

Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung der NO_x-Minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen.

Experimental investigation and mathematical modelling of NO_x-abatement with NO_x-storage-catalysts in lean exhaust gas.

Volker **Schmeißer**, Prof. Dr.-Ing. Gerhart **Eigenberger**
Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart

Jan **Koop**, Prof. Dr. Olaf **Deutschmann**
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe

Zusammenfassung

In diesem FVV-Vorhaben (Nr. 608332: DeNO_x-Modell III) wurde eine Reihe von NO_x-Speicher-Modellkatalysatoren der Firma Delphi, deren Washcoatzusammensetzung systematisch variiert wurde, einer aufwändigen experimentellen Untersuchung sowie Oberflächencharakterisierung unterzogen. Diese Untersuchungen unter praxisnahen stationären als auch dynamischen Bedingungen lieferten eine umfangreiche Datenbasis zur Entwicklung mathematischer Modelle der Katalysatorsysteme.

Dabei wurden zum einen mikrokinetische Detailmodelle der Katalysatorsteilsysteme entwickelt, deren Reaktionsmechanismen auf dem molekularen Geschehen auf dem Katalysator basieren. Diese Modelle dienen der Erklärung beobachteter Phänomene und einem detaillierten Verständnis zur Optimierung von Morphologie und Katalysatorzusammensetzung.

Zum anderen wurde ein globalkinetisches Modell eines NO_x-Speicherkatalysators entwickelt und parametrisiert, mit dem sowohl das stationäre als auch zyklische mager-/fett-Verhalten eines NSC abgebildet werden kann.

Summary

In this project (FVV No. 608332: DeNO_x-Model III) well-defined NO_x-storage model catalysts of monolithic structure and of varying complexity provided by Delphi Catalyst have been extensively characterized with several surface science methods. Furthermore, the investigation of both steady-state and transient kinetics are carried out under isothermal conditions in a flat-bed reactor using a realistic model exhaust

gas. This leads to a comprehensive set of data for the development of mathematical catalyst models.

On the one hand, detailed microkinetic models for single systems, based on the physical and chemical processes on a molecular level, have been applied. The aim is detailed insight into the processes on the catalyst surface and better understanding of the correlation between structure and function. This approach leads to a complex, accurate and predictive model for the simulation of the transient behavior of the storage catalyst. However, the computational efforts are enormous.

On the other hand a computationally fast simulation tool based on phenomenological global kinetic models for the NO_x-storage catalyst have been developed for the simulation of steady-state experiments as well as lean/rich cycles.

1 Einleitung

NO_x-Speicheratalysatoren stellen ein aussichtsreiches Konzept für die NO_x-Entfernung aus dem Abgas magerer Otto-Motoren oder Dieselmotoren dar [1,2,3]. Ihre wesentlichen Vorteile im Vergleich zur Harnstoff-SCR sind hohe NO_x-Umsätze unter Verzicht auf zusätzliche Hilfsstoffe. NO_x-Speicheratalysatoren haben ihre prinzipielle Tauglichkeit bereits im Serieneinsatz bewiesen. Allerdings wird ihr verstärkter Einsatz durch einige Nachteile in Frage gestellt. Dazu zählen ein vergleichsweise enges Temperaturfenster (ca. 230 – 400°C) zur Erzielung hoher NO_x-Umsätze, die Notwendigkeit einer periodischen Hochtemperatur-Entschwefelung und insbesondere eine deutliche Katalysatordeaktivierung bei hohen Betriebstemperaturen.

Da NO_x-Speicheratalysatoren in der Regel die Eigenschaften von Lambda-geregelten 3-Wege-Katalysatoren mit der Stickoxideinspeicherung bei mageren Abgasbedingungen und der schnellen NO_x-Reduktion zu Stickstoff bei kurzzeitig fetten Bedingungen vereinigen müssen, stellen sie ein hochkomplexes Katalysatorsystem dar, dessen Zusammensetzung weitgehend empirisch entwickelt wurde [4]. Damit einher geht ein bisher nur eingeschränktes Wissen über die katalytische Beeinflussung und die Wechselwirkung der verschiedenen Reaktionsschritte in den einzelnen Arbeitsphasen, was die Entwicklung noch besserer Katalysatoren sowie geeigneter Betriebsstrategien zur Vermeidung der oben genannten Nachteile behindert [5].

Übergeordnetes Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines prädiktionsfähigen Modells eines NO_x-Speicheratalysators (NSC) für mageres Motorabgas. Damit soll eine gezielte und abgestimmte Entwicklung von aktiven Katalysatoren und Speicherkomponenten, Trägerstrukturen, von Abgasanlagen und Motorsteuerungskonzepten ermöglicht werden. Die eng aufeinander abgestimmte Zusammenarbeit beider Forschungsstellen (ICVT, Universität Stuttgart und TCP, Universität Karlsruhe) verfolgte folgende Ziele:

1. Der Einfluss unterschiedlicher Katalysatorbestandteile auf das Reaktionsverhalten sollte anhand von der Firma Delphi synthetisierter Modellkatalysatoren experimentell untersucht werden. Dabei handelte es sich um Systeme ansteigender Komplexität: Al_2O_3 , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Ba}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie $\text{Pt}/\text{Rh}/\text{Ba}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Untersuchungen umfassten stationäre und hochauflösende dynamische Messungen zum Speicher- und Umsatzverhalten unter genau definierten, praxisrelevanten Bedingungen.
2. Das Verständnis der Eigenschaften des katalytischen Systems und die Entwicklung detaillierter Reaktionsmechanismen setzt die physikalisch-chemische Charakterisierung des Katalysators voraus, die an der Forschungsstelle in Karlsruhe realisiert wurde. Es waren die katalytisch aktiven Oberflächen (Chemisorption) und die physikalischen Eigenschaften des Washcoats (BET Messungen) sowie die Verteilung der einzelnen aktiven Komponenten (Pt, Rh, Ba, Ce) mittels TEM und XRD zu bestimmen.

Diese - erstmals in dieser Systematik und Vollständigkeit durchgeführten - Messungen lieferten die Basis für eine Modellierung der einzelnen Teilreaktionen und des Gesamtverhaltens. Dabei wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

3. Eine am ICVT durchgeführte makrokinetische/phänomenologische Modellierung von Teilreaktionen und Gesamtverhalten soll primär als Basis für die Auslegung von Autoabgassystemen und Motorsteuerungskonzepten dienen.
4. Eine am TCP durchgeführte mikrokinetische Detailmodellierung soll als Basis für ein detailliertes Verständnis und eine darauf aufbauende Optimierung von Katalysatorzusammensetzung und Morphologie dienen. Die Aufklärung der Mikrokinetik sollte durch an der Universität Heidelberg (Prof. J. Warnatz) durchzuführende quantenmechanische DFT-Rechnungen ausgewählter Elementarschritte unterstützt werden.

Durch den aufeinander abgestimmten, zweigliedrigen Modellierungsansatz sollten sowohl die Expertise der jeweiligen Forschungsstelle optimal genutzt werden als auch zwei für die unterschiedlichen Aufgabenstellungen prädestinierte Modelle geschaffen werden.

2 Charakterisierung der Modellkatalysatoren

Im Rahmen dieses FVV-Projektes wurden mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichtete Trägerkatalysatoren verwendet, die als Modellkatalysatoren von der Firma Delphi bereitgestellt wurden. Die industrielle Fertigung garantiert hierbei eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei hoher Homogenität der Katalysatoren. Bei der Fertigung der Modellkatalysatoren wurde auf die Zugabe sonstiger Additive verzichtet. Alle Abgaskatalysatoren wurden vier Stunden bei 700°C und 10% Wasserdampf

vorkonditioniert um eine Anfangsalterung auszuschließen. Die verwendeten Modellkatalysatoren stellen ein Abbild realer Abgaskatalysatoren dar und bieten somit einen guten Kompromiss zwischen technischer Anwendung und wissenschaftlicher Grundlagenforschung.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Modellkatalysatoren vollständig hinsichtlich ihrer Beschaffenheit charakterisiert. Betrachtet wurden verschiedene Abgaskatalysatoren mit gleichem, γ - Al_2O_3 beschichteten Träger, jedoch unterschiedlicher Edelmetall- und Washcoatzusammensetzung. Ziel ist es, zum einen zwischen den verschiedenen Proben Vergleiche anstellen zu können und Rückschlüsse auf die Wirkung der einzelnen Katalysatorkomponenten zu ziehen und zum anderen die nötigen Inputdaten für die Simulationen zu erhalten. Für die Simulationen mit dem detaillierten Modell spielt insbesondere das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche ($F_{\text{cat}/\text{geo}}$) eine wichtige Rolle. Zudem muss bei Verwendung des Washcoatmodells in den Simulationen der mittlere Porenradius und die Porosität des Washcoats angegeben werden. Des Weiteren liefert die ausführliche Charakterisierung wichtige Informationen über die Partikelgröße und Morphologie der einzelnen Washcoatkomponenten, die zur Modellbildung beitragen. Tab. 1 gibt Auskunft über die verwendeten Modellabgaskatalysatoren mit deren Washcoatbeladung.

Katalysator	BET-Oberfläche [m ² /g]	mittl. Porenradius [nm]	Edelmetallpartikelgröße ¹ [nm]
Al_2O_3	34,61	8,2	-
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	49,42	6,4	22 ^{2,4}
$\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	45,80	6,1	21 ^{3,4}
$\text{Pt}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$	44,00	6,5	29 ^{3,4}
$\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$	36,55	6,4	17 ⁴
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	55,06	7,9	4 ²
$\text{Rh}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$	50,47	5,8	-
$\text{Rh}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$	38,98	8,1	-
$\text{Rh}/\text{Ba}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$	35,56	7,6	-
$\text{Pt}/\text{Rh}/\text{Ba}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$	39,25	6,2	-

¹ Aus den angegebenen Methoden bestimmte Mittelwerte. ² CO-Chemisorption ³ TEM ⁴ XRD

Tabelle 1: Investigated model-catalysts.

Die Beladung der Wabenkörper mit Edelmetall beträgt für alle Katalysatoren 80g/ft^3 an Platin und 10g/ft^3 an Rhodium. Lediglich bei dem Muster mit sowohl Pt als auch Rh ist die Beladung an Rhodium auf 5g/ft^3 reduziert worden.

Das Verständnis der Eigenschaften des katalytischen Systems und die Entwicklung detaillierter Reaktionsmechanismen setzt die physikalisch-chemische Charakterisierung des Katalysators voraus. Es waren die katalytisch aktiven Oberflächen durch CO-Chemisorption und die physikalischen Eigenschaften des Washcoats (BET-Messungen) sowie die Verteilung der einzelnen aktiven Komponenten (Pt, Rh, Ba, Ce) mittels TEM und XRD zu bestimmen.

Mit Hilfe der Aufnahmen des Transmissionselektronenmikroskops konnte die räumliche Verteilung, Morphologie und Partikelgröße der aufgetragenen Komponenten Platin, Barium und Ceroxid untersucht werden. Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße erfolgte unter der Annahme sphärischer Partikel. Aufgrund der niedrigen Beladung und der geringen Partikelgröße von ca. 4nm konnte Rhodium mittels TEM nicht auf dem Washcoat aufgefunden werden, wurde aber durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) in der Probe nachgewiesen.

Die Partikelgröße von Platin auf den einzelnen Modellkatalysatoren ist mit Hilfe von CO-Chemisorption, XRD und TEM bestimmt worden. Die TEM Aufnahmen der Platin-, Barium- und Cerpartikel auf den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Trägerkatalysatoren sind in Abb. 1 dargestellt. Platin liegt unregelmäßig, meist in Anhäufungen, auf der gesamten Washcoatoberfläche verteilt vor. Die Abstände zwischen den einzelnen Platinpartikeln schwanken stark von wenigen bis mehrere hundert nm. Die Bariumpartikel hingegen sind wesentlich größer und weisen einen Durchmesser von ca. 100nm auf. Aufgrund der gefundenen Größenverteilung der Bariumcluster ist die bei den Simulationen gewählte Modellvorstellung des Shrinking Core, d.h. diffusionslimitierte Speicherung der Stickoxide an Barium, gerechtfertigt. Die Cerpartikel haben nur einen Durchmesser von ca. 15nm, liegen aber in großen Clustern von mehreren hundert nm vor.

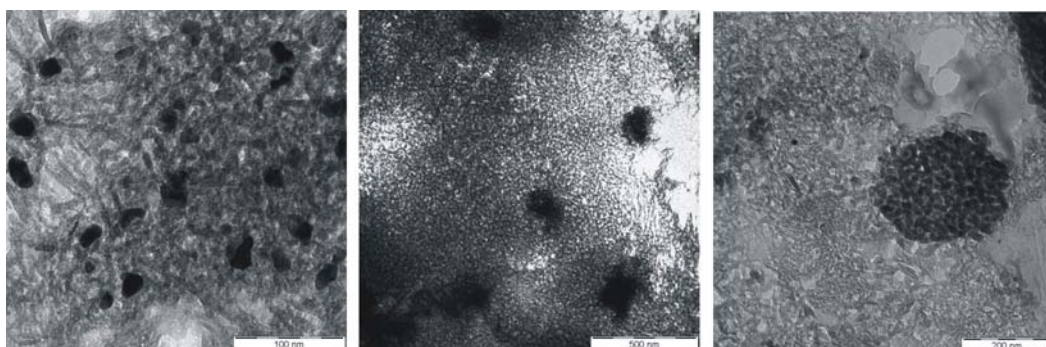


Abb. 1: Platinum-particles (left), barium-particles (center) and cerium-particles (right) on the washcoat surface.

Bei den mit der Transmissionselektronenmikroskopie untersuchten Modellkatalysatoren liegen Platin und Barium als räumlich voneinander getrennte Phasen vor. In der Nähe der

Bariumpartikel konnten bei den Untersuchungen mittels TEM keine Platinpartikel nachgewiesen werden, was mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt wurde. Spill-over Reaktionen über den Support, d.h. Wandern von adsorbierten Spezies wie z.B. NO vom Platin zum Barium, können aufgrund der großen räumlichen Entfernung von Pt und Ba vernachlässigt werden.

Die Untersuchung der vorgealterten Modellkatalysatoren mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hat gezeigt, dass Barium in kristalliner Form als Carbonat (BaCO_3) vorliegt. In der Literatur hingegen, vor allem bei theoretischen Untersuchungen, wird häufig von Bariumoxid (BaO) ausgegangen. Die Unterschiede zwischen den hier gefundenen Ergebnissen und den Literaturdaten lassen sich darauf zurückführen, dass meist selbstpräparierte Pulverkatalysatoren unter praxisfernen Bedingungen untersucht werden. Die Identifizierung und Morphologie der Speicherstellen der Stickoxide an Barium bildet die Grundlage für die Simulationen, sowohl beim makrokinetischen als auch beim mikrokinetischen Modell.

3 Experimentelle Untersuchung

3.1 Versuchsbedingungen

Die Modellkatalysatoren wurden unter realistischen Strömungsbedingungen mit synthetischem Diesellabgas untersucht. Dazu wurden kleine Monolith-Scheibchen aus den Katalysatormonolithen herausgesägt. Die Scheibchen weisen eine Länge von 40mm, eine Breite von 30mm sowie eine Kanalreihe als Höhe auf. Fünf dieser Scheibchen wurden hintereinander in einem sog. Flachbettreaktor positioniert, davor befindet sich ein Inertscheibchen als Einlaufstrecke, s. Abb. 2.

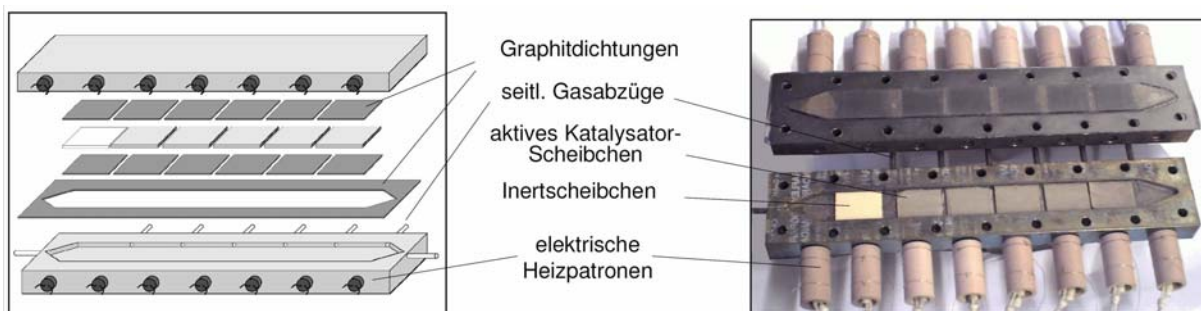


Abb. 2: Monolith slices in the isothermal flat bed reactor.

Der Flachbettreaktor besteht aus zwei Edelstahlschalen, die jeweils über mehrere Heizpatronen elektrisch beheizt werden. Zur Abdichtung werden Graphitscheibchen verwendet. Das Gas tritt in Abb. 2 von links in den Reaktor ein. Ein Teil davon kann entweder nach jedem einzelnen Scheibchen oder am Reaktorende abgezogen und analysiert werden, wodurch die Bestimmung von Konzentrationsprofilen über der Katalysatorlänge möglich ist. Auf Grund der großen thermischen Masse des

Reaktors und der sehr guten Wärmeleitung der Graphitdichtungen kann das Reaktionssystem als isotherm betrachtet werden.

Ausgangsbasis des synthetischen Abgases (RG = 40000 1/h) bilden eine magerer und fette Phase, die jeweils repräsentativ zusammengesetzt sind, s. Tab. 2

	H ₂	H ₂ O	C ₃ H ₆	CO	CO ₂	NO	NO ₂	O ₂
	%	%	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

Tabelle 2: Basic gas composition of lean and rich phase. SV = 40.000 1/h. Balance N₂.

Die durchgeführten Experimente lassen sich prinzipiell in dynamische und stationäre Versuche unterscheiden. Unter stationären Bedingungen herrschen konstant magerer bzw. fette Bedingungen, der Katalysator ist entsprechend vollständig beladen bzw. regeneriert. Zusätzlich wurden die Konzentrationen einzelner Gasbestandteile variiert, um Hemmeffekte zu identifizieren und die Einflüsse der Washcoatbestandteile auf einzelne Reaktionen zu ermitteln.

Dynamische Versuche hatten vor allem die Untersuchung des zyklischen magerer-/fett-Betriebs zum Ziel, wobei der Katalysator zu Beginn stets vollständig regeneriert vorlag. Die Versuche wurden mit unterschiedlichen magerer-/fett-Zykluszeiten (60s/5s, 60s/3s, 60s/2s, 300s/15s) und einer variierten C₃H₆-Konzentration durchgeführt. Des Weiteren wurden Langzeit- und Sauerstoffspeicherefähigkeit untersucht. Alle Versuche wurden im Temperaturbereich von 150°C bis 450°C durchgeführt. Die Gasanalyse erfolgte mit einem SIMS-Quadrupol-Massenspektrometer (MS4) sowie durch Lambdasonden vor und nach dem Reaktor. Weitere Angaben zu den Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in [6] aufgeführt.

3.2 Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden werden zunächst Ergebnisse der stationären Versuche gezeigt, bevor die der dynamischen Versuche präsentiert werden.

3.2.1 Stationäre Versuche

Als erstes wird die NO-Oxidation zu NO₂ in **stationärer Magerphase** betrachtet. Es zeigte sich, dass hierfür die Anwesenheit von Pt im Washcoat notwendig ist, um eine relevante Aktivität des Katalysators zu erhalten. In Abb. 3 sind für die Pt-haltigen Katalysatoren die auf den NO-Feedwert bezogenen NO- und NO₂-Konzentrationsprofile über der Katalysatorlänge für einen NO-Feed von 100, 200 und 500ppm bei 300°C dargestellt.

Die Anwesenheit von Ba im Washcoat hat einen negativen Einfluss auf die NO-Oxidation, wohingegen Ce eine leicht beschleunigende Wirkung zeigt. Die Zugabe von Rh schließlich führt zu einer drastischen Verringerung der Aktivität, die den positiven Effekt des Ce deutlich überwiegt. Des Weiteren ist zu sehen, dass der NO_x -Anteil im Gas einen hemmenden Effekt auf die NO-Oxidationskinetik hat. Dieser fällt jedoch bei der Pt/Rh/Ce/Ba/ Al_2O_3 -Probe nur gering aus. Deutlich hingegen ist bei allen Pt-Proben zu sehen, dass kleine Mengen reduzierender Komponenten (CO und C_3H_6) in der Magerphase die Bildung von NO_2 beschränken, so lange sie nicht abreagiert sind. Dieser Effekt ist in Abb. 3 bis zu einer Länge von ca. 4cm zu erkennen und kann sogar zu einer Rückreaktion des NO_2 zu NO führen wie im Fall der Pt/Rh/Ce/Ba/ Al_2O_3 -Probe, und wie in dynamischen Versuchen beobachtet wurde.

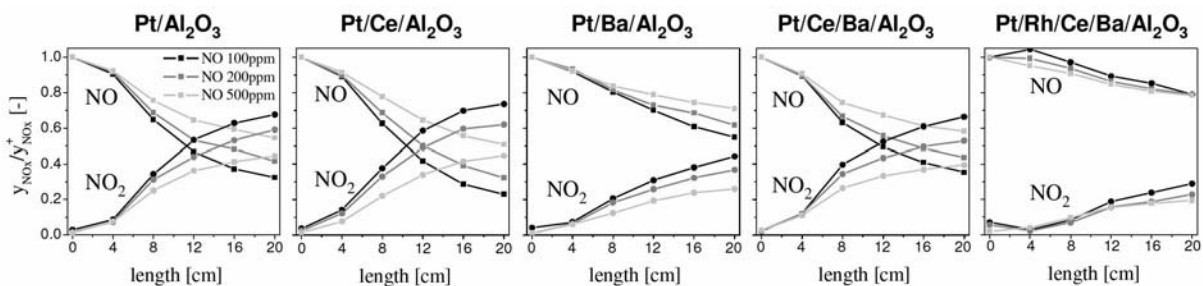


Abb. 3: NO-Oxidation on Pt-containing catalysts under stationary lean conditions at 300°C. NO- and NO_2 -concentration profiles along the catalyst length, referred to the NO-feed value of 100, 200 and 500ppm.

Unter instationären Bedingungen wirkt sich dieser Effekt vermutlich negativ auf die NO_2 -Speicherung aus. Darüber hinaus haben CO, C_3H_6 sowie NO im Feed einen stark hemmenden Einfluss auf die CO- und C_3H_6 -Oxidation bei niedrigen Temperaturen (hier nicht dargestellt). Diese Hemmeffekte wurden durch Ba im Washcoat abgeschwächt, während Ce diesbezüglich keinen deutlichen Einfluss zeigte.

Dahingegen hat Ba eine sehr positive Wirkung unter **stationären Fettbedingungen**, und zwar hinsichtlich der NO-Reduktion. Abb. 4 zeigt die NO-Konzentrationsprofile entlang der Katalysatorlänge bei einem NO-Feed von 200ppm bei 300°C und verschiedenen C_3H_6 -Anteilen (0ppm, 2500ppm, 5000ppm).

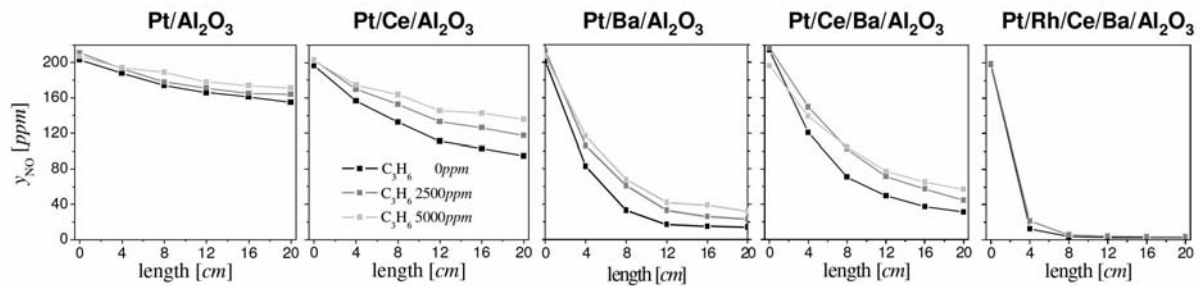


Abb. 4: NO-reduction on Pt-containing catalysts under stationary rich conditions at 300°C. NO-concentration profiles along the catalyst length for a NO-feed of 200ppm and a C₃H₆-content of 0, 2500 und 5000ppm.

Den größten Einfluss hat jedoch Rh, welches für seine katalytische Aktivität hinsichtlich der NO_x-Reduktion bekannt ist. Sobald Rh im Washcoat vorhanden ist, spielt der Einfluss anderer Washcoat-Bestandteile eine untergeordnete Rolle und die Fähigkeit zur NO-Reduktion ist bei allen Rh-haltigen Proben vergleichbar gut.

In Abb. 4 ist außerdem ein hemmender Einfluss erhöhter C₃H₆-Anteile zu erkennen, der jedoch bei allen Rh-haltigen Proben nicht oder nur schwach zu beobachten war. Allgemein wurden Inhibierungseffekte auch mit steigenden NO- und hohen CO-Anteilen festgestellt (hier nicht dargestellt).

Ba in Verbindung mit Pt stellte sich auch als notwendige Voraussetzung für ein Auftreten der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) unter **stationären** fetten Bedingungen heraus, wodurch bei hohen Temperaturen deutliche Mengen an H₂ entstehen können. Lag keines oder nur eines dieser Edelmetalle im Washcoat vor, war eine H₂-Bildung kaum erkennbar. Dies ist in Abb. 5 zu sehen, in der die H₂-Konzentrationsprofile bei 450°C und einem H₂-Feed von 0,7% bei verschiedenen NO-Anteilen dargestellt sind. Während bei der Pt/Al₂O₃- und Pt/Ce/Al₂O₃-Probe sowie bei allen Rh-Proben, die kein Pt enthalten (nicht dargestellt) das eintretende H₂ nur durch Oxidation mit dem restlichen O₂ abreagiert, ist bei Katalysatoren mit Pt *und* Ba im Washcoat auf Grund der WGS nach Verbrauch des O₂ eine deutliche H₂-Bildung zu sehen.

Diese ist jedoch stark durch den NO-Anteil gehemmt, was wiederum durch die Gegenwart von Rh gemildert wird. Letzteres ist vermutlich ein Effekt durch den schnelleren Abbau des zugeführten NO. Erhöhte C₃H₆-Anteile wirken ebenfalls inhibierend auf die WGS, was abermals durch Rh abgeschwächt wird (nicht dargestellt). Unter *dynamischen* Bedingungen hingegen (mager-/fett-Wechsel) konnte auch bei Katalysatoren, die kein Pt oder Ba enthalten, H₂-Bildung festgestellt werden. Offensichtlich führen nicht-dynamische Bedingungen zu einer Inaktivierung der für die WGS katalytisch aktiven Zentren, wobei diese Inaktivierung in Gegenwart von Pt und Ba ausbleibt.

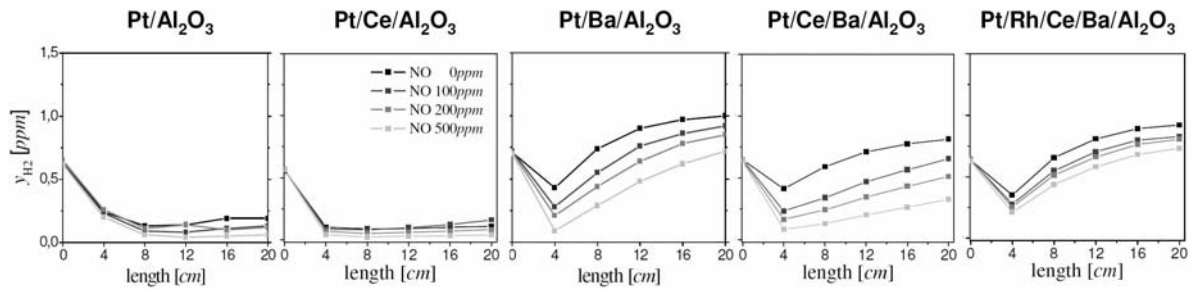


Abb. 5: H_2 -generation on Pt-containing catalysts under stationary rich conditions at 450°C. H_2 -concentration profiles along the catalyst length for a NO-feed of 0, 100, 200 and 500ppm.

3.2.2 Dynamische Versuche

Die Fähigkeit der NO_x -Speicherung sowie NO_x -Gesamtumsatz und dynamisches Verhalten der Katalysatorproben wurde an Hand **dynamischer mager-/fett-Wechsel** untersucht. Dabei war nur dann eine nennenswerte NO_x -Speicherung zu beobachten, wenn Ba im Washcoat enthalten war. Darüber hinaus musste der Katalysator die Fähigkeit aufweisen, NO zu NO_2 aufzoxidieren zu können. Dies war bei den Pt-freien Ba-Proben nur bei hohen Temperaturen der Fall, da erst hier Oxidationsreaktionen abliefen. Selbst dann setzte jedoch die NO-Oxidation und damit die Speicherung erst ein, nachdem die geringen Mengen an CO und C_3H_6 der Magerphase abreagiert waren, also erst im hinteren Teil des Katalysators. Um die Speicherfähigkeit ohne diesen die Speicherung behindernden Einfluss von CO und C_3H_6 zu beobachten, wurde der gleiche Versuch auch einmal ohne die geringen Mengen an Reduktionsmittel in der Magerphase durchgeführt. Die Unterschiede sind in Abb. 6 für die Rh/Ba/ Al_2O_3 -Probe an Hand des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationsprofile für NO und NO_2 im zyklisch stationären Zustand bei einer Temperatur von 450°C erkennbar. Dargestellt sind jeweils 10 zeitlich äquidistante Profile während der Speicherphase dieser mager-/fett-Wechselversuche (300s/15s). NO wird nach dem Eintritt in den Katalysator durch Oxidation zu NO_2 sowie durch Einspeicherung abgebaut. Dabei verschlechtert sich mit fortschreitender Zeit die Einspeicherung, so dass NO am Katalysatorende immer stärker durchbricht. NO_2 entsteht aus dem abreagierten NO, wird aber sukzessive ebenfalls über der Katalysatorlänge eingespeichert. Auch hier verschlechtert sich dieser Prozess, bis schließlich die NO_2 -Bildung überwiegt und NO_2 aus dem Katalysator austritt.

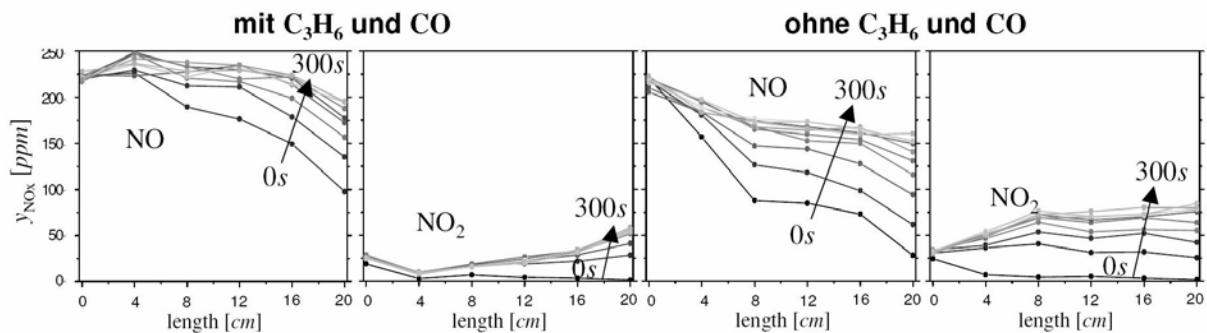


Abb. 6: Concentration-profiles along the catalyst length during NO_x -storage at the Rh/Ba/ Al_2O_3 -sample at 450°C . Left: with a small amount of CO and C_3H_6 in the lean gas (cf. table 2), right: without CO and C_3H_6 .

Dabei ist zu erkennen, dass in den beiden linken Diagrammen zunächst eine Reduktion des einströmenden NO_2 zu NO erfolgt. Erst nach einigen weiteren Zentimetern, wenn CO und C_3H_6 deutlich abreagiert sind, erfolgt die Oxidation zu NO_2 sowie der Speichervorgang, erkennbar an der Auffächerung der Profile. Deutlich ausgeprägter ist dieser Speichervorgang jedoch in den beiden rechten Diagrammen. Hier befinden sich keine Reduktionsmittel in der mageren Gaszusammensetzung. Die Oxidation des NO kann unmittelbar nach Eintritt in den Katalysator einsetzen und damit auch die Einspeicherung erfolgen. Es muss jedoch festgehalten werden, dass bei diesem Versuch ohne Reduktionsmittel, wenn er bei 300°C durchgeführt wurde, in der Magerphase keine NO-Oxidation und keine Speicherung beobachtet werden konnte, und selbst bei der hohen Temperatur von 450°C die Oxidationsaktivität und das Speichervermögen, verglichen mit Pt-haltigen Proben, ebenfalls schwach ausfallen. Somit war eine relevante NO_x -Speicherung bzw. ein relevanter NO_x -Umsatz nur bei der Pt/Ba/ Al_2O_3 -, Pt/Ce/Ba/ Al_2O_3 sowie Pt/Rh/Ce/Ba/ Al_2O_3 -Probe zu beobachten.

Die Speicherfähigkeit der Pt/Ba/ Al_2O_3 - und Pt/Rh/Ce/Ba/ Al_2O_3 -Probe wurde an Hand von ***NO_x -Langzeitspeicherversuchen*** für verschiedene Temperaturen bestimmt. Hierzu wurde die Gaszusammensetzung aus Tab. 2 verwendet und die Katalysatoren vor Beginn der Speicherung vollständig regeneriert. Die NO_x -Durchbruchskurven bis 3000s sind für 250°C , 350°C und 450°C in Abb. 7 dargestellt.

Die Verläufe sind hier vor allem durch die Temperatur beeinflusst und unterscheiden sich wenig zwischen den einzelnen Katalysatorproben. Dennoch lässt sich an Hand der Summenkurve (NO_x) bei 250°C und 350°C ein flacherer Durchbruchverlauf bzw. eine geringfügig höhere Speicherkapazität für die Pt/Ba/ Al_2O_3 -Probe erkennen, wohingegen bei 450°C die Pt/Rh/Ce/Ba/ Al_2O_3 -Probe eine etwas höhere Kapazität aufweist. Unabhängig davon ist am NO/ NO_2 -Austrittsverhältnis ersichtlich, dass der Pt/Ba/ Al_2O_3 -Katalysator im mittleren Temperaturbereich die NO-Oxidation erheblich besser katalysiert.

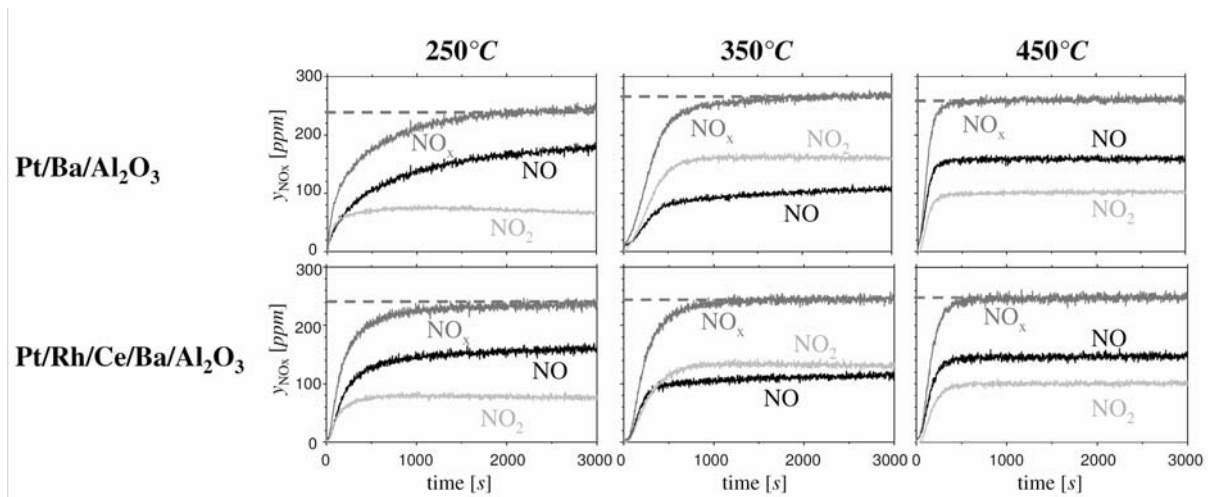


Abb. 7: NO_x -breakthrough curves during long-time-storage experiments with the $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ - (top) and $\text{Pt/Rh/Ce/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -sample (bottom) at 250°C , 350°C und 450°C . Gas composition according to tab. 2. Dashed line: NO_x -feed.

In den **zyklischen mager-/fett-Wechselversuchen** zeigten die drei Ba-haltigen Katalysatoren zu Beginn der Versuche sehr hohe NO_x -Umsätze, (bis zu 100%), da sie zuvor vollständig regeneriert wurden. Die Verschlechterung des NO_x -Umsatzes mit jedem mager-/fett-Zyklus auf Grund der im Versuch vorherrschenden unvollständigen Regeneration hing dabei von der Regenerationsdauer, der Temperatur sowie der Washcoat-Zusammensetzung ab. Dies sei im Folgenden am Vergleich der $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Pt/Rh/Ce/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -Probe dargestellt. In Abb. 8 links sind die Werte für den NO_x -Umsatz pro Zyklus über der Versuchszeit für beide Katalysatorproben bis zu einer Temperatur von 300°C aufgetragen. Deutlich erkennbar ist die rasche Abnahme des Umsatzes, bis schließlich der zyklisch stationäre Zustand erreicht wird. Die Leistungsfähigkeit des Katalysators wird hierbei stark vom Temperaturniveau beeinflusst, wobei das Umsatzniveau jeweils für die $\text{Pt/Rh/Ce/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -Probe leicht über der der $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -Probe liegt. Auffällig ist die große Leistungssteigerung beider Katalysatoren für die Temperaturerhöhung von 250°C auf 300°C . In Abb. 8 rechts sind die Werte für den NO_x -Umsatz pro Zyklus über der Versuchszeit für beide Katalysatorproben oberhalb der Temperatur von 300°C aufgetragen. Man erkennt, dass nun auch im zyklisch stationären Zustand relativ hohe NO_x -Umsätze erreichbar sind, und der Temperatureinfluss weniger ausgeprägt ist.

Wurde die Regenerationsdauer von 5s auf 2s verkürzt (nicht dargestellt), hatte dies hauptsächlich auf die Verläufe ab 300°C Einfluss, deren zyklisch stationäres Niveau dadurch deutlich abgesenkt wurde. Auffällig und konträr zu den Erkenntnissen aus den Langzeitspeicherversuchen ist nun, dass die NO_x -Umsätze für die $\text{Pt/Rh/Ce/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -Probe mit zunehmender Temperatur nun etwas niedriger als bei der anderen Probe liegen, also umgekehrte Verhältnisse als im niedrigen Temperaturbereich und in den Langzeitspeicherversuchen vorherrschen.

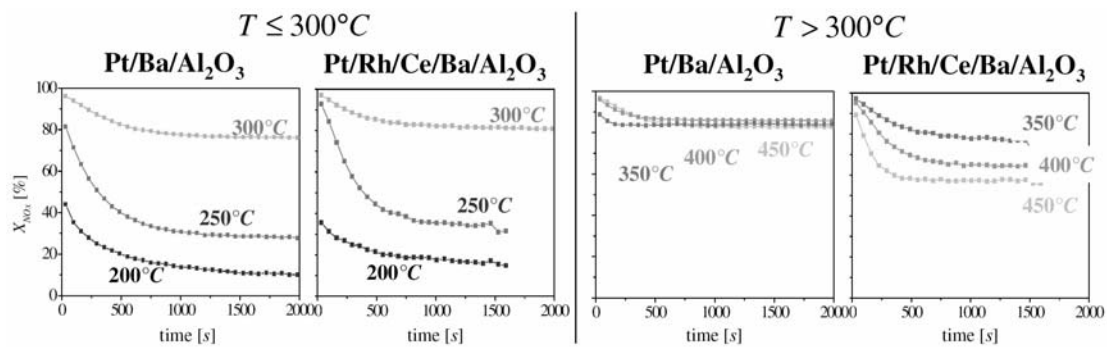


Abb. 8: NO_x -conversion of each cycle versus time. Cyclic lean-/rich-experiments (60s/5s), left: up to 300°C , right: above 300°C . Gas composition according to tab. 2. Catalyst completely regenerated before the experiment.

Es liegt demnach die Vermutung nahe, dass die Ursache hierfür nicht in der unterschiedlichen NO_x -Speicherfähigkeit der Proben liegt. Dies ließ sich ebenfalls an Hand des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationsprofile für NO und NO_2 im zyklisch stationären Zustand verdeutlichen. Sie zeigten für alle drei Proben ein vergleichbares Einspeicherverhalten mit nur geringen Unterschieden. Bestätigt wurde die Vermutung durch mager-/fett-Wechselversuche, in denen die Regeneration mit einer erhöhten Menge an C_3H_6 (5000ppm statt 60ppm) durchgeführt wurde. Dies hatte z.T. deutlich unterschiedliche NO_x -Umsatzverläufe zur Folge, wobei der Speichervorgang selbst weitgehend unbeeinflusst blieb. Der Grund für die Unterschiede in den Umsatzverläufen zwischen den einzelnen Proben liegt somit vielmehr im Regenerationsprozess.

Zur Verdeutlichung sind in Abb. 9 die Katalysatoraustrittskonzentrationen für NO , NO_2 , O_2 und C_3H_6 während einer 5s-dauernden Regenerationsphase bei 250°C und 450°C , jeweils für die $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Pt/Rh/Ce/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -Probe dargestellt. Da die Speicherfähigkeit beider Proben bzw. deren NO_x -Umsatz von vergleichbarer Größe ist, müssen beide Proben im zyklisch stationären Zustand vergleichbare Mengen an NO_x einspeichern und während der Fettphase freisetzen.

Der etwas bessere zyklische Umsatz der $\text{Pt/Rh/Ce/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -Probe trotz geringfügig schlechterer Speicherleistung bei niedrigeren Temperaturen rührt aber offensichtlich daher, dass die freigesetzte NO_x -Menge durch Anwesenheit von Rh im Washcoat nicht einfach aus dem Katalysator ausgetragen wird (s. NO -Peak bei 250°C , oben), sondern zuvor im Katalysator reduziert wird. Bei hohen Temperaturen besitzt schließlich auch der $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator die Aktivität, NO zu reduzieren, so dass auch hier der Regenerationspeak ausbleibt bzw. vergleichbar gering ist. Erst in diesem Fall ist für den zyklischen Umsatz nun der offensichtlich höhere NO_x -Durchbruch während der Speicherphase im Fall des $\text{Pt/Rh/Ce/Ba/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators maßgebend.

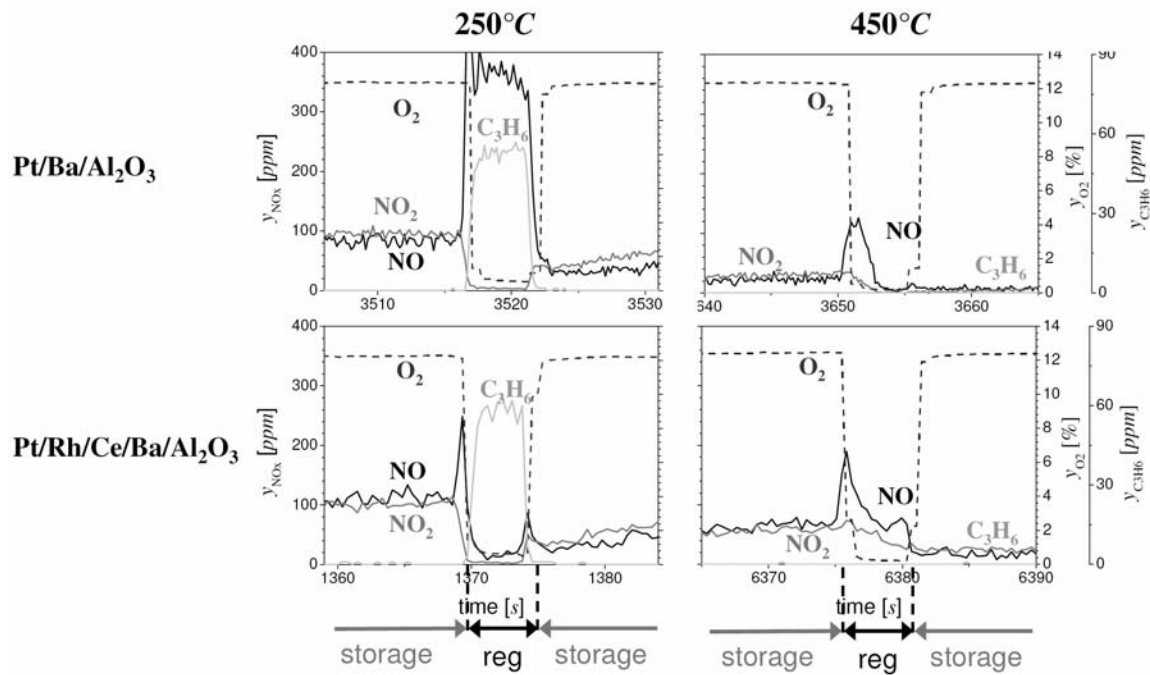


Abb. 9: Catalyst exit concentrations versus time during regeneration, beginning 10s before and ending 10s after the rich phase. Lean-/rich-cycling: 60s/5s. Gas composition according to tab. 2.

4 Makrokinetisches Globalmodell

4.1 Modellstruktur

Das makrokinetische Modell ist ein mehrskaliges (1+1)-D-Modell eines isothermen NO_x -Speicher-katalysators, basierend auf der in [7] beschriebenen Modellvorstellung. Es beschreibt die Veränderung der Molanteile der in Tab. 2 erwähnten Komponenten auf den Skalen des Monolithkanals (Gasbulk), der katalytischen Washcoatoberfläche (Surface) sowie im Inneren des NO_x -Speicher-korns (Particle). Im Gasbulk wird Stofftransport in axialer Richtung durch Konvektion und Diffusion berücksichtigt sowie der Stoffübergang vom Gasbulk an die Kanalwand (Surface). Die Molanteile an der Surface ändern sich durch den Stoffübergang vom und zum Gasbulk, durch Reaktionen auf der katalytischen Oberfläche sowie durch Diffusion in das Speicherkorn hinein, wo die Speicher- und Regenerationsreaktionen stattfinden, bzw. aus dem Korn heraus, s. Abb. 10, links. Die an der Washcoat-Surface ablaufenden und im Modell berücksichtigten Reaktionen entsprechen im Wesentlichen denen eines Drei-Wege-Katalysators: NO -, CO -, H_2 - und C_3H_6 -Oxidation, NO - und NO_2 -Reduktion, Wasser-Gas-Shift-Reaktion sowie C_3H_6 -Reformierung. Die Speicherung von NO und NO_2 wird auf der Skala des Partikels beschrieben.

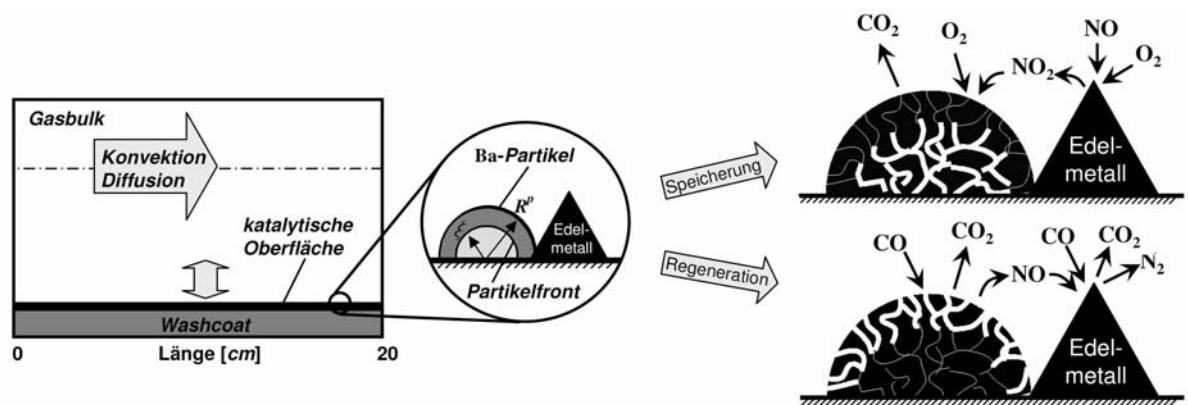
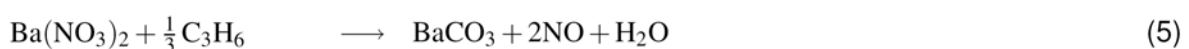
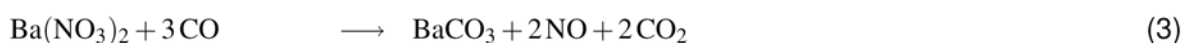
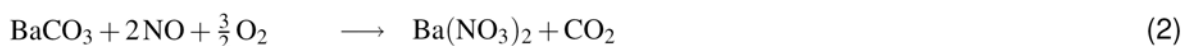
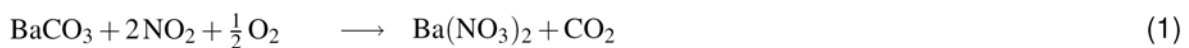


Abb. 10: Model structure of the NSC and schematic of the storage particle.

Die Modellvorstellung der Speicher- und Regenerationsvorgänge basiert auf der Tatsache, dass Bariumnitrat ein deutlich größeres molares Volumen aufweist als Bariumkarbonat. Wenn Stickoxide aus der Gasphase eingespeichert werden, wandelt sich das Bariumkarbonat in -nitrat um, s. Gln. 1 und 2. Geht man davon aus, dass das Gesamtvolumen des porösen Bariumclusters dabei gleich bleibt, führt die Volumenvergrößerung des sich bildenden Nitrates dazu, dass sich die Poren verengen, s. Abb. 10, rechts. Es entsteht somit eine dichte Nitratschicht an der Außenseite des Clusters. Die weitere Diffusion der Stickoxide in das Korn hinein wird damit behindert. Mit zunehmender Dauer der Einspeicherung wächst die Nitratschicht an, so dass diese Schicht mit einer steilen Front in das Korn hineinwandert. Die Diffusionsschicht wird so immer größer und damit die Einspeicherung schlechter. Diese Diffusionslimitierung stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beim Einspeicherprozess dar.

Bei der Regeneration hingegen (Gln. 3, 4 und 5) löst sich die Nitratschicht auf, es entsteht Bariumkarbonat, womit sich die Poren wieder erweitern, s. Abb. 10, rechts. Dadurch können die gasförmigen Regenerationsmittel rasch in das Korn hinein diffundieren und die komplette Schichtdicke erreichen. Dadurch läuft bei der Regeneration die Karbonatbildung nicht in vergleichbarer Form als Front in das Korn hinein, sondern der Nitratabbau erfolgt eher gleichmäßig über der gesamten Schichttiefe. Dies ist der Grund, warum die Geschwindigkeit der Regeneration deutlich größer ist als die der Speicherung.



Wie dieser Sachverhalt im Modell berücksichtigt wird, sei in Abb. 11 skizziert. In den Diagrammen ist der dimensionslose Nitratanteil im Partikel $\theta_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$ über dem

dimensionslosen Partikelradius ζ aufgetragen. Bei der ersten Einspeicherung bei einem zuvor vollständig regenerierten Katalysator wandert die Nitratfront langsam von außen in das Partikelinnere. Damit erhöht sich der Diffusionswiderstand für die gasförmigen Komponenten, und die von der Frontposition abhängige Oberfläche des verbleibenden Bariumkarbonats $a_p(\zeta^f)$ wird kleiner. Die Regeneration kann auf Grund der besseren Diffusion schneller erfolgen, und damit ein über die gesamte Nitratschichtdicke gleichmäßiger Abbau des Nitrats. Ist die Regeneration unvollständig, steht für die nächste Speicherung weniger Karbonat bereit. Die Front schreitet schneller voran, wodurch sich der Speicherprozess rascher verschlechtert.

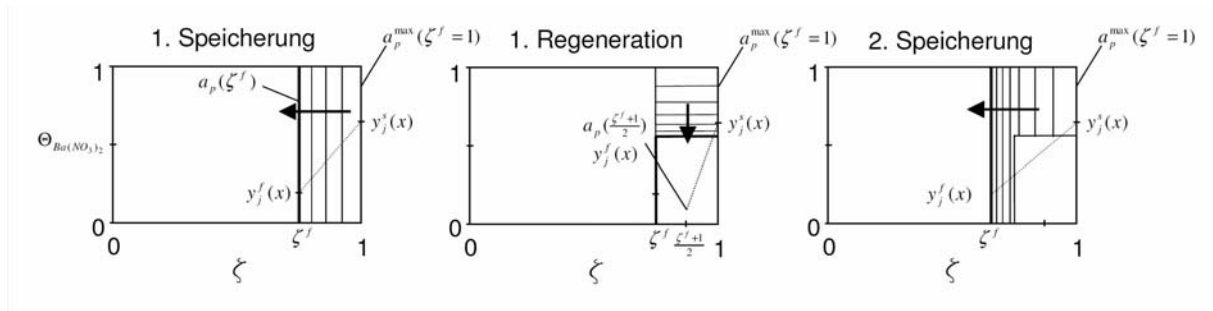


Abb. 11: Schematic of the front proceeding and the nitrate decrease in the storage particle. Plot of the nitrate content in the particle $\Theta_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$ versus the dimensionless particle radius ζ . Left: first storage with a completely regenerated catalyst. Center: first regeneration, uncomplete. Right: second storage with now worse storage performance.

Eine ausführlichere Beschreibung der Stoffbilanzen, Randbedingungen und Reaktionsansätze sind in [8] und im Abschlußbericht dieses Vorhabens aufgeführt.

4.2 Reaktionsansätze, Parametrierung und Simulationsergebnisse

Die verwendeten globalen Reaktionsansätze sind gemäß Gln. 6 formuliert und beinhalten in Anlehnung an [9] Hemmterme (s. Gln. 7), wodurch die kinetische Inhibierung durch eine oder mehrere Komponenten an der Washcoat-Surface berücksichtigt werden kann.

$$r_i = \frac{k_i(300^\circ\text{C}) \cdot e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}}}{I_i} \prod_{j=1}^{J^{Ed}} y_j^{E_d} \quad (6)$$

mit

$$I_i = 1 + \sum_{j=1}^{J^{inh}} K_{ij}^{inh}(300^\circ\text{C}) \cdot e^{-\frac{E_{a_{ij}^{inh}}}{RT}} \cdot y_j \quad (7)$$

Die Entwicklung der entsprechenden Ansätze sowie die Anpassung der Kinetikparameter erfolgten an Hand der Messergebnisse der stationären Versuche.

Die so entwickelten Ansätze und bestimmten Parameter ermöglichen die Beschreibung der Reaktionen unter stationären mageren oder fetten Bedingungen über einen weiten Temperaturbereich, wobei zahlreiche beobachtete Effekte wiedergegeben werden können. Beispielhaft sei in Abb. 12 die simulierte NO-Oxidation zu NO_2 im Vergleich mit den Messdaten gezeigt.

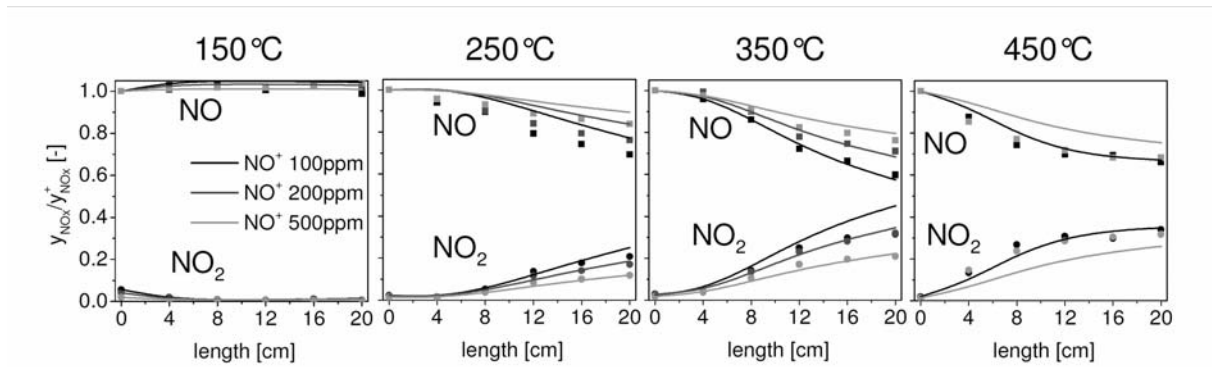


Abb. 12: Simulated NO-oxidation. NO- and NO_2 -concentration profiles along the catalyst length compared with measurement data in the temperature range from 150°C to 450°C for a NO-feed of 100, 200 and 500ppm, referred to the feed-value.

Dargestellt sind die Konzentrationsverläufe über der Katalysatorlänge für Temperaturen von 150°C bis 450°C. Deutlich erkennbar ist in diesem Fall der Einfluss der Temperatur, die im vorderen Abschnitt verminderte NO_2 -Bildung auf Grund von geringen Mengen an CO und C_3H_6 im Feed, sowie der Rückgang des NO-Umsatzes mit zunehmendem NO-Feed. Hierbei hat sich herausgestellt, dass dieser Hemmeinfluss im Globalmodell durch NO_2 und nicht durch NO verursacht wird. Dieser durch NO_2 verursachte Effekt wird auch in [10] beschrieben.

Als weiteres Beispiel ist in Abb. 13 die Reduktion des NO während der stationären Fettphase dargestellt, und zwar für drei verschiedene H_2 -Anteile im Feed. Gezeigt ist nur der Bereich von 200°C bis 300°C, also der Light-Off-Bereich der Reduktionsmittel-Oxidation sowie der NO-Reduktion. Auch hier werden der Temperatur- sowie der H_2 -Einfluss gut wiedergegeben.

Aufbauend auf der Beschreibung der Surface-Reaktionen wurden die NO_x -Speichervorgänge im Katalysator, also die Parameter der Korn-Diffusion und die Speicherkinetik, an Hand der durchgeführten NO_x -Langzeitspeicherversuche ermittelt. Dabei war für die Reaktionsrate der Einspeicherung nur eine geringe Temperaturabhängigkeit erforderlich. Die mit der Temperatur stark unterschiedlichen NO_x -Durchbruchverläufe werden im Modell durch die linear von der Temperatur abhängige Partikeldiffusion korrekt wiedergegeben. Die simulierten Katalysatoraustrittskonzentrationen von NO und NO_2 für eine 900s dauernde Langzeitspeicherung sind in Abb. 14 zusammen mit den gemessenen Verläufen dargestellt.

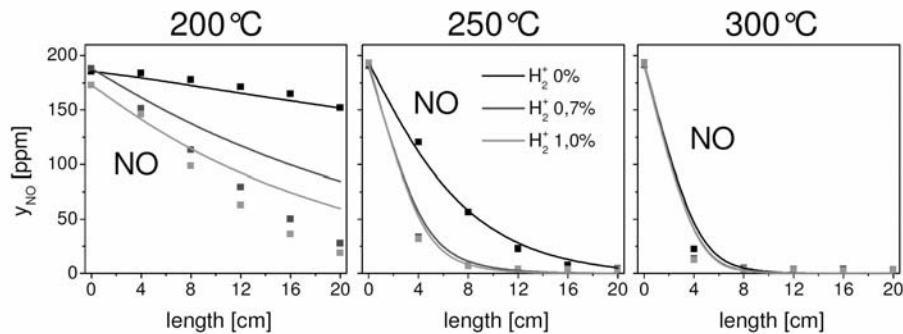


Abb. 13: Simulated NO-reduction. NO-concentration profiles along the catalyst length compared with measurement data in the sensitive temperature range from 200°C to 300°C for a NO-feed of 200ppm and a H₂-content of 0%, 0.7% and 1.0%.

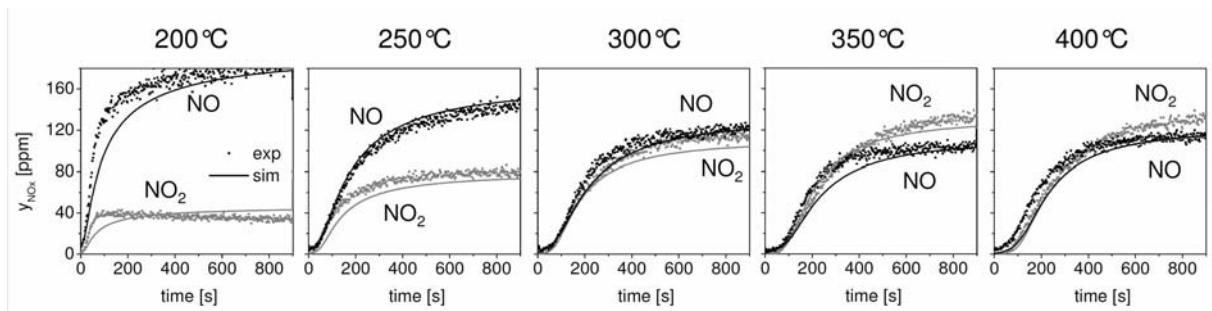


Abb. 14: Simulated NO_x-long-time-storage. Catalyst exit concentration of NO and NO₂ versus time compared to measured data for 900s of storage. Temperature range from 200°C to 400°C.

Bevor diese Verläufe angepasst und simuliert werden konnten, musste jedoch die Reaktionsrate der NO-Oxidation korrigiert werden. Grund hierfür waren beobachtete Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der Surface-Reaktionen zwischen stationären und dynamischen Bedingungen, wodurch in diesem Fall der Umsatz von NO zu NO₂ mit den Parametern aus der Anpassung an die stationären Versuchsergebnisse nicht ausreichend wiedergegeben wurde. Diese Unterschiede konnten bei allen Katalysatorproben beobachtet werden, unabhängig von deren NO_x-Speicherfähigkeit. Ursache ist vermutlich die langsame Bildung von Platinoxid unter stationären mageren Bedingungen, wodurch die Menge an aktiver Edelmetalloberfläche abnimmt. Treten hingegen periodisch Fettphasen auf, ist die Platinoxidbildung weniger ausgeprägt.

Die Parametrierung der Regenerationsvorgänge erfolgte an Hand der Ergebnisse der zyklischen mager-/fett-Wechsel-Versuche. Die Regeneration des Speichermaterials erfolgt durch die Reduktionsmittel CO und H₂. Diese Reaktionen sind zwar einzeln im Modell implementiert, die jeweiligen Parameter ließen sich jedoch trotz der zeitlich hoch aufgelösten Messdaten des Massenspektrometers nicht eindeutig identifizieren.

Erschwerend kommt hinzu, dass die Menge der verfügbaren Reduktionsmittel durch deren Oxidation mit dem in der Fettphase vorhandenen O_2 beeinflusst wird, dessen Menge wiederum durch freigesetztes O_2 des Sauerstoffspeichers variiert. Um diesen maßgeblichen Einfluss zu berücksichtigen, wurde die Sauerstoffspeicherfähigkeit des Katalysators experimentell untersucht und ein einfaches OSC-Modell implementiert. Da zusätzlich aber auch hier die bereits während der Magerphase beobachteten Unterschiede zwischen stationärer und dynamischer Reaktionskinetik auftraten, ist die Anpassung der Regenerationsvorgänge noch nicht abgeschlossen. Insbesondere werden die Durchbrüche der Reduktionsmittel während der Fettphase quantitativ noch nicht genau wiedergegeben. Dennoch ist es möglich, die Regeneration im Modell so anzupassen, dass das NO_x -Speicherkatalysatorverhalten bei unvollständiger Regeneration unter dynamischen mager-/fett-Wechselbedingungen simuliert werden kann. Entsprechende Konzentrationsverläufe sind im Vergleich mit den gemessenen Verläufen in Abb. 15 zu sehen. Dargestellt sind die Katalysatoraustrittskonzentrationen während eines mager-/fett-Wechselversuchs (mager: 60s, fett: 5s) bei $300^\circ C$. Zu Beginn liegt der Katalysator vollständig regeneriert vor. Auf Grund unvollständiger Regeneration während jeder Fettphase verschlechtert sich das Umsatzverhalten zyklisch, bis ein periodisch stationärer Zustand erreicht wird.

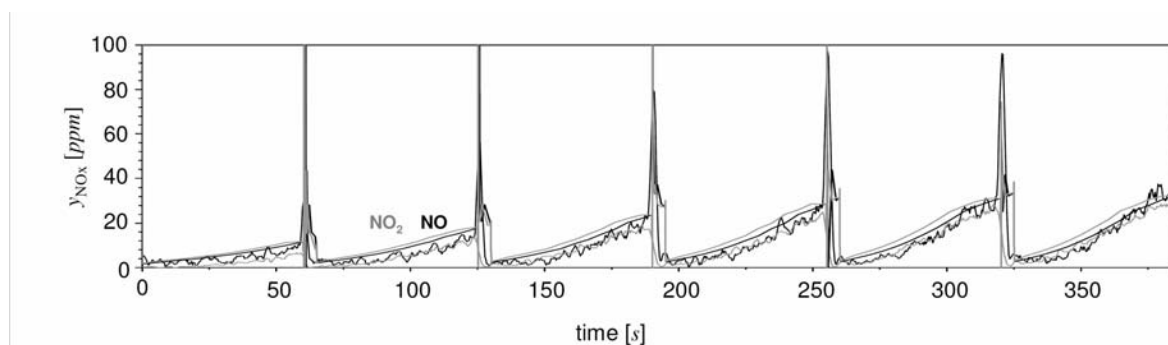


Abb. 15: Simulated cyclic lean-/rich-operation (60s/5s) at $300^\circ C$. Catalyst exit concentration of NO and NO_2 versus time compared to measured data for the first six cycles, starting from the completely regenerated catalyst.

Das in diesem Vorhaben entwickelte globalkinetische Modell eines NO_x -Speicherkatalysators besitzt die Fähigkeit, das Katalysatorverhalten unter stationären Bedingungen zu beschreiben, wobei zahlreiche Effekte über einen weiten Temperaturbereich unter mageren und fetten Bedingungen abgebildet werden. Aufbauend auf dieser Voraussetzung wird das temperaturabhängige Einspeicherverhalten auf Grund des Partikeldiffusionsmodells sehr gut wiedergegeben. Die Regeneration konnte schließlich in der Weise modelliert werden, dass das simulierte zyklische mager-/fett-Wechselverhalten das gemessene Verhalten wiedergibt. Jedoch umfasst hier die Parametrierung noch nicht den gesamten untersuchten Temperaturbereich und weist noch Defizite in der quantitativen Wiedergabe der Komponentendurchbrüche während der Fettphase auf.

5 Mikrokinetische Modellierung

Beginnend mit dem einfachsten System wurden schrittweise mit zunehmender Komplexität für die Katalysatorsysteme (Al_2O_3 , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$) detaillierte, auf dem molekularen Geschehen basierende Reaktionsmechanismen entwickelt und in die Computerprogramme integriert. Zweidimensionale Simulationen der Kanalströmung, gekoppelt mit den Transportprozessen im Washcoat und den detaillierten Reaktionsmechanismen, wurden für eine sehr große Zahl der stationären und instationären experimentellen Messpunkte durchgeführt, um die Modelle zu evaluieren. In die Mechanismusentwicklung flossen die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung und an der Universität Heidelberg durchgeführten DFT-Rechnungen direkt ein. Die Speicherprozesse wurden anlehnend an eine am ICVT Stuttgart entwickelte Modellvorstellung beschrieben.

5.1 Numerisches Modell

Die numerische Simulation des NO_x -Speicher-katalysators gliedert sich in zwei Teile [11]. Da die Zeitskalen der katalytischen Reaktionen an der Edelmetalkomponente viel kleiner sind als die der langsamen Speichervorgänge, können die beiden Prozesse entkoppelt werden. Die katalytischen Oberflächenreaktionen werden für eine gegebene Konzentration und Temperatur als quasi-stationär betrachtet. Für die an den Speicherreaktionen beteiligten Spezies hingegen werden transiente Erhaltungsgleichungen gelöst. Für die Simulation dieser komplexen Prozesse wird das Programm DETCHEM^{RESERVOIR} [12] verwendet. DETCHEM steht für DETailed CHEMistry und ist ein in FORTRAN entwickeltes Softwarepaket, das darauf ausgelegt ist, detaillierte chemische Modelle mit einer fundierten Beschreibung des Transport durch numerische Strömungssimulation (CFD) zu koppeln. Basis der detaillierten Simulation ist eine Programmbibliothek, die sowohl die Funktionen zur Berechnung der thermodynamischen Größen und Transportkoeffizienten einzelner Spezies als auch der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Gasphase und auf der Oberfläche enthält [13, 14, 15].

Das mit einer katalytischen Reaktion gekoppelte Strömungsfeld in einem Kanal wird durch die quasi-stationären, zweidimensionalen Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben. Bei hinreichend hohen Strömungsgeschwindigkeiten wie sie im Autoabgaskatalysator vorkommen, kann aufgrund des Boundary-Layer Ansatzes die axiale Diffusion gegenüber der Konvektion vernachlässigt werden, was zu einer erheblichen Vereinfachung des Differentialgleichungssystems und damit zu einer Verkürzung der Rechenzeit führt. Berücksichtigt werden muss bei der Beschreibung der Prozesse im einem katalytischen Kanal zudem noch, dass die Transportkoeffizienten wie Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Diffusionskoeffizienten in der Gasphase aufgrund ihrer Abhängigkeit von Gemischzusammensetzung und Temperatur stark variieren können. Gewöhnlich ist die Kanalwand mit einer hoch porösen Substanz, dem Washcoat, beschichtet in der das eigentlich katalytisch aktive Material fein verteilt ist. Dem Transport der chemischen Spezies innerhalb der Washcoatschicht wird durch Verwendung eines einfachen Porendiffusionsmodells

Rechnung getragen. Dieses Effektivitätskoeffizientenmodell basiert auf dem Thiele-Modul-Ansatz und hängt von der Porosität, der Gasphasen Konzentration an der Phasengrenze Fluid/Washcoat, dem Diffusionskoeffizienten und der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit ab. Oberflächenreaktionen an der Edelmetallkomponente werden als Elementarreaktionen mit einer nur auf der makroskopischen Skala variierenden Oberflächenbedeckung (Mean-Field-Approximation) modelliert.

Edelmetallbeladung	80 g/ft ³
Edelmetalldispersion	16 %
Verhältnis von aktiver zu geometrischer Oberfläche $F_{cat/geo}$	41
Surface-site-density (Pt)	$2,72 \cdot 10^{-9}$ mol/cm ²
Kanaldurchmesser	1,0 mm
Kanallänge	0,2 m

Tabelle 3: Input-data for the microkinetic model.

Zur Beschreibung des instationären Verhaltens des NO_x-Speicherkatalysators wird angenommen, dass die Zeitskala der Veränderungen im Katalysator groß ist im Vergleich zur Verweildauer des Abgases. Dadurch lässt sich die numerische Simulation dieser Prozesse voneinander entkoppeln. Das transiente Modell liefert die zeitlich variierenden Eingangsbedingungen sowie die örtlich aufgelösten Bedeckungen der Speicherkomponente. Für jeden Zeitschritt wird das quasi-stationäre Strömungsprofil berechnet. Mit den so erhaltenen Gasphasenkonzentrationen werden die Reaktionsgleichungen für die transienten Bedeckungen des nächsten Zeitschrittes bestimmt.

5.2 Platin auf Aluminiumoxid

Für die Simulation der an der Edelmetallkomponente ablaufenden Reaktionen in der Mager- und Fettphase wird ein detaillierter Elementarreaktionsmechanismus mit 70 Einzelreaktionen verwendet, an denen 35 Oberflächen- und 10 Gasphasenspezies beteiligt sind. Der Mechanismus ist in dem Vorgängerprojekt DeNO_x-Modell I (s.a. [16]) entstanden und im Rahmen dieser Arbeit durch Hinzufügung von mehreren Reaktionen weiterentwickelt worden. Zugleich besteht thermodynamische Konsistenz bezüglich der präexponentiellen Faktoren und der Aktivierungsenergien innerhalb der verwendeten kinetischen Daten. Implementiert sind in diesem Mechanismus Reaktionen für die dissoziative Adsorption von O₂ und die nicht dissoziative Adsorption von NO, NO₂, N₂O, CO, H₂, CO₂, C₃H₆, H₂O sowie die Desorption aller Spezies. Gasphasenreaktionen können aufgrund der vergleichsweise niedrigen Temperatur und des Drucks im Abgaskatalysator ausgeschlossen werden. Alle Reaktionen an Platin sind als reversible Reaktionen modelliert. Der

Elementarreaktionsmechanismus lässt sich in vier Teile gliedern. Der Zerfall von Propylen, der Oxidation von Kohlenmonoxid und die Bildung von Wasser durch eine adsorbierte Hydroxylspezies bzw. Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Die Bildung von Stickstoffdioxid verläuft über die Oxidation des Stickstoffmonoxids, wobei die Reaktion sowohl nach dem Eley-Rideal- als auch nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen kann. In der Fettphase können die Stickoxide mit Wasserstoff zu elementarem Stickstoff reduziert werden.

In Abb. 16 sind die simulierten Oberflächenbedeckungen auf Platin in der Mager- und Fettphase in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 150 bis 600°C dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen in der Magerphase ist die Platinoberfläche größtenteils mit CO bedeckt und zu einem kleineren Teil mit atomarem Sauerstoff (O-Pt). Sobald die Oxidation des Kohlenmonoxids einsetzt, bildet sich eine hauptsächlich mit Sauerstoff bedeckte Edelmetalloberfläche aus. Nach dem Light-off der CO-Oxidation steigt die Anzahl der freien Platinplätze (Pt(s)) an und die NO-Oxidation zu NO₂ beginnt, zu erkennen am Absinken der adsorbierten NO Spezies (NO-Pt). Die berechneten Bedeckungen in der Fettphase sind ebenfalls in Abb. 16 abgebildet. Hier ist die Platinoberfläche über fast den ganzen betrachteten Temperaturbereich aufgrund des hohen Haftkoeffizienten mit CO bedeckt. Ab 300°C beginnt die Reduktion des NO, was zu einer erhöhten Anzahl an freien Platinplätzen führt.

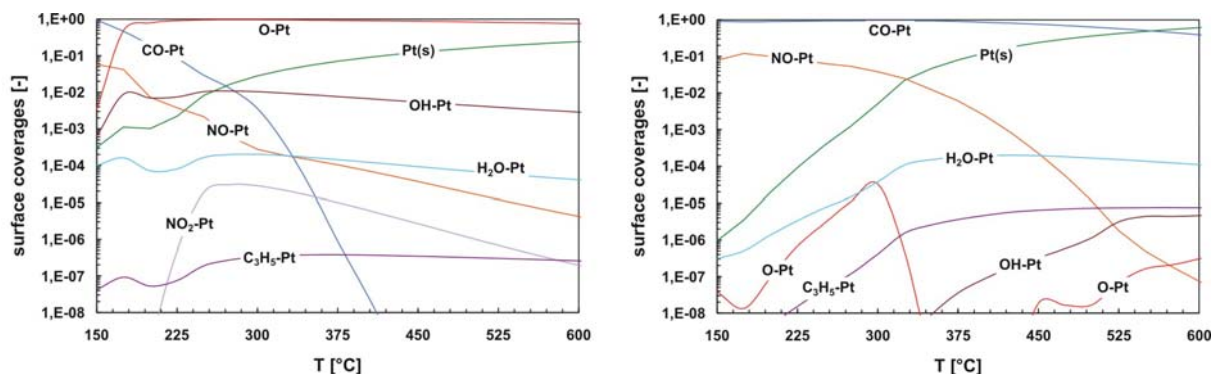


Abb. 16: Calculated surface coverages of Pt in dependence of the temperature. Left: lean phase. Right: rich phase.

Ein Mager/Fett-Zyklus von 300s/15s für den Pt/Al₂O₃-Katalysator ist beispielhaft für eine Temperatur in Abb. 17 dargestellt. In der Magerphase wird das NO zu NO₂ oxidiert, wobei die Reaktion bei 350°C schon thermodynamisch limitiert ist. Das Propylen hingegen ist vollständig oxidiert. In der Fettphase hat aufgrund des niedrigen Sauerstoffgehalts von 0,9% die Oxidation des Kohlenwasserstoffs noch nicht eingesetzt. NO₂ ist durch Reaktion mit den Reduktionsmitteln CO und H₂ vollständig zu NO bzw. N₂ reduziert worden.

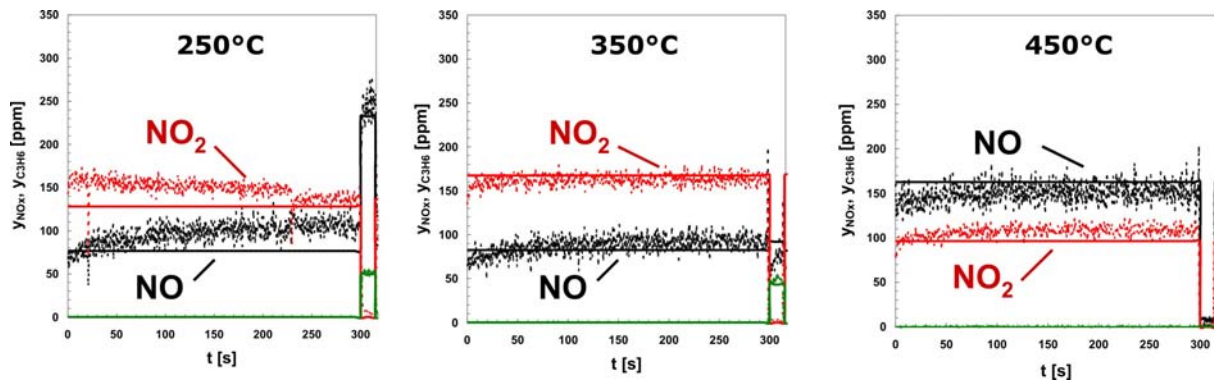
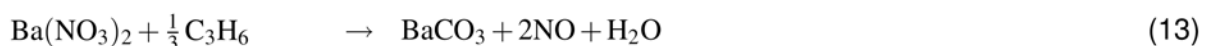
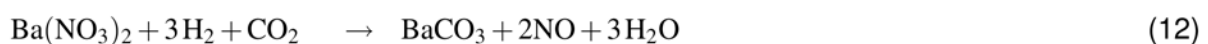
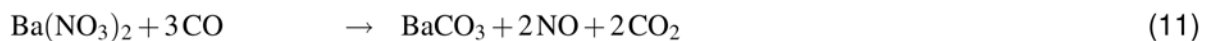
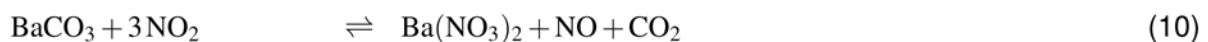
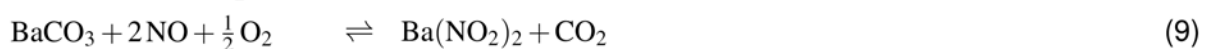
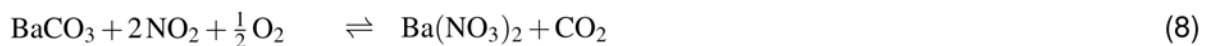


Abb. 17: Lean-/rich-cycle (300s/15s) at different temperatures. Comparison of simulated (line) to measured data (dots).

5.3 Platin und Barium auf Aluminiumoxid

Für die Simulation des Pt/Ba/Al₂O₃-Katalysators ist der auf dem molekularen Geschehen basierende Elementarmechanismus an Platin um mehrere Globalreaktionen für die NO_x-Speicherung und Regeneration erweitert worden. Implementiert sind jeweils drei reversible Speicherreaktionen an Bariumcarbonat und drei Regenerationsreaktionen des Bariumnitrats.



Für die Reaktion der Stickoxide an Barium in der Magerphase ist im detaillierten Modell ein Shrinking-Core-Ansatz mit inaktivem Kern [17, 18] verwendet worden, der die diffusionslimitierte Einspeicherung berücksichtigt. Beispielhaft kann für Gl. 8 der in Gl. 14 dargestellte Geschwindigkeitsansatz mit einem Anteil für die Hin- und die Rückreaktion abgeleitet werden. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion (k_f) sind über einen einfachen Arrhenius Ansatz mit einem präexponentiellen Faktor und einer Aktivierungsenergie modelliert. Die Rückreaktion (k_b) wird in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante der Speicherreaktion ausgedrückt, die wiederum eine Funktion der Reaktionsenthalpie und Entropie ist. Während der Speicherung bildet sich eine Nitratschicht der Dicke ℓ aus, daher steigt der Inhibierungsterm τ in Gl. 17 an und die Reaktionsgeschwindigkeit der Einspeicherung verlangsamt sich. Der Diffusionskoeffizient D beschreibt den Transport der Stickoxide innerhalb des Bariumpartikels und hängt dabei stark von der Reaktionstemperatur ab.

Die Reduktion der zuvor eingespeicherten Stickoxide hingegen ist ein sehr schneller Prozess und daher ohne Diffusionsansatz modelliert. Zwar gibt es in der Literatur zahlreiche Modelle zur Speicherung/Reduktion an Barium [18, 19, 20] allerdings kein auf Elementarschritten beruhendes, daher sind die Reaktionen in der Mager- als auch in der Fettphase im mikrokinetischen Ansatz ebenfalls als Globalreaktionen modelliert.

$$\dot{r}_{NO_2-O_2-Ba} = \tilde{k}_f * c_{NO_2} * c_{O_2}^{0.25} * \Theta_{BaCO_3} - \tilde{k}_b * c_{CO_2}^{0.5} * \Theta_{Ba(NO_3)_2} \quad (14)$$

$$\tilde{k}_f = \frac{k_f}{1 + k_f * \tau}; \quad \tilde{k}_b = \frac{k_b}{1 + k_b * \tau} \quad (15)$$

$$k_f = A_f * T^\beta * e^{-\frac{E_{a,f}}{RT}}; \quad k_b = \frac{k_f}{K_{NO_2-O_2-Ba}^{eq}} = \frac{k_f}{\exp(-\frac{\Delta_R H}{RT} + \frac{\Delta_R S}{R})} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{\ell}{D} * \frac{r_{Nitrate}}{r_{tot}} \quad (17)$$

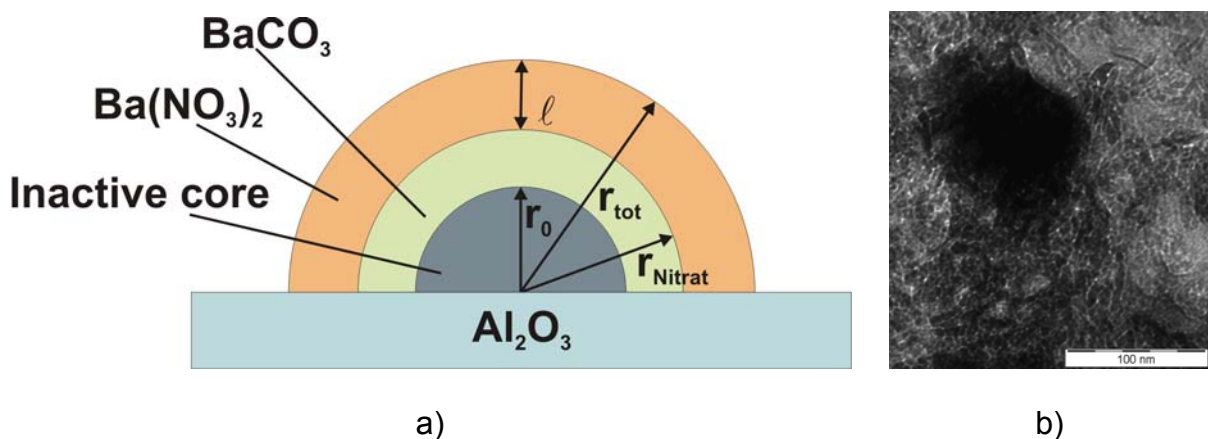


Abb. 18: a) Schematic of the shrinking-core-modell with inactive core. b) TEM-photo of a barium-cluster.

Für die Simulationen des Speicherkatalysators Pt/Ba/Al₂O₃ sind die gleichen Eingabedaten wie für den reinen Platin-Katalysator verwendet worden (vgl. Tab. 3). Die Ausnahme bildet dabei das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche $F_{cat/geo}$ für Platin, welches gegenüber den vorherigen Simulationen reduziert werden musste, um die geringere katalytische Aktivität der Barium Probe zu berücksichtigen. Im detaillierten Modell beeinflusst der Faktor $F_{cat/geo}$ direkt die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit und ist auf einen Wert von 10 reduziert worden. Unsere Ergebnisse bezüglich der reduzierten katalytischen Aktivität von bariumhaltigen Katalysatoren decken sich mit bereits veröffentlichten Literaturdaten, die von einer geringeren NO- und Kohlenwasserstoff-Oxidationsaktivität berichten [21].

Die kinetischen Daten der Speicherreaktionen sind durch einen Vergleich der Simulation mit NO_x -Langzeitspeicherexperimenten validiert worden (vgl. Abb. 19). Implementiert sind Speicherreaktionen von BaCO_3 mit NO_2 zu Bariumnitrat und von NO zu Bariumnitrit, um die in der Literatur beobachtete Bildung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ berücksichtigen. Das Bariumnitrit stellt jedoch nur ein Zwischenprodukt dar, welches nach kurzer Zeit zu Nitrat weiteroxidiert wird. Die Regeneration des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit den Reduktionsmitteln CO , H_2 und C_3H_6 in der Fettphase ist an Untersuchungen der zyklischen Mager/Fett-Wechsel parametrisiert worden.

In Abb. 19 ist ein Vergleich der mikrokinetischen Modellierung mit den experimentellen NO_x -Langzeitspeicherversuchen zu sehen. Die NO_x -Speicherung ist charakterisiert durch eine vollständige Aufnahme am Beginn der Messung und ein langsames Durchbrechen der Stickoxide im weiteren Verlauf. Mit wachsender Zykluszeit wandelt sich immer weniger Carbonat zu Nitrat um, die Poren des Bariumclusters verschließen sich und die Stickoxide werden an der Diffusion in das Partikel hinein gehindert. Die NO_x -Speicherkapazität des Katalysators beschreibt über den gesamten Temperaturbereich gesehen eine Glockenkurve mit einem Maximum zwischen 300 und 350°C . Daher findet bei 250°C nach 800s immer noch eine Speicherung statt. Bei 450°C hingegen werden schon nach 220s keine Stickoxide mehr aufgenommen, da ab dieser Temperatur die Zersetzung der Nitrats an Einfluss gewinnt. Der Konzentrationsverlauf von NO und NO_2 wird vom detaillierten Modell bei den drei untersuchten Temperaturen sehr gut wiedergegeben.

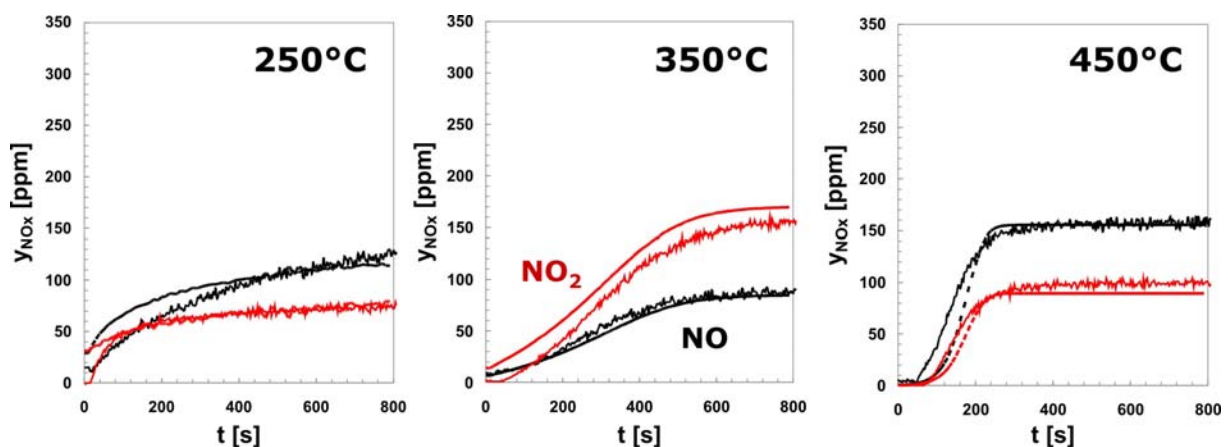


Abb. 19: NO_x -long-term-storage with the $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -catalyst at different temperatures. Comparison between simulation and experiment.

Ebenso zeigen die in Abb. 20 dargestellten Konzentrationsverläufe während des Mager/Fett-Zyklus eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Jedoch zeigt hier das detaillierte Modell noch Schwächen in der Fettphase bezüglich der NO Konzentration. Am Beginn der Fettphase gehen die zuvor eingespeicherten Stickoxide wieder in die Gasphase und es bildet sich ein NO -Regenerationspeak. Anschließend reagieren NO bzw. NO_2 an der Edelmetallkomponente mit den Reduktionsmitteln zu N_2 weiter. Insbesondere der NO -Regenerationspeak kann bei

höheren Temperaturen vom mikrokinetischen Modell noch nicht wiedergegeben werden.

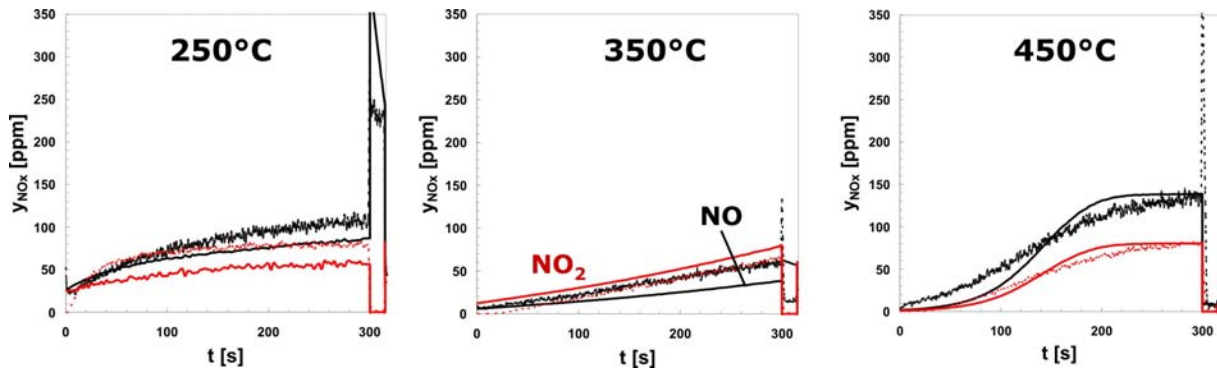


Abb. 20: Lean-/rich-cycle (300s/15s) with the Pt/Ba/Al₂O₃-catalyst at different temperatures. Comparison between simulation and experiment.

Die berechneten Bedeckungen mit Bariumnitrat in Abhängigkeit der Zykluszeit und über die Länge des Katalysators während des 2. Zyklus sind in Abb. 22 dargestellt. Die Bedeckungen am Ende des 1. Zyklus werden als Anfangswerte für den darauf folgenden Zyklus verwendet. Die Regeneration des ersten Zyklus ist bei 350 und 450°C nahezu vollständig, so dass nur ein kleiner Bariumnitratanteil verbleibt. Bei 250°C hingegen ist die Regeneration kinetisch limitiert und es bilden sich Nitratrückstände von ca. 40% am Katalysatoreingang. Mit wachsender Zykluszeit steigt die Ba(NO₃)₂-Bedeckung bei allen Temperaturen weiter an. Zu erkennen ist dabei, dass die Verteilung mit Bariumnitrat über die Kanallänge nicht einheitlich ist, da am Katalysatoreingang deutlich mehr eingespeichert wird als am Ende. Bei 350 und 450°C wird fast das ganze Carbonat auf den ersten 5cm zu Nitrat umgewandelt. Im Gegensatz dazu übersteigt die Ba(NO₃)₂-Bedeckung auf den letzten 5cm bei allen untersuchten Temperaturen kaum 20%. Nach 60s bzw. 125s Gesamtzeit wird auf eine fette Abgaszusammensetzung umgeschaltet, angezeigt durch den deutlichen Abfall der Nitratbedeckung aufgrund der Regenerationsreaktionen. Bei niedrigen Temperaturen ist die Reduktion des Bariumnitrats zu langsam, was zu einem hohen Ba(NO₃)₂-Rückstand führt, insbesondere am Katalysatoreingang.

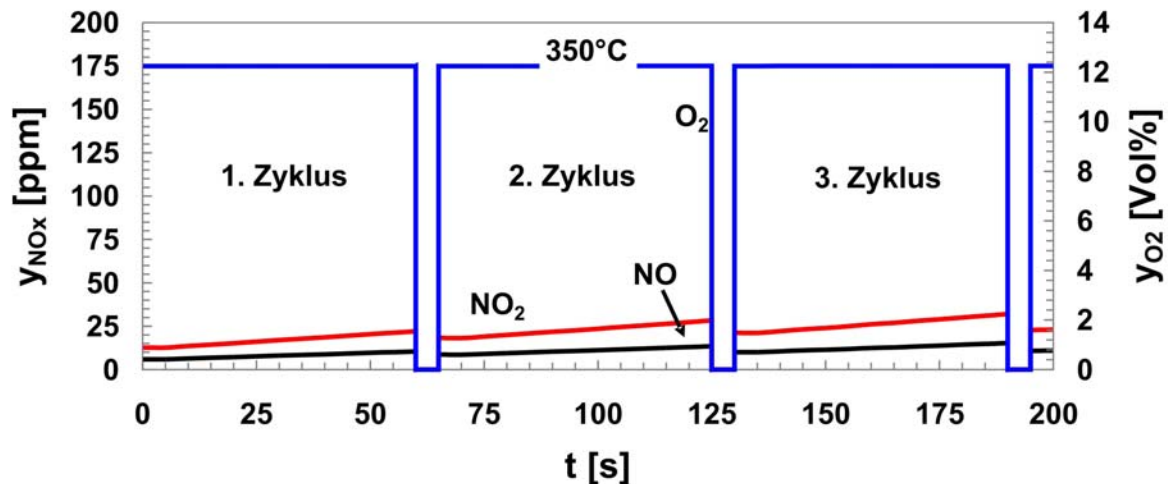


Abb. 21: Simulation of several lean-/rich-cycles (60s/5s) with the Pt/Ba/Al₂O₃-catalyst at 350°C.

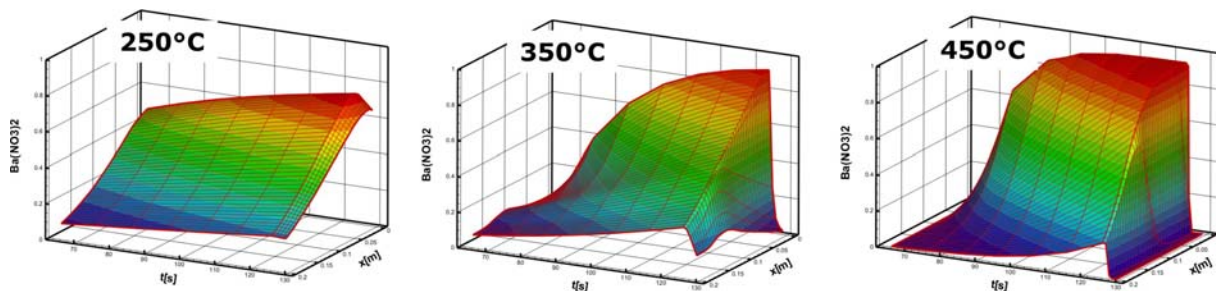


Abb. 22: Calculated surface coverages with $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ for the Pt/Ba/Al₂O₃-catalyst along the catalyst length (0,2m) in during one lean-/rich-cycle (60s/5s).

6 Danksagung

Dieser Bericht ist das wissenschaftliche Ergebnis einer Forschungsaufgabe, die von der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV, Frankfurt) gestellt und am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der TH Karlsruhe unter der Leitung von Herrn Professor O. Deutschmann und am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart unter der Leitung von Herrn Professor U. Niesen/Professor G. Eigenberger bearbeitet wurde. Die Arbeit wurde durch Eigenmittel der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. finanziell gefördert. Das Vorhaben wurde von einem Arbeitskreis der FVV unter der Leitung von Herrn Dr. D. Chatterjee, DaimlerChrysler AG, begleitet. Der FVV und diesem Arbeitskreis gebührt unser Dank für die große Unterstützung.

Ferner danken wir Delphi Catalyst für die unkomplizierte Bereitstellung der Modellkatalysatoren.

7 Literatur

- [1] BOEGNER, W.; KRAEMER, M.; KRUTZSCH, B.; PISCHINGER, S.; VOIGTLAENDER, D.; WENNINGER, G.; WIRBELEIT, F.; BROGAN, M.S.; BRISLEY, R.J.
Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine.
Applied Catalysis, B: Environmental, 7(1-2):153-171
1995
- [2] GLÜCK, K-H.; GÖBEL, U.; HAHN, H.; HÖHNE, J.; KREBS, R.; KREUZER, Th.; POTT, E.
Die Abgasreinigung der FSI-Motoren von Volkswagen.
Motortechnische Zeitschrift, 61:402-412
2000
- [3] BRINKMEIER, C.; OPFERKUCH, F.; TUTTLIES, U.; SCHMEISSER, V.; BERNNAT, J.; EIGENBERGER, G.
Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik.
Chemie Ingenieur Technik, 9(77):1333-1355
2005
- [4] HECK, R.M., FARRAUTO, R.J.; GULATI, S.T.
Catalytic Air Pollution Control.
Wiley, 2. Auflage,
2002
- [5] EPLING, W.S., CAMPBELL, L.E.; YEZERETS, A.; CURRIER, N.W.; PARKS, J.E.
Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts.
Catalysis Reviews-Science and Engineering, 46(2):163-245
2004
- [6] SCHMEISSER, V.; DE RIVA PEREZ, J.; TUTTLIES, U.; EIGENBERGER, G.
Experimental results concerning the role of Pt, Rh, Ba, Ce and Al₂O₃ on NO_x - storage catalyst behaviour.
Topics in Catalysis, 42-43(1-4):15-19
2007
- [7] TUTTLIES, U.
Experimentelle Untersuchung und Modellbildung von NO_x-Speicherkatalysatoren.
Dissertation, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart
Logos Verlag, Berlin, 2006

- [8] SCHMEISSER, V.; TUTTLIES, U.; EIGENBERGER, G.
Towards a realistic simulation model for NO_x-storage catalyst dynamics.
Topics in Catalysis, 42-43(1-4):77-81
2007
- [9] VOLTZ, S.E.; MORGAN, C.R.; LIEDERMAN, D.; JACOB, M.
Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts.
Ind. Chem. Eng. Prod. Res. Develop., 12(4):294-301
1973
- [10] MULLA, S.S.; CHEN, N.; DELGASS, W.N.; EPLING, W.S.; RIBEIRO, F.H.
NO₂ inhibits the catalytic reaction of NO and O₂ over Pt.
Catalysis Letters, 100(3-4):267-270
2005
- [11] KOOP, J.; DEUTSCHMANN, O.
Modeling and simulation of NO_x abatement with storage/reduction catalysts for lean burn and diesel engines.
SAE Technical Paper Series, 2007-01-1142
2007
- [12] DEUTSCHMANN, O.; TISCHER, S.; CHATTERJEE, D.; KLEIDITZSCH, S.; JANARDHANAN, V.M.
DETCHEM Software package, 2.0 ed.
www.detchem.com
2004
- [13] DEUTSCHMANN, O.
Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen.
Dissertation, Universität Heidelberg
1996
- [14] CHATTERJEE, D.
Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren.
Dissertation, Universität Heidelberg
2001
- [15] TISCHER, S.
Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport.
Dissertation, Universität Heidelberg
2004

- [16] CHATTERJEE, D.; DEUTSCHMANN, O.; WARNATZ, J.
Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst.
Faraday Discussions, 119:371–384
2001
- [17] HEPBURN, J.S.; THANASIU, E.; DOBSON, D.A.; WATKINS, W.L.
Experimental and Modeling Investigations of NO_x Trap Performance.
SAE Technical Paper Series, 962051
1996.
- [18] OLSSON, L.; BLINT, R.J.; FRIDELL, E.
Global kinetic model for lean NO_x traps.
Industrial and Engineering Chemistry Research, 44(9):3021-3032
2005
- [19] KOLTSAKIS, G.C.; MARGARITIS, N.; HARALAMPOUS, O.; SAMARAS, Z.C.
Development and Experimental Validation of a NO_x Trap Model for Diesel
Exhaust.
SAE Technical Paper Series, 2006-01-0471
2006.
- [20] KOCI, P., MAREK, M.; KUBICEK, M.; MAUNULA, T.; HARKONEN, M.
Modelling of catalytic monolith converters with low- and high-temperature NO_x
storage compounds and differentiated washcoat.
Chemical Engineering Journal, 97(2-3):131–139
2004
- [21] OLSSON, L.; FRIDELL, E.
The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions NO₂ <->
NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃.
Journal of Catalysis, 210(2):340-353
2002