part I. Development of Model and Application of Orthogonal Collacation. American Institute of Chemical Engineers Journal, 22(2), 331, 1976.
- [58] R.H. HECK, J. WEI, J.R. KRATZER: Mathematical modeling of monolithic catalysts. American Institute of Chemical Engineers Journal, 22(3), 477, 1976.
- [59] T. KIRCHNER, G. EIGENBERGER: On the Dynamic Behavior of Automotive Catalysts. Catalysis Today, 38, 3, 1997.
- [60] T. KIRCHNER: Experimentelle Untersuchung und dynamische Simulation der Autoabgaskatalysezur Verbesserung des Kaltstartverhaltens. Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- [61] I. GOTTBERG, J.E. RYDQUIST, O. BACKLUND, S. WALLMAN: New Potential Exhaust Gas Aftertreatment Technologies for Clean Car Legislation. SAE Technical Paper Series 910840, 1991.
- [62] G.C. KOLTSAKIS, P.A. KONSTANTINIDIS, A.M. STAMATELOS: Development and Application Range of Mathematical Model for 3-Way Catalytic Converters. Applied Catalysis B 12, 161, 1997.
- [63] E. KOBERSTEIN, G. WANNEMACHER: Catalysis and Automotive Pollution Control, Chapter The A/F Window with Three-Way Catalysts. Kinetic and Surface Investigations. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [64] J. BRAUN, T. HAUBNER, H. TÖBBEN, P. ZACKE, D. CHATTERJEE, O. DEUTSCH-MANN, J. WARNATZ: Influence of Physical and Chemical Parameters on the Conversion Rate of Catalytic Converter: A Numerical Simulation Study. SAE Technical Paper Series 2000-01-0211, 2000.

- [65] J.H.B.J. HOEBINK, R.A. VAN GEMERT, J.A.A. VAN DEN TILLAART, G.B. MA-RIN: Competing Reactions in Three-Way Catalytic Converters: Modelling of the NO_x Conversion Maximum in the Light-Off Curves under Net Oxidising Conditions. Chemical Engineering Science, 55, 1573, 2000.
- [66] J.M.A. HARMSEN, B.J. HOEBINK, J.C. SCHOUTEN: Transient Kinetic Modelling of the Ethylene an Carbon Monoxide Oxidation over a Commercial Automotive Exhaust Gas Catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39, 599.
- [67] M. WOLF: Simulation der katalytischen Methangaskonversion auf Platin. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [68] D.K. ZERKLE, M.D. ALLENDORF, M. WOLF, O. DEUTSCHMANN: Understanding Homogeneous and Heterogeneous Contributions to the Partial Oxidation of Ethane in a Short Time Reactor. Journal of Catalysis, 196, 18, 2000.
- [69] J. WARNATZ, U. MAAS, R.W. DIBBLE: Combustion. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [70] A.B. MHADESHWAR, H. WANG, D.G. VLACHOS: Thermodynamic Consistency in Mikrokinetik Development of Surface Reaction MEchanisms. Journal of Physical Chemistry B, 107, 12721, 2003.
- [71] L.L. RAJA, R.J. KEE, O. DEUTSCHMANN, J. WARNATZ, 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(1), 47, 2000.
- [72] R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOD: Transport Phenomena, Wiley, New York, 2002.
- [73] F.J. KEIL: Diffusion and Reaction in Porous Networks. Catalysis Today, 53, 245, 1999.
- [74] C. RIECKMANN, F.J. KEIL: Simulation and Experiment of Multicomponent Diffusion and Reaction in Three-Dimensional Networks. Chemical Engineering Science, 54, 3485, 1999.
- [75] S.E. VOLTZ, C.R. MORGAN, D. LIEDERMANN, S.M. JACOB: Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platimum Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 12(4), 294, 1973.
- [76] C.N. MONTREUIL, S.C. WILLIAMS, A.A. ADAMCZYK: Modeling Current Generation Catalytic Converters: Laboratory Experiments and Kinetic Parameter Optimization -Steady State Kinetics. SAE Technical Paper 920096, 1992.

- [77] S. TISCHER, C. CORREA, O. DEUTSCHMANN: Transient three-dimensional simulation of a catalytic combustion monolith using detailed models for heterogeneous and homogeneous reactions and transport phenomena. Catalysis Today, 69, 57, 2001
- [78] J. BRAUN, T. HAUBNER, H. TÖBBEN, J. WINDMANN, P. ZACKE, D. CHATTER-JEE, C. CORREA, O. DEUTSCHMANN, L. MAIER, S. TISCHER, J. WARNATZ: *Three-Dimensional Simulation of the Transient Behavior of a Three-Way Catalytic Converter.* SAE Technical Paper Series 2002-01-0065, 2002.
- [79] G.B. FISHER, M.G. ZAMMIT, W.J. LABARGE: Investigation of Catalytic Alternatives to Rhodium in Emissions Control. SAE Technical Paper No. 920846, 1992.
- [80] E.M. SHUSTOROVICH, A.T. BELL: Decomposition and reduction of NO on transition metal surfaces: bond order conservation Morse potential analysis. Surface Science, 289, 127, 1993.
- [81] I. NAKAMURA, Y KOBAYASHI, H. HAMADA, T. FUJITANI: Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(111). Surface Science, 600, 3235, 2006.

Anhang A

Rhodium-Oberflächenreaktionsmechanismus

			A $[mol m s]$	eta / μ	$E_a \; [kJ/mol]$
$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	\longrightarrow	$\begin{array}{l} O(S) + O(S) \\ Rh(S) + Rh(S) + O_2 \end{array}$	$S_0 = 5.00 \cdot 10^{-2}$ $3.819 \cdot 10^{20}$	0.00 0.00	0.00 258.00 -120 $\cdot \Theta_{O(S)}$
${ m NO}+{ m Rh}({ m S}) \ { m NO}({ m S})$	\longrightarrow	${ m NO(S)}\ { m NO} + { m Rh(S)}$	$S_0 = 5.00 \cdot 10^{-1}$ $8.356 \cdot 10^{17}$	$\begin{array}{c} 0.00\\ 0.00\end{array}$	0.00 110.98
$egin{array}{l} \mathrm{NO}_2 + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \ \mathrm{NO}_2(\mathrm{S}) \end{array}$	\longrightarrow	$egin{array}{l} \mathrm{NO}_2(\mathrm{S}) \ \mathrm{NO}_2 + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \end{array}$	$S_0 = 9.00 \cdot 10^{-1}$ $1.840 \cdot 10^{13}$	$\begin{array}{c} 0.00\\ 0.00\end{array}$	0.00 87.48
$egin{array}{l} \mathrm{N_2O} + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \ \mathrm{N_2O}(\mathrm{S}) \end{array}$	\longrightarrow	$egin{array}{l} \mathrm{N_2O(S)} \\ \mathrm{N_2O}+\mathrm{Rh(S)} \end{array}$	$S_0 = 5.00 \cdot 10^{-1}$ $1.185 \cdot 10^{13}$	$\begin{array}{c} 0.00\\ 0.00\end{array}$	$0.00 \\ 40.71$
$egin{array}{lll} { m C}_3{ m H}_6+{ m Rh}({ m S})\ { m C}_3{ m H}_6({ m S}) \end{array}$	\longrightarrow	$egin{array}{lll} \mathrm{C}_3\mathrm{H}_6(\mathrm{S})\ \mathrm{C}_3\mathrm{H}_6+\mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \end{array}$	$\begin{split} S_0 &= 6.76 \cdot 10^{-1} \\ & 2.177 \cdot 10^{13} \end{split}$	$\begin{array}{c} 0.00\\ 0.00\end{array}$	$0.00 \\ 54.69$
$\begin{array}{l} C_3H_6+Rh(S)+O(S)\\ C_3H_5(S1)+OH(S) \end{array}$	\longrightarrow	$egin{array}{lll} \mathrm{C}_3\mathrm{H}_5(\mathrm{S1}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S}) \ \mathrm{C}_3\mathrm{H}_6 + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) + \mathrm{O}(\mathrm{S}) \end{array}$	$\begin{split} S_0 &= 6.00 \cdot 10^{-2} \\ 1.000 \cdot 10^{21} \end{split}$	$\begin{array}{c} -0.9 \cdot \Theta_{Rh(S)} \\ 0.00 \end{array}$	0.00 33.00
$\begin{array}{l} H_2 + Rh(S) + Rh(S) \\ H(S) + H(S) \end{array}$	\longrightarrow	$\begin{array}{l} H(S) + H(S) \\ Rh(S) + Rh(S) + H_2 \end{array}$	$S_0 = 6.50 \cdot 10^{-2} \\ 8.479 \cdot 10^{20}$	$-1.0 \cdot \Theta_{Rh(S)}$ 0.00	0.00 78.39 -6.00· $\Theta_{H(S)}$

			A [mol m s]	β / μ	E _a [kJ/mol]
$egin{array}{ll} \mathrm{H_2O} + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \ \mathrm{H_2O}(\mathrm{S}) \end{array}$	\longrightarrow E	$ m H_2O(S) m H_2O+ m Rh(S)$	$\begin{split} S_0 &= 7.80 \cdot 10^{-1} \\ & 8.335 \cdot 10^{15} \end{split}$	$0.00 \\ 0.00$	0.00 44.86
$\mathrm{CO} + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \ \mathrm{CO}(\mathrm{S})$	\rightarrow C \rightarrow C	m CO(S) m CO+Rh(S)	$\begin{split} S_0 &= 5.00 \cdot 10^{-1} \\ & 1.759 \cdot 10^{14} \end{split}$	$\begin{array}{c} 0.00\\ 0.00\end{array}$	0.00 133.66
					$-54.00 \cdot \Theta_{CO(S)}$
$\mathrm{CO}_2 + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \ \mathrm{CO}_2(\mathrm{S})$	\rightarrow C \rightarrow C	$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S}) \ \mathrm{CO}_2 + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	$\begin{split} S_0 &= 1.00 \cdot 10^{-2} \\ & 8.893 \cdot 10^{12} \end{split}$	$0.00 \\ 0.00$	0.00 20.80
N(S) + N(S)	\longrightarrow R	$\operatorname{Rh}(S) + \operatorname{Rh}(S) + \operatorname{N}_2$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	113.90 -75.00· $\Theta_{CO(S)}$
$\mathrm{C_{3}H_{5}(S1)}+\mathrm{O(S)}$	\longrightarrow C	$C_3H_4(S1)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	95.00
$C_3H_6(S)$	\longrightarrow C	$\mathrm{C}_{3}\mathrm{H}_{5}(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	$1.000\cdot 10^{14}$	0.00	75.40
$\mathrm{C_{3}H_{5}(S)}+\mathrm{H(S)}$	\longrightarrow C	$C_3H_6(S)$	$8.064 \cdot 10^{21}$	0.00	30.79
$\mathrm{C_{3}H_{5}(S)}+\mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	\longrightarrow C	$\mathrm{C_2H_3(S)+CH_2(S)}$	$1.767 \cdot 10^{21}$	0.00	126.21
$\mathrm{C_{2}H_{3}(S)}+\mathrm{CH_{2}(S)}$	\longrightarrow C	$ m C_3H_5(S)+ m Rh(S)$	$3.700 \cdot 10^{22}$	0.00	3.20
$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	\rightarrow C \rightarrow C	$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{c} 3.700 \cdot 10^{22} \\ 1.006 \cdot 10^{22} \end{array}$	$0.00 \\ 0.00$	28.89 83.29
$\mathrm{CH}_3(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \ \mathrm{CH}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	\rightarrow C \rightarrow C	$\mathrm{CH}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S}) \ \mathrm{CH}_3(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	$7.450 \cdot 10^{22} 7.450 \cdot 10^{22}$	$0.00 \\ 0.00$	124.07 43.54
$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	\rightarrow C \rightarrow C	$\mathrm{CH}(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$ $\mathrm{CH}_2(\mathrm{S})$	$\begin{array}{c} 5.143 \cdot 10^{22} \\ 3.700 \cdot 10^{22} \end{array}$	$0.00 \\ 0.00$	$127.16 \\ 66.99$
$\mathrm{CH}(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \ \mathrm{C}(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	\rightarrow C \rightarrow C	$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{c} 3.700 \cdot 10^{22} \\ 4.930 \cdot 10^{22} \end{array}$	$0.00 \\ 0.00$	20.93 139.53
$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	\rightarrow C \rightarrow C	$\mathrm{CH}_3\mathrm{CO}(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S}) \ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_3(\mathrm{S}) + \mathrm{O}(\mathrm{S})$	$\begin{array}{c} 3.700 \cdot 10^{22} \\ 2.963 \cdot 10^{20} \end{array}$	$0.00 \\ 0.00$	62.30 240.35

		A [mol m s]	eta / μ	$E_a [kJ/mol]$
$\operatorname{CII}(\mathbf{G}) + \operatorname{CO}(\mathbf{G})$	$\operatorname{OII} \operatorname{OO}(\mathbb{C}) \to \operatorname{DL}(\mathbb{C})$	$2.700 \cdot 10^{22}$	0.00	22.00
$\operatorname{CH}_3(S) + \operatorname{CO}(S)$	\rightarrow CH ₃ CO(S) + Rn(S)	$3.700 \cdot 10^{-2}$	0.00	82.90
$\mathrm{CH}_3\mathrm{CO}(\mathrm{S})+\mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	\longrightarrow CH ₃ (S) + CO(S)	$9.680 \cdot 10^{21}$	0.00	0.07
$\mathrm{CH}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{O}(\mathrm{S})$	\longrightarrow CH ₂ (S) + OH(S)	$3.700 \cdot 10^{22}$	0.00	90.43
$CH_2(S) + OH(S)$	\rightarrow CH ₂ (S) + O(S)	$1.559 \cdot 10^{23}$	0.00	74 74
$\operatorname{OH}_2(\mathbb{S})$ + $\operatorname{OH}(\mathbb{S})$	(0)	1.000 10	0.00	1 1.1 1
$ m CH_2(S)+O(S)$	\longrightarrow CH(S) + OH(S)	$3.700 \cdot 10^{22}$	0.00	89.18
$\mathrm{CH}(\mathrm{S}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S})$	\longrightarrow CH ₂ (S) + O(S)	$2.258\cdot 10^{23}$	0.00	93.84
$\mathrm{CH}(\mathrm{S})+\mathrm{O}(\mathrm{S})$	\longrightarrow C(S) + OH(S)	$3.700 \cdot 10^{22}$	0.00	22.20
$\mathrm{C}(\mathrm{S})+\mathrm{OH}(\mathrm{S})$	\longrightarrow CH(S) + O(S)	$4.183 \cdot 10^{22}$	0.00	205.63
$ m H_2O(S)+ m Rh(S)$	\longrightarrow H(S) + OH(S)	$3.074 \cdot 10^{25}$	0.00	85.79
$\mathrm{H}(\mathrm{S})+\mathrm{OH}(\mathrm{S})$	$\longrightarrow \ \ \mathrm{H_2O(S)} + \mathrm{Rh(S)}$	$3.700 \cdot 10^{22}$	0.00	70.34
$ m H_2O(S)+O(S)$	\longrightarrow OH(S) + OH(S)	$3.623 \cdot 10^{25}$	0.00	-2.49
OH(S) + OH(S)	\longrightarrow H ₂ O(S) + O(S)	$3.700 \cdot 10^{23}$	0.00	46.89
		0.2		
$\mathrm{OH}(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	\longrightarrow H(S) + O(S)	$3.139 \cdot 10^{23}$	0.00	126.79
$\mathrm{H}(\mathrm{S})+\mathrm{O}(\mathrm{S})$	\longrightarrow OH(S) + Rh(S)	$3.700 \cdot 10^{22}$	0.00	61.96
	$OO(0) \to DI(0)$	2 700 1021	0.00	54.05
$\mathrm{CO}(\mathrm{S}) + \mathrm{O}(\mathrm{S})$	\rightarrow CO ₂ (S) + Rh(S)	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	54.85
$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	\rightarrow CO(S) + O(S)	$8.754 \cdot 10^{23}$	0.00	95.27
$C(S) \perp O(S)$	\rightarrow CO(S) + Bb(S)	$3,700,10^{22}$	0.00	0.00
C(S) + C(S)	\rightarrow C(S) + O(S)	$3.100 \cdot 10$ $4.167 \cdot 10^{21}$	0.00	206.48
OO(3) + Iui(3)	\rightarrow $C(3) + O(3)$	4.107 . 10	0.00	200.48
				$+00.00.0_{O(S)}$
$\rm CO(S) + OH(S)$	\longrightarrow CO ₂ (S) + H(S)	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	70.80
$CO_2(S) + H(S)$	\rightarrow CO(S) + OH(S)	$1.032 \cdot 10^{23}$	0.00	46.38
- ~ 2 (~) + (~)				
$\rm CO(S) + OH(S)$	\longrightarrow HCOO(S) + Rh(S)	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	87.50
HCOO(S) + Rh(S)	\longrightarrow CO(S) + OH(S)	$6.937 \cdot 10^{22}$	0.00	28.65
× / × /				
$\mathrm{HCOO}(\mathrm{S}) + \mathrm{Rh}(\mathrm{S})$	\longrightarrow CO ₂ (S) + H(S)	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	0.00

			A $[mol m s]$	eta / μ	$E_a [kJ/mol]$
$\mathrm{CO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	\longrightarrow H	ICOO(S) + Rh(S)	$1.032\cdot 10^{23}$	0.00	34.43
HCOO(S) + O(S)	\longrightarrow C	$O_2(S) + OH(S)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	0.00
$\rm CO_2(S) + OH(S)$	\longrightarrow H	ICOO(S) + O(S)	$4.669 \cdot 10^{23}$	0.00	99.27
2() ()					
NO(S) + Rh(S)	\longrightarrow N	[(S) + O(S)]	$3.700 \cdot 10^{19}$	0.00	79.55
			0.000 -0	0.00	$+60.00 \cdot \Theta_{O(G)}$
N(S) + O(S)	\longrightarrow N	O(S) + Bh(S)	$2.816 \cdot 10^{21}$	0.00	130.54
1(0) + 0(0)	/ 10	O(D) + IO(D)	2.010 10	0.00	100.04
$NO(S) \perp O(S)$	N	$[O_{2}(S) \perp Bh(S)]$	$3\ 700 \cdot 10^{21}$	0.00	182.00
NO(3) + O(3) NO(3) + Pb(3)		$O_2(S) + O(S)$	$0.810 \cdot 10^{17}$	0.00	86.27
$\mathrm{NO}_2(5) + \mathrm{Ril}(5)$	\rightarrow IN	O(3) + O(3)	9.810 • 10	0.00	00.57
NO + O(S)	N	$\left(O\right) \left(C\right)$	1 000 1015	0.00	111.00
NO + O(S)	\rightarrow IN	$10_2(5)$	1.000 • 10	0.00	111.20 C0.00.0
\mathbf{NO} (C)	NT		4 767 1016	0.00	$-60.00 \cdot \Theta_{O(S)}$
$NO_2(S)$	\rightarrow N	0 + 0(5)	$4.707 \cdot 10^{10}$	0.00	124.38
$\mathbf{N}(\mathbf{C}) + \mathbf{N}\mathbf{O}(\mathbf{C})$	NT	(O(0) + D1(0))	2 700 1021	0.00	07.00
N(S) + NO(S)	\rightarrow N	$V_2O(S) + Rn(S)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	87.92
$N_2O(S) + Rh(S)$	\longrightarrow N	I(S) + NO(S)	$3.365 \cdot 10^{10}$	0.00	82.75
$N_2O(S)$	\longrightarrow O	$O(S) + N_2$	$1.000 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
${ m O(S)}+{ m N_2}$	\longrightarrow N	$I_2O(S)$	$2.093 \cdot 10^{16}$	0.00	173.69
$\mathrm{NO}(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	\longrightarrow N	I(S) + OH(S)	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.00	12.56
N(S) + OH(S)	\longrightarrow N	O(S) + H(S)	$2.389 \cdot 10^{24}$	0.00	128.38
$\mathrm{NO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	\longrightarrow N	O(S) + OH(S)	$3.930 \cdot 10^{21}$	0.00	20.00
$\mathrm{NO}(\mathrm{S}) + \mathrm{OH}(\mathrm{S})$	\longrightarrow N	$\mathrm{IO}_2(\mathrm{S}) + \mathrm{H}(\mathrm{S})$	$1.258 \cdot 10^{26}$	0.00	180.46

Erklärung

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

Karlsruhe, den 3. Januar 2008