

**Korrelation zwischen  
Umsatzverhalten und katalytischer Oberfläche  
von Dieseloxydationskatalysatoren  
unter Variation von Beladung und Alterungszustand**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**  
(Dr. rer. nat.)

Von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von  
Dipl.-Chem. Willi Boll

aus  
Bühl (Baden)

Dekan: Prof. Dr. Stefan Bräse

Referent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Korreferent: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2011



*„Keine andere Herausforderung unserer Gegenwart  
hat das Bewußtsein unserer Gesellschaft in so kurzer  
Zeit so nachhaltig verändert wie die Erkenntnis  
der lebensbedrohenden Gefahren für unsere Umwelt.“*

Richard von Weizsäcker

*The wind of freedom blows away the binding chain  
Independent minds are sowing their grain  
Boundless power will tear the wall apart  
So don't give in be a rebel at heart*

Rolf Kasperek



## Abstract

The increasing demands on exhaust-gas after treatment systems caused by legislative guidelines implies a systematic combination of several exhaust-gas abatement units (Diesel Oxidation Catalyst (DOC), Diesel Particulate Filter (DPF), NO<sub>x</sub> Storage Catalyst (NSC), Selective Catalytic Reduction (SCR)) for lean operated combustion engines. The development and optimization of such complex systems requires a simulation-supported approach which is less time and budget consuming than an exclusive experimental proceeding. Furthermore, the simulation of an entire after treatment system is limited by the model performance for the individual converters implemented. Presently, the kinetic parameters of automotive catalysts have to be readjusted to respective experimental results if the precious metal loading or the aging status of the catalyst is changed. The validity of kinetic models could be substantially increased while the experimental effort would be strongly reduced, if the model parameters could be correlated to measurable catalyst characteristics like the number of available active surface sites.

To investigate if this assumption is applicable for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems, a simplified DOC, the kinetics as well as the catalytically active platinum surface of commercially prepared monolithic samples with different platinum loadings as well as aging conditions have been analyzed. The catalysts tested comprise a platinum loading of 20, 60 and 120 gPt/ft<sup>3</sup> and two samples with 120 gPt/ft<sup>3</sup> were aged for 16 hours at 850 and 950°C. At the University of Stuttgart all catalysts were investigated in an isothermal flat-bed reactor regarding their conversion behavior in synthetic exhaust-gas containing realistic fractions of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>. For the oxidation of CO, propylene and NO axial conversion profiles were obtained at temperatures between 120 and 450°C. At the Karlsruhe Institute of Technology the impacts of loading and hydrothermal aging on the catalyst characteristics, such as the particle and washcoat morphology or the geometric dimensions of the coated monolithic channels, were extensively investigated by several physical and chemical methods. While electron microscopy was employed for a deep insight into alterations on the microscale level, adsorption techniques and light microscopy served for the determination of the macroscale properties. The catalytically active platinum surface obtained by CO chemisorption shows a linear decrease with reduced platinum loading and aging temperature

and serves as the decisive model parameter to describe the catalyst conversion behavior. All experimentally obtained parameters were integrated in a microkinetic model, which is focused on a detailed understanding of the reactions on the noble metal surfaces.

Based on the experimental investigations and simulations, it is demonstrated that the conversion behavior for lean operation is directly proportional to the catalytically active surface and therefore applicable for a variation in noble metal loading as far as thermal aging. The obtained correlation is suitable for the oxidation of CO and propylene. Since the oxidation of NO is strongly influenced by the deactivation caused by platinum oxide formation, the microkinetic model has been extended by a platinum oxidation model for a correct prediction of the NO conversion.

From a practical point of view, the reaction kinetics determined for a reference sample are extrapolated by the ratio of the catalytically active surface of the reference and the considered sample to predict the conversion behavior of samples with modified platinum loading or thermal aging status. Therefore, only the catalytically active surface of the reference and the considered sample has to be determined experimentally. This approach implies the abdication of a time-consuming model recalibration for samples with simple changes in catalytic activity.

## Kurzfassung

Die aufgrund gesetzlicher Vorgaben gestiegenen Anforderungen an moderne Abgasnachbehandlungssysteme führen dazu, dass im Bereich von Mager-Motor-Applikationen vermehrt Kombinationen unterschiedlicher Katalysatoreinheiten (Dieseloxidationskatalysator (DOC), Partikelfilter (DPF), NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator (NSC), Selektive Katalytische Reduktion (SCR)) eingesetzt werden. Zur Auslegung derartig komplexer Gesamtkonzepte sowie zur Optimierung der Betriebsstrategie ist ein simulationsgestütztes Vorgehen unumgänglich, um die Entwicklungskosten und den Zeitaufwand in einem vernünftigen Rahmen zu halten. Bisher müssen die kinetischen Parameter von Abgaskatalysatoren an repräsentative Experimente angepasst werden, sofern sich die Beladung mit Edelmetall oder der Alterungszustand des Katalysators verändert. Die Aussagekraft der kinetischen Modelle und der experimentelle Aufwand können grundlegend erhöht bzw. reduziert werden falls eine Korrelation zwischen den Modellparametern und den messbaren Katalysatoreigenschaften, wie z.B. der Anzahl der verfügbaren aktiven Oberflächenplätze, besteht.

Um die Anwendbarkeit dieser Annahme für Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme, einem vereinfachten DOC, zu überprüfen, wurden sowohl die Kinetik als auch die katalytisch aktive Platinoberfläche (KAPO) von seriennah hergestellten monolithischen Proben mit unterschiedlicher Platinbeladung sowie Alterungszustand untersucht. Die Katalysatoren wurden jeweils mit 20, 60 und 120 gPt/ft<sup>3</sup> beschichtet, wovon zwei Proben mit 120 gPt/ft<sup>3</sup> für 16 Stunden bei 850 und 950°C gealtert wurden. An der Universität Stuttgart wurden alle Proben in einem isothermen Flachbettreaktor bezüglich ihres Umsatzverhaltens in synthetischem Abgas mit realitätsnahen Anteilen an CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> untersucht. Für die Oxidation von CO, Propen und NO wurden in einem Temperaturbereich zwischen 120 und 450°C axiale Umsatzprofile erhalten. Am Karlsruher Institut für Technologie wurden die Auswirkungen der Beladung und hydrothermalen Alterung auf die Katalysatoreigenschaften, wie z.B. die Partikel- und Washcoatmorphologie oder die geometrischen Dimensionen der beschichteten monolithischen Kanäle, extensiv mittels verschiedener physikalischer und chemischer Methoden untersucht. Einerseits wurde die Elektronenmikroskopie verwendet, um einen tiefen Einblick in die Veränderungen auf mikroskaligem Niveau zu erhalten, andererseits dienten Adsorptionsverfahren sowie Lichtmikroskopie zur Bestimmung der

makroskopischen Eigenschaften. Die katalytisch aktive Platinoberfläche, welche mittels CO-Chemisorption erhalten wird, folgt einem linearen Abfall mit verminderter Beladung und Alterungstemperatur und fungiert als entscheidender Modellparameter zur Beschreibung des Umsatzverhaltens. Alle gewonnenen Parameter wurden in ein mikrokinetisches Modell, welches auf ein detailliertes Verständnis der Oberflächenreaktionen abzielt, integriert.

Aufgrund der experimentellen Untersuchungen und Simulationen wurde bestätigt, dass das Umsatzverhalten im mageren Betrieb direkt proportional zur katalytisch aktiven Oberfläche ist und somit für eine Variation in der Edelmetallbeladung sowie im Alterungszustand verwendet werden kann. Die erhaltene Korrelation ist für die Oxidation von CO und Propen geeignet. Da die NO-Oxidation stark durch die von der Platinoxidbildung hervorgerufenen Deaktivierung beeinflusst wird, wurde das mikrokinetische Modell um ein Oxidationsmodell für Platin erweitert, um den NO-Umsatz richtig wiederzugeben.

Aus praktischer Sicht können die für eine Referenzprobe adaptierten kinetischen Parameter anhand des Verhältnisses der KAPO der Referenz und der betrachteten Probe extrapoliert werden, um das Umsatzverhalten von Proben mit modifizierter Beladung oder Alterungszustand abzubilden. Anstatt einer zeitaufwändigen Rekalibrierung des Modells muss nun lediglich die KAPO der Referenz und der betrachteten Probe experimentell zur Beschreibung von Proben mit leicht unterschiedlicher katalytischer Aktivität bestimmt werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Aufgabenstellung . . . . .	4
1.2. Literaturübersicht . . . . .	7
1.2.1. Katalysatordeaktivierung . . . . .	7
1.2.2. Struktursensitivität . . . . .	10
1.2.3. Platinoxidbildung . . . . .	14
1.2.4. Simulation in der Abgasnachbehandlung . . . . .	18
<b>2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen</b>	<b>21</b>
2.1. Grundlagen der motorischen Verbrennung . . . . .	21
2.2. Schadstoffkomponenten des motorischen Abgases . . . . .	25
2.3. Gesetzliche Festlegung der Schadstoffemissionen . . . . .	32
2.4. Die katalytische Abgasnachbehandlung . . . . .	33
2.5. Aufbau von Abgaskatalysatoren . . . . .	34
2.6. Katalysatortypen . . . . .	37
2.6.1. Drei-Wege-Katalysator (TWC) . . . . .	37
2.6.2. Dieseloxydationskatalysator (DOC) . . . . .	39
2.6.3. NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator (NSC) . . . . .	39
2.6.4. Selektive Katalytische Reduktion (SCR) . . . . .	41
2.6.5. Dieselpartikelfilter (DPF) . . . . .	41
2.6.6. Wechselwirkung der Abgasnachbehandlungssysteme . . . . .	42
<b>3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen</b>	<b>45</b>
3.1. Allgemein . . . . .	45
3.2. Festlegung der Alterungsbedingungen . . . . .	46

3.3.	Kinetische Untersuchungen . . . . .	48
3.3.1.	Flachbettreaktor . . . . .	49
3.3.2.	Versuchsanlage . . . . .	50
3.3.3.	Gasanalyse . . . . .	51
3.3.4.	Versuchsbedingungen . . . . .	51
<b>4.</b>	<b>Physikalisch-chemische Charakterisierung</b>	<b>57</b>
4.1.	CO-Chemisorption . . . . .	57
4.2.	Stickstoff-Physisorption . . . . .	61
4.3.	Quecksilber-Porosimetrie . . . . .	63
4.4.	Elektronenmikroskopie . . . . .	64
4.5.	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) . . . . .	66
4.6.	Diskussion der Charakterisierungsergebnisse . . . . .	67
4.6.1.	Katalytisch aktive Platinoberfläche . . . . .	67
4.6.2.	Platindispersion und Modellparameter $F_{cat/geo}$ . . . . .	69
4.6.3.	Größenverteilung der Platinpartikel . . . . .	73
4.6.4.	Auswirkungen der Alterung/Beladung auf den Washcoat . . . . .	76
4.6.5.	Röntgenspektroskopische Untersuchung der Platinoxidbildung . . . . .	80
<b>5.</b>	<b>Mikrokinetische Modellierung</b>	<b>83</b>
5.1.	Grundlagen der Modellierung . . . . .	83
5.2.	Modellierung der Reaktionskinetik . . . . .	85
5.2.1.	Reaktionen in der Gasphase . . . . .	85
5.2.2.	Oberflächenbedeckung . . . . .	87
5.2.3.	Heterogene Reaktionen . . . . .	88
5.2.4.	Thermodynamische Konsistenz . . . . .	90
5.3.	Modellierung eines Monolithkanals . . . . .	92
5.3.1.	Navier-Stokes-Gleichungen . . . . .	93
5.3.2.	Boundary-Layer-Gleichungen . . . . .	94
5.3.3.	Porendiffusionsmodelle . . . . .	95
5.3.4.	Reaktions-Diffusionsgleichung . . . . .	96
5.3.5.	Effektivitätskoeffizienten . . . . .	97

5.3.6. Effektiver Diffusionskoeffizient . . . . .	98
5.4. Numerische Simulation mit DETCHEM . . . . .	100
5.4.1. Grundlagen . . . . .	100
5.4.2. Modellstruktur . . . . .	100
<b>6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells</b>	<b>103</b>
6.1. Elementarkinetischer Reaktionsmechanismus . . . . .	103
6.2. Adaption des Reaktionsmechanismus . . . . .	107
6.3. Mikrokinetische Erklärung der NO-Inhibierung . . . . .	111
6.4. Parameterstudie Washcoatmodell . . . . .	114
6.5. Korrelation von Beladung und Alterung mit dem Umsatzverhalten . . . . .	119
6.5.1. Einzelkomponenten . . . . .	119
6.5.2. Binäre Mischungen . . . . .	125
6.5.3. Ternäre Mischungen . . . . .	127
6.6. Modellerweiterung Platinoxidbildung . . . . .	127
6.7. Anwendbarkeit der Korrelation von Beladung und Alterung mit dem Umsatzverhalten . . . . .	130
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>A. Elektronenmikroskopische Untersuchungen</b>	<b>157</b>
<b>B. Inputfile DETCHEM<sup>CHANNEL</sup></b>	<b>159</b>
<b>C. Adaptierter Platin-Oberflächenreaktionsmechanismus</b>	<b>163</b>
<b>D. Elementarkinetischer Mechanismus zur Platinoxidbildung</b>	<b>167</b>
<b>E. Nomenklatur</b>	<b>169</b>



# 1. Einleitung

Die Globalisierung ist eine der entscheidenden Antriebskräfte des wirtschaftlichen und ökologischen Wandels. Die Wechselwirkungen zwischen Globalisierung und Umwelt kommen dabei auf verschiedenen Ebenen zum Tragen und die Effekte können sowohl negativ als auch positiv sein. In aufstrebenden Volkswirtschaften ebenso wie in Entwicklungsländern werden sich die Regierungen zunehmend der Notwendigkeit einer Verbesserung ihrer investitionspolitischen Rahmenbedingungen unter Beachtung von Zielen der nachhaltigen Entwicklung bewusst, und einige beginnen bereits, ökologische Anliegen effektiver in ihre Investitionsrahmen einzuarbeiten. Jedoch können die derzeitigen umweltpolitischen Maßnahmen, vor allem in den Entwicklungsländern, noch nicht mit der Globalisierung Schritt halten.

Als ökologisch positiver Effekt kann die Globalisierung eine Verlagerung vom verarbeitenden Gewerbe zum Dienstleistungssektor fördern oder effizientere und somit weniger umweltschädigende Entwicklungsmuster und die Entwicklung und Verbreitung sauberer Technologien unterstützen. Weiterhin resultieren Wirtschaftswachstum und weniger Armut allgemein in einer stärkeren Nachfrage nach einer sauberen Umwelt, so dass die Wohlstandszuwächse in den Aufbau des Umweltschutzes gelenkt werden können. Andererseits führt die zunehmende Wirtschaftstätigkeit zu einem Anstieg des Ressourcen- und Energieverbrauchs. Dies kann z.B. einem zunehmenden Handel mit energie-, material- oder verschmutzungsintensiven Gütern bedingt sein. Subventionen zur Förderung solcher Wirtschaftsaktivitäten verstärken dabei die negativen Umwelteffekte [1].

Neben der Politik sind multinationale Unternehmen zu wichtigen Akteuren des Globalisierungsprozesses geworden. Das Umweltverhalten der Unternehmen spielt daher im Beziehungsgeflecht zwischen Umwelt und Globalisierung eine immer zentralere Rolle. Ein

## 1. Einleitung

umweltbewusstes Image und das damit verbundene Ansehen sind für viele Unternehmen zu einem wichtigen Aktivposten geworden wodurch in den weltweiten Niederlassungen erhöhte Umweltstandards angewendet werden und sie somit zur Globalisierung guter Unternehmenspraktiken im Umweltbereich beitragen. Zudem berücksichtigen öffentliche und private Finanzinstitutionen bei der Unternehmensbewertung vermehrt die sozialen und ökologischen Auswirkungen der Unternehmenstätigkeit, welche teilweise stark mit den Aktienkursen korrelieren [2].

In den vergangenen Jahren hatte die durch die Globalisierung ausgelöste Intensivierung des Handels und der Investitionen zu einem deutlichen Anstieg sowohl des Volumens der transportierten Güter als auch der von ihnen zurückzulegenden Entfernungen zur Folge. Gleichzeitig hat die Zunahme der verfügbaren Einkommen zu einem erheblichen Anstieg der Freizeitreisen geführt. Dadurch wuchs die Verkehrsaktivität in den letzten 30 Jahren überproportional zur Bevölkerung wodurch der Verkehrssektor nach dem Energiesektor der zweitgrößte und am zweitschnellsten wachsende Verursacher globaler Treibhausgasemissionen wurde [3].

Der Straßenverkehr innerhalb des Verkehrssektors ist die Hauptquelle der Luftverschmutzung, welche sich aus mehreren Komponenten, wie z.B. Feinstaub (PM), Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxiden( $\text{NO}_x$ ), Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Ozon ( $\text{O}_3$ ) und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), zusammensetzt [1]. Die Auswirkungen der Luftverschmutzung auf die Gesundheit können sowohl akut als auch chronisch sein. Sie reichen von leichten Augenreizungen bis hin zu ernststen Beschwerden der oberen Atemwege, chronischen Erkrankungen der Atemwege, Herz-Kreislauf-Leiden und Lungenkrebs und können zur Krankenhauseinweisung und sogar zum Tod führen. Laut Weltgesundheitsorganisation (WHO) sind bereits 23% aller Todesfälle auf Umweltfaktoren zurückzuführen [4].

In der Vergangenheit wurde hauptsächlich durch direkte staatliche Regulierungsmaßnahmen versucht, das Problem der Luftverschmutzung zu lösen, indem Normen für die Qualität der Kraftstoffe, Emissionen von Kraftfahrzeugen und Reinheit der Luft verabschiedet wurden. Trotz erfolgreicher Regulierungsmaßnahmen werden verstärkt Besteuerungen und

## 1. Einleitung

Emissionshandel als ökonomische Instrumente eingesetzt, wobei mittlerweile rund 90% der umweltbezogenen Einnahmen aus der Kraftfahrzeug- und Kraftstoffsteuer stammen [5]. Weiterhin haben sich Förderprogramme in Bezug auf die Entwicklung und Verbreitung von erneuerbaren Energien und Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung im Straßenverkehrssektor als außerordentlich wertvoll erwiesen. Für urbane Ballungsgebiete, besonders im asiatischen Raum, wurden bereits erste Emissionshandelssysteme für Schwefeldioxid, Stickoxide und Feinstaub eingeführt [1]. Jedoch sind mit dem Einsatz ökonomischer Instrumente stets Kosten für deren Verwaltung und Beschaffung sowie Wartung der benötigten Kontrolltechnologie verbunden.

Seit den frühen 70er Jahren werden seitens der Automobilindustrie Anstrengungen unternommen, die Umweltfreundlichkeit von Verbrennungsmotoren durch Verbrauchs- und Schadstoffemissionsreduktionen zu verbessern. Neben dem Verbrennungsprozess bietet die Entwicklung von innovativen Werkstoffen, Produktionstechnologien sowie Steuerungs- und Regelungsmöglichkeiten weitere ökologische Optimierungspotentiale für das Gesamtkonzept des Automobils [6]. Eine der technisch sinnvollsten Maßnahmen zur Reduzierung des Kraftstoffverbrauches und damit der CO<sub>2</sub>-Emission ist die Weiterentwicklung von im Sauerstoffüberschuss betriebenen Motoren, wie z.B. den Diesel- und Otto-Magermix-Motoren, mit hohem Wirkungsgrad. Eines der Hauptprobleme dieser Motoren stellt jedoch die vom Gesetzgeber limitierte Emission an Stickstoffoxiden dar, da beim Betrieb mit mageren Kraftstoff-Luft-Gemischen die erforderlichen Reduktionsmittel nicht in ausreichendem Maße vorhanden sind. Die Automobilindustrie arbeitet daher gemeinsam mit den Katalysatorherstellern an der Entwicklung von neuen Katalysatorstechnologien, welche die NO<sub>x</sub>-Reduktion in einer oxidierenden Atmosphäre ermöglichen.

Die Entwicklung von Katalysatoren und neuen Konzepten zur Abgasreinigung ist ein sehr komplexer Prozess. Neben der Auswahl des katalytischen Materials beeinflussen bereits einfache Größen wie Länge, Zelldichte und Anströmung der verwendeten Monolithen oder die Beladung mit katalytisch aktivem Material das Verhalten des Katalysators. Da moderne Abgasnachbehandlungskonzepte für den mageren Motorbetrieb aus einer Kombination von mehreren hintereinander angeordneten Einzelsystemen bestehen, ist ein ho-

## 1. Einleitung

her Gesamtwirkungsgrad nur bei einem definiert aufeinander abgestimmten Betrieb der einzelnen Katalysatorsysteme möglich. Durch die schnell fortgeschrittene Erhöhung der Rechenleistung moderner Computersysteme ist es heutzutage üblich, durch numerische Simulation die optimalen Betriebsparameter einer komplexen Abgasanlage zu bestimmen. Durch diese Vorgehensweise wird im Vergleich zu einer rein empirischen Optimierung der Kosten- und Zeitaufwand für die Entwicklung deutlich gesenkt. Simulationen mit detaillierten Reaktionsmechanismen erlauben, sofern sie auf einer physikalisch und chemisch korrekten Beschreibung des Systems beruhen, ein besseres Kenntnis der im System ablaufenden Prozesse und bieten damit die Möglichkeit, die Eigenschaften des Katalysators zielgerichtet zu optimieren.

### 1.1. Aufgabenstellung

Durch die fortschreitende Verschärfung der gesetzlichen Abgasnormen für Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren und Industrieanlagen sind die Anforderungen an moderne Abgasnachbehandlungssysteme ständig gestiegen. Da eine rein innermotorische Optimierung des Verbrennungsprozesses zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nicht ausreichend ist, wird die Auslegung einer geeigneten Abgasanlage unverzichtbar. Für die Emissionsminderung mager betriebener Motoren müssen daher zunehmend Kombinationen unterschiedlichster Katalysatortechnologien, wie z.B. Oxidationskatalysator (DOC), Dieselpartikelfilter (DPF) und DeNO<sub>x</sub>-Systeme (NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator (NSC), Selektive Katalytische Reduktion (SCR)), herangezogen werden. Eine effektive Entwicklung derartiger komplexer Gesamtkonzepte ist nur durch die Verwendung von diversen Reaktormodellen, welche die während der Katalyse ablaufenden fundamentalen physikalischen und chemischen Prozesse für jedes Einzelsystem beschreiben, gestaltbar. Deren Entwicklung beruht jedoch überwiegend auf der Kalibrierung von Modellparametern anhand experimenteller Datensätze wodurch im allgemeinen die Übertragbarkeit auf Systeme mit variiertem katalytischer Aktivität trotz Beibehaltung derselben Aktivkomponente nicht zwingend sichergestellt ist und gegebenenfalls eine entsprechende Neuparametrierung erforderlich ist. Aufgrund dieser Schwäche wird bei der Auslegung bzw. Steuerung einer Abgasanlage von einem durch den Straßenbetrieb stark gealterten Katalysator ausgegangen, um die Einhaltung einer



## 1. Einleitung

gegebenen Abgasnorm über einen langen Zeitraum sicher zu gewährleisten. Durch eine modellseitige Implementierung der Deaktivierung während der Entwicklung ergeben sich enorme Optimierungspotentiale in Bezug auf Größe und somit auch Herstellungskosten der Gesamtanlage.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin die Korrelation zwischen katalytischer Oberfläche und Umsatzverhalten von Dieseloxydationskatalysatoren mit Platin als Aktivkomponente unter Variation von Beladung und Alterungszustand herzustellen. Die Auswahl von Platin beruht dabei auf der Tatsache, dass dieses neben zahlreichen anderen Edelmetallen, wie z.B. Palladium, in vielen Bereichen der Abgasnachbehandlung Verwendung findet und somit eine Übertragbarkeit der Korrelationen auf komplexere Katalysatoren mit mehreren Aktiv- oder Speicherkomponenten oder technischen Systemen aus bestehenden Serienfertigungen vollzogen werden kann. Bisher sind in neuester Zeit in der Literatur kaum detaillierte Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen Umsatzverhalten und Beladungs- bzw. Alterungszustand für Abgaskatalysatoren bekannt. Beispielsweise konnten Yang et al. [7] für das System Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem globalkinetischen Ansatz das Umsatzverhalten der CO-Oxidation durch eine Korrelation von Partikeldurchmesser und Reaktionsgeschwindigkeit für gealterte Proben abbilden. Das Umsatzverhalten von Dreiwegekatalysatoren (TWC) auf Palladiumbasis wurde von Kang et al. [8] in einem semi-mikrokinetischen Ansatz durch eine Korrelation von Beladung bzw. Fahrleistung und Reaktionsgeschwindigkeit erfolgreich untersucht.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit besteht in der Identifikation und dem Verständnis der für die Deaktivierung verantwortlichen Prozesse mittels einer tiefgreifenden physikalischen und chemischen Analyse von Katalysatorproben in einem relevanten und ausreichend großen Versuchsraum bezüglich der Beladung und Alterungstemperatur. In der heterogenen Katalyse ist die Dispersion des verwendeten Edelmetalls auf dem Katalysator maßgeblich für das Umsatzverhalten verantwortlich. Diese Größe ist experimentell durch Sorptionsuntersuchungen leicht zugänglich und dient daher in diesem Modellansatz als Skalierungsparameter (s. Abbildung 1.1) für die reaktionskinetischen Ansätze. Falls dieser Ansatz nicht greift ist zusätzlich der Einfluss von weiteren aus der Charakterisierung

## 1. Einleitung

gewonnenen Größen zu überprüfen und gegebenenfalls zu berücksichtigen.

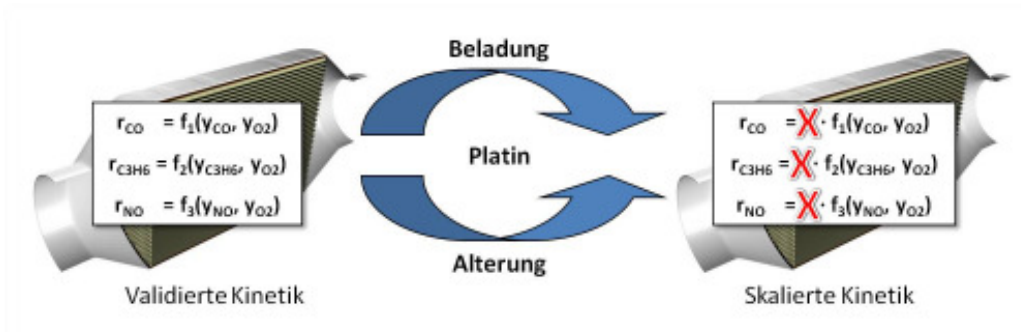


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung des gewählten mikrokinetischen Ansatzes; Skalierung der Kinetik für eine Variation der Platinbeladung und des Alterungszustands durch eine einfach zugängliche Katalysator Kenngröße

Das Umsatzverhalten der Katalysatoren wird im synthetischen mageren Abgas anhand der Oxidationsreaktionen von Kohlenmonoxid, Propen und Stickstoffmonoxid experimentell untersucht. Neben den einzelnen Schadstoffkomponenten in variierenden Anteilen werden zudem binäre bzw. ternäre Mischungen und abschließend Gaszusammensetzungen, die der Rohemission von typischen Betriebszuständen innerhalb eines Fahrzyklus entstammen, betrachtet. Die reaktionskinetische Untersuchung der monolithischen Katalysatorproben erfolgte ausschließlich in einer Flachbettreaktor-Versuchsanlage unter realistischen Strömungsbedingungen.

Simulationen mit prädiktivem Charakter erfordern die physikalisch und chemisch korrekte Modellierung aller beteiligten Prozesse. Zur Beschreibung der Vorgänge auf der katalytischen Oberfläche wird deshalb ein mikrokinetischer Ansatz gewählt. Der Reaktionsmechanismus besteht aus an Elementarschritten angenähererten Reaktionspfaden und wurde bereits erfolgreich zur Modellierung der Oberflächenreaktionen auf Platin im Bereich der Abgasnachbehandlung verwendet. Der Stofftransport von und zu der Katalysatoroberfläche wird durch Modelle für den Transport im Kanal und im Washcoat berücksichtigt. Die Verwendung detaillierter Transportmodelle ermöglicht die Validierung der Reaktionsmechanismen ohne einschränkende Annahmen über den Stofftransport. Da die Reaktionsmechanismen nur vom katalytischen Material abhängig sind, kann anhand von Rechnungen

## 1. Einleitung

mit und ohne Transportmodellen der Einfluss des Stofftransports ermittelt werden.

## 1.2. Literaturübersicht

### 1.2.1. Katalysatordeaktivierung

Im Laufe ihrer Lebensdauer deaktivieren Abgaskatalysatoren. Dieser Vorgang wird auch als Alterung bezeichnet und äußert sich in der Abnahme der Konvertierungsraten der Schadstoffe. Die sinkende katalytische Aktivität ist auf thermische (Sinterung) und chemische (Vergiftung) Prozesse zurückzuführen. Weiterhin wird die Lebensdauer eines Katalysators durch Verschmutzung und mechanischen Abrieb verkürzt, wobei die Stärke der Deaktivierung im Vergleich zu den zuvor erwähnten Prozessen als gering eingestuft [9] und im Folgenden nicht näher erläutert wird. Die Deaktivierung eines Katalysators kann durch unterschiedliche Alterungsmethoden, die über Korrelationen miteinander vergleichbar sind, erfolgen.

#### **Thermische Alterung**

Die thermische Alterung wird maßgeblich von den Parametern Temperatur, Dauer und Atmosphäre beeinflusst [7]. In einer Vielzahl von Studien wurde das Phänomen der irreversiblen Sinterung von Platinpartikeln auf unterschiedlichen Beschichtungen untersucht [10–14]. Durch die Bildung von flüchtigen Platinoxiden wird die Geschwindigkeit der Partikelsinterung unter oxidierenden Bedingungen bedeutend erhöht [11, 15–17], wodurch die thermische Schädigung von Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen bereits ab einer Temperatur von 600°C einsetzt [18–21]. In reduzierender und inerte Atmosphäre ist die Edelmetalldispersion bis zu einer Temperatur von 700°C stabil [12, 22]. Neben den oben genannten Hauptfaktoren für die thermische Alterung ist die Sinterungsneigung von Edelmetallpartikeln mit hoher Dispersion besonders ausgeprägt [23, 24]. Daher zeigt der zeitliche Verlauf der Dispersion während einer Alterungsprozedur ein exponentielles Verhalten, welches bereits nach wenigen Stunden in eine stationäre Phase übergeht [7].

## 1. Einleitung

Zur Beschreibung des Sinterungsmechanismus werden zwei unterschiedliche Modelle vorgeschlagen, welche sich grundlegend in der Beschreibung des Transports von Platin über die Katalysatoroberfläche unterscheiden [22]. In Abhängigkeit von den energetischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Platinatomen untereinander (Kohäsion) und dem Trägermaterial (Adhäsion), bewegen sich bei ausgeprägter Kohäsion bzw. Adhäsion die Platinpartikel als gesamte Einheit (crystalite migration) bzw. als einzelne Atome (atomic migration) über die Oberfläche.

Im realen Strassenbetrieb treten infolge von Temperaturspitzen, die durch schnelle Lastwechsel, Fehlzündungen und aktive Regeneration des Partikelfilters hervorgerufen werden, thermische Schädigungen am Katalysatorsystem auf [9, 25]. In technischen Systemen kommen Legierungen aus Platin und Palladium zum Einsatz, da die Anwesenheit von Palladium die Bildung von flüchtigen Platinoxiden inhibiert [26].

Neben der thermischen Alterung, die zur einer Vergrößerung der Partikel durch Sinterung führt, kann die Partikelgröße auch durch den Edelmetallgehalt bei der Herstellung des Katalysators gesteuert werden. Greift man bei der Präparation auf die Methode der Impregnierung zurück, ist die Anzahl der gebildeten Partikel fast unabhängig von der Salzkonzentration. Die mittlere Partikelgröße erhöht sich jedoch im Gegenteil dazu um den Faktor 0,6 [27].

### **Chemische Alterung**

Platinhaltige Katalysatoren sind ausgesprochen sensitiv gegenüber einer chemischen Vergiftung durch Verbindungen, welche mittels freier Elektronenpaare, wie z.B. Schwefeloxide, starke Bindungen ausbilden und als Folge die katalytisch aktiven Zentren für die Reaktanden blockieren [10]. Über die Länge des Katalysators betrachtet wird in einer bestimmten Zone die Vergiftung initiiert und breitet sich im weiteren zeitlichen Verlauf als Front über den gesamten Katalysator aus [25], wobei eine homogene Verteilung von Schwefel in der Tiefe des Trägermaterials vorliegt [28]. Der aus dem Kraftstoff und Motoröl stammende Schwefel wird bei einem mageren Verbrennungsprozess überwiegend zu

## 1. Einleitung

SO<sub>2</sub> und ein kleiner Anteil zu Sulfaten oxidiert. Innerhalb des Katalysators findet eine weitere Oxidation zu SO<sub>3</sub> statt, welches in Verbindung mit dem anwesenden Wasserdampf in geringen Anteilen zu Schwefelsäure umgesetzt wird. Die eigentliche Vergiftung findet durch die Reaktion von Schwefeltrioxid mit Platin unter Bildung von Platinsulfid statt, wodurch die Zahl der katalytischen Zentren verringert wird. Zudem erfolgt auf basischen (CeO<sub>2</sub>) oder amphoteren (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Trägermaterialien die Bildung von Sulfaten, welche eine deutlich geringere spezifische Oberfläche aufweisen. Das Trägermaterial ist somit durch seine Speicherkapazität in der Lage, die Vergiftung von Platin zu verzögern. Unter fetten Verbrennungsbedingungen wird H<sub>2</sub>S, das eine Vergiftung analog zu SO<sub>2</sub> verursacht, freigesetzt. Insgesamt werden etwa 5% des im Abgas vorhandenen Schwefels während der Vergiftung im Katalysator in Form von Sulfiden und Sulfaten gebunden. Die Stärke der Vergiftung durch die unterschiedlichen Schwefelspezies ist durch folgende Reihe gegeben: H<sub>2</sub>S > SO<sub>3</sub> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [10].

Durch die verschärfte gesetzliche Begrenzung des Schwefelgehalts in Kraftstoffen steigt zunehmend der relative Einfluss der motorölbasierten Kontamination (Zn, Ca, Mg, P, Si) bezüglich der chemischen Alterung. Zur erleichterten Regeneration von Partikelfiltern werden Dieselkraftstoffen Additive, wie z.B. Ferrocen (Fe), zugesetzt, die eine zusätzliche externe Kontaminationsquelle darstellen [10]. Unter realistischen Bedingungen liegen die Metalle vollständig reduziert vor und bilden mit Platin Legierungen mit geminderter Aktivität aus. Im Gegensatz dazu erfolgt die Vergiftung mit Phosphor über eine oberflächliche Maskierung von Platin und Blockierung der Poren des Trägermaterials. Etwa 70% des im Abgas vorkommenden Phosphor wird im Katalysator unabhängig von der Anwesenheit von Platin ausschließlich als Phosphat gebunden. Im Gegensatz zur uniformen Verteilung von Schwefel kumuliert Phosphor am Katalysatoreingang und in den obersten Schichten des Trägermaterials [28].

### Alterungsmethoden

Von Seiten der Automobil- und Katalysatorhersteller wurden bereits eine Vielzahl von Alterungszyklen entwickelt, um künstlich die Haltbarkeit von Katalysatoren in einer mög-

## 1. Einleitung

lichst kurzen Zeit zu testen [29, 30]. Prinzipiell lassen sich diese in folgende Methoden einteilen [9]:

- Alterung im Straßengebrauch
- Alterung am Motorprüfstand
- Ofenalterung

Die Alterung im Straßengebrauch deckt dabei am besten die in der Realität auftretenden Fahrsituationen ab. Jedoch bleibt diese Methode nur Prototypen vorbehalten, da hierbei ein kompletter Lebenszyklus eines Katalysators von etwa 100000 km abgedeckt werden soll und sich somit der Zeit- und Kostenaufwand auf einem sehr hohem Niveau abspielt. Am Motorprüfstand lassen sich neben den realistischen Bedingungen auch untypische Betriebsmuster durchfahren, die zur Reduktion der für die Alterung benötigten Zeit dienen. Bei der Ofenalterung wird der Katalysator in einer oxidierenden Atmosphäre unrealistisch hohen Temperaturen ausgesetzt, wodurch eine rein thermische und homogene Alterung in kürzester Zeit mit geringem Aufwand leicht abzubilden ist. Die Betrachtung der chemischen Alterung sowie die im Realbetrieb auftretenden Aktivitätsgradienten im Katalysator werden hierbei nicht abgebildet.

### 1.2.2. Struktursensitivität

Die Katalyse ist ein Phänomen welches ausschließlich Oberflächenatomen vorbehalten ist. Atome in der Volumenphase sind aus katalytischer Sicht als Verschwendung anzusehen. Daher sollten aktive Materialien, wie z.B. Platin, in möglichst kleinen Partikeln vorliegen, um ein hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu erlangen. Der zahlenmäßige Anteil von Oberflächenatomen ist durch die Dispersion ( $D$ ) definiert. Anhand von Modellrechnungen lassen sich theoretische Beziehungen zwischen dem Partikeldurchmesser und der Dispersion herleiten [31]. Diese sind links in Abbildung 1.2 für einen kugelförmigen Edelmetallpartikel dargestellt. Der Bereich bis zu einem Partikeldurchmesser von 5 nm ist wissenschaftlich von besonderem Interesse, da hier der Übergang der Eigenschaften eines Einzelatoms und der Volumenphase stattfindet [27]. Für die Interpretation der katalytischen Eigenschaften ist die Kenntnis über die Partikelgrößen entscheidend, da mit

## 1. Einleitung

abnehmendem Partikeldurchmesser die Zahl an koordinativ ungesättigten Atomen zunimmt und sich somit auch die physikalischen Eigenschaften verändern.

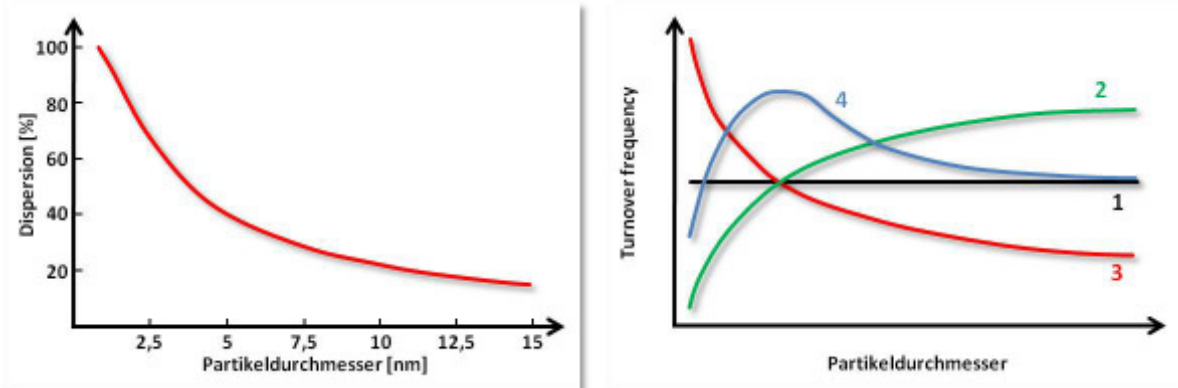


Abbildung 1.2.: Abhängigkeit der Dispersion und Turnover frequency von dem Partikeldurchmesser. (1) strukturinsensitiv, (2)-(4) struktursensitiv [27]

Seit mehr als 50 Jahren sind katalytische Reaktionen bekannt, deren Raten pro Einheitsfläche oder Turnover frequency (TOF) von der Partikelgröße abhängen und somit als *struktursensitiv* bezeichnet werden. Falls keine Abhängigkeit von der Partikelgröße besteht, wird die Reaktion als *strukturinsensitiv* definiert. Die Ausprägung der Struktursensitivität ist nicht für alle katalytischen Reaktionen identisch. Prinzipiell können jedoch drei verschiedene Abhängigkeiten (s. Abbildung 1.2 rechts, (1) strukturinsensitiv, (2)-(4) struktursensitiv) der TOF von der Partikelgröße beobachtet werden [27]. Neben einer Erhöhung bzw. Absenkung der TOF mit zunehmendem Partikeldurchmesser sind auch Maxima bei definierten Partikelgrößen bekannt. Bei sehr großen Partikeldurchmessern ist die TOF aller drei Ausprägungen stationär und es liegt eine strukturinsensitive Reaktion vor. Dieses Phänomen ist dadurch zu erklären, dass mit zunehmender Partikelgröße das Verhältnis der einzelnen Oberflächenplätze, wie z.B. Fläche und Kante, fast vollständig in Richtung der Flächenplätze verschoben wird und dadurch global gesehen die Abhängigkeit der TOF auf diversen Adsorbatplätzen, welche an sich unverändert bleibt, vernachlässigbar wird. Unter Annahme von identisch aktiven Flächenplätzen kann anhand von Modellrechnungen [32] ab einer Partikelgröße von etwa 10nm (systemabhängig) von einer strukturinsensitiven Reaktion ausgegangen werden.

## 1. Einleitung

Das Vorliegen unterschiedlicher Oberflächenplatzverhältnisse in Abhängigkeit von der Partikelgröße wirkt sich bei struktursensitiven Reaktionen nicht nur auf die Reaktionsrate pro aktivem Zentrum, sondern zudem auch auf die Produktselektivität aus. Die Interpretation der Produktselektivität erfordert eine detaillierte Charakterisierung der vorliegenden Oberflächensituation mittels geeigneter spektroskopischer Methoden [33], da bereits kleine Verunreinigungen (Cl, S, C) durch die Präparation auf die Oberfläche gelangen und die Selektivitäten merklich beeinflussen [27].

Die Struktursensitivität sowie Produktselektivität ist durch die Betrachtung von Partikeln mit identischer und perfekter geometrischer Form anschaulich erklärbar. Jedoch unterliegen die Partikel in der Realität einer natürlichen Größenverteilung sowie einer statistischen Verteilung von Oberflächendefekten. Weiterhin ist die Oberfläche von kleinen Partikeln nicht als rigide anzusehen, sondern unterliegt einer fortwährenden, wenn auch nur sehr geringen, Bewegung. Adsorbierte Moleküle mit starker Wechselwirkung können eine morphologische Veränderung der Oberfläche herbeiführen. Kohlenmonoxid ist z.B. in der Lage, durch die Bildung von Carbonylen einzelne Atome aus Rhodiumpartikeln herauszulösen und diese dadurch auseinander zu brechen [34]. Bei Partikeln unter einem Durchmesser von 2 nm, welche im allgemeinen als nichtmetallisch anzusehen sind [27], wird die Reaktivität der Adsorbate zusätzlich durch elektronische Effekte beeinflusst. Aufgrund der zahlreichen genannten Effekte ist eine genaue Zuordnung der Ursachen von morphologieabhängigen Partikeleigenschaften nur bedingt möglich. Für einen noch detaillierteren Einblick sei an dieser Stelle an die Arbeit von Che et al. verwiesen [35].

### **Struktursensitivität der Oxidationreaktionen auf Platin**

Die CO-Oxidation wird im allgemeinen als struktursensitiv angesehen, da diese auf großen Partikeln schneller abläuft. Zafiris bzw. Arnby konnten diesen Trend für Partikelgrößen zwischen 2 und 14 nm bzw. 2 und 7 nm Durchmesser experimentell bestätigen und erklären den Unterschied durch die auf großen Partikeln leichter stattfindende Desorption von CO, welche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Zündung der CO-Oxidation



## 1. Einleitung

darstellt [36, 37]. In einer neueren Studie schlägt Vaccaro eine detailliertere Erklärung für die Aktivitätsunterschiede vor. Erstens wird durch die geringere Bindungsenergie für Sauerstoff auf großen Partikeln die Aktivität gesteigert, zweitens stehen auf großen Partikeln geometrisch gesehen mehr aktive Zentren mit höherer Reaktionsrate für die CO-Oxidation zur Verfügung und drittens können große Partikel ihren metallischen Charakter in oxidierender Atmosphäre leichter erhalten, wohingegen auf kleinen Partikeln Sauerstoff mit ionischem Charakter bindet und somit die Aktivität verringert [38].

Im Falle der CO-Oxidation ist bezüglich der Struktursensitivität die Atmosphäre ausschlaggebend. So verhält sich die CO-Oxidation unter CO-reichen Bedingungen, bei denen die katalytische Oberfläche überwiegend mit CO bedeckt ist, strukturinsensitiv [39, 40]. Auf der anderen Seite wurde die CO-Oxidation im Sauerstoffüberschuss an Einkristallen [41], geträgerten Modellsystemen [42] und geträgerten technischen Systemen [43, 44] als struktursensitiv identifiziert.

Gracia konnte nachweisen, dass die Reaktionsrate für die CO-Oxidation auf planaren Flächen um mindestens eine Größenordnung im Vergleich zu den Eckplätzen erhöht sein muss, um die selbst experimentell beobachtete Struktursensitivität [45] anhand von Monte-Carlo-Simulationen [46] nachzubilden.

Im Vergleich zur CO-Oxidation wird die Struktursensitivität der Propenoxidation in der Literatur kontrovers diskutiert. Einerseits konnten Marecot et al. experimentell nachweisen, dass mit abnehmendem Partikeldurchmesser die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt und somit die Zündtemperatur der Propenoxidation fällt [47]. Dieses Verhalten soll auf der schnelleren Spaltung der Doppelbindung, welche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, auf Ecken- und Kantenplätzen der Platinpartikel beruhen. Andererseits stellten Carballo und Burch das Gegenteil fest, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser die TOF zunimmt. Sie begründen diese Beobachtung, analog zur CO-Oxidation, durch die raschere Oxidation auf Terrassenplätzen, da hier die Adsorbate von Propen und Sauerstoff schwächer an Platinatome gebunden sind und somit eine höhere Reaktivität einhergeht [48, 49]. In einer aktuelleren experimentellen Studie der Struktursensitivität der

## 1. Einleitung

Propenoxidation konnte keine Abhängigkeit der TOF von der Partikelgröße festgestellt werden [37]. Trotz der kontroversen Diskussion besteht Einigkeit darüber, dass die Ausprägung der Struktursensitivität im Vergleich zur CO-Oxidation als viel geringer einzustufen ist, sofern man überhaupt von Struktursensitivität sprechen kann.

Die NO-Oxidation wird in der Literatur eindeutig als struktursensitiv angesehen, wobei die TOF mit zunehmendem Partikeldurchmesser ansteigt [50–55]. Trotz der einheitlichen Auffassung werden die Ursachen in keiner der zitierten Arbeiten detailliert erläutert. Man geht prinzipiell davon aus, dass aus geometrischen Gesichtspunkten durch die erhöhte TOF bei großen Partikeln darauf zurückzuführen seien, dass die NO-Oxidation auf Terrassenplätzen besser als auf Ecken- oder Kantenplätzen katalysiert werden kann. Diese Aussage ist jedoch skeptisch zu beurteilen, da neben der Partikelgeometrie der Oxidationszustand von Platin einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen kann (s. Abschnitt 1.2.3). Der Grad der Struktursensitivität kann dabei in Abhängigkeit von dem verwendeten Trägermaterial stark variieren, jedoch ist dieser Effekt verglichen mit der Partikelgrößenabhängigkeit als untergeordnet zu betrachten. Xue et al. konnten für die NO-Oxidation bei Pt/SiO<sub>2</sub> eine stark ausgeprägte, bei Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine leichte und bei Pt/ZrO<sub>2</sub> keine Struktursensitivität feststellen [51].

### 1.2.3. Platinoxidbildung

In zahlreichen Studien wurde bei stationären und dynamischen Experimenten zur NO-Oxidation mit Platinkatalysatoren unter sauerstoffreichen Bedingungen ein zeitlich langsamer Umsatzrückgang festgestellt, welcher auf die Deaktivierung von Platin durch das Oxidationsprodukt NO<sub>2</sub> zurückzuführen ist [52, 55–61]. Neben der Oxidation von Platin durch NO<sub>2</sub> konnte zudem eine Deaktivierung durch molekularen Sauerstoff beobachtet werden, wobei dessen desaktivierende Wirkung wesentlich geringer, verglichen mit NO<sub>2</sub>, zu bewerten ist. Dieses Phänomen ist kinetisch bedingt. So erhöht sich der NO-Umsatz mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration, sinkt aber bei tiefen Temperaturen mit steigender NO-Konzentration, da eine Erhöhung der NO-Konzentration gleichzeitig zu einer höheren Konzentration an NO<sub>2</sub> führt, welches eine rasche Oxidation von Platin herbeiführt [57].

## 1. Einleitung

Eine Behandlung des Katalysators mit  $\text{NO}_2$  bewirkt nicht nur eine Minderung der katalytischen Aktivität gegenüber der  $\text{NO}$ -Oxidation, sondern desaktiviert das Edelmetall auch gegenüber der Rückreaktion, der  $\text{NO}_2$ -Dissoziation [52].

Die oxidative Deaktivierung von Platin durch  $\text{NO}_2$  oder  $\text{O}_2$  ist als reversibler Prozess anzusehen. Olsson et al. konnten zumindest teilweise eine Regeneration von Platin in Inertgas bei  $350^\circ\text{C}$  in kurzer Zeit erreichen [52]. Eine erfolgreiche vollständige Reaktivierung benötigt hingegen eine oxidative bzw. reduktive Atmosphäre. So kann durch eine oxidative thermische Behandlung bei  $650^\circ\text{C}$  an Luft bzw. eine reduktive Behandlung mit Reduktionsmitteln, wie z.B. Ammoniak oder  $\text{NO}$ , bei  $250^\circ\text{C}$  die ursprüngliche Aktivität wieder hergestellt werden. Die Anwendung hoher Temperaturen zur umfassenden thermischen Regeneration lassen den Schluss zu, dass die Deaktivierung durch die Bildung von Platinoxid nicht auf der Blockierung von Platinoberflächenplätzen durch chemisorbierte Sauerstoffatome, analog zur Vergiftung eines Platinkatalysators durch  $\text{CO}$ , beruht, sondern auf einer chemischen Umwandlung des katalytisch aktiven Materials [57].

Die Platinoxidbildung wird neben der Gasatmosphäre zusätzlich von der Zusammensetzung des Washcoats stark beeinflusst. Fridell et al. haben bei der Untersuchung der Systeme  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  festgestellt, dass zwar ausnahmslos eine Deaktivierung mittels  $\text{NO}_2$  stattfindet, jedoch wird die Oxidation des Edelmetalls durch die Verwendung von sauren bzw. basischen Oxiden als Trägermaterial erschwert bzw. begünstigt. Die Abhängigkeit von der Anwesenheit basischer Zusätze konnte zudem durch den direkten Vergleich zwischen den Systemen  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pt}/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bestätigt werden [56]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass saure Träger aufgrund ihrer Elektrophilie die Elektronendichte des 5d-Bandes von Platin vermindern, was die Wahrscheinlichkeit einer Oxidation des Edelmetalls, bei der Platin gegenüber Sauerstoff als Elektronendonator fungiert, herabsetzt [56].

Anhand von experimentellen Untersuchungen konnte eine Korrelation zwischen Oxidationsgrad und Größe der Platinpartikel erstellt werden, die eine Zunahme von Oxidationsgrad sowie Geschwindigkeit der oxidativen Desaktivierung mit abnehmendem Partikel-

## 1. Einleitung

durchmesser beschreibt [58, 62–65], wobei der Trend nur unterhalb eines Partikeldurchmessers von 2 nm gültig ist. Diese Abhängigkeit kann zudem als Erklärung für die Beobachtungen von Xue et al. [51] und vielen weiteren Autoren (s. Abschnitt 1.2.2) bezüglich der Struktursensitivität der NO-Oxidation dienen. Anschaulich kann die oben gefundene Korrelation dadurch beschrieben werden, dass die Oberflächen großer Platinpartikel mehrheitlich Atome mit hoher Koordinationszahl aufweisen, wodurch der für die Oxidation erforderliche Bindungsbruch zu ihren Nachbaratomen im Partikel erschwert wird. Mittels Modellrechnungen konnte dies für Pt(110)- und Pt(111)-Oberflächen bestätigt werden, da auf dem System Pt(110), welches eine geringere Koordinationszahl der Atome aufweist, eine stärkere Bindung zwischen Platin und Sauerstoff errechnet wurde [66].

Die Temperaturabhängigkeit der Platinoxidbildung während der NO-Oxidation wurde in mehreren Studien mittels stationären und dynamischen Experimenten untersucht [57, 67, 68]. Hauptmann et al. beobachteten bei dynamischen Versuchen zur Zündung und zum Erlöschen der NO-Oxidation, dass die Zündung der Reaktion bei niedrigeren Temperaturen als das Erlöschen stattfindet. Ein normales Hystereseverhalten ist bei der Oxidation von Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffen bereits bekannt und wird durch das Blockieren (Vergiften) der Oberfläche mit Adsorbaten vor der Reaktionszündung verursacht. Jedoch findet hierbei das Erlöschen der Reaktion bei niedrigeren Temperaturen als die Zündung, also invers zur NO-Oxidation, statt [67]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die Anwesenheit von NO bei niedrigen Temperaturen der Katalysator vollständig regeneriert wird, da die Zündtemperatur der NO-Oxidation bei einem zweiten direkt nachgeschalteten Hystereseverlauf identisch mit der des ersten Hystereseverlaufs ist. Després et al. konnten im Gegenzug die sogenannte inverse Hysterese der NO-Oxidation nicht experimentell auf einem bereits deaktivierten Katalysator nachbilden, da dieser im Verlauf des Experiments durch die Anwesenheit von NO regeneriert wurde [57].

Das Ausmaß der zweiten inversen Hysterese hängt sowohl vom durchfahrenen Temperaturbereich, der Rampensteigung sowie von der NO-Konzentration im NO/O<sub>2</sub>-Eduktgemisch ab. Tiefe Temperaturen und hohe NO-Konzentrationen begünstigen die Reduktion des im Laufe des ersten Versuchs gebildeten Platinoxids, was zu einer fast vollständigen Regene-

## 1. Einleitung

rierung des Katalysators und somit zu einer der ersten fast identischen zweiten Hysterese-kurve führt [67] (s. Abbildung 1.3 1. und 2. Lauf). Wird das Erlöschen der NO-Oxidation nicht durch eine Temperaturerniedrigung herbeigeführt findet keine Wiederherstellung der katalytischen Aktivität statt, was sich darin äußert, dass der NO-Umsatz auf dem Hysteresenast eines oxidierten Platin-Katalysators verbleibt [68] (s. Abbildung 1.3 3. Lauf).

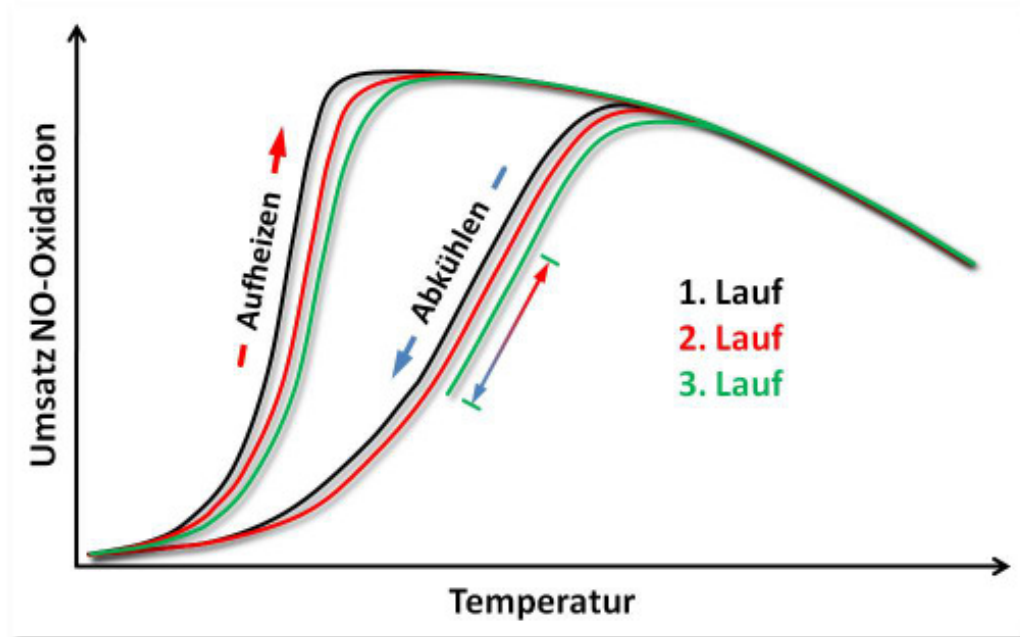


Abbildung 1.3.: Schematischer Verlauf der inversen Hysterese während der NO-Oxidation in Abhängigkeit von der Anzahl der Durchläufe und durchfahrenen Temperaturbereiche (3. Lauf)

Anhand von stationären Versuchen zur NO-Oxidation konnten Hauptmann et al. [67] nachweisen, dass die inverse Hysterese prinzipiell wesentlich geringer im Vergleich zu den dynamischen Versuchen zur Zündung und zum Erlöschen der NO-Oxidation ausgeprägt ist. Daher ist die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Deaktivierungsreaktionen und den Reaktionen, die für die Regeneration des Katalysators verantwortlich sind, als sehr langsam anzusehen [68].

### 1.2.4. Simulation in der Abgasnachbehandlung

Begonnen wurde mit der Simulation von monolithischen Katalysatoren bereits Ende der Sechzigerjahre, wobei sich erste Arbeiten mit der Beschreibung des Aufheizverhaltens beschäftigten. Darauf aufbauend wurden die Modelle um Impuls- und Stofftransportbilanzen wie auch chemische Reaktionen erweitert. In den letzten Jahren sind immer detailliertere Beschreibungen der chemischen Reaktionen und Stofftransportvorgänge in die bestehenden Modelle implementiert worden. Die Einführung neuer Katalysatortypen und hochentwickelter Washcoats führte ebenfalls zu immer mehr Modellerweiterungen [69].

Die Reaktionsmechanismen der Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids sowie der Reduktion der Stickoxide fast aller monolithischen Katalysatormodelle basieren auf den Arbeiten von Voltz et al. [70] (Oxidationsreaktionen) und von Subramaniam und Varma [71] (Reduktionsreaktion). Die Reaktionen werden hier nicht durch Elementarreaktionen, sondern durch eine Langmuir-Hinshelwood-Reaktionskinetik beschrieben. Diese besteht aus globalen Reaktionen der betrachteten Komponenten und einem Inhibierungsterm, der die gegenseitige Behinderung bei der Ad-/Desorption beschreibt.

Bei dieser Vorgehensweise werden keine fundierten Beschreibungen der ablaufenden Prozesse modellseitig abgedeckt. Bei einer starken Vereinfachung des Massentransports oder der Vernachlässigung des Washcoats kann dies zu einer Kopplung von Transport und Reaktionskinetik in den globalkinetischen Parametern führen, wodurch die Extrapolationsfähigkeit des Modells stark verringert und somit eine Neukalibrierung der Parameter erforderlich ist. Für eine detaillierte Beschreibung der Vorgänge sind daher verschiedene Ebenen physikalischer und chemischer Prozesse zu separieren, wodurch eine Extrapolation der chemischen Modelle für einen weiten Versuchsraum tragbar ist.

Für das System Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden mittlerweile alle in der Abgaskatalyse relevanten Reaktionen durch eine Vielzahl in der Literatur aufgeführte Mechanismen detailliert beschrieben:

- CO-Oxidation [72–77]

## 1. Einleitung

- HC-Oxidation [72–77]
- NO-Oxidation [55, 57, 58, 61, 72–74, 76, 78]
- NO<sub>x</sub>-Reduktion [24, 72–75, 77, 79–81]
- N<sub>2</sub>O-Bildung [24, 72–77, 79, 81]
- NH<sub>3</sub>-Bildung [79, 81]

Die Aktivität eines Katalysators wird neben anderen Effekten (s. Abschnitte 1.2.3, 1.2.2, 1.2.1) maßgeblich durch die Anzahl der aktiven Zentren bestimmt [82]. Daher wurde bereits in mehreren globalkinetischen Ansätzen für kommerzielle Pt-DOCs [83–85] versucht, mittels der katalytisch aktiven Oberfläche als unabhängige Variable die Reaktionsgeschwindigkeit zur Beschreibung des Umsatzverhaltens zu adaptieren. In einem semi-mikrokinetischen Modell konnte das Umsatzverhalten in einem ähnlichen Ansatz für Pd/Ce/Zr-Schüttungen vorausbestimmt werden [8]. Allerdings gab es bislang keinen umfassenden experimentellen Beweis, ob dieses Vorgehen anwendbar und auch für eine Veränderung der katalytisch aktiven Oberfläche durch thermische Alterung gültig ist. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Untersuchungen durchgeführt.

Die Beschichtung mit Edelmetall kann über das Herstellungsverfahren sehr genau über die Katalysatorlänge (zone coating) eingestellt werden, um bessere Ergebnisse für die betrachtete Applikation zu erzielen [86]. Das Umsatzverhalten kann hier durch eine ortsabhängige katalytische Oberfläche beschrieben werden [83] oder im umgekehrten Fall mit einem validierten mikrokinetischen Modell sogar durch die Berechnung der idealen Verteilung der Aktivkomponenten gesteigert werden [87].

Neben der Korrelation des Umsatzes mit der katalytischen Oberfläche wurden in der Literatur weitere charakteristische Kenngrößen von Katalysatoren herangezogen. So wurden beispielsweise Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Beladung [8, 88], der Partikelgröße [7] oder der Fahrleistung [8] skaliert.





## **2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen**

### **2.1. Grundlagen der motorischen Verbrennung**

Die am häufigsten im Kraftfahrzeug verwendeten Antriebsmaschinen sind Verbrennungskraftmaschinen, welche ihre Leistung in zyklischer Abfolge durch die Umwandlung der im Kraftstoff gebundenen chemischen Energie in Wärme (Verbrennung) und durch das Umsetzen dieser Wärme in mechanische Arbeit (Expansion) im Inneren des Brennraums erzeugen. Zur Verbrennung des aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Kraftstoffes wird Sauerstoff benötigt, der mit der Luft zugeführt wird. Die Gemischbildung kann dabei außerhalb bzw. innerhalb des Brennraums erfolgen, wodurch vor der Zündung ein homogenes bzw. heterogenes Luft-Kraftstoffgemisch vorliegt. Die Zündung an sich wird durch einen elektrischen Funken (Ottomotor) oder durch das Überschreiten der Zündtemperatur des Kraftstoffs während der Verdichtung (Dieselmotor) ausgelöst.

Bei Verbrennungsmaschinen mit offener Prozessführung und innerer Verbrennung ist nach jeder Arbeitsleistung ein Ladungswechsel zum Austausch der Verbrennungsgase durch frische Verbrennungsluft notwendig, der bei modernen Kraftfahrzeugmotoren mit Direkteinspritzung ausschließlich nach dem Viertaktverfahren vollzogen wird. Dieses bietet im Vergleich zum Zweitaktverfahren eine bessere Zylinderfüllung, welche jedoch nur mit einem erhöhten Bauaufwand und Nutzung jeder zweiten Umdrehung zur Arbeitserzeugung erreichbar ist. Im Folgenden werden das Viertaktverfahren mittels Abbildung 2.1 erläutert.

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

- **1. Takt (Ansaugen)**

Kurz vor dem oberen Totpunkt des Kolbens (OT) öffnet das Einlassventil bei noch geöffnetem Auslassventil. Zur Unterscheidung zum Zünd-OT (ZOT), bei dem die Verbrennung initiiert wird, nennt man diese Stellung den Überschneidungs-OT (ÜOT), da sich in diesem Bereich die ansonsten strikt getrennten Einlass- und Auslassvorgänge überschneiden. Kurz nach ÜOT schließt das Auslassventil und bei geöffnetem Einlassventil kann der sich nach unten bewegende Kolben Frischluft ansaugen.

- **2. Takt (Verdichten)**

Nach dem Passieren des unteren Totpunktes des Kolbens (UT) schließt kurz darauf das Einlassventil und der Kolben bewegt sich zum OT zurück. Die dafür benötigte mechanische Arbeit stammt aus der Schwungmasse des Kolbens bzw. bei Mehrzylindermotoren von einem Zylinder im Arbeitstakt über die Kurbelwelle. Die Luft im Zylinder wird auf einen Bruchteil seines ursprünglichen Volumens verdichtet, wodurch bei Ottomotoren bzw. Dieselmotoren ein Verdichtungsverhältnis von 10:1 bzw 20:1 erreicht wird.

- **3. Takt (Verbrennen)**

Kurz vor dem Erreichen des OT wird beim Benziner die Zündung und beim Dieselmotor die Voreinspritzung ausgelöst. Der genaue Zeitpunkt ist dabei abhängig von Last und Drehzahl. Nach dem oberen Totpunkt, beim Dieselmotor folgt noch die Haupteinspritzung, verbrennt die Gemischladung selbständig weiter. Der Kolben bewegt sich in Richtung des UT, das Brenngas verrichtet mechanische Arbeit am Kolben und kühlt sich dabei ab. Bei einem Restdruck von vier bzw. drei bar bei Otto- bzw. Dieselmotoren öffnet sich das Auslassventil kurz vor dem UT.

- **4. Takt (Ausstoßen)**

Sobald der Kolben den UT durchlaufen hat, erfolgt mit der Aufwärtsbewegung der Ausstoß der Verbrennungsgase aus dem Zylinder. Am Ende des Ausstoßtaktes wird wiederum der ÜOT durchlaufen, wobei das Einlassventil geöffnet wird, bevor der Kolben den oberen Totpunkt erreicht und bevor das Auslassventil geschlossen hat.

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

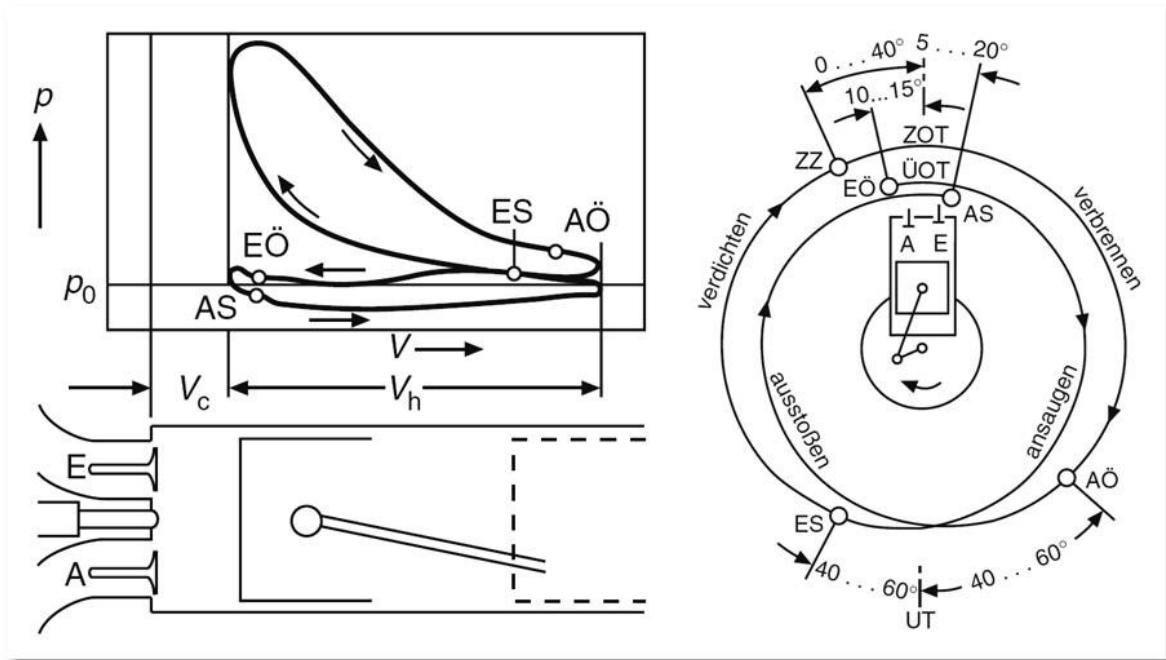


Abbildung 2.1.: Viertakt-Verfahren:  $pV$ -Diagramm, Arbeitsspiel und Steuerdiagramm.

Auslass(A), Auslass öffnet (AÖ), Auslass schließt(AS), Einlass(E), Einlass öffnet(EÖ), Einlass schließt(ES), oberer Totpunkt(OT), Überschneidungs-OT(ÜOT), Zünd-OT(ZOT), unterer Totpunkt(UT), Zündzeitpunkt(Z); Kompressionsvolumen( $V_c$ ), Zylinderhubvolumen( $V_h$ ) [89]

Zur Verbrennung ist ein zündfähiges Gemisch aus Kraftstoff und Sauerstoff erforderlich. Fossile Kraftstoffe für moderne Verbrennungsmotoren bestehen größtenteils aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff kommt aus der Luft, welche zu 78,08% aus Stickstoff, 20,95% aus Sauerstoff, und geringe Mengen an Edelgasen besteht. Für die vollständige Verbrennung von 1 kg Kraftstoff (Superbenzin) sind ca. 14,7 kg Luft notwendig. Die Gemischzusammensetzung wird im Allgemeinen durch das Luftverhältnis (Luftzahl)  $\lambda$  charakterisiert, welches als Verhältnis von der tatsächlich zugeführten Luftmasse zu der zur stöchiometrischen Verbrennung benötigten Luftmasse definiert ist.

$$\lambda = \frac{\text{tatsächlich zugeführte Luftmasse}}{\text{zur stöchiometrischen Verbrennung benötigte Luftmasse}} \quad (2.1)$$

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

Das Luftverhältnis stellt einen der wichtigsten Betriebsparameter des Verbrennungsmotors dar und wirkt sich direkt auf den Kraftstoffverbrauch sowie die Abgaszusammensetzung aus. Die Luftzahl des stöchiometrischen Gemisches beträgt  $\lambda = 1$ . Bei  $\lambda > 1$  (Luftüberschuss) spricht man von einem mageren und bei  $\lambda < 1$  (Luftmangel) von einem fetten Gemisch. Die  $\lambda$ -Werte der zündfähigen homogenen Gemische liegen im Bereich zwischen 0,6 und 1,6 [90]. Homogen betriebene Otto-Motoren mit Drei-Wege-Katalysatoren arbeiten im Bereich  $0,98 < \lambda < 1,02$  [90], während direkteinspritzende Otto-Motoren mit Ladungsschichtung bis über  $\lambda \sim 4$  abmagerbar sind [89, 91]. Diesel-Motoren arbeiten prinzipiell unter mageren Bedingungen, wobei in Abhängigkeit von der Reibleistung des Motors im Mittel  $\lambda$ -Werte zwischen 1,05 und 8 gefahren werden [91]. Dabei können durch die Inhomogenität des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Diesel-Motor lokal variierende Luftverhältnisse zwischen  $\lambda = \infty$  (reine Luft) und  $\lambda = 0$  (reiner Kraftstoff) vorkommen [90, 92]. Die eigentliche Verbrennung im Dieselmotor findet im engen Bereich von  $0,3 < \lambda < 1,5$  statt [90].

Bei Otto-Motoren wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch auf ca. 20-30 bar verdichtet, wodurch sich die Temperatur auf 400-500°C erhöht, aber dennoch unter der Grenztemperatur für die Selbstentzündung liegt [91]. Diese soll technisch möglichst vermieden werden, da eine unkontrollierte (klopfende) Verbrennung zu thermischen und mechanischen Belastungen und Klopfgeräuschen des Motors führt. Die Zündung des Gemisches erfolgt extern durch einen Zündfunken bzw. eine Zündkerze. Bei der Verbrennung werden im Zylinder Temperatur bis 2500°C erreicht [91].

Im Fall von Diesel-Motoren wird die Luft im Zylinder bis auf 55 bar (Saugmotor) bzw. 110 bar (Lademotor) komprimiert, was zu Kompressionsendtemperaturen von 700-900°C führt [90]. Durch den hohen Druck und Temperatur sowie die entsprechende Zündwilligkeit von Diesel wird gewährleistet, dass der eingespritzte Kraftstoff sofort zündet. Die maximale Verbrennungstemperatur ist im Vergleich zum Otto-Motor niedriger und liegt bei ca. 2000°C [91].

Otto- und Diesel-Kraftstoffe unterscheiden sich deutlich in ihrer Zusammensetzung. Ben-

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

zin enthält mehr als 200 unterschiedliche Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die Vielfalt beim Diesel ist dabei noch größer. Die Verbindungen lassen sich schematisch in Paraffine, Olefine, Naphtene und Aromaten einteilen [89, 91, 93]. Otto-Kraftstoff besteht aus Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 11 C-Atomen, während im Diesel-Kraftstoff Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 20 C-Atomen vorhanden sind [93].

### 2.2. Schadstoffkomponenten des motorischen Abgases

Die in Abschnitt 2.1 erwähnten Betriebsbedingungen (Luftverhältnis, Kompressionsdruck, Kompressions- und Verbrennungstemperatur) sowie die Kraftstoffzusammensetzung beeinflussen unmittelbar die Zusammensetzung des Rohabgases. Bei der vollständigen Verbrennung eines nur aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Kraftstoffs enthält das Abgas die Komponenten Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid und Stickstoff. Bei der realen Verbrennung treten zusätzlich zu diesen Bestandteilen auch die Produkte unvollständiger Verbrennung Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) sowie die unerwünschten Nebenprodukte Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) und Partikel (PM) auf. Der Einfluss des Luftverhältnisses auf die Schadstoffemissionen von CO, HC und ( $\text{NO}_x$ ) ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Für Luftverhältnisse  $\lambda \geq 1$  ist genügend Sauerstoff vorhanden, um den Brennstoff theoretisch vollständig zu verbrennen. Tatsächlich läuft jedoch bei solchen Luftverhältnissen die Verbrennung auch unter idealen Bedingungen maximal bis zum chemischen Gleichgewicht, also immer unvollständig ab. Dadurch liegen nach der Verbrennung auch bei ausreichendem Sauerstoffangebot immer gewisse Mengen an CO und HC vor [94]. Bei Luftverhältnissen  $\lambda < 1$  kann der Brennstoff infolge von Sauerstoffmangel nicht vollständig verbrennen. Bei allen Luftverhältnissen kann die Verbrennung darüber hinaus unvollkommen ablaufen, da beispielsweise der Sauerstoff nicht ideal mit dem Brennstoff gemischt ist oder bestimmte Reaktionen so langsam ablaufen, dass das chemische Gleichgewicht nicht erreicht wird.

Die Bildung von HC, CO und  $\text{NO}_x$  ist in erster Linie vom lokalen Luftverhältnis  $\lambda$  und der damit gekoppelten Verbrennungstemperatur abhängig. Während CO und HC als Produkte der unvollständigen Verbrennung bei fettem Gemisch  $\lambda < 1$  ansteigen, wird die Stickoxidbildung durch eine hohe Temperatur bei ausreichendem Sauerstoffangebot be-

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

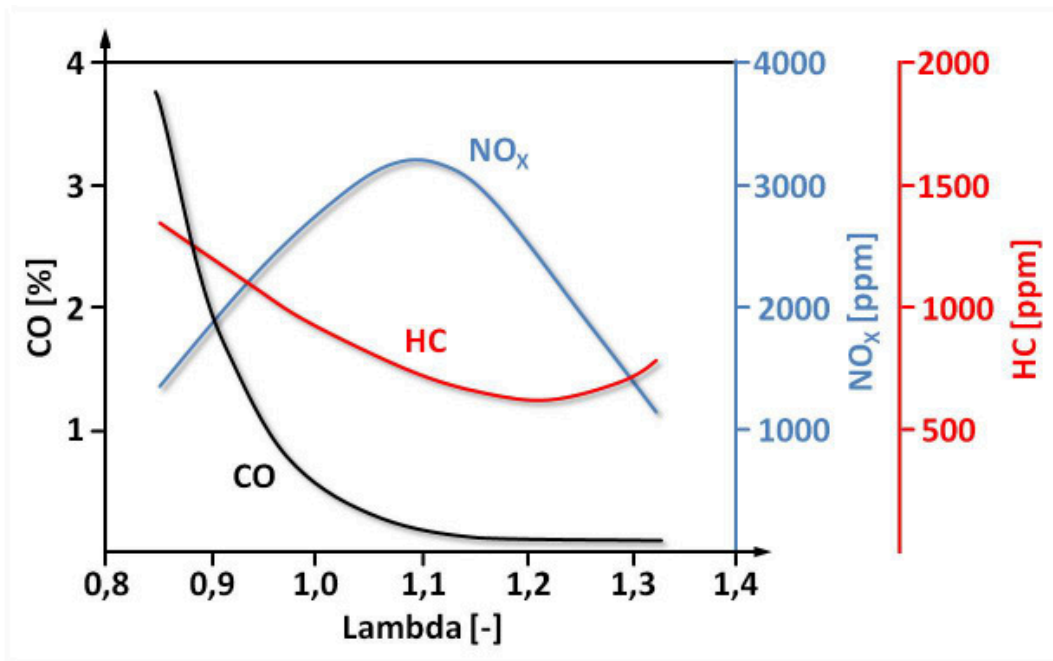


Abbildung 2.2.: Abhängigkeit der Schadstoffemissionen vom Luftverhältnis bei Otto-Motoren [94]

günstigt  $\lambda \approx 1,1$ . Bei magerem Gemisch  $\lambda > 1$  sinkt die Verbrennungstemperatur, so dass die  $\text{NO}_x$ -Emission abfällt und die HC-Emission aufgrund der unvollkommenen Verbrennung ansteigt [94].

In Abbildung 2.3 sind exemplarisch die Zusammensetzungen der Rohabgase von konventionellen Otto- und Dieselmotoren angegeben. Dabei ist zu beachten, dass die Abgaszusammensetzung sowohl zwischen unterschiedlichen Motoren und Zertifizierungsstufen als auch zwischen unterschiedlichen Betriebspunkten variiert. Der Schadstoffanteil, der lediglich 1% des Abgases ausmacht, ist aus energetischer Sicht für den Motorprozess bedeutungslos, jedoch geht davon ein hohes Gefährdungspotenzial für die menschliche Gesundheit und die Umwelt aus. Obwohl der Dieselmotor nur etwa ein Fünftel der Schadstoffmenge des Ottomotors emittiert, ist die absolute  $\text{NO}_x$ -Konzentration nicht sehr verschieden. Während beim Dieselmotor neben den Stickoxiden auch die Partikelemission eine kritische Größe darstellt, ist beim konventionellen Ottomotor das CO die dominierende Schadstoffkomponente. Bei Ottomotoren mit Direkteinspritzung sind demgegenüber auch Partikelemissionen von Bedeutung [94].

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

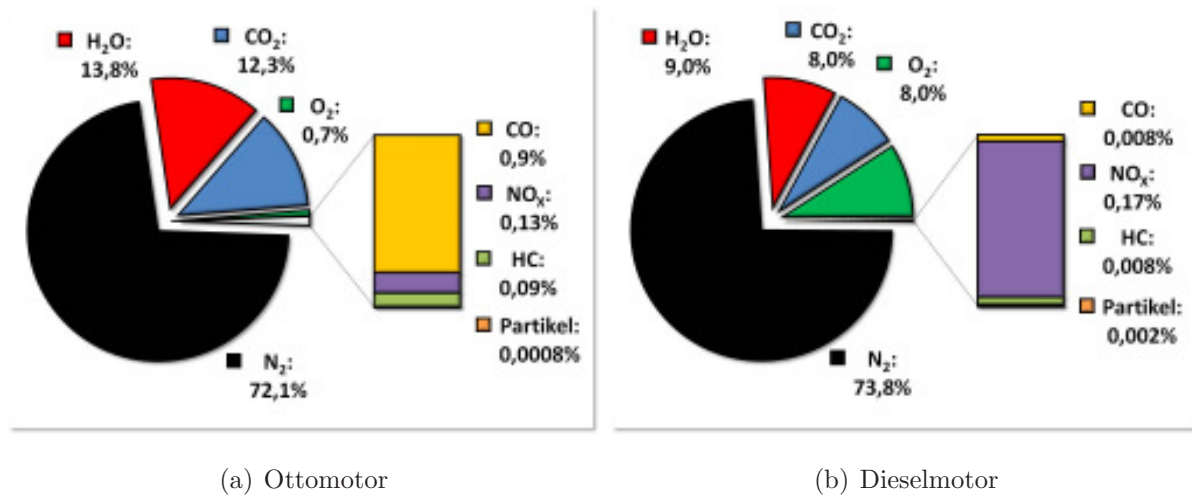


Abbildung 2.3.: Rohemissionen von konventionellen Otto- und Dieselmotoren

### Kohlenwasserstoffe (HC)

Im Motorabgas liegen aufgrund der unvollständigen Verbrennung, welche durch HC-Speicherung und Quench-Effekte (s. Abbildung 2.4) hervorgerufen wird, Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Aliphate, Olefine und Aromaten, vor [82]. Die HC-Speicherung ergibt sich aus der Löslichkeit des Kraftstoffs im Schmieröl an den Zylinderwänden, der Speicherung in funktionsbedingten Spalten im Brennraum und der Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an Brennraumablagerungen. Beim unvollständigen Abbrennen erlischt die Flammenfront im Zylinder vorzeitig, was sich durch Wall- und Flame-Quenching Effekte begründen lässt. Beim Flame-Quenching bricht die Verbrennung bedingt durch die lokale Gemischzusammensetzung oder Ladungsbewegung im Inneren des Brennraumes ab, während beim Wall-Quenching die Flamme bedingt durch die niedrigeren Temperaturen in der Nähe der Zylinderwand erlischt [89, 95]. Im fetten Motorbetrieb steigt durch den Mangel an Oxidationsmittel der HC-Austoss, jedoch können auch im sehr mageren Motorbetrieb erhöhte HC-Konzentrationen im Abgas durch eine schleppende Verbrennung und Entflammungsaussetzer hervorgerufen werden [96].

Die emittierten Kohlenwasserstoffe können narkotische, schleimhautreizende und kanzerogene Wirkungen auf den menschlichen Organismus haben [96]. Alkane, Alkene und Alkine

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

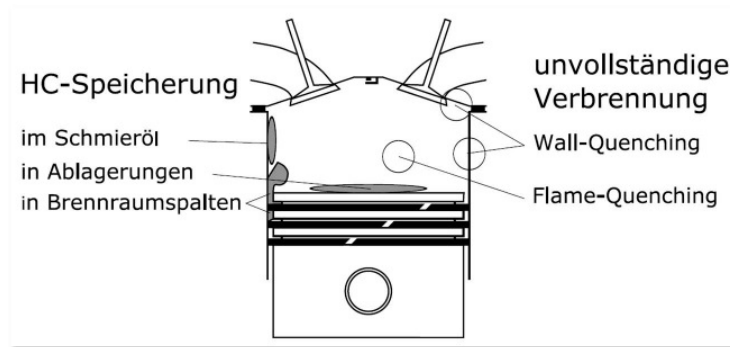


Abbildung 2.4.: Kohlenwasserstoffquellen im Brennraum [97]

haben praktisch keinen Geruch, wohingegen der von aromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol und polyzyklischen Kohlenwasserstoffen deutlich wahrnehmbar sind. Aldehyde und Ketone haben einen belästigenden Geruch und bilden unter Sonneneinwirkung Folgeprodukte, die ab bestimmten Konzentrationen krebserregend sind [90]. Kohlenwasserstoffe beeinflussen die Luftqualität auch indirekt, da sie zum Photo Smog beitragen.

### Kohlenmonoxid (CO)

Bei vollständiger Verbrennung reagiert der im Kraftstoff enthaltene Kohlenstoff mit dem Sauerstoff aus der Luft zu  $\text{CO}_2$ . Bei unvollständiger Verbrennung, die durch kurze Reaktionszeiten, geringe Verbrennungstemperaturen und Sauerstoffmangel verursacht wird, entsteht CO als Zwischenprodukt. Während der fetten Verbrennung liegt dieses in sehr hohen Konzentrationen vor und wird während der Expansion der Verbrennungsgase durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion zu  $\text{CO}_2$  (Gleichung 2.2) umgesetzt. Unter stöchiometrischen und mageren Bedingungen entsteht CO während der Verbrennung durch Dissoziation von  $\text{CO}_2$  (Gleichung 2.3) und wird bei der anschließenden Expansion wiederum zu  $\text{CO}_2$  oxidiert [89].





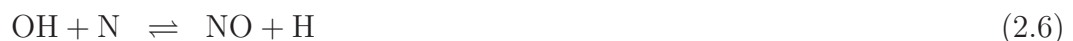
## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses giftiges Gas. Es ist durch eine im Vergleich zum Sauerstoff stärkere Bindung an die Eisenzentren von Hämoglobin in der Lage, den Sauerstofftransport zu unterbinden und führt somit zum Erstickungstod. Dabei ist bereits eine CO-Konzentration von 0,3% in der Atemluft bei einer Exposition über einen Zeitraum von 30 Minuten für den Menschen tödlich [90].

### Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

Während der Verbrennung im Zylinder reagieren der Stickstoff aus der Luft und der im Kraftstoff enthaltene Stickstoff mit Sauerstoff und bilden NO, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O. NO<sub>2</sub> ist bei in der Verbrennung vorherrschenden Temperaturen und Drücken thermodynamisch instabil, weshalb NO<sub>x</sub> in einem Verhältnis von 90 % NO und 10 % NO<sub>2</sub> den Brennraum verlässt [82]. Die Entstehung von NO läßt sich durch folgende drei Bildungsmechanismen beschreiben:

- „Thermisches“ NO wird bei Temperaturen ab ca. 1300°C durch die Oxidation des Stickstoffs aus der Brennluft gebildet und stellt die Hauptquelle der Stickoxidemissionen bei Verbrennungsmotoren dar. Für die hohen Temperaturen ist die außerordentlich starke Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls verantwortlich. Die Entstehung von thermischen NO beruht auf dem von Zeldovich vorgeschlagenen Kettenmechanismus [95]:



- „Promptes“ NO entsteht unter fetten Betriebsbedingungen aus intermediär gebildeten CH-Radikalen, welche mit Luftstickstoff reagieren. Der Mechanismus für die Entstehung von prompten NO wurde von Fenimore [95] postuliert. Das entstandene Stickstoffatom kann entsprechend dem Zeldovich-Mechanismus zu NO oxidiert

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

werden. Des Weiteren kann auch HCN mit atomarem Sauerstoff zu NO reagieren [89].



- „Brennstoff-NO“, auch als „fuel-NO“ bezeichnet, entsteht durch Oxidation des im Kraftstoff gebundenen Stickstoffs. Aufgrund des niedrigen Stickstoffgehalts in fossilen Kraftstoffen spielt dieser Mechanismus gegenüber thermischen und prompten NO eine untergeordnete Rolle.

NO ist ein farb- und geruchloses Giftgas, während NO<sub>2</sub> ein rotbraunes, stechendes und giftiges Gas ist. An Luft wandelt sich NO langsam zu NO<sub>2</sub> um. Das als Lachgas bekannte N<sub>2</sub>O ist ein geruchloses Treibhausgas, dessen Klimawirkung im Vergleich zu CO<sub>2</sub> um den Faktor 300 höher ist. Stickoxide nehmen an atmosphärischen Reaktionen teil, die zu saurem Regen, Smog- und Ozon-Bildung führen [90, 98].

### **Rußpartikel (PM)**

Rußpartikel treten ausschließlich im Abgas von Diesel- oder mager betriebenen Otto-Motoren auf. Bei konventionellen Otto-Motoren mit Saugrohreinspritzung spielen sie praktisch keine Rolle. Ruß stellt den größten massebezogenen Anteil an den emittierten Partikeln und entsteht generell in Zonen, in denen Luftmangel besteht. Bei Motoren älterer Bauart waren dies z.B. Wandfilme, an denen durch Verkokung des Kraftstoffs große sichtbare Rußpartikel entstanden. Bei modernen Motoren mit Direkteinspritzung sind die Partikel deutlich kleiner und nicht mit dem bloßen Auge zu erkennen.

Der Entstehungsprozess wird in der Literatur mittels Ethin als Initiator beschrieben, welches durch Pyrolyse, der Zersetzung von Kraftstofftröpfchen unter Sauerstoffausschluss, von Aliphaten und Aromaten [93]. Ausgehend von einer polyzyklischen Struktur wächst durch ständige Anlagerung von Ethinmolekülen eine graphitische Struktur heran (s. Abbildung 2.5). Die entstehenden Makromoleküle krümmen sich durch die statistische Bildung

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

von Fünfringen. Durch eine Überlagerung von mehreren Schichten entstehen die sogenannten Primärpartikel mit einer typischen Größe zwischen 2 und 10 nm, welche im Folgenden die eigentlichen Rußpartikel durch Agglomeration bilden. Ein Großteil des während der Verbrennung entstandenen Rußes wird noch im Brennraum bei Temperaturen oberhalb von 700°C oxidiert, sobald sich die Verbrennungsgase mit der verbliebenen Frischluft mischen. Im Gegensatz zum Ottomotor sinkt die Mischungstemperatur bei Dieselmotoren während der Expansionsphase unter diese Grenztemperatur, wodurch eine Nachoxidation nicht mehr stattfinden kann und somit die verbliebenden Partikel ausgestoßen werden.

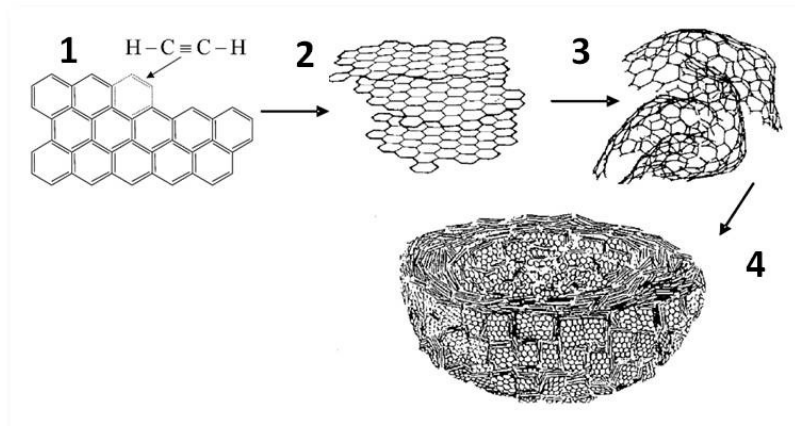


Abbildung 2.5.: Entstehung von Rußpartikeln: 1) Polyzyklen (PAK) Wachstum; 2) planares Wachstum der PAK; 3) Rußkeimbildung durch Formung von 3D-Clustern; 4) Wachstum der Rußkeime durch Kondensation

Auf dem Kohlenstoffkern sind teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kraftstoff- und Schmierölaerose sowie Sulfate vorzufinden [90]. Je nach der Größe ihres aerodynamischen Durchmessers  $d_p$  werden die Partikel prinzipiell in unterteilt.

- PM<sub>10</sub>-Partikel mit  $d_p < 10 \mu\text{m}$
- feine Partikel mit  $d_p < 2,5 \mu\text{m}$
- ultrafeine Partikel mit  $d_p < 0,1 \mu\text{m}$
- Nanopartikel mit  $d_p < 0,05 \mu\text{m}$

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

Typisches Diesel-Abgas beinhaltet feine, ultrafeine und Nano-Rußpartikel, deren Durchmesser wesentlich kleiner als  $1 \mu\text{m}$  sind [82]. Solche Partikel können beim Menschen bis in die Bronchien und Alveolen vordringen und gelten vor allem auch durch die Adsorbate auf der Partikeloberfläche als potentiell krebserregend.

### 2.3. Gesetzliche Festlegung der Schadstoffemissionen

Die schlechte Luftqualität sowie der Smog in Los Angeles und anderen großen Städten in den USA Mitte der 60er Jahre haben dazu geführt, daß die ersten Abgasgesetze verabschiedet wurden. Einige Jahre später wurden Schadstoffemissionsvorschriften auch in Europa erlassen [98]. Seitdem hat sich die Politik als ausschlaggebender Faktor bei der Entwicklung neuer schadstoffarmer Fahrzeuge etabliert. Heutzutage sind in allen Industrieländern die durch den Verkehr verursachten Schadstoffemissionen gesetzlich geregelt. Dabei treten im Besonderen die Europäische Union und der Bundesstaat Kalifornien als Triebkräfte zur Verschärfung der zukünftigen Grenzwerte hervor.

Abgasnorm	gültig ab	Otto			Diesel			
		CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC + NO <sub>x</sub>	PM
Euro 1	01.07.1992	3,16	-	-	0,64	-	1,13	0,180
Euro 2	01.01.1996	2,20	-	-	0,50	-	0,90	0,100
Euro 3	01.01.2000	2,30	0,15	0,2	0,64	0,50	0,56	0,050
Euro 4	01.01.2005	1,00	0,08	0,1	0,50	0,25	0,30	0,025
Euro 5	01.09.2009	1,00	0,06	0,1	0,50	0,18	0,23	0,005
Euro 6	01.09.2014	1,00	0,06	0,1	0,50	0,08	0,17	0,005

Tabelle 2.1.: Abgasgrenzwerte für PKW in [g/km] [94]

Die Festlegung in welche Schadstoffklasse ein Fahrzeug eingestuft wird, erfolgt durch Emissionsmessungen auf Rollenprüfständen, wobei ein gesetzlich vorgeschriebener Fahrzyklus eingehalten werden muss. Der in der EU verwendete Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ) beruht auf einem zeitabhängigen Geschwindigkeitsprofil, welches die Betriebsbedingungen im Stadt-, Überland- und Autobahnverkehr realitätsnah wiedergibt [96]. Da sich das Fahr-

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

verhalten seit der Einführung des NEFZ im Jahr 1996 stark verändert hat, wird innerhalb der EU an einem neuen Fahrzyklus (ARTEMIS) gearbeitet, um mit der Entwicklung der Verkehrssituation mitzuhalten [99]. Jedoch unterliegt dieser der heutigen Realität entsprechende Vorschlag noch keinen gesetzlichen Verbindlichkeiten. Auf internationaler Ebene kann ein Fahrzyklus durch die nationalen Begebenheiten auf unterschiedliche Art ausgelegt werden, wodurch in den USA der FTP 75 (Federal Test Procedure) und in Japan der sogenannte 10-15 Mode für die Zertifizierung der Schadstoffklassen angewendet werden.

Die beim NEFZ gemessenen Emissionen werden auf die Fahrstrecke bezogen und in g/km dargestellt. Die Abgasgrenzwerte für CO, HC, NO<sub>x</sub> und Rußpartikeln im NEFZ werden durch die sogenannten Euro-Normen festgelegt. Im Jahre 1992 erschien Euro 1, gefolgt von Euro 2 im Jahre 1996. Die Weiterverschärfung der Emissionsgrenzwerte resultierte in der im Jahr 2000 erschienenen Norm Euro 3, bei der zusätzlich Feldüberwachung und On Board Diagnose (OBD) eingeführt wurden [96]. Die zur Zeit in der EU geltende Abgasnorm ist Euro 5, welche 2009 in Kraft getreten ist. Die chronologische Entwicklung der Emissionsgrenzwerte kann Tabelle 2.1 entnommen werden. Mit der bereits verabschiedeten Euro 6-Norm sollen die aktuellen Grenzwerte dem erwarteten zukünftigen Stand der Technik angepaßt werden. Der Schwerpunkt dabei liegt einerseits auf der Reduzierung der Stickoxidemissionen bei Otto- und Diesel-Motoren, welche durch die Anwendung spezieller DeNO<sub>x</sub>-Systeme realisierbar ist [60], und andererseits auf der Verringerung der Partikelemissionen (PM) bei Diesel-Motoren durch den Einsatz von hocheffizienten Rußpartikelfiltern.

### 2.4. Die katalytische Abgasnachbehandlung

Durch innermotorische Maßnahmen, wie z.B. der präzisen Anpassung der Gemischzusammensetzung an die jeweiligen Motorbetriebszustände, Reduktion der Spalträume auf ein konstruktiv und technisch realisierbares Ausmaß, Minimierung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses durch kompakte Brennraumgestaltung, Abgasrückführung u.s.w., können die Rohemissionen eines Motors wesentlich verbessert werden [92]. Jedoch sind zur Einhaltung der neuesten Abgasgrenzwerte diese Maßnahmen nicht ausreichend und es bedarf daher des Einsatzes von Abgasnachbehandlungssystemen.

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

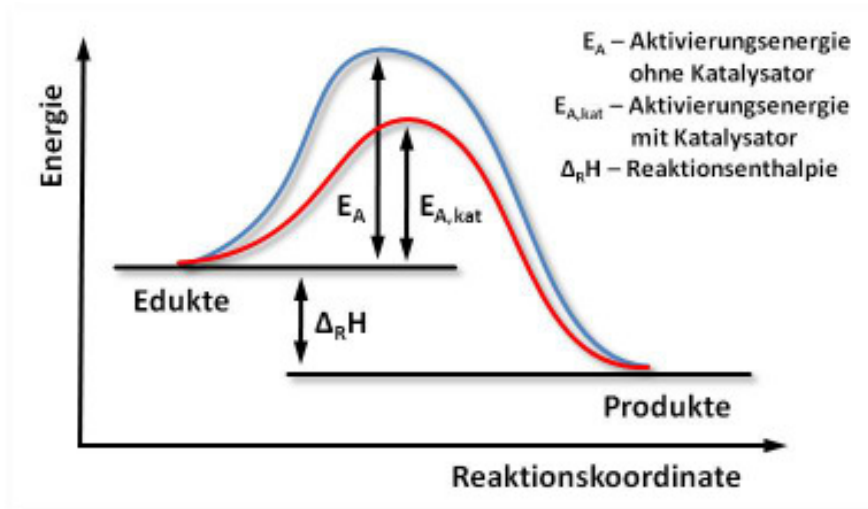


Abbildung 2.6.: Aktivierungsenergien einer katalytischen und einer nichtkatalytischen Reaktion [82]

Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik spielen heterogene Katalysatoren im Bereich der Abgasnachbehandlung die wichtigste Rolle. Katalysatoren sind im Allgemeinen Substanzen, welche die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erhöhen, ohne selbst eine bleibende stoffliche Veränderung zu erfahren und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu beeinflussen. Heterogen katalysierte Reaktionen zeichnen sich dadurch aus, dass die Edukte an der Katalysatoroberfläche adsorbieren und durch die entstandenen Bindungen die Bindungen innerhalb der Reaktanden geschwächt werden, so dass die für die Reaktion erforderliche Aktivierungsenergie verringert wird (s. Abbildung 2.6). Nach Ablauf der Reaktion desorbieren die Reaktionsprodukte.

### 2.5. Aufbau von Abgaskatalysatoren

Der Aufbau von modernen Abgaskatalysatoren setzt sich im Allgemeinen aus drei Teilen zusammen

- dem monolithischen (wabenhörmigen) Keramikträger, auf dem die katalytische Substanz aufgebracht ist,

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

- der Matte, die zwischen Monolith und Gehäuse liegt und zur thermischen Isolierung und bruchfesten Lagerung der monolithischen Struktur dient,
- dem Metallgehäuse (Canning), das vor Beschädigungen schützt.

Der monolithische Träger ist in einem Metallgehäuse, dem sogenannten Canning, eingebaut, dessen Aufgabe in der bruchsicheren Lagerung des Trägers, der gleichmäßigen Anströmung über den Monolithquerschnitt durch optimale Gestaltung der Ein- und Auslasstrichter und Verringerung der Wärmeverluste durch Wärmestrahlung über die Stirnfläche des Monolithen besteht. Zwischen Träger und Canning befindet sich zur thermischen Isolierung, Schutz vor mechanischer Beschädigung und Vermeidung von Bypassströmungen eine elastische Matte, welche zudem Fertigungstoleranzen des Monolithen sowie die unterschiedliche Wärmeausdehnung von Keramik und Metall ausgleicht. Bewährt haben sich dabei Quellmatten aus 45-60 Gew.-% Glimmer und 30-45 Gew.-% Aluminium-Silikatfasern [86].

Der Aufbau eines typischen Abgaskatalysators ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Die wabenförmige Trägerstruktur besteht aus mehreren parallelen Kanälen, welche rechteckige, dreieckige oder hexagonale Querschnitte aufweisen. Meistens wird die katalytisch aktive Substanz nicht direkt auf dem Monolithträger aufgetragen, sondern in einem sogenannten Washcoat eingebettet, welcher die spezifische Oberfläche des Trägers durch seine poröse Struktur vergrößert. Überwiegend kommen als Aktivkomponenten hochdispergierte Edelmetalle, wie z.B. Platin, Palladium und Rhodium, zum Einsatz auf deren Oberfläche die im Abgas vorhandenen Schadstoffe umgesetzt werden.

Neben monolithischen Wabenkörpern werden auch andere Trägertypen, wie z.B. Schwämme, Pellets und Metallfolien, im Bereich der Abgasnachbehandlung eingesetzt [86], wobei deren Einsatz Spezialgebieten vorbehalten ist. Monolithische Katalysatorträger zeichnen sich gegenüber Katalysatorschüttungen zudem durch ihren niedrigeren Strömungswiderstand aus. Die Effektivität eines monolithischen Katalysators kann durch die Bewerksstellung eines hohen Verhältnisses von katalytischer Oberfläche zu Volumen, welches durch die Auswahl eines geeigneten Washcoats geschieht, maßgeblich verbessert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Erhöhung der Kanaldichte, welche jedoch nur in



## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

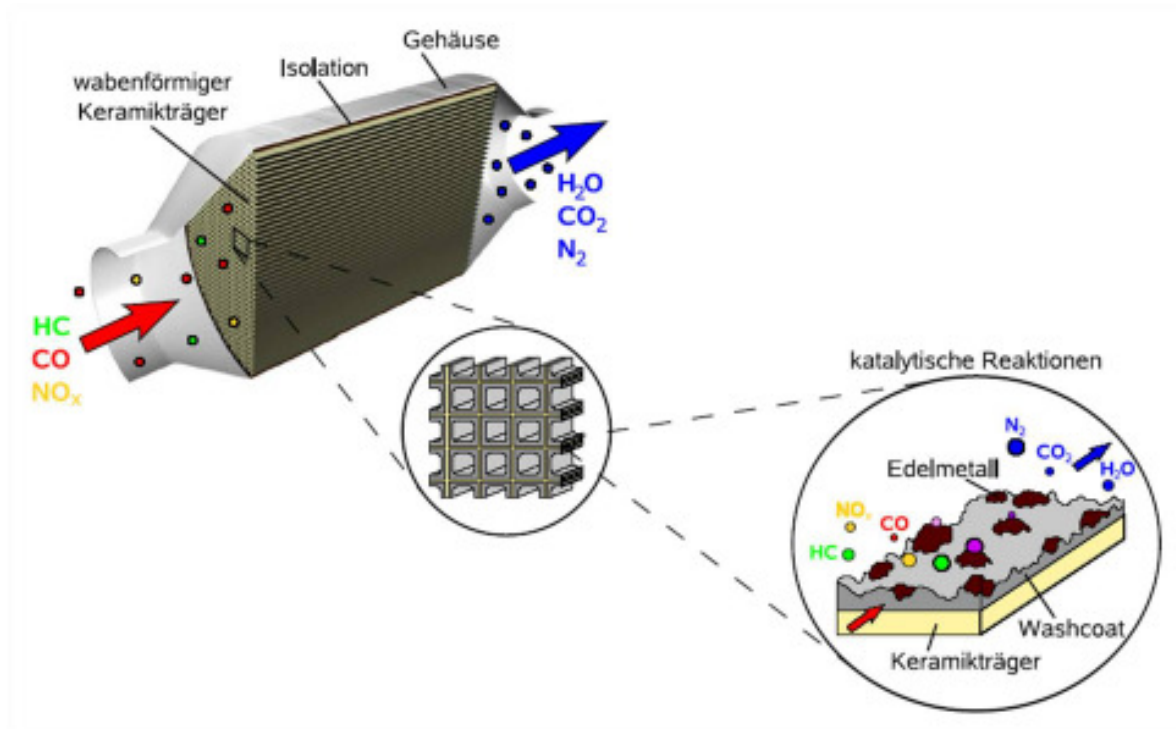


Abbildung 2.7.: Aufbau eines typischen Abgaskatalysators; übernommen aus [100]

begrenztem Maße möglich ist, da sich zunehmend auch der Strömungswiderstand des Katalysators erhöht. In der Abgasnachbehandlung kommen üblicherweise monolithische Systeme mit einer Kanaldichte zwischen 400 und 800 cpsi (cells per square inch) bzw. 62 und 124 cpscm (cells per square centimeter), was einer Kanalweite zwischen 1,1 und 0,7 mm entspricht, zum Einsatz [89]. Die dritte Möglichkeit für eine Erhöhung der Oberfläche besteht in der Realisierung von sehr dünnen Kanalwänden, jedoch werden auch hier durch die Anforderungen an eine hohe mechanische und thermische Stabilität Grenzen gesetzt. Heute übliche Wandstärken liegen im Bereich zwischen 2,5 und 4 mil (1 mil = 25,4  $\mu\text{m}$  = 1 Tausendstel Zoll) [89].

Keramische Monolithträger bestehen hauptsächlich aus Cordierit, ein Mg/Al-Ringsilikat mit der chemischen Strukturformel  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ . Typisch für diesen Werkstoff sind die geringe thermische Ausdehnung und Leitfähigkeit, hohe Thermoschockbeständigkeit, chemische Beständigkeit, mechanische Druckfestigkeit und thermische Stabilität bis 1200°C [86]. Aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche von ca. 0,7  $\text{m}^2/\text{g}$  werden die



## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

Kanäle des monolithischen Trägers mit verschiedenen Metalloxiden aus Aluminium, Cer, Zirkon, Titan oder Silizium beschichtet [86], wodurch die Oberfläche um mehrere Größenordnungen erhöht werden kann. Die spezifische Oberfläche des gängigsten Verteters  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  liegt im Bereich zwischen 100 und 200  $\text{m}^2/\text{g}$  [86]. Jedoch ist für die Auswahl des richtigen Washcoatmaterials nicht allein die Oberflächenvergrößerung ausschlaggebend, sondern auch andere Faktoren wie Vergiftungsresistenz, Haftung auf dem Trägermaterial, Beständigkeit gegenüber Phasenumwandlungen und Synergieeffekte mit dem katalytisch aktiven Material müssen berücksichtigt werden [86].

Die mit dem Washcoat aufgetragenen hochdispergierten Partikeln weisen in Abhängigkeit des Edelmetalls charakteristische Eigenschaften auf. So werden Platin und Palladium gute Oxidationseigenschaften zugeschrieben, während Rhodium für die Reduktion von Stickoxiden besonders gut geeignet ist. Durch die breit gefächerten Anforderungen an das Abgasnachbehandlungssystem sowie die Preisgestaltung der notwendigen Rohstoffe, findet zunehmend eine Vergesellschaftung mehrerer Aktiv- und Speicherkomponenten statt, wobei die Gesamtbeladung mit Edelmetall heutzutage im Bereich zwischen 30 und 300  $\text{g}/\text{ft}^3$  liegt und das Verhältnis zwischen Platin, Palladium und Rhodium starken Schwankungen je nach Baujahr und Herkunft (Europa, USA und Asien) unterliegt [86]. Für eine kosteneffiziente Auslegung der Abgasanlage ist aufgrund der hohen Edelmetallpreise die Wahl und Beladungsmenge des Edelmetalls entscheidend, da diese den Großteil der Herstellungskosten stellen. Aktuell bewegt sich das Preisniveau pro Gramm 42 Euro für Platin, 18 Euro für Palladium und 53 Euro für Rhodium [102]. Im Bereich der DeNO<sub>x</sub>-Systeme konnten sich für SCR-Applikationen edelmetallfreie Katalysatoren auf Vanadiumoxid- bzw. Kupfer und Eisen-Zeolith-Basis durchsetzen [82].

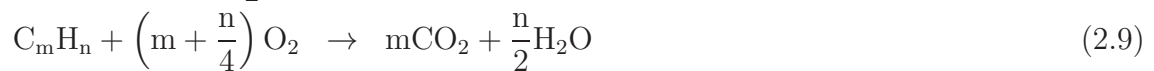
## 2.6. Katalysatortypen

### 2.6.1. Drei-Wege-Katalysator (TWC)

Heutzutage stellen Drei-Wege-Katalysatoren (TWC) die effizienteste Möglichkeit zur Minimierung der Schadstoffemissionen bei homogen betriebenen Otto-Motoren dar. Der prin-

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

zielle Aufbau dieser Katalysatoren wurde bereits im Abschnitt 2.5 erläutert. Die Umsetzung von HC, CO und  $\text{NO}_x$  auf den Oberflächen der katalytisch aktiven Pt-, Pd- und Rh-Komponenten kann durch die folgenden drei simultan ablaufenden Globalreaktionen beschrieben werden:



Drei-Wege-Katalysatoren werden in einem engen Bereich um  $\lambda = 1$  betrieben (s. Abbildung 2.8), was die gleichzeitige und nahezu vollständige Oxidation von HC und CO sowie die Reduktion von  $\text{NO}_x$  ermöglicht. Bei einem Luftverhältnis unter 1 werden HC und CO aufgrund des Sauerstoffmangels unvollständig umgesetzt und stehen dafür zur

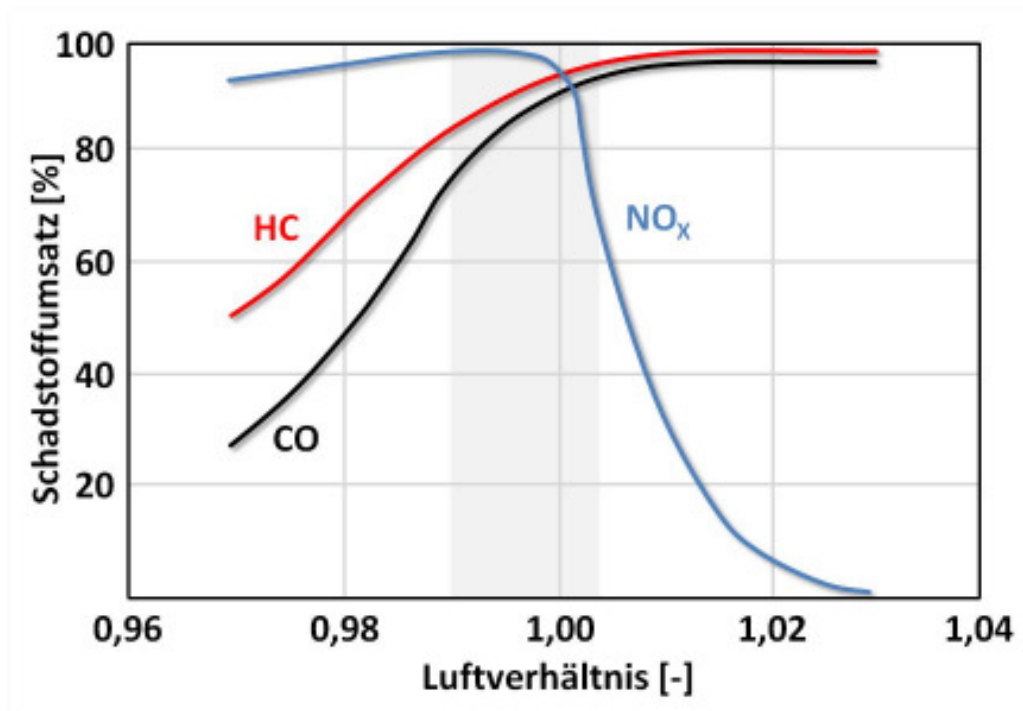


Abbildung 2.8.: Abhängigkeit des Schadstoffumsatzes eines Dreiwegekatalysators vom Luftverhältnis bei Otto-Motoren und typischer Regelbereich der Lambdasonde [103]

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

vollständigen  $\text{NO}_x$ -Reduktion zur Verfügung. Dagegen führen magere Betriebsbedingungen ( $\lambda > 1$ ) zu einem erhöhten Stickoxidausstoß, da durch die vollständige Oxidation von HC und CO keine Reduktionsmittel in ausreichender Menge im Abgas vorhanden sind. Aus diesem Grund ist der Motorbetrieb unter homogenen stöchiometrischen Bedingungen von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit des Drei-Wege-Katalysators. Um den Luftzahlbereich möglichst konstant um den Wert 1 zu halten, wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch mit Hilfe der sogenannten Lambda-Sonden geregelt, welche auch bei dynamischer Fahrweise  $0,990 < \lambda < 1,003$  [103] einstellen, um möglichst hohe Schadstoffumsätze zu erzielen (s. Abbildung 2.8). In Hinsicht auf die technisch unvermeidlichen Schwankungen des Luftverhältnisses spielt die Sauerstoffspeicherfähigkeit des Drei-Wege-Katalysators eine tragende Rolle. Überschüssiger Sauerstoff kann somit unter mageren Bedingungen im Katalysator gespeichert und unter fetten Bedingungen abgegeben werden. Die Sauerstoffspeicherfähigkeit moderner Drei-Wege-Katalysatoren wird im Wesentlichen durch Washcoat-Komponenten, wie z.B. Ceroxid oder Cer-Zirkon-Mischoxid, sichergestellt [104].

### 2.6.2. Dieseloxidationskatalysator (DOC)

Aufgrund der mageren Betriebsweise von Diesel-Motoren sind deren Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen deutlich geringer als bei stöchiometrischen Otto-Motoren und können durch einen Dieseloxidationskatalysator fast vollständig gemindert werden. Ausserdem wird im Sauerstoffüberschuss NO zu  $\text{NO}_2$  oxidiert, was für die Funktionalität der nachgeschalteten Abgasnachbehandlungssysteme (DPF, NSC, SCR) von essentieller Bedeutung ist [90]. Als katalytisch aktive Komponente kommt typischerweise Platin zum Einsatz [86]. Problematisch für Dieseloxidationskatalysatoren ist die Vergiftung der Katalysatoroberfläche mit Schwefel, die durch die Oxidation von im Abgas enthaltenem  $\text{SO}_2$  hervorgerufen wird.

### 2.6.3. $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator (NSC)

Direkteinspritzende Otto-Motoren mit Ladungsschichtung werden im Teillastbereich mager betrieben. In der sauerstoffreichen Atmosphäre entstehen Stickoxide, die mit einem

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

klassischen Drei-Wege-Katalysator nicht umgesetzt werden können. Eine Möglichkeit zur Verringerung der Stickoxide bietet die Technologie des  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysators [96]. Der Aufbau entspricht prinzipiell dem eines Drei-Wege-Katalysators, wodurch die Umsetzung der Schadstoffe im stöchiometrischen Betrieb, welcher motorseitig unter hoher Last eingestellt wird, gewährleistet wird. Als katalytisch aktive Komponenten werden üblicherweise Platin und Rhodium verwendet [60]. Der Unterschied zum Drei-Wege-Katalysator besteht in der zusätzlich vorhandenen Speicherkomponente aus Alkali- bzw. Erdalkali-Metallen, welche bei Magerbetrieb die Stickoxide als Nitrat einspeichern. Die Funktionsweise des  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysators im Teillastbereich (s. Abbildung 2.9) kann am Beispiel Barium als Speicherkomponente, welches im Betrieb als Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ) vorliegt, folgenderweise erklärt werden [103]

1. Unter mageren Bedingungen wird das im Abgas vorhandene  $\text{NO}$  an der Edelmetallkomponente zu  $\text{NO}_2$  oxidiert:



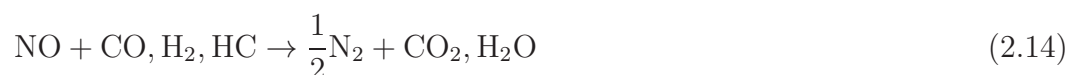
2.  $\text{NO}_2$  wird anschließend in der Speicherkomponente als Bariumnitrat gespeichert:



3. Der Katalysator wird in regelmäßigen Zeitintervallen regeneriert, indem kurzzeitig ein fettes Kraftstoff-Luft-Gemisch zugeführt wird. Dabei werden die gespeicherten Stickoxide freigesetzt:



4. Die freigesetzten Stickoxide werden mit Hilfe der im fetten Gemisch im ausreichenden Maße vorhandenen Reduktionsmittel Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff reduziert:



## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

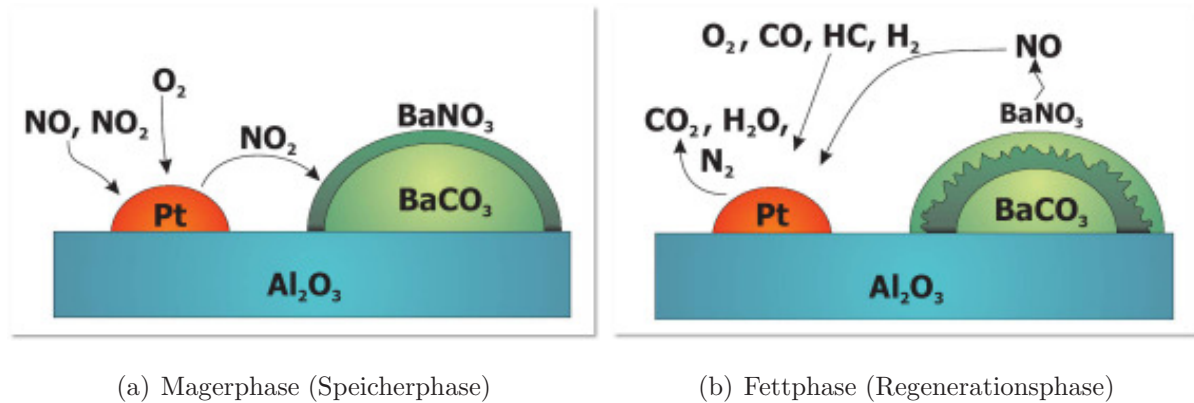


Abbildung 2.9.: Funktionsweise des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators [60]

### 2.6.4. Selektive Katalytische Reduktion (SCR)

Die selektive katalytische Reduktion (SCR) stellt ein weiteres Konzept zur Minderung der Stickoxide im Sauerstoffüberschuss dar. Jedoch kann hierbei durch die Verwendung eines selektiven Reduktionsmittels im Vergleich zum NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator der Motor ausschließlich mager betrieben werden. Selektiv bedeutet in diesem Fall, dass das Reduktionsmittel bevorzugt mit dem Sauerstoff aus den Stickoxiden anstatt dem im Überschuss vorhandenen molekularen Sauerstoff des Abgases reagiert. Heutzutage wird Ammoniak (NH<sub>3</sub>) als typisches Reduktionsmittel bei den SCR-Katalysatoren eingesetzt. Aufgrund seiner hohen Toxizität wird Ammoniak nicht gasförmig, sondern in Form einer leicht handhabbaren Harnstofflösung eindosiert, welche durch Hydrolyse das benötigte Reduktionsmittel freisetzt. Die Harnstofflösung ist kommerziell unter dem Markennamen AdBlue (32 Gew.-%) erhältlich. Die SCR-Technologie ist mit einem zusätzlichem Aufwand für Betankung, Eindüsung und Zersetzung des Harnstoffs verbunden und wird daher vorwiegend im Nutzfahrzeugsektor, aber mittlerweile auch im PKW-Oberklassensegment der Premiumhersteller, zum Einsatz gebracht [105].

### 2.6.5. Dieselpartikelfilter (DPF)

Die emittierten Rußpartikel des Mager-Motors werden mit Hilfe von keramischen Dieselpartikelfiltern (DPF) gesammelt und beseitigt. Das sind Wabenkörper aus Siliziumcarbid oder Cordierit, die aus mehreren parallelen Kanälen mit einer Wandstärke 300-400 µm

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

aufgebaut sind und eine Zelldichte zwischen 100 und 300 cpsi aufweisen [90]. Die benachbarten Kanäle sind wechselseitig verschlossen wodurch das Abgas durch die porösen Kanalwände hindurch diffundieren muss. Dabei bleiben die im Abgas enthaltenen Rußpartikel an den Porenwänden (Tiefenfilterung) haften oder lagern sich auf der Oberfläche der Kanalwände in der Form einer Rußschicht (Oberflächenfilterung) ab. Die fortschreitende Rußbelastung des Filters erhöht langsam den Gegendruck und erfordert in regelmäßigen Abständen eine Regeneration, um mechanische Schäden am Motor zu verhindern. Die Einleitung der Regeneration (Rußabbrand) erfolgt durch eine kontrollierte Temperaturerhöhung auf ca. 600°C. Zur Herabsetzung der Regenerationstemperatur haben sich bereits Konzepte mit katalytischer Beschichtung oder kontinuierlicher Regeneration mittels NO<sub>2</sub> bewährt [86, 90].

### 2.6.6. Wechselwirkung der Abgasnachbehandlungssysteme

Durch die fortschreitende Verschärfung der gesetzlichen Abgasnormen für Kraftfahrzeuge sind die Anforderungen an moderne Abgasnachbehandlungssysteme ständig gestiegen. Für mager betriebene Motoren müssen daher zunehmend Kombinationen der zuvor vorgestellten Systeme für die NO<sub>x</sub>-Minderung realisiert werden. Infolge der seriellen Anordnung der Katalysatorsysteme tritt eine thermische und schadstoffbedingte Kopplung zwischen den einzelnen Komponenten stromabwärts auf.

#### Thermische Kopplung

Unabhängig ihrer katalytischen Eigenschaft besitzen alle Komponenten und Abgasrohre eine definierte Wärmekapazität, wodurch Veränderungen der Abgastemperatur vor einem System zu einer Temperaturänderung dieser Komponente und einer gedämpften Temperaturänderung des Gases hinter der Komponente führen. Gleichzeitig wird Wärme aus dem Abgassystem über die Rohre und Gehäuse an die Umgebung abgegeben, wodurch stromabwärts liegende Komponenten eine geringere mittlere Temperaturen vorfinden. Da alle ablaufenden chemischen Prozesse für einen möglichst hohen Umsatzgrad eine minimale Arbeitstemperatur benötigen, werden alle Komponenten möglichst motornah angebracht

## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

oder zusätzlich beheizt, um diese schnellstmöglich nach dem Motorstart zu erreichen. Andererseits wird z.B. für die thermische Regeneration des DPF häufig die benötigte Temperaturerhöhung über einen vorgeschalteten katalytischen Brenner, im Normalfall ein DOC, bewerkstelligt [93].

### **Kopplung über Schadstoffe**

Jedes Abgasnachbehandlungssystem setzt gemäß seiner Aufgabe mindestens eine Schadstoffkomponente um, wobei die restlichen Schadstoffe störend bzw. fördernd wirken oder auch für die Umsetzung dringend benötigt werden. Beispielsweise stören HC und CO durch die Reduktion des prozessrelevanten  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  die  $\text{NO}_x$ -Speicherung im NSC bzw. das SCR-System im Allgemeinen [93]. Befindet sich sowohl ein DPF als auch ein De $\text{NO}_x$ -System im Abgassystem, so ist stets über die relative Anordnung der Komponenten zu entscheiden. Befindet sich der DPF vor dem De $\text{NO}_x$ -System, wird die DPF-Beladung durch die stetige passive Regeneration mit  $\text{NO}_2$  verringert und die Regenerationsintervalle verlängert. Außerdem ist es in dieser Anordnung leichter, den DPF auf die Regenerationstemperatur zu bringen, da keine Wärmeverluste durch eine NSC- oder SCR-Komponente entstehen. Jedoch führt die große Wärmekapazität des DPF dazu, dass das De $\text{NO}_x$ -System erst sehr spät nach dem Start die Betriebstemperatur erreicht und daher zusätzliche Heizmaßnahmen vorgesehen werden. Befindet sich hingegen ein katalytisch beschichteter DPF hinter einem SCR-System, so kann dieser gleichzeitig die Funktion eines Sperrkatalysators (ASC) für einen möglichen  $\text{NH}_3$ -Schlupf übernehmen. Die Fülle der Argumente zeigt, dass es keine allgemeingültige Empfehlung bezüglich der relativen Anordnung gibt und je nach Applikation eine geeignete Lösung gefunden werden muss.

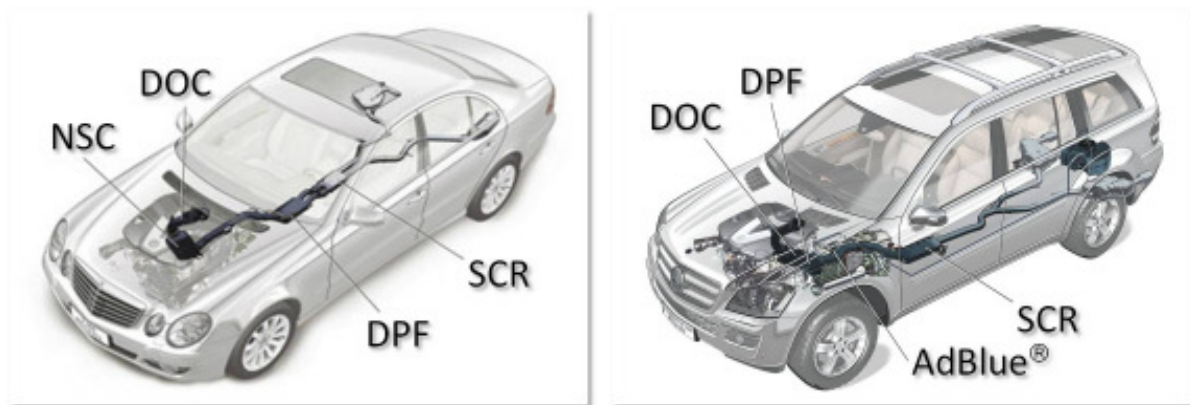
### **Motorische Betriebsparameter**

Auf Grund der Systemkosten, der Wechselwirkungen der Komponenten untereinander und der Rückwirkungen auf den Motorbetrieb wird versucht, mit einer geringeren Komponentenanzahl die Emissionsziele zu erreichen. Über motorische Betriebsparameter ist es möglich, das Verhältnis zwischen Ruß- und  $\text{NO}_x$ -Emission zu verändern (Ruß- $\text{NO}_x$ -Trade-



## 2. Grundlagen der katalytischen Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen

Off)[93], wodurch sich zwei mögliche Szenarien für eine Verringerung der Komponentenanzahl ergeben. Zum Einen wird durch die rußoptimierte Verbrennung mit einer nachmotorischen  $\text{NO}_x$ -Minderung ein hoher motorischer Wirkungsgrad erreicht und der Kraftstoffverbrauch durch den Verzicht auf einen DPF, welcher einen erheblichen Gegendruckbeitrag erzeugt, gesenkt. Zum Anderen besteht die Möglichkeit über eine  $\text{NO}_x$ -optimierte Verbrennung in Kombination mit einem Partikelfilter mit hohem Abscheidewirkungsgrad die Komponentenzahl zu erniedrigen. Für die momentan vorherrschenden Abgasnormen sind die genannten Ansätze noch zielführend, jedoch ist bei einer weiteren Verschärfung der Grenzwerte zwingend eine innermotorische und nachmotorische Emissionsminderung zu ergreifen. Als Beispiel dafür steht die im Jahre 2006 von der damaligen DaimlerChrysler AG in den USA eingeführte BlueTec-Technologie, welche eine Kombination aller im Dieselmotor bekannten Einzelsysteme darstellt (s. Abbildung 2.10). Das System kommt in zwei Ausführungen zum Einsatz, die sich neben der einheitlichen Verwendung eines Oxidationkatalysators, Partikelfilters und SCR-Systems prinzipiell nur in der Bereitstellung des für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion notwendigen  $\text{NH}_3$  unterscheiden. Dafür wird entweder ein adaptierter  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator oder eine konventionelle AdBlue-Dosiereinheit in die Abgasanlage implementiert.



(a) BlueTec mit  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator

(b) BlueTec mit AdBlue-Dosierung

Abbildung 2.10.: Bauarten des Daimler BlueTec-Verfahrens;  $\text{NH}_3$ -Quelle: a)

$\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator, b) AdBlue-Dosierung; Quelle: Daimler AG



# 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

## 3.1. Allgemein

In dieser Arbeit wurden DOCs (20/60/120 gPt/ft<sup>3</sup>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 400 cpsi Monolith) hinsichtlich einer Reduzierung der Edelmetallbeladung und unterschiedlichen Alterungszuständen untersucht. Es handelt sich dabei um in einem seriennahen Verfahren hergestellte Modellkatalysatoren. Abbildung 3.1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Katalysatoren. Die Alterungsdauer wurde auf 16 Stunden und die Atmosphäre auf 10% H<sub>2</sub>O in Luft festgelegt. Die Katalysatoren der Edelmetallvariationen wurden bei 700°C vorkonditioniert. Die Katalysatoren der Alterungsvariation wurden bei den entsprechenden Temperaturen nach Abbildung 3.1 hydrothermal gealtert.

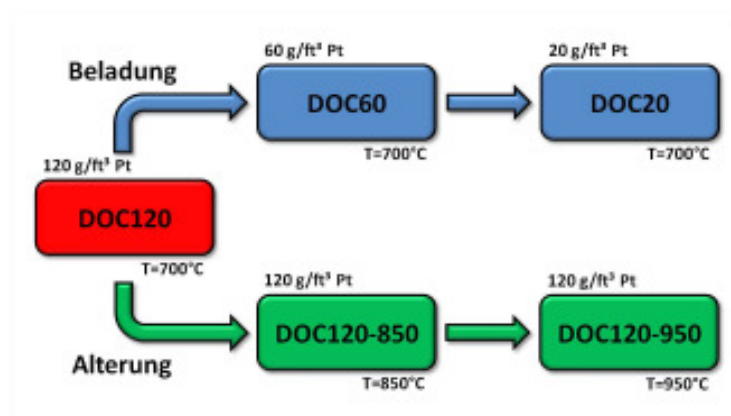


Abbildung 3.1.: Übersicht der verwendeten Modellkatalysatoren und deren Vorbehandlung

### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

Die Untersuchung des Umsatzverhaltens der monolithischen Katalysatorproben wurde in einem sogenannten Flachbettreaktor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart unter realistischen Strömungsbedingungen mit synthetischem Abgas durchgeführt. Dabei steht die Erstellung einer breiten experimentellen Datenbasis zur Parametrierung des kinetischen Modells sowie zur Entwicklung bzw. Validierung von Korrelationen im Vordergrund [68, 72, 106].

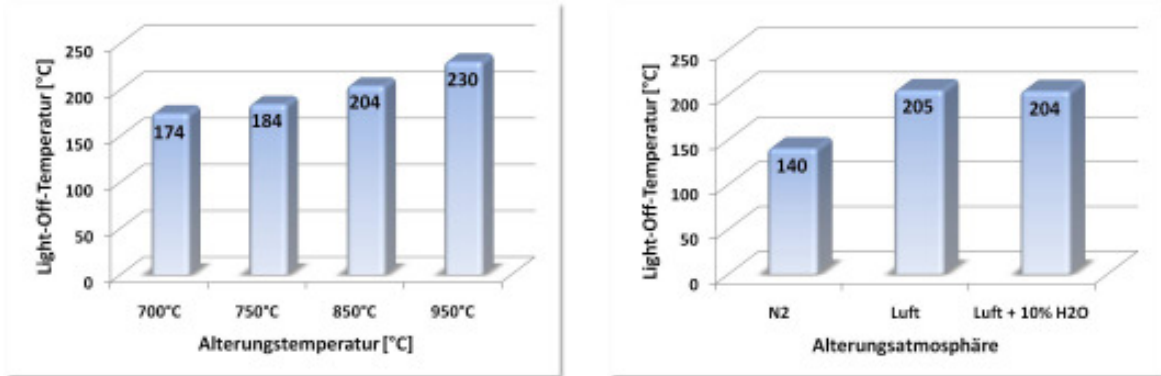
## 3.2. Festlegung der Alterungsbedingungen

Um ein deutlich abgestuftes Aktivitätsverhalten der Katalysatoren abzubilden, wurde für die Festlegung der Bedingungen der hydrothermalen Alterung am ICVT der Universität Stuttgart zunächst eine Voruntersuchung durchgeführt. Hierzu wurden Dieseloxydationskatalysatoren herangezogen, die neben Platin zusätzlich mit Cer und Rhodium beschichtet waren ( $115 \text{ gPt/ft}^3$ ,  $5 \text{ gRh/ft}^3$ ,  $405 \text{ gCer/ft}^3$ ). Zur Untersuchung der Aktivitätsabstufungen wurden einem adiabaten Quarzglasrohrreaktor Light-Off-Versuche durchgeführt (Bohrkern:  $\varnothing=24 \text{ mm}$ ,  $L=70 \text{ mm}$ , Raumeschwindigkeit:  $60000 \text{ l/h}$ , Temperaturrampe:  $10 \text{ K/min}$ ). Dabei wurden zum einen Versuche mit nur  $\text{C}_3\text{H}_6$  ( $1000 \text{ ppm}$ ) und zum anderen mit einer Mischung aus  $\text{CO}$  ( $1150 \text{ ppm}$ ),  $\text{C}_3\text{H}_6$  ( $160 \text{ ppm}$ ) und  $\text{NO}$  ( $500 \text{ ppm}$ ) in Luft betrachtet. Zur Analyse kam ein FID ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) und ein NDIR-Messgerät ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) zum Einsatz.

Bei der Voruntersuchung zeigte sich, dass unter den vorgesehenen Alterungsbedingungen keine deutliche Veränderung der Light-Off-Temperatur (Temperatur bei 50% Umsatz) und somit nicht die beabsichtigte Aktivitätsabstufung auftrat. Dies wurde auf die Anwesenheit des Strukturpromotors Cer zurückgeführt [107]. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität der Proben wurde auf ein einfaches System, welches nur Platin ( $120 \text{ gPt/ft}^3$ ) als Edelmetallkomponente enthält, gewechselt. Für die neuen DOCs konnte eine lineare Abhängigkeit der Light-Off-Verhaltens von der hydrothermalen Alterungstemperatur (s. Abbildung 3.2 a)) festgestellt werden, die bereits aus der Literatur bekannt ist [7, 17, 108]. Desweiteren wurde die beschleunigende Wirkung einer oxidierenden gegenüber einer inerten Atmosphäre auf die Katalysatoralterung bestätigt [11, 16, 17], wobei eine zusätzliche

### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

Beimischung von 10% Wasserdampf (s. Abbildung 3.2 b)) unter oxidierenden Bedingungen keine Auswirkung zeigte.



(a) Variation der Alterungstemperatur bei 10% H<sub>2</sub>O in Luft

(b) Variation der Alterungsatmosphäre bei T=850°C

Abbildung 3.2.: Einfluss der Alterungsbedingungen auf die Light-Off-Temperatur (DOC120, 16 Stunden)

Die Light-Off-Temperatur ( $T_{50}$ ) lässt sich in guter Näherung nach Gleichung 3.1 linear in Abhängigkeit von der Ofentemperatur ( $T_{\text{Ofen}}$ ) beschreiben. Mit fortschreitender Alterungsdauer erfolgt keine weitere Verschlechterung des Light-Off-Verhaltens, da ab einer gewissen Alterungsdauer bei festgesetzter Alterungstemperatur eine weitere Sinterung der Edelmetallpartikel unterbleibt. Dieses Sättigungsverhalten mit zunehmender Alterungsdauer ( $\Delta t$ ) kann näherungsweise durch die in Abbildung 3.3 dargestellte Wurzelfunktion (s. Gleichung 3.2) beschrieben werden.

Korrelation mit der Ofentemperatur:

$$T_{50} = 0,2224 \text{ °C} \cdot T_{\text{Ofen}}[\text{°C}] + 17,322 \text{ °C} \quad R^2 = 0,995 \quad (3.1)$$

Korrelation mit der Alterungsdauer:

$$T_{50} = 173,33 \cdot t[\text{Stunden}]^{0,0551} \text{ °C} \quad R^2 = 0,980 \quad (3.2)$$

Aufgrund der durch die Voruntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurde die Alterungsprozedur auf 16 Stunden Dauer mit 10% Wasser in Luft bei Temperaturen entsprechend Abb.3.1 festgelegt.

### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

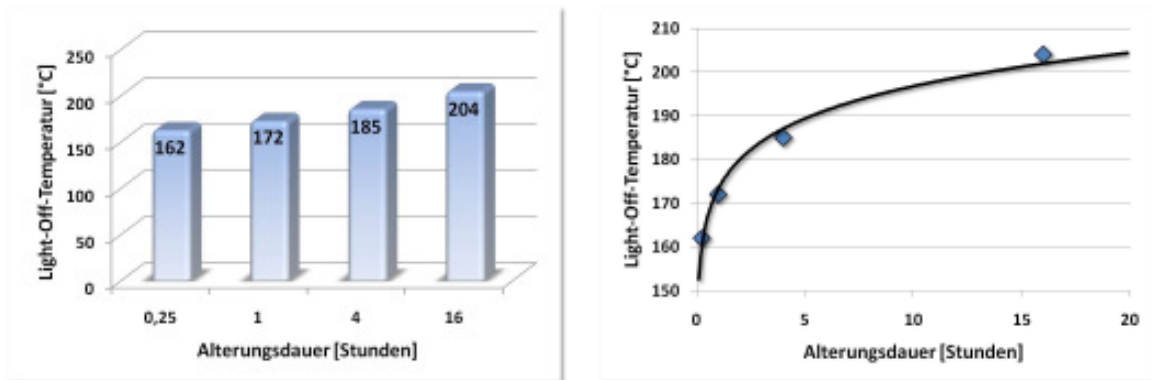


Abbildung 3.3.: Einfluss der Alterungsdauer auf die Light-Off-Temperatur (DOC120,  $T=850^{\circ}\text{C}$ , 16 Stunden, 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  in Luft)

Bei der Interpretation des Light-Off-Verhaltens ist die Betrachtung der richtigen Schadstoffkomponente maßgeblich. Bei Gaszusammensetzungen mit nur einer Komponente ist die Auswahl trivial. Wird hingegen eine Gaszusammensetzung mit  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{NO}$  betrachtet, so ist die Light-Off-Temperatur von  $\text{CO}$  maßgebend, da die Platinoberfläche zunächst mit  $\text{CO}$  vergiftet ist und erst nach der Zündung der  $\text{CO}$ -Oxidation die weiteren Schadstoffe auf der freigewordenen Oberfläche umgesetzt werden können. In Abbildung 3.4) ist das stufenweise Zünden der einzelnen Oxidationsreaktionen in einer realitätsnahen Abgaszusammensetzung dargestellt. Sobald der Katalysator eine Temperatur von  $220^{\circ}\text{C}$  erreicht hat, setzt durch den Light-Off der  $\text{CO}$ -Oxidation schlagartig die Umsetzung von Propen ein. Wird die Temperatur auf  $240^{\circ}\text{C}$  erhöht liegt bei der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Oxidation Vollumsatz vor und die  $\text{NO}$ -Oxidation setzt ein, deren maximaler Umsatz jedoch durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert ist.

### 3.3. Kinetische Untersuchungen

Zur experimentellen Untersuchung der monolithischen Katalysatorproben unter realistischen Strömungsbedingungen wurde ein isothermer Flachbettreaktor eingesetzt [68]. Im Folgenden wird kurz auf dessen Hauptmerkmale und im Anschluss auf die Versuchsbedingungen eingegangen.

### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

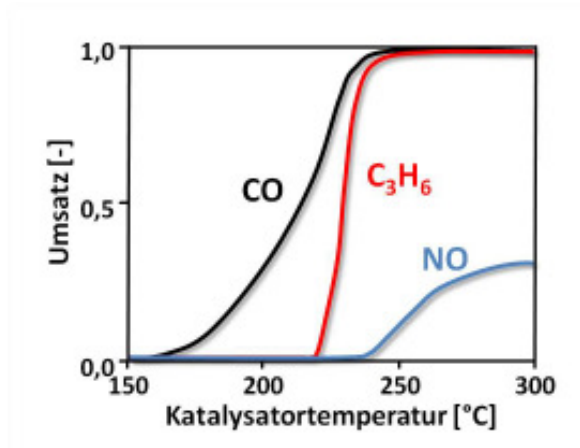


Abbildung 3.4.: Light-Off-Experiment mit 1150 ppm CO, 160 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 500 ppm NO und 21% O<sub>2</sub> (DOC mit 115 gPt/ft<sup>3</sup>, 5 gRh/ft<sup>3</sup>, 405 gCer/ft<sup>3</sup>)

#### 3.3.1. Flachbettreaktor

Den zentralen Teil der Anlage bildet der sogenannte isotherme Flachbettreaktor, eine speziell für die Untersuchung von monolithischen Katalysatoren geeignete Eigenentwicklung des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart. Dieser Reaktortyp konnte bereits in zahlreichen Forschungsprojekten auf dem Gebiet der Autoabgaskatalyse erfolgreich eingesetzt werden.

Der Flachbettreaktor besteht, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, aus zwei Edelstahlhalbshalen, die jeweils über acht einzeln geregelte Heizpatronen elektrisch beheizt werden und somit einen isothermen Betrieb ermöglichen. In der unteren Schale befindet sich eine Längsnut, in der die monolithischen Katalysatorproben in Form von Scheibchen angeordnet sind. Ein Teil des Gases kann entweder nach jedem einzelnen Scheibchen oder am Reaktorende für die Analyse abgezogen werden, wodurch die Bestimmung von Konzentrationsprofilen über die gesamte Katalysatorlänge ermöglicht wird. Die Scheibchen weisen eine Länge von 40 mm, eine Breite von 30 mm sowie eine Kanalreihe als Höhe auf. Fünf dieser Scheibchen werden hintereinander in dem Flachbettreaktor positioniert, womit sich eine untersuchte Katalysatorlänge von 20 cm ergibt. Davor befindet sich ein Inertscheibchen als Aufheizstrecke und zur Strömungsbildung. Zur Vermeidung einer Bypassströmung sowie Gewährleistung eines effizienten Wärmetransports bei der Untersuchung von

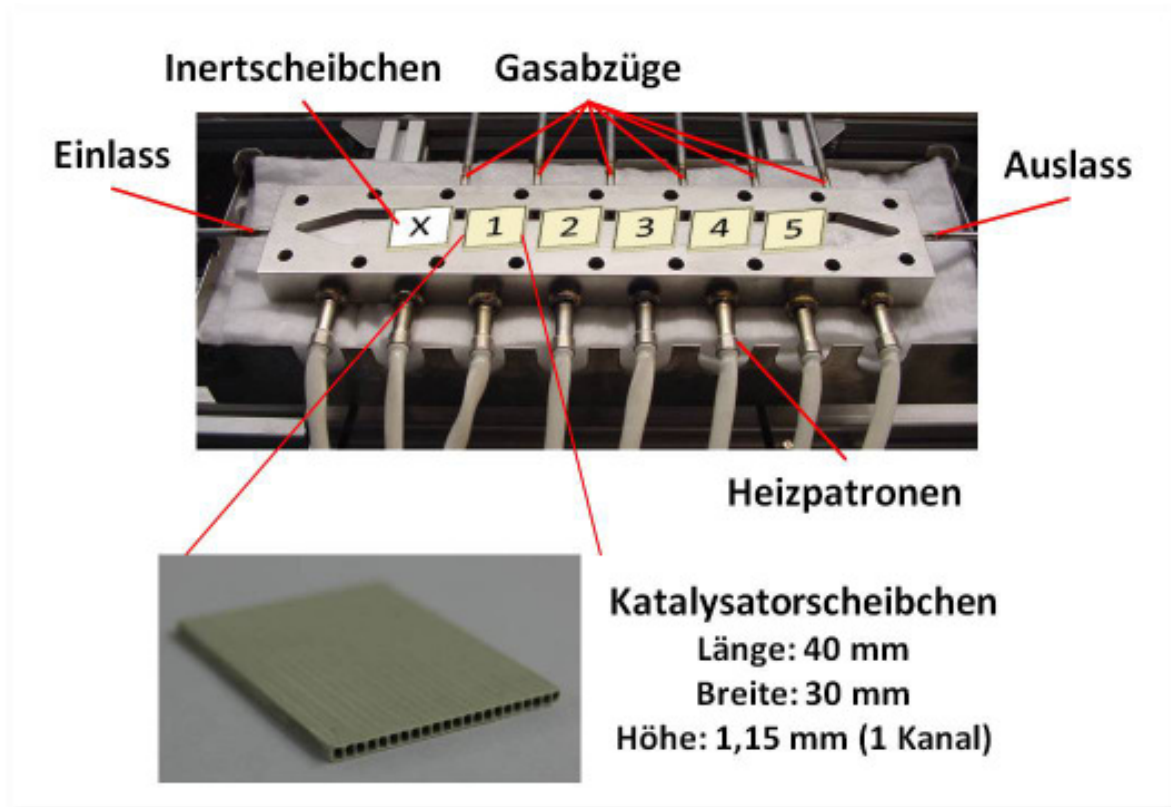


Abbildung 3.5.: Isothermer Flachbettreaktor des ICVT (Universität Stuttgart)

exothermen Reaktionen werden zwischen den Scheibchen und der Edelstahlschale speziell adaptierte Graphitdichtungen eingebracht.

### 3.3.2. Versuchsanlage

Die experimentellen Untersuchungen werden nicht mit motorischem Realabgas, sondern ausschließlich mit synthetischem Abgas durchgeführt, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, unabhängig vom Betriebszustand eines Motors und den damit verbundenen Schwankungen, definierte Abgaszusammensetzungen sowie Volumenströme einzustellen. Die einzelnen Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  stellvertretend für unverbrannte Kohlenwasserstoffe,  $\text{N}_2$  als Restgas) werden aus Gasflaschen entnommen und über Massendurchflussregler dosiert (s. Abbildung 3.6). Über eine HPLC-Pumpe wird gasfreies Wasser einer Verdampfereinheit zugeführt, welche kontinuierlich und pulsationsfrei Wasserdampf

### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

erzeugt, der vor dem Eintritt in den Reaktor zudosiert wird.

Durch eine spezielle Ventilschaltung besteht die Möglichkeit, periodisch wechselnde Gaszusammensetzungen zu erzeugen, um z.B. den Betrieb eines NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysators mit realität-nahen Speicher- und Regenerationsphasen zu simulieren. Dazu wird einem permanent in den Reaktor strömenden Teil des Gases zyklisch entweder eine magere oder eine fette Gasmischung zudosiert. Bei Nichtgebrauch wird der entsprechende Teilstrom in das Abgas geleitet, wobei durch ein Druckregelventil derselbe Druck wie im Reaktor eingestellt wird, um Druckschwankungen bei den Umschaltvorgängen zu vermeiden.

#### 3.3.3. Gasanalyse

Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgte durch die Kombination aus einem Massenspektrometer (MS) und einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR). Bei dem Massenspektrometer handelt es sich um ein Gerät der Firma MS4, welches die chemische Ionsierung (Airsense Compact der Firma V&F) und die Elektronenstoßionisierung (QMS200 der Firma Pfeiffer) kombiniert, wodurch eine gleichzeitige Messung zahlreicher Gaskomponenten ermöglicht wird und somit instationäre Prozesse mit hoher zeitlicher Auflösung untersucht werden können. Im Gegensatz dazu kann das FTIR (MultiGas2030 der Firma MKS) mit einer maximalen Messfrequenz von 1 Hz nicht für hoch dynamische Messungen herangezogen werden, jedoch ist es im Vergleich zum Massenspektrometer ein sehr robustes Messgerät mit dem zuverlässig eine Vielzahl von speziellen Gasspezies, wie z.B. Lachgas und Ammoniak, gemessen werden können.

#### 3.3.4. Versuchsbedingungen

Die experimentellen Untersuchungen zielen darauf ab, eine breite Datenbasis zur Parametrierung der Modelle und zur Entwicklung von Korrelationen sowie deren Validierung zu gewinnen. Hierfür wurden die Katalysatoren im Flachbettreaktor bei stationärer Betriebsweise mit unterschiedlichen realitätsnahen, synthetischen Abgaszusammensetzungen (Raumgeschwindigkeit 40000 l/h) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 120 und

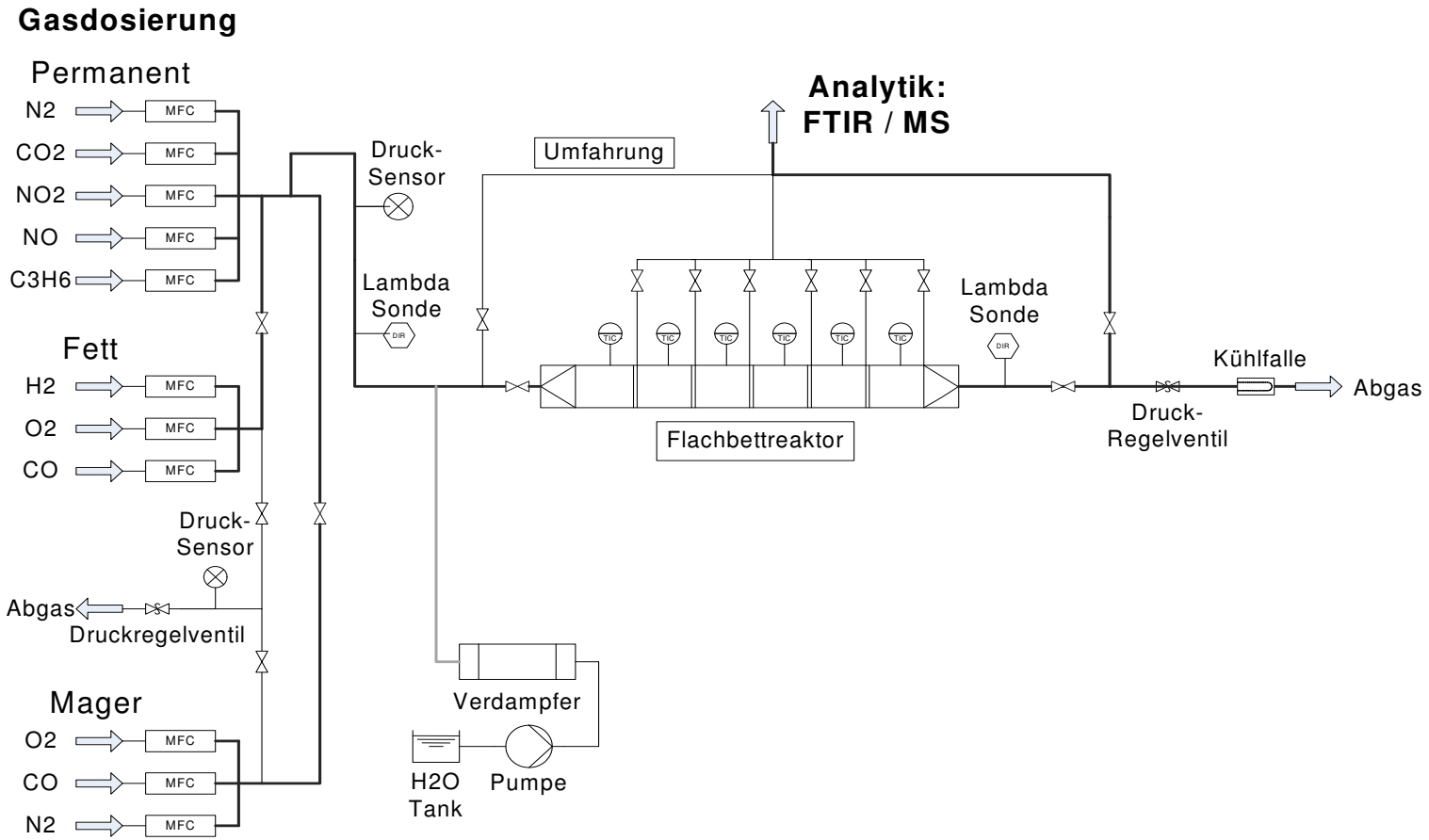


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der gesamten Versuchsanlage



### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

450°C untersucht. Dabei werden die Konzentrationen einzelner Gasbestandteile zur Quantifizierung von Hemmeffekten variiert. Bei allen Experimenten wurde N<sub>2</sub> als Restgas verwendet.

Zur Beobachtung der CO- und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation am DOC wurde zunächst eine Messreihe ohne NO<sub>x</sub> durchgeführt. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der DOC auch hinsichtlich der NO-Oxidation und Mischungen aus allen drei Schadstoffkomponenten untersucht (s. Tabelle 3.1). Bei beiden Messreihen wurden die Katalysatoren jeweils vor Beginn der Messreihe mager vorkonditioniert (T=450°C, 1h, 60 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 400 ppm CO, 10% H<sub>2</sub>O, 12% O<sub>2</sub>, 7% CO<sub>2</sub>). Neben den Versuchen zu den Oxidationsreaktionen der einzelnen Schadstoffe und deren Mischungen zur Abbildung von Inhibierungseffekten wurden zusätzliche Untersuchungen der Katalysatoren mit realitätsnahem magerem Abgas, dessen Zusammensetzung den Rohemissionen eines aktuellen Diesel-Motors während des NEFZ-Fahrzyklus entstammen, durchgeführt. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die magere Kaltstartphase mit erhöhten CO- und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Anteilen sowie die motorseitige Anfettung des Abgases zum Erreichen spezieller Betriebsphasen in der Abgasanlage gelegt. Die Experimente mit fettem Abgas wurden mit einem geringen Restsauerstoffgehalt sowie zusätzlich mit Wasserstoff gefahren (s. Tabelle 3.1), wodurch neben den oben genannten Oxidationen folgende Reaktionen untersucht werden können:

- NO- und NO<sub>2</sub>-Reduktion durch CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und H<sub>2</sub>
- Wasser-Gas-Shift-Reaktion
- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Reformierung
- H<sub>2</sub>-Oxidation mit restlichem O<sub>2</sub>

Zur Quantifizierung der Auswirkung der Platinoxidbildung während der NO-Oxidation wurden analog zu Hauptmann et al. [67] Experimente mit Temperaturrampen an der Probe DOC120 durchgeführt. Entsprechend des Schemas in Abbildung 3.7 wird der Katalysator zunächst bei der Maximaltemperatur mit 3% H<sub>2</sub> reduziert und anschließend im Inertgasstrom auf die Minimaltemperatur abgekühlt. Bei festgehaltenen Einströmbedingungen (500 ppm NO, 12% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O) wird eine Temperaturrampe mit einer Steigung

### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

H <sub>2</sub> %	CO [ppm]	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [ppm]	NO [ppm]	NO <sub>2</sub> [ppm]	O <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	Anzahl Versuche
0	0 400 800	0 60 90	0	0	12	7	10	8
0	0	60 90	250 500	0	12	7	10	4
0	0 400	0	250 500	0	12	7	10	4
0	400 800	60 90	250 500	0	12	7	10	8
0	0	0	250 500	40	12	7	10	2
0	0	300	0	0 70	12	7	10	2
0	2500	0	0	0 70	12	7	10	2
0	1000	120	350	0	12	7	10	1
0	400	60	0	0	17	7	10	1
0 0,6	0 18000	0 1000	0 350	0	0 0,1 0,6	7	10	15

Tabelle 3.1.: Gaszusammensetzungen der stationären Magerphase bei Variation der CO- und Propen-Anteile ohne NO im Feed.

### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen

von 5 K/min auf- und absteigend durchfahren und ohne erneute Reduktion wiederholt.

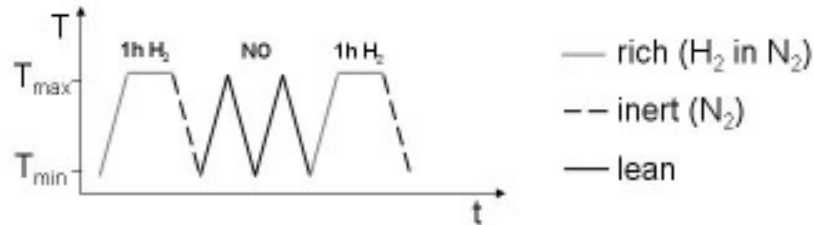
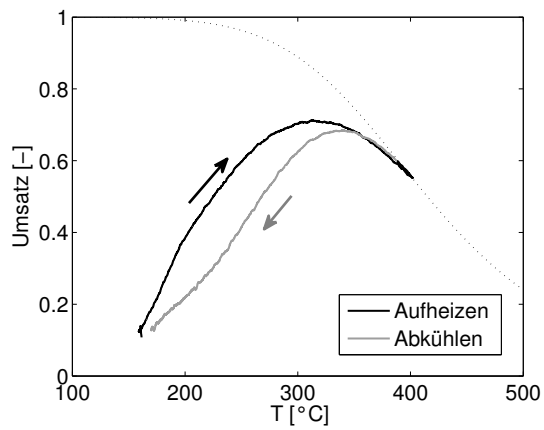


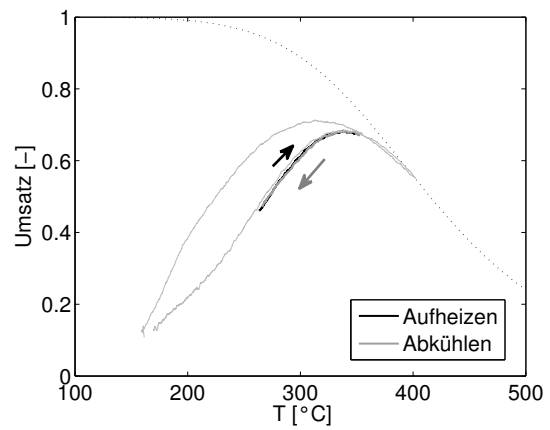
Abbildung 3.7.: Schema der Versuche mit Temperaturrampe [68]

Wird die Temperatur zwischen 150 und 400°C variiert, tritt eine inverse Hysterese (s. Abbildung 3.8 a)) zwischen Zünden und Verlöschen der Reaktion auf, wobei mit steigender Temperatur Platin zunehmend durch gebildetes  $NO_2$  oxidiert wird. Ab 350°C ist der Umsatz thermodynamisch limitiert, jedoch schreitet die Platinoxidbildung weiter fort, wodurch beim Abkühlen ein deutlich geringerer NO-Umsatz zu verzeichnen ist. Bei Temperaturen unterhalb 200°C wird Platin durch das Reduktionsmittel NO wieder reduziert. Wird die Starttemperatur des Versuches hingegen auf 250°C angehoben, so ergibt sich bei einer Rampe zwischen 250 und 350°C keine Hysterese zwischen dem Aufheiz- und Abkühlverhalten und man verbleibt auf dem deaktivierten Ast (s. Abbildung 3.8 b)), welcher einer maximalen Oxidation von Platin entspricht.

### 3. Modellkatalysatoren und Versuchsbedingungen



(a)  $T_{\min}=150^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\max}=400^{\circ}\text{C}$



(b)  $T_{\min}=250^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\max}=400^{\circ}\text{C}$

Abbildung 3.8.: Rampenexperimente zur Platinoxidbildung am DOC120 (500 ppm NO, 12% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O)

## 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

Das Verständnis der Eigenschaften eines katalytischen Systems und die Entwicklung prädiktionsfähiger reaktionskinetischer Modelle setzt die physikalisch-chemische Charakterisierung des betrachteten Katalysators voraus. Neben der Bestimmung der katalytisch aktiven Oberfläche der Reaktivkomponenten werden zudem wichtige Informationen über die Beschaffenheit des Washcoats benötigt, um die Parameter der Porendiffusionsmodelle des detailkinetischen Ansatzes zu bedaten. Die Kenntnis der Verteilung der einzelnen Katalysatorkomponenten im Washcoat ist von großer Bedeutung, um auftretende Synergieeffekte der Einzelkomponenten zu erklären. Weiterhin gilt es zu überprüfen, ob die Edelmetallpartikel in einen Größenbereich, der als struktursensitiv (s. Abschnitt 1.2.2) bekannt ist, vorliegen. Ist dies der Fall, so tritt keine Kopplung zwischen Kinetik und Partikelgröße auf und das Umsatzverhalten kann mit der katalytisch aktiven Oberfläche korreliert werden.

### 4.1. CO-Chemisorption

Die katalytisch aktive Oberfläche sowie die Edelmetalldispersion der zur Verfügung stehenden DOC-Proben werden mittels temperaturprogrammierter Desorption (TPD) bestimmt. Als weitere Sondenmoleküle können unter Umständen auch  $H_2$  und  $O_2$  herangezogen werden. Diese Methode eignet sich besonders zur Charakterisierung der Edelmetallkomponenten in der heterogenen Katalyse und wird daher als Standardverfahren angewandt [82].

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

Die Stöchiometrie zwischen Adsorbens und Sondenmolekül ist dabei abhängig von der Natur des zu untersuchenden Edelmetalls, wobei für Platin und Rhodium mehrere Adsorptionsarten bekannt sind. Neben der on-top Geometrie mit einer Adsorptionsstöchiometrie von Metall/CO = 1 treten zusätzlich die verbrückende (2) und überdachende (3) Adsorptionsgeometrien auf, deren Häufigkeit zusätzlich durch das Verhältnis von unterschiedlichen Oberflächenplätzen (s. Abschnitt 1.2.2) und daher durch die Größe der Metallpartikel beeinflusst wird [109]. Für Platin und Rhodium wird eine Adsorptionsstöchiometrie von eins (on-top) angenommen, da diese bei einer gesättigten Oberfläche im überwiegenden Maße vorliegt [82].

Die Bestimmung der Edelmetalldispersion der DOC-Proben erfolgt mittels CO-TPD. Diese Methode ist für Systeme, die ausschließlich aus Edelmetallkomponenten bestehen, uneingeschränkt anwendbar. Dabei wird der Katalysator zunächst mit 10% H<sub>2</sub> bei 400°C für 16 Stunden reduziert und anschließend die freie Metalloberfläche mit 5% CO für eine Stunde bei Raumtemperatur gesättigt. Nach einer Spülphase von 30 Minuten erfolgt durch eine Temperaturrampe (30 K/min) bis 600°C die Desorption der chemisorbierten CO-Moleküle. Als Analytik dient hierbei der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) eines Gaschromatographen (GC-14B Firma Shimadzu). Nach geeigneter Kalibrierung der Analytik wird durch die zeitliche Integration der desorbierten CO-Stoffmenge die katalytisch aktive Oberfläche bestimmt [110].

Die Edelmetalldispersion von DOC-Proben mit zusätzlichen Speicherkomponenten, wie z.B. Barium und Cer, ist nicht durch eine einfache CO-TPD zu ermitteln, da während der Sättigung der Probe mit CO unerwünschte Nebenreaktionen, wie z.B. Oxidation durch den Sauerstoffspeicher, auftreten. Weiterhin treten bei der anschließenden Temperaturrampe Zersetzungsreaktionen der Speicherkomponenten auf, wodurch neben CO auch erhebliche Mengen an CO<sub>2</sub> freigesetzt werden [111]. Daher ist es für die Untersuchung solcher Proben unumgänglich eine geeignete Strategie zu entwickeln, die durch eine gezielte Maskierung der Speicherkomponenten die oben genannten Nebenreaktionen ausschließt.

Die Bestimmung der Edelmetalldispersion unter Zuhilfenahme einer derartigen Maskie-

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

rungsstrategie vor der eigentlichen Chemisorption konnte bereits für Pt/Rh/Ce-Systeme erfolgreich angewandt werden [112]. Die Maskierung der zusätzlichen Speicherkomponente Barium eines NSC verläuft unter identischen Bedingungen analog. Die Wahl der Chemisorption als Untersuchungsmethode bedingt eine Summenbestimmung über alle Edelmetalle, da während des Adsorptionsvorgangs nicht zwischen den einzelnen Komponenten, wie z.B. Platin, Palladium und Rhodium differenziert werden kann und somit keine Information über die Selektivität bei der Adsorption vorliegt.

Das experimentelle Vorgehen ist in Abbildung 4.1 zusammengefasst und lässt sich wie folgt erklären. Durch eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) in reinem Sauerstoff von Raumtemperatur bis 300°C werden sämtliche Rückstände auf der Probe entfernt. Im Anschluss erfolgt eine temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) in 5% H<sub>2</sub> von Raumtemperatur bis 330°C, um eine vollständige Reduktion der Edelmetallkomponenten zu erreichen. Die nachfolgende Maskierung und Messung findet ausschließlich bei Raumtemperatur statt und jeder Schritt wird durch eine Spülphase von 30 Minuten abgeschlossen. Die Probe wird zunächst in purem Sauerstoff vorbehandelt, um die Speicherkomponenten, insbesondere Cer, und die Edelmetalloberfläche vollständig zu oxidieren. Anschließend erfolgt mittels reinem CO<sub>2</sub> eine Absättigung der Speicherkomponentenoberfläche durch Carbonatbildung, wodurch eine Adsorption bzw. Reaktion mit CO ausgeschlossen wird. Auf der oxidierten Edelmetalloberfläche kann im Gegenzug keine Carbonatbildung stattfinden und es ist somit möglich, in einem letzten Schritt die Edelmetalloberfläche in 5% H<sub>2</sub> vollständig zu reduzieren. Die Sättigung der Proben mit 100 ppm CO erfolgt nun selektiv auf der freien Oberfläche der Edelmetallkomponenten und wird mittels nichtdispersiver Infrarotspektroskopie (NDIR) verfolgt. Als letzter Schritt wird zur Bestimmung des Reaktortotvolumens eine erneute Chemisorption durchgeführt, bei der keine zusätzliche Adsorption an der bereits gesättigten Oberfläche stattfindet. Durch die zeitliche Integration der Differenz der beiden Sättigungskurven wird die adsorbierte Stoffmenge an CO bestimmt.

Die Edelmetalldispersion  $D_{EM}$  ist im Allgemeinen durch das Verhältnis von Oberflächenatomen  $n_{CO}^{TPD}$ , die durch die CO-Chemisorption (TPD) bestimmt werden, zu Gesamtzahl

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

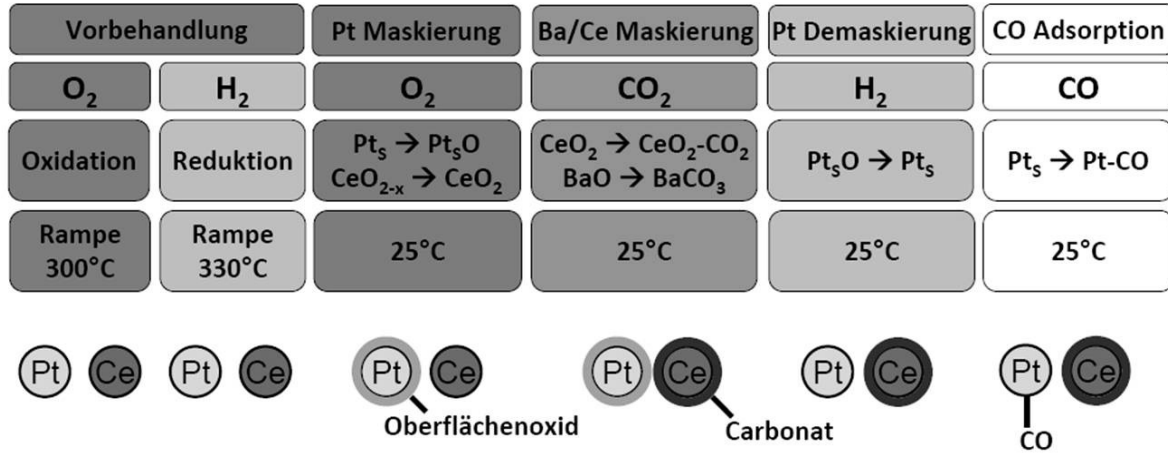


Abbildung 4.1.: Experimentelles Vorgehen bei der CO-Chemisorption mit Speicherkomponenten

der Atome  $n_{\text{Pt}}^{\text{total}}$ , welche über die Edelmetallbeladung ( $m_{\text{Pt}}^{\text{total}}$ , Masse Platin in der Probe;  $M_{\text{Pt}}$  Molare Masse Platin (195,1 g/mol) der Probe berechnet wird, definiert (s. Gleichung 4.1). Das Verhältnis  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  aus katalytischer  $A_{\text{cat}}$  und geometrischer  $A_{\text{geo}}$  Oberfläche berechnet sich aus der Dispersion, der Edelmetallstoffmenge  $n_{\text{Pt}}^{\text{total}}$  und der Oberflächenplatzdichte  $\Gamma$  und stellt in dem gewählten Ansatz den entscheidenden Modellparameter zur Skalierung des Umsatzes jeglicher Proben dar (s. Gleichung 4.2 und Abbildung 4.2). Die geometrische Oberfläche ist durch die Mantelfläche aller als zylindrisch angenommenen Kanäle der gemessenen Monolithprobe mit der Zelldichte  $\text{cpsi}$  gegeben, wobei  $d_{\text{Kanal}}$  der Kanaldurchmesser,  $L_{\text{Probe}}$  die Länge bzw.  $d_{\text{Probe}}$  der Durchmesser der Monolithprobe und  $n_{\text{ges}}^{\text{Kanal}}$  die Gesamtzahl aller Kanäle der Probe ist. Dabei ist  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  prinzipiell als Vergrößerungsfaktor der katalytisch wirksamen Oberfläche durch die Beschichtung mit Washcoat anzusehen.

$$D_{\text{EM}} = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{TPD}}}{n_{\text{Pt}}^{\text{total}}} = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{TPD}} \cdot M_{\text{Pt}}}{m_{\text{Pt}}^{\text{total}}} \quad (4.1)$$

$$F_{\text{cat}/\text{geo}} = \frac{A_{\text{cat}}}{A_{\text{geo}}} = \frac{\frac{n_{\text{CO}}^{\text{TPD}}}{\Gamma}}{A_{\text{geo}}} = \frac{\frac{n_{\text{CO}}^{\text{TPD}}}{\Gamma}}{(\pi d_{\text{Kanal}} L_{\text{Probe}}) \cdot \left(\frac{\pi}{4} d_{\text{Probe}}^2 \text{cpsi}\right)} \quad (4.2)$$



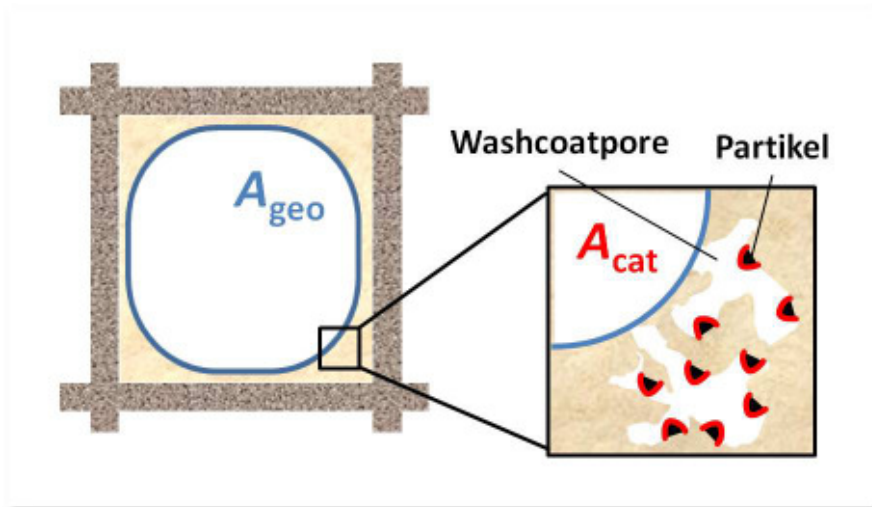


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der katalytischen ( $A_{cat}$ ) und geometrischen ( $A_{geo}$ ) Oberfläche

## 4.2. Stickstoff-Physisorption

Die Physisorption ist ein bekanntes Grenzflächenphänomen und tritt im Gegensatz zur Chemisorption auf, sobald ein Gas in Kontakt mit einer Festkörperoberfläche gebracht wird. Die bei der Physisorption wirkenden Kräfte sind identisch zu jenen, die für die Kondensation von Dampf und Abweichungen vom idealen Gas verantwortlich sind. Sie setzen sich aus weitreichenden London-Dispersionskräften und intermolekularer Repulsion mit kurzer Reichweite zusammen. Die Kombination beider Kräfte verursacht eine unspezifische molekulare Wechselwirkung, sofern man von einer Adsorption von polaren Molekülen auf einer ionischen bzw. polaren Oberfläche absieht. Jedoch spricht man im letzten Fall weiterhin von einer Physisorption, solange keine Ausbildung einer chemischen Bindung auftritt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Katalysatoren und Trägermaterialien beruht trotz ihrer theoretischen Vereinfachungen auf der Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) und wird häufig als Standardverfahren eingesetzt. Ursprünglich beruht die BET-Theorie [113] auf einer Erweiterung der Langmuir-Adsorption, wobei nun eine mehrschichtige Adsorption auf bereits vorhandenen Adsorbaten mit unendlicher Dicke im Gleichgewichtszustand berücksichtigt wird. Unter Berücksichtigung weiterer Vereinfachungen läßt

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

sich die BET-Gleichung in ihrer linearisierten Form (s. Gleichung 4.3) erstellen und die Kapazität einer Adsorbatmonolage,  $n_m$ , bestimmen. Die spezifische Oberfläche,  $a_{\text{BET}}$ , ist durch den bekannten Platzbedarf des Adsorbatmoleküls,  $\sigma_{\text{surf}}$ , zugänglich (s. Gleichung 4.4).

$$\frac{\frac{p_{\text{GGW}}}{p^0}}{n_{\text{ads}}\left(1 - \frac{p_{\text{GGW}}}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{p_{\text{GGW}}}{p^0} \quad (4.3)$$

$$a_{\text{BET}} = n_m N_A \sigma_{\text{surf}} \quad (4.4)$$

Das Sorptionsverhalten in Mesoporen, per Definition sind dies Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 und 50 nm [82], wird neben der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens zudem durch intermolekulare Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander beeinflusst. Als Folge beobachtet man neben einer Mehrschichtenadsorption auch Porenkondensation, sobald der Druck innerhalb einer Pore den Dampfdruck der Volumenphase unterschreitet. Anhand der Kelvin-Gleichung (s. Gleichung 4.5) lässt sich der Porenradius einer zylindrischen Pore bestimmen, ab welchem die Kapillarkondensation stattfindet. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass die Kondensation auf einer bereits vorliegenden mehrschichtigen Adsorbatdecke stattfindet und diese zur Berechnung des eigentlichen Porenradius addiert werden muss (s. Gleichung 4.6). Basierend auf diesen Grundlagen kann anhand der Barrett-Joyner-Halenda-Methode (BJH) [82] eine Radienverteilung der Mesoporen aus der Desorptionsisotherme bestimmt werden.

$$r_k = -\frac{2\gamma_s V_m}{RT} \ln \frac{p}{p^0} \quad (4.5)$$

$$r_p = r_k + d_m \quad (4.6)$$

Zur Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche sowie Porenradienverteilung wird der Washcoat mechanisch von dem Trägersubstrat entfernt und vor der Messung für zwei

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

Stunden bei 300°C im Vakuum ausgeheizt. Die Messungen werden an einer Sorptionsanlage der Firma BEL (BELsorp - mini II) mehrfach durchgeführt.

### 4.3. Quecksilber-Porosimetrie

Die Quecksilber-Porosimetrie ist eine weithin angewandte Methode zur Katalysatorcharakterisierung [82]. Der Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zur Stickstoff-Physisorption (s. Kapitel 4.2) ist die Untersuchung von Poren in einem sehr weiten Größenbereich, wodurch gleichzeitig Mesoporen und die Makroporen des Washcoats gemessen werden können. Weiterhin besteht die Möglichkeit das Porennetzwerk genauer hinsichtlich seiner Eigenschaften, wie z.B. Porosität, zu charakterisieren. Im Gegensatz zur Physisorption, bei der die Poren durch die Kapillarkondensation benetzt werden, handelt es sich bei der Quecksilberporosimetrie um eine nicht benetzende Methode, wobei das Quecksilber nur durch die Anwendung von Druck in die Poren gepresst werden kann und mit geringer werdendem Porendurchmesser der Arbeitsdruck stets erhöht werden muss. Unter der Annahme zylindrischer Poren ist der Porenradius durch die Washburn-Gleichung [114] ermittelbar (s. Gleichung 4.7).

$$r_p = - \left( \frac{2\gamma}{p} \cos \alpha \right) \quad (4.7)$$

Die Bestimmung der Porosität wird mittels monolithischer Katalysatorproben und nicht an reinem Washcoatpulver durchgeführt. Dazu werden die Katalysatoren zunächst bei 120°C über 16 Stunden ausgeheizt, um eine Kondensation von Luftfeuchtigkeit in den Proben auszuschließen. Die Messungen werden an einer Anlage der Firma Micromeritics (Model Autoporo 3) durchgeführt.

## 4.4. Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist eine Technik, die über weite Vergrößerungsbereiche strukturelle Informationen wie Partikelgröße und Oberflächentextur liefert [115, 116]. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dient zur Untersuchung der Morphologie, Verteilung und Größenbestimmung der Platinpartikel und wurde mit einem Philips CM200 FEG durchgeführt. Für Betrachtungen in Transmission müssen die Proben gewöhnlich dünner als 100 nm sein, da Elektronen stark mit Materie wechselwirken und bei zu großer Materialstärke vollständig absorbiert werden. Zur Probenpräparation wird Washcoatpulver in Aceton dispergiert und mittels Ultraschall vernebelt. Durch ein Kupfernetzchen, dessen Zwischenräume mit Kohlefasern versponnen sind, werden Washcoatpartikel der geeigneten Größenordnung aus dem Nebel entnommen, an Luft getrocknet und ohne weitere Vorbehandlung in das Mikroskop eingebracht.

Prinzipiell werden bei der TEM-Methode Elektronen aus einem beheizten Filament gelöst und durch Hochspannung zwischen 80 und 400 kV beschleunigt [82]. In der Apparatur herrscht Vakuum, um die Streuung der emittierten Elektronen an den Molekülen in der Luft zu vermeiden. Die beschleunigten Elektronen werden durch ein Kondensoren-Linsensystem so abgelenkt, dass sie parallel auf den Objektabschnitt von Interesse, indem sie elastisch gestreut werden, auftreffen. Elastisch gestreute Elektronen werden in der hinteren Brennebene der Objektivlinse in einem Punkt fokussiert und durch das nachgeschaltete Projektiv-Linsensystem wird ein vergrößertes Bild der Probe auf einem Detektor, z.B. einem Fluoreszenzschirm, erzeugt.

Zur Aufklärung der Alterungseffekte für das Katalysatorsystem Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden am Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen angefertigt, da mit dieser Methode sehr gute topographische Kontraste erzeugt werden und zudem makroskopische Proben untersucht werden können. Die Durchführung der Untersuchung fand an einem Leo 1530 Gemini statt. Zur Probenpräparation wurden möglichst vollständige Washcoatstücke von dem Trägersubstrat gelöst und auf einem Probenhalter in Leitsilber eingebettet. Durch die schlechte Leitfähigkeit der makroskopischen Proben musste im Gegensatz zu den Untersuchungen am TEM zusätzlich eine Beschichtung mit Kohlenstoff durchgeführt werden.

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

Als Rasterelektronenmikroskop bezeichnet man ein Elektronenmikroskop, bei dem ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt wird und Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt zur Erzeugung eines Bildes des Objekts genutzt werden. Die mit einem Rasterelektronenmikroskop erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektoberflächen und weisen eine hohe Tiefenschärfe auf. Als meistgenutzte Informationsquelle dienen die von den Elektronen des Strahls in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts erzeugten Sekundärelektronen. Aufgrund ihrer niedrigen Energie stammen sie aus den obersten Nanometern der Oberfläche und bilden somit die Topografie des Objektes ab. Flächen, die zum Detektor geneigt sind, erscheinen heller als Flächen, die vom Detektor abgewandt sind. Das Volumen, in dem Sekundärelektronen generiert werden, ist vergleichsweise klein, wodurch sich eine sehr hohe Auflösung von wenigen Nanometern ergibt.

In beiden Versuchsaufbauten besteht die Möglichkeit der chemischen Analyse der betrachteten Probe mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung in der Probe muss zunächst das Atom angeregt werden. Dieses kann durch den Beschuss mit Elektronen oder durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erfolgen. Dabei wird ein Elektron aus einer der inneren Schalen herausgeschlagen. Ein derartiger Zustand ist instabil und die entstandene „Lücke“ wird sofort durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei und die dadurch entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den Übergang und das Atom, also das Element. Für ein Element sind verschiedene Übergänge erlaubt, je nachdem aus welcher Schale das energiereichere Elektron kommt und in welchem Energiezustand (Schale) die „Lücke“ aufzufüllen ist. So entstehen Röntgenquanten, die mit  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$ , gekennzeichnet sind (s. Abbildung 4.3). Die Energie einer Röntgenlinie ist ein Indikator dafür, um welches Element es sich handelt; die Intensität hängt von der Konzentration des Elementes innerhalb der Probe ab. Die örtliche Genauigkeit einer Messung im Rasterelektronenmikroskop wird durch die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in das Material begrenzt. Beim Auftreffen des Strahls auf das Material wird dieser in der Probe gestreut, so dass die emittierten Röntgenstrahlen in

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

einem birnenförmigen Raumvolumen mit einem Durchmesser von etwa  $2\ \mu\text{m}$  entstehen. Eine höhere Ortsauflösung wird mit einem Transmissionselektronenmikroskop erreicht, da hier Proben mit sehr geringem Volumen vorliegen [116].

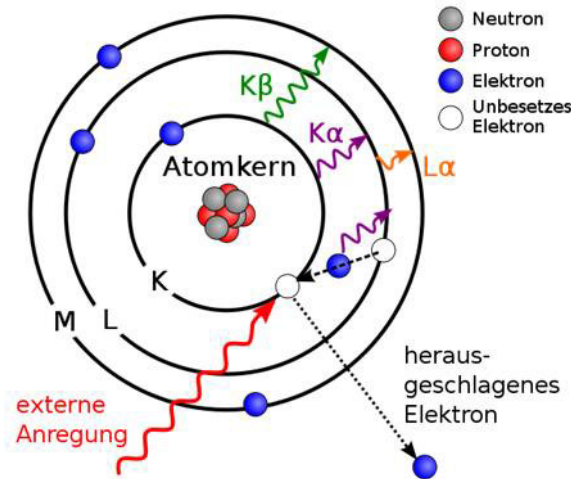


Abbildung 4.3.: Model zur Entstehung der Röntgenemission bei EDX

### 4.5. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie liefert detaillierte Informationen über die chemische Zusammensetzung und lokale Struktur von Katalysatoren. Die Methode beruht auf der Absorption von Röntgenstrahlen und der Erzeugung von Photoelektronen, die entweder in energetisch höhere, gebundene Zustände oder das Kontinuum angeregt und an den nächsten Atomen im Kristallgitter gestreut werden. Werden freie Atome mit Röntgenphotonen bestrahlt, findet eine scharfe Absorption statt, sobald deren Energie die Bindungsenergie des Elektrons übersteigt. Das Röntgenabsorptionsspektrum zeigt die Adsorptionskanten aller anregbaren Elektronen.

Befindet sich jedoch das Atom in einem Gitterverbund, so ergibt sich durch die vorherrschende lokale Struktur eine Veränderung im Absorptionsspektrum, wodurch eine Feinstruktur mit wertvollen Informationen entsteht. Dabei bezieht sich XANES (X-ray absorption near-edge structure) auf die Form der Absorptionskante und ist hoch sensitiv für den Valenzzustand des untersuchten Atoms und dessen Bindungsgeometrie. EXAFS

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

(Extended X-ray absorption fine structure) befasst sich mit Interferenzeffekten, die jenseits der Absorptionskante sichtbar sind und liefert detaillierte Informationen über den Abstand, Anzahl und Art der Nachbarn (Liganden) des absorbierenden Atoms [117].

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wird herangezogen, um wertvolle Informationen über die Veränderungen des Katalysators durch die Bildung von Platinoxid zu erlangen. Dazu wurde eine Washcoatprobe von DOC120 mit 500 ppm  $\text{NO}_2$  in  $\text{N}_2$  bei  $270^\circ\text{C}$  für 2 Stunden stark oxidiert. Die Probe wurde darauf am ANKA (Angströmquelle Karlsruhe, Synchrotroneinrichtung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)) bezüglich des Oxidationszustandes von Platin untersucht und im Anschluss in-situ mit Wasserstoff vollständig reduziert. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

### 4.6. Diskussion der Charakterisierungsergebnisse

Die Ergebnisse der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen physikalischen und chemischen Charakterisierungsmethoden werden im Folgenden vorgestellt und ausführlich diskutiert. Die Charakterisierung der Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren erlaubt einen detaillierten Einblick in die durch eine Variation der Beladungs- und Alterungszustände hervorgerufenen Veränderungen des Gesamtsystems auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene, wodurch bereits eine qualitative Interpretation des Umsatzverhaltens der Katalysatoren ermöglicht wird. Weiterhin werden die gewonnenen Parameter direkt für die Bedatung des mikrokinetischen Modells herangezogen, um eine quantitative Beschreibung des Umsatzverhaltens anhand der Korrelation mit der katalytischen Platinoberfläche zu erlangen.

#### 4.6.1. Katalytisch aktive Platinoberfläche

Die katalytisch aktive Oberfläche der Katalysatorproben wurden durch CO-Chemisorption, dem Standardverfahren in der heterogenen Katalyse, bestimmt. Die frisch reduzierte Platinoberfläche wurde mit CO bei Raumtemperatur gesättigt, im Anschluss dessen Desorption durch das Anlegen einer Temperaturrampe eingeleitet und mittels Wärmeleitfähigkeits-

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

detektor verfolgt. Den in Abbildung 4.4 dargestellten Ergebnissen der CO-Chemisorption ist zu entnehmen, dass die desorbierte Stoffmenge an CO, was mit der katalytisch aktiven Platinoberfläche gleichzusetzen ist, mit jeder weiteren Alterungsstufe geringer wird und auf die durch Sinterung der einzelnen Platinpartikel zurückzuführen ist (s. Abschnitt 1.2.1). Für die Edelmetallreduktion ist zwar der gleiche Trend zu beobachten, jedoch wird die Abnahme der katalytisch aktiven Platinoberfläche durch die Herstellungsmethode hervorgerufen. Eine Beladungsreduktion wird prinzipiell über einen geringeren Platingehalt der Impregnierungslösung eingestellt, der aber nur geringfügig die Zahl der gebildeten Platinpartikel (Keime) beeinflusst [27]. Somit wächst die Oberfläche bei ähnlicher Partikelzahl mit zunehmendem Partikeldurchmesser bzw. zunehmender Platinbeladung.

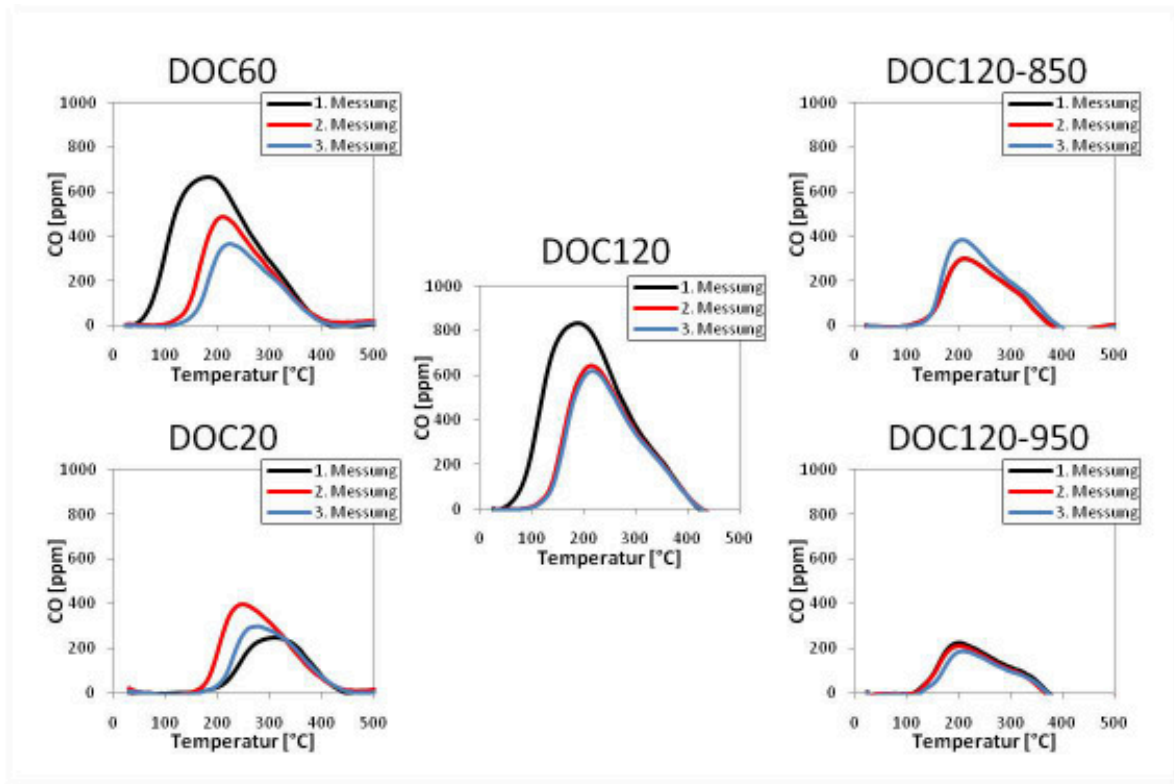


Abbildung 4.4.: Zusammenstellung der Ergebnisse der CO-Chemisorption

Die Proben der Edelmetallvariation zeigen eine deutliche Variation in der CO-Desorption in Abhängigkeit von der Anzahl der Messungen, wobei kein eindeutiger Trend festzustellen ist, da der Desorptionspeak bei DOC120 und DOC60 mit jeder weiteren Messung geringer



#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

wird, sich aber bei DOC20 unabhängig davon verändert (s. Abbildung 4.4). Offensichtlich sind die Proben der Beladungsvariation noch nicht ausreichend durch die in Abschnitt 3.1 beschriebene Konditionierungsprozedur gegenüber den harten Bedingungen während der CO-Chemisorption stabilisiert, wobei durch die unterschiedliche Ausprägung der Desorption in Abhängigkeit von der Anzahl der Messungen bei DOC20 wahrscheinlich auf eine von DOC60 und DOC120 differierende Partikelmorphologie zurückzuführen ist. Ein weiteres Indiz dafür ist die verschobene Temperatur des Desorptionsmaximum bei DOC20, welches durch das Vorhandensein mehrerer Adsorptionsplätze mit unterschiedlich starker Bindung bzw. hoher Aktivierungsenergie für die Desorption erklärbar ist. Während im Mittel alle Desorptionsmaxima der restlichen Proben bei 200°C liegen, steigt die mittlere Desorptionstemperatur bei DOC20 auf 275°C, was einem Adsorbatplatz mit erhöhter Aktivierungsenergie bezüglich der Desorption entspricht [110].

Die erhaltenen Ergebnisse werden jeweils über die Anzahl der Messungen der betrachteten Probe gemittelt. Obwohl die CO-Chemisorption als Standardverfahren eine breite Anwendung findet, ist diese Methode mit Fehlern behaftet. Zu nennen sind dabei die Veränderung der Oberfläche (Rekonstruktion) während der Sättigung mit CO, die Dissoziation von CO auf der Oberfläche, die Reaktion zwischen CO und im Washcoat gebundenen Restmengen an Wasser bzw. Hydroxylgruppen sowie das nicht genau definierbare Adsorptionsverhältnis zwischen dem Edelmetall und CO [110]. Das Vorliegen unterschiedlicher Adsorptionsplätze wird modellseitig durch die Anwendung der Mean-Field-Approximation (s. Abschnitt 5.4.2) nicht berücksichtigt, da hierbei eine Mittelung über alle möglichen Oberflächenplätze stattfindet.

##### 4.6.2. Platindispersion und Modellparameter $F_{\text{cat}/\text{geo}}$

Die Bestimmung der Dispersion erfolgt durch die Anwendung der Gleichung 4.1 aus Abschnitt 4.1 unter der Annahme einer Stöchiometrie zwischen Adsorbens (Platin) und Sondenmolekül (CO) von eins, was der on-top-Position des CO-Moleküls auf einem Platinatom entspricht [110]. Weiterhin wird bei der Berechnung davon ausgegangen, dass die Platinbeladung, also die Stoffmenge an Platin, den Herstellerangaben entspricht und für

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

die Proben während der Alterung (DOC120-850, DOC120-950) konstant bleibt und nicht durch die Bildung flüchtiger Oxide verringert wird. Der Modellparameter  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  wird anschließend aus der Dispersion über Gleichung 4.2 berechnet.

Die berechneten Ergebnisse für die Platindispersion und den Modellparameter  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  sind für die untersuchten DOC-Proben in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Erhöhung der Alterungstemperatur führt zu einer Agglomeration der vorliegenden Partikel, welche bei konstanter Beladung in eine geringere Gesamtoberfläche aller Partikel resultiert. Dabei wird die Dispersion der bei 700°C konditionierten Probe DOC120 um 48% durch die erste Alterungsstufe bei 850°C und um 75% durch die zweite Alterungsstufe bei 950°C verringert. Durch die lineare Verknüpfung zwischen der Dispersion und  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  ergibt sich auch für den Modellparameter die gleiche Abstufung. Die Dispersion und  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  der Proben steigt mit jeder Reduktion der Platinbeladung um 50% und ist dadurch zu begründen, dass die Anzahl bei der Impregnierung gebildeter Platinpartikel nahezu unabhängig von dem Plattingehalt der verwendeten Lösung ist und als Folge jede höhere Beladung zu größeren Partikeln mit einem niedrigerem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen führt. Der beschriebene Verlauf der Dispersion in Abhängigkeit von dem Beladungs- und Alterungszustand wird in der Literatur durch mehrere Untersuchungen der wichtigsten Edelmetalle in der Abgasnachbehandlung bestätigt [8, 10, 18, 65]

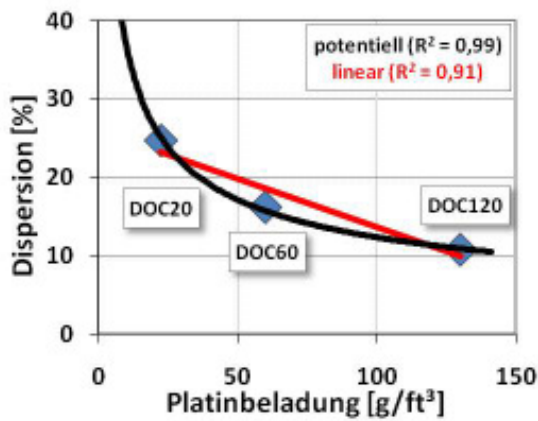
Probe	Dispersion [%]	$F_{\text{cat}/\text{geo}}$ [-]
DOC20	24,7	19
DOC60	16,2	33
DOC120	10,7	48
DOC120-850	5,6	23
DOC120-950	2,7	10

Tabelle 4.1.: Dispersion und  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werte der DOC-Proben

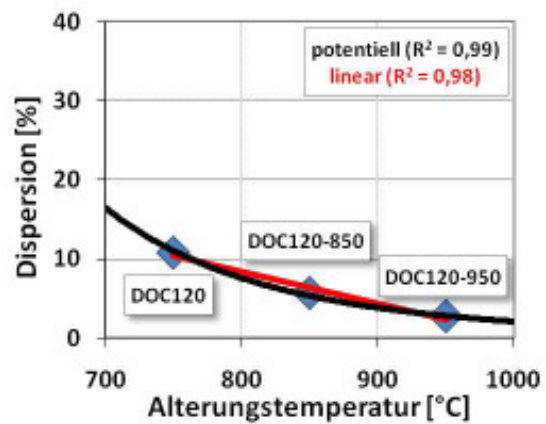
In Abbildung 4.5 wurden die experimentell ermittelten Werte für die Dispersion sowie  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  durch Potenzfunktionen approximiert. Die Wahl dieser Funktionen ist darin begründet, dass bestimmte physikalische Randbedingungen einzuhalten sind. Die Edelmetalldispersion muss für sehr geringe Beladungen gegen einen Grenzwert von 100% stre-

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

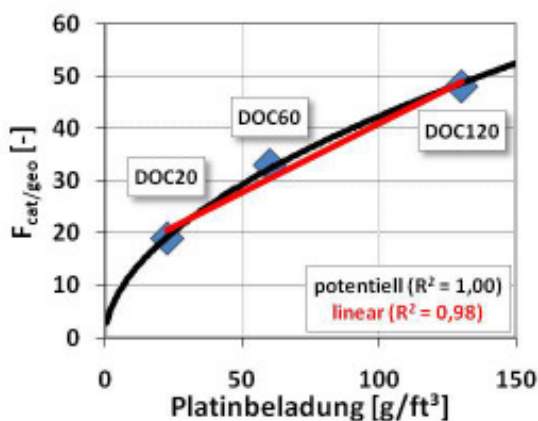
ben, da in diesem Fall Platin atomar im Washcoat vorliegt und somit ausschließlich als Oberflächenatom anzusehen ist bzw. als solches in die Berechnung der Dispersion eingeht. Bei zunehmender Beladung bzw. Alterungstemperatur strebt die Dispersion gegen einen Grenzwert nahe Null, da sich mit steigender Partikelgröße, die auf der vorliegenden Partikelgrößenverteilung bzw. -sinterung beruht, das Verhältnis von Partikeloberfläche zu Partikelvolumen nur noch geringfügig ändert und fast ausschließlich auf der Seite der Gesamtpartikelzahl ( $n_{Pt}^{total}$ ) liegt. Für Temperaturen unterhalb der Konditionierung sind keine genauen Annahmen über die Edelmetalldispersion möglich, sondern es lässt sich nur ein qualitativer Trend zu höherer Dispersion voraussagen, da die Partikelsinterung deutlich schwächer ausgeprägt sein muss.



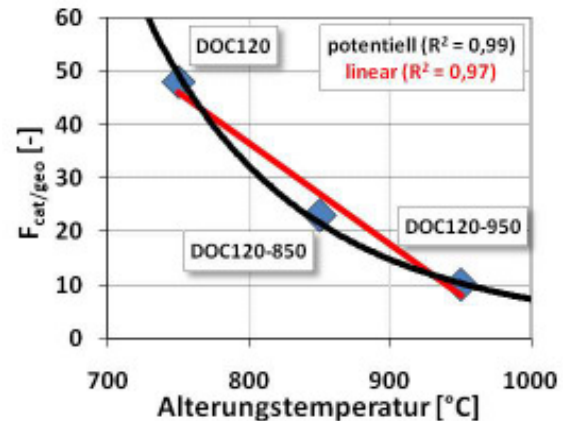
(a) Beladung und Dispersion



(b) Alterung und Dispersion



(c) Beladung und  $F_{cat/geo}$



(d) Alterung und  $F_{cat/geo}$

Abbildung 4.5.: Korrelation von Beladung/Alterung und Dispersion/ $F_{cat/geo}$

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

Da zwischen der Dispersion und  $F_{\text{cat/geo}}$  eine rein mathematische Verknüpfung besteht (s. Gleichung 4.2), lassen sich analog dazu weitere physikalische Randbedingungen ableiten.  $F_{\text{cat/geo}}$  muss für den theoretischen Fall unbeladener Monolithe Null sein, da  $n_{\text{Pt}}^{\text{total}}$  Null ist. Bei zunehmender Beladung bzw. Alterungstemperatur ist das Produkt aus Dispersion und Stoffmenge ausschlaggebend. Daraus ergibt sich, dass  $F_{\text{cat/geo}}$  mit der Beladung stetig zunimmt, wobei dieser Trend durch eine stetig fallende Dispersion aus den oben erläuterten Gründen abgeschwächt wird. Eine zunehmende Alterungstemperatur resultiert in einem geringeren  $F_{\text{cat/geo}}$ , da die Dispersion bei konstanter Stoffmenge abnimmt. Eine Abschätzung von  $F_{\text{cat/geo}}$  für Temperaturen unterhalb der Konditionierung ist wiederum nicht uneingeschränkt möglich, da die Dispersion nur unzureichend geschätzt werden kann.

Für die Funktionsanpassung der Edelmetallvariation kann durch die genannten Randbedingungen auf insgesamt vier Stützstellen (drei Messpunkte und der Grenzfall für keine Beladung) zurückgegriffen werden. Im Fall der Alterungsvariation ist die Definition einer vierten Stützstelle nur mit geringer Genauigkeit möglich, da weder bei Temperaturen unterhalb der Konditionierung (700°C) noch Temperaturen oberhalb der höchsten Alterungsstufe keine genauen Informationen vorliegen.

Eine zunehmende Erhöhung der Edelmetallbeladung führt bei DOC-Proben erwartungsgemäß zu einer vergrößerten katalytisch aktiven Oberfläche. Die Ergebnisse der Alterungsvariation belegen die Abnahme der aktiven Oberfläche durch die Sinterung der Edelmetallpartikel. Die breite Variation der Edelmetallbeladung sowie Alterungstemperaturen für die DOC-Proben erlaubt durch die Vielzahl an experimentellen Stützstellen eine Extrapolation der Edelmetalldispersion und entsprechend  $F_{\text{cat/geo}}$  für Katalysatoren mit lediglich bekannter Beladung und Alterungstemperatur. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass einerseits für die Beladungsvariation die Probe entsprechend vorkonditioniert werden muss (s. Abschnitt 3.1) und andererseits die Alterungsvariation nur für Proben mit 120 gPt/ft<sup>3</sup> gültig ist.

Für den untersuchten Beladungsbereich (20-120 gPt/ft<sup>3</sup>) kann für das DOC-System die Dispersion und entsprechend  $F_{\text{cat/geo}}$  linear skaliert werden, wobei der Fehler gegenüber

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

der Potenzfunktion vernachlässigbar ist. Analog ist auch für die Alterungsvariation (700-950°C) eine lineare Korrelation tragbar. Anhand der erstellten Korrelationen ist somit eine genaue Bestimmung oder zumindest eine sehr gute Abschätzung des  $F_{\text{cat/geo}}$ -Werts und somit der Katalysatoraktivität von Systemen mit lediglich bekannter Beladung und/oder Alterungszustand über einen weiten Variationsbereich ohne aufwendige experimentelle Untersuchungen möglich.

##### 4.6.3. Größenverteilung der Platinpartikel

Das Ziel der Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop beruht vorwiegend darauf, Kenntnis darüber zu erlangen, ob die Partikelgrößenverteilung in einem Bereich liegt, der aus der Literatur als struktursensitiv bekannt ist (s. Abschnitt 1.2.2). Strukturinsensitivität ist oberhalb einer kritischen Partikelgröße von ca. 10 nm zu erwarten, da darüber der Anteil der unterschiedlichen Oberflächenplätze konstant bleibt und keine Kopplung zwischen Größeneffekten und der Reaktionskinetik auftritt [45, 46, 118]. Bei kleineren Partikeln ändern sich die Anteile der Oberflächenplätze mit der Partikelgröße, weil Stufenplätze an den Partikelrändern relativ zunehmen. Für die Anwendung der Korrelation zwischen katalytisch aktiver Platinoberfläche und Umsatzverhalten ist diese Untersuchung daher unverzichtbar.

Die Auswertung der Partikelgrößenverteilung aus der TEM-Untersuchung mit mehreren Bilderserien und hunderten Partikeln pro Probe ist in Abbildung 4.6 zusammengefasst. Die Referenzprobe DOC120 weist eine breite Größenverteilung zwischen 20 und 200 nm auf. Eine Verminderung der Beladung bedingt eine deutliche Verschiebung der Verteilung hin zu kleineren Partikeldurchmessern was durch die Proben DOC120 und DOC20 verdeutlicht wird. Dieser Trend wird alleinig durch die Probe DOC60 durchbrochen, da im Vergleich zu DOC20 anteilig mehr Partikel im Größenbereich zwischen 10 und 20 nm vorhanden sind. Durch die Untersuchung der Platindispersion in Abschnitt 4.6.2 kann die Verkleinerung des Partikeldurchmessers durch eine steigende Dispersion mit sinkender Beladung bestätigt werden, jedoch sind hier im Bezug auf DOC60 keine Auffälligkeiten zu verzeichnen. Dabei ist anzumerken, dass diese Probe in einer zweiten Charge in ei-

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

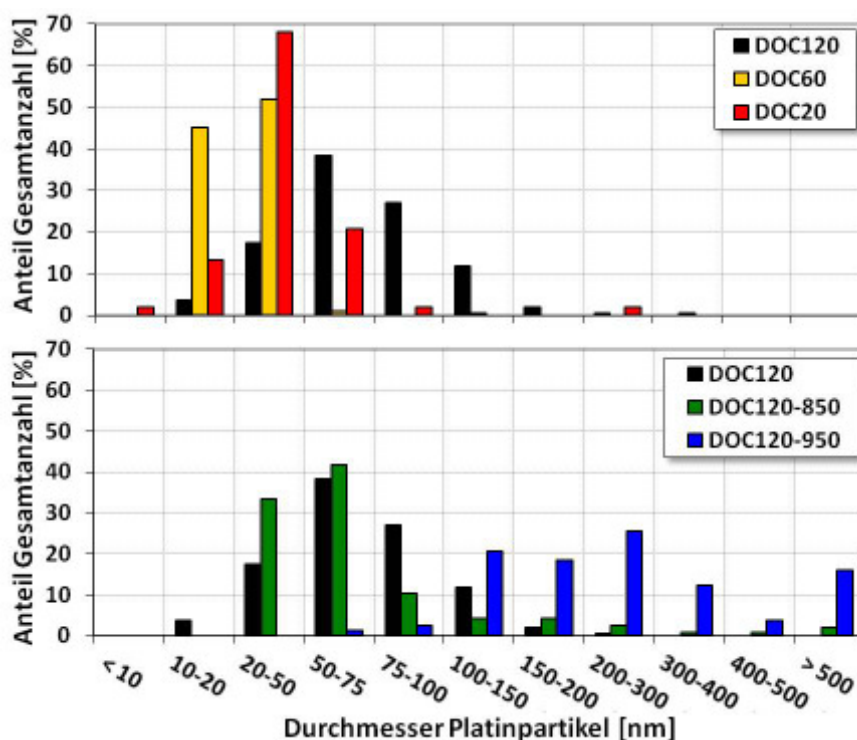


Abbildung 4.6.: Partikelgrößenverteilung der Beladungs- und Alterungsvariation aus der TEM-Untersuchung

nem leicht modifizierten Beschichtungsprozess hergestellt wurde und somit präparativen Schwankungen unterliegt. Eine detaillierte Beschreibung der veränderten Herstellungsprozedur liegt aus Gründen der Geheimhaltung nicht vor.

Die hydrothermale Alterung von DOC120 führt wie erwartet zu einer prinzipiellen Zunahme der Partikelgröße durch Sinterungseffekte. Diese Aussage wird durch DOC120-950 vollkommen bestätigt, jedoch sind bei DOC120-850 neben den gesinterten großen ebenfalls kleinere Partikel vorhanden, deren Anteil sogar die der Referenzprobe DOC120 übersteigt. Analog zur Beladungsvariation wird auch hier der Trend durch die sinkende Dispersion mit zunehmender Alterungsstufe bestätigt. Jedoch ist wiederum keine Auffälligkeit in den Chemisorptionsmessungen zu beobachten. Eine plausible Erklärung für diese Erscheinung liefert die Ostwald-Reifung [22]. Die Sinterung der Partikel erfolgt dabei durch die Migration von Platinatomen über die Substratoberfläche von kleinen zu großen Partikeln (s. Abbildung 4.7) was in einer bimodalen Verteilung der Partikelgrößen resultiert.

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

DOC120-850 kann somit als Zwischenstufe dieses Prozesses angesehen werden, da nach ausreichender Alterungsdauer die kleinen Partikel durch Abwanderung der Platinatome vollständig aufgelöst sind und nur noch große Partikel wie in der Probe DOC120-950 vorliegen.

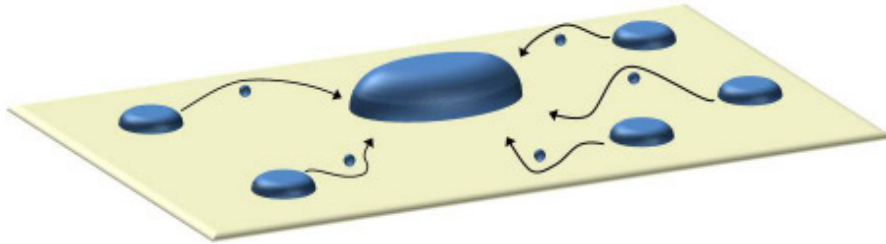


Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung der Ostwald-Reifung; Platinatome wandern über den Washcoat von kleinen Partikeln zu großen Partikeln

Aufgrund der gemessenen Partikeldurchmesser und Vergleich mit der Literatur [46] kann davon ausgegangen werden, dass bei allen untersuchten Proben keine Struktursensitivität bezüglich der Platinkomponente vorliegt, da das Edelmetall fast ausschließlich in Form von Partikeln mit einem Durchmesser von mindestens 10 nm vorliegt. Diese Aussage hat zur Folge, dass die Verwendung des Parameters  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  in dem mikrokinetischen Modellansatz prinzipiell möglich sein sollte, da alle reaktionskinetischen Zusammenhänge detailliert implementiert sind. Die Diskussion der Anwendbarkeit erfolgt in Abschnitt 6.7.

Allgemein ist anzumerken, dass bei der Untersuchung von makroskopischen Systemen, wie den hier verwendeten Monolithen, mittels Transmissionselektronenmikroskopie nur ein mikroskopisch kleiner Teil des Systems, welcher bedingt durch das Herstellungsverfahren besondere lokale Eigenschaften aufweisen kann, betrachtet wird. Um Rückschlüsse auf integrale makroskopische Größen, wie z.B. das Umsatzverhalten eines von seinen Ausmaßen her großen Monolithen zu ziehen, werden Profile mit hoher räumlicher Auflösung benötigt. Da in dieser Arbeit das Umsatzverhalten an kleinen monolithischen Scheibchen untersucht wird, ist eine Probenentnahme in räumlich ähnlicher Position als ausreichend zu betrachten.



#### 4.6.4. Auswirkungen der Alterung/Beladung auf den Washcoat

Die Einflüsse der hydrothermalen Alterung und Beladungsvariation auf die Washcoatbeschichtung wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie, N<sub>2</sub>-Physisorption und Quecksilberporosimetrie untersucht. Dabei standen neben der Interpretation der ablaufenden Prozesse die Bestimmung der Parameter für das Diffusionsmodell des Washcoats im Mittelpunkt der Arbeiten, wobei hier eine Entscheidung getroffen werden muss, ob der Parametersatz für alle Proben beibehalten werden kann oder entsprechend den Ergebnissen für jede Probe adaptiert werden muss. Zur Entscheidungsfällung wurde zudem eine Parameterstudie durchgeführt (s. Abschnitt 6.4).

Die Auswirkung der hydrothermalen Alterung auf die DOC-Proben ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es ist gezeigt, dass der Washcoat mit zunehmender Temperatur einer Phasenumwandlung unterliegt, bei der die poröse Struktur von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammenbricht und eine Unterscheidung zwischen Edelmetall und Washcoat nur noch durch EDX möglich ist. Die Platinpartikel liegen bei der konditionierten Probe DOC120 (700°C) in einer im Vergleich zu den gealterten Proben relativ engen Größenverteilung um einen mittleren Partikeldurchmesser von 70 nm (aus TEM-Untersuchung) in der aus  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln mit einer Größe von 40 nm aufgebauten porösen Washcoatstruktur vor. Die Untersuchung der ersten Alterungsstufe DOC850 weist keine Veränderungen der Washcoatstruktur auf, jedoch ist das in Abschnitt 4.6.3 vorgestellte Phänomen der Ostwald-Reifung sichtbar, da nicht wie bei der konditionierten Probe die Partikel relativ einheitlich, sondern in einer bimodalen Verteilung vorliegen (s. Abbildung 4.8 linke Seite, Mitte). Durch die weitere Erhöhung der Alterungstemperatur hat bei der Probe DOC120-950 eine Phasenumwandlung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Grenzfläche zwischen Platin und Washcoat eingesetzt, welche sich von dort aus weiter über den Washcoat ausbreitet und die im Mittel etwa 300 nm große Partikel fest umschließt. Aufgrund der dichten Packung zwischen Platin und Washcoat sind durch diesen Einschluss weniger Oberflächenatome für die in die Washcoatporen diffundierten Gasspezies zugänglich, wodurch die Aktivität des gesamten Katalysators gemindert wird. Weitere Bilder zu dieser Thematik sind in Abbildung A.1 dargestellt. Die REM-Untersuchung der beladungsreduzierten Proben zeigt keinerlei optische Veränderung der Washcoatstruktur und die sehr kleinen Partikel konnten aufgrund der elektro-



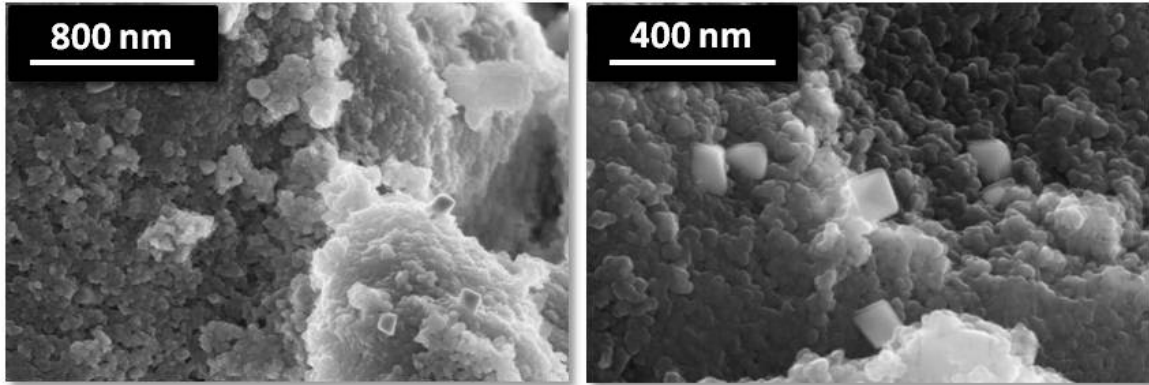
#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

statischen Aufladung der Proben und damit einhergehender geringere optischer Auflösung nicht ausfindig gemacht werden. Jedoch wurden bei der Probe DOC60 scheibenartige Partikel mit teilweise hexagonaler Geometrie beobachtet (s. Abbildung A.2)

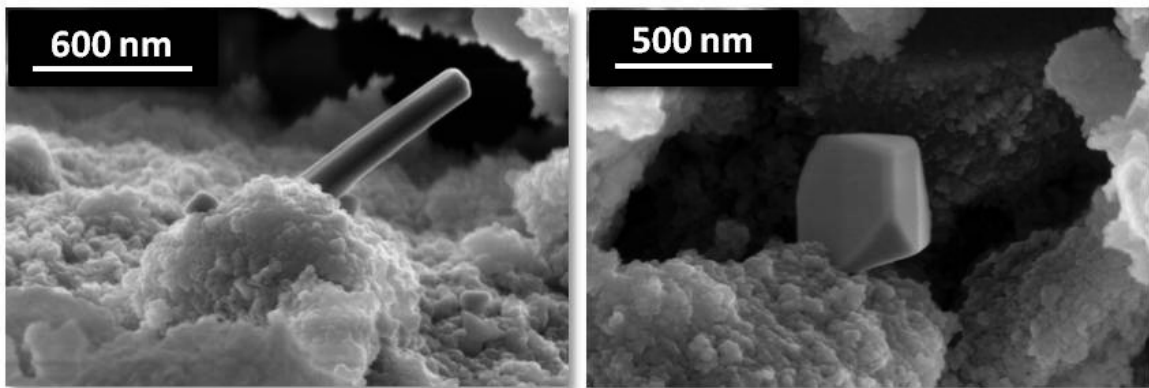
Wichtige Kenngrößen der Washcoatbeschichtung sind die spezifische Oberfläche, die Porenradienverteilung und Porosität. Die in Tabelle 4.2 aufgelisteten Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption zeigen, dass die Variation der Edelmetallbeladung bezüglich DOC20 und DOC120 keinen Einfluss auf die spezifische Oberfläche hat. Jedoch treten bei der Probe DOC60, wie auch schon in Abschnitt 4.6.3 festgestellt, deutliche Abweichungen zu den erwarteten Ergebnissen auf, da die spezifische Oberfläche um mehr als 40% im Vergleich zu den restlichen Proben der Beladungsvariation verringert ist und daher sogar unterhalb des Wertes der Probe mit der höchsten Alterungsstufe liegt. An dieser Stelle sollte nochmals daran erinnert werden, dass diese Probe in einem modifizierten Verfahren hergestellt wurde. Die spezifische Oberfläche der ersten Alterungsstufe bei 850°C ist um 15% und die der zweiten bei 950°C um 37% bezogen auf die konditionierte Probe DOC120 geringer. Diese Ergebnisse bestätigen zudem die Beobachtungen der REM-Untersuchung, da die beschriebene Phasenumwandlung bzw. Verdichtung des Washcoats dessen spezifische Oberfläche herabsetzt. Interessanterweise konnten keine Beeinträchtigungen des Umsatzverhaltens von DOC60 aufgrund dessen erstaunlich geringer spezifischer Oberfläche festgestellt werden. Stattdessen liegt seine katalytische Aktivität bei den Untersuchungen im Flachbettreaktor zwischen Probe DOC120 und DOC120-850, was zudem durch seine experimentell bestimmte katalytisch aktive Platinoberfläche bestätigt wird (s. Tabelle 4.1). Die spezifische Oberfläche ist kein Bestandteil des Parametersatzes des Diffusionsmodells und die Feststellung, dass DOC60 trotz der niedrigsten spezifischen Oberfläche aller Proben keine Aktivitätsminderung erfährt, lassen den Schluss zu, dass für die Katalyse eine ausreichend hohe Oberfläche bereits ab einem Wert von 50 m<sup>2</sup>/g vorliegt und somit keiner modellseitigen Berücksichtigung bedarf. Für den mittleren Porenradius und die Porosität sind unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler keine relevanten Abhängigkeiten (s. Abschnitt 6.4) von der Beladung bzw. Alterung zu verzeichnen (s. Tabelle 4.2).

Zur Berechnung der Porenradienverteilung werden die bei der N<sub>2</sub>-Physisorption ermittel-

### DOC120



### DOC120-850



### DOC120-950

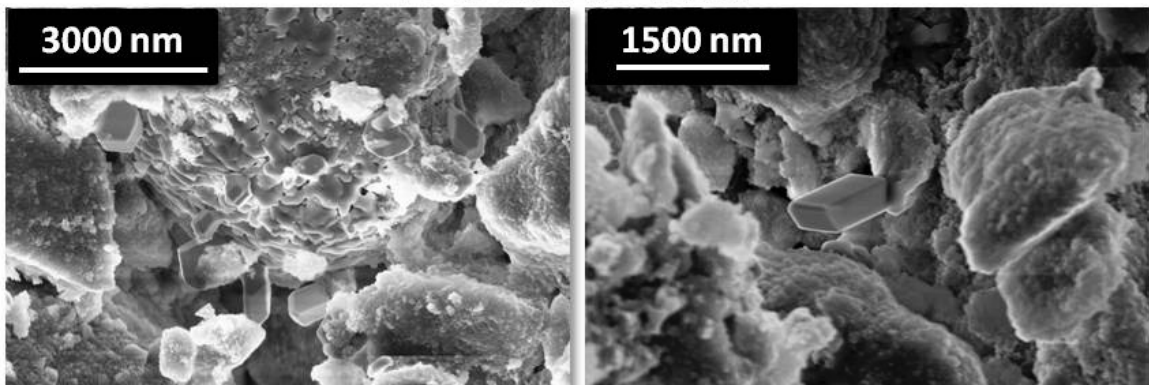


Abbildung 4.8.: REM-Aufnahmen der konditionierten und gealterten DOC-Proben

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

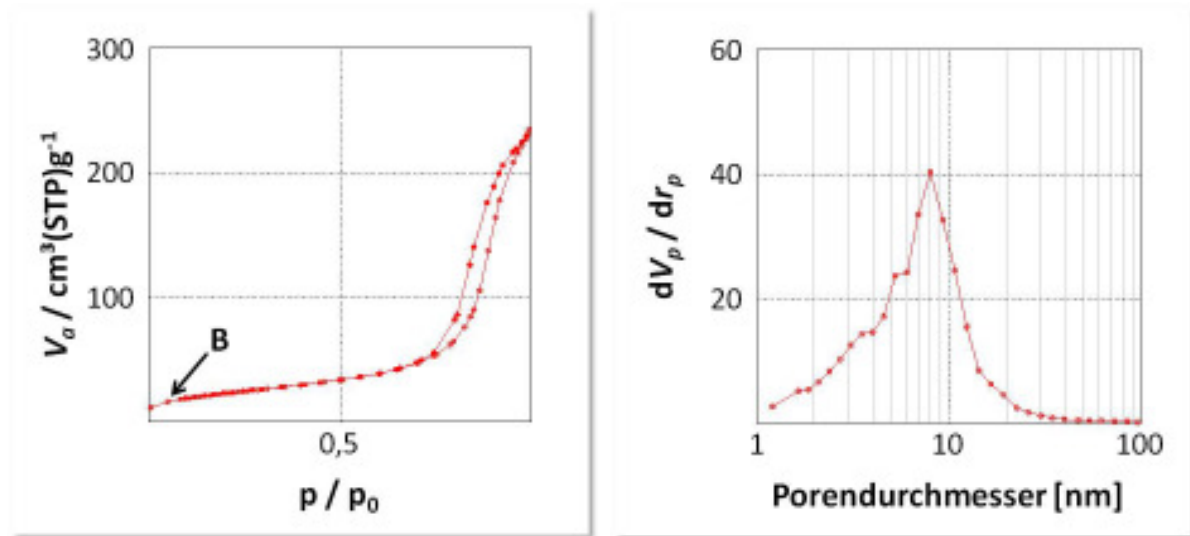
Probe	$a_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	Mittl. Porendurchmesser [nm]	Porosität [%]
DOC20	85,04	17,47	54,4
DOC60	49,54	17,07	50,8
DOC120	83,98	17,26	58,3
DOC120-850	71,55	18,86	51,8
DOC120-950	54,01	20,76	55,4

Tabelle 4.2.: Mittels N<sub>2</sub>-Physisorption und Hg-Porosimetrie bestimmte Washcoatskenngrößen

ten Daten nach dem BJH-Modell [113] ausgewertet. In Abbildung 4.9 sind die Ad- und Desorptionsisotherme sowie die Porenradienverteilung der konditionierten Probe DOC120 grafisch dargestellt. Der Verlauf der Ad-/Desorptionsisotherme entspricht nach IUPAC einem Typ IV, welcher typisch für mesoporöse Proben ist und das charakteristische Merkmal der Adsorptionshysterese, die durch Kapillarkondensation in den Mesoporen erzeugt wird, aufweist. Der erste Teil der Isotherme entspricht dem Verlauf der Typ II-Isotherme, wobei der Punkt B die Vervollständigung der ersten Monolage markiert. Aus der BJH-Auswertung der Abbildung 4.9 lässt sich erkennen, dass die Mesoporen des Washcoats in einer monomodalen Verteilung mit einem Maximum bei einem Radius von 8 nm vorliegen. Wie in Abschnitt 4.2 kann mit der BET-Methode nur die Größe von Mesoporen bestimmt werden.

Mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete Katalysatoren weisen häufig eine bimodale Porenradienverteilung mit Maxima im Bereich von 10 nm (Mesoporen) und 5-10  $\mu$ m (Makroporen) auf [82]. Zur Bestimmung der Verteilung des Porenvolumens zwischen den Makro- und Mesoporen sowie Porendurchmesserverteilung ist die Quecksilberporosimetrie besonders geeignet. In Abbildung 4.10 sind die Porendurchmesserverteilung und die kumulierte Intrusion (Porenvolumen) der Probe DOC120 grafisch dargestellt. Die Porendurchmesserverteilung zeigt Maxima bei 12 nm (Mesoporen), 0,8 und 5  $\mu$ m (Makroporen) auf. Der mittels N<sub>2</sub>-Physisorption berechnete Porendurchmesser der Mesoporen (16 nm) stimmt somit im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem der Quecksilberporosimetrie (12 nm) überein. Zur Berechnung des Anteils der jeweiligen Porenart am Gesamtporenvolumen wurde für die

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung



(a) Ad-/Desorptionsisotherme

(b) Porenradienverteilung nach BJH

Abbildung 4.9.: Auswertung der N<sub>2</sub>-Physisorption des DOC120

Ingration der kumulierten Intrusion der Bereich von 50 nm bis 10  $\mu\text{m}$  für die Makroporen und von 4 nm bis 50 nm für die Mesoporen festgelegt, wodurch der Anteil der Makroporen bzw. Mesoporen 65% bzw. 35% des Gesamtporenvolumens beträgt. Die Makroporen mit einem Durchmesser im  $\mu\text{m}$ -Bereich tragen aber nur zu einem sehr geringen Teil zur Diffusionslimitierung bei und können deshalb für die Modellierung vernachlässigt werden.

Prinzipiell ist es in dem detailkinetischen Modellansatz möglich, alterungsbedingte bzw. physikalische Veränderungen der Washcoatbeschichtung in den vorhandenen Diffusionsmodellen zu berücksichtigen (s. Abschnitt 5.3.3). Anhand der umfangreichen Charakterisierung der Proben wurden jedoch nur marginale Unterschiede in den Washcoateigenschaften ermittelt, weshalb stets ein identischer Parametersatz für das Washcoatmodell verwendet wurde.

#### 4.6.5. Röntgenspektroskopische Untersuchung der Platinoxidbildung

Die Untersuchung der Probe DOC120 mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigt deutliche Veränderungen vor und nach der Reduktion mit Wasserstoff. Anhand des XANES-

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung

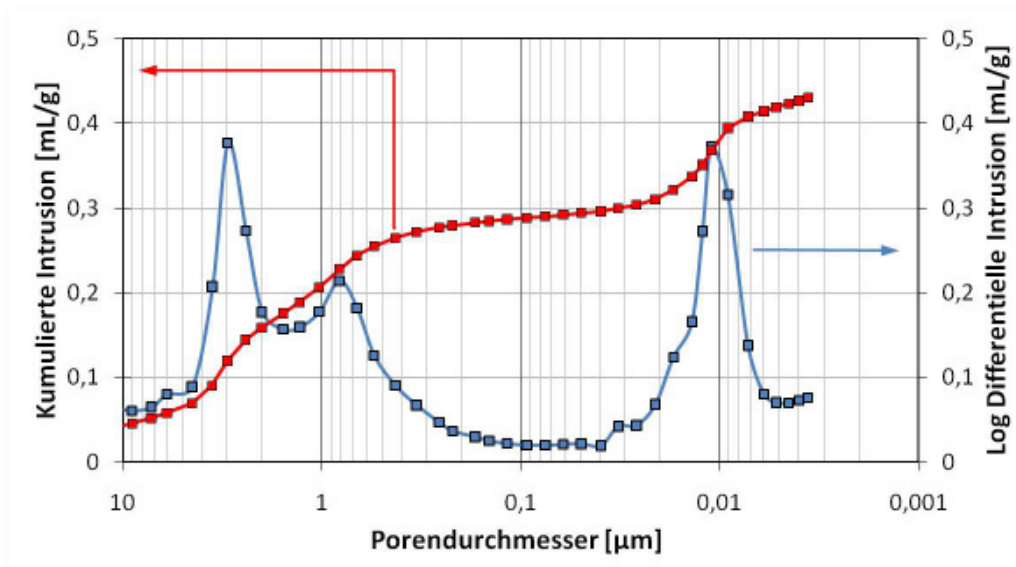
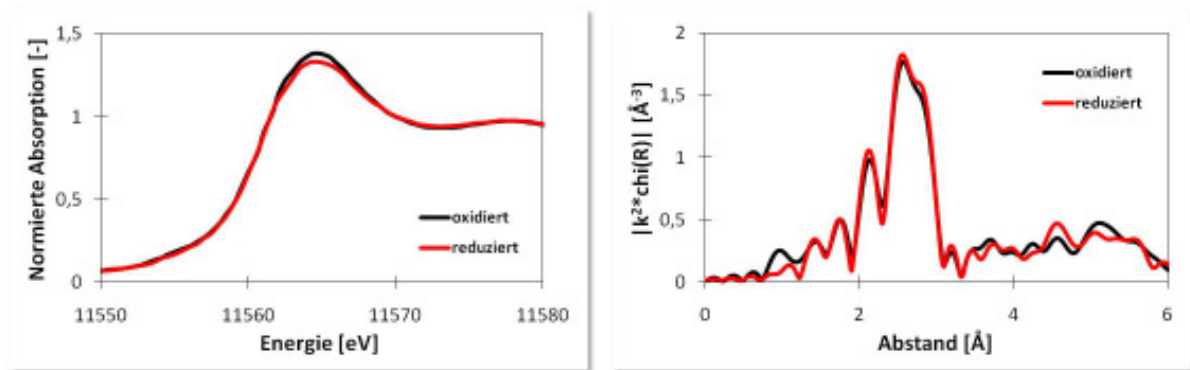


Abbildung 4.10.: Auswertung der Hg-Porosimetrie (Porenvolumen und Porendes DOC120)

Spektrum (s. Abbildung 4.11) ist der Unterschied im Oxidationszustand von Platin ersichtlich. Während die oxidierte Probe eine deutlich höhere Absorption aufweist, entspricht nach der in-situ Reduktion die Absorption derer von metallischem Platin. Eine Quantifizierung der gebildeten Platinoxidmenge ist nur schwer zugänglich, da eine  $\text{PtO}_2$ -Referenzprobe nicht zur Verfügung steht und unter realen Bedingungen prinzipiell amorphes  $\text{PtO}_x$  mit undefinierter Stöchiometrie in den obersten Schichten des Partikels entsteht. Jedoch kann der Anteil an Platinoxid durch qualitative Abschätzungen auf einen Wert zwischen 0,5 bis 1,5% begrenzt werden. Ein weiteres Indiz für die amorphe Struktur ergibt sich durch die Auswertung des EXAFS-Spektrum (s. Abbildung 4.11), da hier keine relevanten Unterschiede zwischen der oxidierten und reduzierten Probe feststellbar sind. Läge im Gegensatz dazu Platinoxid als Kristall in ausreichender Größenordnung vor, müsste bei der EXAFS-Messung, also einer detaillierten Untersuchung der direkten Nachbarschaft von Platin, ein Signal bei ca.  $1,7 \text{ \AA}$  vorhanden sein, was dem Bindungsabstand zwischen Platin und Sauerstoff entspricht.

#### 4. Physikalisch-chemische Charakterisierung



(a) XANES-Spektrum

(b) EXAFS-Spektrum

Abbildung 4.11.: Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie von DOC120 im reduzierten und oxidierten Zustand

# 5. Mikrokinetische Modellierung

## 5.1. Grundlagen der Modellierung

Bei der Simulation von Wabenkatalysatoren zur Abgasnachbehandlung wurde bislang eine Vielzahl von Ansätzen verwendet. Die Spanne reicht von eindimensionalen [74, 106, 119] und zweidimensionalen Einkanalmodellen [60, 120, 121] bis hin zu auf Einkanalmodellen basierenden Modellen für den gesamten Wabenkörper [69, 100, 122]. Diese Modelle verwenden oft 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 Reaktionskinetik 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 [82, 100, 123].

Seit über einem Jahrzehnt kommen verstärkt mikrokinetische Modellansätze zur Beschreibung von diversen chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen in Abgaskatalysatoren zum Einsatz [7, 72–79, 122–132]. Diese Entwicklung ist neben dem allgemein gestiegenen Streben nach der genauen Kenntnis des betrachteten Katalysatorsystems auch auf die rasante Entwicklung der Rechenleistung in der Computertechnik zurückzuführen. Der detaillierten kinetischen Ansatz wird auch zunehmend zur Simulation von in der heterogenen Katalyse relevanten Prozessen eingesetzt [133–139].



## 5. Mikrokinetische Modellierung

Für eine detaillierte Beschreibung der Vorgänge in einem Wabenkatalysator sind daher verschiedene Ebenen physikalischer und chemischer Prozesse zu berücksichtigen. Aufgrund der Separation von Reaktionskinetik und Transportvorgängen ist das Erlangen einer systemspezifischen Erkenntnis bzw. eines fundierten Verständnisses der genauen Abläufe durch die direkte Analyse der katalytisch aktiven Edelmetalloberfläche während der Katalyse möglich. Die Verwendung einer derartig detaillierten Beschreibung für ein Katalysatorsystem legt den Schluss nahe, dass eine Extrapolation der physikalischen und chemischen Modelle prinzipiell auf edelmetallreduzierte bzw. gealterte Katalysatoren tragbar sein sollte. Im Falle der physikalischen Modelle ist diese Aussage zutreffend, da alle notwendigen Parameter experimentell zugänglich sind. Betrachtet man im Gegenzug die rein chemische Seite eines Katalysatormodells, also den Reaktionsmechanismus an sich, sind viele kinetische Parameter experimentell nicht bestimmbar oder nur unter technisch irrelevanten Bedingungen zugänglich. Daher ist es bei der Erstellung von elementarkinetischen Reaktionsmechanismen von größter Bedeutung, einen ausreichend großen experimentellen Versuchsraum abzudecken, um alle erdenklichen Szenarien im Modell zu berücksichtigen. Ein ausreichend validierter Reaktionsmechanismus stellt somit das notwendige Fundament für eine tragbare Extrapolation dar.

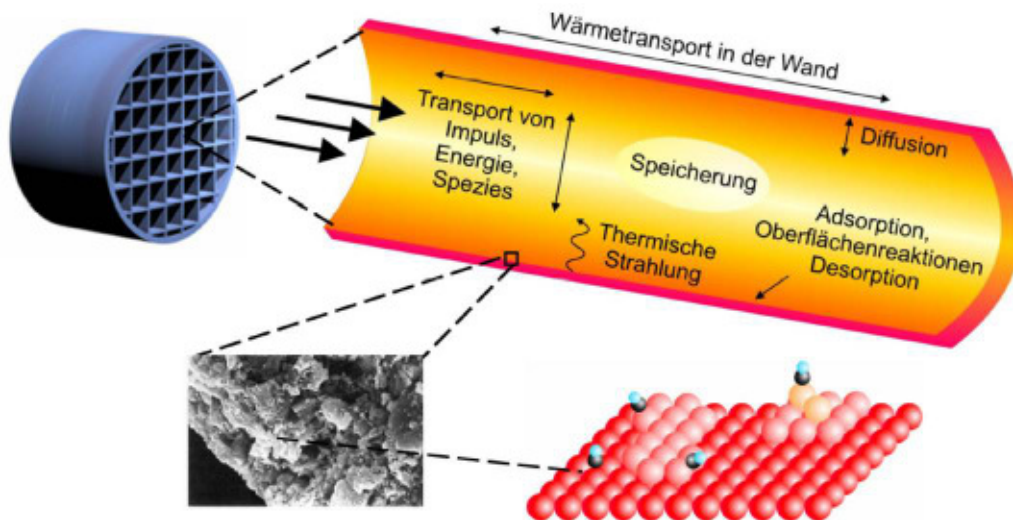


Abbildung 5.1.: Physikalische und chemische Prozesse in einem katalytisch beschichteten Monolithkanal



## 5. Mikrokinetische Modellierung

In Abbildung 5.1 ist ein schematischer Überblick zur Beschreibung der im katalytisch beschichteten Monolithkanal auftretenden physikalischen und chemischen Abläufe, welche in der nachfolgenden Aufstellung auf die in dieser Arbeit relevanten Prozesse reduziert wurde, dargestellt [101].

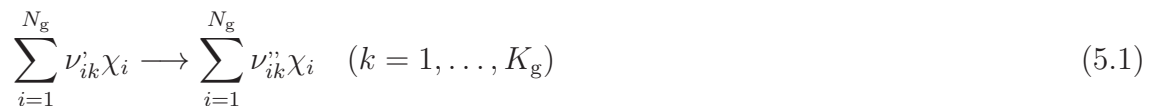
- Transport von Impuls, Energie und chemischen Spezies in der Gasphase durch Konvektion in Strömungsrichtung
- Transportvorgänge durch Diffusion in radialer Richtung zur Kanalwand hin
- Diffusion der chemischen Spezies innerhalb einer porösen Washcoatschicht
- Adsorption gasförmiger Spezies auf katalytisch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

## 5.2. Modellierung der Reaktionskinetik

Die in den folgenden Abschnitten dargestellten theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der mikrokinetischen Reaktionskinetik greifen auf Deutschmann [140], Chatterjee [123], Tischer [122], Warnatz et al. [95], Kee et al. [141] und Hayes und Kolaczkowski [101] zurück.

### 5.2.1. Reaktionen in der Gasphase

Allgemein lässt sich der Reaktionsmechanismus in der folgenden Form angeben:



Es sind  $\nu'_{ik}$  und  $\nu''_{ik}$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies  $i$  in der Reaktion  $k$ ,  $\chi_i$  die Teilchensymbole,  $N_g$  die Zahl der Gasphasenspezies und  $K_g$  die Gesamtzahl der

## 5. Mikrokinetische Modellierung

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:

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g} [\chi_j]^{\nu_{jk}} \quad (5.2)$$

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 [140]:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[ -\frac{E_a}{RT} \right] \quad (5.3)$$

Dabei bezeichnet  $A_k$  den präexponentiellen Faktor,  $\beta_k$  den Temperaturkoeffizienten und  $E_a$  die Aktivierungsenergie der Reaktion  $k$ .

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

$$k_{rk}(T) = \frac{k_{fk}}{K_{ck}} \quad (5.4)$$

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

$$K_{ck} = \left( \frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \exp \left[ -\frac{\Delta_R G_k^0}{RT} \right] \quad (5.5)$$

In dieser Arbeit werden alle experimentellen Untersuchungen und Simulationen unter atmosphärischem Druck und Temperaturen bis 450°C durchgeführt. Eine Beteiligung von

## 5. Mikrokinetische Modellierung

Gaspahsenreaktionen ist daher nicht relevant und wird in dem mikrokinetischen Ansatz nicht berücksichtigt.

### 5.2.2. Oberflächenbedeckung

Die reaktive Oberfläche wird durch die Oberflächenplatzdichte  $\Gamma$  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 Platinoberfläche wird in dieser Arbeit ein Wert von  $2,72 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$  verwendet. Werden die Oberflächenplätze durch Adsorption belegt, entstehen sogenannte Oberflächenspezies, wobei auch freie Plätze als Oberflächenspezies definiert werden. Im Rahmen der mikroskopischen Modellierung (mean-field-Näherung) der Oberfläche lässt sich jeder Oberflächenspezies  $i$  ein Bedeckungsgrad  $\theta_i$  zuordnen, der angibt, welcher Anteil der Oberfläche mit dieser Spezies bedeckt ist. Der chemische Zustand der Oberfläche ist durch das Ensemble der Bedeckungsgrade  $\theta_i$  gegeben. Daher muss die Bedingung

$$\sum_{i=1}^{N_s} \theta_i = 1 \quad (5.6)$$

mit  $N_s$  als Anzahl der Oberflächenspezies immer erfüllt sein.

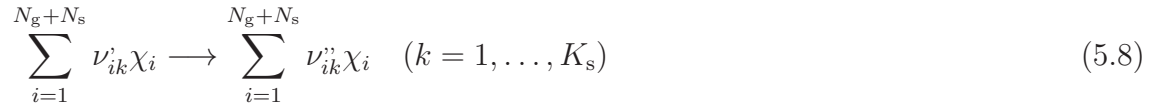
Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ist gegeben durch:

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (5.7)$$

Hierbei ist  $\dot{s}_i$  die molare Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenspezies  $i$ , und  $\sigma_i$  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.

### 5.2.3. Heterogene Reaktionen

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



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  $\chi_i$  stehen jetzt sowohl für Gasphasenspezies wie CO als auch für Adsorbate wie CO(S) und die freien Adsorptionsstellen Pt(S). Unter der Annahme, dass die Oberflächenplatzdichte  $\Gamma$  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:

$$\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik} \sigma_i = 0 \quad (k = 1, \dots, K_s) \quad (5.9)$$

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

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [\chi_j]^{\nu_{jk}'} \quad (i = 1, \dots, N_g + N_s) \quad (5.10)$$

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  $\theta_i$  und der Oberflächenplatzdichte  $\frac{\Gamma_i}{\sigma_i}$  berechnen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten werden durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben [140]:

## 5. Mikrokinetische Modellierung

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[ -\frac{E_{ak}}{RT} \right] \cdot g_k(\theta_1, \dots, \theta_{N_s}) \quad (5.11)$$

Der zusätzliche Term  $g_k(\theta_1, \dots, \theta_{N_s})$  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 bzw. attraktiven Wechselwirkung aus, hat dies eine Erniedrigung bzw. Erhöhung der Desorptionsenergie zur Folge. Zur Modellierung der Bedeckungsabhängigkeiten wird folgende funktionale Form gewählt:

$$g_k(\theta_1, \dots, \theta_{N_s}) = \prod_{i=1}^{N_s} \theta_i^{\mu_{ik}} \exp \frac{\epsilon_{ik} \theta_i}{RT} \quad (5.12)$$

Der Parameter  $\mu_{ik}$  beschreibt veränderte Reaktionsordnungen bezogen auf die Spezies  $i$  und  $\epsilon_{ik}$  die Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Dabei ist  $\epsilon_{ik}$  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  $\mu_{ik}$ ,  $\epsilon_{ik}$  und  $\beta_k$ , falls nicht anders angegeben, null.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion wird entweder in direkter Form angegeben oder aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Gleichgewichtskonstante  $K_{ck}$  leitet sich aus der Änderung der molaren freien Enthalpie  $\Delta_R G^0$  und den belegten Oberflächenplätzen ab [140]:

$$K_{ck} = \exp \left[ \frac{\Delta_R G_k^0}{RT} \right] \cdot \left( \frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g+N_s} \nu_{ik}} \cdot \prod_{i=1}^{N_g+N_s} \Gamma^{\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik}} \cdot \prod_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \frac{\sigma_i^{\nu_{ik}}}{\sigma_i^{\nu_{ik}}} \quad (5.13)$$

Adsorptionsprozesse werden häufig durch Haftkoeffizienten  $S_k$  beschrieben. Sie geben die Wahrscheinlichkeit ( $0 \leq S_k \leq 1$ ) an, mit der ein Teilchen, das mit der Oberfläche kollidiert, adsorbiert wird. Haftkoeffizienten sind im allgemeinen temperatur- und bedeckungsabhängig. Den Haftkoeffizienten bei völlig unbedeckter Oberfläche bezeichnet man als

## 5. Mikrokinetische Modellierung

Anfangshafteffizient  $S_k^0$ . Eine einfache Form der Bedeckungsabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten stammt von Langmuir [122]:

$$S_k = S_k^0 \theta_{\text{frei}}^\zeta \quad (5.14)$$

Hier ist  $\theta_{\text{frei}}$  der Anteil der freien Plätze auf der Oberfläche und  $\zeta$  die Anzahl der bei der Adsorption belegten Oberflächenplätze

$$\zeta = \sum_{i=N_s+1}^{N_g+N_s} \nu'_{ik} \sigma_i \quad (5.15)$$

### 5.2.4. Thermodynamische Konsistenz

Betrachtet man die folgende Reaktion



so ist das Gleichgewicht vollständig durch die thermodynamischen Eigenschaften seiner beteiligten Spezies bestimmt [122]. Ausgedrückt in Form der Gleichgewichtskonstanten  $K_{pk}$  erfüllen die Aktivitäten  $a_i^{\text{eq}}$  im Gleichgewicht folgende Gleichung

$$K_{pk} = \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_{ik}} = \exp \left[ -\frac{\Delta_R G^0}{RT} \right] = \exp \left[ -\frac{\Delta_R H^0}{RT} \right] \cdot \exp \left[ \frac{\Delta_R S^0}{R} \right] \quad (5.17)$$

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  $p^0$ .

$$\Delta_R G^0 = \sum_i \nu_{ik} G_i^0(T) \quad (5.18)$$

## 5. Mikrokinetische Modellierung

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  $a_{0,i}, \dots, a_{6,i}$  dargestellt werden. Die freie Enthalpie ergibt sich dann aus

$$G_i^0(T) = a_{0,i} + a_{1,i}T + a_{2,i}T^2 + a_{3,i}T^3 + a_{4,i}T^4 + a_{5,i}T^5 + a_{6,i}T \ln T. \quad (5.19)$$

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 Hin- und Rückreaktion die folgende Gleichung erfüllen

$$\frac{k_{fk}}{k_{rk}} = K_{pk} \cdot \prod (c_i^0)^{\nu_{ik}} \quad (5.20)$$

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 5.17 und 5.20 liefert ein Kriterium für die thermodynamische Konsistenz von Reaktionsmechanismen.

$$\frac{A_f}{A_r} \cdot \prod (c_i^0)^{\nu_{ik}} \cdot \exp \left[ -\frac{E_{af} - E_{ar}}{RT} \right] = \exp \left[ -\frac{\Delta_R H^0}{RT} \right] \cdot \exp \left[ \frac{\Delta_R S^0}{R} \right] \quad (5.21)$$

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.

$$\Delta_R H^0 = E_{af} - E_{ar} \quad (5.22)$$

$$\exp\left[\frac{\Delta_{\text{R}}S^0}{\text{R}}\right] = \frac{A_{\text{f}}}{A_{\text{r}}} \quad (5.23)$$

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 5.20 deshalb nicht herangezogen werden. Die Geschwindigkeitsgesetze der Hin- und Rückreaktion müssen dann separat aufgestellt werden, wobei sie nicht unabhängig voneinander definiert werden dürfen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Programm DETCHEM<sup>ADJUST2</sup> zur automatisierten Herstellung der thermodynamischen Konsistenz verwendet.

### 5.3. Modellierung eines Monolithkanals

Die Modellierung des Wabenkörpers erfolgt in dieser Arbeit durch Betrachtung eines repräsentativen Einzelkanals. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, wenn keine radialen Gradienten der Konzentration, Geschwindigkeits oder Temperatur am Eingang des Wabenkörpers vorliegen und adiabatische Randbedingungen am Wabenkörpermantel (keine Wärmeverluste) vorliegen [123]. Des Weiteren ist ein Einzelkanalmodell der zentrale Bestandteil einer Modellierung des gesamten Wabenkörpers unter Bedingungen, wie sie bei der Kaltstartphase oder variierenden Einströmbedingungen vorliegen [69]. Aufgrund der Auskleidung der Ecken der Wabenkanäle mit Washcoat kann von einem zylindersymmetrischen Strömungsfeld ausgegangen werden. Die Strömung in den Kanälen des Abgaskatalysators ist laminar [82].

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 Strömungsrrohr, bei dem die axiale Diffusion vernachlässigt werden kann. Im Gegensatz dazu wird die radiale Diffusion als unendlich schnell an-



## 5. Mikrokinetische Modellierung

genommen. Man geht weiterhin von einem rechtwinkligem 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 [123].

Das Modell des idealen Strömungsrohres ist nicht immer ausreichend, falls wechselnde Betriebszustände Situationen verursachen, bei denen man davon ausgehen muss, dass Massentransportlimitierungen auftreten können. Das Modell des realen Strömungsrohres beschreibt Transport- und Strömungsprozesse durch die Navier-Stokes-Gleichungen und ein Multikomponentenmodell für den Transport. Das Modell wird dadurch wesentlich detaillierter, aber auch komplexer womit eine entsprechend längere Rechenzeit einhergeht.

### 5.3.1. 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 [101]. Für zylindersymmetrische Strömung erhält man:

- Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0 \quad (5.24)$$

- Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(ru)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial v}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \mu r \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] \quad (5.25)$$

- Radiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(rv)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[ -\frac{2}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{4}{3} \frac{\mu}{r} \frac{\partial rv}{\partial r} \right] \quad (5.26)$$

## 5. Mikrokinetische Modellierung

- Energieerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} q_z - \frac{1}{r} \frac{\partial (r q_r)}{\partial r} \quad (5.27)$$

- Spezies Massenerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial (r Y_i)}{\partial r} = - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r j_{i,r})}{\partial r} + \bar{M}_i \dot{\omega}_i \quad (5.28)$$

Hierbei sind  $\rho$  = Dichte,  $r$  = radiale Koordinate,  $z$  = axiale Koordinate,  $u$  = axiale Geschwindigkeit,  $v$  = radiale Geschwindigkeit,  $p$  = Druck,  $Y_i$  = Massenbruch der Spezies  $i$ ,  $\dot{\omega}_i$  = Bildungsgeschwindigkeit der Spezies  $i$  in 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 die Randbedingungen an der Kanalwand. Die Randbedingung besagt, dass der durch Adsorption und Desorption erzeugte Spezies-Massenfluss in die Gasphase gleich dem diffusiven Massenfluss in der Gasphase an der Oberfläche ist. Weitere Randbedingungen an der Kanalwand sind  $u = 0$ ,  $v = 0$  und  $T =$  Wandtemperatur.

### 5.3.2. Boundary-Layer-Gleichungen

Die Boundary-Layer-Gleichungen sind eine Vereinfachung der Navier-Stokes-Gleichungen zur Beschreibung eines realen Strömungsrohres. Diese 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 [82]. Der axiale diffusive Transport kann gegenüber dem konvektiven Transport vernachlässigt werden, wenn folgende Bedingung erfüllt ist [142]:

$$Re \cdot Sc \gg 1 \quad (5.29)$$

Für die meisten Komponenten in Abgasmischungen kann eine Schmidt-Zahl ( $Sc$ ) von ungefähr Eins angenommen werden [143].

## 5. Mikrokinetische Modellierung

Durch die sogenannte Grenzschichtnäherung verschwinden alle Ableitungen höherer Ordnung, die wenigstens eine Komponente parallel zur Oberfläche (axiale Diffusionsterme) besitzen, Terme in  $v^2$ , sowie radiale Druckgradienten. Aus numerischer Sicht wird dadurch aus einem elliptischen Differentialgleichungssystem ein parabolisches, welches sich bedeutend schneller numerisch lösen lässt. In Zylinderkoordinaten geschrieben ergeben sich folgende Erhaltungsgleichungen [122]:

- Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0 \quad (5.30)$$

- Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (5.31)$$

- Radiale Impulserhaltung:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (5.32)$$

- Spezies Massenerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial(rj_{i,r})}{\partial r} \quad (5.33)$$

- Diffusionsstromdichte in radialer Richtung an der Washcoat-Phasengrenze:

$$j_{i,r} = \eta \dot{s}_i M_i F_{\text{cat/geo}} \quad (5.34)$$

Hierbei ist  $\eta$  der Effektivitätskoeffizient (Definition s. Abschnitt 5.3.5)

### 5.3.3. 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

## 5. Mikrokinetische Modellierung

der Modellierung kann auf verschiedene Modelle mit unterschiedlicher Komplexität und damit verbundenem Rechenaufwand zurückgegriffen werden [123].

Ein sehr detaillierter Ansatz beruht auf den Arbeiten von Keil et al. [144, 145]. 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, wodurch ein enormer Rechenaufwand berücksichtigt werden muss. Verzichtet man auf die genaue Beschreibung beliebiger Porengrößenverteilungen und Verzweigungsgraden kann die Porendiffusion im Washcoat durch das Lösen einer Reaktions-Diffusionsgleichung berechnet werden [101]. Die Washcoateigenschaften finden sich dabei in den Diffusionskoeffizienten wieder.

Das einfachste Modell zur Betrachtung der Porendiffusion beruht auf Effektivitätskoeffizienten [101]. 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 (s. Abschnitt 5.3.5).

Für einen detaillierten Einblick in die unterschiedlichen Modelle zur Beschreibung der Porendiffusion in Autoabgaskatalysatoren und deren Anwendung sei an dieser Stelle an die Arbeiten von Mladenov et al. [125] verwiesen. Weiterhin werden dort die Einflüsse verschiedener Kanalgeometrien auf den Schadstoffumsatz untersucht.

### 5.3.4. 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

## 5. Mikrokinetische Modellierung

Spezies  $i$  eine Reaktions-Diffusionsgleichung gelöst werden [82]:

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

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

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

### 5.3.5. Effektivitätskoeffizienten

Die Effektivitätskoeffizienten  $\eta_i$  sind durch das Verhältnis von über den Washcoat gemittelter Reaktionsgeschwindigkeit  $\overline{\dot{s}_i}$  und der Reaktionsgeschwindigkeit  $\dot{s}_i$  definiert [101]:

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

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

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

Der Effektivitätskoeffizient hängt dabei nur vom Thiele-Modul  $\Phi_i$  ab:

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

## 5. Mikrokinetische Modellierung

$L$  ist die Dicke des Washcoat und  $c_{i,0}$  die Spezieskonzentration an der Oberfläche. Der Ausdruck unter der Wurzel in Gleichung 5.39 gibt das Verhältnis von intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit zum diffusiven Stofftransport im porösen Medium an.

### 5.3.6. Effektiver Diffusionskoeffizient

In beiden zuvor beschriebenen Washcoat-Modellen werden effektive Diffusionskoeffizienten benötigt. Die den Washcoat charakterisierenden Parameter sind die Porosität  $\varepsilon_p$  als der Anteil des zugänglichen Volumen am gesamten 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 [123]. Ein weiterer Parameter ist der Tortuositätsfaktor  $\tau$ . 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,  $\tau$  a priori zu berechnen. Als Näherung wird üblicherweise ein Wert von 3 oder 4 verwendet [101].

Abhängig von der Porengrößenverteilung des Washcoats können verschiedene Modelle benutzt werden. Die Poren können nach ihrer Größe in drei verschiedene Klassen eingeteilt werden [101]:

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

### 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

## 5. Mikrokinetische Modellierung

für den Transport der Spezies  $i$  im Washcoat  $D_{\text{mol},i}$  ist gleich dem mittleren Diffusionskoeffizienten  $D_i^{\text{M}}$  der Spezies  $i$  in einer Mischung:

$$D_{\text{mol},i} = D_i^{\text{M}} \quad (5.40)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient ist gegeben als:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_{\text{p}}}{\tau} D_i^{\text{M}} \quad (5.41)$$

### 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:

$$D_{\text{Knud},i} = \frac{d_{\text{p}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (5.42)$$

Für den effektiven Diffusionskoeffizient erhält man den Ausdruck:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_{\text{p}}}{\tau} \frac{d_{\text{p}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (5.43)$$

### Effektive Diffusion

Mit der Bosanquet-Formel [101] kann ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_i$  berechnet werden, welcher die molekulare und die Knudsen-Diffusion berücksichtigt. Für diese Arbeit wurde das Modell der effektiven Diffusion verwendet.

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{D_{\text{Knud},i}} \quad (5.44)$$

## 5. Mikrokinetische Modellierung

Analog zu den obigen Ausdrücken ist der effektive Diffusionskoeffizient dann:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_i \quad (5.45)$$

## 5.4. Numerische Simulation mit DETCHEM

### 5.4.1. Grundlagen

Das FORTRAN-Programm DETCHEM [146] 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 (s. Abbildung 5.2). 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<sup>CHANNEL</sup> berechnen aufbauend auf den chemischen Quelltermen die reaktive Strömung im Einzelkanal, wobei die thermodynamischen und kinetischen Parameter aus Datenbanken eingelesen werden. Auf der höchsten Ebene DETCHEM<sup>MONOLITH</sup> erfolgt die thermische Kopplung der Einzelkanäle, wodurch eine mehrdimensionale Simulation transienter Prozesse eines vollständigen Monolithen ermöglicht wird. Durch die Konfiguration der Eingabedateien, ein Beispiel ist in Abschnitt B gezeigt, kann der Benutzer die Simulation der gegebenen Problemstellungen anpassen.

### 5.4.2. Modellstruktur

In dieser Arbeit wurde ausschließlich auf DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> [146] für die numerische Simulationen zurückgegriffen, welches darauf ausgelegt ist, detaillierte Reaktionsmechanismen mit einer grundlegenden Beschreibung des Transports durch numerische Strömungssimulation zu koppeln. Durch die Koppelung von Reaktionsmechanismus, Kanalströmung



## 5. Mikrokinetische Modellierung

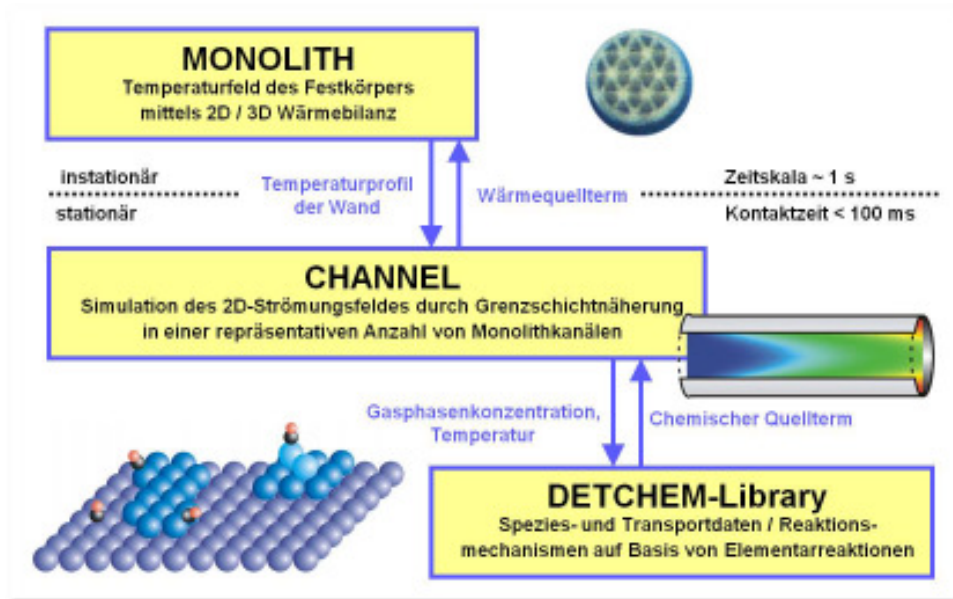


Abbildung 5.2.: Hierarchie der Programmebenen in DETCHEM

und Transportprozessen im Washcoat erhält man unter Berücksichtigung der durch die Charakterisierung bestimmten Parameter ein vollständiges Reaktormodell.

Aufgrund des experimentellen Aufbaus (s. Abschnitt 3.3.1) ist die Simulation des Strömungsfeldes in einem einzigen, repräsentativen Kanal ausreichend und die quasi-stationären, zweidimensionalen Navier-Stokes-Gleichungen werden durch den Boundary-Layer-Ansatz vereinfacht (s. Abschnitt 5.3.2). Der Transport der Gasspezies innerhalb des Washcoats wird durch ein einfaches Porendiffusionsmodell, welches auf dem Effektivitätskoeffizientenmodell (s. Abschnitt 5.3.5) beruht, beschrieben. Die Oberflächenreaktionen auf der Edelmetallkomponente werden als Elementarreaktionen unter Berücksichtigung der Mean-Field-Näherung modelliert.

$F_{\text{cat}/\text{geo}}$  steht für das Verhältnis zwischen der katalytisch aktiven Oberfläche des Edelmetalls und der geometrischen Oberfläche der zylindrischen Kanalwände. In dem vorgestellten Ansatz geht man davon aus, dass dieser Parameter die bestimmende Größe zur Beschreibung der Veränderung des Umsatzverhaltens der Edelmetall- und Alterungsvariation darstellt.



# 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

## 6.1. Elementarkinetischer Reaktionsmechanismus

Für die Simulation der an der Edelmetallkomponente Platin stattfindenden Reaktionen wird als Grundlage ein detaillierter Reaktionsmechanismus [73] mit 70 Einzelreaktionen, an denen 35 Oberflächen- und 10 Gasphasenspezies beteiligt sind, herangezogen. Er beinhaltet neben der dissoziativen Adsorption von  $O_2$  und  $H_2$  die assoziative Adsorption von  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_6$  und  $H_2O$ , sowie die Desorption aller genannten Spezies.

Die auf der Aktivkomponente Platin ablaufenden katalytischen Reaktionen können in drei unterschiedliche Reaktionspfade wie folgt eingeteilt werden.

- Oxidation von Propen durch Abstraktion von H-Atomen und C-C-Bindungsbruch
- Oxidation von CO durch Reaktion mit adsorbierten O-Atomen oder Wassergas-Shift-Reaktion
- Oxidation von NO zu  $NO_2$  und Reduktion von NO mittels adsorbierten H-Atomen zu  $N_2$

Die tatsächliche Abgaszusammensetzung eines Verbrennungsmotors beinhaltet typischerweise mehr als 100 unterschiedliche Kohlenwasserstoffe, wobei die Zusammensetzung stark von der momentanen Betriebsweise bzw. Lastzustand abhängt. Aufgrund dieser Komplexität ist es zielführend, einen Referenzkohlenwasserstoff, in diesem Fall Propen, auszuwählen, welcher das Umsatzverhalten von reaktiven Kohlenwasserstoffen wie Olefinen und

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Aromaten wiedergibt [82].

Die Oxidation von  $C_3H_6$  erfolgt in dem vorliegenden Mechanismus auf zwei verschiedenen Reaktionspfaden. Entweder erfolgt zunächst eine assoziative Adsorption mit anschließender Abstraktion von H-Atomen sowie Fragmentierung des Kohlenstoffgerüsts oder es kommt nach einer dissoziativen Adsorption zur Ausbildung einer Propylidin-Spezies, deren weitere Umsetzung zu  $CO_2$  und  $H_2O$  nur durch eine Globalreaktion beschrieben wird, da keine ausreichende experimentelle Kenntnis über real ablaufenden Zerfallsschritte vorliegt. Die Umsetzung von Kohlenmonoxid findet zum einen direkt über einen allgemein akzeptierten Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus statt, zum anderen besteht zudem die Möglichkeit über die Wassergas-Shift, die mit einer Formiatspezies als Zwischenstufe formuliert ist, Kohlenmonoxid zu oxidieren. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass unter mageren Bedingungen die direkte Oxidation und unter fetten Bedingungen die Wassergas-Shift als Reaktionspfad bevorzugt ist. Im Sauerstoffüberschuss oder allgemein im mageren Abgas wird  $NO$  zu  $NO_2$  umgesetzt, wobei ab einer Temperatur von  $350^\circ C$  der Umsatz durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert wird. In dem vorliegenden Mechanismus erfolgt der eigentliche Oxidationsschritt mittels einer Kombination von Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismus, wobei der letztere Reaktionspfad mit zunehmender Sauerstoffbedeckung, also unter stark mageren Bedingungen, überwiegt.

Die experimentellen Umsätze im Flachbettreaktor der Universität Stuttgart können durch den in der Literatur beschriebenen Mechanismus [73] nur tendentiell wiedergegeben werden. Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Identifikation der Ursachen für die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment stellt die Sensitivitätsanalyse dar [95], welche die Abhängigkeit der Lösung eines Differentialgleichungssystems von den verwendeten Parametern untersucht. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn das System Parameter enthält, die nicht genau bekannt sind, oder wenn ermittelt werden soll, welches die bestimmenden Parameter des Systems sind. In einem Reaktionsmechanismus kann eine Vielzahl von Reaktionen enthalten sein, die in Abhängigkeit des betrachteten Problems auf eine geringe Anzahl von geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen beschränkt werden kann.

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Die Geschwindigkeitsgleichungen zur Bildung der Spezies  $i$ , lassen sich in der folgenden Form angeben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(c_1 \cdots c_{N_g+N_s}, k_1 \cdots k_{N_g+N_s} \quad i = 1, 2, 3, \cdots N_g + N_s) \quad (6.1)$$

In diesem Gleichungssystem sind die Spezieskonzentrationen  $c_i$  die abhängige Variablen und die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$  sind die Parameter des Systems. Als Maß für die Sensitivität der Spezieskonzentration  $c_i$  bezüglich des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$  wird der sogenannte Sensitivitätskoeffizient  $S_{i,r}$  oder der relative Sensitivitätskoeffizient  $S_{i,r}^{\text{rel}}$  angegeben

$$S_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad S_{i,r}^{\text{rel}} = \frac{\partial k_r}{c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad (6.2)$$

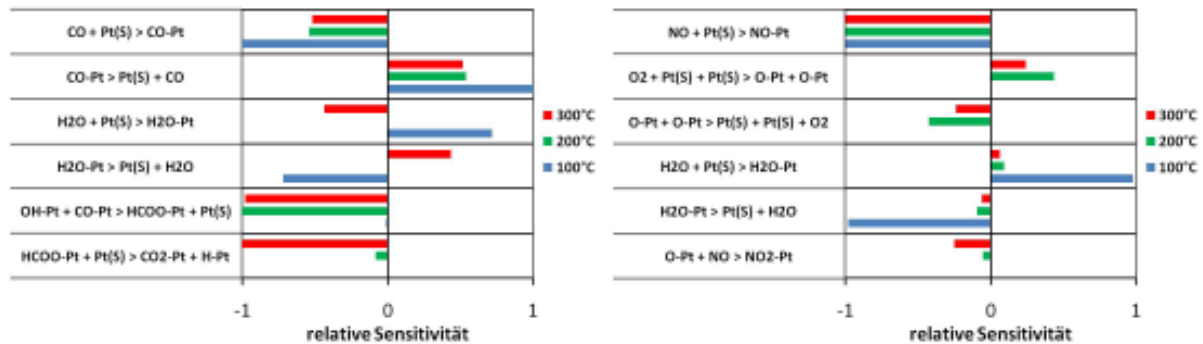
Die Bestimmungsgleichungen der Sensitivitätskoeffizienten erhält man durch partielle Differentiation von Gleichung 6.1 nach den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$ .

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{i,r} = \frac{\partial F_i}{\partial k_r} + \sum_{j=1}^S \frac{\partial F_i}{\partial c_j} S_{j,r} \quad (6.3)$$

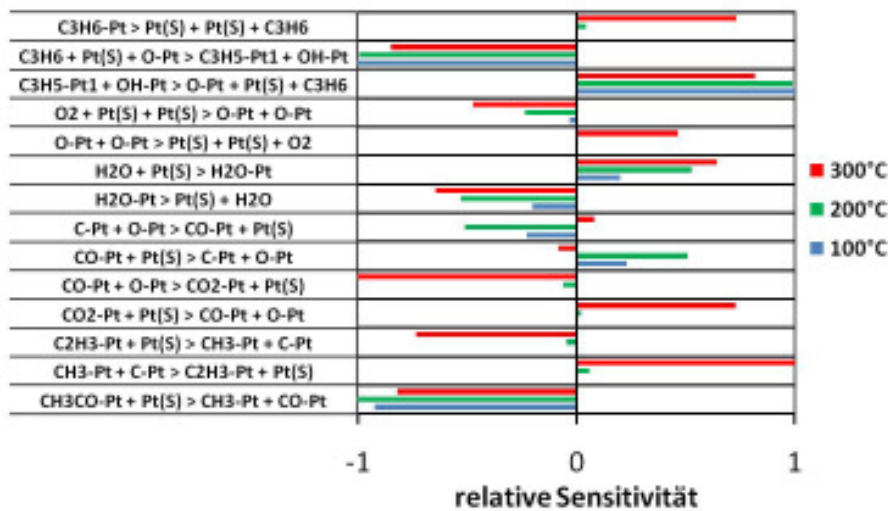
Anhand einer temperaturabhängigen Sensitivitätsanalyse der kinetischen Parameter kann verdeutlicht werden, dass die jeweiligen Parameter mit der höchsten relativen Sensitivität sich sprunghaft mit der Temperatur ändern. Dazu wurde die Sensitivität des prä-exponentiellen Faktors aller relevanten mikrokinetischen Reaktionsschritte bezüglich der Schadstoffkonzentration nach dem ersten Katalysatorscheibchen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die erhaltenen absoluten Sensitivitäten wurden dabei für jede Temperaturstufe auf die höchste Sensitivität normiert, wobei eine negative Sensitivität einem höheren Umsatz und eine positive Sensitivität einem geringeren Umsatz entspricht. Neben den betrachteten Schadstoffen enthalten die jeweiligen Gaszusammensetzungen zusätzlich 6,7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O und 12% O<sub>2</sub>. In der Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Sensitivitätsanalyse zusammengefasst.



(a) 400 ppm CO, 6,7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O und 12% O<sub>2</sub> (b) 250 ppm NO, 6,7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O und 12% O<sub>2</sub>



(c) 60 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 6,7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O und 12% O<sub>2</sub>

Abbildung 6.1.: Temperaturabhängige Sensitivitätsanalyse der Oxidationsreaktionen für DOC120; normiert auf höchste absolute Sensitivität pro Temperatur; dargestellt relative Sensitivitäten  $> 0,1$ ; positive bzw. negative Werte bedeuten Umsatzsenkung bzw. Umsatzsteigerung nach dem 1. Katalysatorscheibchen

Die Ursache für die Abweichungen des ursprünglichen Mechanismus ist dadurch begründet, dass für dessen Validierung lediglich das Temperaturfenster zwischen 250°C und 450°C betrachtet wurde. In dieser Arbeit sind jedoch Temperaturen um 100°C zur Untersuchung des Zündverhaltens relevant. Allgemein ist der Sensitivitätsanalyse eine zunehmende

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

mende Relevanz der Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte mit fallender Temperatur zu entnehmen, wobei die eigentlichen Oxidationsreaktionen erst bei höheren Temperaturen zunehmend an Gewicht erlangen. Diese Temperaturabhängigkeit des Reaktionsmechanismus erfordert daher eine wohldefinierte Adaption der kinetischen Parameter, um einen Brückenschlag zwischen den unterschiedlichen Temperaturregionen zu gewährleisten.

### 6.2. Adaption des Reaktionsmechanismus

Um den experimentellen Randbedingungen im Flachbettreaktor Rechnung zu tragen, wurden die kinetischen Parameter des ursprünglichen Mechanismus auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse des Referenzkatalysators DOC120 adaptiert. Der Reaktionsmechanismus ist in Anhang C aufgeführt. Dazu wurden für insgesamt 20 Gazusammensetzungen die Umsätze nach dem ersten Katalysatorscheibchen in einem breiten Temperaturfenster betrachtet. Die Auswahl der Katalysatorposition beruht darauf, dass sich die experimentellen Umsätze aller Proben am Reaktorende nur noch geringfügig unterscheiden und somit für eine sinnvolle Adaption der kinetischen Parameter nicht geeignet sind. Unter Berücksichtigung der in der Literatur gängigen Fehlergrenzen von 5 kJ für die Aktivierungsenergie sowie einer Größenordnung für den präexponentiellen Faktor erfolgte die Optimierung unter Zuhilfenahme eines Random-Walk-Algorithmus, welcher im Folgenden kurz erläutert wird.

Die kinetischen Parameter bilden einen  $n$ -dimensionalen Vektor  $\vec{x}$  im Parameterraum, wobei jede Komponente des Vektors nur innerhalb eines begrenzten Bereiches variiert werden darf. Die Simulationen bilden Vektor  $\vec{x}$  auf den Vektor der numerischen Ergebnisse  $\vec{y}^{\text{sim}}$  ab. Die experimentellen Ergebnisse werden als  $\vec{y}^{\text{exp}}$  bezeichnet. Somit kann die zu minimierende Funktion als

$$F(\vec{x}) = \sum_i \left( \frac{y_i^{\text{sim}} - y_i^{\text{exp}}}{d_i} \right) \quad (6.4)$$

geschrieben werden, wobei für  $d_i$  benutzerdefinierte Werte, wie z.B. Toleranzen, eingesetzt

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

werden. Die während der Optimierung ablaufenden Schritte sind in Abbildung 6.2 grafisch für einen anschaulichen zweidimensionalen Fall dargestellt. Zunächst werden willkürlich im gesamten Parameterraum die Startpunkte gesetzt. Danach erfolgt eine bevorzugte Suche um den Punkt mit dem geringsten Wert der Funktion  $F(\vec{x})$  und abschließend, nach Unterschreiten der vorgegebenen Fehlergrenzen, die Suche nach möglichen Verbesserungen entlang des berechneten Gradienten der Funktion.

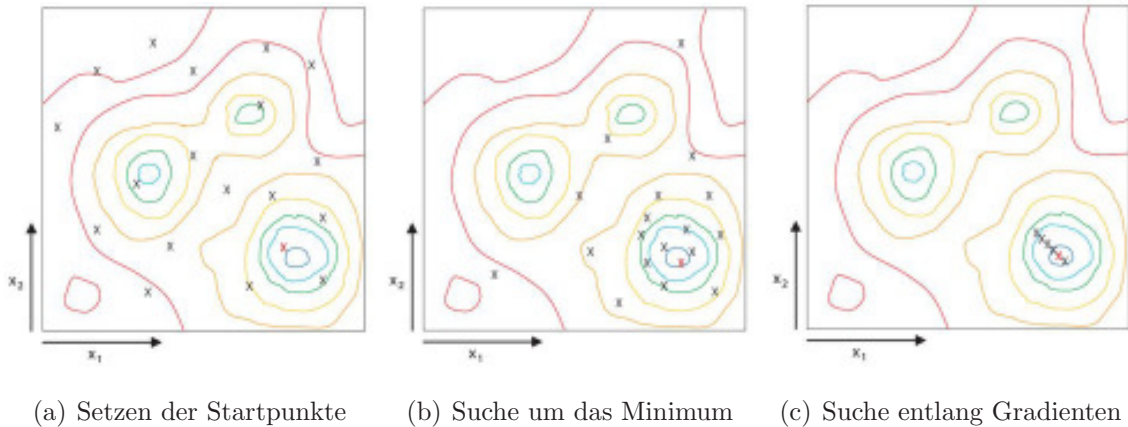


Abbildung 6.2.: Zweidimensionale Darstellung des Optimierungsprozesses von a) nach c) zur Minimierung der Funktion  $F(\vec{x})$

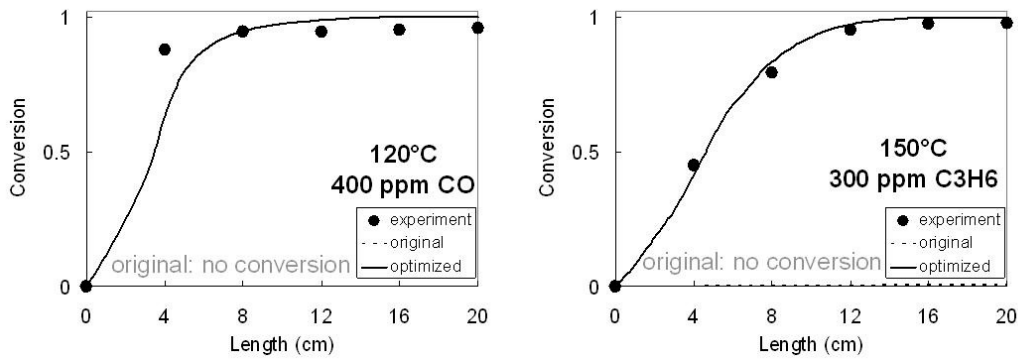
Abbildung 6.3 zeigt beispielhaft einen Vergleich zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsergebnissen vor und nach der Adaption. Für die Komponenten CO und Propen wurde über einen weiten Temperaturbereich eine deutlich verbesserte Vorhersage des Zündverhaltens erreicht, wohingegen im Fall von NO die Optimierung eine etwas größere Abweichung zum Experiment ergab.

Die Veränderung des Systems durch die Adaption lässt sich mittels der Platinbedeckung mit Oberflächenspezies anschaulich erklären. In Abbildung 6.4 sind dafür die Bedeckungen der relevanten Adsorbate für die Oxidation von 400 ppm CO und 300 ppm  $C_3H_6$  über der Temperatur am Katalysatortende dargestellt. Auf die NO-Oxidation wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen, da die Adaption keine sichtbare Veränderung der Oberflächensituation verursacht.

Die Zündung der CO-Oxidation hängt überwiegend von der Bedeckung von Platin mit

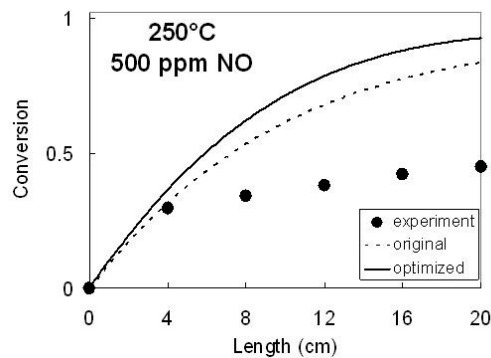


## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells



(a) CO-Oxidation

(b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation



(c) NO-Oxidation

Abbildung 6.3.: Vergleich der Simulation vor und nach Adaption des Referenzmechanismus

CO-Molekülen ab. Bei niedrigen Temperaturen ist die gesamte Oberfläche fast ausschließlich mit CO bedeckt, was einer Vergiftung gleichkommt, da dem für die Oxidation dringend notwendigen Sauerstoff keine freien Adsorptionsplätze im ausreichenden Maß zur Verfügung stehen. Durch eine Temperaturerhöhung setzt die Desorption von CO ein, mit der einhergehend freie Adsorptionsplätze entstehen und nun auch Sauerstoff zur Oxidation adsorbieren kann. Das Zünden der Reaktion ist deutlich an der Inversion der Oberflächensituation zu erkennen, wobei schlagartig Sauerstoffatome fast die gesamte Oberfläche belegen. Zudem kann die Sensitivitätsanalyse der CO-Oxidation für den Referenzmechanismus aus der Literatur [73] in Abbildung 6.1 a) belegen, dass der Umsatz im Bereich um 100°C fast ausschließlich durch das Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht von CO dominiert wird. Durch die Adaption des Mechanismus wurde dieses Gleichgewicht neu

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

eingestellt, wodurch bereits bei niedrigen Temperaturen CO desorbiert und ausreichend Sauerstoff auf der Oberfläche zur Verfügung gestellt werden kann.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die  $C_3H_6$ -Oxidation, jedoch ist hier die Oberfläche vor der Zündung neben CO überwiegend mit der  $C_3H_5$ -Pt-Spezies blockiert. Die CO-Oxidation spielt daher als Zwischenstufe der Propenoxidation im Bezug auf die Sensitivität der Zündtemperatur eine untergeordnete Rolle. Wiederum ist durch die Einstellung des Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichts für  $C_3H_6$  mittels der automatischen Adaption eine raschere Desorption und damit verbundene Freigabe von Oberflächenplätzen ausschlaggebend. Zudem wird diese Argumentation durch die Sensitivitätsanalyse der  $C_3H_6$ -Oxidation (s. Abbildung 6.1 c)) bestärkt.

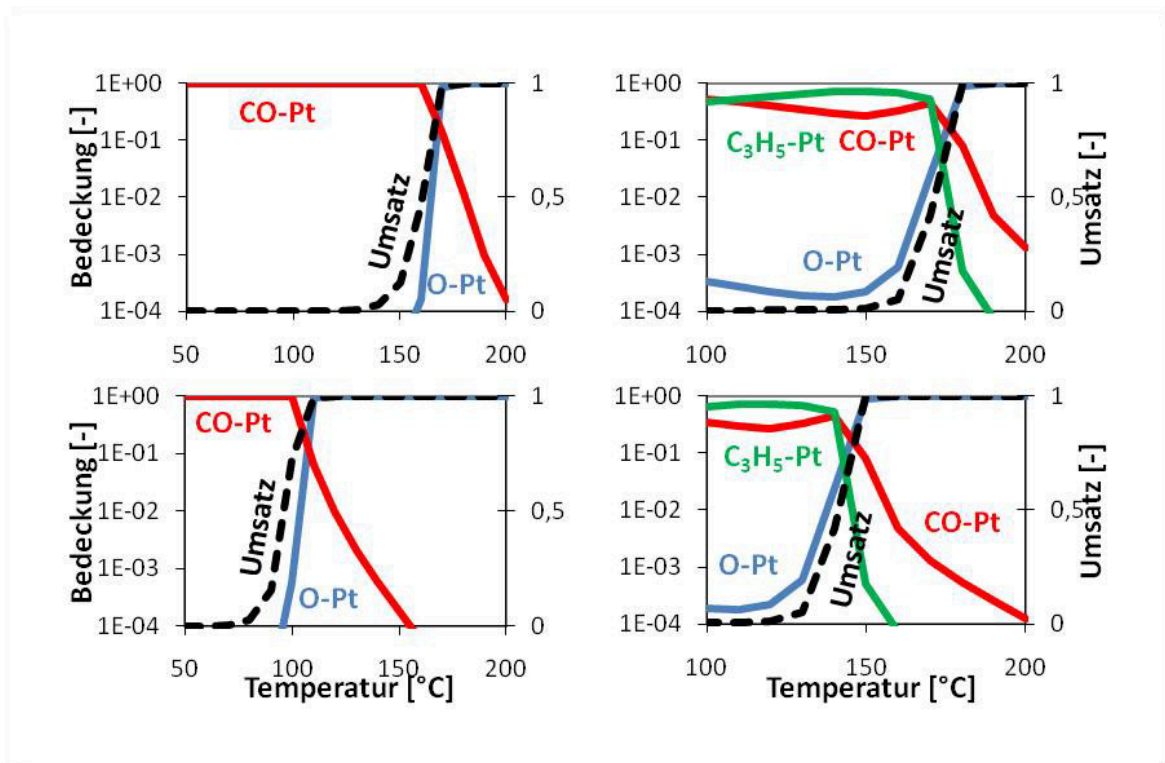


Abbildung 6.4.: Vergleich der Platinbedeckung vor (oben) und nach (unten) der Adaption für 400 ppm CO (links) und 300 ppm  $C_3H_6$  (rechts) als Eingangskonzentration am Katalysatorausgang (20 cm). Die gestrichelte Linie stellt den jeweiligen Umsatz dar.

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Neben der Validierung des adaptierten Modells anhand von Zündversuchen muss zudem die Vorhersage des Modells für erhöhte Temperaturen und komplexe Abgaszusammensetzungen überprüft werden, um die Übertragbarkeit auf die Bedingungen, die für die Entwicklung des Referenzmechanismus untersucht wurden, zu gewährleisten. Da für den Referenzkatalysator DOC120 keine vergleichbaren experimentellen Daten vorliegen, wird analog ein ähnliches mageres Abgas gewählt, welches den mittleren Rohemissionen des innerstädtischen Teils des neuen europäischen Fahrzyklus (NEFZ) entstammt und im Zuge der generellen Untersuchung des DOC120 bereits gemessen wurde (s. Tabelle 3.1). In Abbildung 6.5 ist der Umsatz von 1000 ppm CO, 120 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und 350 ppm NO verdünnt in 6,7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 12% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> als Restgas für beide Modelle entlang der Katalysatorachse für den Temperaturbereich zwischen 250°C und 450°C dargestellt. Im Besonderen kann für die C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- und NO-Oxidation gezeigt werden, dass der adaptierte Mechanismus die Umsätze besser vorhersagt und im Fall der CO-Oxidation ein identisches Bild liefert. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung unter den experimentell ähnlichen Bedingungen, die bei der Entwicklung des Referenzmechanismus untersucht wurden, ist der Schluss zulässig, dass der adaptierte Mechanismus für den gesamten Temperaturbereich zwischen 100°C und 450°C anwendbar und somit der Brückenschlag zur Literatur [73] gelungen ist.

### 6.3. Mikrokinetische Erklärung der NO-Inhibierung

Das verwendete mikrokinetische Modell ist durch die genaue Beschreibung der Prozesse auf der Platinoberfläche in der Lage Inhibierungseffekte, die durch die Oberflächenbedeckung hervorgerufen werden, aufzudecken und zu deuten. Im Fall der NO-Oxidation nahmen Hauff et al. [106] in ihrem globalkinetischen Ansatz zunächst nur eine Inhibierung durch die Gasphasenkonzentration von Sauerstoff und NO<sub>2</sub> an. Jedoch konnte gezeigt werden, dass der Umsatz der NO-Oxidation nur unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Inhibierung durch NO bei Temperaturen unterhalb von 200°C richtig wiedergegeben werden kann.

Der reaktionkinetische Ansatz für die Oxidation von NO nach dem Langmuir-Hinshelwood-

6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

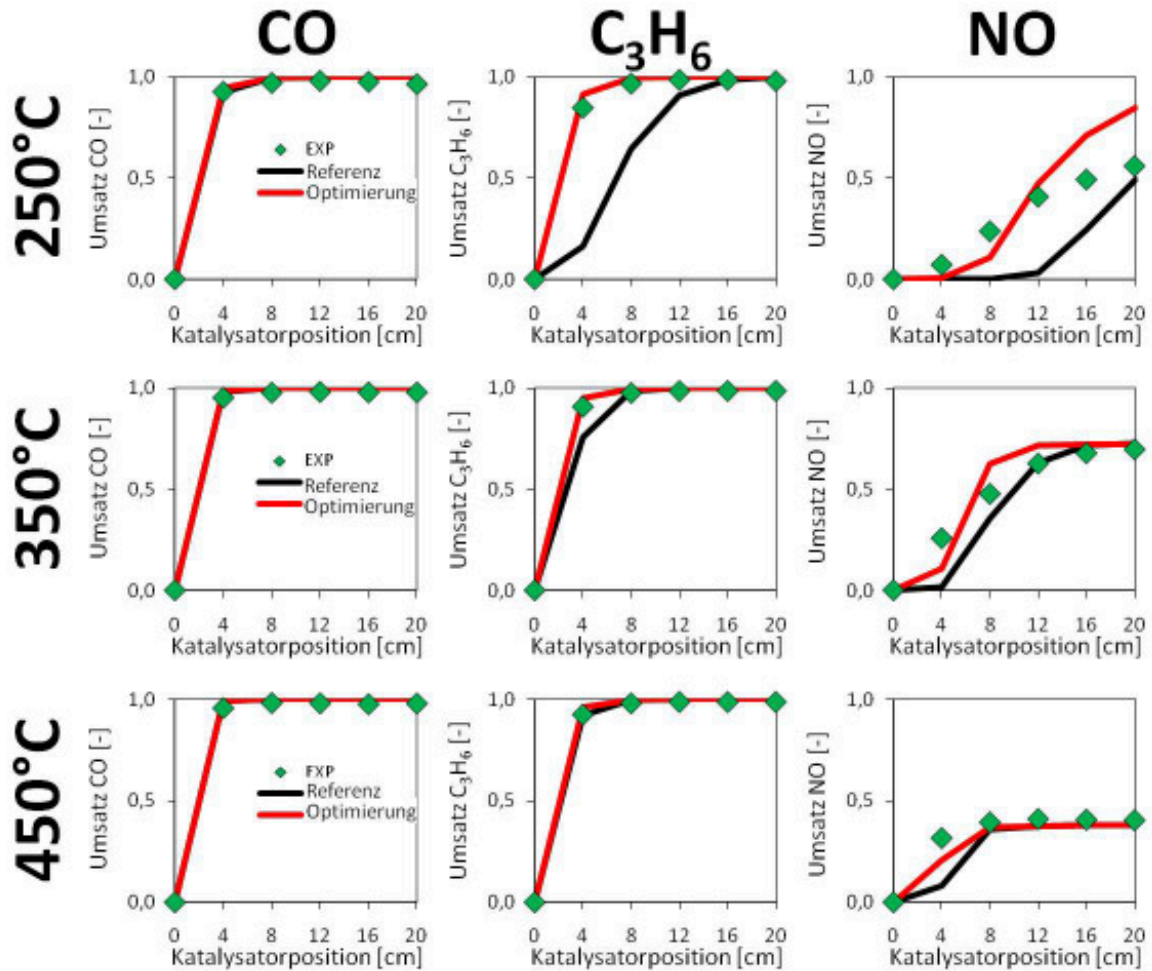
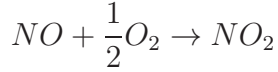


Abbildung 6.5.: Vergleich zwischen dem Referenzmechanismus und dem optimierten Mechanismus bezüglich der Schadstoffumsetzung (CO links, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> mitte, NO rechts) des DOC120 in einer dem NEFZ entnommenen Abgas Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur (250°C oben, 350°C mitte, 450°C unten): 1000 ppm CO, 120 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und 350 ppm NO verdünnt in 6,7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 12% O<sub>2</sub>

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Mechanismus ist wie folgt gegeben:



$$r = k_{\text{ges}}c_{O_2}^{0,5}c_{NO} \left(1 - \frac{c_{NO_2}}{K_{\text{eq}}c_{O_2}^{0,5}c_{NO}}\right) \left(\frac{1}{1 + Kc_{O_2}^{0,5} + Kc_{NO} + \frac{1}{K}c_{NO_2}}\right)^2$$

Der quadratische Term beinhaltet alle Inhibierungsfaktoren, wobei zur Untersuchung der Oberflächensituation die Inhibierung durch Sauerstoff vernachlässigt werden kann, da in allen Gaszusammensetzungen die O<sub>2</sub>-Gasphasenkonzentration entsprechend den Experimenten konstant gehalten wurde.

Anhand einer Variation der Gasphasenkonzentration von NO wird der Einfluss auf die Oberflächensituation in Abhängigkeit von der Temperatur am Katalysatoraustritt (20 cm) der Probe DOC120 bei einer Raumbeschwindigkeit von 40.000 l/h untersucht. Die in Abbildung 6.6 dargestellten Oberflächenbedeckungen zeigen im Besonderen bei niedrigen Temperaturen einen Wechsel der am häufigsten vorliegenden Oberflächenspezies bei einer Eingangskonzentration von 250 ppm bzw. 1000 ppm NO in 7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 12% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> als Restgas.

Die Erklärung der Inhibierungswirkung der NO-Gasphasenkonzentration ist durch die unterschiedliche Sauerstoffbedeckung der Platinoberfläche gegeben. Bei niedrigen Temperaturen resultiert mit steigender Konzentration eine zunehmende Bedeckung mit NO, welches aufgrund seines im Vergleich zu Sauerstoff um den Faktor 10 höheren Haftkoeffizienten adsorbierte Sauerstoffatome von der Oberfläche verdrängt. Dadurch entsteht für die NO-Oxidation nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ein Mangel an reaktionsfähigen Sauerstoffadsorbaten, der einen Rückgang des Umsatzes verursacht.

Anhand der mikrokinetischen Untersuchung der NO-Oxidation ist es daher physikalisch sinnvoll für den globalkinetischen Ansatz von Hauff et al. [106] einen Inhibierungsterm

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

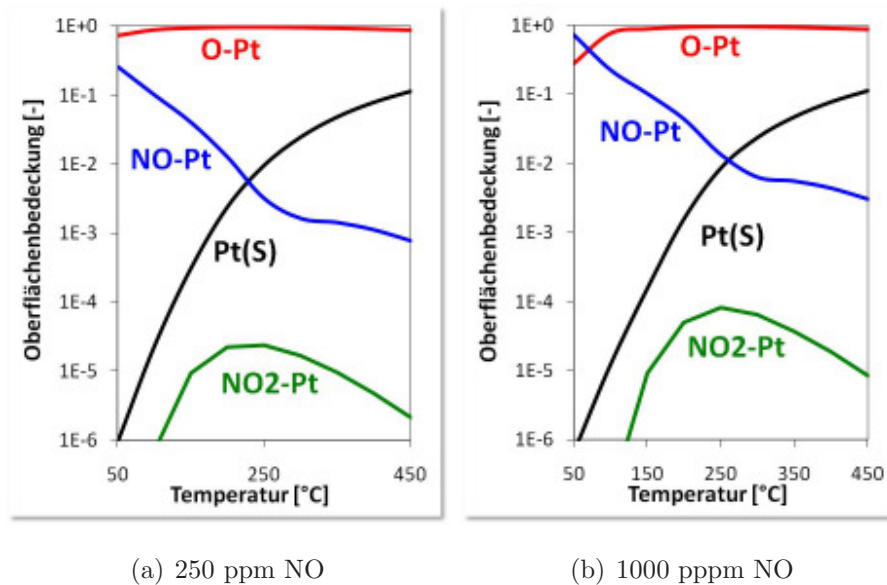


Abbildung 6.6.: Vergleich der Oberflächensituation in Abhängigkeit der NO-Gasphasenkonzentration und Temperatur

für die NO-Gasphasenkonzentration in das bestehende Modell zu implementieren.

### 6.4. Parameterstudie Washcoatmodell

Bei der Modellierung von Katalysatoren mit Washcoat-Beschichtung kann die Einbeziehung der Porendiffusion notwendig sein, um einen quantitativen Vergleich zwischen Modell und Experiment zu gewährleisten. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion auf der katalytischen Oberfläche schneller verläuft als der Transport durch Porendiffusion im Washcoat.

Der Transport der Gasspezies innerhalb des Washcoats wird im hier verwendeten mikrokinetischen Ansatz durch ein einfaches Porendiffusionsmodell, welches auf dem Effektivitätskoeffizientenmodell beruht, beschrieben (s. Abschnitt 5.3.5). Der Effektivitätskoeffizient der gewählten Spezies ist dabei anhand Gleichung 5.39 von dem effektiven Diffusionskoeffizienten abhängig, der sich in dem hier verwendeten Modell für die Porendiffusion aus der Kombination von Molekular- und Knudsendiffusion zusammensetzt.

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Da durch den experimentellen Aufbau isotherme sowie isobare Bedingungen im katalytischen Kanal vorherrschen, hängt somit der effektive Diffusionskoeffizient einer Gasspezies unter anderem stark von den Parametern des Washcoatmodells ab. Durch die Charakterisierung der Katalysatorproben lassen sich drei, nämlich Washcoatdicke, Porosität und mittlerer Porendurchmesser, der insgesamt vier Parameter experimentell bestimmen. Da die Tortuosität im Gegenzug experimentell nicht zugänglich ist, wird ein für Abgaskatalysatoren allgemein akzeptierter Wert von drei für die labyrinthartige Verknüpfung der Poren untereinander angenommen. Die einheitlichen physikalischen Eigenschaften der verwendeten Proben erlauben die Verwendung eines identischen Parametersatzes für das Washcoatmodell. Eine detaillierte Diskussion ist in Abschnitt 4.6 aufgeführt.

Durch die Verwendung eines expliziten Diffusionsmodells besteht die Möglichkeit, auf eine Änderung der Washcoatbeschichtung ohne Neukalibrierung der Kinetik entsprechend zu reagieren, da die Prozesse der Reaktionskinetik und des Transports separiert sind. Weiterhin kann somit eine Transportlimitierung der Gasspezies durch die Washcoatschicht aufgedeckt und anhand einer Parameterstudie detailliert begründet werden. Da in dieser Arbeit das Zündverhalten der relevanten Oxidationsreaktion bei niedrigen Temperaturen untersucht wurde, sollte unbedingt der Einfluss der experimentell bestimmten Washcoatparameter, welche an sich durch Fehler behaftet sind, untersucht werden, um eine mögliche Washcoatlimitierung aufzudecken. Dazu wurde exemplarisch die CO-Oxidation der Probe DOC120 in Abhängigkeit von Temperatur und den einzelnen Modellparametern untersucht. Die Variation der Modellparameter ist in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Parameter	Standard	Variation
$F_{\text{cat}/\text{geo}}$	48	
Temperatur [°C]		120 150
Konzentration CO [ppm]	800	
Washcoatdicke [ $\mu\text{m}$ ]	100	20 80 120 180
Porosität [%]	40	10 30 50 70
mittl. Porendurchmesser [nm]	10	1 5 15 20
Tortuosität [-]	3	1,5 2,5 3,5 4,5



## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Anhand der durchgeführten Parameterstudie kann verdeutlicht werden, dass der Einfluss der Washcoatparameter und der Diffusionslimitierung mit steigender Temperatur abnimmt. Während bei 120°C (s. Abbildung 6.7) eine Abweichung von dem Standardparametersatz erhebliche Umsatzveränderungen hervorruft, ist die Auswirkung bei 150°C über die gesamte Katalysatorlänge (20 cm) marginal, weshalb in Abbildung 6.8 nur der Umsatz innerhalb des ersten Katalysatorscheibchens (4 cm) dargestellt ist, um eine durch die Parametervariation bedingte Veränderung überhaupt kenntlich zu machen.

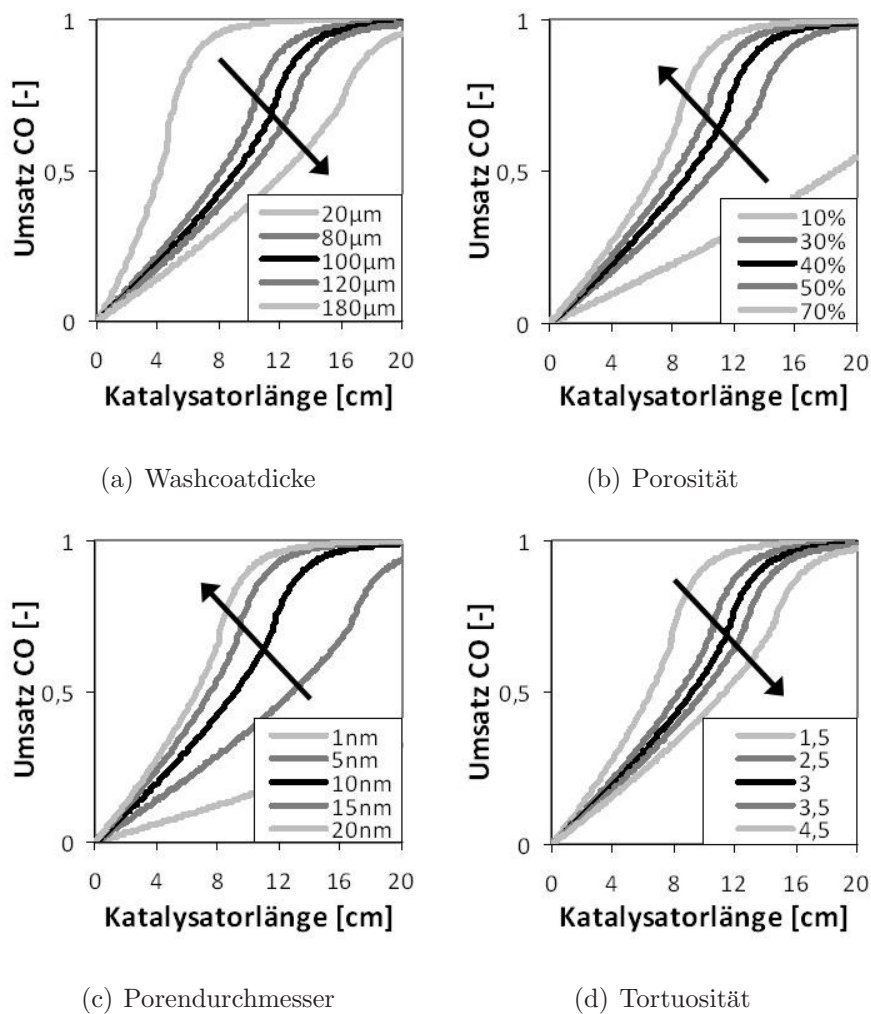


Abbildung 6.7.: Variation der Washcoatparameter für die CO-Oxidation des DOC120 bei 120°C (800 ppm CO, 7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 12% O<sub>2</sub>); 20 cm Katalysatorlänge



6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

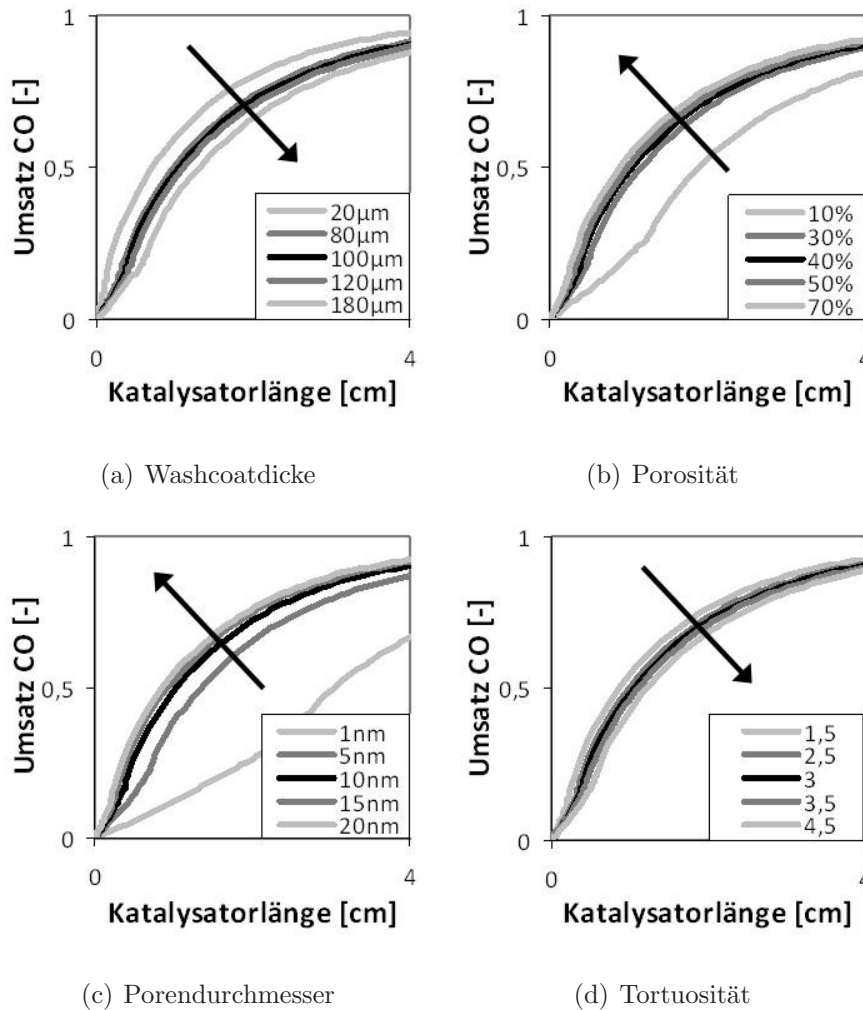


Abbildung 6.8.: Variation der Washcoatparameter für die CO-Oxidation des DOC120 bei 150°C (800 ppm CO, 7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 12% O<sub>2</sub>); 4 cm Katalysatorlänge

Ausgehend von den Ergebnissen der Temperaturvariation ist eine eindeutige Limitierung der Kinetik durch Porendiffusion feststellbar, sofern man den Bereich um die Zündtemperatur und im Besonderen darunter betrachtet, und somit die Verwendung eines geeigneten Diffusionsmodells zwingend erforderlich. Die Variation der einzelnen Washcoatparameter sind zum einen auf einen engen Bereich nahe des Standardwertes, um die Auswirkung von experimentellen Fehlerquellen zu berücksichtigen, und zum anderen auf einen weiteren Bereich, der zur Verdeutlichung der Einflüsse bei variabler Beschichtung oder theoretisch definierter Werte wie der Tortuosität dient, festgesetzt. Auf die Wirkung der einzelnen

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Parameter soll im Folgenden eingegangen werden.

Zunehmende Beschichtungsdicke wirkt sich im Allgemeinen negativ auf das Umsatzverhalten aus, da einerseits die freie Querschnittsfläche des Einzelkanals reduziert wird und somit zu einer Verringerung der Verweilzeit führt. Andererseits wird die Aktivkomponentendichte durch die Zunahme an Washcoatvolumen reduziert wodurch die Gasspezies in tiefere Schichten diffundieren müssen und sich somit die zurückzulegende Diffusionsstrecke verlängert. Als Beispiel einer technischen Anwendung einer Beschichtungsdickenreduktion ist das vorherige Auffüllen der Ecken des Wabenkörpers bevor die eigentliche Aktivbeschichtung aufgebracht wird, zu nennen.

Die restlichen Parameter beziehen sich ausschließlich auf die Beschichtungsstruktur und sollten daher gesamtheitlich betrachtet werden. Durch eine Erhöhung der Porosität und des mittleren Porendurchmessers verringert sich die Zahl der Zusammenstöße zwischen der Gasphasenspezies und der Porenwand, wodurch sich zunehmend das Verhältnis von Knudsendiffusion, welche in sehr kleinen Poren überwiegt, zur Molekulardiffusion verschiebt und der gestiegene effektive Diffusionskoeffizient einen schnelleren Transport durch das poröse Medium erlaubt. Eine Zunahme der Tortuosität, also die Verwindung der einzelnen Porenkanäle, führt hingegen zu einer Verlängerung der zurückzulegenden Diffusionsstrecke und daher auch zu einem Umsatzeinbruch. Im Falle der Tortuosität ist eine Abschätzung der Auswirkung als besonders sinnvoll zu betrachten, da in der Literatur der Wert auf zwischen drei und vier geschätzt wird [101].

Abschließend ist zu bemerken, dass bereits die Variation eines einzelnen Parameters bei auf dem Standardwert festgehaltenen restlichen Parametern eine deutliche Beeinflussung des Umsatzverhalten bei niedrigen Temperaturen ersichtlich ist. Eine Variation mit vier Freiheitsgraden würde ein detaillierteres Bild über das Zusammenspiel der jeweiligen Eigenschaften des Washcoats liefern und die Möglichkeit bieten die Beschichtung mit Washcoat zu optimieren.

## 6.5. Korrelation von Beladung und Alterung mit dem Umsatzverhalten

Die Korrelation zwischen Modellparameter  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ , der experimentell für die Beladungs- und Alterungsvariation mittels Chemisorption bestimmt wird, und Umsatz wurde anhand ausgewählter Gaszusammensetzungen für die Oxidationsreaktionen von CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und NO überprüft. Dabei wurden die Konzentrationen der Einzelkomponenten systematisch in einer Mischung aus 10% H<sub>2</sub>O, 6,7% CO<sub>2</sub> und 12% O<sub>2</sub> variiert und simuliert. Aufgrund der Vielzahl an experimentellen Ergebnissen (s. Tabelle 3.1) wird im Folgenden nur auf repräsentative Gaszusammensetzungen eingegangen.

### 6.5.1. Einzelkomponenten

#### CO-Oxidation

In Abbildung 6.9 sind beispielhaft die axialen Profile für die Katalysatoren der Beladungs- und Alterungsvariation dargestellt, wobei lediglich der für den DOC120 adaptierte elementarkinetische Ansatz für die restlichen Katalysatoren mit  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  skaliert wurde. Es ist ersichtlich, dass die aktivsten Katalysatoren (DOC120 und DOC60) nach dem letzten Katalysatorscheibchen bereits Vollumsatz erreichen und bei den restlichen Proben kein oder nur ein geringfügiger Umsatz zu verzeichnen ist. Während die Korrelation mit  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für die Probe DOC60 zumindest am Katalysatorende den Umsatz richtig wiedergeben kann, ist für die restlichen Proben eine Überschätzung des Umsatzverhaltens über die Katalysatorlänge zu verzeichnen.

Die CO-Oxidation wurde zudem anhand der Umsätze nach dem ersten Katalysatorscheibchen für die Konzentrationen 400 und 800 ppm in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und ist im Anhang in Abbildung 6.10 dargestellt. Bezüglich der Edelmetallvariation kann der Umsatztrend gut wiedergegeben werden, da die Abweichungen der Probe DOC20 mit zunehmender Katalysatorlänge weniger in Erscheinung treten. Im Falle der Alterungsvariation treten jedoch mit steigender Alterungstemperatur zunehmend größere Abweichungen zum Experiment auf, was im Besonderen bei der Probe DOC120-950 in

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

einem stark überschätzten Umsatz resultiert. Jedoch kann die die Selbstinhibierung der CO-Oxidation durch das mikrokinetische Modell beschrieben werden.

### **C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation**

Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation in Abbildung 6.11 zeigt, dass durch die Korrelation mit  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  die Simulation das Umsatzverhalten über die Katalysatorlänge sehr gut für die Beladungs- und Alterungvariation für 90 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> als Feedwert bei 120°C wiedergeben kann. Im Gegensatz zur CO-Oxidation kann anhand der für den DOC120 adaptierten kinetischen Parameter entsprechend der Aussage der Makrokinetik davon ausgegangen werden, dass keine Struktursensitivität bei dieser Reaktion vorliegt und das Umsatzverhalten direkt proportional zur Anzahl der aktiven Oberflächenplätze ist. Weiterhin ist die katalytische Aktivität somit unabhängig davon, ob eine Edelmetallreduktion oder hydrothermale Alterung zu einem im Vergleich zum DOC120 geminderten Umsatzverhalten geführt hat.

Der Modellansatz wurde für Propen als stellvertretende Spezies für reaktive Kohlenwasserstoffe im Abgas durch eine Konzentrationsvariation von 60 und 300 ppm überprüft (s. Anhang Abbildung 6.12). Für den Vergleich mit dem Experiment wurde der Umsatz zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O nach dem ersten katalytisch aktiven Scheibchen (4 cm) gewählt, da sich die Umsätze der verschiedenen Proben mit zunehmender Katalysatorlänge kaum unterscheiden. Es resultiert nach der Simulation eine qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sowie die Wiedergabe der Selbstinhibierung. Im Gegensatz zur zuvor untersuchten CO-Oxidation treten bei den Proben der Alterungsva-riation keine zunehmenden Abweichungen mit steigender Alterungstemperatur auf. Die Gründe dafür werden nachfolgend (s. Abschnitt 6.7) diskutiert.

### **NO-Oxidation**

Die Überprüfung der  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Korrelation anhand der für DOC120 adaptierten Kinetik ist in Abbildung 6.13 beispielhaft für den Umsatz von 500 ppm NO zu NO<sub>2</sub> über der Länge des nicht zuvor reduzierten Katalysators bei 300°C dargestellt. Der Umsatztrend kann hierbei durch die Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells prinzipiell dargestellt wer-

6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

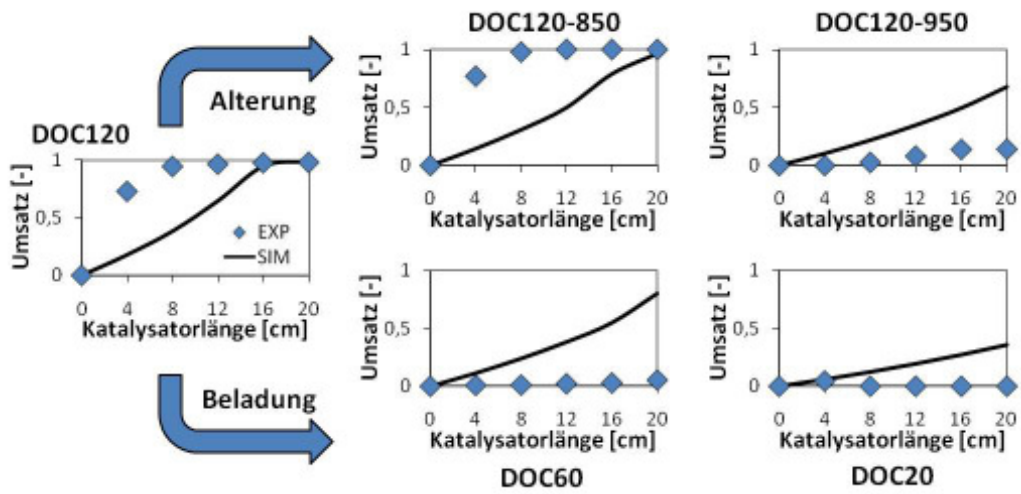


Abbildung 6.9.: Axiale Profile der CO-Oxidation bei 120°C und 800 ppm als Eingangskonzentration

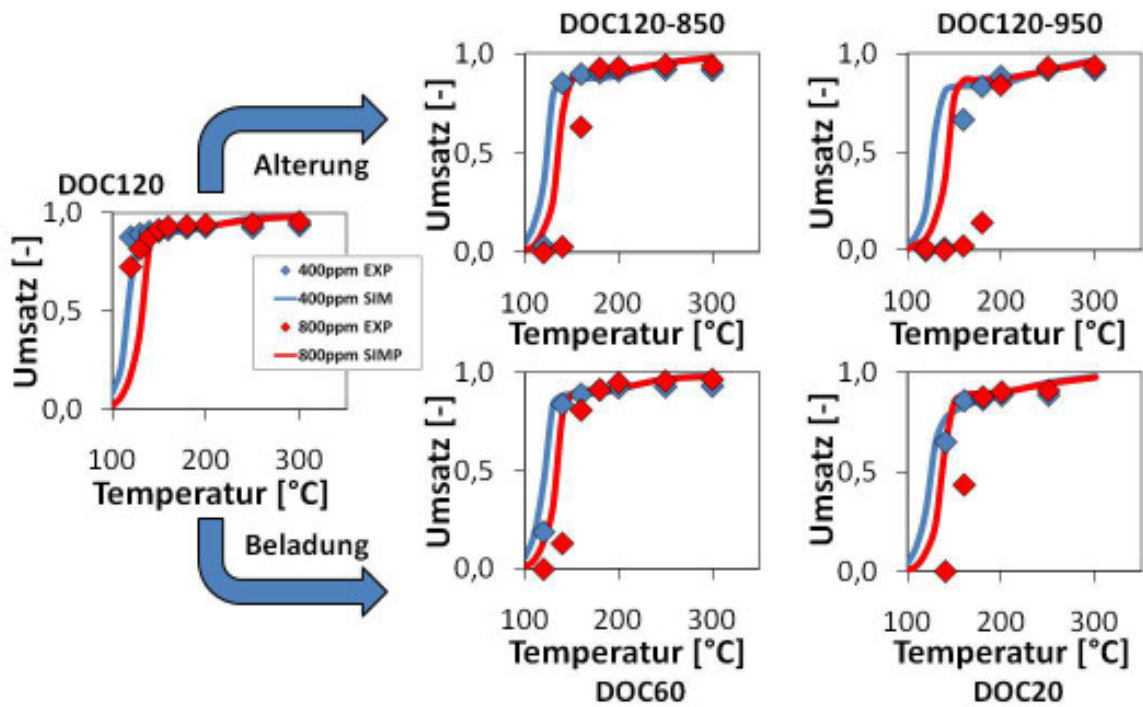


Abbildung 6.10.: CO-Umsatz versus Temperatur nach dem ersten Katalysatorscheibchen (@ 4 cm)

6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

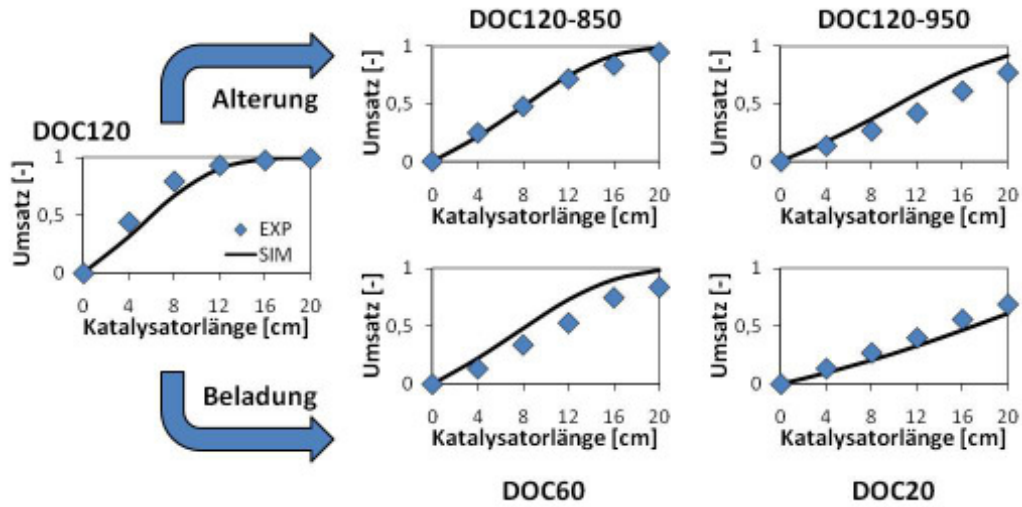


Abbildung 6.11.: Axiale Profile der  $C_3H_6$ -Oxidation bei  $120^\circ C$  und 90 ppm als Feedwert

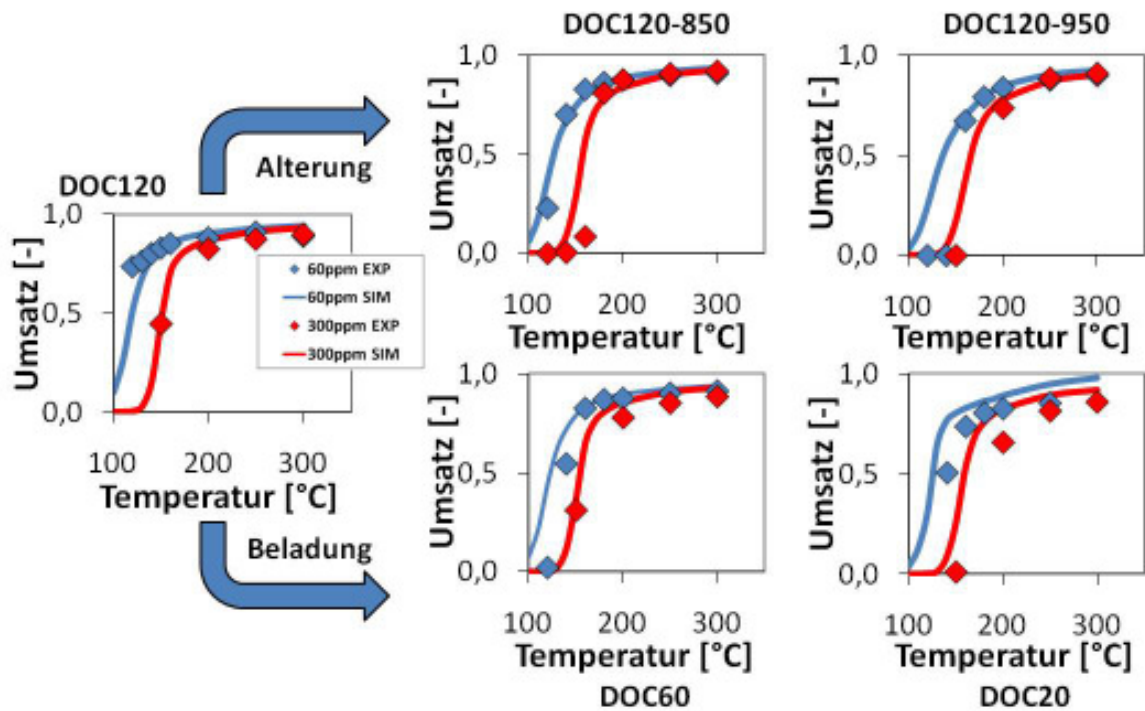


Abbildung 6.12.:  $C_3H_6$ -Umsatz versus Temperatur nach dem ersten Katalysatorscheibchen (@ 4 cm)

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

den. Jedoch ist eine systematische Überschätzung des Umsatzes in der Modellvorhersage ersichtlich. Prinzipiell wird die NO-Oxidation innerhalb des ersten Katalysatorscheibchens (4 cm) gut beschrieben, allerdings liegt darüber hinaus für alle Proben der Edelmetall- und Alterungsvariation ein nahezu identischer Umsatz vor, wobei experimentell eine zunehmend geminderte Aktivität zu verzeichnen ist. Analog zur CO-Oxidation lassen sich bedingt durch die rein tendenzielle Vorhersage des mikrokinetischen Modells keine Rückschlüsse auf die Struktursensitivität der Reaktion und somit auch auf die Anwendung von  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  als Skalierungsparameter für das Umsatzverhalten ziehen.

Die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> wurde zusätzlich in Abhängigkeit von der Temperatur anhand einer Eingangskonzentration von 250 und 500 ppm nach dem ersten (s. Abbildung 6.14) und letzten (s. Abbildung 6.15) katalytisch aktiven Scheibchen einer nicht reduzierten Probe untersucht und ist im Anhang aufgeführt. Im Gegensatz zur Oxidation von CO und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ist eine Betrachtung des Umsatzes nach dem letzten Scheibchen sinnvoll, da sich hier die experimentellen Umsätze der einzelnen Proben für eine Interpretation der Ergebnisse noch ausreichend unterscheiden.

Im Temperaturbereich oberhalb von 350°C ist der Umsatz zu NO<sub>2</sub> durch das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO und NO<sub>2</sub> begrenzt und darunter durch die Reaktionskinetik. Unter der ausschließlichen Verwendung von  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  als Modellparameter und den für DOC120 adaptierten kinetischen Parametersätzen gibt die Simulation nach dem letzten Katalysatorscheibchen systematisch zu hohen Umsatz im Bereich zwischen 200 und 300°C vor, jedoch ist im Vergleich dazu die Abweichung für die Simulation nach dem ersten Katalysatorscheibchen deutlich geringer ausgeprägt, da wie zuvor anhand der axialen Profile beschrieben, die Mikrokinetik die experimentellen Ergebnisse an dieser Position noch gut wiedergeben kann. Der prinzipielle Trend der Selbstinhibierung der NO-Oxidation wird durch das Modell dennoch bestätigt. Im folgenden Diskussionsteil (s. Abschnitt 6.7) werden im Besonderen für die systematischen Abweichungen detaillierte Begründungen angegeben.



6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

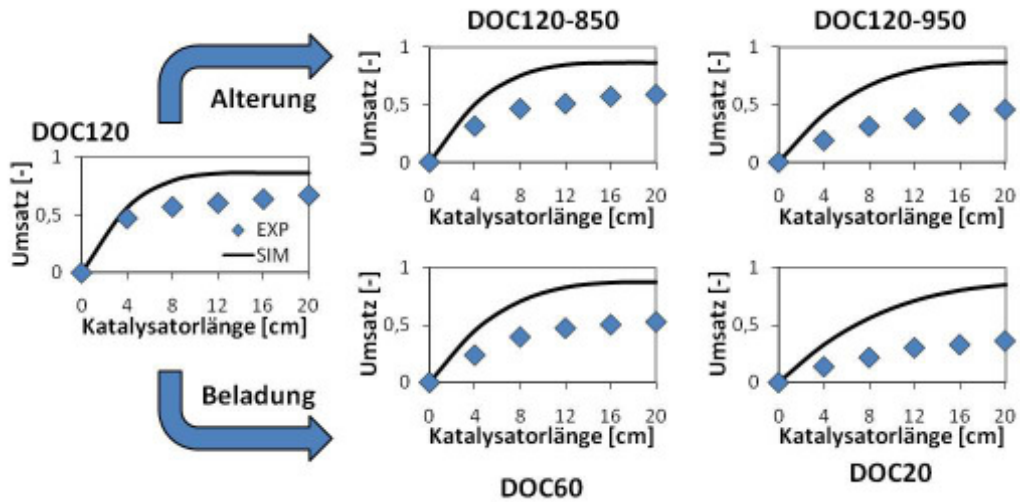


Abbildung 6.13.: Axiale Profile der NO-Oxidation mit 500 ppm als Feed bei 300°C

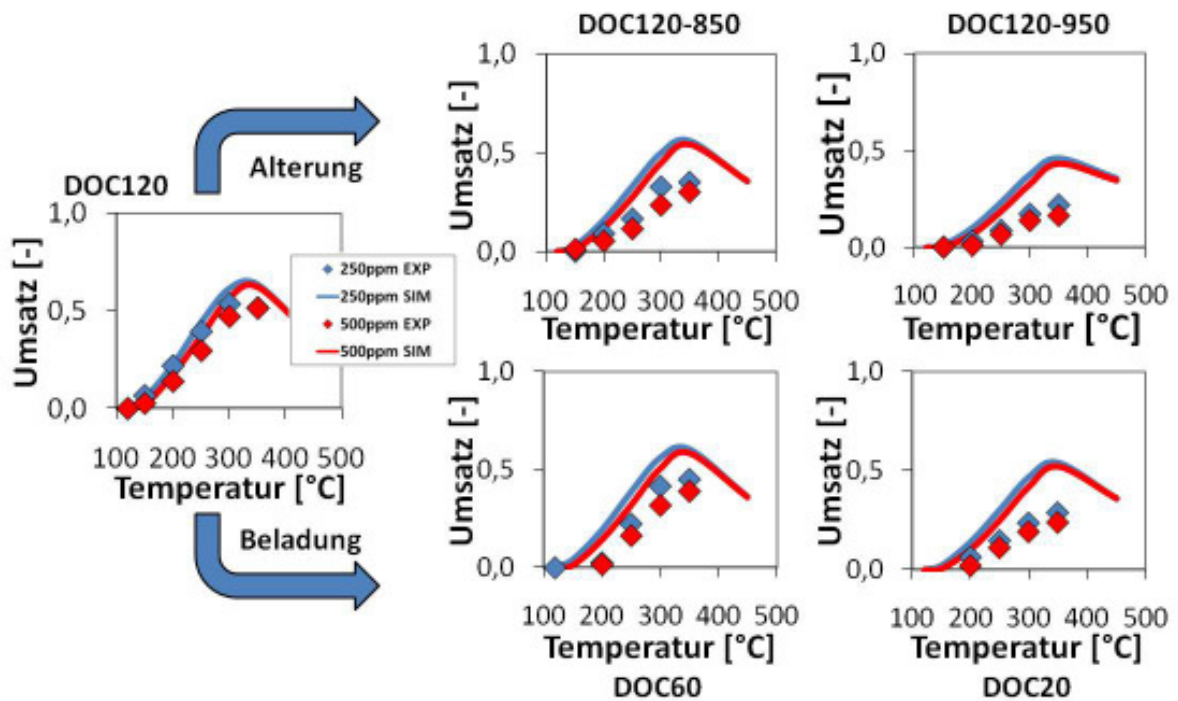


Abbildung 6.14.: NO-Umsatz versus Temperatur nach dem ersten Katalysatorscheibchen (@ 4 cm)



## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

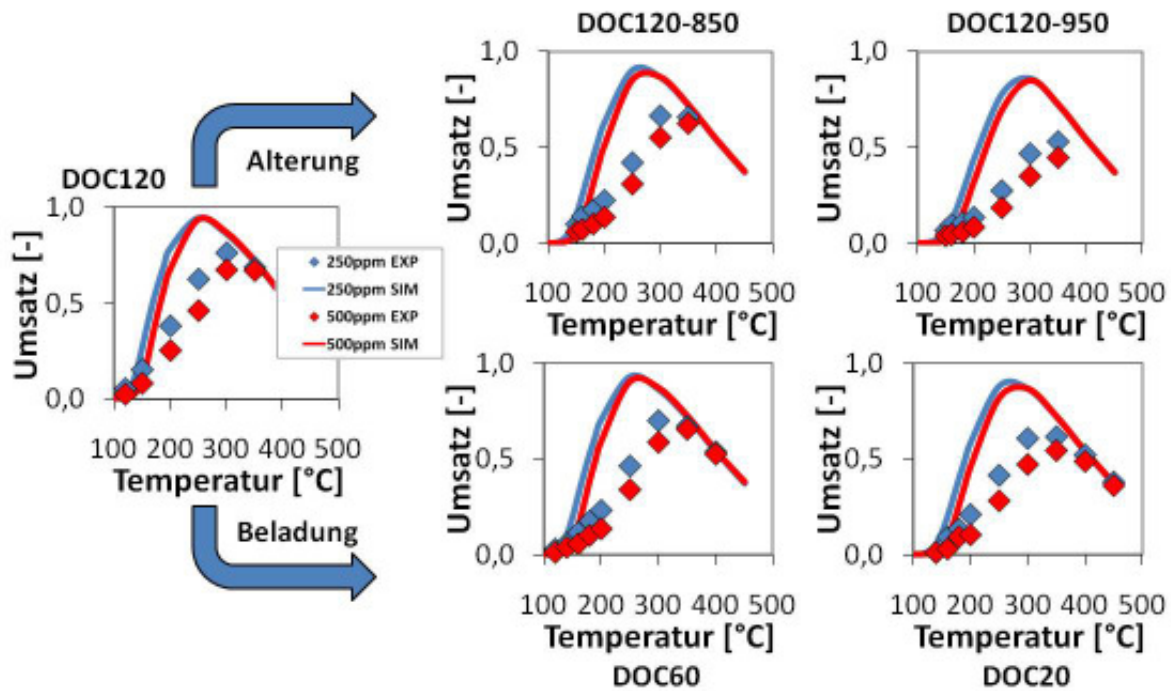
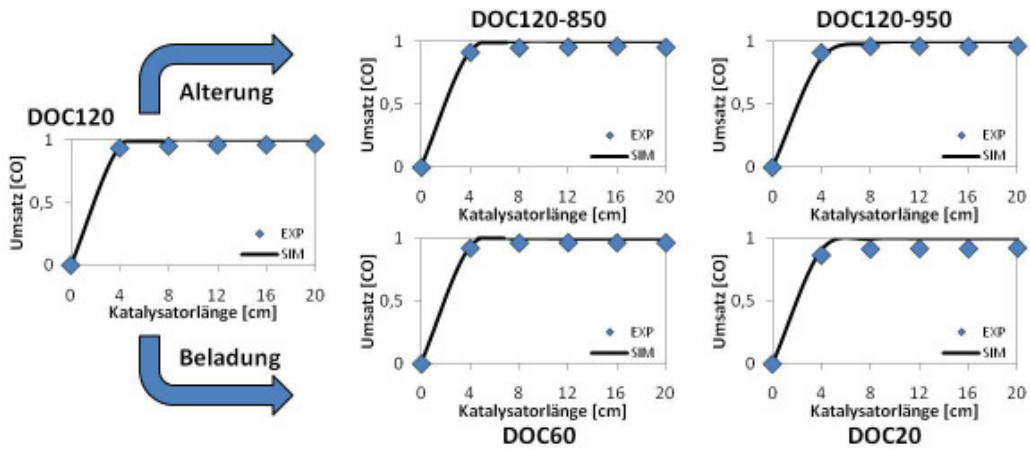


Abbildung 6.15.: NO-Umsatz versus Temperatur nach dem letzten Katalysatorscheibchen (@ 20 cm)

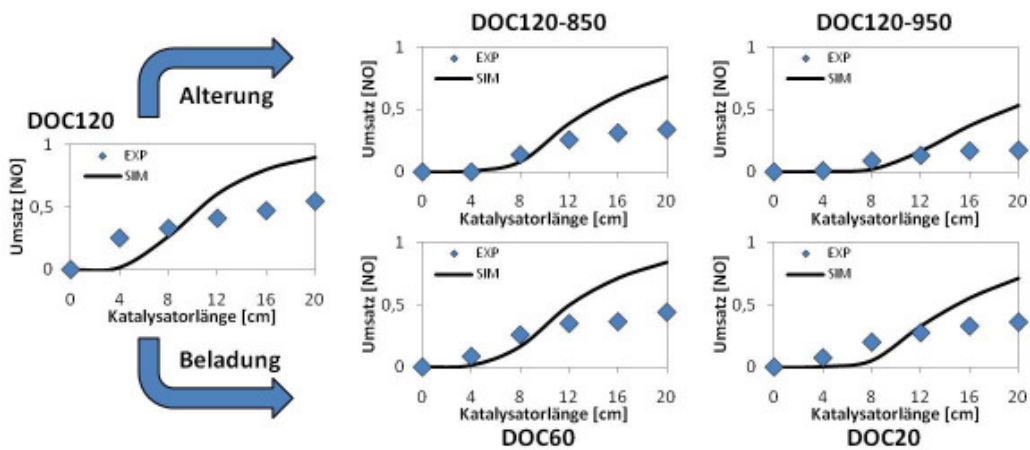
### 6.5.2. Binäre Mischungen

In Abbildung 6.16 sind beispielhaft die axialen Umsatzprofile für die Katalysatoren der Beladungs- und Alterungsvariation in einer binären Mischung mit 400 ppm CO, 250 ppm NO, 10% H<sub>2</sub>O, 6,7% CO<sub>2</sub> und 12% O<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 250°C dargestellt. Der für DOC120 adaptierte elementarkinetische Ansatz wurde zur Vorhersage des Umsatzverhaltens mit  $F_{cat/geo}$  skaliert. Im Vergleich zu Abbildung 6.10 ist durch den Zusatz von 250 ppm NO ein leichter Umsatzrückgang von CO, welcher durch die NO-Inhibierung hervorgerufen wird, nach dem ersten Katalysatorscheibchen zu verzeichnen. Die Umsetzung von NO zu NO<sub>2</sub> erfolgt erst nach dem ersten Scheibchen, da stromaufwärts CO die NO-Oxidation inhibiert. Für alle Katalysatoren liegt nach dem zweiten Katalysatorscheibchen experimentell und bei der Simulation Vollumsatz für CO vor, jedoch wird das Umsatzverhalten von NO über die Katalysatorlänge nur qualitativ durch die Skalierung mit  $F_{cat/geo}$  wiedergegeben, da der Umsatz prinzipiell überschätzt wird.

6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells



(a) CO-Umsatz der binären Mischung



(b) NO-Umsatz der binären Mischung

Abbildung 6.16.: Korrelation von Beladung und Alterung mit dem Umsatzverhalten einer binären CO/NO-Mischung bei 250°C; 400 ppm CO, 250 ppm NO, 10% H<sub>2</sub>O, 6,7% CO<sub>2</sub> und 12% O<sub>2</sub>; Umsätze über die gesamte Katalysatorlänge (20 cm)

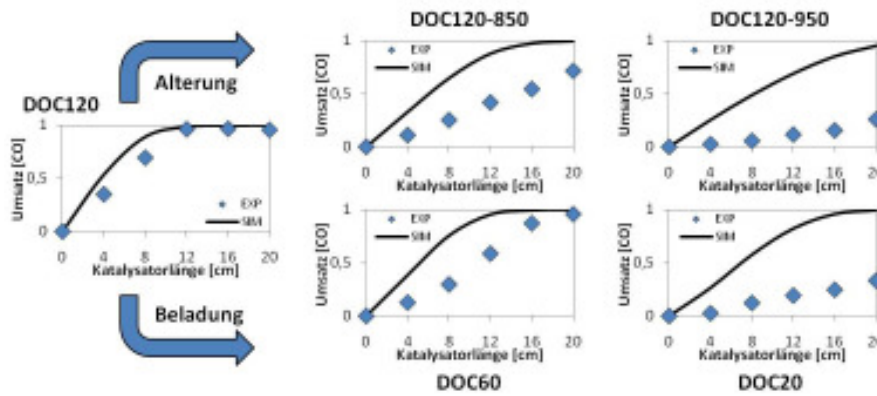
### 6.5.3. Ternäre Mischungen

Für die Katalysatoren der Beladungs- und Alterungsvariation sind in Abbildung 6.17 repräsentativ die axialen Umsatzprofile einer ternären Mischung mit 1000 ppm CO, 120 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 350 ppm NO, 10% H<sub>2</sub>O, 6,7% CO<sub>2</sub> und 12% O<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 200°C dargestellt. Neben der gegenseitigen Inhibierung von CO und NO wird durch den Zusatz von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> eine weitere inhibierende Spezies eingeführt. Deutlich ist über die Katalysatorlänge die Ausbildung von insgesamt drei Reaktionszonen für die Oxidation der einzelnen Spezies zu erkennen. Wiederum wurden die für den DOC120 kalibrierten Reaktionsgeschwindigkeiten zur Vorhersage des Umsatzverhaltens der Katalysatoren der Beladungs- und Alterungsvariation durch die Skalierung mit dem Modellparameter  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  herangezogen. Das System wird durch CO bis nach dem zweiten Scheibchen dominiert. Nach dessen Reaktionszündung setzt die C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation ein. Da die edelmetallreduzierten und gealterten Katalysatoren über eine nicht ausreichende katalytische Aktivität verfügen, findet innerhalb der gesamten Katalysatorlänge keine NO-Oxidation statt, da C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> noch nicht ausreichend umgesetzt wurde. Bei der CO-Oxidation tritt im Vergleich zu Abbildung 6.9 auch bei einem Zusatz von 120 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und 350 ppm NO, welche die Reaktion inhibieren, eine Überschätzung für das CO-Umsatzverhalten der Edelmetall- und Alterungsvariation auf. Die C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation wird, wie auch schon bei den Einzelkomponenten (s. Abbildungen 6.11 und 6.12) gezeigt, durch das Korrelationsmodell treffend beschrieben. Eine Aussage über die Skalierbarkeit der NO-Umsätze mittels  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  kann hier nicht getroffen werden, da das System am Katalysatorende noch durch CO bzw. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> dominiert wird. Jedoch kann zumindest für die Katalysatoren mit der höchsten Aktivität (DOC120 und DOC60) die beginnende NO-Oxidation beschrieben werden.

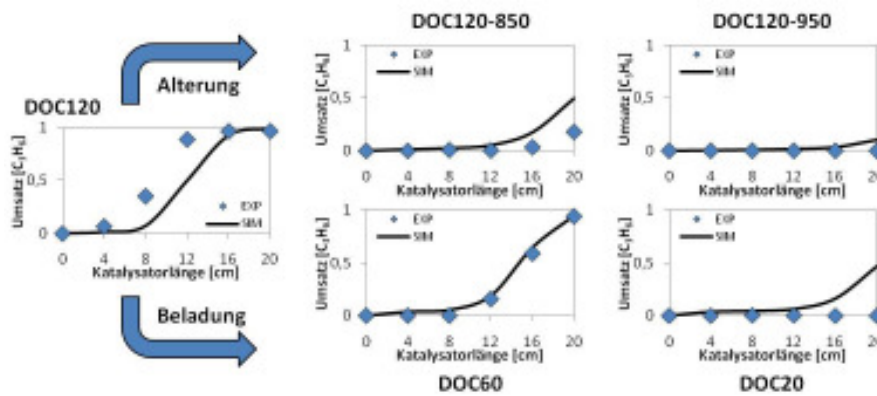
## 6.6. Modellerweiterung Platinoxidbildung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich zum adaptierten Mechanismus ein mikrokinetisches Modell zur Platinoxidbildung unter der Annahme entwickelt, dass das Ausmaß der Platinoxidation kinetisch limitiert ist und ausschließlich von der Oberflächenbedeckung mit atomar adsorbiertem Sauerstoff abhängt.

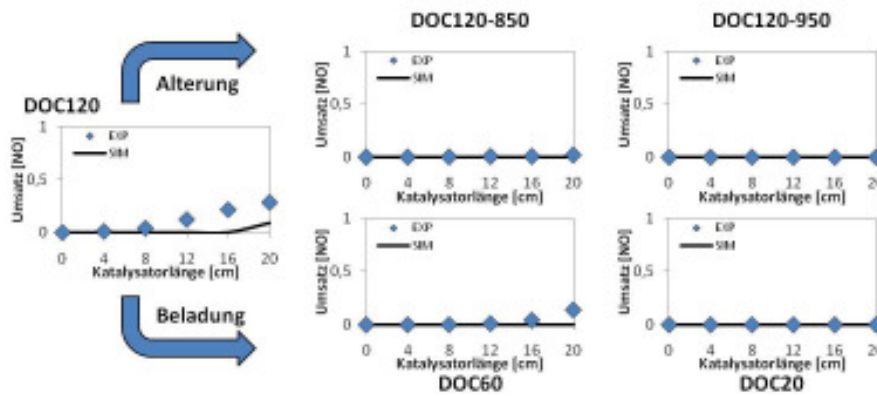
6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells



(a) CO-Umsatz der ternären Mischung



(b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Umsatz der ternären Mischung



(c) NO-Umsatz der ternären Mischung

Abbildung 6.17.: Korrelation von Beladung und Alterung mit dem Umsatzverhalten einer ternären CO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO-Mischung; 1000 ppm CO, 120 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 350 ppm NO, 10% H<sub>2</sub>O, 6,7% CO<sub>2</sub> und 12% O<sub>2</sub>; Umsätze über die gesamte Katalysatorlänge (20cm)

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

Unter identischen Reaktionsbedingungen ist das Ausmaß der oxidativen Desaktivierung durch  $\text{NO}_2$  derer von  $\text{O}_2$  bei Weitem überlegen, da  $\text{NO}_2$  aufgrund seines sehr hohen Haftkoeffizienten und der schnellen Dissoziation des Moleküls auf der Katalysatoroberfläche in der Lage ist, erhöhte Konzentrationen an adsorbiertem Sauerstoff bereitzustellen, während eine Exposition der Oberfläche an  $\text{O}_2$  einen wesentlich geringeren Sauerstoffbedeckungsgrad ergibt. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Deaktivierung durch die Bildung von Platinoxid anhand der Sauerstoffbedeckung festzumachen, da somit eine Deaktivierung sowohl von  $\text{NO}_2$  als auch von  $\text{O}_2$  ausgeht, was zudem auch experimentell bestätigt werden kann.

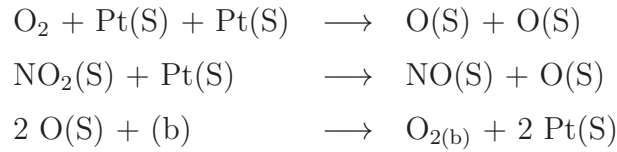
Weiterhin ist das Eindringen von Sauerstoff in die Bulk-Phase sowie die mit der Umstrukturierung der Oberfläche einhergehende Erhöhung der Aktivierungsenergien für die Desorptionsreaktionen berücksichtigt. Dies wird dadurch realisiert, dass eine zweite Festphasenspezies  $\text{O}_2(\text{b})$  mit derselben Oberflächenplatzdichte wie die der Platinoberfläche definiert wird. Sie stellt die Bulk-Phase unter der Platinoberfläche dar und kann durch chemisorbierte Sauerstoffatome zum „Oxid“ umgewandelt werden. Zudem wird eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Desorptionsreaktionen von der Konzentration der „Bulk-Oxidspezies“ eingeführt.

Das mikrokinetische Modell der Platinoxidbildung beschreibt durch den gewählten Ansatz, dass die Oxidation alleinig durch die Bedeckung mit adsorbierten Sauerstoffatomen beeinflusst wird, realitätsnah den Ablauf der Oxidation, wohingegen in der Literatur mehrere Globalmodelle nur die direkte Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Platin berücksichtigen (s. Abschnitt 1.2.3).

Das erstellte Modell beruht auf folgenden Reaktionen zur Bildung von adsorbierten Sauerstoffatomen ( $\text{O}(\text{S})$ ) und Bulkoxid ( $\text{O}_2(\text{b})$ ):

Die transienten Hysterese-Messungen wurden mit dem DOC 120 im Flachbettreaktor un-

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells



tersucht und simuliert. Für die Experimente wurde eine Gasmischung aus 500 ppm NO, 12 % O<sub>2</sub>, und 7 % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei einer Raumgeschwindigkeit von 40000 h<sup>-1</sup> herangezogen. Das neu aufgestellte Modell ist in der Lage, den Hystereseeffekt zu beschreiben (s. Abbildung 6.18). Jedoch wird der Umsatz bei hohen Temperaturen überschätzt, da die kinetischen Parameter der Platinoxidbildung und NO-Oxidation (s. Abschnitt 6.5) noch nicht optimal angepasst sind. Im thermodynamisch kontrollierten Bereich der NO-Oxidation sind geringe Abweichungen zum theoretisch berechneten Umsatz zu verzeichnen, da durch die Einführung von zahlreichen Bedeckungsabhängigkeiten, welche nicht in die Berechnung thermodynamisch konsistenter Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion einfließen, eine thermodynamische Konsistenz nicht gegeben ist. Deutlich zu erkennen ist die Veränderung des Bulkoxidspeichers durch Oxidation mittels NO<sub>2</sub> bzw. Reduktion durch NO bei der Aufheiz- bzw. Abkühlrampe.

## 6.7. Anwendbarkeit der Korrelation von Beladung und Alterung mit dem Umsatzverhalten

Die Korrelation von Umsatzverhalten und  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für die Beladungs- und Alterungsvariation wurde anhand ausgewählter Gaszusammensetzungen für den DOC im Magerbetrieb überprüft. Dabei wurde die Oxidation von CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sowie NO als Einzelkomponente und binären bzw. ternären Mischungen in 7% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 12% O<sub>2</sub> betrachtet. Neben einer Temperatur- und Konzentrationsvariation wurden zusätzlich unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten, welche in Abhängigkeit der Anzahl von Katalysatorscheibchen im Flachbettreaktor eingestellt werden kann, für die Überprüfung der Skalierbarkeit des Umsatzverhaltens mit  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  herangezogen.

Da die Umsätze der Oxidationsreaktion von CO und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in den Versuchen mit den



## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

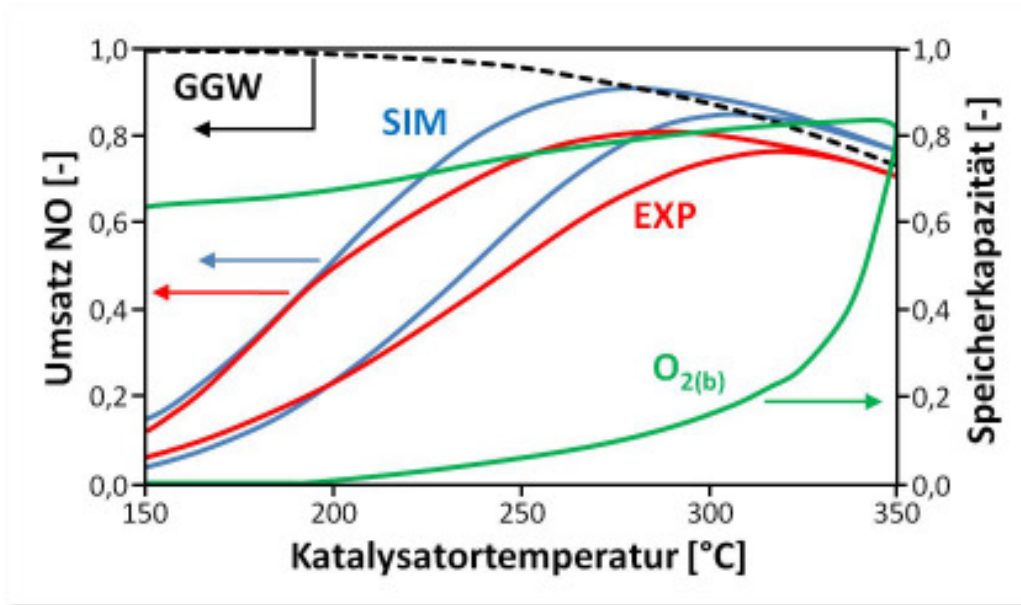


Abbildung 6.18.: Mikrokinetisches Modell zur Platinoxidbildung; DOC120: 500 ppm  
NO, 12 % O<sub>2</sub>, und 7 % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei einer Raumgeschwindigkeit von  
40000 h<sup>-1</sup>; Rampensteigung 5K/min

Einzelkomponenten bei allen Proben am Katalysatorausgang nahezu identische Umsätze aufweisen, wurde fast ausschließlich der Umsatz nach dem ersten Katalysatorscheibchen betrachtet. Axiale Umsatzprofile wurden nur bei Temperaturen unterhalb von 150°C berücksichtigt, da sich hier die Umsatzprofile der einzelnen Proben entlang der Katalysatorlänge noch im ausreichenden Maß unterscheiden. Im Gegensatz dazu kann für die NO-Oxidation der Umsatz prinzipiell nach jedem Seitenabzug untersucht werden, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit der Umsatz nach dem ersten sowie letzten Katalysatorscheibchen betrachtet wird. Die Schadstoffumsätze der binären und ternären Mischungen wurden ausschließlich entlang der Katalysatorlänge betrachtet, um die aufeinanderfolgende Oxidation der einzelnen Spezies abzubilden.

### CO-Oxidation

Durch die Adaption des Referenzmechanismus [73] an die relevanten experimentellen Bedingungen konnte die Vorhersage für den CO-Umsatz besonders bei niedrigen Temperaturen für die Referenzprobe DOC120 deutlich verbessert werden. Jedoch treten bei

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

den Katalysatoren der Beladungs- und Alterungsvariation mit fallender Aktivität zunehmend Abweichung zu den experimentell bestimmten Umsätzen bei den Versuchen mit CO als Einzelkomponente auf, da der Umsatz bei der Anwendung des Korrelationsmodells überschätzt wird. Die Inhibierung der CO-Oxidation durch CO selbst oder weitere Komponenten wie C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und NO konnte durch das mikrokinetische Modell abgebildet werden. Es konnte festgestellt werden, dass CO in allen untersuchten Mischungsverhältnissen das reaktionskinetische Geschehen über die gesamte Katalysatorlänge dominiert und erst nach dessen Oxidation die Zündung der übrigen Reaktionen einsetzt. Abschließend ist zu bemerken, dass durch die Skalierung des reaktionkinetischen Ansatzes mit dem Modellparameter  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für alle Proben zumindest eine qualitative Vorhersage der CO-Oxidation möglich ist. Jedoch können für die Proben, die über eine ähnlich hohe katalytisch aktive Platinoberfläche wie der Referenzkatalysator DOC120 verfügen, quantitative Vorhersagen für das Umsatzverhalten getroffen werden.

### C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation

Im Vergleich zur Umsetzung von CO treten für die C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation bei der Anwendung des Korrelationsmodells zur Beschreibung des Umsatzverhaltens der edelmetallreduzierten und gealterten Katalysatoren nur geringfügige Abweichungen zu den experimentellen Werten auf. Mechanistisch gesehen erscheint eine im Vergleich zur CO-Oxidation bessere Interpretation der Experimente nicht stimmig, da alle für CO relevanten Elementarschritte auf der Platinoberfläche selbstverständlich auch für die Umsetzung von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> als wichtigen Reaktionpfad berücksichtigt werden müssen. Diese Diskrepanz ist allerdings anhand der Oberflächenbedeckung des Katalysators (s. Abbildung 6.4) während der Reaktionszündung erklärbar, da diese von der überwiegend vorliegenden C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Spezies bestimmt wird und nur zu einem geringeren Teil durch CO-Adsorbate, welche lediglich die zweithäufigste Oberflächenspezies darstellen. Die bessere Beschreibung des Umsatzverhaltens trifft nicht nur für die Versuche mit C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> als Einzelkomponente zu, sondern auch für die untersuchten Mischungen mit anderen Schadstoffen. Die Selbstinhibierung der C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation sowie die Inhibierung durch CO und NO werden mit dem mikrokinetischen Modell korrekt wiedergegeben. Durch die bessere Ergebnislage im Vergleich zur CO-Oxidation liefert



## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

die Korrelation zwischen  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  und dem Umsatzverhalten für die Beladungs- und Alterungsvariation generell eine quantitative Beschreibung der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Oxidation. Die uneingeschränkte Anwendung der Korrelation bestätigt zudem die in Abschnitt 1.2.2 getroffene Aussage, dass die Reaktionskinetik der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Oxidation nicht durch Partikelgrößeneffekte überlagert wird und somit die Reaktion als strukturinsensitiv anzusehen ist.

### NO-Oxidation

Die Überprüfung der Korrelation zur Vorhersage des Umsatzverhaltens erfolgte anhand von Simulationen der Umsätze nach dem ersten respektive letzten Katalysatorscheibchen sowie axialen Umsatzprofilen mit NO als Einzelkomponente sowie Mischungen mit CO bzw.  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Dabei wird im Folgenden nur der kinetisch limitierte Temperaturbereich der NO-Oxidation bis  $350^\circ\text{C}$  berücksichtigt, da darüber der NO-Umsatz ausschließlich durch die Thermodynamik bestimmt wird. Das Umsatzverhalten der edelmetallreduzierten und gealterten Proben kann durch das Korrelationsmodell aufgrund der systematischen Überschätzung des experimentellen Umsatzes bei allen Katalysatoren nur tendenziell wiedergegeben werden. Die Ursache dafür liegt in der erfolglosen Optimierung des Referenzmechanismus bezüglich der NO-Oxidation. Eine sichere Aussage über die Skalierbarkeit der Kinetik mit  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  und vor allem über die Struktursensitivität ist daher nicht möglich.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass unter mageren Bedingungen der Katalysator durch die Platinoxidbildung durch Sauerstoff und im Besonderen durch  $\text{NO}_2$  zunehmend deaktiviert wird (s. Abschnitt 1.2.3). Daher ist die Abweichung zwischen Simulation und Experiment im Falle der NO-Oxidation als eine Vermischung aus mechanistischen Unstimmigkeiten und Katalysatordeaktivierung anzusehen, die sich nur bedingt in die einzelnen Anteile separieren lässt. Daher wurde zur besseren Interpretation der Deaktivierung durch die Bildung von Platinoxid ein Modellansatz, der die Prozesse der Oxidation und Reduktion auf elementarer Ebene und unter Berücksichtigung einer  $\text{PtO}_x$ -Volumenphase beschreibt, entwickelt. Das neu aufgestellte Modell ist in der Lage, die inverse Hysterese der NO-Oxidation (s. Abbildung 1.3) zu beschreiben, wobei sich die Einflüsse der Oxi-

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

dation und Regeneration als zu hoch erwiesen haben, da die simulierte Hysterese stärker als die experimentelle ausgeprägt ist. Die Auslegung der Speicherkapazität des Bulkoxids befindet sich in einem physikalisch sinnvollen Rahmen, da die Befüllung bzw. Entleerung des Bulkoxidspeichers durch die Oxidation mittels  $\text{NO}_2$  bzw. Reduktion durch  $\text{NO}$  nur langsam mit der Temperatur voranschreitet und sich nicht sprunghaft ändert, was einer zu kleinen Dimensionierung des Speichern entsprechen würde.

### Schlussfolgerungen

Die Korrelation von Umsatzverhalten und  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für die Beladungs- und Alterungsvariation wurde anhand der Oxidationsreaktionen von  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{NO}$  am DOC untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass das in dieser Arbeit verwendete und weiterentwickelte mikrokinetische Modell für die

- $\text{CO}$ -Oxidation quantitativ / qualitativ
- $\text{C}_3\text{H}_6$ -Oxidation quantitativ
- $\text{NO}$ -Oxidation tendenziell

das Umsatzverhalten aller Proben der Beladungs- und Alterungsvariation durch die Skalierung der Kinetik mit dem jeweiligen  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert beschreiben kann.

Für die teilweise qualitative Interpretation des mikrokinetischen Modells sind mehrere Gründe, welche nachfolgend erläutert werden, zu nennen. Die Wahl des Referenzkatalysators fiel in diesem Projekt auf die Probe DOC120, der das Bindeglied zwischen der Beladungsreduktion sowie hydrothermalen Alterung darstellt. Jedoch handelt es sich dabei um den Katalysator mit der höchsten Aktivität bzw. katalytisch aktiver Platinoberfläche und somit auch dem höchsten  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert, wodurch der für diesen Katalysator adaptierte Reaktionsmechanismus bis zur stark gealterten Probe DOC120-950 mit der niedrigsten Aktivität und einem Fünftel der katalytischen aktiven Platinoberfläche über einen außerordentlich weiten Bereich extrapolierbar sein muss. Prinzipiell sollte durch die detaillierte Beschreibung der katalytischen Prozesse eine uneingeschränkte Extrapolation des Modells

## 6. Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells

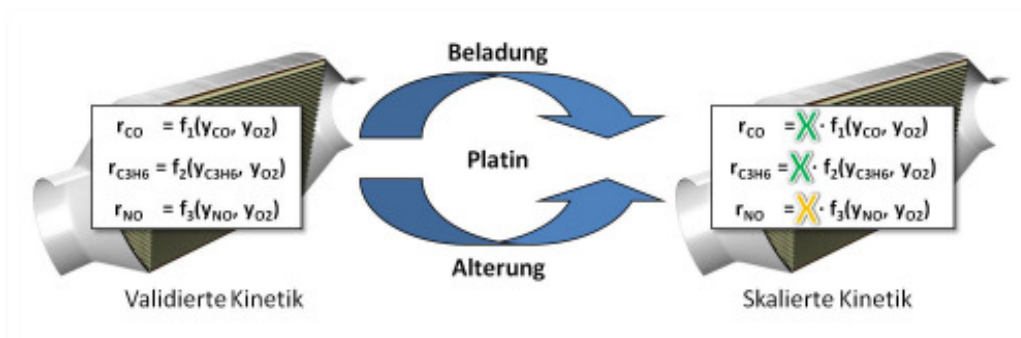


Abbildung 6.19.: Ergebnis des gewählten mikrokinetischen Ansatzes; Die Skalierung der Kinetik für eine Variation der Platinbeladung und des Alterungszustands durch die katalytisch aktive Platinoberfläche ist anwendbar für die Oxidation von CO und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, jedoch nur bedingt für NO

möglich sein (s. Abschnitt 5.1). Jedoch ist hierbei zu erwähnen, dass allgemein durch eine Variation der Aktivität die Zündung einer Reaktion in verschiedenen Temperaturbereichen stattfindet und dadurch sich die Sensitivitäten der einzelnen Reaktionen, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, zum Teil sprunghaft verändern. Aus dieser Sicht wäre es angebracht, einen Katalysator mittlerer Aktivität, wie z.B. DOC120-850 auszuwählen, um den Ursprung der Skalierung des Umsatzverhaltens mit  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  mittig anzusetzen, damit temperaturbedingte Sprünge bezüglich der Sensitivität im besten Fall umgangen werden.

Die Adaption des Reaktionsmechanismus erfolgte unter Verwendung einer repräsentativen Auswahl von Gaszusammensetzungen und Katalysatorpositionen (s. Abschnitt 6.2). Prinzipiell sollte für eine ausgewogene Adaption alle experimentell verfügbaren Punkte herangezogen werden, um einen möglichst breiten Versuchsraum abzudecken. Für einfache globalkinetische Ansätze mit einer begrenzten Anzahl an Variablen ist dieser Ansatz gängige Praxis, da sich die dafür benötigten Rechenzeiten in einem sinnvollen Rahmen bewegen. Mikrokinetische Modelle sind hingegen durch ihre Komplexität für ein solches Vorgehen nur bedingt geeignet, da bereits für eine Adaption anhand weniger ausgewählter experimenteller Daten teilweise mehrere Monate an Rechenzeit eingeräumt werden müssen. Durch die Parallelisierung des Rechenprozesses lassen sich bereits heute die Rechenzeiten entsprechend verkürzen und mit zunehmender Rechenleistung zukünftiger Compu-

## 6. *Simulationsergebnisse des mikrokinetischen Modells*

tergenerationen können mikrokinetische Systeme schneller und mit einer umfangreicheren Datenbasis an ein System adaptiert werden, um die ablaufenden Reaktion quantitativ zu beschreiben.

Allgemein ist abschließend zu bemerken, dass ein globalkinetischer Ansatz durch dessen vereinfachte Beschreibung von reaktionskinetischen Systemen durchweg zu einer quantitativen Übereinstimmung mit den Experimenten führen kann und daher standardmäßig für On-Board-Diagnose(OBD)-Zwecke eingesetzt wird. Allerdings sollte dabei nicht vergessen werden, dass es sich um eine rein phänomenologische Beschreibung des Systems handelt. Für einen detaillierten Einblick und das Verständnis der tatsächlich auf der Katalysatoroberfläche ablaufenden Reaktionen sowie die Kopplung derer mit Transport- und Diffusionsprozessen sind mikrokinetische Modelle unverzichtbar, auch wenn diese das Gesamtsystem nicht in allen seinen Facetten beschreiben können.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die fortschreitende Verschärfung der gesetzlichen Abgasnormen für Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren sind die Anforderungen an moderne Abgasnachbehandlungssysteme ständig gestiegen. Da die Optimierung des innermotorischen Verbrennungsprozesses zur Einhaltung der zukünftigen Emissionsgrenzwerte nicht ausreicht, ist eine zusätzliche Nachbehandlung der Rohemissionen unumgänglich. Für die Schadstoffminderung mager betriebener Motoren kommen daher verschiedene Kombinationen von Katalysator-technologien, wie z.B. Oxidationskatalysator (DOC), Dieselpartikelfilter (DPF) und DeNO<sub>x</sub>-Systeme (NSC, SCR), zum Einsatz. Für die Auslegung und Optimierung der Betriebsstrategie solcher komplexer Gesamtkonzepte ist ein simulationsgestütztes Vorgehen unverzichtbar, um Entwicklungskosten und Zeitaufwand in einem vernünftigen Rahmen zu halten.

Die weitverbreitete Verwendung von globalkinetischen Modellansätzen, welche die im Katalysator ablaufenden Prozesse nur phänomenologisch behandeln und somit für jegliche Veränderung des Katalysatorsystems eine Rekalibrierung der kinetischen Parameter anhand repräsentativer Experimente erfordern, ist in dieser Hinsicht nur bedingt zielführend. Simulationen mit prädiktivem Charakter setzen die Separation von an sich korrekten physikalischen und chemischen Beschreibungen aller beteiligten Vorgänge voraus, um einer in globalkinetischen Modellen häufig auftretenden Kopplung von Transport und Reaktionskinetik vorzubeugen. Die Aussagekraft solcher mikrokinetischen Modelle, welche für das betrachtete System validiert sind, kann zudem grundlegend erhöht werden, sofern eine Korrelation zwischen den Modellparametern und messbaren Katalysatorattributen besteht. Die Aktivität eines Katalysators wird, abgesehen von unerheblichen Nebeneffekten, maßgeblich durch die Anzahl der zur Verfügung stehenden aktiven Zentren, welche durch die Beladung mit der Aktivkomponente oder Alterung beeinflusst wird, bestimmt.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird daher die Entwicklung eines Korrelationsmodells zur Beschreibung der beladungs- und alterungsbedingten Deaktivierung von Dieseloxidationskatalysatoren mit Platin als Aktivkomponente vorangetrieben. Dabei soll die Schadstoffumsetzung anhand der katalytisch aktiven Platinoberfläche (Modellparameter:  $F_{cat/geo}$ ) als charakteristische Katalysatorkenngröße prädiktiv mittels eines mikrokinetischen Ansatzes simuliert werden. Die Auswahl von Platin beruht auf der Tatsache, dass dieses neben der Abgasnachbehandlung in vielen anderen Bereichen der Katalyse Verwendung findet und somit als Startpunkt besonders geeignet ist. Um die Anwendbarkeit der getroffenen Annahmen über einen weiten Versuchsraum zu überprüfen, wurden die Reaktionskinetik und die charakteristischen Größen von in einem seriennahen Verfahren hergestellten Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Monolithen mit jeweils 20, 60 und 120 gPt/ft<sup>3</sup> Beladung bestimmt, wovon zwei Monolithe mit 120 gPt/ft<sup>3</sup> Beladung zudem bei 850 und 950°C hydrothermal gealtert wurden.

Zur reaktionskinetischen Untersuchung der Katalysatorproben, die als Datenbasis zur Parametrierung und Validierung des Modells dienen soll, wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart ein isothermer Flachbettreaktor eingesetzt, welcher sich speziell für die Untersuchung von monolithischen Katalysatoren eignet und bereits in zahlreichen Forschungsprojekten auf dem Gebiet der Autoabgaskatalyse erfolgreich zum Einsatz gekommen ist. Zur Bestimmung von Umsatzprofilen über der Katalysatorlänge werden fünf monolithische Proben in Form von Scheibchen hintereinander in den Edelstahlreaktor eingebracht, wobei nach jedem Scheibchen über eine Zapfstelle die Gasanalyse durch ein Massenspektrometer ermöglicht wird. Die experimentellen Untersuchungen werden stationär mit realitätsnahen, synthetischen Abgaszusammensetzungen in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt, wobei die Konzentrationen einzelner Gasbestandteile zur Quantifizierung von Hemmeffekten variiert werden.

Das Verständnis des Systems und die Entwicklung prädiktionsfähiger Modelle setzt eine grundlegende physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren voraus. Neben der Bestimmung der katalytisch aktiven Platinoberfläche zur Extrapolation der Reaktionskinetik werden wichtige Informationen über die Eigenschaften der Washcoatbeschichtung benötigt, um die Modelle der Porendiffusion und Kanalströmung korrekt zu bedaten.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Edelmetalldispersion, aus welcher die katalytisch aktive Platinoberfläche berechnet wird, wurde mittels Chemisorption von Kohlenmonoxid, einem Standardverfahren in der heterogenen Katalyse, bestimmt. Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, um die Dispersion von Katalysatoren mit weiteren Edelmetall- und Speicherkomponenten zu ermitteln. Eine Erhöhung der Platinbeladung führte erwartungsgemäß zu einer höheren bzw. niedrigeren katalytisch aktiven Platinoberfläche. Für den untersuchten Beladungsbereich (20-120 gPt/ft<sup>3</sup>) und Alterungsbereich (700-950°C) besteht für die Dispersion und entsprechend für die katalytisch aktive Platinoberfläche eine lineare Korrelation mit der Beladungsmenge und der Alterungstemperatur. Darüber hinaus ist eine adaptierte Potenzfunktion anzuwenden, um den physikalisch gegebenen Randbedingungen des Systems Rechnung zu tragen. Anhand der erstellten Korrelationen ist somit die Möglichkeit gegeben, bei lediglich bekannter Beladung oder Alterungszustand eines Platinkatalysators dessen  $F_{\text{cat/geo}}$ -Wert bzw. Aktivität für einen weiten Variationsbereich ohne aufwändige experimentelle Untersuchungen sehr genau abzuschätzen.

Die Katalysatoren wurden mit elektronenmikroskopischen Methoden untersucht, um Einsicht darüber zu erlangen, ob die Größenverteilung der Platinpartikel in dem als struktursensitiv bekannten Bereich unterhalb von 10 nm Durchmesser liegt und eine unerwünschte Kopplung zwischen Partikelgröße und Reaktionskinetik hervorrufen kann. Bei allen untersuchten Katalysatoren lag der Partikeldurchmesser oberhalb des Grenzwertes und es konnte festgestellt werden, dass mit reduzierter Beladung der mittlere Partikeldurchmesser fällt und mit erhöhter Alterungstemperatur durch Sinterungseffekte steigt. Eine genaue Analyse der Größenverteilung der ersten Alterungsstufe offenbarte neben einer zahlenmäßigen Zunahme von gesinterten Partikeln einen erhöhten Anteil an kleinen Partikeln, deren Durchmesser sogar unterhalb der konditionierten Probe lag. Eine plausible Erklärung für diese Erscheinung liefert die Ostwald-Reifung, welche die Sinterung der Partikel durch die Migration von Platinatomen über die Substratoberfläche von kleinen zu großen Partikeln beschreibt und in einer bimodalen Verteilung der Partikelgrößen resultiert.

Neben der Partikelgrößenbestimmung wurde die Elektronenmikroskopie zur Untersuchung

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

der Auswirkung von hydrothormaler Alterung auf die Washcoatbeschichtung herangezogen. Dabei wurde bereits bei der ersten Alterungsstufe eine Phasenumwandlung von  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , welche sich von der Grenzfläche zwischen Partikel und Washcoat ausgehend ausbreitet, beobachtet und eine Verdichtung der zuvor porös vorliegenden Struktur hervorruft, wodurch die Diffusion der Gasspezies in die Poren des Washcoats erschwert wird. Die Washcoatbeschichtung wurde bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche, Porenradienverteilung und Porosität mittels BET-Adsorptionsisothermen und Quecksilberporosimetrie charakterisiert. Die Veränderungen durch die Beladungsvariation konnte im Rahmen der experimentellen Fehlertoleranzen vernachlässigt werden und legen somit den Schluss nahe, dass die poröse Struktur von  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  nicht durch eine Blockierung mit Platinpartikeln bei erhöhter Beladung beeinflusst wird. Im Gegenzug erfolgt mit jeder weiteren Alterungsstufe der Verlust an spezifischer Oberfläche aufgrund der weiter fortschreitenden Sinterung des Washcoatmaterials, was teilweise auf die zuvor genannte Phasenumwandlung zurückzuführen ist, wogegen die Auswirkung auf das spezifische Porenvolumen bzw. die Porosität vergleichsweise gering erscheint. Der detailkinetische Modellansatz erlaubt die Berücksichtigung von alterungsbedingten physikalischen Veränderungen der Washcoatparameter in den Diffusionsmodellen, jedoch wird aufgrund der marginalen Unterschiede der Modellparameter stets ein identischer Satz für das Washcoatmodell verwendet.

Die durch  $\text{NO}_2$  begünstigte Bildung von oberflächlichen Oxidschichten auf den Platinpartikeln konnte ex-situ mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie belegt werden. Dafür wurden Vergleichsmessungen zwischen einer vollständig reduzierten und einer durch  $\text{NO}_2$  stark deaktivierte Probe durchgeführt, die eine deutliche Veränderung des Oxidationszustandes im XANES-Spektrum aufzeigten. Eine Quantifizierung der gebildeten Platinoxidmenge ist nur schwer experimentell mit dieser Methode möglich, da prinzipiell amorphes Platinoxid in verschiedenen Oxidationszuständen vorliegt. Ein Indiz für die amorphe Struktur ergibt sich durch die Analyse von EXAFS-Spektren, welche keine aussagekräftigen Unterschiede zwischen den Proben erkennen ließen, womit die Umgebung der Platinatome nahezu identisch ist.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich auf den Programmcode DETCHEM<sup>CHANNEL</sup> für die



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

numerische Simulationen zurückgegriffen, welcher darauf ausgelegt ist, detaillierte Reaktionsmechanismen mit einer grundlegenden Beschreibung des Transports durch numerische Strömungssimulation zu koppeln. Durch die Kopplung von Reaktionsmechanismus, Kanalströmung und Transportprozessen im Washcoat erhält man unter Berücksichtigung der durch die Charakterisierung bestimmten Parameter ein vollständiges Reaktormodell. Aufgrund des experimentellen Aufbaus ist die Simulation des Strömungsfeldes in einem einzigen, repräsentativen Kanal ausreichend und die quasi-stationären, zweidimensionalen Navier-Stokes-Gleichungen werden durch den Boundary-Layer-Ansatz vereinfacht. Der Transport der Gasspezies innerhalb des Washcoats wurde durch ein einfaches Porendiffusionsmodell, welches auf einem Effektivitätskoeffizientenmodell beruht, beschrieben. Die Oberflächenreaktionen auf der Edelmetallkomponente werden als Elementarreaktionen unter Berücksichtigung der Mean-Field-Näherung modelliert.

Für die Simulation von auf der Platinoberfläche stattfindenden Reaktionen wurde als Grundlage ein detaillierter Reaktionsmechanismus mit 70 Einzelreaktionen, an denen 35 Oberflächenspezies und 10 Gasphasenspezies beteiligt sind, herangezogen. Er beinhaltet neben der dissoziativen Adsorption und Desorption der Gasspezies weiterhin Elementarschritten nachempfundene Reaktionspfade zur Oxidation von CO, NO und Propen, welches repräsentativ für im Abgas auftretende Kohlenwasserstoffe steht. Die experimentellen Umsätze im Flachbettreaktor konnten mit dem unveränderten Mechanismus zunächst nur tendenziell wiedergegeben werden, da für dessen Entwicklung Temperaturen über 250°C und komplexe Gaszusammensetzungen berücksichtigt wurden. In dieser Arbeit waren jedoch Temperaturen um 100°C zur Untersuchung des Zündverhaltens der Einzelkomponenten relevant. Anhand einer Sensitivitätsanalyse konnte verdeutlicht werden, dass sich die sensitivsten Parameter für die Schadstoffumsetzung sprunghaft mit der Temperatur ändern. Diese Temperaturabhängigkeit des Reaktionsmechanismus erforderte eine wohldefinierte Adaption der kinetischen Parameter auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse des Referenzkatalysators DOC120. Die Optimierung erfolgte unter Zuhilfenahme eines Random-Walk-Algorithmus unter Berücksichtigung sinnvoller Fehlergrenzen. Für die Komponenten CO und Propen wurde über einen weiten Temperaturbereich eine deutlich verbesserte Vorhersage des Zündverhaltens erreicht, wobei für die NO-Oxidation

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

keine Fortschritte festgestellt werden konnten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich ein mikrokinetisches Modell zur Platinoxidbildung unter der Annahme entwickelt, dass das Ausmaß der Platinoxidation kinetisch limitiert ist und ausschließlich von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche abhängt. Weiterhin entsteht durch das Eindringen von Sauerstoff in die Bulk-Phase eine neue Festphasenspezies, welche durch chemisorbierte Sauerstoffatome zum Oxid umgewandelt wird und eine vom Oxidanteil abhängige Inhibierung der NO-Oxidation herbeiführt.  $\text{NO}_2$  kann aufgrund des hohen Haftkoeffizienten und der schnellen Dissoziation des Moleküls auf der Katalysatoroberfläche erhöhte Sauerstoffbedeckungen herbeiführen, die zu einer verstärkten Deaktivierung führen.

Die Korrelation von Umsatzverhalten und  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  für die Beladungs- und Alterungsvariation wurde anhand ausgewählter Gaszusammensetzungen für alle Katalysatoren untersucht. Dabei wurde ausschließlich die Oxidation von CO,  $\text{C}_3\text{H}_6$  und NO als Einzelkomponente betrachtet, wobei neben einer Temperatur- und Konzentrationsvariation zusätzlich unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten durch den experimentellen Aufbau des Flachbettreaktors herangezogen wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidationsreaktionen von CO und Propen direkt proportional zur katalytisch aktiven Platinoberfläche sind. Für die NO-Oxidation sind diese Aussagen nur bedingt zulässig, da der gewählte Korrelationsansatz durch ein noch nicht vollständig ausgeprägtes Mechanismusmodell und von der  $\text{NO}_2$  hervorgerufenen Deaktivierung stark beeinflusst wird. Das entwickelte Modell zu Deaktivierung ist zwar in der Lage eine Zeit- und Temperaturabhängigkeit qualitativ zu beschreiben, jedoch wird der Umsatz bei hohen Temperaturen dennoch überschätzt, da die kinetischen Parameter noch nicht optimal adaptiert sind und eine thermodynamische Konsistenz nicht vollständig gegeben ist.

Für das praktische Vorgehen bei der Anwendung der Korrelation bedeutet dies, dass zunächst für einen Referenzkatalysator die Reaktionskinetik adaptiert wird. Unterliegt dieser Katalysator dann einer Alterung oder Modifizierung der Edelmetallbeladung, erübrigt sich eine bislang notwendige Rekalibrierung des Modells. Stattdessen muss nur die katalytisch

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

aktive Platinoberfläche des betrachteten Katalysators bestimmt werden, was sich experimentell einfach durch eine Chemisorptionsmessung gestalten lässt. Das Umsatzverhalten des betrachteten Katalysators ergibt sich dann durch Skalierung der Reaktionsgeschwindigkeit des Referenzkatalysators mit  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ .

Für die Weiterführung der Arbeiten bietet sich zunächst die Optimierung der NO-Oxidation sowie des damit zusammenhängenden Modells zur Platinoxidbildung an. Sobald das Korrelationsmodell in vollem Umfang das Umsatzverhalten prädiktiv beschreiben kann, ergeben sich dafür eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten:

Die Erweiterung des bisher betrachteten Versuchsraum zur Beladung und Alterungstemperatur ermöglicht eine deutlich bessere Vorhersage der Katalysatoraktivität, da momentan nur eine Extrapolation durch eine Potenzfunktion mit insgesamt vier Stützstellen möglich ist. Weiterhin ist die Auswirkung von verschiedenen Alterungsatmosphären bzw. -methoden sowie die chemische Vergiftung mit Schwefel oder Phosphor noch ungeklärt.

Durch die numerische Simulation besteht mittels validierter Reaktionsmechanismen die Möglichkeit, die räumliche Verteilung der katalytisch aktiven Platinoberfläche bzw.  $F_{\text{cat}/\text{geo}}$  über einen Monolithen für die optimale Prozessführung zu berechnen. Durch das Korrelationsmodell kann die Oberfläche anschließend in eine Platinbeladung umgerechnet werden und der Katalysator durch ein Zone-Coating-Verfahren entsprechend präpariert werden. Damit ergeben sich durch die optimale Beschichtung Einsparpotenziale bei der Verwendung von kostspieligem Edelmetall.

Die Übertragung des Korrelationsmodells auf weitere in der heterogenen Katalyse relevanten Edelmetalle sowie anderen Aktivmaterialien ermöglicht eine Kosten- und Zeitersparnis bei der Entwicklung neuer Katalysatoren durch die vorherige Abschätzung des Umsatzverhaltens. Weiterhin können auch Kombinationen aus mehreren Aktiv- und Speicherkomponenten, wie z.B. dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator, untersucht werden, wobei eine Vergesellschaftung von Edelmetallen weitere Effekte durch Legierungsbildung hervorrufen können.



# Literaturverzeichnis

- [1] OECD. Globalisation, Transport and the Environment. OECD Publishing, 2010.
- [2] OECD. Development, Investment and Environment, Volume 5. OECD Publishing, 2005.
- [3] OECD. Cutting Transport CO<sub>2</sub> Emissions. OECD Publishing, 2007.
- [4] WHO. Air Quality Guidelines: Global Update 2005. WHO, 2005.
- [5] OECD. Taxation, Innovation and the Environment. OECD Publishing, 2010.
- [6] D. Gruden. Umweltschutz in der Automobilindustrie: Motor, Kraftstoffe, Recycling. Vieweg & Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [7] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot. Effect of Sintering on the catalytic Activity of a Pt based Catalyst for CO oxidation: Experiments and Modeling. Applied Catalysis B, 83(3) **2008** 229.
- [8] S. B. Kang, H. J. Kwon, I. S. Nam, Y. I. Song, S. H. Oh. Activity Function for Describing Alteration of Three-Way Catalyst Performance over Palladium-only Three-Way Catalysts by Catalyst :ileage. Industrial and Engineering Chemistry Research, 50(9) **2011** 5499.
- [9] G. C. Koltsakis, A. M. Stamatelos. Catalytic automotive Exhaust Aftertreatment. Progress in Energy and Combustion Science, 23(1) **1997** 1.
- [10] A. Neyestanaki, F. Klingstedt, T. Salmi, D. Murzin. Deactivation of Postcombustion Catalysts - a Review. Fuel, 83(4) **2004** 395.
- [11] A. K. Datye, Q. Xu, K. C. Kharas, J. M. McCarty. Particle Size Distributions in heterogeneous Catalysts: What do they tell us about the Sintering Mechanism? Catalysis Today, 111(1) **2006** 59.
- [12] P. Loof, B. Stenbom, H. Norden, B. Kasemo. Rapid Sintering in NO of nanometer-sized Pt Particles on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observed by CO temperature-programmed Desorption and Transmission Electron Microscopy. Journal of Catalysis, 144(1) **1993** 60.
- [13] D. J. Smith, D. White, T. Baird, J. R. Fryer. The Characterisation of a Model Platinum/Alumina Catalyst by high-resolution Electron Microscopy. Journal of Catalysis, 81(1) **1983** 107.

## Literaturverzeichnis

- [14] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman. Ultrafine Metal Particles. *Journal of Applied Physics*, 47(5) **1976** 2200.
- [15] G. W. Graham, H. W. Jen, W. Chun, H. P. Sun, X. Q. Pan, R. W. McCabe. Coarsening of Pt Particles in a Model NO<sub>x</sub> Trap. *Catalysis Letters*, 93(3) **2004** 129.
- [16] K. M. Adams, G. W. Graham. Impact of redox Conditions on thermal Deactivation of NO<sub>x</sub> Traps for Diesel. *Applied Catalysis B*, 80(3) **2008** 343.
- [17] D. H. Kim, Y.-H. Chin, G. G. Muntean, A. Yezeretz, N. W. Currier, W. S. Epling, H.-Y. Chen, H. Hess, C. H. F. Peden. Relationship of Pt Particle size to the NO<sub>x</sub> Storage Performance of thermally aged Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> Trap Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(26) **2006** 8815.
- [18] C. H. Bartholomew. Mechanisms of Catalyst Deactivation. *Applied Catalysis A*, 212(1) **2001** 17.
- [19] E. Ruckenstein, M. L. Malhotra. Splitting of Platinum Crystallites supported on thin, nonporous Alumina Films. *Journal of Catalysis*, 41(2) **1976** 303.
- [20] A. Bellare, D. B. Dadyburjor, M. J. Kelley. Evolution of bimodal Distributions in the Sintering of Model supported Metal Catalysts. *Journal of Catalysis*, 117(1) **1989** 78.
- [21] P. Wynblatt, N. A. Gjostein. A Model Study of Catalyst Particle Coarsening. *Scripta Metallurgica*, 7(9) **1973** 969.
- [22] S. E. Wanke, P. C. Flynn. The Sintering of supported Metal Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 12(1) **1975** 93.
- [23] Y. J. Mergler, B. E. Nieuwenhuys. NO Reduction by CO over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Oscillations and Deactivation. *Journal of Catalysis*, 161(1) **1996** 292.
- [24] P. Granger, C. Dathy, J. J. Lecomte, L. Leclercq, M. Prigent, G. Mabilon, G. Leclercq. Kinetics of the NO and NO reaction over Platinum Catalysts: I. Influence of the Support. *Journal of Catalysis*, 173(2) **1998** 304.
- [25] A. Winkler, D. Ferri, M. Aguirre. The Influence of chemical and thermal Aging on the catalytic Activity of a monolithic Diesel Oxidation Catalyst. *Applied Catalysis B*, 93(1) **2009** 177.
- [26] G. W. Graham, H. W. Jen, O. Ezekoye, R. J. Kudla, W. Chun, X. Q. Pan, R. W. McCabe. Effect of Alloy Composition on Dispersion Stability and catalytic Activity for NO Oxidation over alumina-supported Pt-Pd Catalysts. *Catalysis Letters*, 116(1) **2007** 1.

*Literaturverzeichnis*

- [27] G. C. Bond. Supported Metal Catalysts: some unsolved Problems. *Chemical Society Reviews*, 20(4) **1991** 441.
- [28] R. Beckmann, W. Engeler, E. Mueller, B. H. Engler, J. Leyrer, E. S. Lox, K. Ostgathe. A new Generation of Diesel Oxidation Catalysts. SAE Paper, 922330, **1992**.
- [29] G. J. J. Bartley, P. J. Shady, M. J. D'Aniello, G. R. Chandler, R. J. Brisley, D. E. Webster. Advanced Three-Way Catalyst Formulations for high Temperature Applications. SAE Paper, 930076, **1993**.
- [30] J. C. Summers, W. B. Williamson, J. A. Scaparo. The Role of Durability and Evaluation Conditions on the Performance of Pt/Rh and Pd/Rh automotive Catalysts. SAE Paper, 900495, **1990**.
- [31] G. C. Bond. The Origins of Particle Size Effects in heterogeneous Catalysis. *Surface Science*, 156(2) **1985** 966.
- [32] V. P. Zhdanov B. Kasemo. Simulations of the Reaction Kinetics on nanometer supported Catalyst Particles. *Surface Science Reports*, 39(2) **2000** 25.
- [33] M. Schmal, M. M. V. M. Souza, N. S. Resende, A. L. Guimaraes, C. A. Perez, J. G. Eon, D. A. G. Aranda, L. C. Dieguez. Interpretation of Kinetic Data with selected Characterizations of active Sites. *Catalysis Today*, 100(1) **2005** 145.
- [34] Z. L. Zhang, A. Kladi, X. E. Verykios. Structural Alterations of highly dispersed Rh/TiO<sub>2</sub> Catalyst upon CO Adsorption and Desorption investigated by infrared Spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis*, 89(1) **1994** 229.
- [35] M. Che, C. O. Bennett. The Influence of Particle Size on the catalytic Properties of supported Metals, *Advances in Catalysis*, Volume 36. Academic Press, **1989**.
- [36] G. S. Zafiris, R. J. Gorte. CO Oxidation on Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): Evidence for Structure Sensitivity. *Journal of Catalysis*, 140(2) **1993** 418.
- [37] K. Arnby, J. Assihs, P.-A. Carlsson, A. Palmqvist, M. Skoglundh. The Effect of Platinum Distribution in monolithic Catalysts on the Oxidation of CO and Hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 233(1) **2005** 176.
- [38] A. R. Vaccaro, G. Mul, J. Perez-Ramirez, J. A. Moulijn. On the Activation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in HC-SCR by Sintering: Determination of redox-active Sites using Multitrack. *Applied Catalysis B*, 46(4) **2003** 687.
- [39] N. W. Cant. Metal Crystallite Size Effects and low-temperature Deactivation in Carbon Monoxide Oxidation over Platinum. *Journal of Catalysis*, 62(1) **1980** 173.
- [40] T. Engel, G. Ertl. Elementary Steps in the catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. In *Advances in Catalysis*, Volume 28. Academic Press, **1979**.

*Literaturverzeichnis*

- [41] H. Hopster, H. Ibach, G. Comsa. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on stepped Platinum-(111) Surfaces. *Journal of Catalysis*, 46(1) **1977** 37.
- [42] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W. D. Schneider. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on monodispersed Platinum Clusters: Each Atom counts. *Journal of the American Chemical Society*, 121(13) **1999** 3214.
- [43] E. McCarthy, J. Zahradnik, G. C. Kuczynski, J. J. Carberry. Some unique Aspects of CO Oxidation on supported Pt. *Journal of Catalysis*, 39(1) **1975** 29.
- [44] E. C. Akubuiro, X. E. Verykios, L. Lesnick. Dispersion and Support Effects in Carbon Monoxide Oxidation over Platinum. *Applied Catalysis*, 14(1) **1985** 215.
- [45] F. J. Gracia, L. Bollmann, E. E. Wolf, J. T. Miller, A. J. Kropf. In-situ FTIR, EXAFS, and Activity Studies of the Effect of Crystallite Size on silica-supported Pt Oxidation Catalysts. *Journal of Catalysis*, 220(2) **2003** 382.
- [46] F. J. Gracia, E. E. Wolf. Non-isothermal dynamic Monte Carlo Simulations of CO Oxidation on Pt supported Catalysts. *Chemical Engineering Science*, 59(22) **2004** 4723.
- [47] P. Marecot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, P. Prigent, J. Barbier. Propane and Propene Oxidation over Platinum and Palladium on Alumina: Effects of Chloride and Water. *Applied Catalysis B*, 3(4) **1994** 283.
- [48] L. M. Carballo, E. E. Wolf. Crystallite Size Effects during catalytic Oxidation of Propylene on Pt- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 53(3) **1978** 366.
- [49] R. Burch, P. J. Millington. Selective Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrocarbons under lean-burn Conditions using supported Platinum Group Metal Catalysts. *Catalysis Today*, 26(2) **1995** 185.
- [50] J. H. Lee, H. H. Kung. Effect of Pt Dispersion on the Reduction of NO by Propene over alumina-supported Pt Catalysts under lean-burn Conditions. *Catalysis Letters*, 51(1) **1998** 1.
- [51] E. Xue, K. Seshan, J. R. H. Ross. Roles of Supports, Pt loading and Pt Dispersion in the Oxidation of NO to NO<sub>2</sub> and of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B*, 11(1) **1996** 65.
- [52] L. Olsson, E. Fridell. The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  NO +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 210(2) **2002** 340.
- [53] P. Denton, A. Giroir-Fendler, H. Praliaud, M. Primet. Role of the Nature of the Support (Alumina or Silica), of the Support Porosity, and of the Pt Dispersion in the selective Reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> under lean-burn Conditions. *Journal of Catalysis*, 189(2) **2000** 410.



## Literaturverzeichnis

- [54] P. J. Schmitz, R. J. Kudla, A. R. Drews, A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, R. W. McCabe, W. F. Schneider, C. T. Goralski. NO Oxidation over supported Pt: Impact of Precursor, support, Loading, and Processing Conditions evaluated via High Throughput Experimentation. *Applied Catalysis B*, 67(3) **2006** 246.
- [55] S. S. Mulla, N. Chen, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro. NO<sub>2</sub> inhibits the catalytic Reaction of NO and O<sub>2</sub> over Pt. *Catalysis Letters*, 100(3) **2005** 267.
- [56] E. Fridell, A. Amberntsson, L. Olsson, A. W. Grant, M. Skoglundh. Platinum Oxidation and Sulphur Deactivation in NO<sub>x</sub> Storage Catalysts. *Topics in Catalysis*, 30(1) **2004** 143.
- [57] J. Despres, M. Elsener, M. Koebel, O. Krocher, B. Schnyder, A. Wokaun. Catalytic Oxidation of Nitrogen Monoxide over Pt/SiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B*, 50(2) **2004** 73.
- [58] S. S. Mulla, N. Chen, L. Cumaranatunge, G. E. Blau, D. Y. Zemlyanov, W. N. Delgass, W. S. Epling, F. H. Ribeiro. Reaction of NO and O<sub>2</sub> to NO<sub>2</sub> on Pt: Kinetics and Catalyst Deactivation. *Journal of Catalysis*, 241(2) **2006** 389.
- [59] W. Hauptmann, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, J. Gieshoff. Global Kinetic Models for the Oxidation of NO on Platinum under lean Conditions. *Topics in Catalysis*, 42(1) **2007** 157.
- [60] J. Koop. Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren. Dissertation, Universität Karlsruhe **2008**.
- [61] D. Bhatia, R. W. McCabe, M. P. Harold, V. Balakotaiah. Experimental and kinetic Study of NO Oxidation on Model Pt Catalysts. *Journal of Catalysis*, 266(1) **2009** 106.
- [62] R. W. McCabe, C. Wong, H. S. Woo. The passivating Oxidation of Platinum. *Journal of Catalysis*, 114(2) **1988** 354.
- [63] C. P. Hwang, C. T. Yeh. Platinum-Oxide Species formed by Oxidation of Platinum Crystallites supported on Alumina. *Journal of Molecular Catalysis A*, 112(2) **1996** 295.
- [64] E. S. Putna, J. M. Vohs, R. J. Gorte. Oxygen Desorption from  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) supported Rh, Pt and Pd Particles. *Surface Science*, 391(1) **1997** 1178.
- [65] C. B. Wang, C. T. Yeh. Oxidation Behavior of alumina-supported Platinum Metal Catalysts. *Applied Catalysis A*, 209(1) **2001** 1.
- [66] W. A. Brown, R. Kose, D. A. King. Femtomole Adsorption calorimetry on Single-Crystal Surfaces. *Chemical Reviews*, 98(2) **1998** 797.

## Literaturverzeichnis

- [67] W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel. Inverse Hysteresis during the NO Oxidation on Pt under lean Conditions. *Applied Catalysis B*, 93(1) **2009** 22.
- [68] W. Boll, K. Hauff. Korrelation und Modellierung des Katalysatorumsatzverhaltens bei Variation der Edelmetallbeladung und des Alterungszustandes. Abschlussbericht, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), **2010**.
- [69] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, A. M. Stamatelos. Development and Application Range of mathematical Models for 3-Way Catalytic Converters. *Applied Catalysis B*, 12(2) **1997** 161.
- [70] S. E. Voltz, C. R. Morgan, Liederma.D, S. M. Jacob. Kinetic Study of Carbon-Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 12(4) **1973** 294.
- [71] B. Subramaniam, A. Varma. Reaction-Kinetics on a commercial 3-Way Catalyst - the CO-NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24(4) **1985** 512.
- [72] W. Boll, S. Tischer, O. Deutschmann. Loading and Aging Effects in Exhaust Gas After-Treatment Catalysts with Pt as active Component. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(21) **2010** 10303.
- [73] J. Koop, O. Deutschmann. Detailed Surface Reaction Mechanism for Pt-catalyzed Abatement of automotive Exhaust Gases. *Applied Catalysis B*, 91(1) **2009** 47.
- [74] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz. Detailed Surface Reaction Mechanism in a Three-Way Catalyst. *Faraday Discussions*, 119 **2001** 371.
- [75] R. E. Hayes, L. S. Mukadi, M. Votsmeier, J. Gieshoff. Three-Way Catalytic Converter Modelling with detailed Kinetics and Washcoat Diffusion. *Topics in Catalysis*, 30(1) **2004** 411.
- [76] M. Kawase, H. Fujitsuka, H. Nakanishi, T. Yoshikawa, K. Miura. Basic Reaction Model of Automobile Exhaust Gas Treatment over Pt-Rh Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(21) **2010** 10341.
- [77] D. Mantri, P. Aghalayam. Detailed Surface Reaction Mechanism for Reduction of NO by CO. *Catalysis Today*, 119(1-4) **2007** 88.
- [78] N. Rankovic, A. Nicolle, P. Da Costa. Detailed kinetic Modeling Study of NO<sub>x</sub> Oxidation and Storage and their Interactions over Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Monolith Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(15) **2010** 7102.
- [79] A. Kumar, X. L. Zheng, M. P. Harold, V. Balakotaiah. Microkinetic Modeling of the NO + H<sub>2</sub> System on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst using temporal Analysis of Products. *Journal of Catalysis*, 279(1) **2011** 12.

## Literaturverzeichnis

- [80] T. Fink, K. Krischer, R. Imbihl. Kinetic Oscillations in the Pt(100)/NO+CO System - Bifurcation-Analysis. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 10(4) **1992** 2440.
- [81] J. Xu, M. P. Harold, V. Balakotaiah. Microkinetic Modeling of steady-state NO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> Storage and Reduction Monolith Catalysts. *Applied Catalysis B*, 89(1) **2009** 73.
- [82] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. *Handbook of heterogeneous Catalysis* **2008**.
- [83] S. H. Oh, J. C. Cavendish. Transients of monolithic Catalytic-Converters - Response to Step Changes in Feedstream Temperature as related to controlling Automobile Emissions. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 21(1) **1982** 29.
- [84] T. J. Wang, S. W. Baek, J. H. Lee. Kinetic Parameter Estimation of a Diesel Oxidation Catalyst under actual Vehicle Operating Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(8) **2008** 2528.
- [85] Y. D. Kim, W. S. Kim. Re-Evaluation and Modeling of a commercial Diesel Oxidation Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(14) **2009** 6579.
- [86] C. Hagelüken. *Autoabgaskatalysatoren: Grundlagen, Herstellung, Entwicklung, Recycling, Ökologie*. Expert-Verlag, Renningen, 2. Edition, **2005**.
- [87] H. D. Minh, H. G. Bock, S. Tischer, O. Deutschmann. Optimization of two-dimensional Flows with homogeneous and heterogeneously catalyzed Gas-Phase Reactions. *AIChE Journal*, 54(9) **2008** 2432.
- [88] D. Chatterjee, T. Burkhardt, T. Rappe, A. Güthenke, M. Weibel. Numerical Simulation of DOC+DPF+SCR Systems: DOC Influence on SCR Performance. *SAE Paper*, 2008-01-0867, **2008**.
- [89] H. Eichlseder, M. Klüting, W. F. Piöck. *Grundlagen und Technologien des Ottomotors*. Der Fahrzeugantrieb. Springer, Wien, **2008**.
- [90] K. Dietsche. *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. Vieweg, Wiesbaden, 27. Edition, **2011**.
- [91] R. Van Basshuysen. *Lexikon Motorentchnik: der Verbrennungsmotor von A - Z*. ATZ-MTZ Fachbuch. Vieweg, Wiesbaden, 2. Edition, **2006**.
- [92] A. Urlaub. *Verbrennungsmotoren: Grundlagen, Verfahrenstheorie, Konstruktion*. Springer, Berlin, 2. Edition, **1995**.
- [93] K. Mollenhauer. *Handbuch Dieselmotoren*. VDI-Buch. Springer, Berlin, 3. Edition, **2007**.

## Literaturverzeichnis

- [94] G. P. Merker. Grundlagen Verbrennungsmotoren: Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung Vieweg + Teubner / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **209**
- [95] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble. Verbrennung: physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. Springer, Berlin, 3. Edition, **2001**.
- [96] A. Hertzberg. Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator. Dissertation, Universität Karlsruhe, **2001**.
- [97] J. B. Heywood. Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw-Hill, New York, **1988**.
- [98] H.-H. Braess. Vieweg-Handbuch Kraftfahrzeugtechnik. ATZ-MTZ Fachbuch. Vieweg, Wiesbaden, 5. Edition, **2007**.
- [99] M. Andre, R. Joumard, R. Vidon, P. Tassel, P. Perret. Real-World european Driving Cycles, for measuring Pollutant Emissions from high- and low-powered Cars. Atmospheric Environment, 40(31) **2006** 5944.
- [100] N. Mladenov. Modellierung von Autoabgaskatalysatoren. Dissertation, Universität Karlsruhe, **2010**.
- [101] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski. Introduction to catalytic Combustion. Gordon & Breach, Amsterdam, **1997**.
- [102] Heraeus Holding GmbH, [www.heraeus.de](http://www.heraeus.de), 12.05.2011.
- [103] R. Van Basshuysen, U. Spicher. Ottomotor mit Direkteinspritzung: Verfahren, Systeme, Entwicklung, Potenzial. ATZ-MTZ Fachbuch. Vieweg, Wiesbaden, 1. Edition, **2007**.
- [104] A. Trovarelli. Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-containing Materials. Catalysis Reviews - Science and Engineering, 38(4) **1996** 439.
- [105] C. Brinkmeier, G. Eigenberger, J. Bernnat, U. Tuttlies, V. Schmeißer, F. Opferkuch. Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik. Chemie Ingenieur Technik, 77(9) **2005** 1333.
- [106] K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger, U. Nieken. A global Description of DOC Kinetics for Catalysts with different Platinum Loadings and Aging Status. Applied Catalysis B, 100(1) **2010** 10.
- [107] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto. Sintering Inhibition Mechanism of Platinum supported on ceria-based Oxide and Pt-Oxide-Support Interaction. Journal of Catalysis, 242(1) **2006** 103.

*Literaturverzeichnis*

- [108] J. R. Theis, J. A. Ura, G. W. Graham, H. W. Jen, J. J. Li, W. L. Waktins C. T. Goralski. The Effects of Aging Temperature and Air-Fuel Ratio on the NO<sub>x</sub> Storage Capacity of a lean NO<sub>x</sub> Trap. SAE Paper, 2004-01-1493, **2004**.
- [109] J. J. F. Scholten. Some important Aspects of Chemisorption: 1. The Complexity of Chemisorption and its Role in heterogeneous Catalysis. *Anales De Quimica Serie A*, 81(3) **1985** 475.
- [110] K. Foger, J. R. Anderson. Temperature programmed Desorption of Carbon-Monoxide adsorbed on supported Platinum Catalysts. *Applied Surface Science*, 2(3) **1979** 335.
- [111] J. Dawody, L. Eurenus, H. Abdulhamid, M. Skoglundh, E. Olsson, E. Fridell. Platinum Dispersion Measurements for Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> Storage Catalysts. *Applied Catalysis A*, 296(2) **2005** 157.
- [112] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda. Determination of Dispersion of Precious Metals on CeO<sub>2</sub>-containing Supports. *Applied Catalysis A*, 293 **2005** 91.
- [113] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) **1938** 309.
- [114] E. W. Washburn. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a porous Material. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 7(4) **1921** 115.
- [115] J. A. Anderson. *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press, London, **2005**.
- [116] J. M. Thomas, W. J. Thomas. *Principles and Practice of heterogeneous Catalysis*. VCH, Weinheim, **1997**.
- [117] J. W. Niemantsverdriet. *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Edition, **2007**.
- [118] R. A. Van Santen. Complementary Structure sensitive and insensitive catalytic Relationships. *Accounts of Chemical Research*, 42(1) **2009** 57.
- [119] T. Kirchner, G. Eigenberger. On the dynamic Behavior of automotive Catalysts. *Catalysis Today*, 38(1) **1997** 3.
- [120] R. H. Heck, J. Wei, J. R. Katzer. Mathematical-Modeling of monolithic Catalysts. *AIChE Journal*, 22(3) **1976** 477.
- [121] L. C. Young, B. A. Finlayson. Mathematical-Models of monolith Catalytic-Converter: 1. Development of Model and Application of orthogonal Collocation. *AIChE Journal*, 22(2) **1976** 331.

## Literaturverzeichnis

- [122] S. Tischer. Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport. Dissertation, Universität Heidelberg, **2004**.
- [123] D. Chatterjee. Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren. Dissertation, Universität Heidelberg, **2001**.
- [124] S. Wagloehner, D. Reichert, D. Leon-Sorzano, P. Balle, B. Geiger, S. Kureti. Kinetic Modeling of the Oxidation of CO on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Excess of O<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 260(2) **2008** 305.
- [125] N. Mladenov, J. Koop, S. Tischer, O. Deutschmann. Modeling of Transport and Chemistry in Channel Flows of automotive Catalytic Converters. *Chemical Engineering Science*, 65(2) **2010** 812.
- [126] A. Kumar, S. Mazumder. Toward Simulation of full-scale monolithic Catalytic Converters with complex heterogeneous Chemistry. *Computers and Chemical Engineering*, 34(2) **2010** 135.
- [127] R. Zukerman, L. Vradman, M. Herskowitz, E. Liverts, M. Liverts, A. Massner, M. Weibel, J. F. Brilhac, P. G. Blakeman, L. J. Peace. Modeling and Simulation of a smart Catalytic Converter combining NO<sub>x</sub> Storage, Ammonia Production and SCR. *Chemical Engineering Journal*, 155(1) **2009** 419.
- [128] R. Möller, M. Votsmeier, C. Onder, L. Guzzella, J. Gieshoff. Is Oxygen Storage in Three-Way Catalysts an equilibrium controlled Process? *Applied Catalysis B*, 91(1) **2009** 30.
- [129] L. Olsson, B. Andersson. Kinetic Modelling in automotive Catalysis. *Topics in Catalysis*, 28(1) **2004** 89.
- [130] S. Salomons, M. Votsmeier, R. E. Hayes, A. Drochner, H. Vogel, J. Gieshof. CO and H<sub>2</sub> Oxidation on a Platinum Monolith Diesel Oxidation Catalyst. *Catalysis Today*, 117(4) **2006** 491.
- [131] S. Salomons, R. E. Hayes, M. Votsmeier, A. Drochner, H. Vogel, S. Malmberg, J. Gieshoff. On the Use of mechanistic CO Oxidation Models with a Platinum Monolith Catalyst. *Applied Catalysis B*, 70(1) **2007** 305.
- [132] J. Xu, R. Clayton, V. Balakotaiah, M. P. Harold. Experimental and microkinetic Modeling of steady-state NO Reduction by H<sub>2</sub> on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Monolith Catalysts. *Applied Catalysis B*, 77(3) **2008** 395.
- [133] M. Hartmann, L. Maier, H. D. Minh, O. Deutschmann. Catalytic Partial Oxidation of iso-Octane over Rhodium Catalysts: An experimental, modeling, and simulation Study. *Combustion and Flame*, 157(9) **2010** 1771.

## Literaturverzeichnis

- [134] N. E. McGuire, N. P. Sullivan, O. Deutschmann, H. Zhu, R. J. Kee. Dry Reforming of Methane in a Stagnation-Flow Reactor using Rh supported on strontium-substituted Hexaaluminate. *Applied Catalysis A*, 394(1) **2011** 257.
- [135] L. Maier, M. Hartmann, S. Tischer, O. Deutschmann. Interaction of heterogeneous and homogeneous Kinetics with Mass and Heat Transfer in catalytic Reforming of logistic Fuels. *Combustion and Flame*, 158(4) **2011** 796.
- [136] A. Li, S. Zhang, B. Reznik, S. Lichtenberg, G. Schoch, O. Deutschmann. Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of pyrolytic Carbon from Ethanol. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33 **2011** 1843.
- [137] J. Thormann, L. Maier, P. Pfeifer, U. Kunz, O. Deutschmann, K. Schubert. Steam Reforming of Hexadecane over a Rh/CeO<sub>2</sub> Catalyst in Microchannels: Experimental and numerical Investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12) **2009** 5108.
- [138] B. T. Schädel, M. Duisberg, O. Deutschmann. Steam Rforming of Methane, Ethane, Propane, Butane, and Natural Gas over a rhodium-based Catalyst. *Catalysis Today*, 142(1) **2009** 42.
- [139] O. Deutschmann, L. D. Schmidt. Modeling the Partial Oxidation of Methane in a short-contact-time Reactor. *AIChE Journal*, 44(11) **1998** 2465.
- [140] O. Deutschmann. Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen. Dissertation, Universität Heidelberg, **1996**.
- [141] R. J. Kee, M. E. Coltrin, P. Glarborg. *Chemically reacting Flow : Theory and Practice*. Wiley Interscience, Hoboken, **2003**.
- [142] 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) **2000** 47.
- [143] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. *Transport phenomena*. Wiley, New York, 2. Edition, 2002.
- [144] F. J. Keil. Diffusion and Reaction in porous Networks. *Catalysis Today*, 53(2) **1999** 245.
- [145] C. Rieckmann, F. J. Keil. Simulation and Eperiment of multicomponent Diffusion and Reaction in three-dimensional Networks. *Chemical Engineering Science*, 54(15) **199** 3485.
- [146] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V. M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H. D. Minh. DETCHEM Software Package, [www.detchem.com](http://www.detchem.com), **2010**.





# A. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

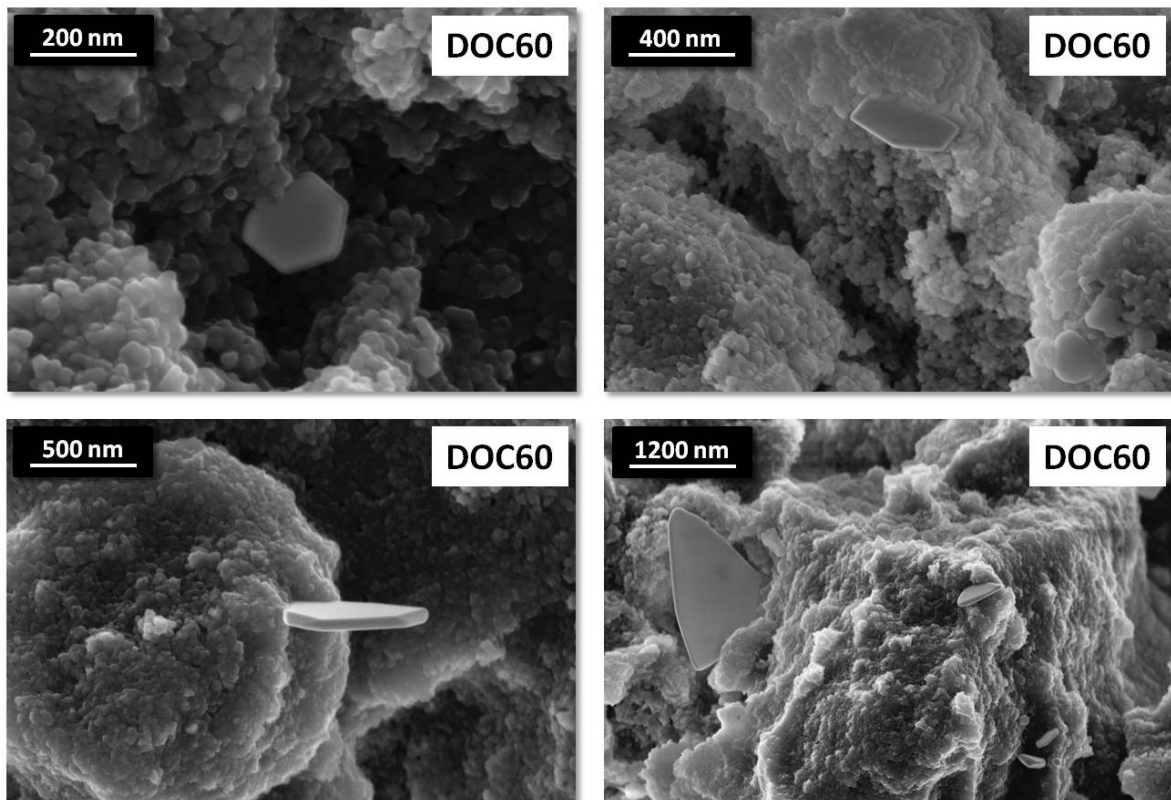


Abbildung A.1.: REM-Aufnahmen der hexagonalen Platinscheibchen des DOC60

A. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

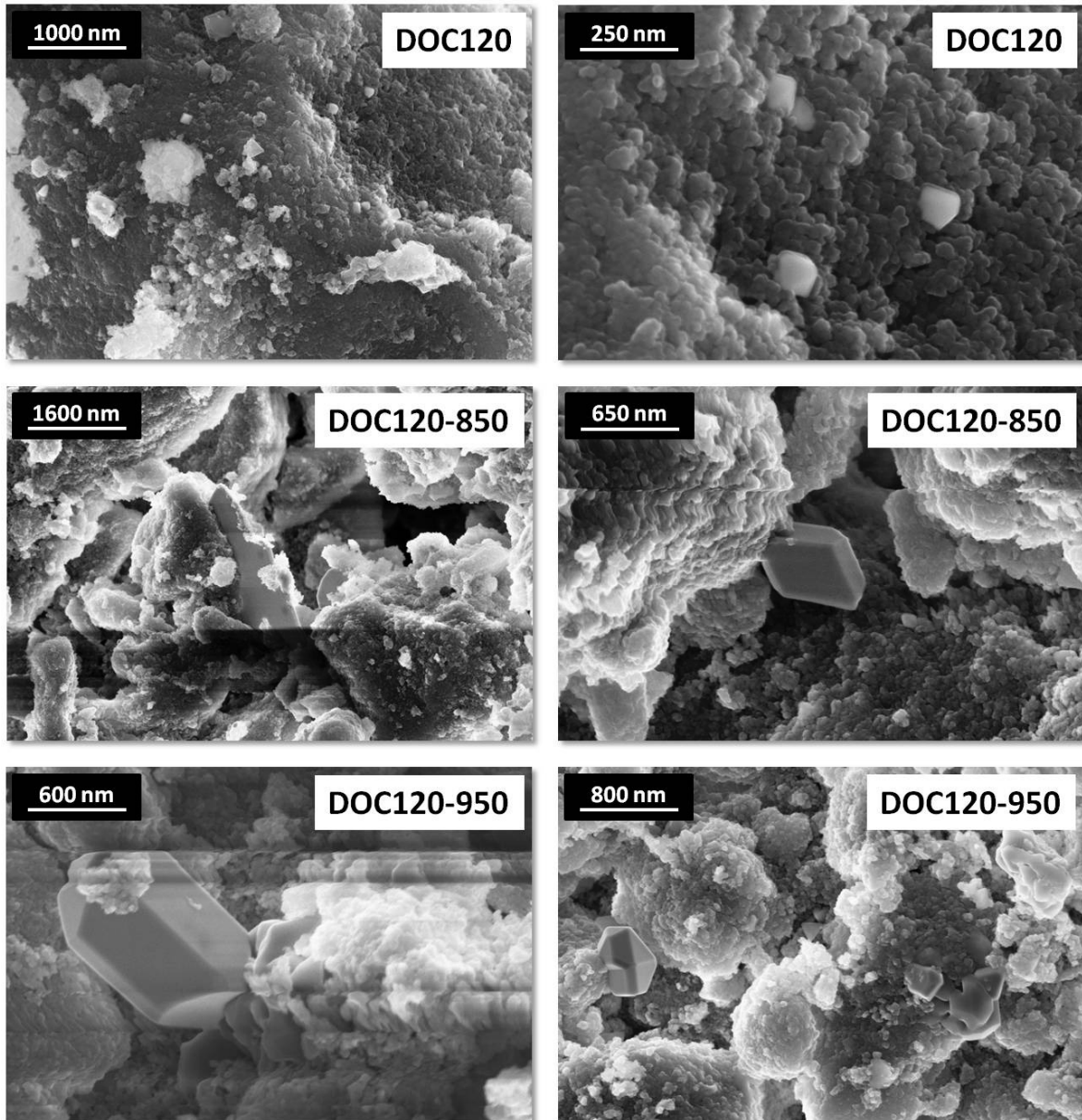


Abbildung A.2.: Zusätzliche REM-Aufnahmen der konditionierten und gealterten DOC

## B. Inputfile DETCHEM<sup>CHANNEL</sup>

Beispielhaft ist im Folgenden das Inputfile für die CO-Oxidation der Probe DOC120 gezeigt. Die Gaszusammensetzung besteht aus 800 ppm CO und 12% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Die beteiligten Oberflächenspezies wurden dabei aus Gründen der Übersichtlichkeit auf ein Minimum reduziert. Die weiteren Randbedingungen sind eine Raumbeschwindigkeit von 40.000 1/h und eine Katalysatortemperatur von 150°C. Die Kenngrößen des Washcoats entsprechen dem Standardsatz, welcher für die Simulationen in Kapitel 6 verwendet wurde.

```
<SPECIES>
  <GASPHASE>                                     beteiligte Gasphasenspezies
    CO
    O2
    CO2
    N2
  </GASPHASE>
  <SURFACE name="Pt" mol/cm2=2.72e-9>           beteiligte Oberflächenspezies
    Pt(S)
    CO-Pt
    O-Pt
    CO2-Pt
  <INITIAL>
    Pt(S) *                                       anfängliche Oberflächenbedeckung
  </INITIAL>
  </SURFACE>
</SPECIES>

<MECHANISM>
  file="Pt_mech"                                   Einbinden des Mechanismus
</MECHANISM>

<SURFACE-MODEL>
  <CHEMSURF>
```

## B. Inputfile DETCHEM<sup>CHANNEL</sup>

hini=1.d-10	anfängliche Schrittweite [s]
time=100	Integrationszeit Oberflächenchemie [s]
</CHEMSURF>	
<Fcatgeo>	
Pt 48	$F_{cat/geo}$ -Wert
</Fcatgeo>	
<MIXED_DIFF>	
<ZONE>	
ngrid=50	Anzahl Gitterpunkte im Washcoat
aspect=1	räumliche Verteilung der Gitterpunkte
thickness=100.d-6	Washcoatdicke [m]
</ZONE>	
porosity=0.5	Porosität [-]
tau=3	Tortuosität [-]
diameter=16.d-09	Porendurchmesser [m]
<SOLVER>	
time=100	Integrationszeit [s]
hini=1.d-4	anfängliche Integrationszeit [s]
rtol=1.d-4	relative Toleranz (Konzentration/Bedeckung)
atol=1.d-20	absolute Toleranz (Konzentration/Bedeckung)
</SOLVER>	
</MIXED_DIFF>	
eff_model= CO	diffusionslimitierende Spezies
</SURFACE-MODEL>	
<CHANNEL Version=2.3>	
<BASICS>	
title="Pt-Al"	
ngrid=15	Anzahl Gitterpunkte in radialer Richtung
zmax=200.d-3	Kanallänge [m]
rmax=0.5d-3	Kanalradius [m]
</BASICS>	
<SECTION>	
gaschem=n	Gasphasenchemie (j/n)
<WALL>	
surfchem=y	Oberflächenchemie (j/n)
</WALL>	
</SECTION>	
<SOLVER>	
hini=1.d-12	anfängliche Schrittweite [m]
hmax=0.001	maximale Schrittweite [m]
</SOLVER>	
<OUTPUT>	

B. Inputfile DETCHEM<sup>CHANNEL</sup>

```
outg=y
outs=y
outflux=y
summary=y
file=1
copy=n
monitor=1
molefrac=y
</OUTPUT>
<INLET>
  T0=273.15           Einlasstemperatur [K]
  u0=3.25             Einlassgeschwindigkeit [m/s]
  p=1.43e5            statischer Druck [Pa]
  <MOLEFRAC>
    CO 800e-6         Einlasskonzentration
    O2 12e-2          Einlasskonzentration
    N2 *              Restgas
  </MOLEFRAC>
</INLET>
<TPROFILE>
  <ISOTHERM>
    423               Katalysatortemperatur [K]
  </ISOTHERM>
</TPROFILE>
</CHANNEL>
```



## C. Adaptierter Platin- Oberflächenreaktionsmechanismus

Reaktion	A [mol m s]	$\beta / \mu$	$E_a$ [kJ/mol]
$O_2 + Pt(S) + Pt(S) \longrightarrow O(S) + O(S)$	$S_0 = 10.33 \cdot 10^{-1}$	0.00	0.00
$O(S) + O(S) \longrightarrow Pt(S) + Pt(S) + O_2$	$4.412 \cdot 10^{18}$	0.00	223.85 $-119.94 \cdot \Theta_{O(S)}$
$NO + Pt(S) \longrightarrow NO(S)$	$S_0 = 7.58 \cdot 10^{-1}$	0.00	0.00
$NO(S) \longrightarrow NO + Pt(S)$	$4.205 \cdot 10^{11}$	0.00	85.19
$NO_2 + Pt(S) \longrightarrow NO_2(S)$	$S_0 = 6.31 \cdot 10^{-1}$	0.00	0.00
$NO_2(S) \longrightarrow NO_2 + Pt(S)$	$1.798 \cdot 10^{12}$	0.00	57.42
$N_2O + Pt(S) \longrightarrow N_2O(S)$	$S_0 = 4.04 \cdot 10^{-2}$	0.00	0.00
$N_2O(S) \longrightarrow N_2O + Pt(S)$	$6.282 \cdot 10^{10}$	0.00	12.40
$C_3H_6 + Pt(S) \longrightarrow C_3H_6(S)$	$S_0 = 7.34 \cdot 10^{-1}$	0.00	0.00
$C_3H_6(S) \longrightarrow C_3H_6 + Pt(S)$	$3.025 \cdot 10^{12}$	0.00	72.37
$C_3H_6 + Pt(S) + O(S) \longrightarrow C_3H_5(S1) + OH(S)$	$S_0 = 9.48 \cdot 10^{-2}$	$\mu(\Theta_{Pt(S)}) = -0,9$	0.00
$C_3H_5(S1) + OH(S) \longrightarrow C_3H_6 + Pt(S) + O(S)$	$4.432 \cdot 10^{16}$	0.00	35.48
$H_2 + Pt(S) + Pt(S) \longrightarrow H(S) + H(S)$	$S_0 = 4.76 \cdot 10^{-2}$	$\mu(\Theta_{Pt(S)}) = -1$	0.00
$H(S) + H(S) \longrightarrow Pt(S) + Pt(S) + H_2$	$2.152 \cdot 10^{17}$	0.00	67.93 $-3.83 \cdot \Theta_{H(S)}$
$H_2O + Pt(S) \longrightarrow H_2O(S)$	$S_0 = 9.11 \cdot 10^{-1}$	0.00	0.00

C. Adaptierter Platin-Oberflächenreaktionsmechanismus

Reaktion	A [mol m s]	$\beta / \mu$	$E_a$ [kJ/mol]
$\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Pt}(\text{S})$	$4.981 \cdot 10^{13}$	0.00	53.15
$\text{CO} + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{CO}(\text{S})$	$S_0 = 7.58 \cdot 10^{-1}$	0.00	0.00
$\text{CO}(\text{S}) \longrightarrow \text{CO} + \text{Pt}(\text{S})$	$6.449 \cdot 10^{13}$	0.00	130.32 $-37.98 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{S})}$
$\text{CO}_2 + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{S})$	$S_0 = 6.71 \cdot 10^{-3}$	0.00	0.00
$\text{CO}_2(\text{S}) \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{Pt}(\text{S})$	$1.436 \cdot 10^{10}$	0.00	23.02
$\text{N}(\text{S}) + \text{N}(\text{S}) \longrightarrow \text{Pt}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) + \text{N}_2$	$1.383 \cdot 10^{18}$	0.00	113.40 $-74.46 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{S})}$
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{S1}) + \text{O}(\text{S}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_4(\text{S1})$	$1.254 \cdot 10^{18}$	0.00	69.17
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{S}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	$1.467 \cdot 10^{12}$	0.00	79.08
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6(\text{S})$	$3.395 \cdot 10^{17}$	0.00	48.80
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3(\text{S}) + \text{CH}_2(\text{S})$	$1.953 \cdot 10^{18}$	0.00	105.25
$\text{C}_2\text{H}_3(\text{S}) + \text{CH}_2(\text{S}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$1.130 \cdot 10^{18}$	0.00	0.43
$\text{C}_2\text{H}_3(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{S}) + \text{C}(\text{S})$	$4.032 \cdot 10^{16}$	0.00	43.84
$\text{CH}_3(\text{S}) + \text{C}(\text{S}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$8.161 \cdot 10^{17}$	0.00	48.46
$\text{CH}_3(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	$4.987 \cdot 10^{17}$	0.00	72.78
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$1.462 \cdot 10^{17}$	0.00	-3.11
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{CH}(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	$9.443 \cdot 10^{18}$	0.00	60.60
$\text{CH}(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \longrightarrow \text{CH}_2(\text{S})$	$4.269 \cdot 10^{17}$	0.00	-1.83
$\text{CH}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{C}(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	$4.667 \cdot 10^{17}$	0.00	0.00
$\text{C}(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \longrightarrow \text{CH}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$4.905 \cdot 10^{17}$	0.00	127.62
$\text{C}_2\text{H}_3(\text{S}) + \text{O}(\text{S}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$1.561 \cdot 10^{15}$	0.00	66.14
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3(\text{S}) + \text{O}(\text{S})$	$2.447 \cdot 10^{16}$	0.00	190.12 $+59.97 \cdot \Theta_{\text{O}(\text{S})}$



C. Adaptierter Platin-Oberflächenreaktionsmechanismus

Reaktion	A [mol m s]	$\beta / \mu$	E <sub>a</sub> [kJ/mol]
CH <sub>3</sub> (S) + CO(S) → CH <sub>3</sub> CO(S) + Pt(S)	1.357 · 10 <sup>18</sup>	0.00	81.75
CH <sub>3</sub> CO(S) + Pt(S) → CH <sub>3</sub> (S) + CO(S)	8.516 · 10 <sup>18</sup>	0.00	-2.79 +37.98·Θ <sub>CO(S)</sub>
CH <sub>3</sub> (S) + O(S) → CH <sub>2</sub> (S) + OH(S)	2.028 · 10 <sup>18</sup>	0.00	41.19
CH <sub>2</sub> (S) + OH(S) → CH <sub>3</sub> (S) + O(S)	1.871 · 10 <sup>18</sup>	0.00	28.16
CH <sub>2</sub> (S) + O(S) → CH(S) + OH(S)	8.258 · 10 <sup>16</sup>	0.00	24.52
CH(S) + OH(S) → CH <sub>2</sub> (S) + O(S)	1.175 · 10 <sup>16</sup>	0.00	24.95
CH(S) + O(S) → C(S) + OH(S)	3.867 · 10 <sup>17</sup>	0.00	23.12
C(S) + OH(S) → CH(S) + O(S)	1.279 · 10 <sup>18</sup>	0.00	213.59
H <sub>2</sub> O(S) + Pt(S) → H(S) + OH(S)	7.334 · 10 <sup>16</sup>	0.00	67.68
H(S) + OH(S) → H <sub>2</sub> O(S) + Pt(S)	1.701 · 10 <sup>18</sup>	0.00	14.38
H <sub>2</sub> O(S) + O(S) → OH(S) + OH(S)	1.439 · 10 <sup>15</sup>	0.00	39.06
OH(S) + OH(S) → H <sub>2</sub> O(S) + O(S)	1.050 · 10 <sup>17</sup>	0.00	48.62
OH(S) + Pt(S) → H(S) + O(S)	1.396 · 10 <sup>17</sup>	0.00	133.62
H(S) + O(S) → OH(S) + Pt(S)	4.435 · 10 <sup>16</sup>	0.00	70.77
CO(S) + O(S) → CO <sub>2</sub> (S) + Pt(S)	2.617 · 10 <sup>17</sup>	0.00	104.81 -37.98·Θ <sub>CO(S)</sub>
CO <sub>2</sub> (S) + Pt(S) → CO(S) + O(S)	8.580 · 10 <sup>16</sup>	0.00	168.20 +59.97·Θ <sub>O(S)</sub>
C(S) + O(S) → CO(S) + Pt(S)	1.378 · 10 <sup>18</sup>	0.00	0.00 +37.98·Θ <sub>CO(S)</sub>
CO(S) + Pt(S) → C(S) + O(S)	1.700 · 10 <sup>17</sup>	0.00	203.91 +59.97·Θ <sub>O(S)</sub>
CO(S) + OH(S) → HCOO(S) + Pt(S)	2.854 · 10 <sup>18</sup>	0.00	90.79
HCOO(S) + Pt(S) → CO(S) + OH(S)	2.242 · 10 <sup>17</sup>	0.00	-1.21
HCOO(S) + Pt(S) → CO <sub>2</sub> (S) + H(S)	4.206 · 10 <sup>16</sup>	0.00	0.00

C. Adaptierter Platin-Oberflächenreaktionsmechanismus

Reaktion	A [mol m s]	$\beta / \mu$	$E_a$ [kJ/mol]
$\text{CO}_2(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \longrightarrow \text{HCOO}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$5.580 \cdot 10^{16}$	0.00	92.53
$\text{HCOO}(\text{S}) + \text{O}(\text{S}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{S}) + \text{OH}(\text{S})$	$1.652 \cdot 10^{18}$	0.00	0.00
$\text{CO}_2(\text{S}) + \text{OH}(\text{S}) \longrightarrow \text{HCOO}(\text{S}) + \text{O}(\text{S})$	$6.896 \cdot 10^{18}$	0.00	155.39
$\text{NO}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{N}(\text{S}) + \text{O}(\text{S})$	$1.398 \cdot 10^{17}$	0.00	111.47
$\text{N}(\text{S}) + \text{O}(\text{S}) \longrightarrow \text{NO}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$8.873 \cdot 10^{17}$	0.00	$118.52 + 37.97 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{S})} - 59.97 \cdot \Theta_{\text{O}(\text{S})}$
$\text{NO}(\text{S}) + \text{O}(\text{S}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$4.782 \cdot 10^{12}$	0.00	131.32
$\text{NO}_2(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{NO}(\text{S}) + \text{O}(\text{S})$	$7.277 \cdot 10^{13}$	0.00	$48.76 + 74.46 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{S})}$
$\text{NO} + \text{O}(\text{S}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{S})$	$9.212 \cdot 10^7$	0.00	108.31
$\text{NO}_2(\text{S}) \longrightarrow \text{NO} + \text{O}(\text{S})$	$8.511 \cdot 10^{13}$	0.00	$-59.97 \cdot \Theta_{\text{O}(\text{S})} + 74.45 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{S})}$ 108.82
$\text{N}(\text{S}) + \text{NO}(\text{S}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S})$	$2.374 \cdot 10^{16}$	0.00	93.79
$\text{N}_2\text{O}(\text{S}) + \text{Pt}(\text{S}) \longrightarrow \text{N}(\text{S}) + \text{NO}(\text{S})$	$1.228 \cdot 10^{21}$	0.00	127.46
$\text{NO}(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \longrightarrow \text{N}(\text{S}) + \text{OH}(\text{S})$	$2.205 \cdot 10^{16}$	0.00	29.297
$\text{N}(\text{S}) + \text{OH}(\text{S}) \longrightarrow \text{NO}(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	$4.405 \cdot 10^{17}$	0.00	$99.20 + 74.46 \cdot \Theta_{\text{CO}(\text{S})}$
$\text{NO}_2(\text{S}) + \text{H}(\text{S}) \longrightarrow \text{NO}(\text{S}) + \text{OH}(\text{S})$	$4.860 \cdot 10^{17}$	0.00	18.43
$\text{NO}(\text{S}) + \text{OH}(\text{S}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{S}) + \text{H}(\text{S})$	$1.005 \cdot 10^{17}$	0.00	163.84

## D. Elementarkinetischer Mechanismus zur Platinoxidbildung

Reaktion	A [mol m s]	$\beta / \mu$	E <sub>a</sub> [kJ/mol]
O <sub>2</sub> + Pt(S) + Pt(S) → O(S) + O(S)	$S_0 = 2.50 \cdot 10^{-2}$	0.00	21.00
O(S) + O(S) → Pt(S) + Pt(S) + O <sub>2</sub>	$1.907 \cdot 10^{20}$	0.00	214.71 -128.40 · Θ <sub>O(S)</sub> +22.00 · Θ <sub>O<sub>2</sub>(b)</sub>
NO + Pt(S) → NO(S)	$S_0 = 8.50 \cdot 10^{-1}$	0.00	0.00
NO(S) → NO + Pt(S)	$2.686 \cdot 10^{14}$	0.00	115.63 -45.20 · Θ <sub>O(S)</sub> +9.00 · Θ <sub>O<sub>2</sub>(b)</sub>
NO <sub>2</sub> + Pt(S) → NO <sub>2</sub> (S)	$S_0 = 9.70 \cdot 10^{-1}$	0.00	0.00
NO <sub>2</sub> (S) → NO <sub>2</sub> + Pt(S)	$3.723 \cdot 10^{14}$	0.00	93.57
NO(S) + O(S) → NO <sub>2</sub> (S) + Pt(S)	$3.680 \cdot 10^{21}$	0.00	143.90 -42.40 · Θ <sub>O(S)</sub> +9.25 · Θ <sub>O<sub>2</sub>(b)</sub>
NO <sub>2</sub> (S) + Pt(S) → NO(S) + O(S)	$9.883 \cdot 10^{22}$	0.00	82.13 -67.00 · Θ <sub>O(S)</sub> +10.75 · Θ <sub>O<sub>2</sub>(b)</sub>
O(S) + O(S) + Pt(S) → Pt(S) + Pt(S) + O <sub>2(b)</sub>	$2.000 \cdot 10^4$	0.00	235.02 -128.40 · Θ <sub>O(S)</sub>
Pt(S) + Pt(S) + O <sub>2(b)</sub> → O(S) + O(S) + Pt(S)	$9.000 \cdot 10^{-4}$	0.00	15.61



# E. Nomenklatur

## Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$A$	(mol,m,s)	Präexponentieller Faktor
$A_{\text{cat}}$	[m <sup>2</sup> ]	katalytisch aktive Oberfläche Edelmetall
$A_{\text{geo}}$	[m <sup>2</sup> ]	geometrische Oberfläche Monolithkanal
$a_{\text{BET}}$	[m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> ]	spezifische BET-Oberfläche
$a^{\text{eq}}$	[-]	Aktivität
$C$	[-]	BET-Konstante
$c^0$	[molm <sup>-3</sup> ]	Standardkonzentration
$c_0$	[molm <sup>-2</sup> ]	Spezieskonzentration an der Oberfläche
$c_{\text{W}}$	[molm <sup>-3</sup> ]	Konzentration im Washcoat
$D$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	kombinierter Diffusionskoeffizient
$D_{\text{eff}}$	[m <sup>2</sup> /s]	effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{\text{EM}}$	[%]	Edelmetalldispersion
$D_{\text{Knud}}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Knudsen-Diffusionskoeffizient
$D^{\text{M}}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	mittlerer Diffusionskoeffizient
$D_{\text{mol}}$	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	molekularer Diffusionskoeffizient
$d_{\text{m}}$	[m]	Dicke einer Physisorptionsschicht
$d_{\text{Kanal}}$	[m]	Durchmesser Monolithkanal
$d_{\text{P}}$	[m]	aerodynamischer Durchmesser
$d_{\text{Probe}}$	[m]	Durchmesser Monolithprobe
$d_{\text{p}}$	[m]	Porendurchmesser
$E_{\text{a}}$	[J]	Aktivierungsenergie
$F_{\text{cat/geo}}$	[-]	Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche

## E. Nomenklatur

$\Delta_{\text{R}}G^0$	[Jmol <sup>-1</sup> ]	freie molare Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_{\text{R}}H^0$	[J]	Standardreaktionsenthalpie
$h$	[Jmol <sup>-1</sup> ]	spezifische Enthalpie
$j$	[kgm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diffusionsstromdichte
$j_{\text{r}}^{\text{W}}$	[kgm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	radiale Diffusionsstromdichte im Washcoat
$K_{\text{c}}$	[-]	Gleichgewichtskonstante (Konzentration)
$K_{\text{g}}$	[-]	Gesamtzahl der Elementarreaktionen in der Gasphase
$K_{\text{p}}$	[-]	Gleichgewichtskonstante (Druck)
$K_{\text{s}}$	[-]	Gesamtzahl der Elementarreaktionen auf der Oberfläche
$k$	(mol,m,s)	Geschwindigkeitskonstante
$L$	[m]	Washcoatdicke
$L_{\text{Probe}}$	[m]	Länge Monolithprobe
$\bar{M}$	[kgmol <sup>-1</sup> ]	molare Masse
$M_{\text{Pt}}$	[g/mol]	Molmasse Platin
$m_{\text{Pt}}^{\text{total}}$	[mol]	Gesamtmasse Platin
$N_{\text{A}}$	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogadrokonstante
$N_{\text{g}}$	[-]	Anzahl der Gasphasenspezies
$N_{\text{s}}$	[-]	Anzahl der Oberflächenspezies
$n_{\text{ads}}$	[mol]	adsorbierte Stoffmenge
$n_{\text{CO}}^{\text{TPD}}$	[mol]	Stoffmenge desorbiertes CO
$n_{\text{ges}}^{\text{Kanal}}$	[-]	Gesamtzahl Monolithkanäle
$n_{\text{m}}$	[mol]	Stoffmenge Adsorbatmonolage
$n_{\text{Pt}}^{\text{total}}$	[mol]	Gesamtzahl Platinatome
$p$	[Pa]	Druck
$p^0$	[Pa]	Sättigungsdampfdruck
$p_{\text{GGW}}$	[Pa]	Gleichgewichtsdruck
$q$	[Wm <sup>-2</sup> ]	Wärmestromdichte
$R$	[Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	universelle Gaskonstante
$r$	[m]	radiale Koordinate
$r_{\text{k}}$	[m]	Kapillarradius
$r_{\text{p}}$	[m]	Porenradius

## E. Nomenklatur

$S$	[-]	Haftkoeffizient
$S^0$	[-]	anfänglicher Haftkoeffizient
$\Delta_R S^0$	[JK <sup>-1</sup> ]	Standardreaktionsentropie
$\dot{s}$	[molm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit
$\bar{s}$	[molm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	mittlere Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit
$T$	[K]	Temperatur
$T_{50}$	[K]	Temperatur bei 50% Umsatz (Light-Off)
$T_{\min}$	[K]	Minimaltemperatur
$T_{\max}$	[K]	Maximaltemperatur
$T_{\text{Ofen}}$	[K]	Ofentemperatur
$t$	[s]	Zeit
$u$	[ms <sup>-1</sup> ]	axiale Geschwindigkeit
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$V_c$	[m <sup>3</sup> ]	Kompressionsvolumen
$V_h$	[m <sup>3</sup> ]	Zylinderhubvolumen
$V_m$	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	molares Volumen
$Y$	[-]	Massenbruch
$z$	[m]	axiale Koordinate

## Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\alpha$	[°]	Benetzungswinkel
$\beta_k$	[-]	Temperaturkoeffizient
$\Gamma$	[molm <sup>-2</sup> ]	Oberflächenplatzdichte
$\gamma$	[m <sup>-1</sup> ]	Verhältnis katalytische Oberfläche zu Washcoatvolumen
$\gamma_s$	[Nm <sup>-1</sup> ]	Oberflächenspannung
$\epsilon$	[Jm <sup>-2</sup> ]	bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie
$\epsilon_p$	[-]	Porosität Washcoat
$\zeta$	[-]	Anteil freier Oberflächenplätze
$\eta$	[kgm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Effektivitätskoeffizient

## E. Nomenklatur

$\theta$	[-]	Bedeckungsgrad der Oberfläche
$\theta_{\text{frei}}$	[-]	Anzahl freier Oberflächenplätze
$\lambda$	[-]	Luftverhältnis
$\mu$	[-]	Änderung der Reaktionsordnung
$\nu'_{ik}$	[-]	stöchiometrischer Koeffizient der Edukte
$\nu''_{ik}$	[-]	stöchiometrischer Koeffizient der Produkte
$\rho$	[kgm <sup>-2</sup> ]	Dichte
$\sigma$	[-]	Anzahl besetzter Oberflächenplätze pro Adsorbat
$\sigma_{\text{surf}}$	[m <sup>2</sup> ]	Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls
$\tau$	[-]	Tortuosität
$v$	[ms <sup>-1</sup> ]	radiale Geschwindigkeit
$\Phi$	[-]	Thiele-Modul
$\chi_i$	[-]	Teilchensymbol
[ $\chi$ ]	[molm <sup>-3</sup> ]	Gasphasenkonzentration
$\dot{\omega}$	[molm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit

## Indizes

Abkürzung	Bedeutung
b	Bulkphase
f	Hinreaktion
i	Spezies
k	Reaktion
r	radiale Komponente
r	Rückreaktion
z	axiale Komponente



## Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bezeichnung
$Re$	Reynolds-Zahl
$Sc$	Schmidt-Zahl der Komponente

## Abkürzungen

Abkürzung	Englisch	Deutsch
A		Auslassventil
ANKA		Angströmquelle Karlsruhe
AÖ		Auslassventil öffnet
ARTEMIS	Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems	Realitätsnaher Fahrzyklus
AS		Auslassventil schließt
ASC	Ammonia Slip Catalyst	Ammoniaksperrkatalysator
BET		Brunauer-Emmet-Teller
BJH		Barret-Joyner-Halenda
cpsi	Cells Per Square Inch	Zelldichte monolithischer Wabenkörpers
DeNO <sub>x</sub>		Stickoxidminderung
DOC	Diesel Oxidation Catalyst	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Diesel Particulate Filter	Dieselpartikelfilter
E		Einlassventil
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EÖ		Einlassventil öffnet
ES		Einlassventil schließt
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	Röntgen-Feinstruktur- Absorptions-Spektroskopie
HC	Hydrocarbons	Kohlenwasserstoffe
KAPO		katalytisch aktive Platinoberfläche

## *E. Nomenklatur*

mil		Tausendstel Zoll
NEFZ		neuer europäischer Fahrzyklus
NO <sub>x</sub>		Stickoxide
NSC	NO <sub>x</sub> Storage Catalyst	NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator
OT		oberer Totpunkt
PM	Partikulate Matter	Rußpartikel
REM		Rasterelektronenmikroskop
SCR	Selective Catalytic reduction	Selektive Katalytische Reduktion
TEM		Transmissionselektronenmikroskop
TWC	Three Way Catalyst	Dreiwegekatalysator
UT		unterer Totpunkt
ÜOT		Überschneidungs-Oberer-Totpunkt
WLD		Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XANES	X-Ray Absorption Near-Edge Structure	Röntgen-Nahkanten- Absorptions-Spektroskopie
Z		Zündzeitpunkt
ZOT		Zünd-Oberer-Totpunkt

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Willi Boll
Geburtstag	3. Januar 1981
Geburtsort	Bühl (Baden)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

## Schulbildung

09 / 1987 - 07 / 1991	Grund- und Hauptschule Lauf
09 / 1991 - 07 / 1997	Heimschule Lender Gymnasium Sasbach
09 / 1997 - 06 / 2000	Technisches Gymnasium Gewerbeschule Bühl

## Studium

10 / 2000 - 01 / 2008	Studium der Chemie
	Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)
	Vertiefungsrichtung: Polymerchemie, organische Synthese
	Diplomarbeit: Technische Chemie, Abgasnachbehandlung

## Berufliche Tätigkeit

seit 01 / 2008	Wissenschaftlicher Angestellter
	Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



# Publikationen

## Veröffentlichungen

- [1] W. Boll, S. Tischer, O. Deutschmann  
Industrial & Engineering Chemistry Research 49(21) **2010** 10303
- [2] W. Boll, K. Hauff et al.  
Catalysis Today, in Vorbereitung

## Tagungsvorträge

- [1] W. Boll, S. Tischer, O. Deutschmann  
21<sup>st</sup> International Symposium on Chemical Reaction Engineering **2010**  
Philadelphia, USA
- [2] W. Boll, D. Chan, S. Tischer, O. Deutschmann  
44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik **2011**  
Weimar, Deutschland

## Posterbeiträge

- [1] W. Boll, S. Tischer, O. Deutschmann  
EUROPACAT IX **2009**  
Salamanca, Spanien
- [2] W. Boll, S. Tischer, O. Deutschmann  
6<sup>th</sup> International Conference on Environment Catalysis **2010**  
Peking, China
- [3] D. Chan, S. Tischer, W. Boll, O. Deutschmann  
44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik **2011**  
Weimar, Deutschland
- [4] C. Hauck, W. Boll, O. Deutschmann  
44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik **2011**  
Weimar, Deutschland



# Danksagung

Für das Gelingen dieser Arbeit bedanke ich mich im Besonderen bei

Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Aufgabenstellung und Betreuung der Arbeit. Besonders hervorheben möchte ich dabei das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten bei der Durchführung und Präsentation der wissenschaftlichen Arbeiten.

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken, Prof. Dr.-Ing. Gerhart Eigenberger und Dipl.-Ing. Karin Hauff für die experimentelle Untersuchung des Umsatzverhalten der Katalysatoren und anregende Diskussionen im Rahmen des FVV-Projekts.

der Umicore AG & Co. KG für die Bereitstellung der Katalysatoren.

der FVV e.V. für die finanzielle Unterstützung und anregenden Diskussionen im projektbegleitenden Arbeitskreis unter der Leitung von Dr. D. Chatterjee.

Dr. Steffen Tischer für die tatkräftige Unterstützung im Bereich der Simulation sowie deren Automation.

Dipl.-Chem. Denise Chan für die Modellierungsarbeiten zur Platinoxidbildung im Rahmen ihrer Diplomarbeit.

Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die Übernahme des Korreferats und seiner Gruppe für die EXAFS-Untersuchungen zur Platinoxidbildung.

Dipl.-Phys. Winfried Send und Dipl.-Phys. Peter Pfundstein und die Durchführung der Elektronenmikroskopie und Diskussion der Ergebnisse.

Dr.-Ing. Matthias Hettel und M.A. Yvonne Dedecek für die Verwaltungsarbeiten.

Ich möchte mich ausdrücklich bei allen Kollegen für die Unterstützung in allen Lebenslagen, fruchtbare Diskussionen und zahlreiche schöne Stunden, die ich während meiner Zeit am Institut erfahren durfte, in aller Form bedanken. Ich werde Euch vermissen. Weiterhin möchte ich mich bei meiner Familie und im Besonderen bei meiner Großmutter Elfriede für die Unterstützung während meiner Studienzeit bedanken. Abschließend wünsche ich meinen Nachfolgern Christian Hauck und Denise Chan nach meinem Ausscheiden viel Glück und viel Erfolg für ihre Promotion.





# Erklärung

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

Hanau, den 4. April 2012