

Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen

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

von der Fakultät für Chemie
und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von
Diplom-Chemiker
Marcus Crocoll
aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. M. Metzler
1. Gutachter Prof. Dr. W. Weisweiler
2. Gutachter Prof. Dr. H. Bockhorn

Tag der mündlichen Prüfung: 17.10.2003

Für Regina,
Marlene und Jonathan

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1999 bis September 2003 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH)

Herrn Prof. Dr. W. Weisweiler danke ich sehr für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. S. Kureti für seine stete Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Anregungen, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Für ihre stete Hilfsbereitschaft danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts, insbesondere Dr. S. Schmitzer, Dr. C. Walz, Dr. E. Frank und Herrn H. Herberger.

Herrn T. Schröder gilt mein Dank für seine besondere Kollegialität sowie die Hilfsbereitschaft bei der Realisierung sämtlicher Wünsche in punkto LaTeX.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung. Ebenso danke ich der Familie Steinbrunn für die tatkräftige Entlastung. Vom ganzen Herzen danke ich meiner Frau für ihre besondere Anteilnahme und Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IX
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Theoretische Grundlagen	5
3.1 Maßnahmen zur katalysierten NO _x -Entfernung aus Kraftfahrzeugabgasen	5
3.2 Reaktionen an katalytischen Festkörper-Oberflächen	7
3.3 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen	8
3.4 Modellierung und Simulation von Reaktionssystemen	11
3.4.1 Kreislaufreaktor zur Bestimmung kinetischer Daten	12
3.4.2 Stoffbilanzgleichungen	13
3.4.3 Numerische Lösungsverfahren	15
3.5 Ermittlung von Stofftransporteinflüssen	18
3.5.1 Äußerer Stofftransport (Filmdiffusion)	18
3.5.2 Innerer Stofftransport (Porendiffusion)	19
3.6 Thermodynamische Betrachtungen zur NO-Oxidation	21
4 Beschreibung der verwendeten Analysemethoden	25
4.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren	25
4.1.1 Stickstoff-Physisorption	25
4.1.2 Kohlenmonoxid-Chemisorption	27
4.1.3 Atomabsorptionsspektrometrie	28
4.1.4 Röntgendiffraktometrie	28
4.1.5 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie	29
4.1.6 DRIFT-Spektroskopie	29
4.1.7 Temperaturprogrammierte Desorption	30
4.2 Eingesetzte Gas-Analysenverfahren	31
4.2.1 Chemilumineszenz	31
4.2.2 Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie	32
4.2.3 Chemische Ionisations-Massenspektrometrie	32
5 Aufbau der Laborapparatur	33

6	Experimenteller Teil	36
6.1	Synthese und Charakterisierung des Modellkatalysators	36
6.1.1	Synthese des Katalysators	36
6.1.2	Spezifische Katalysatoroberfläche und Porenradienverteilung . . .	37
6.1.3	Chemisorption und Platingehalt	38
6.1.4	Licht- und Rasterelektronenmikroskopie	39
6.1.5	Röntgendiffraktometrie	41
6.1.6	Diskussion der Ergebnisse	42
6.2	Sorptionseigenschaften des synthetisierten Katalysators	43
6.2.1	Temperaturprogrammierte Desorption	43
6.2.1.1	Adsorption von O ₂	44
6.2.1.2	Adsorption von CO	45
6.2.2	DRIFTS-Untersuchungen	46
6.2.2.1	Adsorption von NO	47
6.2.2.2	Adsorption von NO ₂	49
6.2.2.3	Adsorption von CO/CO ₂	50
6.2.3	Diskussion der Ergebnisse	51
6.3	Untersuchung der Mikrokinetik des NO/O ₂ -Reaktionssystems	55
6.3.1	Festlegung des Versuchsraums	56
6.3.2	Charakterisierung des Kreislaufreaktors	57
6.3.3	Einfluss von Stofftransportvorgängen	60
6.3.3.1	Experimentelle Überprüfung von Porendiffusionseinflüssen	60
6.3.3.2	Rechnerische Überprüfung von Stofftransportvorgängen	61
6.3.4	Blindreaktionen	62
6.3.5	Katalysierte NO/O ₂ -Reaktion	63
6.3.6	Einfluss von O ₂	64
6.3.7	Einfluss von CO	65
6.3.8	Einfluss von CO ₂	65
6.3.9	Einfluss von H ₂ O	66
6.3.10	Untersuchung in realistischem Modellabgas	66
6.3.11	Diskussion der Ergebnisse	67
6.4	Modellierung und numerische Simulation der NO/O ₂ -Reaktion an Platin	69
6.4.1	O ₂ -Desorption	71
6.4.2	NO/O ₂ -Reaktion	75
6.4.3	NO/O ₂ -Reaktion in realistischem Modellabgas	83
6.4.4	Diskussion der Ergebnisse	88
7	Ausblick	94
	Literaturverzeichnis	95
	Anhang	103

A	Mathematische Berechnungen und Tabellen	103
A.1	Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik	103
A.2	Berechnung der gespeicherten Gasmengen aus den TPD-Experimenten .	104
A.3	Berechnete Werte zur Ermittlung von Transporteinflüssen	106
A.4	Stoffbilanzgleichungen der NO/O ₂ -Reaktion in realistischem Modellabgas	107
B	Abbildungen	109

Zusammenfassung

Zur Einhaltung künftiger Abgasgrenzwerte ist nach dem heutigen Stand der Technik auch für Dieselfahrzeuge eine Abgasnachbehandlung zur Reduktion der Stickstoffoxide erforderlich. Bei den derzeit aussichtsreichsten katalysierten Verfahren zur effizienten NO_x -Minderung spielt die NO-Oxidation an Platin eine entscheidende Rolle. Das dabei gebildete NO_2 wird im Fall des NO_x -Speicher-Reduktions-Verfahrens (NSR) an den basischen Komponenten des Katalysators eingespeichert. Die hierbei gebildeten Nitrate werden nachfolgend durch einen Überschuss an im Motor generierten Reduktionsmitteln reduziert. Beim SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) dient das NO_2 hingegen zur Erhöhung der NO_x -Konversion im Tieftemperaturbereich ($T < 200^\circ\text{C}$). Die vorliegende Arbeit behandelt daher die detaillierte Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation im sauerstoffreichen Motorabgas auf der Grundlage der Mean-Field-Approximation. Nach eingehender Untersuchung der Mikrokinetik des Reaktionssystems in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor wird auf der Basis von Elementarreaktionen ein Reaktionsmechanismus der NO/ O_2 -Reaktion in realistischem Modellabgas postuliert. Unter Verwendung des aufgestellten Modells werden mittels nichtlinearer Regression ausgewählte kinetische Parameter wie Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren bestimmt.

Als Modellkatalysator kommt ein Pt/ γ - Al_2O_3 -Kontakt zum Einsatz, der eine Pt-Beladung von 2 Ma.-% bei einer Dispersion von 2% aufweist. Die aktive Oberfläche des Platins beträgt $5,3 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$.

Die Ergebnisse der mikrokinetischen Untersuchungen zeigen, dass die NO_2 -Bildung unterhalb 350°C durch die Abgasspezies CO und H_2O negativ beeinflusst wird. Im Gegensatz hierzu zeigt CO_2 im gesamten untersuchten Temperaturbereich (150 bis 500°C) keinen Einfluss auf die Kinetik der NO-Oxidation. Eine Erhöhung des O_2 -Gehalts im Modellabgas bewirkt einen Anstieg der NO_2 -Bildung. Daraus wird geschlossen, dass die NO-Oxidation mittels Sauerstoff nach dem Eley-Rideal-Reaktionsmechanismus verläuft.

Zur Beschreibung der Oberflächenprozesse der NO/ O_2 -Reaktion in realistischem Modellabgas, wird ein Oberflächenmechanismus postuliert, der die Adsorption/Desorption bzw. die Reaktionen der Spezies NO, NO_2 , CO, CO_2 , H_2O und O_2 an Platin berücksichtigt. Insgesamt werden dabei 16 Elementarreaktionen dieser Komponenten berücksichtigt. Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander sind durch bedeckungsgradabhängige Aktivierungsenergien berücksichtigt. Um den aufgestellten Reaktions-

mechanismus zu validieren, werden zunächst die Teilreaktionssysteme O₂-Adsorption/Desorption und NO-Oxidation mittels Sauerstoff in Abwesenheit anderer Modellabgaskomponenten modelliert und die Ergebnisse der erfolgten Simulation mit den experimentellen Daten verglichen. Dabei ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Durch das Zusammenfügen dieser beiden Teilmechanismen und Hinzunahme der Reaktionsschritte der Spezies CO, CO₂ und H₂O ergibt sich der angesetzte Reaktionsmechanismus der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den gewonnenen Messdaten zeigt ebenfalls, dass der postulierte Modellansatz die experimentell ermittelten Daten sehr gut vorhersagt.

Zur Ermittlung der kinetischen O₂-Adsorptions/Desorptions-Parameter am Pt/Al₂O₃-Katalysator erfolgt die Modellierung und Simulation des mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption erhaltenen O₂-Desorptionsspektrums. Im aufgestellten Modell wird für die Aktivierungsenergie der O₂-Desorption ein linear vom Sauerstoffbedeckungsgrad abhängiger Ansatz verwendet. Für die Aktivierungsenergie der Desorption von Sauerstoff bei unbedeckter Pt-Oberfläche wird mittels nichtlinearer Regression ein Wert von 183,8 kJ/mol abgeschätzt, während für die entsprechende lineare Konstante 0,67 ermittelt wird.

Aus der Anpassungsrechnung der Pt-katalysierten NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas wird für den präexponentiellen Faktor der NO₂-Adsorption an Platin ein Wert von 83,71 m³/s m² gewonnen. Für die Aktivierungsenergie der NO- bzw. NO₂-Desorption bei unbedeckter Pt-Oberfläche werden 115,5 kJ/mol bzw. 71,6 kJ/mol erhalten. Die ermittelte Aktivierungsenergie der NO-Oxidation mittels Sauerstoff nach dem Eley-Rideal-Reaktionsverlauf beträgt 39,4 kJ/mol. Für die entsprechende Rückreaktion ergibt sich ein Wert von 60,3 kJ/mol. Der präexponentielle Faktor der NO/O₂-Reaktion an Platin wird zu $6,34 \cdot 10^2$ m³/s m² ermittelt.

Die Simulation der Pt-Oberflächenbedeckung der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas zeigt, dass CO und O im gesamten untersuchten Temperaturbereich die Bedeckung des Platins bestimmen. Bei Temperaturen unterhalb 185°C ist die Pt-Oberfläche hauptsächlich mit CO bedeckt. Daher steht in diesem Temperaturbereich weniger adsorbierter Sauerstoff für die NO-Oxidation zu Verfügung. Dies erklärt den bei diesen Temperaturen experimentell gefundenen Rückgang der NO₂-Bildung bei der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas gegenüber der NO-Oxidation in Abwesenheit von CO, CO₂ und H₂O. Mit steigender Temperatur gewinnt die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoffspezies aber immer mehr an Bedeutung, während die Belegung der aktiven Zentren mit CO kontinuierlich abnimmt. Oberhalb 185°C wird Sauerstoff zur dominierenden Oberflächenspezies. Hieraus wird verständlich, dass es im Experiment zu einer verstärkten NO-Oxidation bei Erhöhung der Temperatur kommt. Weiterhin ist aus den ermittelten Oberflächenbedeckungen ersichtlich, dass der Bedeckungsgrad von NO oberhalb 200°C, d.h. in dem für die NO-Oxidation entscheidenden Temperaturbereich, Werte kleiner $1 \cdot 10^{-3}$ annimmt. Aus diesen Simulationsergebnissen kann folglich ebenso geschlossen werden, dass Sauerstoff in adsorbierter Form mit NO aus der Gasphase zur Reaktion kommt, d.h. ein Eley-Rideal-Reaktionsmechanismus für

die NO-Oxidation mittels Sauerstoff am Pt/Al₂O₃-Katalysator vorliegt. Dieser Reaktionsverlauf wird ebenfalls durch die DRIFTS-Untersuchungen zur NO-Adsorption an Platin gestützt. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die als Hauptprodukt der Adsorption gefundene lineare, an Pt-Terrassenplätzen koordinierte NO-Spezies im für die NO/O₂-Reaktion relevanten Temperaturbereich (T > 200°C) thermisch nicht mehr stabil ist.

Der in der vorliegenden Arbeit postulierte Reaktionsmechanismus auf der Grundlage eines Eley-Rideal-Ansatzes für die NO/O₂-Reaktion beschreibt die Pt-katalysierte Oxidation von NO mittels Sauerstoff in Anwesenheit von CO, CO₂, H₂O sehr gut. Weiterführende Untersuchungen sollten auf den Einfluss der ebenfalls im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe abzielen, welche die aktiven Zentren der Oberfläche blockieren oder eine NO_x-Reduktion bewirken können. Bei einem solchen erweiterten Reaktionsmechanismus spielt die Implementierung eines geeigneten HC-SCR-Mechanismus sicherlich eine entscheidende Rolle.

1 Einleitung

Durch die stetig steigende Verbrennung fossiler Energieträger in Industrie, Verkehr und Haushalten nimmt die Belastung der Umwelt durch emittierte Luftschadstoffe immer mehr zu. Von besonderer Bedeutung für die Umweltbelastung sind vor allem Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), flüchtige organische Verbindungen (VOC), Schwefeldioxid (SO₂) sowie die Stickstoffoxide NO und NO₂, die vereinfacht als NO_x bezeichnet werden.

NO und NO₂ können natürlichen wie anthropogenen Ursprungs sein. Die wichtigsten Quellen und Senken sind in Tabelle 1.1 wiedergegeben.

Hieraus wird ersichtlich, dass der höchste Anteil dieser Schadstoffe aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe resultiert. Bei diesen Prozessen entsteht aus thermodynamischen Gründen zunächst NO, welches durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu NO₂ oxidiert werden kann [1, 2, 3].

Je nach Art der Entstehung des Stickstoffmonoxids wird zwischen drei Typen unterschieden. Das so genannte Brennstoff-NO entsteht bei der Oxidation organischer stickstoffhaltiger Verbindungen, welche im Brennstoff enthalten sind. „Thermisches NO“ wird bei ausreichender Menge Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb 1000°C gebildet. Nach Zeldovich [4, 5] erfolgt zunächst unter Beteiligung eines Stoßpartners M die Aufspaltung von Sauerstoffmolekülen in atomaren Sauerstoff. Die gebildeten Sauerstoffatome reagieren weiter mit molekularem Stickstoff zu Stickstoffmonoxid und Stickstoffatomen. Der auf diese Weise gebildete atomare Stickstoff reagiert wiederum mit Sauerstoffmolekülen zu Stickstoffmonoxid und atomarem Sauerstoff (Gleichungen 1.1 bis 1.3).



Als dritten Typ des Stickstoffmonoxids wird das „prompte NO“ unterschieden. Es entsteht bei der Reaktion von Stickstoff mit aktiven Brennstoffmolekülen wie beispielsweise teiloxidierte Kohlenwasserstoffe. Im Fall der Verbrennung von Dieselkraftstoff im Automobil können etwa 99 % der NO-Emission auf thermisches und promptes Stickstoffmonoxid zurückgeführt werden [5].

Tabelle 1.1: Quellen der Stickstoffoxide NO und NO₂ in der Troposphäre [1]

Quellen	Globale Flüsse in N [10 ⁶ t/a]
<i>Natürliche Quellen</i>	
Transport aus der Stratosphäre	0,5-1,5
Elektrische Entladungen in der Troposphäre	2-8
Natürliche Böden	5-15
Photooxidation von NH ₃ in der Troposphäre	1-5
<i>Anthropogene Quellen</i>	
Verbrennung fossiler Brennstoffe	13-27
Verbrennung von Biomasse	4-10
Einsatz von Düngemittel	1-3
Gülle	1-3

Die Stickstoffoxide NO und NO₂ tragen neben SO₂ und HCl entscheidend zum Phänomen des „Sauren Regens“ bei. Im Fall der Stickstoffoxide resultiert die Acidität des Niederschlags vor allem aus der Reaktion von Stickstoffdioxid mit Hydroxyl-Radikalen in Gegenwart eines Stoßpartners M zu Salpetersäure (Gleichung 1.4).



Darüber hinaus sind die genannten Stickstoffoxide an der Entstehung des „photochemischen Smogs“, d.h. an der vermehrten Ozonbildung in bodennahen Schichten beteiligt. Durch die photolytische Zersetzung ($\lambda < 430 \text{ nm}$) von NO₂ werden Sauerstoffatome freigesetzt, die mit molekularem Sauerstoff unter der Beteiligung eines Stoßpartners M sofort zu Ozon reagieren. Dieses photochemische Gleichgewicht zwischen NO, NO₂ und Ozon, welches durch Gleichung 1.5 wiedergegeben wird, ist in erster Linie vom Verhältnis Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid sowie der Lichtintensität abhängig.



„Photochemischer Smog“ entsteht dann, wenn bei Inversionswetterlage Kohlenwasserstoffe und Stickstoffoxide in verstärktem Maße in der Atmosphäre vorhanden sind. Die Reaktion dieser Stoffe mit den besonders bei Sonneneinstrahlung vorhandenen OH-Radikalen führt zur Bildung von Peroxyradikalen (HO₂ und RO₂, R bedeutet organischer Rest), die wiederum in der Lage sind NO zu NO₂ zu oxidieren. Durch die auf diese Weise erfolgende Entfernung von NO aus dem oben erwähnten photochemischen Gleichgewicht (Gleichung 1.5) kommt es zur vermehrten Ozonbildung.

2 Aufgabenstellung

Die ständige Verschärfung der Emissionsgrenzwerte bei Dieselmotoren seitens des Gesetzgebers erfordert die Entwicklung von Technologien der katalysierten Abgasnachbehandlung.

Bei vielen derzeit bekannten Verfahren (NSR und SCR) zur effizienten Minderung der Stickstoffoxide im Abgas von Kraftfahrzeugen spielt die vor der Reduktion der Stickstoffoxide vorgeschaltete Oxidation von NO mittels Sauerstoff zu NO₂ an Pt-Katalysatoren eine zentrale Rolle. Das Ziel dieser Arbeit ist daher, die Kinetik der Pt-katalysierten NO-Oxidation mittels Sauerstoff zu NO₂ in realistischem Modellabgas im Detail an einem Modellkatalysator zu ermitteln. Es soll der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion auf der Basis von Elementarreaktionen aufgeklärt werden sowie ausgewählte kinetische Parameter wie etwa Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren bestimmt werden. Die in einem Laborreaktor erhaltenen kinetischen Daten sollen auf der Grundlage der Mean-Field-Approximation für die Geschwindigkeitsausdrücke modelliert und numerisch simuliert werden. In diesem Zusammenhang sind daher die folgenden Schwerpunkte zu bearbeiten.

- Synthese eines mit Platin beschichteten γ -Al₂O₃-Modellkatalysators. Charakterisierung des präparierten Katalysators mit Hilfe physikalisch-chemischer Analysemethoden (XRD, N₂-Physisorption, CO-Chemisorption, AAS, REM und Lichtmikroskopie). Die Charakterisierung des Modellkatalysators soll Stoffdaten liefern, die als systemabhängige Größen in die Modellierung einfließen.
- Aufbau einer Versuchsanlage zur Untersuchung der Aktivität und der Sorptionseigenschaften des Modellkatalysators. Als Reaktoreinheit der Anlage soll ein gradientenfreier Kreislaufreaktor zur Ermittlung der Mikrokinetik der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas entwickelt werden.
- Bestimmung der Sorptionseigenschaften des synthetisierten Modellkatalysators hinsichtlich der relevanten Gaskomponenten mittels TPD-Experimenten.
- Durch Experimente zur Adsorption relevanter Modellabgasspezies an Pt/Al₂O₃ sollen die an den aktiven Zentren der Pt-Oberfläche vorliegenden Spezies charakterisiert werden. Die Charakterisierung der adsorbierten Spezies mittels DRIFTS soll Hinweise über den Reaktionsmechanismus der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas liefern.

- Am gradientenfreien Kreislaufreaktor soll die Mikrokinetik der NO/O₂-Reaktion an Pt/Al₂O₃ in einem Temperaturbereich zwischen 150 bis 500°C unter Variation der Modellabgasmatrix untersucht werden.
- Modellierung und Simulation des aus TPD-Experimenten erhaltenen O₂-Desorptionsspektrums sowie Berechnung der Sauerstoffbedeckungsgrade der Pt-Oberfläche. Aus diesen Untersuchungen sollen kinetische O₂-Adsorptions/Desorptions-Parameter ermittelt werden.
- Die Kinetik der Pt-katalysierten NO-Oxidation mittels Sauerstoff soll durch einen geeigneten Modellansatz beschrieben werden. Ausgewählte kinetische Parameter des Modells sollen mittels nichtlinearer Regression abgeschätzt werden. Ferner ist die Oberflächenbedeckung der aktiven Zentren der Pt-Oberfläche zu berechnen.
- Aufstellen eines Gesamtmechanismus der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas unter Verwendung der ermittelten Teilmodelle. Mittels Parameterschätzung sollen geeignete kinetische Parameter des Modells ermittelt werden. Weiterhin soll die in der gewählten Abgasmatrix vorliegende temperaturabhängige Bedeckung der aktiven Zentren der Pt-Oberfläche simuliert werden.
- Zur Simulation der oben erwähnten Messdaten bzw. zur Berechnung der jeweils vorliegenden Bedeckungsgrade sowie zur Parameterschätzung ausgewählter kinetischer Konstanten sollen mit der Mathematiksoftware MATLAB™ Computerprogramme entwickelt werden.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Maßnahmen zur katalysierten NO_x -Entfernung aus Kraftfahrzeugabgasen

Die Kenntnis über die steigende Belastung der Umwelt durch die Emission von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid führte zu einer ständigen Verschärfung der NO_x -Emissionsgrenzwerte im Automobilsektor seitens des Gesetzgebers. Der Automobilverkehr trägt immerhin zu rund 60% an der vom Menschen verursachten NO_x -Emission bei. Bei der Minderung des Ausstoßes von NO_x im Kraftfahrzeug unterscheidet man zwischen motorseitigen Maßnahmen, wie partielle Abgasrückführung oder Common-Rail-Einspritzung und einer Nachbehandlung der Abgase. Bei Ottomotoren ist der so genannte Drei-Wege-Katalysator seit rund 20 Jahren Stand der Technik. Durch den Einsatz dieser Technik ist es möglich, die NO_x -Emission um mehr als 90% zu reduzieren. Allerdings kann die Drei-Wege-Katalysator-Technik, welche mit Luftzahlen im engen Bereich um eins ($\lambda = 0,998 \dots 1,002$) betrieben wird, leider nicht auf Diesel- bzw. Mager-Ottomotoren übertragen werden. Der Grund liegt im vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalt (ca. 3% bis 20%) des Abgases ($\lambda > 1$), so dass die Konzentrationen der im motorischen Abgas vorhandenen reduzierenden Komponenten (CO , HC , H_2) zu gering sind, um die darin enthaltenen Stickstoffoxide effizient zu entfernen. Dabei versteht man unter der Luftzahl λ das Verhältnis zwischen der tatsächlich in den Verbrennungsraum des Motors eingebrachte und der theoretisch für eine vollständige Verbrennung notwendige Luftmenge. Eine Übersicht über die typische Abgaszusammensetzung eines Dieselmotors gibt Tabelle 3.1 [6, 7].

Die für dieselbetriebene Personenkraftfahrzeuge zur Zeit geltende Abgasgrenzwerte (Tabelle 3.2) können durch eine Kombination von motorischen Maßnahmen und dem Einsatz von Oxidationskatalysatoren eingehalten werden. Bei zukünftig geltenden Grenzwerten, insbesondere bei der ab dem Jahre 2005 in Kraft tretenden Euro-IV-Norm, ist nach dem heutigen Stand der Technik eine Abgasnachbehandlung zur Reduzierung des NO_x -Ausstoßes erforderlich.

Das derzeit aussichtsreichste Verfahren zur effizienten Minderung der NO_x -Emission stellt die aus dem Kraftwerksbereich bekannte SCR-Technologie dar (SCR: Selective Catalytic Reduction). Hierbei erfolgt die Reduktion der Stickstoffoxide mit Hilfe von Ammoniakgas zu den luftigen Gasen Stickstoff und Wasser. Das Ammoniakgas wird bei dieser Technik aus NH_3 -abgebenden Substanzen wie etwa Harnstoff oder

Tabelle 3.1: Zusammensetzung von Dieselmotor-Abgas [8]

Abgaskomponente	Gehalt
Sauerstoff	3 - 20 Vol.-%
Wasserdampf	2 - 10 Vol.-%
Kohlendioxid	2 - 20 Vol.-%
Stickstoffoxide	100 - 1000 ppm (davon NO > 95 %)
Kohlenmonoxid	100 - 600 ppm
Schwefeldioxid (bei schwefelarmen Kraftstoff)	< 20 ppm
Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs, als C ₁ gerechnet und ohne Partikelanteil	50 -500 ppm

Ammoniumcarbamat generiert [9, 10, 11]. Die bislang besten Ergebnisse bezüglich Konversion und Produktselektivität werden durch den Einsatz von Titandioxid getragenen V₂O₅/WO₃-Katalysatoren erzielt [12, 13, 14, 15]. Eine nahezu quantitative NO_x-Konversion wird bei Abgastemperaturen oberhalb von 300°C erreicht, wogegen bei Temperaturen unterhalb von 200°C nur eine unzureichende Minderung der Stickstoffoxide erfolgt. Die mittlere Abgastemperatur moderner Pkw-Dieselmotoren beträgt vor dem Katalysator im für die EU geltenden MVEG-Zertifizierungszyklus (MVEG: Motor Vehicle Emission Group) allerdings lediglich rund 180°C. Um eine NO_x-Umsatzsteigerung im Tieftemperaturbereich (T < 200°C) zu erreichen, wird eine Variante des SCR-Verfahrens eingesetzt, deren Prinzip als „Oxidation vor Reduktion“ bekannt ist [9, 16]. Durch Verwendung eines Platin enthaltenden Oxidationskatalysators (Vorkatalysator) wird zunächst ein möglichst hoher Anteil (maximal 50%) der primär als NO vorhandenen Stickstoffoxide gemäß Gleichung 3.1 zu NO₂ oxidiert:



Eine Alternative zur klassischen SCR-Technologie stellt das HC-SCR-Verfahren dar. Bei diesem Prozess kommen Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel zum Einsatz. Da der mitgeführten Kraftstoff generell als Reduktionsmittel verwendet werden kann, entfällt die aufwendige Bevorratung eines zusätzlich mitgeführten Reduktionsmittels. Als katalytisch aktive Komponente wird in der Regel Platin verwendet. In Laboruntersuchungen unter realitätsnahen Betriebsbedingungen lassen sich mit diesem Verfahren im Temperaturbereich zwischen 200 und 300°C NO_x-Umsätze bis zu 75% realisieren [17, 18, 19, 20]. Als ungünstig erweist sich bei dieser Technologie allerdings die hohe N₂O-Selektivität.

Eine weitere Möglichkeit zur Minderung von NO_x aus Kraftfahrzeugabgasen bietet das so genannte NO_x-Speicher-Reduktions-Verfahren (NSR). Hierbei kann ebenfalls auf die

Tabelle 3.2: Grenzwerte der bestehenden und zukünftigen gesetzlichen Abgasnormen der EU für Diesel-Pkw-Motoren [21]

Grenzwert [g/km]	Euro 1 (ab 1992)	Euro 2 (ab 1996)	Euro 3 (ab 2000)	Euro 4 (ab 2005)
CO	3,16	1,0	0,64	0,5
NO _x	-	-	0,5	0,25
HC + NO _x	1,13	0,7	0,56	0,3
Partikel	1,18	0,08	0,05	0,025

Bevorratung und Aufbereitung eines Reduktionsmittels verzichtet werden. Beim NSR-Verfahren dienen nämlich Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO) und in besonderem Maße Wasserstoff (H₂) als Reduktionsmittel, die bei Bedarf durch kurze „fette“ Betriebsphasen (um 4 s Dauer) des Motors zur Verfügung gestellt werden. Im normalen „mageren“ Betriebszustand, also bei Sauerstoffüberschuss, wird Stickstoffmonoxid (NO) am NSR-Katalysator, der das Edelmetall Platin enthält, zu Stickstoffdioxid (NO₂) entsprechend Gleichung 3.1 oxidiert. Dieses wird im Wesentlichen in Form von Nitrat (NO₃⁻) durch den Washcoat selbst (oberflächenreiche Schicht aus Al₂O₃) sowie durch die darin enthaltenen basischen Adsorptionsmittel (Ba(OH)₂/BaCO₃ oder CeO₂) eingespeichert. Die Regeneration des NSR-Katalysators, d.h. die Zersetzung der gebildeten Nitrate, erfolgt durch kurzzeitiges „Anfetten“ des Abgases. Das dabei freigesetzte NO_x wird dann mit Hilfe der in dieser Reduktionsphase im Überschuss vorhandenen reduzierenden Abgaskomponenten (HC, CO, H₂) unter Bildung der lufteigenen Gase N₂ und H₂O umgesetzt [22, 23].

Diese vorgestellten Möglichkeiten der Abgasnachbehandlung verdeutlichen die zentrale Rolle der NO-Oxidation an Platin mittels Sauerstoff zu NO₂ und bietet die Motivation zu den folgenden Untersuchungen.

3.2 Reaktionen an katalytischen Festkörper-Oberflächen

Bei der heterogenen Katalyse liegen Reaktanden und Produkte in einem anderen Aggregatzustand vor als der Katalysator. Im Fall der Gas/Feststoff-Katalyse reagieren Moleküle aus der Gasphase an der Oberfläche eines aktiven Festkörpers. Die Reaktionen auf katalytischen Oberflächen lassen sich in drei Typen einteilen: Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption [24, 25].

Adsorption: Bei der Adsorption von Gasen an Festkörpern unterscheidet man zwischen Physisorption (physikalische Adsorption) und Chemisorption (chemische Adsorption). Beide Prozesse unterscheiden sich in der Art der Wechselwirkung der chemischen Spezies mit der Oberfläche. Die Physisorption kommt durch die schwachen,

aber weitreichenden Van-der-Waals-Kräfte zustande. Die Adsorptionsenthalpien sind dementsprechend gering (8-30 kJ/mol) und reichen zum Aufbrechen von Bindungen nicht aus, weshalb die physisorbierten Spezies als solche stets erhalten bleiben. Die Physisorption erfolgt reversibel, d.h die sorbierten Spezies können spontan oder bei unveränderter Temperatur durch Druckerniedrigung sowie durch einen Inertgasstrom wieder von der Oberfläche entfernt werden.

Bei der Chemisorption kommt es zur chemischen Bindung (meist kovalent) zwischen adsorbierter Spezies und der Oberfläche. Die Adsorptionsenthalpien der Chemisorption sind sehr viel größer (40-800 kJ/mol) als die der Physisorption. In manchen Fällen kann es zur Bindungsspaltung im adsorbierten Molekül kommen (z.B. Adsorption von O₂ auf Platin), dann spricht man von dissoziativer Adsorption [26, 27].

In der Regel besitzen Adsorptionsprozesse geringe Aktivierungsenergien, so dass sie näherungsweise als unaktiviert betrachtet werden können. Die Haftkoeffizienten können sich jedoch, je nach adsorbiertem Molekül und Adsorbens, um mehrere Größenordnungen unterscheiden [26].

Oberflächenreaktion: Im allgemeinen werden Oberflächenreaktionen in zwei Reaktionstypen unterschieden [26, 27]. Reaktionen, bei denen nur adsorbierte Spezies miteinander reagieren, bezeichnet man als **Langmuir-Hinshelwood-Reaktionen**. Für zwei Reaktanten A und B, die zum Produkt P reagieren, wobei * ein aktiver Oberflächenplatz repräsentiert, kann ein vereinfachtes Reaktionsschema wie folgt angesetzt werden:



Reagiert hingegen eine Spezies aus der Gasphase mit einer auf der Oberfläche adsorbierten Spezies spricht man von **Eley-Rideal-Reaktionen**.



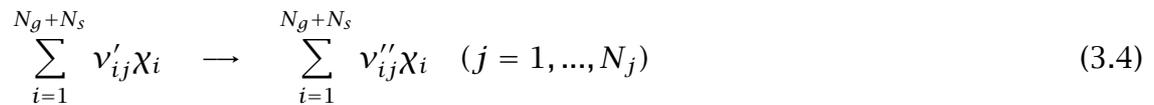
In adsorbierten Molekülen werden durch die Bindungen mit der Oberfläche in der Regel Bindungen geschwächt, so dass die Aktivierungsenergien im Vergleich zur nicht katalysierten Reaktion herabgesetzt wird.

Desorption: Neben der einfachen thermisch aktivierten Desorption unterscheidet man die assoziative Desorption. Diese kann als Rückreaktion der dissoziativen Adsorption angesehen werden [26, 27].

3.3 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen

In der vorliegenden Arbeit basiert die Modellierung der chemischen Vorgänge auf der Verwendung von Elementarreaktionen. Unter einer Elementarreaktion versteht man

eine Reaktion, die auf molekularer Ebene genau so abläuft, wie es die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung beschreibt. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass die Reaktionsordnung, unabhängig von den Versuchsbedingungen der Reaktionsmolekularität entspricht. Die an Oberflächen von Katalysatoren ablaufenden Reaktionen sind meist sehr umfangreich und werden durch komplexe Reaktionsmechanismen mit zahlreichen Elementarreaktionen beschrieben. Zur detaillierten kinetischen Modellierung eines Reaktionssystems muss also zunächst ein Reaktionsschema, d.h. ein Satz von Reaktionsgleichungen postuliert werden. Allgemein lässt sich das Reaktionsschema in folgender Form angeben [27, 28]:



N_g	= Anzahl der Gasphasenspezies	[-]
N_s	= Anzahl der Oberflächenspezies	[-]
N_j	= Gesamtzahl der Oberflächenreaktionen	[-]
ν'_{ij}, ν''_{ij}	= stöchiometrische Koeffizienten der Spezies i der j -ten Reaktion	[-]
χ_i	= chemisches Teilchensymbol der Spezies i	[-]

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird im allgemeinen als die durch die Reaktion bedingte Änderung der auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogene Stoffmengenänderung mit der Zeit definiert. Bei heterogen katalysierten Reaktionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit üblicherweise auf die Masse des Katalysators als Bezugsgröße bezogen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies i der j -ten Reaktion ist somit wie folgt definiert:

$$r_{ij} = \frac{1}{\nu_{ij} m_{\text{Kat}}} \frac{dn_{ij}}{dt} \quad (3.5)$$

r_{ij}	= Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies i der j -ten Reaktion	[mol/kg s]
ν_{ij}	= stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i der j -ten Reaktion, mit $\nu_{ij} = \nu''_{ij} - \nu'_{ij}$	[-]
m_{Kat}	= Masse des Katalysators	[kg]
$\frac{dn_{ij}}{dt}$	= differentielle auf die Zeit bezogene Stoffmengenänderung	[mol/s]

Für die detaillierte kinetische Modellierung auf der Grundlage von Elementarreaktionen ist es sinnvoller, die Reaktionsgeschwindigkeit auf die aktive Oberfläche der Aktivkomponente zu beziehen. Dadurch können systemimmanente Eigenschaften wie die von der Präparationsmethode abhängige Dispersion oder eine ungleichmäßige Verteilung der Aktivkomponente im Substrat aus der Reaktionsgeschwindigkeit eliminiert

werden. Unter der Dispersion versteht man das Verhältnis der Anzahl der frei zugänglichen Oberflächenatomen zu den insgesamt vorhandenen Atomen des katalytisch aktiven Materials. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich somit wie folgt beschreiben:

$$r_{ij} = \frac{1}{\nu_{ij} A_{\text{akt}}} \frac{dn_{ij}}{dt} \quad (3.6)$$

r_{ij} = Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies i der j -ten Reaktion [mol/m² s]
 A_{akt} = aktive Oberfläche der Aktivkomponente [m²]

Unter der Voraussetzung der Mean-Field-Approximation ist die Geschwindigkeit einer chemischen Spezies i bei der Gas/Feststoff-Katalyse proportional der Gasphasenkonzentrationen $[\chi_i]$ bzw. der Bedeckungsgrade θ_i der Reaktanden. In dieser Näherung wird angenommen, dass die Adsorbate zufällig auf der Oberfläche verteilt sind. Der Zustand der katalytisch wirkenden Oberfläche wird durch die Temperatur und einem Satz von mittleren Bedeckungsgraden beschrieben [28, 29]. Die Proportionalitätskonstante k_j bezeichnet man als Geschwindigkeitskonstante. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_{ij} einer Spezies i der j -ten Reaktion kann deshalb folgendermaßen formuliert werden:

$$r_{ij} = k_j \prod_{i=1}^{N_g} [\chi_i]^{\nu'_{ij}} \prod_{i=1}^{N_s} \theta_i^{\nu''_{ij}} \quad (i = 1, \dots, N_g + N_s) \quad (3.7)$$

k_j = Geschwindigkeitskoeffizient der j -ten Reaktion
 $[\chi_i]$ = Konzentration der Spezies i [mol/m³]
 θ_i = Bedeckungsgrad der Spezies i [-]

In Gleichung 3.7 bezeichnet θ_i den Bedeckungsgrad der Spezies i . Jeder adsorbierten Oberflächenspezies i , wobei auch freie Oberflächenplätze als Oberflächenspezies definiert werden, lässt sich ein Bedeckungsgrad θ_i zuordnen, der angibt, welcher Anteil der Oberfläche mit dieser Spezies bedeckt ist. Im Fall vollständiger Oberflächenbedeckung ergibt sich:

$$\theta_{\text{gesamt}} = \sum_{i=1}^{N_s} \theta_i = 1 \quad (3.8)$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_j sind temperaturabhängig und können in vielen Fällen durch die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 3.9) ausgedrückt werden.

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{RT}\right) \quad (3.9)$$

A_j	= präexponentieller Faktor der j-ten Reaktion	
$E_{A,j}$	= Aktivierungsenergie der j-ten Reaktion	[J/mol]
R	= Gaskonstante	[J/mol K]
T	= Temperatur	[K]

Unter Verwendung des Haftkoeffizienten S lässt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie der präexponentielle Faktor für die Adsorption einer Gasspezies i an einer Festkörperoberfläche berechnen (Gleichung 3.10) [26, 27, 30].

$$A_{ads} = \frac{N_A RT}{(2\pi M_i RT)^{1/2}} a_m \Gamma_{kat} S^0 \quad (3.10)$$

A_{ads}	= präexponentieller Faktor der Adsorption	[m ³ /s m ²]
N_A	= Avogadrosche Konstante	[1/mol]
M_i	= Molmasse der Spezies i	[kg/mol]
a_m	= Oberflächenbedarf eines Atoms der Aktivkomponente	[m ²]
Γ_{kat}	= Oberflächenplatzdichte	[mol/m ²]
S^0	= Anfangshaftkoeffizient	[-]

Dabei ist Γ_{kat} [mol/m²] die Oberflächenplatzdichte. Γ_{kat} gibt die Anzahl der zur Adsorption zur Verfügung stehenden aktiven Adsorptionsplätze pro Fläche an. Die Oberflächenplatzdichte ist vom betrachteten Material sowie von der Struktur der Oberfläche (Stufen, Kanten, kristallographische Orientierungen etc.) abhängig. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Oberflächenplatzdichte wird in Abschnitt 6.1.3 näher beschrieben. Der Haftkoeffizient S gibt die Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S \leq 1$) an, mit der eine Spezies, die mit einer Oberfläche kollidiert, tatsächlich adsorbiert wird. Den Haftkoeffizienten bei völlig unbedeckter Oberfläche bezeichnet man als Anfangshaftkoeffizient S^0 . Um bei der numerischen Simulation (vgl. Kapitel 6.4) die Anzahl der freien Parameter zu verringern, wird in einigen Fällen der präexponentielle Faktor nach Gleichung 3.10 berechnet. In diesen Fällen wird die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors vernachlässigt und ein mittlerer Temperaturwert verwendet.

3.4 Modellierung und Simulation von Reaktionssystemen

Zur Ermittlung kinetischer Daten kommen Laborreaktoren von unterschiedlicher Betriebs- und Bauart zum Einsatz. Viele reale Reaktoren kommen in ihrem Verhalten idealen Grundtypen sehr nahe, so dass die hierfür gültigen Zusammenhänge direkt

übertragen werden können. Es wird zwischen den zwei Idealtypen Rührkesselreaktor und Strömungsrohrreaktor unterschieden, wobei der ideale Rührkesselreaktor kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden kann. Beide Reaktortypen stellen in ihrem reaktionstechnischen Verhalten Grenzfälle dar. In einigen Fällen lässt sich das Reaktorverhalten auch durch Modelle, in welchen die idealisierten Grenzfälle als Element eingehen, beschreiben. Im Folgenden wird näher auf den so genannten Kreislaufreaktor mit äußerem Kreislauf, der in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, eingegangen. Bei Kreislaufreaktoren handelt es sich um reine Laborreaktoren, die bevorzugt zur Ermittlung kinetischer Daten verwendet werden.

3.4.1 Kreislaufreaktor zur Bestimmung kinetischer Daten

Der Kreislaufreaktor stellt den Idealtyp eines idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors dar. Ausgehend vom Strömungsrohrreaktor kann durch die teilweise Rückführung des austretenden Reaktionsgemisches an den Reaktoreingang mit anschließender Vermischung mit dem Zustrom der ideale Rührkesselreaktor angenähert werden. Die intensive Durchmischung der Reaktionspartner durch das Umpumpen der Gasmischung vermeidet unerwünschte Konzentrations- und Temperaturgradienten. Als Kreislaufverhältnis φ wird das Verhältnis von zurückgeführtem Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Rück}}$ zu eintretendem Volumenstrom \dot{V}_{Ein} bezeichnet [31].

$$\varphi = \frac{\dot{V}_{\text{Rück}}}{\dot{V}_{\text{Ein}}} \quad (3.11)$$

Zur experimentellen Bestimmung des optimalen Kreislaufverhältnisses wird auf Abschnitt 6.3.2 verwiesen. In Abbildung 3.1 ist der prinzipielle Aufbau eines Kreislaufreaktors dargestellt.

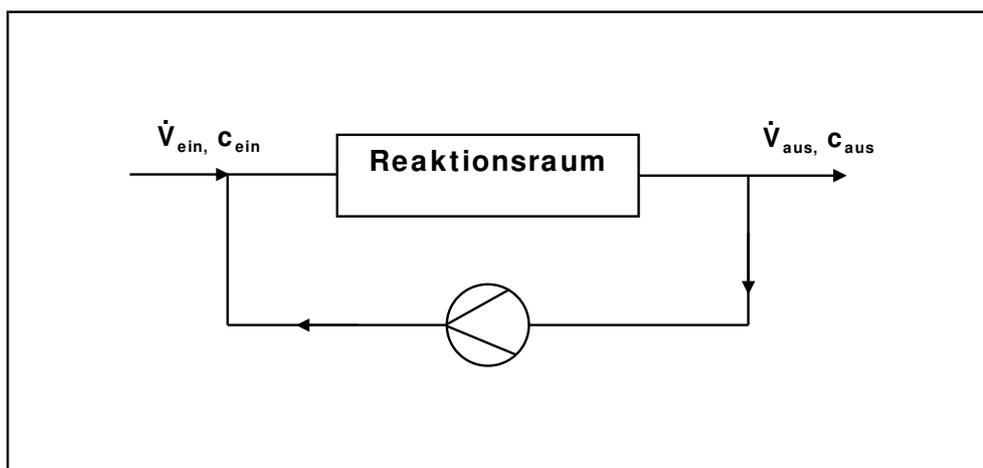


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Kreislaufreaktors

Für die auf die aktive Oberfläche des Katalysators bezogene Reaktionsgeschwindigkeit einer volumenbeständigen Reaktion gilt unter den genannten Bedingungen [31]:

$$r_i = \frac{\dot{V}_N}{\nu_i A_{\text{akt}}} (c_{i,\text{ein}} - c_{i,\text{aus}}) \quad (3.12)$$

r_i	= Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies i	[mol/s m ²]
\dot{V}_N	= Gesamtvolumenstrom unter Normalbedingungen	[m ³ /s]
$c_{i,\text{ein}}$	= Konzentration der Spezies i am Reaktoreingang	[mol/m ³]
$c_{i,\text{aus}}$	= Konzentration der Spezies i am Reaktorausgang	[mol/m ³]
ν_i	= stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i	[-]
A_{akt}	= aktive Oberfläche des Katalysators	[m ²]

3.4.2 Stoffbilanzgleichungen

Die komplexen Wechselwirkungen in einem chemischen Reaktionssystem zwischen der chemischen Umsetzung und den gleichzeitig ablaufenden Transportvorgängen für Stoff, Energie und Impuls lassen sich durch ein System von Erhaltungssätzen für diese Größen mathematisch erfassen. Die Erhaltungsgleichungen entstehen durch Bilanzierung dieser extensiven Größen in einem definierten Bilanzraum. Die zeitlichen Änderungen der physikalischen Größen beruhen auf der Differenz der in den Bilanzraum einströmenden und ausströmenden Flüsse und deren Umwandlung im Inneren des Kontrollraums. Da die kinetischen Untersuchungen in dieser Arbeit ausschließlich am Kreislaufreaktor durchgeführt werden und wie oben erwähnt an diesem Reaktortyp keine Konzentrations- und Temperaturgradienten sowie keine signifikanten Druckgradienten auftreten, beschränkt sich die Bilanzierung auf die Stoffbilanz. Für jedes Reaktionssystem lassen sich so viele Stoffbilanzen aufstellen wie Spezies im Reaktionsraum vorhanden sind. Da es bei der Gas/Feststoff-Katalyse zur Ausbildung und chemischen Umwandlung von Oberflächenspezies kommt, wird neben der allgemeinen Stoffbilanz für die Gasphase eine weitere Stoffbilanz für adsorbierte Spezies berücksichtigt. Die Stoffbilanz der Gasphasenspezies für den idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor, die der eines ideal betriebenen Kreislaufreaktors entspricht, kann für die Spezies i folgendermaßen formuliert werden [31, 32]:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}} + A_{\text{akt}} \sum_j^{N_j} \nu_{ij} r_{ij} \quad (3.13)$$

$\dot{n}_{i,\text{ein}}$	= Stoffmengenstrom der Spezies i am Reaktoreingang	[mol/s]
$\dot{n}_{i,\text{aus}}$	= Stoffmengenstrom der Spezies i am Reaktorausgang	[mol/s]
N_j	= Gesamtzahl der Oberflächenreaktionen	[-]
A_{akt}	= aktive Oberfläche der Aktivkomponente	[m ²]
ν_{ij}	= stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i der j -ten Reaktion	[-]
r_{ij}	= Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies i der j -ten Reaktion	[mol/m ² s]

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_{ij} ist durch Gleichung 3.7 gegeben. Wird in Gleichung 3.13 der Stoffmengenstrom \dot{n}_i durch den Volumenstrom \dot{V} und die Konzentration c_i ersetzt ergibt sich:

$$\dot{V} \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}_{\text{ein}} c_{i,\text{ein}} - \dot{V}_{\text{aus}} c_{i,\text{aus}} + A_{\text{akt}} \sum_j^{N_j} \nu_{ij} r_{ij} \quad (3.14)$$

$c_{i,\text{ein}}$	= Konzentration der Spezies i am Reaktoreingang	[mol/m ³]
$c_{i,\text{aus}}$	= Konzentration der Spezies i am Reaktorausgang	[mol/m ³]
\dot{V}_{ein}	= Volumenstrom der Spezies i am Reaktoreingang	[m ³ /s]
\dot{V}_{aus}	= Volumenstrom der Spezies i am Reaktorausgang	[m ³ /s]

Nach einer bestimmten Einlaufzeit stellt sich ein stationärer Betriebszustand ein, d.h. die Konzentrationen ändern sich zeitlich nicht mehr. In den Stoffbilanzen verschwindet dann der differentielle Term und Gleichung 3.14 geht über in eine einfache algebraische Gleichung. Mit $\dot{V}_{\text{ein}} = \dot{V}_{\text{aus}} = \dot{V}$ ergibt sich dann für die Stoffbilanzen der Gasphasenspezies:

$$\dot{V} c_{i,\text{ein}} - \dot{V} c_{i,\text{aus}} + A_{\text{akt}} \sum_j^{N_j} \nu_{ij} r_{ij} = 0 \quad (3.15)$$

Die Stoffbilanz für die adsorbierten Spezies ist gegeben durch die Randbedingung an der Katalysatoroberfläche. Die an der Oberfläche durch chemische Umwandlung erzeugten bzw. entfernten Oberflächenspezies müssen gleich der zeitlichen Änderung der Bedeckungsgrade θ_i sein.

$$A_{\text{akt}}\Gamma_{\text{kat}}\frac{d\theta_i}{dt} = A_{\text{akt}}\sum_j^{N_j} \nu_{ij}r_{ij} \quad (3.16)$$

Bei konstanter linearer Heizrate β und der Anfangstemperatur T_0 gilt folgender Zusammenhang zwischen der Zeit t und der Temperatur T :

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.17)$$

Mit Gleichung 3.17 und $T_0 = 0$ K folgt:

$$A_{\text{akt}}\Gamma_{\text{kat}}\beta\frac{d\theta_i}{dT} = A_{\text{akt}}\sum_j^{N_j} \nu_{ij}r_{ij} \quad (3.18)$$

Analog der Stoffbilanz der Spezies für die Gasphase verschwindet nach einer bestimmten Einlaufzeit der differentielle Term $\frac{d\theta_i}{dT}$ auf der linken Seite von Gleichung 3.18. Zur Lösung der erhaltenen Gleichungssysteme werden Lösungsfunktionen der Mathematiksoftware MATLAB™ verwendet (vgl. Abschnitt 3.4.3). Die Lösungsalgorithmen für steife Differentialgleichungssysteme arbeiten stabiler als die Lösungsverfahren für ein entsprechendes algebraisches Gleichungssystem. Daher wird Gleichung 3.18 als Differentialgleichung beibehalten und durch die Wahl einer entsprechend kleinen Heizrate β ein quasistationärer Zustand vorgegeben.

Die Stoffbilanzen für die Spezies in der Gasphase und die der adsorbierten Komponenten sind durch die in allen Gleichungen auftretende Reaktionsgeschwindigkeit miteinander gekoppelt. Werden in einem Reaktionssystem die Stoffbilanzen für alle Spezies i ausformuliert, ergibt sich ein komplexes System aus gekoppelten Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen. Die zur numerischen Lösung des Gleichungssystems sowie zur Parameterschätzung verwendeten Algorithmen werden im folgenden Abschnitt erläutert.

3.4.3 Numerische Lösungsverfahren

Die numerische Simulation der NO-Oxidation, der O₂-Desorption sowie die Berechnung der Bedeckungsgrade der einzelnen Spezies erfolgen unter Verwendung eigens entwickelter Programme, die in der Software MATLAB™ der Fa. Mathworks [33] erstellt werden. In den Programmen werden für die numerische Lösung der erhaltenen

Gleichungssysteme sowie für die Parameterschätzung spezielle MATLAB-Funktionen verwendet.

Die Abschätzung der in den Modellgleichungen auftretenden freien Parameter wie etwa die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen oder die präexponentiellen Faktoren der Geschwindigkeitsgesetze erfolgt durch das Verfahren der nichtlinearen Regression. Ziel der Regressionsanalyse ist es, auf der Basis von Messwerten einen Parametersatz zu finden, für den die Differenzen (Residuen) zwischen Messwerten und Modellantworten möglichst klein ist. Hierfür wird die MATLAB-Funktion *lsqcurvefit* verwendet. Das Verfahren beruht auf der Minimierung der Summe der Residuenquadrate (Gleichung 3.19) unter Variation der kinetischen Parameter.

$$Q = \sum_{i=1}^N (y_i - F_i(x, b))^2 \rightarrow \min \quad (3.19)$$

- Q = Residuenquadrate
- N = Anzahl der Messwerte
- y_i = experimentelle Werte
- $F(x, b)$ = durch Modellfunktion berechnete Werte
- x = unabhängige Variablen
- b = Parameter

Die numerische Lösung des Minimierungsproblems basiert auf dem reflektiven Newton-Verfahren, das in [34, 35, 36] explizit beschrieben ist.

Zur Berechnung der Bedeckungsgrade der jeweiligen Spezies wird das nach den Gleichungen 3.15 und 3.18 erhaltene Gleichungssystem gelöst. Hierzu kommt die MATLAB-Funktion *ods15s* zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um einen Lösungsalgorithmus nach der Gear-Methode für steife Differentialgleichungen variabler Ordnung [37, 38, 39].

Zur Abschätzung der Güte der ermittelten kinetischen Parameter wird für jeden gewonnenen Parameter das 95%-Konfidenzintervall berechnet. Dies erfolgt mit der MATLAB-Funktion *nlparci*. Hierbei handelt es sich um eine statistische Methode, die auf der asymptotischen Normalverteilung beruht. Der ausführliche Algorithmus ist in [40, 41] näher beschrieben. Des Weiteren werden in Paritätsdiagrammen die experimentellen Werte mit den entsprechenden Modellvorhersagen verglichen. Die Fehlergrenzen werden mit den üblichen $\pm 20\%$ vorgegeben.

Die Grundstruktur des Programmablaufs ist schematisch in Abbildung 3.2 wiedergegeben. In einer Hauptdatei sind die Stoffbilanzen für die Spezies in der Gasphase und die der adsorbierten Komponenten nach den Gleichungen 3.15 und 3.18 in ausformulierter Form (vgl. Kapitel 6.4) abgelegt. In das Modellgleichungssystem gehen die Anfangsbedeckungsgrade, die Kenngrößen des Katalysators (z.B. Oberflächenplatzdichte und aktive Oberfläche), die Versuchsbedingungen (beispielsweise Gasvolumenstrom,

Eingangskonzentrationen etc.) sowie die Startparameter der zu bestimmenden kinetischen Konstanten ein. Zunächst werden mit Hilfe der MATLAB-Funktion *ode15s* die Bedeckungsgrade der einzelnen Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. Anschließend erfolgt die Parameterschätzung unter Verwendung der ermittelten Bedeckungsgrade. Weiterhin gehen die Startparameter und die experimentell ermittelten Daten (Spezieskonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur) in die Berechnung ein. Die auf diese Weise berechneten kinetischen Parameter dienen wiederum als neue Startparameter zur Ermittlung verbessert angenäherter Bedeckungsgrade. Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis sich das Ergebnis nicht mehr signifikant ändert. Schließlich werden die berechneten kinetischen Konstanten sowie die damit berechneten Konzentrationsverläufe im so genannten MATLAB Command Window ausgegeben und können mit MATLAB selbst oder mit den üblichen Plotprogrammen (z.B. EXCEL™, ORIGIN™) bearbeitet werden.

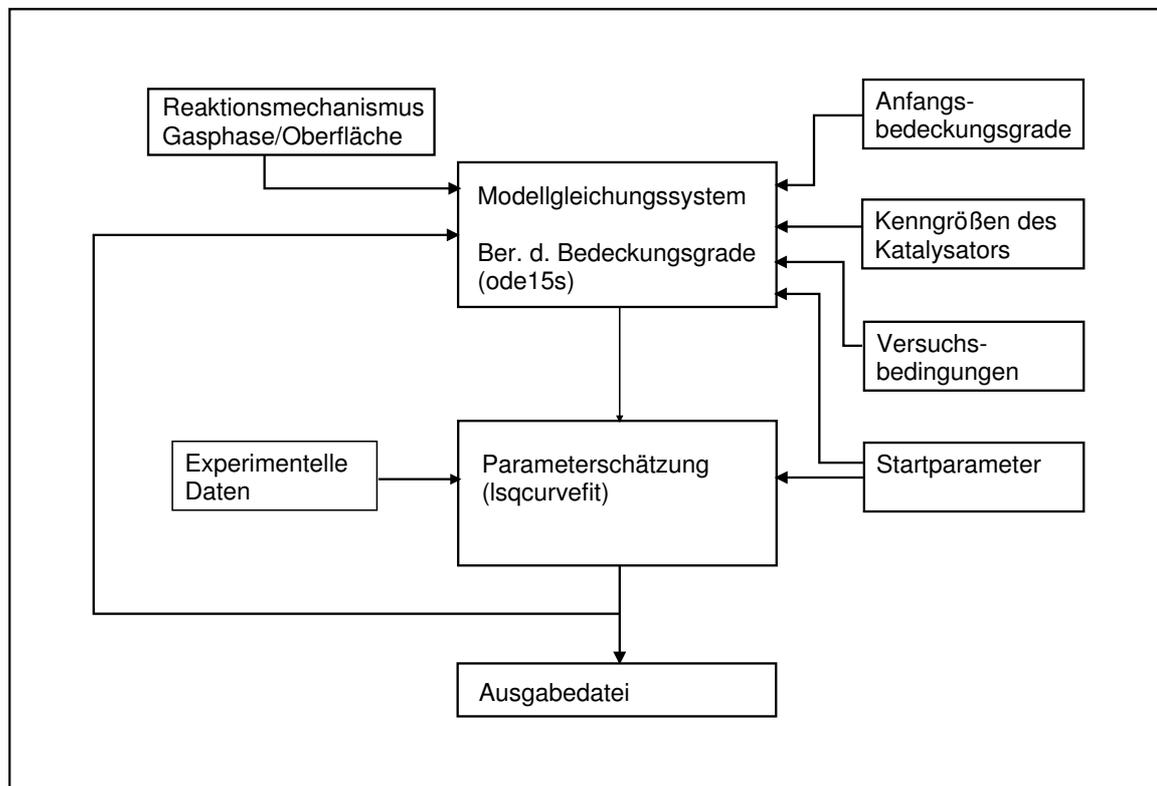


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Programmstruktur

3.5 Ermittlung von Stofftransporteinflüssen

Durch den Einsatz von porösen Katalysatoren bei der Gas/Feststoff-Katalyse können neben dem äußeren Stofftransport insbesondere auch Transportvorgänge innerhalb der Poren die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs beeinflussen. Sind die Geschwindigkeiten der Transportvorgänge gering gegenüber denjenigen der chemischen Reaktion, stellen sich aufgrund dieser Transporthemmung sowohl in der Grenzschicht der Gasphase als auch im Inneren der Katalysatorporen Konzentrationsgradienten ein. In diesen Fällen erhält man bei der Bestimmung der kinetischen Parameter nur scheinbare Kenngrößen. Um zu überprüfen, ob diese Prozesse unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht geschwindigkeitsbestimmend sind, werden mit Hilfe von Kriteriengleichungen die Transporteinflüsse abgeschätzt.

3.5.1 Äußerer Stofftransport (Filmdiffusion)

Stofftransporteinflüsse in der Grenzschicht zwischen Gasphase und Katalysatorkorn können bei der Verwendung eines Kreislaufreaktors mit einem ausreichend hohen Gasvolumenstrom vernachlässigt werden. Zur Abschätzung, ob dies der Fall ist, wird das Kriterium nach Mears [42] herangezogen.

$$\frac{r_{\text{eff}} r_P}{k_g c_{i,g}} < 0,15 \quad (3.20)$$

r_{eff} = effektive Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/s m ³]
r_P = Radius des Katalysatorpellets	[m]
k_g = Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
$c_{i,g}$ = Konzentration der Spezies i in der Gasphase	[mol/m ³]

Für Festbettschüttungen berechnet sich der Stoffübergangskoeffizient k_g , der den Stoffübergang aus der Gasphase durch die Grenzschicht am Katalysatorkorn wiedergibt, wie folgt [31, 32]:

$$k_g = (2 + 1,9 Re^{0,50} Sc^{0,33}) \frac{D_{12}}{d_K} \quad (3.21)$$

Re = Reynolds-Zahl	[-]
Sc = Schmidt-Zahl	[-]
D_{12} = binärer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d_K = mittlerer Durchmesser des Katalysatorkorns	[m]

Bei der Berechnung der Reynolds-Zahl wird als charakteristische Länge der Durchmesser des Katalysatorkorns verwendet. Der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} lässt sich nach einer von Hirschfelder abgeleiteten Beziehung unter der Verwendung von Tabellenwerten [31, 43] für das Kollisionsintegral Ω_{12} und der Kraftkonstanten des Lennard-Jones-Potentials σ_{12} wie folgt berechnen [31, 44]:

$$D_{12} = \frac{0,0018583 T^{3/2} [(M_1 + M_2)/M_1 M_2]^{0,5}}{p \sigma_{12}^2 \Omega_{12}} \quad (3.22)$$

D_{12} = binärer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
T = Temperatur	[K]
M_i = Molmassen der stoßenden Moleküle	[g/mol]
p = Gesamtdruck	[10 ⁵ Pa]
σ_{12} = Kraftkonstante des Lennard-Jones-Potentials	[pm]
Ω_{12} = Kollisionsintegral	[-]

Das Kollisionsintegral Ω_{12} ist dabei eine Funktion der Kraftkonstanten ε_{12} und der Temperatur.

$$\Omega_{12} = f\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{12}}\right) \quad (3.23)$$

k_B = Boltzmann-Konstante	[J/K]
ε_{12} = Kraftkonstante des Lennard-Jones-Potentials	[J]

Die Kraftkonstanten ε_{12} und σ_{12} lassen sich aus den Konstanten der beiden Gaskomponenten berechnen.

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (3.24)$$

$$\sigma_{12} = 0,5 (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (3.25)$$

3.5.2 Innerer Stofftransport (Porendiffusion)

Der Einfluss der Porendiffusion kann anhand eines Wirkungsgradkonzepts, mit dem so genannten Weisz-Modul ψ , abgeschätzt werden. Für sphärische Katalysatorpellets gilt [31, 42]:

$$\psi = \frac{L_c^2 r_{\text{eff}}}{D_{\text{eff}} c_{s,i}} \quad (3.26)$$

ψ	= Weisz-Modul	[-]
L_c	= charakteristische Länge	[m]
r_{eff}	= effektive Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m ³ s]
D_{eff}	= effektiver Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
$c_{s,i}$	= Konzentration der Komponente i an der Katalysatoroberfläche	[mol/m ³]

Für eine Reaktion 1. Ordnung wird der Reaktionsverlauf nicht durch Porendiffusion bestimmt, wenn die ermittelten Werte für das Weisz-Modul < 1 sind.

Für sphärische Katalysatorpellets ist die charakteristische Länge L_c gegeben durch den Quotienten aus Kugelvolumen und Kugeloberfläche [45].

Der effektive Diffusionskoeffizient D_e muss abgeschätzt werden. Der Diffusionsvorgang kann durch molekulare oder Knudsen-Diffusion bestimmt sein. Knudsen-Diffusion liegt vor, wenn bei einem Gasdruck von 10^5 Pa der Porendurchmesser d_p kleiner 100 nm ist. Da der in dieser Arbeit verwendete Katalysator ausschließlich Poren im Mesoporenbereich (2 bis 50 nm) aufweist, genügt es zur Beschreibung der Diffusion die Knudsen-Diffusion zu berücksichtigen. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_k berechnet sich dann wie folgt:

$$D_k = \frac{\varepsilon_p d_p}{\tau_K 3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3.27)$$

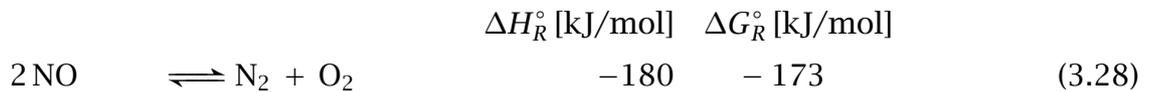
D_k	= Knudsen-Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d_p	= Porendurchmesser	[m]
ε_p	= relatives Porenvolumen	[-]
τ_K	= Tortuositätsfaktor	[-]

Für den Tortuositätsfaktor wird üblicherweise ein Wert von 3 oder 4 als Näherung verwendet [31].

3.6 Thermodynamische Betrachtungen zur NO-Oxidation

Mit Hilfe der Thermodynamik kann ermittelt werden, welche Spezies bei den vorliegenden Versuchsbedingungen bevorzugt gebildet werden. Für die Berechnungen der Gleichgewichtszusammensetzungen zwischen den verschiedenen Spezies wird die Thermodynamik-Software HSC [46] herangezogen. Der verwendete Algorithmus basiert auf der Minimierung der freien Enthalpie des Reaktionssystems. Nach dem Auffinden der stabilsten Phasenkombination wird diejenige Spezieszusammensetzung bestimmt, die unter Berücksichtigung der gegebenen Massenbilanzen die Freie Enthalpie des Systems minimiert. Temperatur und Druck werden während des Prozesses konstant gehalten [47, 48].

Den Berechnungen wird folgender Satz von Reaktionsgleichungen zugrunde gelegt.



Die Dissoziation von NO und NO₂ in ihre Elemente wird durch die Gleichungen 3.28 und 3.29 beschrieben. Die eigentliche NO-Oxidation mittels Sauerstoff zu NO₂ wird durch Gleichung 3.30 ausgedrückt. Die Gleichungen 3.31 und 3.32 geben die mögliche Bildung von N₂O wieder, während die Gleichungen 3.33 die Dimerisierung von NO₂ beschreibt. Die Bildung von N₂O₃ aus gleichen Stoffmengen NO und NO₂ erfolgt nach Gleichung 3.34. Da Stickstofftrioxid (NO₃) und sein Dimerisierungsprodukt Distickstoffhexaoxid (N₂O₆) nur als reaktive Zwischenprodukte existieren, N₂O₅ sich schon bei Raumtemperatur zersetzt und N₂O₂ (Diemer von NO) erst im kondensierten Zustand vorliegt, werden diese Spezies in den Berechnungen nicht berücksichtigt.

Die Gleichgewichtsberechnungen beziehen sich in Hinblick auf die kinetischen Messungen zur NO-Oxidation auf eine in dieser Arbeit typische NO-Eingangskonzentration von 500 ppm und einem O₂-Gehalt von 6 Vol.-% (vgl. Kapitel 6.3.1). Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 25 bis 1000°C.

Das Ergebnis der Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung zwischen allen

relevanten Spezies, nämlich NO, NO₂, N₂O, N₂O₄, N₂O₃, O₂ sowie N₂ (vgl. Gleichungen 3.28 - 3.34) ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

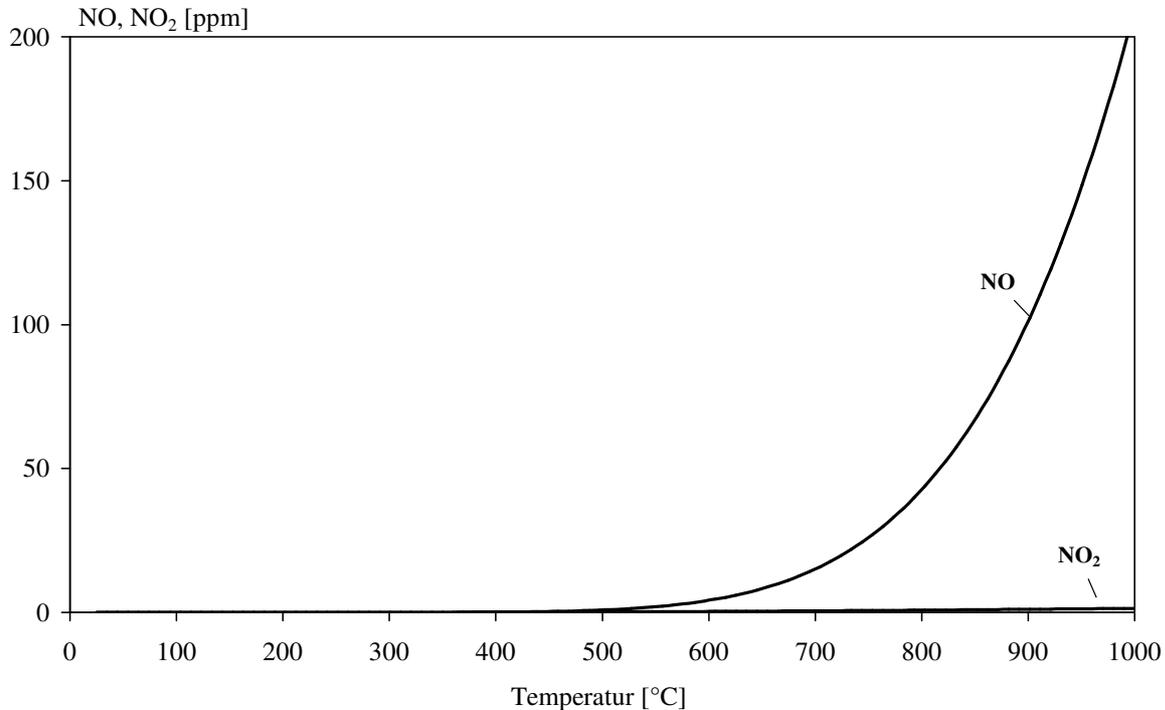


Abbildung 3.3: Simultangleichgewicht zwischen NO, N₂O, NO₂, N₂O₄, N₂O₃, O₂ und N₂ als Funktion der Temperatur

Da Stickstoffmonoxid eine stark endotherme Verbindung ist, liegen nach den thermodynamischen Berechnungen bei Temperaturen unterhalb von rund 500°C praktisch ausschließlich die Dissoziationsprodukte N₂ und O₂ vor. Mit steigender Temperatur wird NO zunehmend stabiler, wobei die Bildung anderer Stickstoffoxide im gesamten Temperaturbereich thermodynamisch nicht begünstigt ist. Bei rund 1000°C ist die Bildung von ca. 200 ppm NO möglich, während bei dieser Temperatur lediglich ca. 1 ppm NO₂ gebildet werden kann.

Wie die nachfolgenden Untersuchungen zur Pt-katalysierten NO-Oxidation mittels Sauerstoff zeigen werden (vgl. Kapitel 6.3), kann im Temperaturbereich von 150 bis 500°C unter den gewählten Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 6.5) kein N₂ bzw. O₂ als Reaktionsprodukt beobachtet werden. Demnach findet der Zerfall von NO und NO₂ in die Elemente (Gleichungen 3.28 und 3.29) unter diesen Versuchsbedingungen aus kinetischen Gründen nicht statt. Wird daher die Bildung von N₂ bei der Berechnung der Simultangleichgewichte nicht berücksichtigt, ergeben sich ganz andere Konzentrationsverläufe der Komponenten NO, NO₂, N₂O sowie N₂O₄ (Abbildung 3.4). Die Gleichgewichtskonzentrationen der anderen Stickstoffoxide sind vernachlässigbar gering. Als inertes Trägergas geht Argon in die Berechnung ein. Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass unterhalb von rund 400°C Stickstoffdioxid die thermodynamisch stabilste

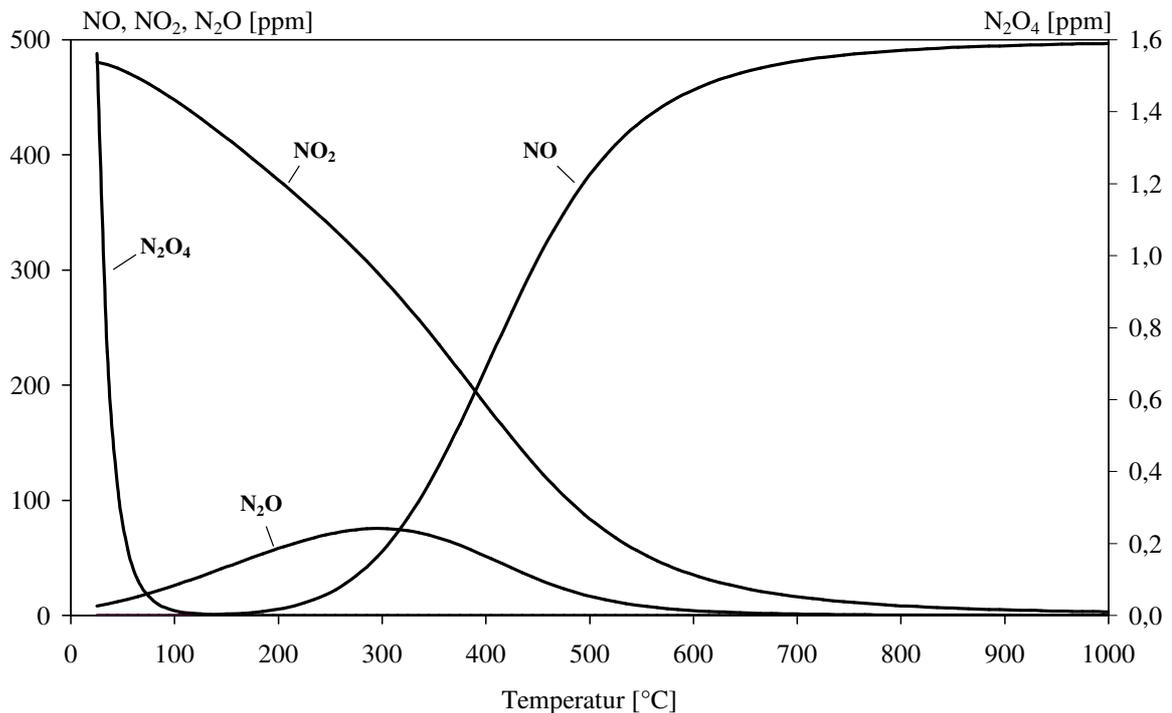


Abbildung 3.4: Simultangleichgewicht zwischen NO, NO₂, N₂O₄ und N₂O als Funktion der Temperatur

Verbindung ist. Die Dimerisierung von NO₂ zu N₂O₄ spielt lediglich bei Temperaturen < 100°C eine Rolle. Die Bildung von N₂O durchläuft bei ca. 300°C ein Maximum von ca. 75 ppm und geht oberhalb 600°C vollständig zurück. Bei Temperaturen oberhalb von 400°C gewinnt die Zerfallsreaktion von NO₂ zu NO und O₂ zunehmend an Bedeutung. Wie die experimentellen Befunde dieser Arbeit (vgl. Kapitel 6.3) zeigen, wird bei den gewählten Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 6.5) der Oxidation von NO mittels Sauerstoff am verwendeten Pt/Al₂O₃-Katalysator kein Lachgas gebildet. Wird daher ebenfalls die N₂O-Bildung in der Simultangleichgewichtsberechnung nicht berücksichtigt, kommt man zu den in Abbildung 3.5 dargestellten Resultaten. Bei Temperaturen unterhalb ca. 200°C liegt das Gleichgewicht von Reaktion 3.30 nahezu vollständig auf der Seite von NO₂. Mit steigender Temperatur setzt die Zerfallsreaktion zu NO und O₂ ein. Bei 1000°C liegt praktisch ausschließlich NO als thermodynamisch stabilste Stickstoffoxidverbindung vor.

Die experimentellen Ergebnisse der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas (siehe Abschnitt 6.4.4) zeigen, dass sich die experimentell ermittelten NO₂-Konzentrationen oberhalb von rd. 375°C den thermodynamisch berechneten Konzentrationen an NO₂ annähern (vgl. Abbildung 6.28). Dieser Befund stützt die Vorgehensweise, in der die Modellabgaskomponenten N₂ und N₂O nicht in den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen berücksichtigt werden.

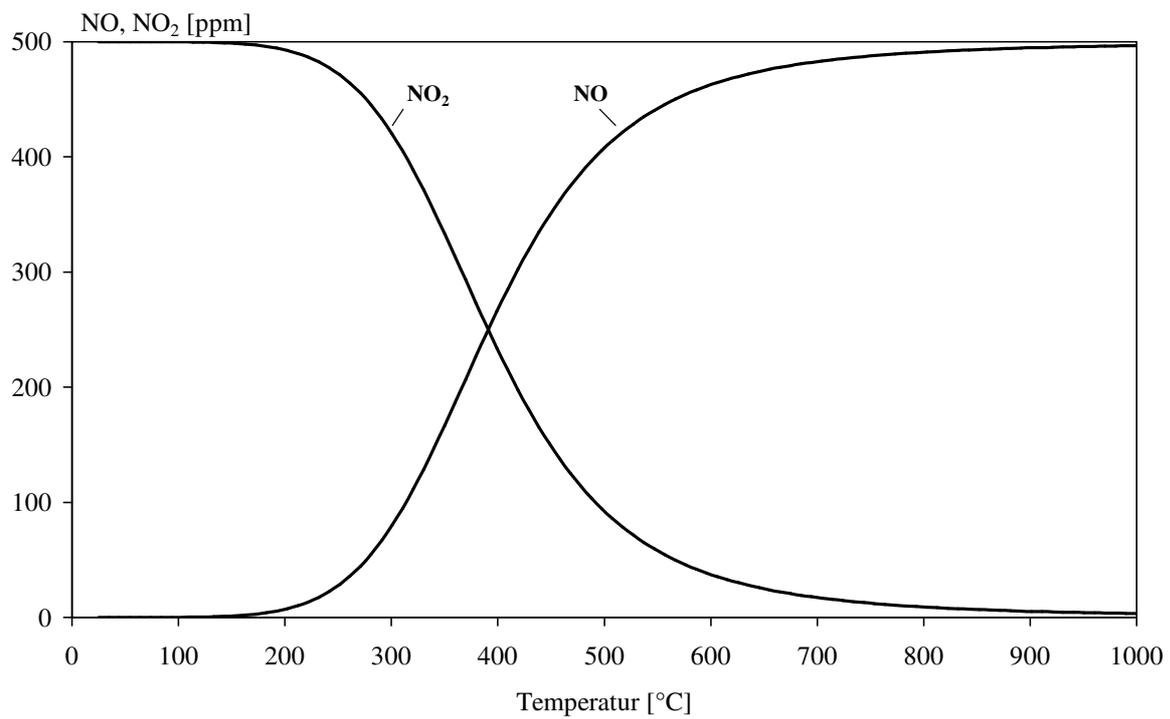


Abbildung 3.5: Simultangleichgewicht zwischen NO und NO₂ als Funktion der Temperatur

4 Beschreibung der verwendeten Analysenmethoden

4.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren

4.1.1 Stickstoff-Physisorption

Mittels der Stickstoff-Physisorption kann sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Porenradienverteilung von porösen Festkörpern ermittelt werden [24, 49, 50]. Hierzu wird die Adsorptionsisotherme der zu analysierenden Substanz für gasförmigen Stickstoff bei der Siedetemperatur von N₂ (T_s = -196°C) bestimmt. Aus den erhaltenen Daten kann mit Hilfe der Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) die spezifische Oberfläche des zu untersuchenden Festkörpers berechnet werden (DIN 66131). Ausgehend von diesem Verfahren kann anhand der BET-Gleichung 4.1 die spezifische Stoffmenge an Stickstoff, die zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht erforderlich ist, bestimmt werden. Daraus lässt sich mit Hilfe von Gleichung 4.2 die spezifische Oberfläche ermitteln.

$$\frac{p/p_0}{n_{\text{ads}}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} p/p_0 \quad (4.1)$$

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

$$S_{\text{BET}} = n_m S N_L \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{BET}} &= \text{spezifische Oberfläche nach BET} && [\text{m}^2/\text{g}] \\ S &= \text{Platzbedarf eines Adsorptiv-Moleküls} && [\text{m}^2] \\ N_L &= \text{Avogadro-Konstante} && [\text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

Mit Hilfe des BJH-Modells (BJH: Barrett, Joyner, Halenda) kann aus der N_2 -Desorptionsisotherme die Porenradienverteilung mesoporöser Feststoffe (Durchmesser: 2 bis 50 nm) bestimmt werden. Der Berechnung werden zylindrische Poren sowie an den Porenwänden Physisorption bzw. im Poreninneren Kapillarkondensation zugrunde gelegt. Der Porenradius r_p setzt sich somit aus dem Radius der Kapillare r_k und der Dicke der physisorbierten Schicht t zusammen (Gleichung 4.3).

$$r_p = r_k + t \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} r_k &= \text{Kapillarradius} && [\text{nm}] \\ t &= \text{Dicke der physisorbierten Schicht} && [\text{nm}] \end{aligned}$$

Bei einem vorgegebenen Sorptivdruck lässt sich der Radius der Kapillare mittels der Kelvin-Gleichung (Gleichung 4.4) bestimmen.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \gamma &= \text{Oberflächenspannung von Stickstoff am Siedepunkt} && [\text{N/m}] \\ V_m &= \text{Molvolumen von flüssigem Stickstoff} && [\text{m}^3/\text{mol}] \end{aligned}$$

Die Ermittlung der Dicke der physisorbierten Adsorptivschicht erfolgt über die so genannte de Boer-Gleichung (Gleichung 4.5).

$$t = \frac{K}{\log(p/p_0) + 0,034} \quad (4.5)$$

$$K = \text{Konstante} \quad [\text{nm}]$$

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

4.1.2 Kohlenmonoxid-Chemisorption

Zur Bestimmung der Metalldispersion sowie der Anzahl der aktiven Platin-Zentren an der Katalysatoroberfläche wird die CO-Chemisorption verwendet. Unter Metalldispersion versteht man das Verhältnis der Anzahl der Metallatome an der Oberfläche zur Gesamtzahl der Metallatome. Zunächst wird die Katalysatorprobe über einen Zeitraum von 1,5 h bei 300°C im Hochvakuum ausgeheizt, um evtl. adsorbierte Moleküle (z.B. O₂, H₂O) von der Platinoberfläche zu entfernen. Anschließend erfolgt die selektive Adsorption von CO an Platin. Mit Hilfe der Adsorptionsisotherme kann die adsorbierte Menge an CO bestimmt werden. Hierfür wird der lineare Bereich der Adsorptionsisotherme bis zum Wert $p = 0$ extrapoliert. Aus dem Achsenabschnitt kann das Volumen an Kohlenmonoxid zur Ausbildung einer Monolage bestimmt werden. Aus dem ermittelten Adsorptionsvolumen erhält man gemäß Gleichung 4.6 die spezifische aktive Oberfläche a_{akt} des Platins [51, 52].

$$a_{\text{akt}} = \frac{V_{\text{ads}} N_A n a_m}{V_m m w} 100 \quad (4.6)$$

a_{akt}	= spezifische aktive Oberfläche des Platins	[m ² /g _{Pt}]
V_{ads}	= Volumen des chemisorbierten CO	[m ³]
V_m	= Molvolumen	[m ³ /mol]
N_A	= Avogadrosche Konstante	[1/mol]
n	= Adsorptionsstöchiometrie	[-]
m	= Massen der Katalysatorprobe	[g]
w	= Metallbeladung des Katalysators	[Ma.-%]
a_m	= Oberflächenbedarf eines Platinatoms	[m ²]

Für den Oberflächenbedarf eines Platinatoms wird ein Wert von $a_m = 8,07 \text{ \AA}^2$ [51] verwendet, während für die Adsorptionsstöchiometrie, welche die Anzahl der Adsorptivmoleküle pro Metallatom der Oberfläche angibt, ein Wert von 0,7 angenommen wird [30, 53]. Die Metalldispersion berechnet sich dann wie folgt [51, 52]:

$$D = \frac{a_{\text{akt}} M}{a_m N_A} 100 \quad (4.7)$$

D	= Dispersion des Platins	[%]
M	= Molmasse des Platins	[g/mol]

Zur Fehlerabschätzung der erhaltenen spezifischen aktiven Oberflächen wird für die einzelnen Katalysatorproben aus je drei Messergebnissen ein relativer Fehler von rund 5% ermittelt.

4.1.3 Atomabsorptionsspektrometrie

Die quantitative Bestimmung des Platingehalts auf dem Träger Aluminiumoxid wird mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt. Grundlage dieser Analyseverfahren bildet die Gesetzmäßigkeit, dass ein durch ein angeregtes Atom emittiertes Lichtquant von einem nicht angeregten Atom des gleichen Elements absorbiert werden kann. Daher wird zur Bestimmung des Metallgehalts die elektromagnetische Strahlung des zu bestimmenden Elements durch die verdampfte Probe geschickt und deren Intensitätsverlust registriert. Entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz ist die Extinktion proportional der Konzentration des zu bestimmenden Elements und der Weglänge, welche die Strahlung in der verdampften Probe zurücklegt [54, 24].

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d \quad (4.8)$$

E = Extinktion	[-]
I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichts	[-]
I = Intensität des aus der Probe austretenden Lichts	[-]
ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	[l/mol m]
c = Konzentration der zu bestimmenden Spezies	[mol/l]
d = Schichtdicke	[m]

Die pulverförmigen Proben werden vor der AAS-Messung mit Hilfe eines Königswasser-Aufschlusses in einem Autoklaven bei 200°C in Lösung gebracht. Hierzu werden 0,2 g des feingemahlten Katalysators mit 30 ml Königswasser versetzt und über einen Zeitraum von 24 Stunden bei 200°C belassen. Die Analyse erfolgt nach dem so genannten Standardkalibrationsverfahren, hierbei wird die Extinktion von verschiedenen Kalibrierlösungen bekannter Konzentration gemessen. Aus der hieraus erstellten Kalibrationsgerade kann der Metallgehalt der zu untersuchenden Probe ermittelt werden. Zur Fehlerabschätzung der durchgeführten Bestimmung wird mit Hilfe der Wiederfindungsrate eine Standardabweichung von 2% ermittelt. Die Messungen werden an einem Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin-Elmer/Überlingen durchgeführt.

4.1.4 Röntgendiffraktometrie

Die Charakterisierung der synthetisierten Materialien erfolgt mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie [55]. Diese Methode beruht auf der Eigenschaft von Kristallen, Röntgenstrahlung zu beugen. Da die Beugung der Röntgenstrahlung für jedes kristalline Material charakteristisch ist, kann mittels des erhaltenen Diffraktogramms die jeweilige Kristallstruktur identifiziert werden. Es wird ein Diffraktometer der Fa. Siemens/Karlsruhe (Typ 501) mit Drehprobenteller verwendet. Die verwendeten Messbedingungen sind im folgendem aufgeführt. Röntgenstrahlung: Cu-K α -Linie mit $\lambda =$

0,154 nm, Schrittweite (2 Θ -Modus): 0,02, Messzeit pro Schritt: 3 s, Rotationsfrequenz: 2 Hz.

4.1.5 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Die Licht- sowie die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eignen sich zur Abbildung der Topographie von Festkörpern [56]. Bei der Lichtmikroskopie entwirft das Objektiv vom Gegenstand ein reelles Zwischenbild, welches mit Hilfe des Okulars betrachtet werden kann. Das Okular hat die Funktion einer Lupe und dient der weiteren Vergrößerung des Zwischenbildes. Mit dem Lichtmikroskop können Strukturen von der Größenordnung der Lichtwellenlänge gerade noch aufgelöst werden. Die Aufnahmen werden an einem Lichtmikroskop der Fa. Leica/Bernsheim (Typ Reichert MEF4) durchgeführt.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die zu untersuchende Oberfläche mit einem stark gebündelten Elektronenstrahl zeilenförmig abgerastert. Über die Beschleunigungsspannung der Elektronen lässt sich die Wellenlänge dieser Materiewelle einstellen. Bei diesem Vorgang werden aus dem Objekt Elektronen herausgelöst. Die Intensität dieser Sekundärelektronen wird elektronisch ausgewertet und ergibt auf einem Monitor ein vergrößertes Abbild der untersuchten Oberfläche. In der gesamten Messsäule herrscht Hochvakuum, die zu untersuchenden Objekte müssen daher vakuumbeständig sein. Zum Abführen der Energie muss die Oberfläche elektrisch leitend sein. Nichtleitende Proben, wie z.B. Aluminiumoxid werden daher mit einem elektrisch leitenden Überzugs versehen. Dies erfolgt beim zu untersuchenden Pt/Al₂O₃-Katalysator durch Bedampfen der Probe mit Graphit. Mit dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop der Fa. LEO/Oberkochen (Typ LEO Gemini) lassen sich Bilder bis zu hunderttausendfacher Vergrößerung erzeugen. Die Abbildungsgrenze liegt bei rund 1 nm.

4.1.6 DRIFT-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich (4000 - 400 cm⁻¹) des elektromagnetischen Spektrums. Durch diese Absorption von Strahlung werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt, die Rückschlüsse auf die Molekülstruktur und deren Bindungsverhältnisse ermöglichen [24].

Die IR-Spektren werden mit einem FTIR-Spektrometer der Fa. ATI Mattson/Mattson (Typ Galaxy 5020) aufgenommen. Die zentrale Einheit eines solchen Spektrometers bildet das Interferometer. Die Detektion der resultierenden elektromagnetischen Strahlung erfolgt mit Hilfe eines MCT-Detektors (Mercury Cadmium Telluride). Beim MCT-Detektor handelt es sich um einen Quantendetektor, der im Wellenzahlbereich von 4000 bis 600 cm⁻¹ (MIR) verwendet wird. Da bereits die Umgebungstemperatur Ladungsträger erzeugt, ist bei Betrieb eine Kühlung erforderlich (N₂(l), -196°C). Quan-

tendetektoren arbeiten auf der Grundlage des photoelektrischen Effekts. Hierbei wird durch Strahlungsenergie der elektronische Zustand eines photoaktiven Materials beeinflusst.

Die bei der IR-spektroskopischen Analyse von Gasen und Flüssigkeiten angewandte Transmissionstechnik ist im Fall von Festkörpern häufig nur bedingt anwendbar, da die IR-Strahlung nicht oder nur in geringem Maße durchgelassen wird. Aus diesem Grund erfolgt die Untersuchung der pulverförmigen Festkörper mit Hilfe des DRIFTS-Verfahrens (DRIFT: Diffuse Reflectance Infrarot Fourier Transformation Spectroscopy). Bei dieser Technik wird die an der Festkörperoberfläche diffus reflektierte Strahlung mit Hilfe eines Spiegelsystems gesammelt und auf den Detektor gelenkt. Auf diese Weise können auf der Oberfläche adsorbierte Spezies analysiert werden. Die zu untersuchenden Festkörperproben werden in einer beheizbaren Probenkammer der Fa. LOT Oriel/Darmstadt (Typ P/N 19930) untergebracht. Die Küvette ist so konzipiert, dass definierte Gasmischungen dosiert werden können. Das Fenstermaterial besteht aus Zinkselenid. Um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erlangen, werden 15000 Einzelmessungen zu einem Spektrum akkumuliert. Die Auflösung des Spektrometers wird auf 4 cm^{-1} eingestellt. Um einen günstigeren Basislinienverlauf und eine besseres Auflösungsvermögen zu erzielen, werden die erhaltenen DRIFT-Spektren in Form der Kubelka-Munk-Funktion wiedergegeben [57].

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (4.9)$$

R = relatives Reflexionsvermögen [-]

S = Streukoeffizient [-]

K = Absorptionskoeffizient [-]

Dabei versteht man unter dem relativen Reflexionsvermögen das Verhältnis aus Strahlungsdichte der Probe und Strahlungsdichte eines nicht absorbierenden Standards.

4.1.7 Temperaturprogrammierte Desorption

Voraussetzung für die heterogene Gas/Feststoff-Katalyse ist die Sorption mindestens eines Reaktanten. Die Methode der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) bietet die Möglichkeit sowohl die Anzahl als auch die Stärke der Bindung sorbierter Spezies an aktive Zentren zu ermitteln [58].

Zur Entfernung unerwünschter sorbierter Spezies (z.B. H_2O) wird das zu untersuchende Katalysatorpulver vor der Durchführung der Messung 1 h im Stickstoffgasstrom ausgeheizt. Danach wird ebenfalls in Stickstoffatmosphäre bis zur Beaufschlagungstemperatur abgekühlt, um den Katalysator anschließend mit der zu untersuchenden

gasförmigen Komponente bis zur Einstellung des Sättigungsgleichgewichts zu behandeln. Daraufhin wird zur Entfernung der physisorbierten Spezies im Stickstoffstrom ca. 1 h gespült. Zur Durchführung der TPD wird die Temperatur mit konstanter Heizrate auf 600°C erhöht. Die Konzentration der dabei freigesetzten adsorbierten Spezies wird mit Hilfe geeigneter Analysemethoden kontinuierlich erfasst (siehe Kapitel 4.2). Das Auftreten von verschiedenen Desorptionssignalen weist auf die Anwesenheit verschiedener Adsorptionszentren bzw. unterschiedlicher Bindungsordnungen hin, wobei die Lage der Banden von der jeweiligen Aktivierungsenergie der Desorption abhängt. Die Gesamtmenge der sorbierten Spezies lässt sich durch Integration der Desorptionskurven ermitteln (vgl. Anhang A.2).

Fehler können bei der quantitativen Auswertung der TPD-Experimente auftreten, wenn das Sättigungsgleichgewicht nicht vollständig erreicht ist oder die Spülung mit Stickstoff vor der Desorption nicht ausreichend durchgeführt wird, so dass sich noch physisorbierten Spezies auf der Katalysatoroberfläche befinden. Ferner sind Messfehler des Analysengeräts sowie bei der Messung der Temperatur zu berücksichtigen.

4.2 Eingesetzte Gas-Analysenverfahren

4.2.1 Chemilumineszenz

Die Analyse von NO erfolgt mittels Chemilumineszenz. Das Verfahren basiert auf der Oxidation von Stickstoffmonoxid (NO) durch Ozon. Dabei entsteht mit einer Ausbeute von ca. 20 % elektronisch angeregtes NO_2^* , welches zum überwiegenden Teil durch Stöße mit anderen Molekülen in den elektronischen Grundzustand übergeht. Ein geringerer Anteil wird jedoch spontan unter Emission von elektromagnetischer Strahlung desaktiviert. Bei großem Überschuss an Ozon ist die Intensität der emittierten Lichtstrahlung proportional zur NO-Konzentration. Die ausgesandte Strahlung wird mit Hilfe eines Photomultipliers registriert.

Das zu messende Gasmisch wird in zwei gleiche Ströme aufgeteilt. Das in einem Teilstrom enthaltene NO_2 wird bei einer Temperatur von 415°C an einem Edelstahlkonverter zu NO umgesetzt. Somit ist es möglich, durch Bildung der Differenz sowohl NO als auch indirekt NO_2 zu erfassen. Die Analysen werden an einem Gerät der Fa. ECO PHYSICS/München (Typ CLD 700 El ht) durchgeführt. Querempfindlichkeiten des NO- bzw. NO_2 -Signals können laut Herstellerangaben nur mit Wasser und CO_2 auftreten. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten kinetischen Untersuchungen wird keine Abweichung von einer bekannten NO_x -Konzentration (500 ppm) bei Zugabe von 6 Vol.-% H_2O oder 6 Vol.-% CO_2 beobachtet. Zur Messgenauigkeit des Chemilumineszenzdetektors wird ferner auf Anhang A.1 verwiesen.

4.2.2 Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie

Für die Analyse von CO und CO₂ werden NDIR-Spektrometer der Fa. Fischer-Rosemount/Hasselroth (Typ BINOS 5 und 4b.1) verwendet, während zur Erfassung von N₂O ein entsprechender Analysator der Fa. Simens/Karlsruhe (Typ Ultramat 5E) zum Einsatz kommt. Die Nichtdispersive-Infrarot-Spektroskopie (NDIR-Spektroskopie) ist eine Spezialform der Infrarot-Spektroskopie. Zur Messung wird das von der Strahlungsquelle emittierte Licht in zwei Bündel gleicher Intensität geteilt. Der eine Teilstrahl wird durch die Probe geleitet, der andere dient als Referenz. Wird von der Probe Energie absorbiert kommt es zu Intensitätsunterschieden zwischen den beiden Teilstrahlen, die am pneumatischen Strahlungsdetektor, der die zu analysierende Gaskomponente als reinen Stoff enthält, registriert werden. Das Gas erwärmt sich proportional zur Strahlungsintensität, dehnt sich aus und strömt durch einen Strömungsfühler in eine Ausgleichskammer. Zur Erwärmung des Detektorgases tragen nur die charakteristischen Wellenlängen der nachzuweisenden gasförmigen Komponente bei.

4.2.3 Chemische Ionisations-Massenspektrometrie

Zur Erfassung von Sauerstoff wird ein Chemisches Ionisations-Massenspektrometer (CIMS) der Fa. V & F/Absam, Österreich (Typ AIRSENSE 500) eingesetzt. Dabei wird analog zur konventionellen Massenspektrometrie die relative Molekülmasse (Verhältnis aus Masse und Ladungszahl) der zu analysierenden Gaskomponenten gemessen. Die Besonderheit des CIMS-Verfahrens liegt in der Durchführung der Ionisierung der Messgasmoleküle, welche im Vergleich zur herkömmlichen Massenspektrometrie bei wesentlich niedrigeren Energien stattfindet. Dadurch wird eine weitgehend fragmentierungsfreie Messung der Probenmoleküle ermöglicht. Bei einem Druck von 10⁻⁴ mbar findet in der Reaktionskammer eine Ladungsübertragung von zuvor ionisierten Primärgasen (Xe⁺, Kr⁺ und Hg⁺) auf die zu detektierenden neutralen Moleküle statt. Die Ionisierungsenergien der Primärgasionen liegen im Bereich der Ionisierungspotentiale der zu erfassenden Gasmoleküle, so dass durch die Wahl des Primärgasions eine Trennung von Molekülen gleicher Massen/Ladungs-Verhältnisse möglich ist. Zur Analyse von Sauerstoff kommt das Primärgas Xe⁺ zum Einsatz. Der Messfehler liegt für O₂ im Messbereich von 20-25.000 ppm bei ±10 ppm.

5 Aufbau der Laborapparatur

Zur Untersuchung des Verhaltens der synthetisierten Katalysatorproben in Bezug auf Aktivität, Selektivität und des Sorptionsvermögens als Funktion der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration der Reaktanten und Gasvolumenstrom) wird die in Abbildung 5.1 schematisch dargestellte Laborversuchsanlage entwickelt. Die Laborapparatur gliedert sich in die Funktionseinheiten Gasdosierung, Reaktoreinheit, Gasanalytik sowie Anlagensteuerung. In der Gasdosiereinheit wird ein synthetisches Modellabgas aufbereitet, dessen einzelne Gaskomponenten unabhängig voneinander mittels thermischer Massendurchflussregler der Firma MKS Instruments/München dosiert werden. Um das Auskondensieren einzelner Gaskomponenten, im besonderen NO_2 und H_2O , zu verhindern, wird das gesamte Leitungssystem von außen mit elektrischen Widerstandsheizungen auf 120°C beheizt. Der Dosiereinheit ist eine 1 m lange Gasmischstrecke nachgeschaltet. Zur Messung der Konzentrationen der jeweiligen Gaskomponenten vor Eintritt in den Reaktor kann das Modellabgas über eine Bypassleitung am Reaktor vorbeigeleitet und auf diese Weise direkt den Analysengeräten zugeführt werden.

Das zentrale Element der Versuchsanlage stellt die Reaktoreinheit dar. Die Untersuchungen der Katalysatorproben hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität werden an einem Kreislaufreaktor (Abbildung 5.2) durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.4.1). Dieser besteht aus einem senkrecht angeordneten Rohr aus Quarzglas mit einer Länge von 45 cm und einem Innendurchmesser von 1,1 cm. Die Beheizung erfolgt über eine elektrische Widerstandsheizung, welche über einen Temperaturregler der Fa. Eurotherm/Limburg betrieben wird. Die Katalysatorschüttung wird durch eine Fritte (Porendurchmesser von 160 bis $250\ \mu\text{m}$) fixiert. Direkt oberhalb und unterhalb des Schüttguts ist jeweils ein NiCr-Ni-Thermoelement zur Bestimmung der Ein- und Austrittstemperatur des Gasstroms bzw. zur Kontrolle der Temperaturhomogenität innerhalb des Reaktors angebracht. Zur Rückführung des Reaktionsgemisches zum Reaktoreingang wird eine Doppelmembranpumpe der Fa. Vacuubrand/Wertheim (Typ MZ 2C) eingesetzt. Die Zu- und Ableitungen des äußeren Gaskreislaufs bestehen aus katalytisch inaktiven Teflonleitungen mit 4 mm Innendurchmesser, welche von außen mittels Heizbänder auf 120°C temperiert werden. Die Dosierung von Sauerstoff erfolgt direkt am Reaktoreingang, um eine Oxidation des Stickstoffmonoxids im Leitungssystem zu vermeiden. Hinsichtlich der experimentellen Überprüfung der Idealität des Kreislaufreaktors wird auf Abschnitt 6.3.2 verwiesen.

Zur Durchführung der TPD-Experimente wird oben genannter Reaktor integral betrieben. Hierzu wird der Reaktor vom äußeren Gaskreislauf getrennt.

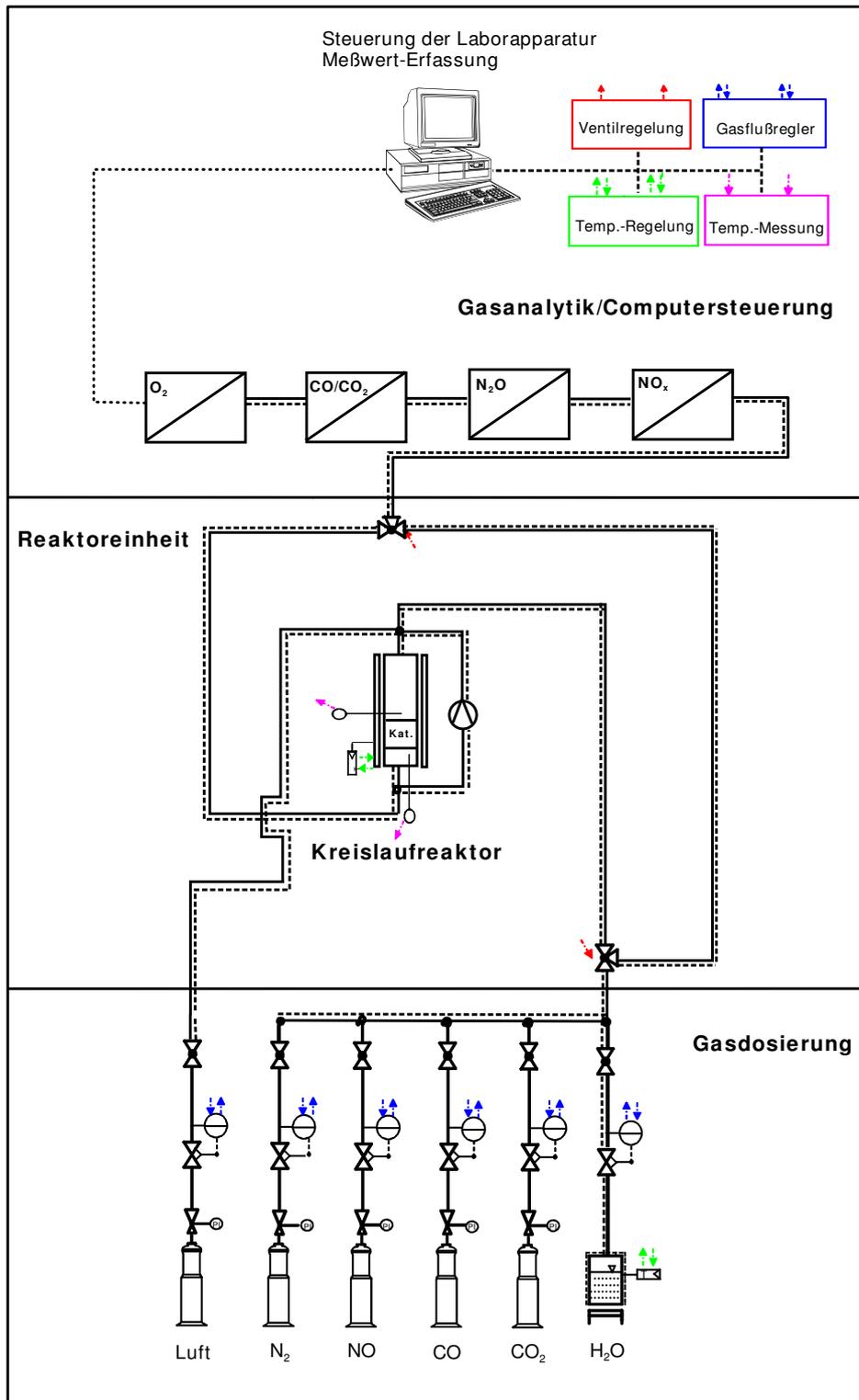


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der verwendeten Laborversuchsanlage

Die Gasanalytik setzt sich aus den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Analysengeräten für die gasförmigen Komponenten NO_x , N_2O , CO , CO_2 sowie O_2 zusammen.

Die Steuerung der gesamten Laborapparatur erfolgt mit Hilfe der Software LABVIEWTM der Fa. National Instruments/München. Die Aufgabe, welche die Software zu leisten hat, besteht in der Sollwertübergabe der variablen Parameter an externe Regler (Massendurchflussregler, Temperaturregler, Ventilsteuerung) und der Erfassung und Speicherung aller für das Experiment relevanter Daten sowie deren graphische Darstellung.

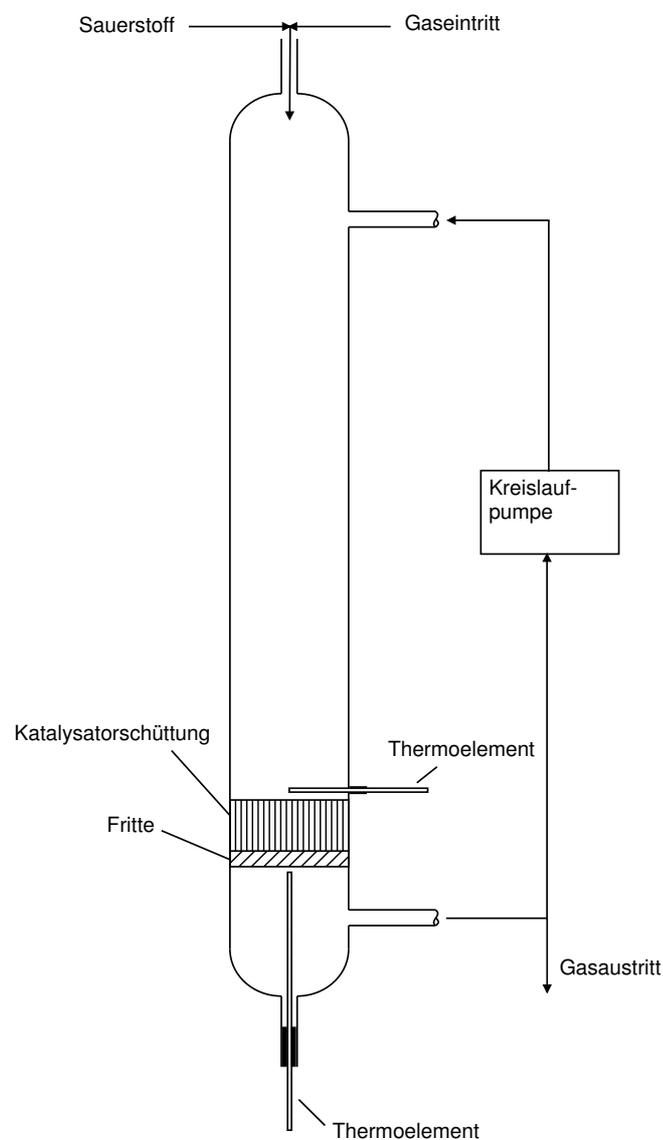


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des verwendeten Kreislaufreaktors

6 Experimenteller Teil

6.1 Synthese und Charakterisierung des Modellkatalysators

Für die Modellierung der NO-Oxidation bzw. der O₂-Desorption müssen bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften des Katalysators bekannt sein. Neben dem Gehalt an Aktivkomponente ist die Dispersion, d.h. die Anzahl der aktiven Plätze an der Katalysatoroberfläche, von entscheidender Bedeutung. Daneben sind auch die Korngröße, die Porenstruktur sowie die spezifische Oberfläche wichtige Kenngrößen des Katalysators, da dies relevante Einflussgrößen bei der Bewertung von Transporteinflüssen wie etwa der Porendiffusion sind.

6.1.1 Synthese des Katalysators

Zur Herstellung der Pt/Al₂O₃ Katalysatoren werden γ -Al₂O₃-Kugeln (Tonerdekugeln 0,6/170, Fa. Sasol) mit definierten Eigenschaften eingesetzt. In Tabelle 6.1 sind einige vom Hersteller spezifizierte Eigenschaften der zum Einsatz kommenden γ -Al₂O₃-Kugeln zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Physikalische Eigenschaften des eingesetzten Al₂O₃-Trägers

Mittlerer Durchmesser [mm]	0,61
Schüttdichte [g/ml]	0,77

Zunächst werden die γ -Al₂O₃-Kugeln bei 150°C über einen Zeitraum von 24 h vorge-trocknet. Die Pt-Dotierung der γ -Al₂O₃-Kugeln erfolgt mittels Imprägnierung. Hierzu wird das Substrat in eine wässrige Lösung von Platinnitrat (Pt(NO₃)₂, Fa. ChemPur) eingebracht. In Vorversuchen wird zur Herstellung der Platinnitrat-Lösung diejenige Lösungsmittelmenge bestimmt, die benötigt wird, damit die γ -Al₂O₃-Kugeln gerade die gesamte Lösung aufnehmen. Dies ist erforderlich, damit das gesamte Platinnitrat vom Al₂O₃ aufgenommen wird und somit die Pt-Konzentration bekannt ist, mit der ein exakter Gehalt an Platin eingestellt werden kann. Um eine gleichmäßige Imprägnierung zu gewährleisten, wird das so behandelte γ -Al₂O₃ zunächst bei Raumtemperatur 24 h und anschließend bei 65°C für 2 h getrocknet. Daraufhin wird bei einer Temperatur

von 300°C (Heizrate 1,7°C/min, 30 min Haltedauer bei 300°C) das Platinnitrat mit Hilfe von Wasserstoff (10 Vol.-% H₂, Rest zu 100 Vol.-% ist Stickstoff, Volumenstrom 1 l/min) zu elementarem Platin reduziert. Zur Konditionierung werden die Katalysatorproben anschließend 2 h bei 550°C (Heizrate 1,7°C/min) an Luft getempert. Zur Herstellung der für die Aktivitäts- und TPD-Untersuchungen verwendeten Katalysatorkugeln 2 Ma.-%Pt/ γ -Al₂O₃ mit mittleren Partikeldurchmessern von 0,61 mm werden 5 g γ -Al₂O₃, 0,7 g Platinnitrat und 5 g Wasser eingesetzt.

Daneben werden in analoger Weise zur experimentellen Überprüfung des Porendiffusionseinflusses Katalysatorpellets (Pt(2 Ma.-%)/ γ -Al₂O₃) mit Partikeldurchmessern zwischen 0,35 und 0,50 mm hergestellt (vgl. Abschnitt 6.3.3.1). Für die DRIFTS-Untersuchungen kommt ein Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator mit einer Platinbeladung von 10 Ma.-% zum Einsatz (siehe Abschnitt 6.2.2).

Die Charakterisierung der synthetisierten Substanzen erfolgt mittels N₂-Physisorption, CO-Chemisorption, Röntgendiffraktometrie (XRD), Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).

6.1.2 Spezifische Katalysatoroberfläche und Porenradienverteilung

Wichtige Kenngrößen für Katalysatoren sind die spezifische Oberfläche und die Porenradienverteilung. Die BET-Oberfläche des Katalysators resultiert vor allem aus der Oberfläche des Porensystems des verwendeten Substrats Al₂O₃. Die Oberfläche der Aktivkomponente trägt nur einen geringen Anteil zur Gesamtoberfläche bei. Die spezifische Oberfläche wird mit Hilfe des in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen BET-Verfahrens ermittelt. Für den Modellkatalysator mit den Partikeldurchmessern zwischen 0,35 - 0,50 mm sowie den Kontakt mit mittleren Durchmesser der Partikeln von 0,61 mm ergeben sich spezifische Oberflächen von 174 m²/g und 176 m²/g.

Zur Berechnung der Porenradienverteilung werden die bei der N₂-Physisorption ermittelten Daten nach dem BJH-Modell ausgewertet (vgl. Kapitel 4.1.1). In Abbildung 6.1 ist die Porenradienverteilung des Katalysators Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ ($d_p = 0,61$ mm) graphisch dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass der Katalysator eine sehr schmale Porenradienverteilung im Bereich von 3-5 nm aufweist. Der mittlere Porenradius liegt bei 4,3 nm. Die für das reine Substrat Al₂O₃ ($d_p = 0,61$ mm, $S_{\text{BET}} = 179$ m²/g) ermittelte Verteilung der Mesoporen ist im Anhang B.1 dargestellt. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass sich die BET-Oberflächen sowie die Porenradienverteilungen des mit Pt-dotiertem Al₂O₃ und dem reinem Substrat nicht nennenswert unterscheiden. In Tabelle 6.2 sind die mittels Stickstoff-Physisorption ermittelten Katalysatorkenngrößen zusammengefasst.

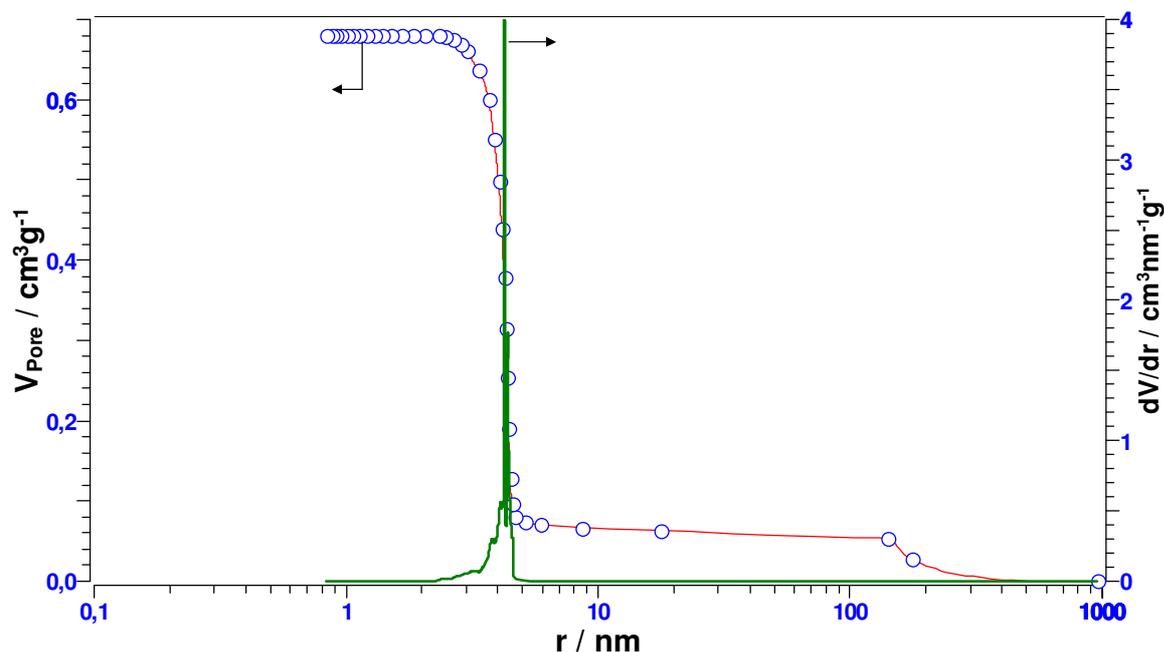


Abbildung 6.1: Porenradienverteilung von Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ nach dem BJH-Modell

Tabelle 6.2: Mittels N₂-Physisorption ermittelte Kenngrößen der Modellkatalysatoren

Katalysator	Pt(2 Ma.-%)/Al ₂ O ₃	Pt(2 Ma.-%)/Al ₂ O ₃
Partikeldurchmesser d_p [mm]	0,35-0,50	0,61
BET-Oberfläche S_{BET} [m ² /g]	174	176
mittlerer Porenradius r_p [nm]	4,2	4,3
Porosität P [-]	0,52	0,52
Gesamtporenvolumen V_{gesamt} [cm ³ /g]	0,71	0,68

6.1.3 Chemisorption und Platingehalt

Die chemisch aktive Oberfläche der Pt-Partikel und der Platingehalt des Katalysators sind wichtige Parameter für die Simulation der experimentell ermittelten Daten der NO-Oxidation bzw. der O₂-Desorption (vgl. Abschnitt 6.4). Die chemisch aktive Oberfläche sowie die Dispersion des Platins wird mittels CO-Chemisorption (siehe Abschnitt 4.1.2) bestimmt. Die Bestimmung des Platingehalts der Katalysatoren erfolgt mit Hilfe der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Atomabsorptionsspektrometrie. Eine weitere Kenngröße stellt die Oberflächenplatzdichte dar, die angibt, wie viele

aktive Oberflächenplätze pro Fläche zu Verfügung stehen. Diese Größe lässt sich unter Verwendung des Molvolumens und der Adsorptionsstöchiometrie aus dem durch CO-Chemisorption bestimmten Volumen einer CO-Monolage berechnen. In Tabelle 6.3 sind die spezifische aktive Oberfläche, die Pt-Dispersion, der Pt-Gehalt und die Oberflächenplatzdichte der beiden hergestellten Modellkatalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 6.3: Kenngrößen der verwendeten Modellkatalysatoren

Katalysator	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃
mitt. Partikeldurchmesser d_p [mm]	0,35-0,50	0,61
spezifische aktive Oberfläche a_{akt} [m ² /g _{Pt}]	5,49	5,29
Dispersion D [%]	2,2	2,1
Platingehalt w [Ma.-%]	1,9	2,1
Oberflächenplatzdichte Γ_{kat} [mol/m ²]	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$

Die spezifische aktive Oberfläche a_{akt} lässt sich unter Verwendung der jeweils im Experiment eingesetzten Katalysatormasse bzw. des vorliegenden Pt-Gehalts in die für die Simulation der O₂-Desorption bzw. der NO/O₂-Reaktion benötigten aktiven Pt-Oberflächen A_{akt} umrechnen. Für die Simulation der O₂-Desorption wird $A_{\text{akt}} = 0,55 \text{ m}^2$ verwendet, während für die Simulation der NO/O₂-Reaktion $A_{\text{akt}} = 0,11 \text{ m}^2$ zum Einsatz kommt (vgl. Abschnitt 6.4).

6.1.4 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen erfolgen am reinen Support Al₂O₃ sowie am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ (mittlerer Partikeldurchmesser jeweils $d_p = 0,61 \text{ mm}$). Die Proben werden in ein kommerzielles Polyesterharz eingebracht, welches nach dem Aushärten das Katalysatormaterial beim späteren Schleifen stabilisiert. Durch das anschließende Schleifen erhält man eine glatte Oberfläche des Katalysatorquerschnitts. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen werden mit einer Vergrößerung von 1:200 angefertigt. Abbildung 6.2 zeigt repräsentativ den Querschnitt einer Al₂O₃-Kugel (links) sowie zum Vergleich den Querschnitt des mit Platin beschichteten Katalysators (rechts). Am beschichteten Katalysator erkennt man, in der Aufnahme dunkel erscheinend, die Platinbeschichtung am Rand des Querschnitts. Die Beschichtung besitzt eine mittlere Schichtdicke von rund 5 μm . Zur Untersuchung der Topographie des Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃-Katalysators wird die Rasterelektronenmikroskopie herangezogen. Abbildung 6.3 zeigt bei 40.000facher Vergrößerung die Aufsicht eines typischen Katalysatorpellets. In der REM-Aufnahme zeigt sich das von Rissen durchzogene γ -Al₂O₃ als grauer Untergrund, während die Pt-Partikeln in der Aufnahme heller erscheinen.

Die Pt-Kristallite besitzen eine mittlere Partikelgröße von ca. 200 nm. In der Abbildung sind ebenfalls größere Pt-Agglomerate mit Durchmessern bis zu 2 μm zu erkennen. Diese Agglomerate sind aus kleineren Pt-Kristalliten mit Durchmessern von rd. 200 nm aufgebaut.

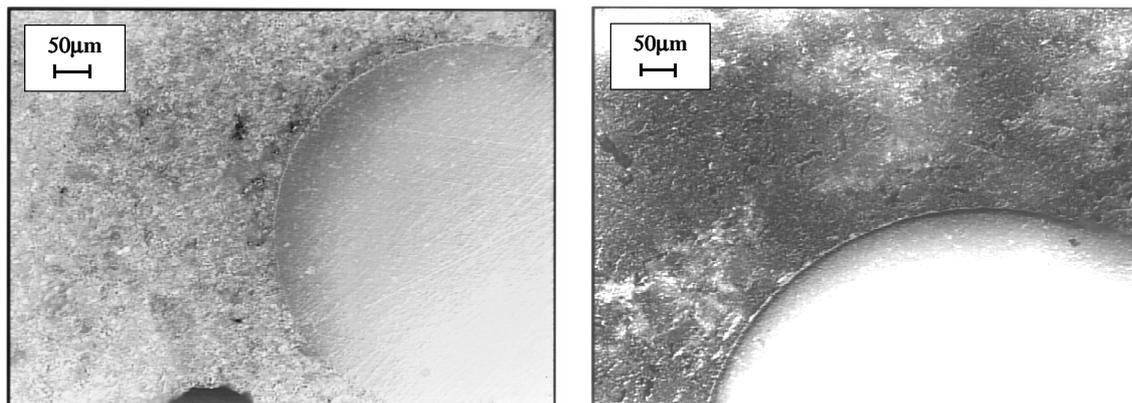


Abbildung 6.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen des reinen Supports Al_2O_3 (links) und des Katalysators Pt(2 Ma.-%)/ Al_2O_3 (rechts)

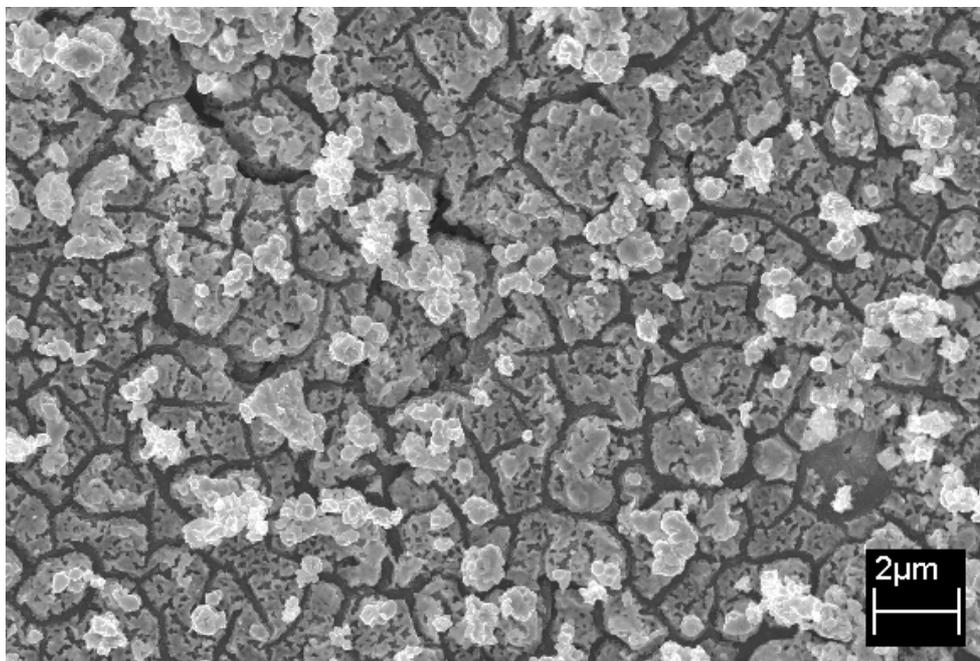


Abbildung 6.3: REM-Aufnahme des Katalysators Pt(2 Ma.-%)/ Al_2O_3

6.1.5 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wird überprüft, ob nach der Pt-Dotierung des Aluminiumoxids die γ -Modifikation erhalten bleibt. Um eine Vergleichbarkeit der Diffraktogramme zu gewährleisten, wurde das reine Aluminiumoxid analog den Präparationsbedingungen des Pt/Al₂O₃ für 2 h bei 550°C konditioniert. Das Diffraktogramm des mit 2 Ma.-% Platin dotieren Aluminiumoxids ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

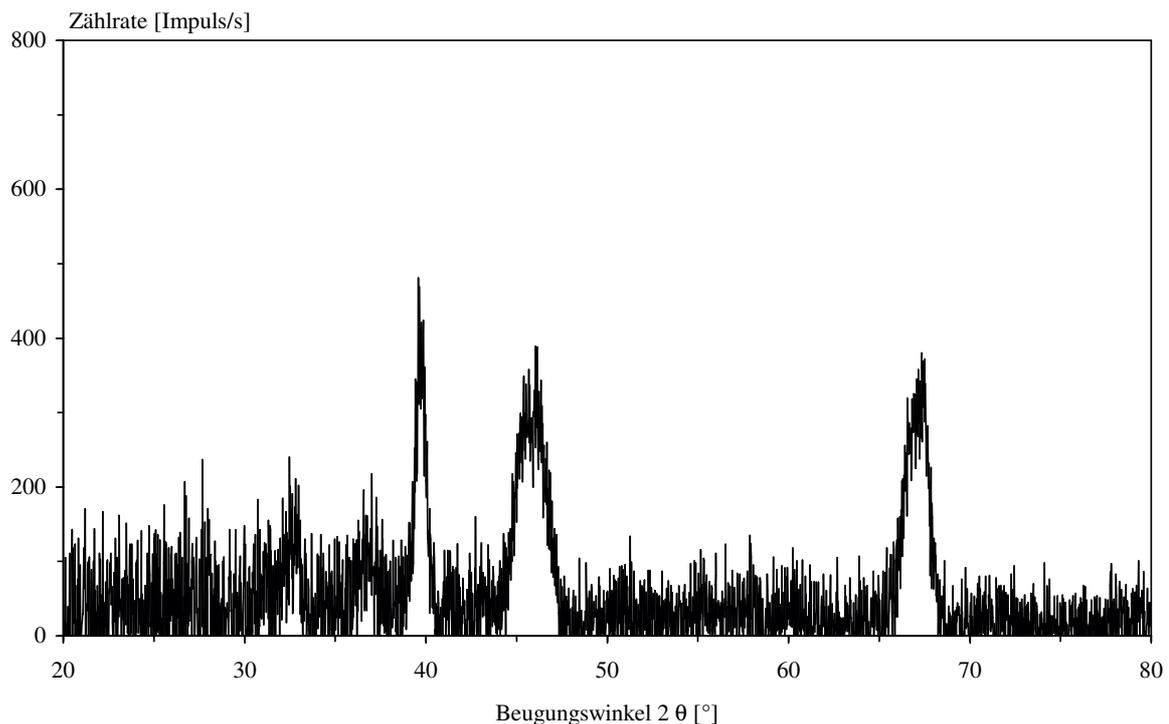


Abbildung 6.4: Röntgendiffraktogramm von 2 Ma.-%Pt/ γ -Al₂O₃ in Abhängigkeit vom Bragg-Winkel 2θ

Das Röntgendiffraktogramm zeigt zwei breite intensive Reflexe bei 45,7 und 67,3° (in 2θ) mit Zählraten von rd. 360 Impulsen/s. Weiterhin sind zwei schwach ausgebildete Signale bei Beugungswinkeln von 32,7 und 36,9° (in 2θ) zu erkennen. Das Beugungsmuster entspricht laut Literaturdaten der γ -Struktur des Aluminiumoxids [59]. Röntgenreflexe des Platins sind im Spektrum bei 46,2 und 39,7° (in 2θ) mit Zählraten von rd. 360 und 470 Impulse/s zu erkennen. Ein weiterer Reflex des Platin bei 67,4° (in 2θ) ist aufgrund des intensiven (440)-Röntgenreflexes des γ -Al₂O₃ im Spektrum nicht zu erkennen [60]. Die Zuordnung der Reflexe des Pt/ γ -Al₂O₃ gemäß den Literaturdaten sowie die ermittelten Netzebenenabstände d sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt. Das Röntgendiffraktogramm des reinen Supports Al₂O₃ ist im Anhang (Abbildung B.2) wiedergegeben. Die Zuordnung der Reflexe entspricht denen des γ -Al₂O₃. Zusätzlich ist in diesem Spektrum ein schwaches Signal (hkl: (222)) des γ -Al₂O₃ bei 39,5° (in 2θ),

welches im Spektrum des Pt/Al₂O₃ aufgrund des intensiven (111)-Reflexes des Platins überdeckt wird, zu erkennen.

Tabelle 6.4: Zuordnung der Röntgenreflexe sowie die ermittelten d -Werte für 2 Ma.-%Pt/ γ -Al₂O₃ [59, 60]

	hkl	Bragg-Winkel in 2θ [°]	d [Å]
γ -Al ₂ O ₃	440	67,3	1,39
	400	45,7	1,98
	311	36,9	2,43
	220	32,7	2,74
Pt	111	39,7	2,27
	200	46,2	1,96

6.1.6 Diskussion der Ergebnisse

In Kapitel 6.1 wird die Synthese und Charakterisierung der Pt/Al₂O₃-Modellkatalysatoren beschrieben. Mit Ausnahme der Untersuchungen zum Einfluss der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit von NO₂ bei der NO/O₂-Reaktion (vgl. Abschnitt 6.3.3.1) und der DRIFTS-Untersuchungen (Abschnitt 6.2.2) kommt ausschließlich der Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃-Katalysator mit dem mittleren Partikeldurchmesser von 0,61 μ m zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit steht nicht die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften des Katalysatorsystems Pt/Al₂O₃ im Vordergrund, sondern die Modellierung des bei der NO-Oxidation am Katalysator ablaufenden Reaktionsgeschehens. Daher kann auf die Synthese von γ -Al₂O₃ mit besonders großer spezifischer Oberfläche [61] oder auf die Variation des Pt-Precursors zur Verbesserung der Metalldispersion verzichtet werden [62]. Den Einfluss unterschiedlicher Pt-Precursoren sowie die Auswirkung verschiedener Substrate auf die Metalldispersion bzw. auf die Metallpartikelgröße untersuchten beispielsweise van den Tillaart et al. [62]. Die Verwendung der kommerziell erhältlichen γ -Al₂O₃-Kugeln in dieser Arbeit hat den Vorteil, dass das Substrat wohl definierte Eigenschaften wie eine einheitliche mittlere Porengröße von ca. 4 nm besitzt bzw. einen gleichmäßigen Partikelradius von 0,61 μ m aufweist. Beide zuletzt genannten Eigenschaften bleiben auch nach der die Synthese abschließenden Konditionierung erhalten. Anhand der Reflexionsmuster der Röntgendiffraktogramme (Abbildungen 6.4 und B.2) des synthetisierten Pt/Al₂O₃-Katalysators und des reinen Substrats wird bestätigt, dass die γ -Modifikation des Al₂O₃ nach der Pt-Dotierung erhalten bleibt. Darüber hinaus wird mittels AAS-Untersuchungen der in die numerische Simulation der NO-Oxidation (vgl. Kapitel 6.4) einfließende und zur Bestimmung der Pt-Dispersion benötigte Aktivkomponentengehalt an Platin bestätigt. Für den Modellkatalysator Pt(2 Ma.-%)/ γ -Al₂O₃ mit einem Partikeldurchmesser von $d_p = 0,61$ μ m

wird ein Platingehalt von 2,1 Ma.% bestimmt. Aus diesem Ergebnis lässt sich schließen, dass sich das gesamte bei der Synthese verwendete $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ zu elementarem Platin umgesetzt hat. Mit Hilfe der CO-Chemisorption wird eine spezifische aktive Platinoberfläche des Katalysators von $5,29 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ bestimmt. Damit fällt die spezifische aktive Platinoberfläche, im Vergleich mit in der Literatur häufig für Wabenkatalysatoren eingestellter Werte, etwas geringer aus. Beispielsweise verwenden Olsson et al. [63] zur Ermittlung kinetischer Daten an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ einen Katalysator mit einer spezifischen aktiven Pt-Oberfläche von $18 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, während Chatterjee et al. [64] zur Simulation der HC-SCR an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ einen beschichteten Wabenkatalysator mit $22 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ einsetzen. Aus den Resultaten der N_2 -Physisorptionsmessungen wird ersichtlich, dass der Katalysator eine sehr einheitliche Mesoporenstruktur mit einem mittleren Porendurchmesser von rund 4 nm besitzt. Die Gesamtoberfläche (Pt + Substrat) wurde nach der BET-Methode bestimmt und besitzt einen Wert von $176 \text{ m}^2/\text{g}$. Beide Werte liegen in den üblichen Größenordnungen die für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der Literatur [61, 65] angeben werden. Die am Lichtmikroskop ermittelte mittlere Pt-Schichtdicke beträgt $5 \mu\text{m}$. Aus den REM-Untersuchen am $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (vgl. Abschnitt 6.1.4) geht hervor, dass das auf dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verteilte Platin eine durchschnittliche Partikelgröße von 200 nm aufweist. Darüber hinaus sind größere Agglomerate mit Durchmessern bis zu $2 \mu\text{m}$ in den Aufnahmen zu erkennen, die sich aus kleineren Pt-Kristalliten zusammensetzen. In [62] wurde ebenfalls die Pt-Verteilung auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untersucht. Die Autoren berichten, dass sich neben kleineren Platinkristalliten ebenfalls größere Pt-Aggregate bilden.

6.2 Sorptionseigenschaften des synthetisierten Katalysators

Entscheidend für mechanistische Untersuchungen bei der Gas/Feststoff-Katalyse ist die Kenntnis über die Beschaffenheit sowie der Sorptionseigenschaften der aktiven Zentren des Katalysators. Mit Hilfe von Experimenten zur Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) können Aussagen über den Gesamtbedeckungsgrad sowie über die Gegenwart verschiedener Sorptionszentren bzw. Adsorptionsspezies getroffen werden. Die adsorbierten Oberflächenspezies werden mittels DRIFTS charakterisiert.

6.2.1 Temperaturprogrammierte Desorption

Zur Durchführung der TPD-Experimente kommen sowohl das reine Substrat Al_2O_3 als auch der Katalysator $\text{Pt}(2 \text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_p = 0,61 \text{ mm}$) zum Einsatz. Durch die Analyse beider Desorptionsspektren kann ermittelt werden, welche Sorptionseigenschaften sich ausschließlich auf die interessierenden Pt-Zentren beziehen. Die Vorbehandlung und die Sättigung der untersuchten Substanzen sowie die anschließende Durchführung der TPD ist in Kapitel 4.1.7 beschrieben. Die Untersuchungen werden mit den Ga-

sen O_2 und CO durchgeführt. Das Erreichen der Sättigung des Katalysators wird daran erkannt, dass die O_2 - bzw. CO-Konzentration am Austritt des Reaktors jeweils gleich der Konzentration am Reaktoreingang ist. Infolge der Behandlung mit NO und NO_2 hat sich in Voruntersuchungen gezeigt, dass die NO_x -Desorptionssignale des Al_2O_3 und der Pt-Aktivkomponente in sehr starkem Ausmaß überlagert sind, so dass keine genaue Zuordnung bzw. Interpretation erfolgen kann.

Durch Integration der bei der TPD erhaltenen Konzentrationsverläufe lassen sich unter Verwendung des in Anhang A.2 beschriebenen Gleichungen die jeweils sorbierten Stoffmengen an O_2 und CO bestimmen.

6.2.1.1 Adsorption von O_2

Zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens von Sauerstoff an Pt(2 Ma.-%)/ Al_2O_3 wird der Katalysator (Masse = 5 g) mit einer Sauerstoffkonzentration von 2 Vol.-% in N_2 bis zur Sättigung beaufschlagt. Um die dissoziative Adsorption von Sauerstoff an Platin zu gewährleisten, wird die Beaufschlagung bei $350^\circ C$ vorgenommen. Die Durchführung der TPD erfolgt mit einer Heizrate von $14 K/min$ und bei einem Volumenstrom von $500 Nml/min$. Das erhaltene Desorptionsspektrum ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

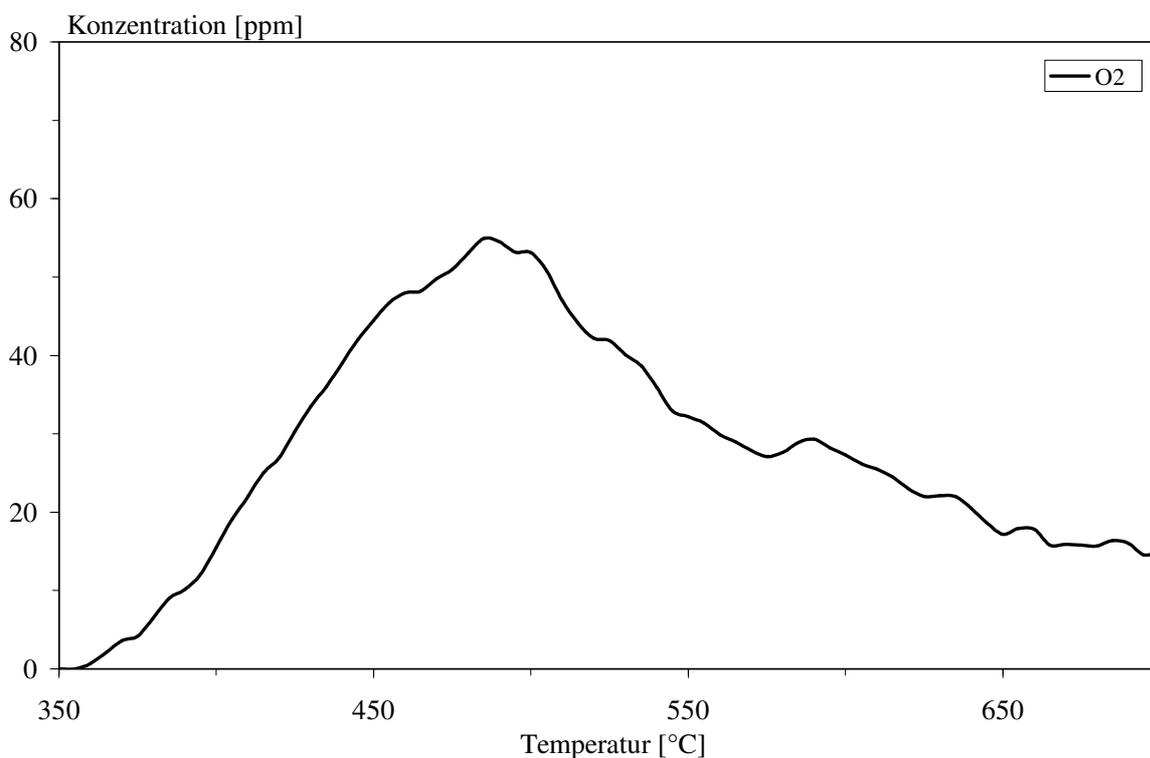


Abbildung 6.5: TPD-Spektrum des Katalysators Pt(2 Ma.-%)/ Al_2O_3 nach Behandlung mit O_2

Hieraus wird ersichtlich, dass bei 487°C ein breites Desorptionsmaximum auftritt, dem eine O₂-Konzentration von ca. 55 ppm entspricht. Ein weiteres weniger ausgeprägtes Konzentrationsmaximum von ca. 30 ppm wird bei einer Temperatur von 592°C registriert. Da sich bei Temperaturen oberhalb 700°C die Struktur des γ -Al₂O₃ ändert, wird die TPD nur bis zu dieser durchgeführt [61]. Die analogen TPD-Experimente an reinem Al₂O₃ (nicht dargestellt) weisen erwartungsgemäß keine Desorptionspeaks auf.

6.2.1.2 Adsorption von CO

Die Experimente zur Temperaturprogrammierten Desorption von CO werden ebenfalls am reinen Support sowie am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ durchgeführt. Die Substanzen (Masse = 1,5 g) werden nach dem Ausheizen mit einer Konzentration von 4 Vol.-% CO in Stickstoff bei einer Temperatur von 30°C bis zur Sättigung behandelt. Zur Desorption des Kohlenmonoxids wird eine Heizrate von 20 K/min und ein Volumenstrom von 100 Nml/min eingestellt. Das TPD-Spektrum des reinen Al₂O₃ ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Aus dem Spektrum wird ersichtlich, dass die CO-Desorption bei ca. 260°C beginnt und bei ca. 342°C ein Konzentrationsmaximum von ca. 54 ppm durchläuft. Oberhalb 342°C nimmt die CO-Konzentration wieder langsam ab. Bei 550°C werden noch ca. 3 ppm CO detektiert. Die Desorption von Kohlendioxid wird nicht beobachtet.

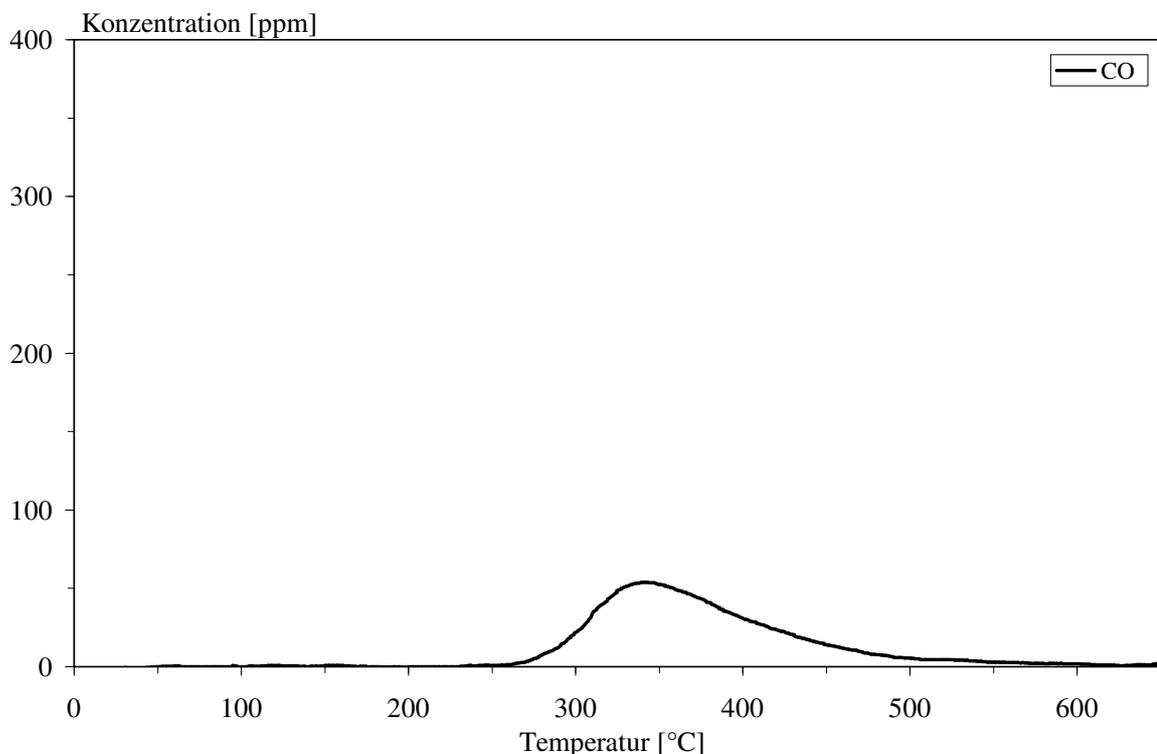


Abbildung 6.6: TPD-Spektrum des reinen Al₂O₃ nach Behandlung mit CO

Das im Fall des mit 2 Ma.-% Platin dotierte Al_2O_3 erhaltenen CO-Desorptionsspektrums ist in Abbildung 6.7 wiedergegeben. Das Spektrum zeichnet sich durch ein ausgeprägtes CO-Konzentrationsmaximum von ca. 250 ppm bei rund 170°C aus. Der Temperaturbereich, in dem CO desorbiert wird, reicht von 45 bis 550°C . Des Weiteren weist der CO-Desorptionsspeak bei rd. 290°C eine Schulter auf. Ein schwach ausgeprägter CO_2 -Desorptionsspeak wird bei Temperaturen zwischen 95 und 295°C registriert. Das Konzentrationsmaximum liegt mit ca. 18 ppm bei 179°C .

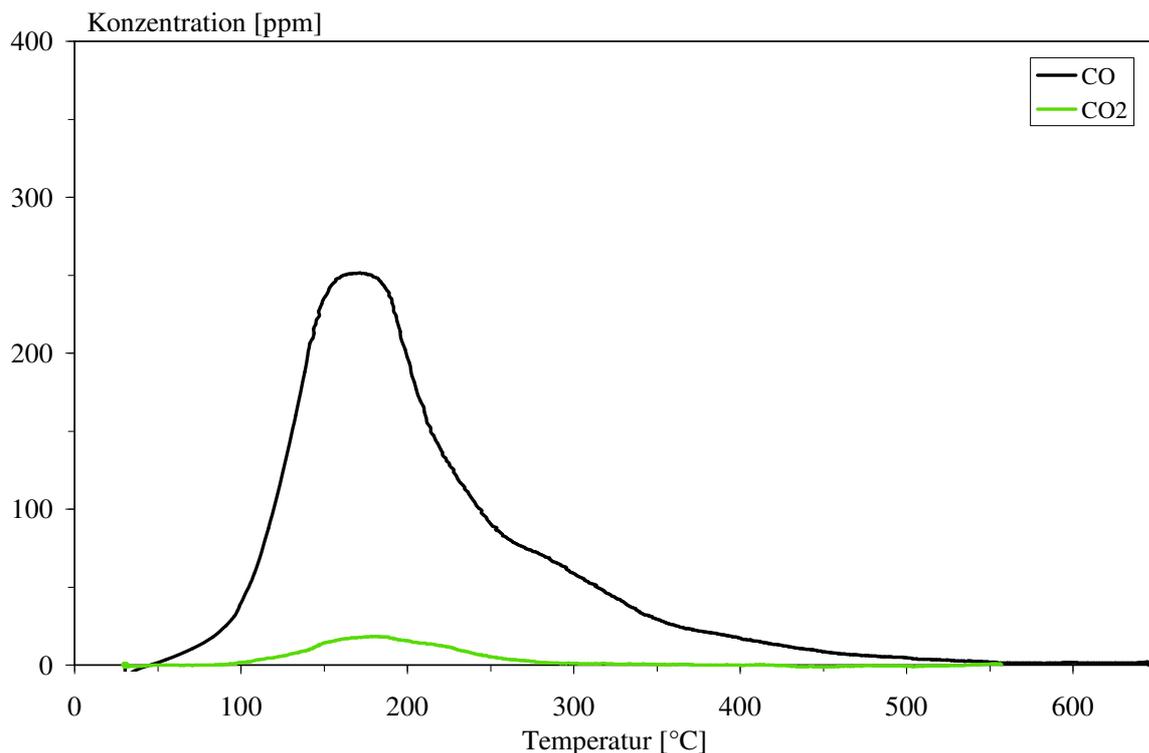


Abbildung 6.7: TPD-Spektrum an $\text{Pt}(2 \text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ nach Behandlung mit CO

6.2.2 DRIFTS-Untersuchungen

Im Folgenden werden die bei der Adsorption von NO , NO_2 , CO und CO_2 an $\text{Pt}(10 \text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ gebildeten Oberflächenspezies mittels DRIFT-Spektroskopie charakterisiert. Die Erhöhung des Plattingehalts gegenüber den in dieser Arbeit üblichen 2 Ma.-% erfolgt im Hinblick auf die Erhöhung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Es hat sich in Voruntersuchungen gezeigt, dass durch Vergrößerung der Pt-Beladung die Reflektivität des $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spektrums nicht wesentlich verringert wird. Gleichzeitig werden unter gleicher experimenteller Voraussetzung an der Probe, die 10 Ma.-% Platin enthält, deutlich schärfere Banden im DRIFT-Spektrum gefunden als im Fall der Probe mit 2 Ma.-% Platin. Offensichtlich liegt dies daran, dass im ersten Fall eine größere Anzahl an aktiven

Zentren vorhanden ist als bei der Pt-Beladung von 2 Ma.-%. Prinzipiell wird immer das gleiche IR-Ergebnis erhalten. Demnach hat die Pt-Beladung keinen Einfluss auf die Art der gebildeten Oberflächenspezies.

Zunächst wird überprüft, ob im für die NO_x - bzw. CO/CO_2 -Adsorption relevanten Wellenzahlenbereich, d.h. zwischen $2400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [66, 67, 68], die $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorprobe selbst Absorptionsbanden aufweist. Hierzu wird die Katalysatorprobe mit Kaliumbromid verdünnt und innig vermischt, um differenziertere Spektren zu erhalten. Der Massenanteil an Katalysator beträgt 10 Ma.-%. Die Verdünnung der Probe mit Kaliumbromid erfolgt nur in diesem Fall, da KBr sehr reaktiv gegenüber NO_x ist und dieses daher die Adsorption der Stickstoffoxide an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ verfälschen würde. Die hergestellte Katalysatormischung wird 5 h bei 500°C im Stickstoffstrom (500 Nml/min) ausgeheizt, um eventuell sorbierte Spezies, wie z.B. H_2O und Kohlenwasserstoffe, zu entfernen. Das bei 30°C in Stickstoffatmosphäre aufgenommene DRIFT-Spektrum (nicht dargestellt) zeigt lediglich Signale bei 3170 und 3540 cm^{-1} , die charakteristisch für (OH)-Valenzschwingungen des Al_2O_3 sind [61, 66]. Weiterhin ist zu beobachten, dass unterhalb 1150 cm^{-1} eine Bande mit hoher Intensität gefunden wird, die Gitterschwingungen des Al_2O_3 zuzuordnen ist [69, 70].

Zur Unterscheidung der durch Adsorption an Platin bzw. an Al_2O_3 gebildeten Oberflächenspezies werden auch in diesem Fall analoge Untersuchungen an reinem Aluminiumoxid durchgeführt. Die pulverförmigen Proben werden zunächst bei 500°C für 2 h im Stickstoffstrom ($\dot{V} = 500\text{ Nml/min}$) ausgeheizt und anschließend auf 30°C abgekühlt. Der zur Beaufschlagung des Substrats mit der gewünschten Gaskomponente verwendete Gesamtvolumenstrom beträgt 20 Nml/min . Als Trägergas wird Stickstoff eingesetzt. In den nachfolgend dargestellten DRIFT-Spektren (Abbildungen 6.8 bis 6.11 bzw. B.3 bis B.5) werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Wellenzahlenbereiche wiedergegeben, die im Vergleich zu den unbehandelten Festkörpern signifikante Unterschiede aufweisen. Die DRIFT-Spektren am reinen Support Al_2O_3 sind im Anhang wiedergegeben (Abbildungen B.3 bis B.5).

6.2.2.1 Adsorption von NO

Zur Adsorption von Stickstoffmonoxid wird der Katalysator $\text{Pt}(10\text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einer NO -Konzentration von 500 ppm in N_2 behandelt. Die Dauer der Sorptionsphase beträgt 20 min . Das nach der Beaufschlagung aufgenommene DRIFT-Spektrum ist in Abbildung 6.8 wiedergegeben. Die intensivste Bande im Spektrum ist bei einer Wellenzahl von 1714 cm^{-1} zu beobachten. Des Weiteren werden zwei Absorptionsbanden mit geringeren Intensitäten bei 1764 und 1787 cm^{-1} detektiert. Alle drei Signale werden auf $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen von NO zurückgeführt, das linear über das N-Atom an unterschiedlich großen Pt-Partikeln koordiniert ist [71, 72, 73, 74, 75]. Eine weitere Bande bei 1483 cm^{-1} wird der Valenzschwingung der verbrückend an Platin koordinierten NO -Spezies zugeschrieben [71]. Das Signal bei 1228 cm^{-1} entspricht der asymmetrischen Streckschwingung von ionischem Nitrit. Die entsprechende symmetrische

Valenzschwingung, die bei rd. 1330 cm^{-1} zu erwarten ist, kann aufgrund ihrer im Allgemeinen geringen Intensität im Spektrum nicht identifiziert werden [61, 67]. Im Wellenzahlenbereich zwischen 1480 und 1660 cm^{-1} werden Absorptionsbanden mit geringer Intensität registriert. Diese Signale werden an Platin sowie an Al_2O_3 ausgebildeten Nitrate-Spezies zugeschrieben [66, 67, 68]. Eine genauere Zuordnung der Banden ist aufgrund der geringen Intensitäten und der ähnlichen Symmetrie der Spezies nicht möglich.

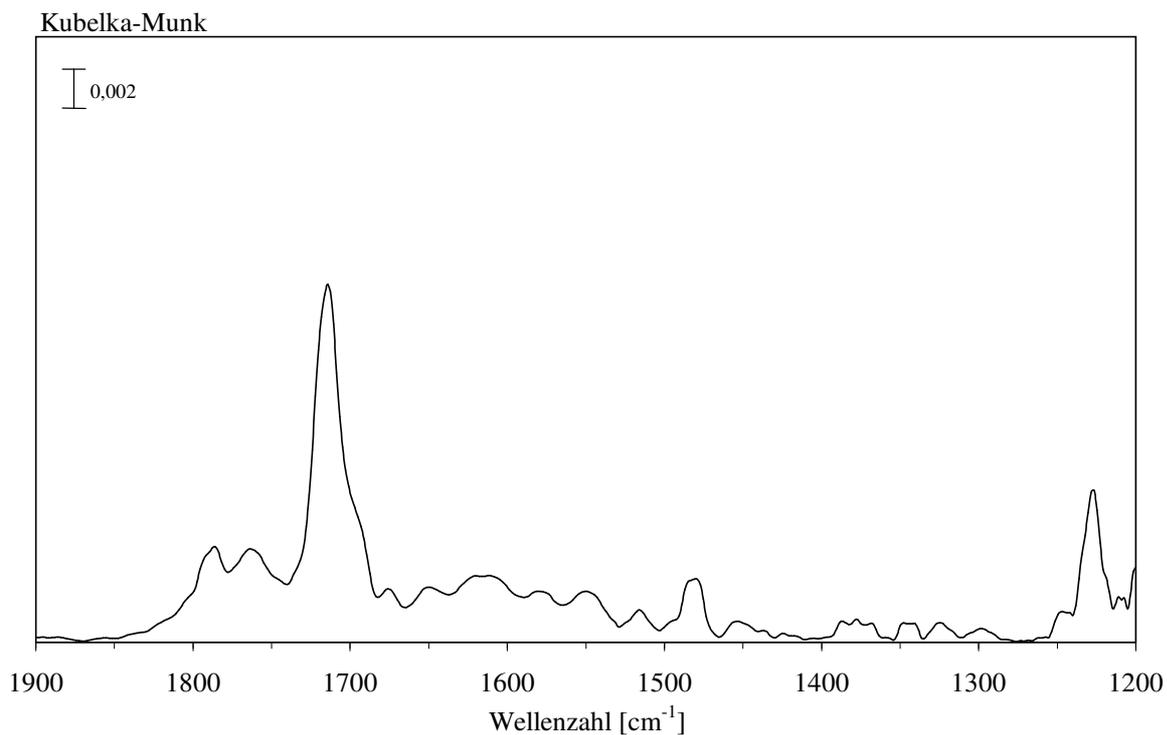


Abbildung 6.8: DRIFT-Spektrum des mit NO behandelten Katalysators $\text{Pt}(10\text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$

In Hinblick auf die Modellierung der Pt-katalysierten NO-Oxidation wird des Weiteren untersucht, bis zu welcher Temperatur das linear an Platin koordinierte NO nachweislich gebildet wird. Hierzu wird unter sonst gleichen Bedingungen die NO-Adsorption bei erhöhter Temperatur durchgeführt. In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse der NO-Adsorption bei 175 und 200°C dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass bei einer Temperatur von 175°C die lineare NO-Oberflächenspezies noch gebildet wird, hingegen kann bei 200°C diese Spezies nicht mehr registriert werden. Die Absorptionsbanden sind gegenüber dem bei 30°C aufgenommenen Spektrums leicht verschoben. Die intensivste Bande des linear koordinierten NO liegt nun bei 1720 cm^{-1} , während die beiden Signale mit geringerer Intensität bei 1743 und 1795 cm^{-1} detektiert werden.

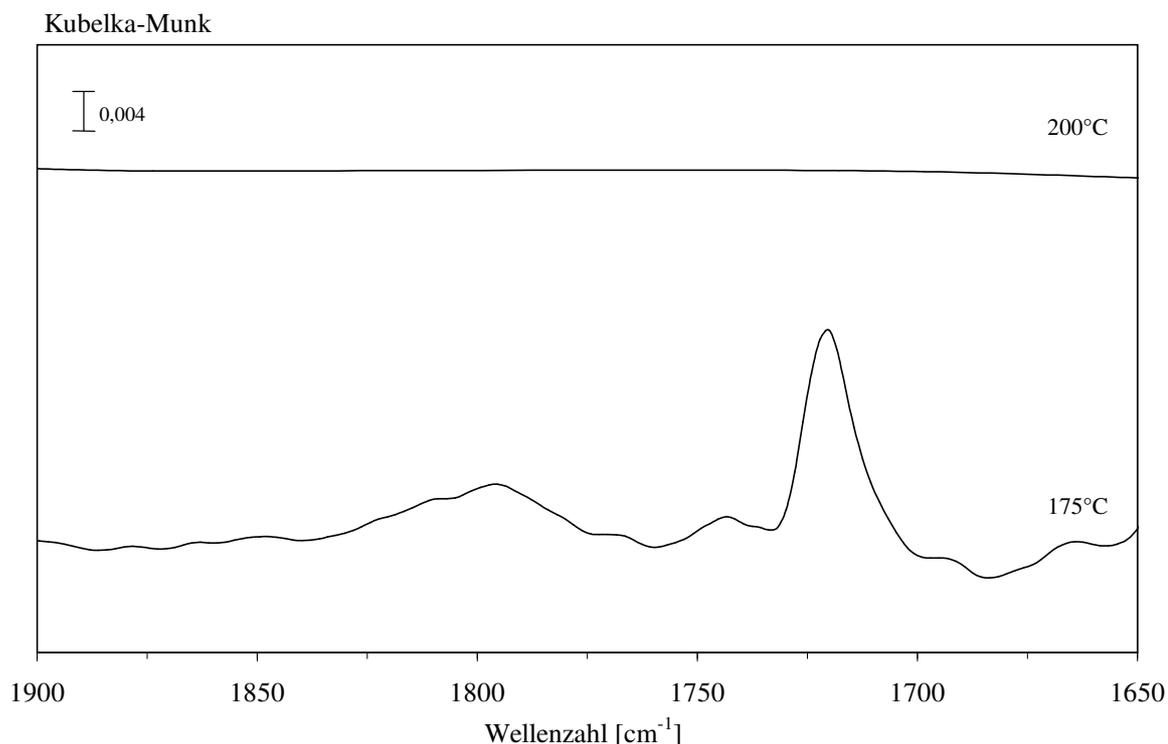


Abbildung 6.9: DRIFT-Spektrum des mit NO behandelten Katalysators Pt(10 Ma.-%)/Al₂O₃ bei einer Temperatur von 175 und 200°C

6.2.2.2 Adsorption von NO₂

Die Sorption von Stickstoffdioxid an Pt(10 Ma.-%)/Al₂O₃ erfolgt mit einer NO₂-Konzentration von 500 ppm in N₂. Die Beaufschlagungsdauer beträgt 20 min. In [Abbildung 6.10](#) ist das erhaltene DRIFT-Spektrum wiedergegeben. Das Spektrum zeigt eine ausgeprägte Bande bei 1720 cm⁻¹. Dieses Signal, welches auch bei der NO-Adsorption beobachtet wird, wird der Valenzschwingung der linear an Platin gebundenen NO-Spezies zugeordnet [71]. Die beiden Banden mit schwächerer Intensität bei 1793 und 1828 cm⁻¹ werden ebenfalls dem an Platin linear gebundenen NO zugeschrieben, wobei die Bindungen an Oberflächenplätzen unterschiedlicher Pt-Partikelgröße stattfinden [71, 72, 73, 74, 75]. Weiterhin sind im Spektrum Banden bei 1644, 1538, 1523, 1317, 1267 und 1203 cm⁻¹ zu beobachten, die an Platin und Al₂O₃ koordinierten Nitratogruppen zuzuschreiben sind. Die Signale bei 1523 und 1267 cm⁻¹ werden der asymmetrischen Valenzschwingung des zweizähligen Nitratokomplexes am Platin zugeordnet [76], während der entsprechende an Aluminium gebundene Komplex bei 1538 und 1317 cm⁻¹ absorbiert [67]. Die Schwingungsbanden bei 1644 und 1203 cm⁻¹ sind auf die Anwesenheit eines am Support Al₂O₃ koordinierten, überbrückenden Nitratokomplex zurückzuführen [77]. Desweiteren wird bei 1396 cm⁻¹ eine Schwingungsbanden registriert, die der asymmetrischen Valenzschwingung des ionischen Nitrats zuge-

schrieben werden kann [78]. Die im DRIFT-Spektrum bei 1457 cm^{-1} auftretende Bande kann der asymmetrischen Valenzschwingung einer an Aluminium gebundenen Nitritspezies zugeschrieben werden [79]. Die Absorptionsbande bei 1238 cm^{-1} ist auf die asymmetrischen Valenzschwingung von ionischem Nitrit zurückgeführt, während das Signal bei 1336 cm^{-1} der entsprechenden symmetrischen Valenzschwingung zuzuordnen ist [61, 67]. Aufgrund der Eigenabsorption des Katalysators Pt(10 Ma.-%)/Al₂O₃ und des großen Signal/Rausch-Verhältnisses ist eine Spektrenanalyse unterhalb von 1150 cm^{-1} nicht möglich.

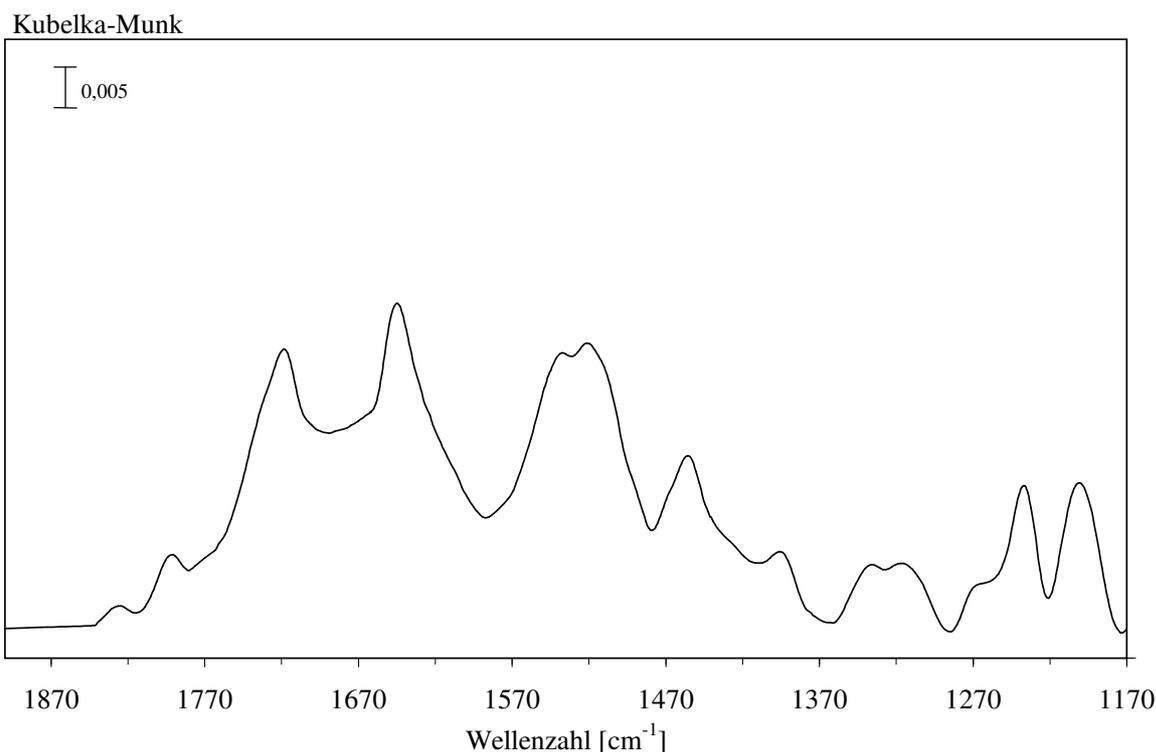


Abbildung 6.10: DRIFT-Spektrum des mit NO₂ behandelten Katalysators Pt(10 Ma.-%)/Al₂O₃

6.2.2.3 Adsorption von CO/CO₂

Die Adsorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid an Pt(10 Ma.-%)/Al₂O₃ kann simultan erfolgen, da die bei der Sorption gebildeten Oberflächenspezies gut differenziert werden können. Die Zusammensetzung des verwendeten Gasgemisches weist eine CO-Konzentration von 500 ppm und einen CO₂-Gehalt von 2 Vol.-% in Stickstoff auf. Die Dauer der Behandlung beträgt 20 min. Die intensivste Bande im erhaltenen DRIFT-Spektrum bei 2092 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung $\nu(\text{CO})$ des linear an Platin gebundenen CO (Abbildung 6.11). Das Signal mit nur schwacher Intensität bei

1849 cm^{-1} wird der Valenzschwingung des überbrückend an Platin koordinierten CO-Molekül zugeschrieben [66, 68, 73]. Weiterhin beobachtet man im Spektrum zwei Banden des überbrückend an Al_2O_3 gebundenen Carbonats. Die beiden Banden werden der im gebundenem Zustand durch Symmetrierniedrigung aufgespaltenen asymmetrischen Valenzschwingung ν_{as} des Komplexes zugeordnet (1655 und 1232 cm^{-1}) [66]. Die weitere Bande dieser Oberflächenspezies, die um rd. 1000 cm^{-1} zu erwarten ist, kann aufgrund der Eigenabsorption des verwendeten Katalysators in diesem Wellenzahlenbereich nicht identifiziert werden. Darüber hinaus weist das intensive Signal bei 1439 cm^{-1} auf die Anwesenheit von ionischem Carbonat (CO_3^{2-}) hin. Die Bande entspricht der symmetrischen Valenzschwingung ν_s der Spezies [66].

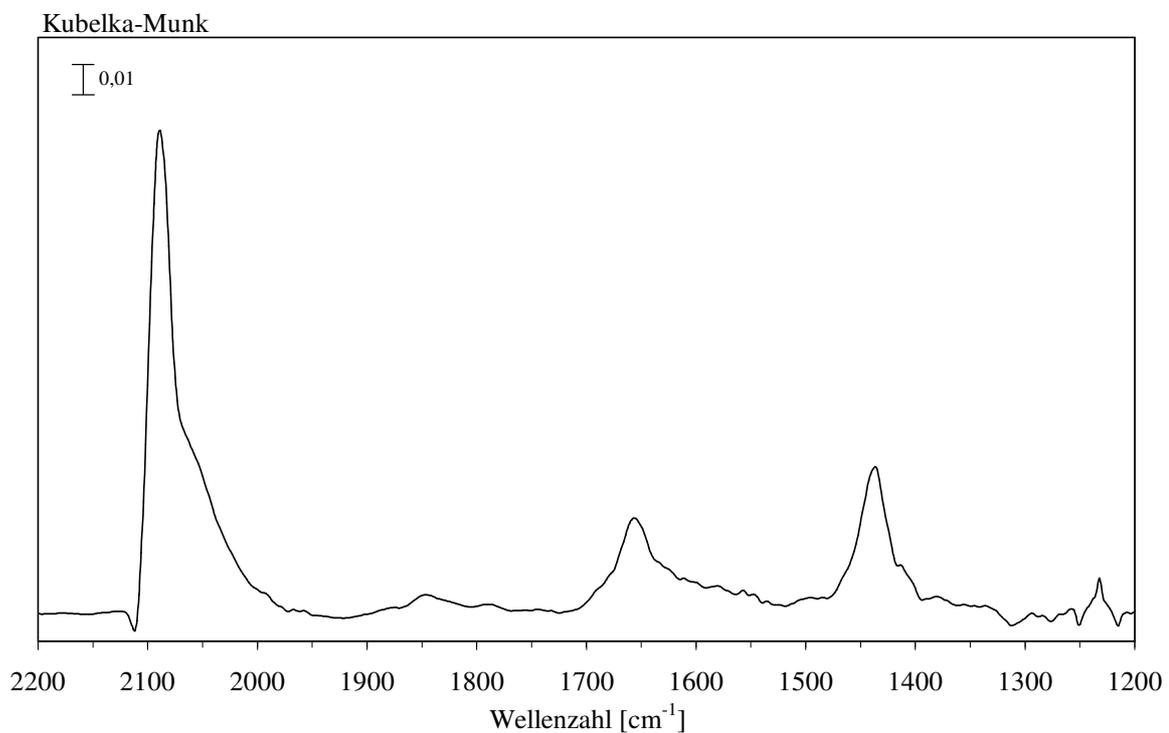


Abbildung 6.11: DRIFT-Spektrum des mit CO/CO_2 behandelten Katalysators $\text{Pt}(10\text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$

6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus den in Abschnitt 6.2.1.1 dargestellten Ergebnissen der O_2 -TPD geht hervor, dass Sauerstoff an Platin adsorbiert, nicht aber am Support Al_2O_3 . Da bei den TPD-Experimenten am reinen Al_2O_3 -Träger kein Sauerstoff detektiert wird, kann gefolgert werden, dass ausschließlich die Adsorption an Platin dissoziativ verläuft. Aus dem Verhältnis der sorbierten Sauerstoffmenge zur Stoffmenge an aktiven Platinzentren ergibt sich der für die Modellierung der O_2 -Desorption benötigte Anfangsbedeckungsgrad

$\theta_0(350^\circ\text{C})$ zu 0,75. In der Literatur [30] wird abhängig von der Adsorptionstemperatur das Auftreten von einem bis zu vier O_2 -Desorptionsmaxima beschrieben. Olsson et al. [30] zeigten, dass sich mit steigender Adsorptionstemperatur die Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen verschieben. Aus Untersuchungen an Pt(111)-Oberflächen geht hervor, dass Sauerstoff im Temperaturbereich von ca. 350 bis 750°C desorbiert [80]. Das in dieser Arbeit vorgestellte Desorptionsspektrum (Abbildung 6.5) weist zwei unterschiedliche Konzentrationsmaxima bei ca. 487°C und 592°C auf. In guter Übereinstimmung mit der Literatur kann das Auftreten dieser beiden Desorptionspeaks mit der Existenz unterschiedlicher Pt-Oberflächenzentren, nämlich einerseits Terrassenplätzen und andererseits Fehlstellenplätzen (defect sites) begründet werden [26, 30]. Die bei höheren Temperaturen nur flach abfallende Desorptionskurve kann mit dem Ansteigen der Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption mit sinkender Sauerstoffbedeckung beschrieben werden (siehe Kapitel 6.4). Bei hoher Sauerstoffbedeckung begünstigen die repulsiven Kräfte benachbarter Sauerstoffatome die Desorption der Sauerstoffspezies [30, 81, 82].

Das im Fall von CO an Pt(2 Ma.-%)/ Al_2O_3 erhaltene Desorptionsspektrum (Abbildung 6.7) zeigt ein CO-Konzentrationsmaximum bei rd. 170°C auf, wobei dieser Desorptionspeak eine Schulter bei rd. 290°C aufweist. Ertl et al. [83] zeigen, dass bei Untersuchungen an Pt(111)-Oberflächen ebenfalls zwei Desorptionsmaxima auftreten, wobei der ausgeprägtere Desorptionspeak bei niedrigeren Temperaturen von der CO-Desorption auf Terrassenplätzen und der bei höheren Temperaturen mit geringerer Konzentration auftretende Desorptionspeak von der CO-Desorption von Stufen oder Fehlstellenplätzen herrührt. Foger et al. [84] berichten bei der CO-Desorption an Pt/ γ - Al_2O_3 vom Auftreten dreier Desorptionspeaks. Dieses Ergebnis interpretieren die Autoren ebenfalls mit der Desorption von verschiedenartigen Pt-Oberflächenplätzen. Ebenfalls könnte die Schulter bei rd. 290°C im CO-TPD-Spektrum (Abbildung 6.7) aus der Überlagerung des am Support adsorbierten CO herrühren, da der Temperaturbereich, in dem Kohlenmonoxid von Al_2O_3 desorbiert wird, von rd. 260 bis 550°C reicht. Wahrscheinlich ist die Existenz des zweiten bei rd. 290°C auftretenden, schwach ausgeprägten CO-Desorptionspeaks aus der Überlagerung beider erwähnten Effekte, nämlich der CO-Desorption von Stufen oder Fehlstellen und der Desorption von Kohlenmonoxid vom Support Al_2O_3 begründet.

Des Weiteren wird im CO-Desorptionsspektrum der Pt/ Al_2O_3 -Katalysatorprobe im Temperaturbereich von 95 bis 295°C Kohlendioxid gebildet. Es kann angenommen werden, dass dieses CO_2 durch die Oxidation von sorbiertem CO mittels sich noch auf der Pt-Oberfläche befindlichen Sauerstoffatomen gebildet wird. Dies wird dadurch begründet, dass Sauerstoff erst oberhalb 700°C restlos von der Pt-Oberfläche desorbiert wird (siehe Abschnitt 6.2.1.1) [80].

Die DRIFTS-Untersuchungen in Abschnitt 6.2.2 machen deutlich, dass bei der Behandlung des Katalysators Pt(10 Ma.-%)/ Al_2O_3 mit Stickstoffmonoxid linear an Platin koordiniertes NO (über N-Atom gebunden), ionisches Nitrit (NO_2^-) und Nitratokomplexe gebildet werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass Stickstoffmonoxid linear als auch

gewinkelt an Metallatome koordinieren kann [74, 76, 85, 86]. In der linearen Form liegt das Stickstoffmonoxid formal als NO^+ vor. Dagegen nimmt man bei der gewinkelten Spezies die Übertragung eines zusätzlichen Elektrons auf das NO an, so dass formal NO^- vorliegt. Der (M-NO)-Bindungswinkel liegt üblicherweise um 120° . Die gewinkelt gebundenen NO-Spezies absorbieren aufgrund der erhöhten Elektronendichte im antibindenden π^* -Orbital und der daraus resultierenden Abnahme der Bindungsstärke bei niedrigeren Wellenzahlen als die lineare Form [85]. Ein weiterer Einfluss auf die Lage der NO-Absorptionsfrequenzen stellt die Größe der Metallpartikel dar. Primet et al. [74] berichten, dass sich bei Abnahme der Partikelgröße die Anzahl der am Metall verfügbaren Elektronen für die π -Rückbindung zum NO-Liganden verringert und somit die NO-Streckschwingungsfrequenz zunimmt. Darüber hinaus wirkt sich die Adsorption von NO an unterschiedlichen Metalloberflächenplätzen entscheidend auf die NO-Absorptionsfrequenz aus. Agrawal et al. [71] führten IR-spektroskopische Untersuchungen zur NO-Adsorption an Pt(111)-Oberflächen mit unterschiedlicher Fehlstellenkonzentration durch. Die Autoren berichten von linear an Terrassenplätzen koordiniertem NO im Wellenzahlbereich zwischen 1702 und 1721 cm^{-1} . Im Gegensatz hierzu wird die Adsorption von linear an Stufen gebundenem NO dem Wellenzahlbereich zwischen 1813 und 1837 cm^{-1} zugeordnet. Des Weiteren wird gewinkeltes, ebenfalls an Stufen koordiniertes Stickstoffmonoxid einem Absorptionsbereich zwischen 1605 und 1640 cm^{-1} zugeschrieben. Darüber hinaus wird von verbrückendem NO berichtet, dessen NO-Schwingungen im Bereich von 1476 bis 1509 cm^{-1} absorbieren.

Die NO-Adsorption an Pt/ Al_2O_3 wurde ebenfalls von Bourane et al. [72] untersucht. Es wird von Schwingungsbanden bei 1765 und 1700 cm^{-1} berichtet, die von linear und gewinkelt an Platin koordiniertem Stickstoffmonoxid resultieren. Andere Autoren [73, 74] ordnen Absorptionsbanden bei 1775 und 1710 cm^{-1} ebenfalls dem linear und gewinkelt an Platin (Pt/ Al_2O_3) gebundenen NO zu. In analogen Untersuchungen am System Pt/ SiO_2 wird ebenfalls die Existenz von linear (1760 cm^{-1}) und gewinkelt (1605 cm^{-1}) an Platin adsorbierten NO postuliert [75].

In der vorliegenden Arbeit ist die Bildung von linear an Platin koordiniertem NO anhand der im DRIFT-Spektrum (Abbildung 6.8) auftretenden Banden bei 1714 , 1764 und 1787 cm^{-1} zu erkennen. Die intensivste der drei Banden bei 1714 cm^{-1} wird in guter Übereinstimmung mit den oben erwähnten Literaturstellen dem linear an Pt-Terrassenplätzen gebundenen NO zugeordnet. Die beiden weiteren Banden mit geringeren Intensitäten bei 1764 und 1787 cm^{-1} werden auf die Anwesenheit unterschiedlicher Pt-Partikelgrößen zurückgeführt und somit auch linear koordiniertem NO zugeordnet [74]. Wie oben erläutert, würde man an Stufen gebundene NO-Spezies bei Wellenzahlen um 1825 cm^{-1} erwarten. Des Weiteren kann die gewinkelte Form ausgeschlossen werden, da diese Spezies bei niedrigeren Wellenzahlen um 1600 cm^{-1} absorbieren. Darüber hinaus stützen die in Abschnitt 6.1.4 beschriebenen REM-Untersuchungen am Pt(2 Ma.-%)/ Al_2O_3 -Katalysator die Zuordnung dieser Banden. Aus der REM-Aufnahme (Abbildung 6.3) ist ersichtlich, dass die Platinpartikel in unterschiedlicher Größenordnung vorliegen. Die Partikelgröße des auf dem Support Al_2O_3 verteilten

Platins erstreckt sich von ca. 200 nm bis zu Agglomeraten mit mittleren Durchmessern von $2\ \mu\text{m}$. Die im Spektrum bei $1483\ \text{cm}^{-1}$ auftretende Absorptionsbande kann nach [71] der verbrückten NO-Spezies zugeordnet werden. Die in Abschnitt 6.2.2.1 durchgeführten Untersuchungen zur thermischen Stabilität der linear an Platin gebundenen NO-Spezies zeigen, dass oberhalb 200°C dieser Oberflächenkomplex nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dieses Ergebnis stützt den in Kapitel 6.4 postulierten Eley-Rideal-Mechanismus für die Pt-katalysierte NO-Oxidation mittels Sauerstoff (siehe Diskussion 6.4.4). Darüber hinaus wird die Bande bei $1228\ \text{cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur [61, 67] der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ von ionischem Nitrit zugeordnet. Die entsprechende symmetrische Streckschwingung $\nu_s(\text{NO}_2)$ ist bei einer Wellenzahl um $1330\ \text{cm}^{-1}$ zu erwarten. Da diese Schwingungsbande im Allgemeinen von geringer Intensität ist, hebt sich diese Bande im aufgenommenen DRIFT-Spektrum (Abbildung 6.8) nicht vom Grundrauschen ab. Die Absorptionsbanden im Wellenzahlenbereich zwischen 1480 und $1660\ \text{cm}^{-1}$ werden Nitratokomplexen zugeschrieben [66, 67, 68]. Aufgrund der geringen Intensitäten und der ähnlichen Symmetrien wird auf eine genauere Zuordnung der Banden verzichtet.

Aus den Untersuchungen (vgl. Abschnitt 6.2.2.2) der Adsorption von Stickstoffdioxid an Pt(10 Ma.-%)/ Al_2O_3 geht hervor, dass ebenfalls linear an Platin koordiniertes NO, ionisches Nitrit (NO_2^-), Nitrito- und Nitratokomplexe gebildet werden. Im Vergleich zu den Experimenten zur NO-Adsorption treten im entsprechenden DRIFT-Spektrum (Abbildung 6.10) der NO_2 -Sorptions zusätzliche Adsorptionsbanden bei 1644 , 1538 , 1523 , 1457 , 1396 , 1336 , 1317 , 1267 und $1203\ \text{cm}^{-1}$ auf. Die Absorptionsbanden des linear an Platin koordinierten NO sind im Spektrum an den Wellenzahlen bei 1720 , 1793 und $1828\ \text{cm}^{-1}$ zu erkennen. Die intensivste der drei Banden bei $1720\ \text{cm}^{-1}$ ist analog der Adsorption von NO dem an Terrassenplätzen gebundenen NO-Komplex zuzuschreiben. Da im Gegensatz zur NO-Adsorption die beiden Banden mit geringeren Intensitäten zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, werden diese dem an Stufen koordinierten linearen NO zugeordnet. Die Charakterisierung dieser linearen NO-Komplexe erfolgt anhand der oben erwähnten Literaturstellen. Die Existenz der Nitratokomplexe ist an der Aufspaltung der ν_{as} -Schwingungsbande zu erkennen. Die Aufhebung der Entartung entsteht durch die Erniedrigung der Symmetrie des gebundenen Nitratliganden (C_{2v}) gegenüber der D_{3h} -Symmetrie des freien Ions. Die Aufspaltung der asymmetrischen Valenzschwingung ν_{as} nimmt in der Reihenfolge verbrückend > zweizählig > einzählig ab. Im vorliegenden Fall werden die beiden Banden bei 1644 und $1203\ \text{cm}^{-1}$ dem am Aluminium verbrückend koordinierten Nitratokomplex zugeordnet. Die Aufspaltung der ν_{as} -Schwingung beträgt $441\ \text{cm}^{-1}$. Anderson et al. [77] berichten ebenfalls, dass bei der NO_2 -Adsorption an Al_2O_3 ein überbrückender Nitratokomplex entsteht. Die Autoren ordnen die erhaltenden Banden bei 1590 und $1230\ \text{cm}^{-1}$ dieser Spezies zu. Die Schwingungsbanden bei 1523 und $1267\ \text{cm}^{-1}$ deuten auf die Anwesenheit eines zweizähligen Nitratokomplexes am Platin hin. Die Aufspaltung der asymmetrischen Valenzschwingung des Komplexes beträgt $256\ \text{cm}^{-1}$. In [76] wird

die NO₂-Adsorption an Pt/SiO₂ beschrieben. Eine Schwingungsbande bei 1545 cm⁻¹ wird von den Autoren einem an Platin koordinierten zweizähligen Nitratokomplex zugeschrieben. Die im Spektrum bei 1538 cm⁻¹ und 1317 cm⁻¹ registrierten Schwingungsbanden werden dem entsprechenden an Aluminium gebundenen zweizähligen Nitratokomplex zugeordnet [67]. In diesem Fall beträgt das Splitting der ν_{as} 221 cm⁻¹. Nach Parkyns et al. [78], die ebenfalls die NO_x-Adsorption an Al₂O₃ untersuchten, kann die im aufgenommenen DRIFT-Spektrum (Abbildung 6.10) bei 1396 cm⁻¹ gefundene Bande der asymmetrischen Valenzschwingung des ionischen Nitrats zugeordnet werden. Eine weitere Bande bei 1457 cm⁻¹ kann der asymmetrischen Valenzschwingung eines an Aluminium koordinierten einzähligen Nitritokomplex zugeschrieben werden. Centi et al. [79] ordnen eine Absorptionsbande bei 1460 cm⁻¹ ebenfalls dieser Spezies zu. Weiterhin beobachtet man zwei Banden von ionischem Nitrit, die in Übereinstimmung mit der Literatur [61, 67] der symmetrischen (1336 cm⁻¹) und der asymmetrischen (1238 cm⁻¹) Valenzschwingung zugeordnet werden.

Im Fall der CO-Adsorption an Platin ist bekannt, dass Kohlenmonoxid sowohl linear als auch überbrückt an das Metall koordiniert [66, 68, 73]. Beispielsweise berichten Levy et al. [73] von einer Absorptionsbande für die linear an Platin (Pt/Al₂O₃) koordinierte CO-Spezies bei 2075 cm⁻¹. Die Anwesenheit der verbrückten Form wird einer Bande bei 1850 cm⁻¹ zugeschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird die linear gebundene CO-Spezies einer Wellenzahl bei 2092 cm⁻¹ und das verbrückend gebundene CO-Molekül einer Bande bei 1849 cm⁻¹ zugeordnet. Die experimentellen Befunde der CO₂-Adsorption der vorliegenden Arbeit (vgl. Abschnitt 6.2.2.3) stehen ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [66, 68]. Durch Vergleich mit der CO₂-Adsorption am reinen Support Al₂O₃ und den oben erwähnten Literaturstellen werden die im entsprechenden DRIFT-Spektrum (Abbildung 6.11) bei 1655 und 1232 cm⁻¹ erhaltenen Banden der aufgrund von Symmetrierniedrigung im gebundenem Zustand aufgespalten asymmetrischen Valenzschwingung des überbrückend an Aluminiumoxid koordinierten Carbonatkomplex zugeschrieben. Die weitere bei rd. 1000 cm⁻¹ zu erwartende Bande dieser Oberflächenspezies kann aufgrund der Eigenabsorption des verwendeten Katalysators in diesem Wellenzahlenbereich nicht identifiziert werden. Ionisches Carbonat wird einem Signal bei 1439 cm⁻¹ zugeordnet.

6.3 Untersuchung der Mikrokinetik des NO/O₂-Reaktionssystems

Im Folgenden wird die Mikrokinetik der Pt-katalysierten NO-Oxidation mittels Sauerstoff im Kreislaufreaktor eingehend untersucht. Bei diesen Experimenten kommt ein sauerstoffreiches Modellabgas zum Einsatz, welches an die Zusammensetzung des Abgases eines typischen Dieselmotors angelehnt ist. In Hinblick auf die systematische Untersuchung des Reaktionssystems wird zunächst die Oxidation von NO mittels Sau-

erstoff ohne weitere Abgaskomponenten untersucht. Des Weiteren werden Untersuchungen zum Sauerstoffeinfluss auf die NO-Oxidation durchgeführt. Zudem wird der Einfluss der Abgaskomponenten CO, CO₂ und H₂O auf die Oxidation des Stickstoffmonoxids ermittelt. Abschließend wird die Kinetik der NO/O₂-Reaktion in Gegenwart aller oben erwähnten Abgaskomponenten bestimmt (siehe Tabelle 6.5).

6.3.1 Festlegung des Versuchsraums

Zur Ermittlung kinetischer Daten müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Um überhaupt die Angabe einer exakten Reaktionstemperatur zu ermöglichen, muss der gesamte Katalysator isotherm betrieben werden. Ebenso sollten keine Konzentrationsgradienten entlang des Katalysators auftreten. Dies macht eine eindeutige Zuordnung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit zu den jeweiligen Versuchsbedingungen möglich. Durch den Einsatz des ideal betriebenen Kreislaufreaktors wird die Gradientenfreiheit für die Temperatur und die Konzentration sichergestellt [87, 88]. In Abschnitt 6.3.2 wird der verwendete Kreislaufreaktor daher auf seine Idealität geprüft. Neben den eigentlichen Vorgängen an der Oberfläche (Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption) können auch Stoff- und Wärmetransportvorgänge auftreten. Um sicher zu gehen, dass diese Prozesse unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht geschwindigkeitsbestimmend sind, wird in Kapitel 6.3.3 experimentell sowie rechnerisch abgeschätzt, ob diese Vorgänge die Kinetik beeinflussen.

Auf der Grundlage der oben erwähnten und in den Kapiteln 6.3.2 und 6.3.3 untersuchten Grundvoraussetzungen zur Messung der Mikrokinetik werden in Voruntersuchungen die optimalen Versuchsbedingungen ermittelt. Hierzu gehören die Eduktkonzentrationen, der Gesamtvolumenstrom, das Kreislaufverhältnis des Reaktors sowie die geeignete Schütthöhe bzw. Einwaage des Katalysators. Die Zusammensetzung der Eduktgase sowie die ermittelten Versuchsparameter sind in Tabelle 6.5 dargestellt. Im Fall der Untersuchungen zum Einfluss der Abgaskomponenten CO, CO₂ und H₂O auf die NO-Oxidation mittels Sauerstoff wird es im Hinblick auf die Modellierung und Simulation der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas als ausreichend angesehen, dass lediglich eine ausgewählte Konzentration der jeweiligen Gaskomponente bei den Experimenten eingesetzt wird.

Die kinetischen Untersuchungen werden am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ sowie am reinen Träger Al₂O₃ (jeweils $d_p = 0,61$ mm) durchgeführt. Da der Al₂O₃-Träger bei Temperaturen oberhalb 250°C eine nicht zu vernachlässigende NO₂-Bildung aufweist (vgl. Abschnitt 6.3.4), werden diese Konzentrationswerte von den entsprechenden Daten des Pt-haltigen Katalysators subtrahiert. Dadurch wird sichergestellt, dass ausschließlich die Kinetik der eigentlichen Aktivkomponente Platin berücksichtigt ist. Im folgenden werden lediglich die korrigierten Rohdaten ($c(\text{NO}_x)$) dargestellt, die im Hinblick auf die anschließende Simulation nicht in Reaktionsgeschwindigkeiten umgerechnet werden. Als Katalysatormasse wird 1 g eingesetzt, während der Eingangsvolumenstrom

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Versuchsbedingungen

Katalysator	Pt(2 Ma.-%)/Al ₂ O ₃				
Al ₂ O ₃ -Durchmesser	0,61 mm				
Katalysatormasse	1 g				
Trägergas	Stickstoff				
Volumenstrom	400 Nml/min				
Kreislaufverhältnis	80				
Temperaturbereich	150-500°C				
Eduktgase	NO [ppm]	CO [ppm]	CO ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]
Messreihe 1	500	-	-	-	6
Messreihe 2	500	-	-	-	1,5, 3
Messreihe 3	500	500	-	-	6
Messreihe 4	500	-	6	-	6
Messreihe 5	500	-	-	6	6
Messreihe 6	500	500	6	6	6

400 Nml/min beträgt. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 150 bis 500°C, d.h. im Bereich typischer Abgastemperaturen von Dieselmotoren. Die einzelnen Messpunkte werden unter stationären Reaktionsbedingungen aufgenommen. Da die NO₂-Adsorption am verwendeten Al₂O₃-Träger sehr langwierig ist und daher zur Aufnahme der einzelnen Messpunkte, bei niedrigen Temperaturen, zum Erreichen der Stationarität mehrere Stunden benötigt werden, sollte die Anzahl der Messungen auf das notwendige Maß reduziert werden. In Hinblick auf die numerische Simulation der Messergebnisse wird die stufenförmige Untersuchung des Temperaturbereichs in 25°C-Schritten als geeignet angesehen. Die nachfolgend aufgeführten Messergebnisse entsprechen Mittelwerten aus mindestens drei Messungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den dargestellten Diagrammen die Messwerte durch Linien verbunden. Auf eine Darstellung der CO/CO₂-Konzentrationen in den entsprechenden Diagrammen wird verzichtet, da im gesamten untersuchten Temperaturbereich, unter den gewählten Versuchsbedingungen, CO stets vollständig zu CO₂ umgesetzt wird.

6.3.2 Charakterisierung des Kreislaufreaktors

Die Ermittlung der kinetischen Daten aus den am Kreislaufreaktor gemessenen Konzentrationen an NO_x der NO/O₂-Reaktion ist nur dann korrekt, wenn der verwendete Kreislaufreaktor das Verweilzeitspektrum des idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors zeigt. Zur Überprüfung der Idealität wird zum Zeitpunkt $t = 0$

die Konzentration einer Markierungssubstanz i , im vorliegenden Fall wird N_2O verwendet, vom Wert null auf den Wert c_i^{ein} sprungartig geändert, wobei der Reaktor mit einem bestimmten Ausgangssignal reagiert. Aus der Stoffbilanz für die Markierungssubstanz lässt sich die Verweilzeitsummenfunktion berechnen. Unter der berechtigten Voraussetzung, dass keine Reaktion stattfindet gilt für die Stoffbilanz:

$$\frac{dc_i^{\text{aus}}}{dt} = \frac{c_i^{\text{ein}}}{\tau} - \frac{c_i^{\text{aus}}}{\tau} \quad (6.1)$$

Durch Integration von Gleichung 6.1 im Zeitintervall von $t = 0$ bis $t = t$ erhält man mit der Anfangsbedingung $c_i^{\text{aus}} = 0$ und der Einführung der normierten Verweilzeit $\theta = \frac{t}{\tau}$ die Verweilzeitsummenfunktion $F(\theta)$:

$$F(\theta) = 1 - \exp(-\theta) \quad (6.2)$$

Die Verweilzeitsummenfunktion gibt also den Anteil des Reaktantenstroms an, der zwischen $t = 0$ und der Zeit t den Reaktor wieder verlassen hat. Die mittlere Verweilzeit τ berechnet sich aus der experimentell bestimmten Verweilzeitsummenfunktion wie folgt:

$$\tau = \int_0^1 t dF(\theta) \quad (6.3)$$

Die Versuchsbedingungen für die Prüfung des idealen Verhaltens des Kreislaufreaktors sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt.

Tabelle 6.6: Versuchsbedingungen für die Untersuchung der Idealität des Kreislaufreaktors

Trägergas	N_2
Eingangsvolumenstrom	400 Nml/min
Kreislaufverhältnis	80
Eingangsgröße	500 ppm N_2O

In Abbildung 6.12 sind sowohl die experimentell ermittelte sowie die über Gleichung 6.2 berechnete Verweilzeitsummenfunktionen über der normierten Verweilzeit aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Werte für die Verweilzeitsummenfunktionen weniger als 10% voneinander abweichen. Die gute Übereinstimmung beider Summenkurven erlaubt es, den in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten Kreislaufreaktor als idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessel zu bilanzieren.

Somit kann von einer idealen Durchmischung des Reaktionsgemisches ausgegangen werden. Die aus der experimentell ermittelten Verweilzeitsummenfunktion nach Gleichung 6.3 berechnete mittlere Verweilzeit τ beträgt 39 s. Für das Kreislaufverhältnis φ wird ein Wert von 80 ermittelt (vgl. Abschnitt 3.4.1).

Neben dem Verweilzeitverhalten muss ebenso die Temperaturhomogenität des Kreislaufreaktors gewährleistet sein. Diese Eigenschaft wird bei den jeweiligen Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 6.5) durch das Messen der Temperaturdifferenz oberhalb und unterhalb des Katalysators überprüft. Die ermittelte Temperaturdifferenz liegt bei allen durchgeführten Versuchen im Rahmen der Messgenauigkeit der verwendeten NiCr-Ni-Thermoelementen von $\pm 1^\circ\text{C}$. Somit kann für den verwendeten Kreislaufreaktor isothermes Verhalten angenommen werden.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass der für die experimentellen Untersuchungen aufgebaute Kreislaufreaktor als gradientenfreier Reaktor mit dem Verhalten eines idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessels anzusehen ist.

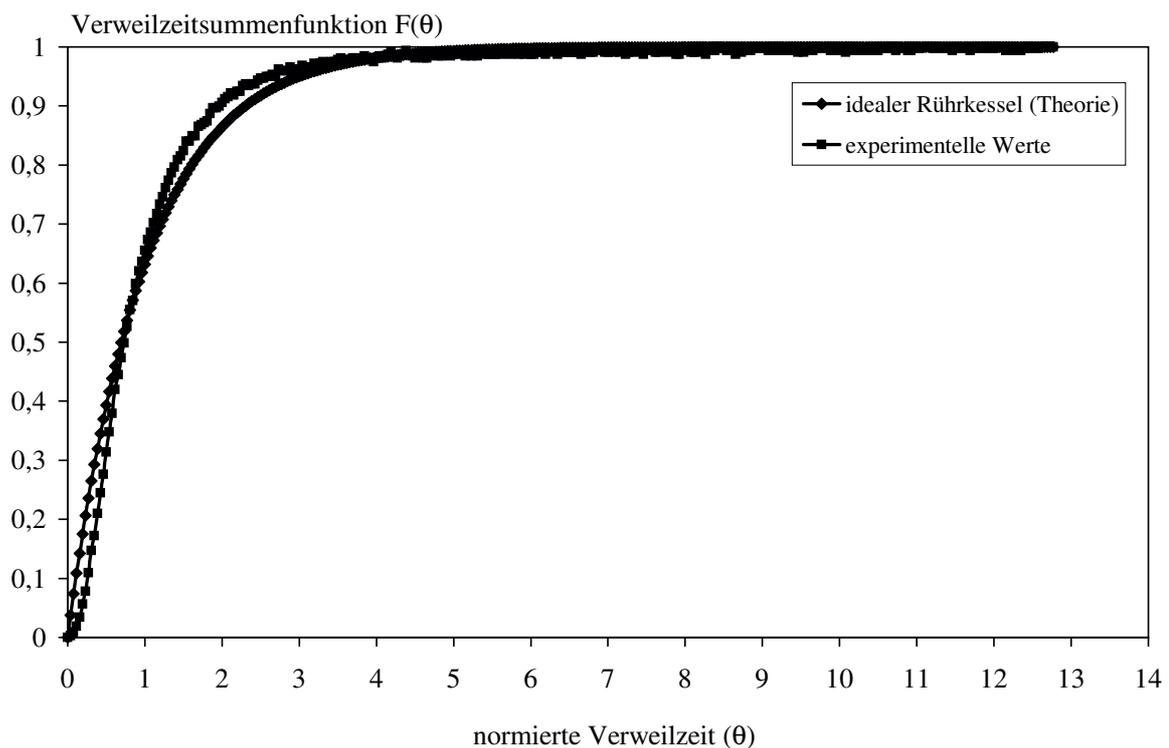


Abbildung 6.12: Vergleich des experimentellen Verweilzeitverhaltens des Kreislaufreaktors mit dem theoretisch vorhergesagten Verhalten des idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessels

6.3.3 Einfluss von Stofftransportvorgängen

6.3.3.1 Experimentelle Überprüfung von Porendiffusionseinflüssen

Um den Einfluss des Stofftransports im Inneren der Poren des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln, werden Versuche zur NO-Oxidation mittels Sauerstoff am Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃-Katalysator durchgeführt, der allerdings unterschiedliche Durchmesser ($d_p = 0,35$ bis $0,50$ und $0,61$ mm) aufweist. Die übrigen Versuchsbedingungen werden hierbei konstant gehalten. Die Untersuchungen erfolgen unter realistischen Modellabgasbedingungen (siehe Tabelle 6.5 Messreihe 6) bei 200, 300, 400 und 500°C. In Abbildung 6.13 ist die nach Gleichung 3.12 berechnete Reaktionsgeschwindigkeit der NO₂-Bildung als Funktion der Temperatur für die beiden Katalysatoren mit unterschiedlichem mittlerem Partikeldurchmesser d_p dargestellt. Die Werte von r_{NO_2} weichen für beide untersuchte Partikelgrößen weniger als 10% voneinander ab. Nach dieser experimentelle Abschätzung ist folglich nicht mit einer Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion zu rechnen. Im Fall einer Transportlimitierung durch Porendiffusion wäre aufgrund des höheren Porenanteils beim Katalysator mit größerem Partikeldurchmesser eine geringere NO₂-Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

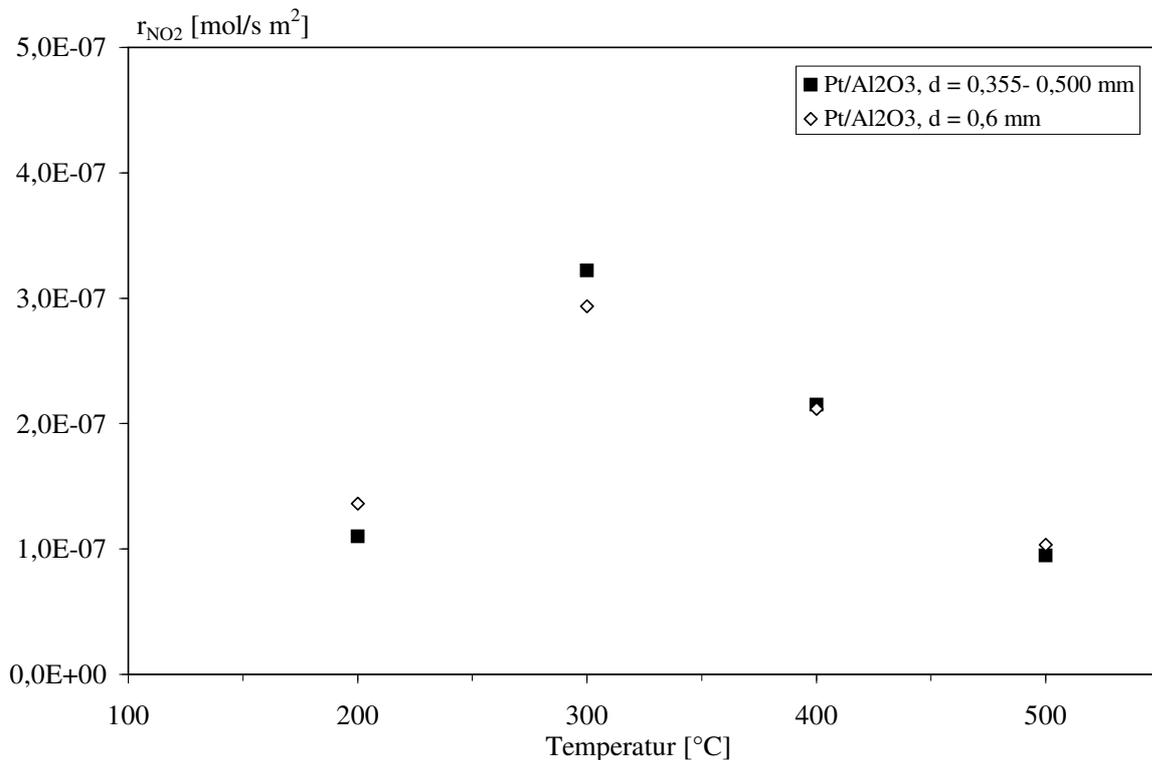


Abbildung 6.13: NO₂-Reaktionsgeschwindigkeit an Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern als Funktion der Temperatur

6.3.3.2 Rechnerische Überprüfung von Stofftransportvorgängen

Die rechnerische Abschätzung von Stofftransporteinflüssen erfolgt mittels der in Kapitel 3.5 beschriebenen Kriteriengleichungen. Zur Überprüfung des Filmdiffusionseinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit von NO und NO₂ kommt das Kriterium von Mears (Gleichung 3.20) zum Einsatz. Dazu müssen zunächst die Stoffübergangskoeffizienten k_g der Komponenten NO und NO₂ bestimmt werden. Diese lassen sich nach Gleichung 3.21 mit Kenntnis des binären Diffusionskoeffizienten D_{12} berechnen. D_{12} lässt sich auf der Grundlage der kinetischen Gastheorie unter Zuhilfenahme der beiden Kraftkonstanten ϵ_{12} und σ_{12} des Lennard-Jones-Potentials ermitteln. Die zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten ermittelten Werte für Ω_{12} , D_{12} , ν , der Re-Zahl sowie der Sc-Zahl sind für vier ausgewählte Temperaturen im Anhang in den Tabellen A.1 und A.2 wiedergegeben.

Zur Abschätzung des Stofftransporteinflusses durch Porendiffusion im Katalysatorpellet wird das Weisz-Kriterium (Gleichung 3.26) verwendet. Hierzu müssen die Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_k für die beiden Reaktanten NO und NO₂ bestimmt werden. Die ermittelten Werte für D_k sind für vier Temperaturen in den Tabellen A.3 und A.4 im Anhang aufgeführt. Das relative Porenvolumen ϵ_p von 0,52 wird aus den N₂-Physisorptionsmessungen erhalten. Für den Tortuositätsfaktor τ wird in Übereinstimmung mit der Literatur ein Wert von 3 angenommen [31, 89].

Durch Kenntnis der ermittelten Werten für k_g und D_k kann nun anhand der Kriteriengleichungen (3.20 und 3.26) überprüft werden, ob die ermittelten kinetischen Daten durch den Einfluss äußerer oder innerer Stofftransportvorgänge verfälscht werden. In Tabelle 6.7 sind die am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ ($d_p = 0,61$ mm) für NO und NO₂ mittels der Kriteriengleichungen berechneten Maximalwerte wiedergegeben. Weiterhin ist der Wert aufgeführt, bei dessen Überschreitung eine Stofftransporthemmung vorliegt.

Tabelle 6.7: Ermittelte ungünstigste Werte bei der Überprüfung von Stofftransporteinflüssen anhand von Kriteriengleichungen nach Mears (Filmdiffusion) und Weisz (Porendiffusion)

Katalysator Pt/Al ₂ O ₃	Limitierung durch Filmdiffusion, wenn Wert > 0,15	Limitierung durch Porendiffusion, wenn Wert > 1
NO	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,77
NO ₂	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,43

Aus Tabelle 6.7 geht hervor, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 6.5 Messreihe 6) mit keiner Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten von NO und NO₂ durch Filmdiffusion oder Porendiffusion zu rechnen ist. Die Abschätzung des Einflusses der Porendiffusion nach dem Kriterium von Weisz bestätigt damit die

in Abschnitt 6.3.3.1 durchgeführte experimentelle Überprüfung zum Porendiffusions- einfluss.

6.3.4 Blindreaktionen

Vor den eigentlichen kinetischen Untersuchungen muss zunächst überprüft werden, ob Blindreaktionen im Reaktionssystem auftreten. Als Blindreaktionen werden alle Reaktionen bezeichnet, die nicht durch den Katalysator bewirkt werden. Hierzu gehören homogene Gasphasenreaktionen, durch die Wand verursachte Reaktionen sowie im vorliegenden Fall die Reaktionen, die vom reinen Trägermaterial Al_2O_3 ausgelöst werden. Zur Untersuchung des Einflusses dieser Reaktionen wird unter den in Kapitel 6.3.1 festgelegten Versuchsbedingungen die Aktivität im leeren Kreislaufreaktor sowie an reinem Al_2O_3 gemessen. Aufgrund der enormen Datenmenge werden hier nur die Ergebnisse mit den Versuchsbedingungen der Messreihe 1 (siehe Tabelle 6.5) dargestellt. Abbildung 6.14 zeigt die Ergebnisse am leeren Kreislaufreaktor sowie an Al_2O_3 .

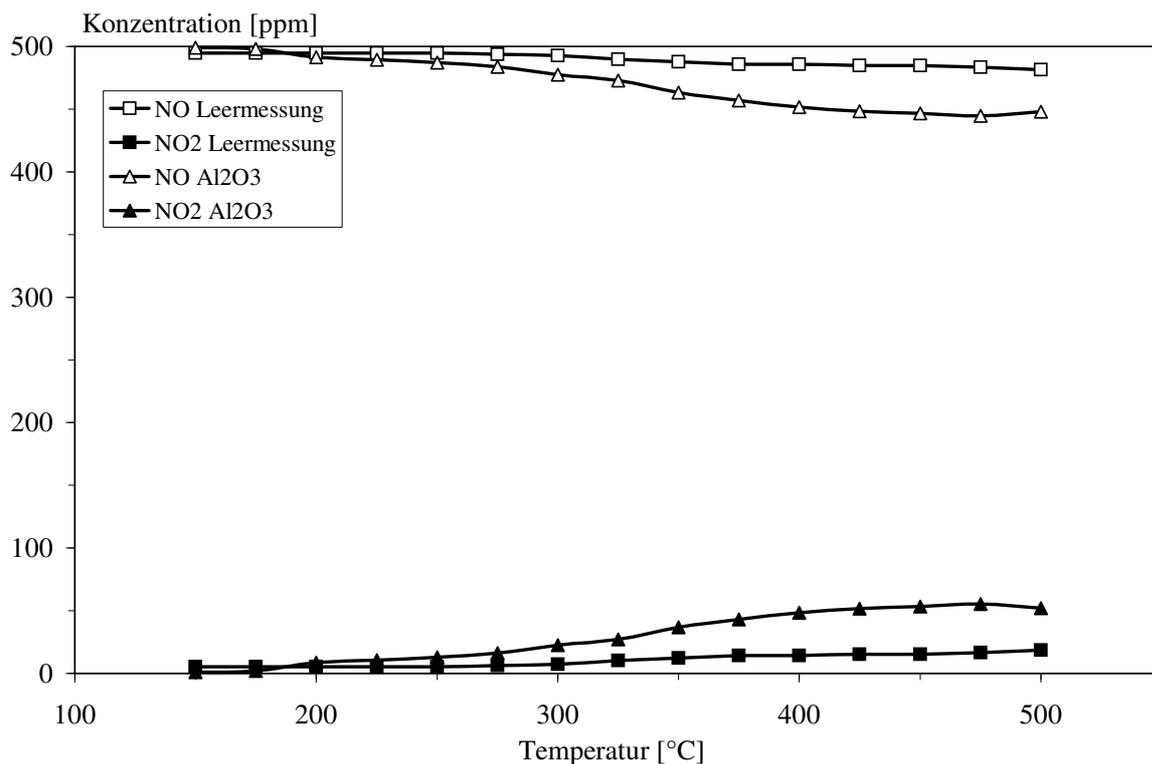


Abbildung 6.14: Blindreaktionen am leeren Reaktor sowie am Träger Al_2O_3

Die Untersuchungen am leeren Reaktor zeigen, dass über den gesamten Temperaturbereich nur geringe NO_2 -Konzentrationen zu verzeichnen sind. Die NO_2 -Bildung steigt mit zunehmender Temperatur an und erreicht bei 500 °C einen Wert von ca.

20 ppm NO₂. Bei den Blindmessungen an Al₂O₃ (Abbildung 6.14) werden etwas höhere NO₂-Konzentrationen registriert. Die NO₂-Bildung steigt ebenfalls mit zunehmender Temperatur an. Bei 500°C erreicht NO₂ eine Konzentration von ca. 50 ppm. Die Ergebnisse bei den übrigen Versuchsbedingungen (Messreihe 2 bis 6) zeigen jeweils eine geringere NO₂-Bildung. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Blindreaktionen an Al₂O₃ nicht zu vernachlässigen sind. Daher werden die am reinen Al₂O₃ ermittelten Konzentrationswerte von den entsprechenden Daten des Pt-haltigen Katalysators subtrahiert. Dadurch wird sichergestellt, dass ausschließlich die Kinetik der eigentlichen Aktivkomponente Platin berücksichtigt ist.

6.3.5 Katalysierte NO/O₂-Reaktion

Im Folgenden sind die Ergebnisse zur Mikrokinetik der NO/O₂-Reaktion am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Messergebnisse sind im Anhang B die NO₂-Konzentrationen aus allen nachfolgend vorgestellten Messungen in einem Diagramm (Abbildung B.6) dargestellt.

Abbildung 6.15 zeigt die gemessenen NO- und NO₂-Konzentrationen der NO/O₂-Reaktion ohne weitere Modellabgaskomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur (Tabelle 6.5 Messreihe 1).

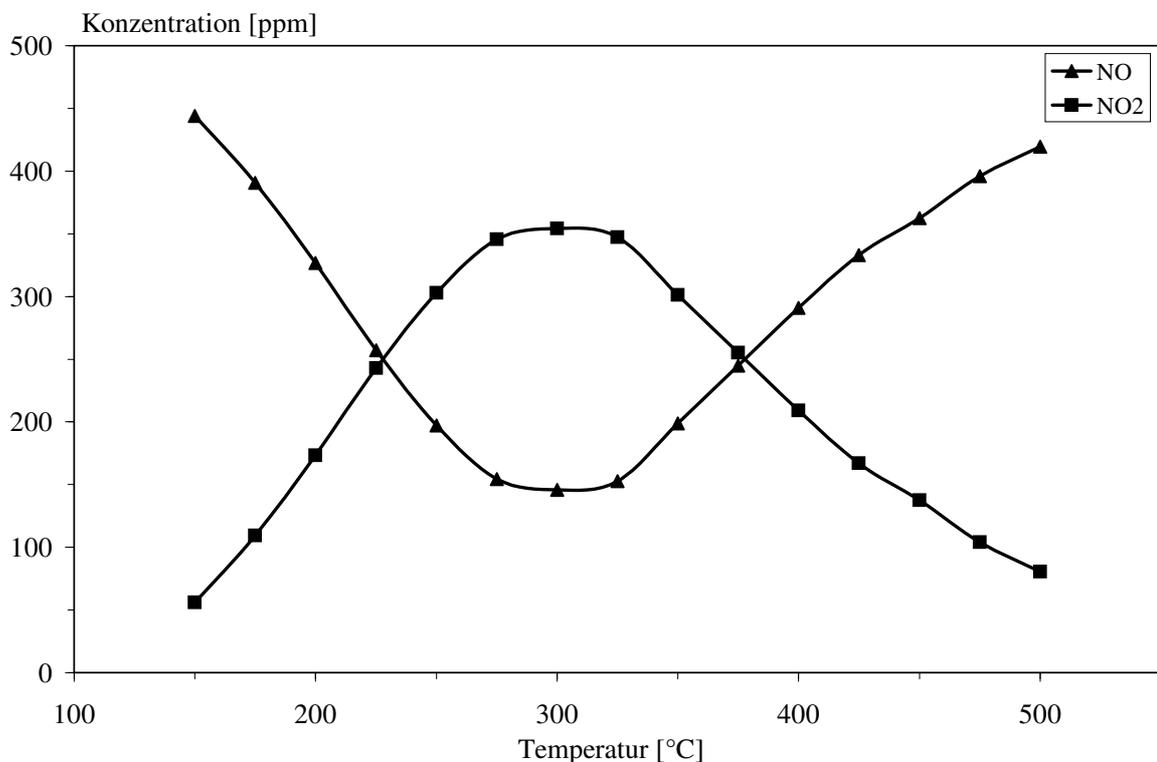


Abbildung 6.15: Experimentell ermittelte NO- und NO₂-Konzentrationen bei der NO/O₂-Reaktion am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃

Aus dem Diagramm geht hervor, dass bei 300°C ein NO-Konzentrationsminimum von

ca. 145 ppm zu erkennen ist. Entsprechend weist die NO_2 -Konzentration ein Maximum (ca. 355 ppm) bei dieser Temperatur auf. Bei diesen Messungen sowie den nachfolgend vorgestellten ist kein Minderbefund an NO_x festzustellen.

6.3.6 Einfluss von O_2

Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration an Sauerstoff auf die Kinetik der NO -Oxidation werden Messungen mit drei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten (1,5, 3 und 6 Vol.-%) durchgeführt (Tabelle 6.5 Messreihe 2). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.16 dargestellt, in der aus Gründen der Übersicht lediglich die NO_2 -Konzentrationen über der Temperatur aufgetragen sind. Die Resultate zeigen deutlich, dass eine Erhöhung des O_2 -Gehalts eine Steigerung der NO_2 -Bildung bewirkt. Bei allen drei eingestellten Sauerstoffgehalten steigt die NO_2 -Konzentration mit Zunahme der Temperatur kontinuierlich an, durchläuft bei 300°C ein Maximum und geht schließlich bei einer Temperatur von 500°C auf Werte unterhalb 100 ppm zurück. Die Maxima der NO_2 -Bildung liegen bei 316, 347 und 354 ppm.

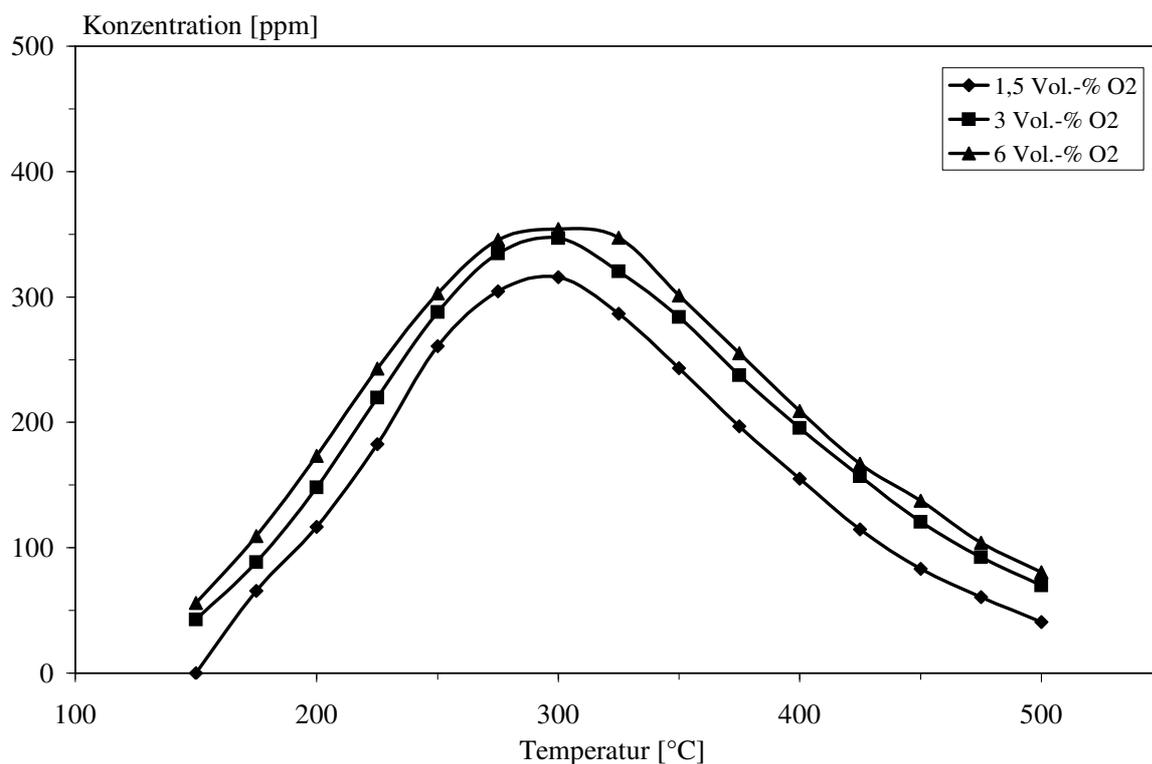


Abbildung 6.16: Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die NO/O_2 -Reaktion am Katalysator $\text{Pt}(2 \text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$

6.3.7 Einfluss von CO

Zur experimentellen Überprüfung des Einflusses von Kohlenmonoxid auf die Oxidation von NO am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ werden dem Eduktgasgemisch 500 ppm CO zudosiert (Tabelle 6.5 Messreihe 3). Die in Abbildung 6.17 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, dass unterhalb 350°C die NO₂-Bildung in Gegenwart von CO signifikant abnimmt. Oberhalb 350°C nähern sich die NO₂-Konzentrationen den Werten der Messungen (Tabelle 6.5 Messreihe 1) an, die in Abwesenheit von Kohlenmonoxid durchgeführt werden. Das NO₂-Konzentrationsmaximum von ca. 330 ppm wird bei einer Temperatur von 325°C erreicht.

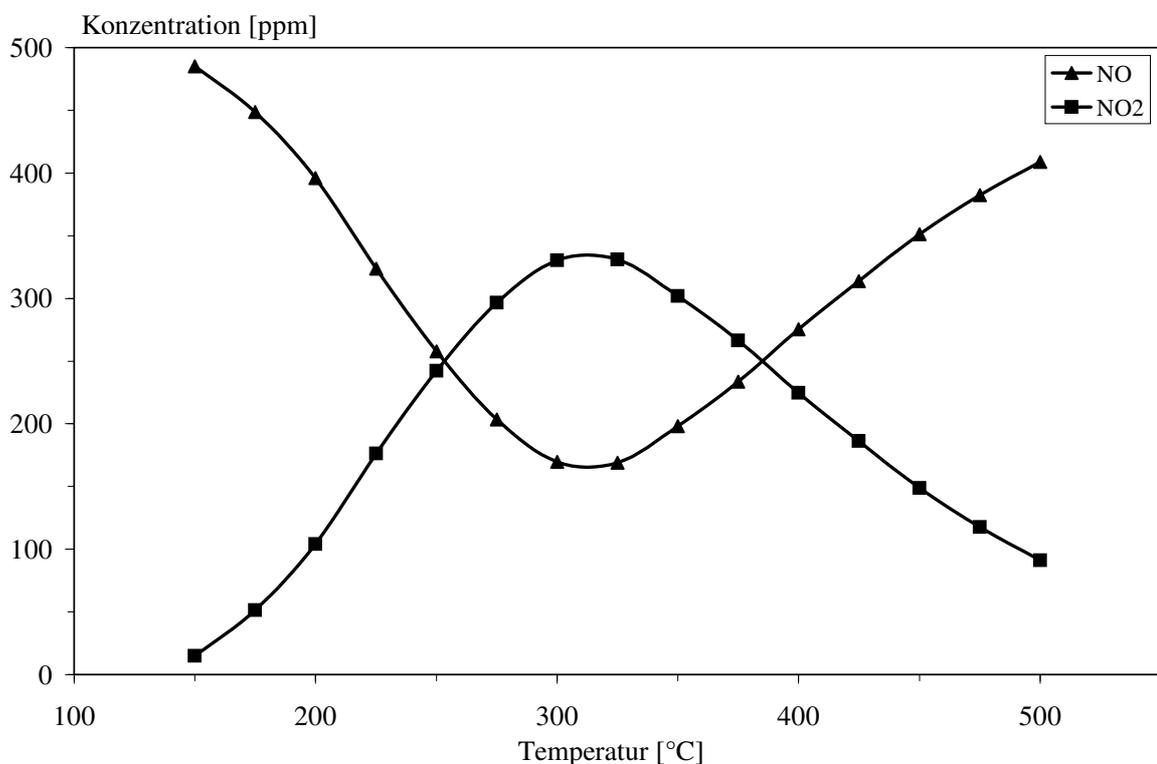


Abbildung 6.17: Experimentell ermittelte NO- und NO₂-Konzentrationen der NO/O₂-Reaktion in Gegenwart von Kohlenmonoxid am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃

6.3.8 Einfluss von CO₂

Im Weiteren wird der Einfluss von CO₂ auf die NO-Oxidation untersucht. Hierzu wird dem Modellabgas 6 Vol.-% CO₂ beigemischt (Tabelle 6.5 Messreihe 4). Aus dem Ergebnis wird deutlich, dass Kohlendioxid keinen Einfluss auf die NO-Oxidation hat. Die NO₂-

Konzentrationen sind im gesamten gemessenen Temperaturbereich praktisch identisch mit denen aus den Experimenten ohne CO_2 -Zugabe (Tabelle 6.5 Messreihe 1). Daher wird an dieser Stelle auf eine graphische Darstellung der Messdaten verzichtet.

6.3.9 Einfluss von H_2O

Die Abhängigkeit der NO_2 -Bildung von der Konzentration an H_2O (6 Vol.-%, vgl. Tabelle 6.5 Messreihe 5) ist in Abbildung 6.18 dokumentiert. Es zeigt sich, dass die Anwesenheit des Wassers die NO -Oxidation im Temperaturbereich von 150 bis 350°C negativ beeinflusst. Der Rückgang an NO_2 ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie bei den Experimenten in Anwesenheit von Kohlenmonoxid. Die NO_2 -Konzentration erreicht ein Maximum von ca. 350 ppm, das bei einer Temperatur von 300°C auftritt.

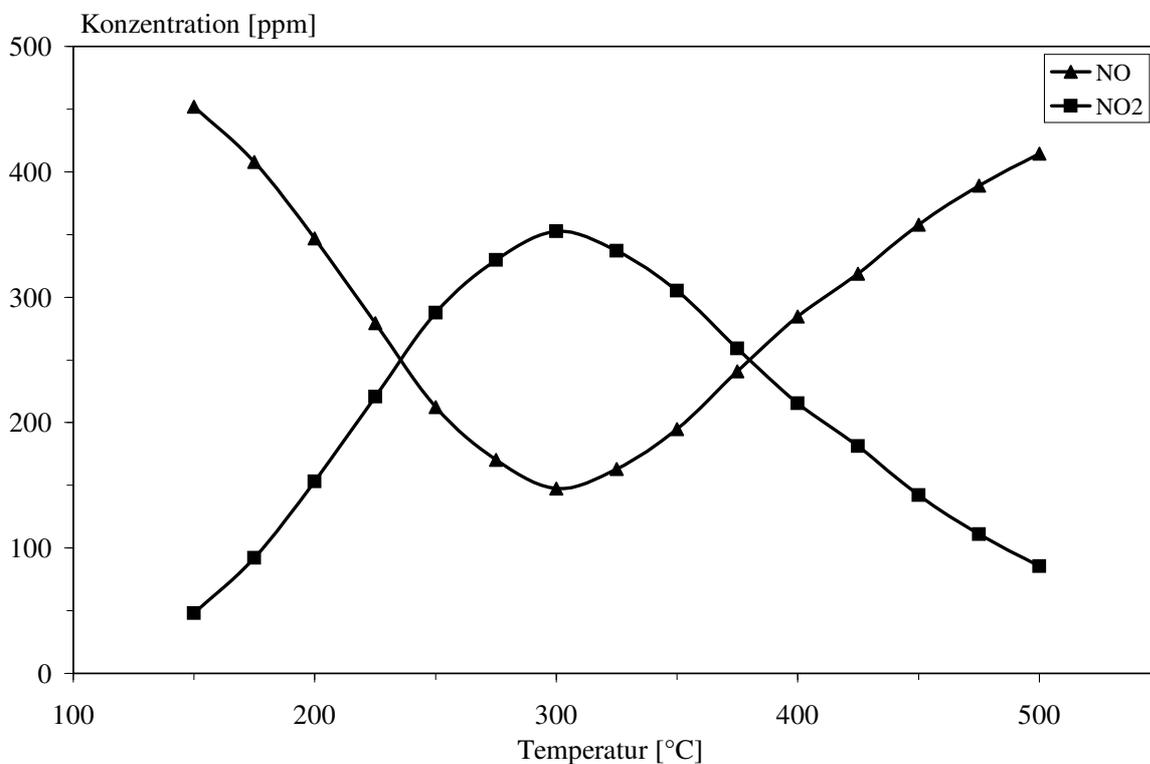


Abbildung 6.18: Experimentell ermittelte NO - und NO_2 -Konzentrationen der NO/O_2 -Reaktion in Gegenwart von Wasser am Katalysator $\text{Pt}(2 \text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$

6.3.10 Untersuchung in realistischem Modellabgas

Das Ergebnis der Untersuchung der NO/O_2 -Reaktion am $\text{Pt}(2 \text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in realistischem Modellabgas (Tabelle 6.5 Messreihe 6) sind in Abbildung 6.19 gezeigt.

Bei Temperaturen unterhalb 350°C liegen die Konzentrationen von Stickstoffdioxid unterhalb denen, die im Fall der Überprüfung des Einflusses von CO und H₂O gefunden werden (Abschnitte 6.3.7 und 6.3.9). Oberhalb 350°C nähern sich die NO₂-Konzentration den Resultaten an, die in den Experimenten ohne Dosierung weiterer Abgaskomponenten (Tabelle 6.5 Messreihe 1) ermittelt werden. Das NO₂-Konzentrationsmaximum von 340 ppm liegt bei 325°C.

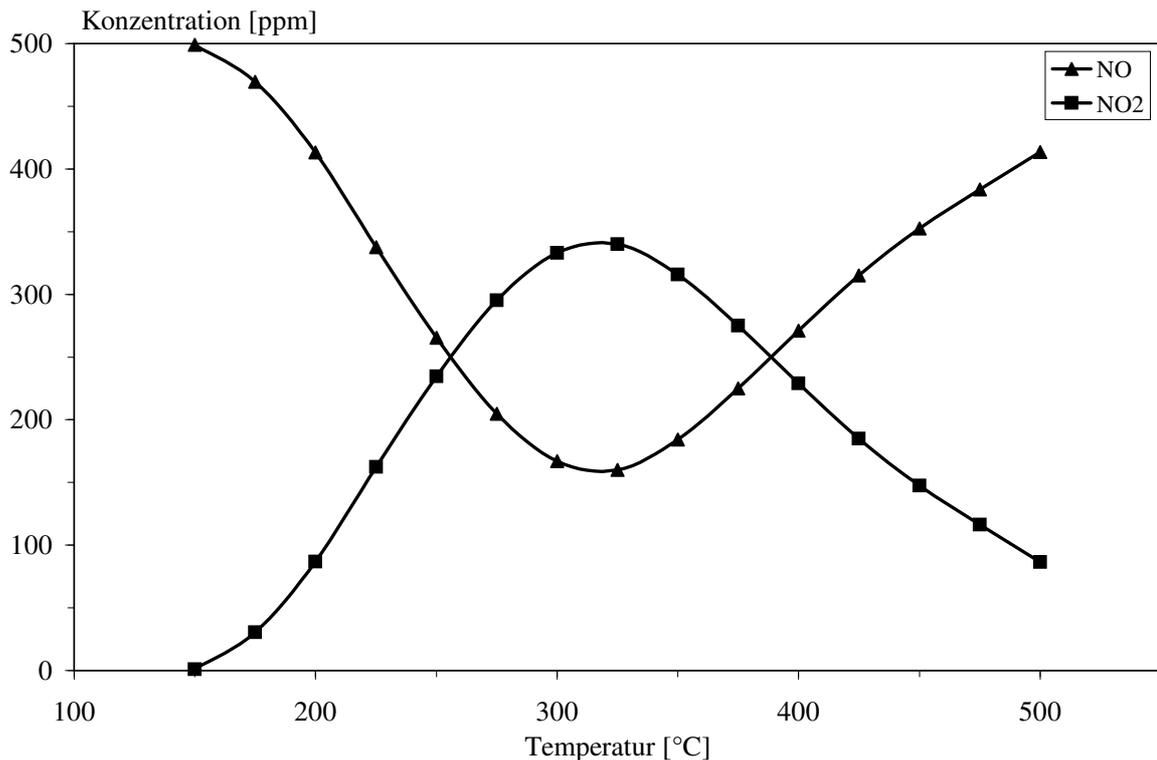


Abbildung 6.19: Experimentell ermittelte NO- und NO₂-Konzentrationen der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃

6.3.11 Diskussion der Ergebnisse

Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute gradientenfreie Kreislaufreaktor dient der Untersuchung der Mikrokinetik der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen. Mit den ermittelten Datensätzen soll der in Kapitel 6.4 postulierte Reaktionsmechanismus überprüft werden. Darüber hinaus bilden die ermittelten Ergebnisse die Grundlage der detaillierten Modellierung und Simulation der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas. Zunächst wird der Einfluss der einzelnen Abgaskomponenten O₂, CO, CO₂ und H₂O auf die NO-Oxidation untersucht. Aus diesen Experimenten geht hervor, dass die NO₂-Bildung in Anwesenheit von CO (500 ppm) und H₂O (6 Vol.-%) vor

allein bei tiefen Temperaturen ($T < 350^\circ\text{C}$) zurückgedrängt wird (vgl. Abbildungen 6.17 und 6.18). Hingegen beeinflusst die Gegenwart von CO_2 (6 Vol.-%) die NO/O_2 -Reaktion am verwendeten Pt(2 Ma.-%)/ Al_2O_3 -Katalysator nicht. Die Wirkung des CO ist damit zu begründen, dass bei niedrigen Temperaturen eine Bedeckung der Pt-Oberflächenplätze mit CO gegenüber der Sauerstoffbedeckung vorherrscht. Dies wird durch die Simulation der Bedeckungsgrade des Gesamtsystems in Abschnitt 6.4.3 bestätigt (siehe Diskussion 6.4.4).

Die Untersuchungen der NO-Oxidation in realistischem Modellabgas zeigen, dass sich unterhalb 350°C die negativen Einflüsse der Reaktanten CO und H_2O auf die NO_2 -Bildung additiv auswirken. In diesem Temperaturbereich liegen die NO_2 -Konzentrationen unterhalb den NO_2 -Messwerten der Experimente zur Überprüfung des Einflusses von CO und H_2O . Bei Temperaturen oberhalb 350°C nähern sich jedoch auch in diesem Fall die NO_2 -Konzentrationen den Konzentrationswerten der NO/O_2 -Reaktion in Abwesenheit weiterer Modellabgaskomponenten an. Dieses Verhalten kann durch die Tatsache erklärt werden, dass oberhalb rd. 350°C die Pt-Oberfläche fast ausschließlich mit Sauerstoffspezies bedeckt ist. Diese Annahme wird ebenfalls durch die Simulation der Bedeckungsgrade der NO/O_2 -Reaktion in realistischem Modellabgas bestätigt.

Hinsichtlich der Fragestellung, ob die NO-Oxidation nach einem Eley-Rideal- oder nach einem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus verläuft, spielen die Untersuchungen des Einflusses des O_2 -Gehalts im Modellabgas eine entscheidende Rolle. Bei einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus sollte die NO-Oxidation durch eine Steigerung der O_2 -Konzentration aufgrund einer Sauerstoffvergiftung der Oberfläche negativ beeinflusst werden. Hingegen ist bei einem Eley-Rideal-Mechanismus eine Steigerung der NO_2 -Bildung zu erwarten, da nach dieser Modellvorstellung das NO aus der Gasphase mit oberflächengebundenem Sauerstoff zur Reaktion kommt. Die experimentellen Befunde des Einflusses des O_2 -Gehalts (Abschnitt 6.3.6) auf die NO-Oxidation lassen im untersuchten O_2 -Konzentrationsbereich (1,5, 3 und 6 Vol.-%) auf einen Eley-Rideal-Mechanismus schließen. Aus den Messungen (Abbildung 6.16) geht hervor, dass mit erhöhtem Sauerstoffgehalt eine merkliche Steigerung der NO_2 -Bildung erreicht wird.

6.4 Modellierung und numerische Simulation der NO/O₂-Reaktion an Platin

Die bei der Pt-katalysierten NO-Oxidation ablaufenden chemischen Reaktionen bilden ein komplexes Reaktionsnetzwerk. Die im Folgenden beschriebene kinetische Modellierung der chemischen Vorgänge dieses Reaktionssystems basiert auf der Verwendung von Elementarreaktionen. Das entwickelte kinetische Modell berücksichtigt ebenfalls die Bedeckungsgradabhängigkeit der einzelnen Reaktionsspezies untereinander. Zudem wird für einige Reaktionen die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Bedeckungszustand anderer die Reaktion beeinflussenden Reaktionsspezies berücksichtigt. Für die NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas wurde ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der aus 16 Elementarreaktionen und 6 Oberflächenspezies besteht (siehe Gleichungen 6.4 bis 6.11). Die aktiven Zentren auf der Pt-Oberfläche des Katalysators werden mit * bezeichnet.



Die am Katalysator ablaufenden Adsorptions- bzw. Desorptionsschritte der Reaktionsspezies werden durch die Gleichungen 6.4 bis 6.9 beschrieben, wobei die Adsorption von Sauerstoff an Pt dissoziativ erfolgt [26, 80, 90]. Die Oxidation von NO mittels Sauerstoff zu NO₂ läuft in dem in dieser Arbeit erstellten Reaktionsmechanismus über

einen Eley-Rideal-Mechanismus gemäß Gleichung 6.10 ab (vgl. Diskussion in Kapitel 6.3.11 und 6.4.4). Hierbei reagiert das NO aus der Gasphase mit adsorbierten Sauerstoffatomen zu Stickstoffdioxid. Die Oxidation von Kohlenmonoxid wird in Übereinstimmung mit der Literatur [26, 82, 90, 91, 92, 93, 94] durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben (Gleichung 6.11). Adsorbiertes CO reagiert hierbei mit an der Oberfläche gebundenen Sauerstoffatomen zu Kohlendioxid, unter Generierung eines freien Oberflächenplatzes.

Jeder Reaktionsschritt j einer Spezies i wird durch eine Reaktionsgeschwindigkeit r_{ij} sowie einer Geschwindigkeitskonstante k_j beschrieben. r_{ij} ist durch Gleichung 3.7 gegeben (siehe Kapitel 3.3). Die Geschwindigkeitskonstante k_j wird durch die Arrhenius-Beziehung nach Gleichung 3.9 (siehe Kapitel 3.3) ausgedrückt. Die Geschwindigkeitsausdrücke der jeweiligen Elementarreaktionen sind durch die Gleichungen 6.12 bis 6.27 gegeben. Hierin bezeichnet θ_i den Bedeckungsgrad der Spezies i .

$$r_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{\text{O}_2,(\text{g})} \theta_*^2 \quad (6.12)$$

$$r_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2(0)(1 - \alpha_{2, \theta_0} \theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2 \quad (6.13)$$

$$r_3 = A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) c_{\text{NO},(\text{g})} \theta_* \quad (6.14)$$

$$r_4 = A_4 \exp\left(-\frac{(E_4(0) - \alpha_{4, \theta_0} \theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{NO}} \quad (6.15)$$

$$r_5 = A_5 \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right) c_{\text{NO}_2,(\text{g})} \theta_* \quad (6.16)$$

$$r_6 = A_6 \exp\left(-\frac{E_6(0)(1 - \alpha_{6, \theta_0} \theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2} \quad (6.17)$$

$$r_7 = A_7 \exp\left(-\frac{E_7}{RT}\right) c_{\text{CO},(\text{g})} \theta_* \quad (6.18)$$

$$r_8 = A_8 \exp\left(-\frac{(E_8(0) - \alpha_{8, \theta_{\text{CO}}} \theta_{\text{CO}})}{RT}\right) \theta_{\text{CO}} \quad (6.19)$$

$$r_9 = A_9 \exp\left(-\frac{E_9}{RT}\right) c_{\text{CO}_2,(\text{g})} \theta_* \quad (6.20)$$

$$r_{10} = A_{10} \exp\left(-\frac{E_{10}}{RT}\right) \theta_{\text{CO}_2} \quad (6.21)$$

$$r_{11} = A_{11} \exp\left(-\frac{E_{11}}{RT}\right) c_{\text{H}_2\text{O},(\text{g})} \theta_* \quad (6.22)$$

$$r_{12} = A_{12} \exp\left(-\frac{E_{12}}{RT}\right) \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.23)$$

$$r_{13} = A_{13} \exp\left(-\frac{E_{13}}{RT}\right) c_{\text{NO},(\text{g})} \theta_0 \quad (6.24)$$

$$r_{14} = A_{14} \exp\left(-\frac{E_{14}}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2} \quad (6.25)$$

$$r_{15} = A_{15} \exp\left(-\frac{(E_{15}(0) - \alpha_{15, \theta_{\text{CO}}} \theta_{\text{CO}})}{RT}\right) \theta_{\text{CO}} \theta_0 \quad (6.26)$$

$$r_{16} = A_{16} \exp\left(-\frac{(E_{16}(0) + \alpha_{16, \theta_0} \theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{CO}_2} \theta_* \quad (6.27)$$

6.4.1 O₂-Desorption

Um für die Modellierung der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas unabhängige kinetische O₂-Adsorptions/Desorptions Parameter zu erhalten, erfolgt in diesem Abschnitt die Modellierung und Simulation des mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption (vgl. Abschnitt 6.2.1.1) erhaltenen O₂-Desorptionsspektrums. Wie aus der Literatur bekannt ist, verläuft die Adsorption von Sauerstoff an Platin dissoziativ [26, 80, 90]. Daher werden analog Gleichung 6.4 folgende Reaktionsschritte zu Grunde gelegt:



Zunächst müssen die zur Simulation benötigten Stoffbilanzen für die Gasphase sowie für die adsorbierten Sauerstoffspezies aufgestellt werden. Unter der Annahme, dass die Akkumulation der Spezies in der Gasphase vernachlässigt werden kann, erhält man für die Stoffbilanz der Gasphase nach Gleichung 3.15 die Bilanzgleichung 6.28. Setzt man für die Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 und r_2 die entsprechenden Geschwindigkeitsausdrücke (Gleichungen 6.12 und 6.13) ein, ergibt sich die Gasphasenbilanz 6.29.

$$\dot{V}c_{\text{O}_{2, (g)}, \text{aus}} = \dot{V}c_{\text{O}_{2, (g)}, \text{ein}} - A_{\text{akt}}r_1 + A_{\text{akt}}r_2 \quad (6.28)$$

$$\begin{aligned} \dot{V}c_{\text{O}_{2, (g)}, \text{aus}} = \dot{V}c_{\text{O}_{2, (g)}, \text{ein}} - A_{\text{akt}}A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{\text{O}_{2, (g)}} \theta_*^2 + \\ A_{\text{akt}}A_2 \exp\left(\frac{-E_2(0)(1 - \alpha_{2, \theta_0} \theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2 \end{aligned} \quad (6.29)$$

mit $c_{\text{O}_{2, (g)}, \text{ein}} = 0$ und $c_{\text{O}_{2, (g)}} = c_{\text{O}_{2, (g)}, \text{aus}}$ sowie Umstellen von Gleichung 6.29 nach $c_{\text{O}_{2, (g)}}$ folgt:

$$c_{\text{O}_{2, (g)}} = \frac{A_{\text{akt}}A_2 \exp\left(\frac{-E_2(0)(1 - \alpha_{2, \theta_0} \theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2}{\dot{V} + A_{\text{akt}}A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \theta_*^2} \quad (6.30)$$

Da ein Oberflächenplatz entweder besetzt oder unbesetzt sein kann, gilt nach Gleichung 3.8 folgende Beziehung:

$$1 = \theta_0 + \theta_* \quad (6.31)$$

Setzt man Gleichung 6.31 in Gleichung 6.30 ein, so folgt für die Sauerstoffkonzentration der Gasphase $c_{O_2, (g)}$:

$$c_{O_2, (g)} = \frac{A_{\text{akt}} A_2 \exp\left(\frac{-E_2(0)(1 - \alpha_{2, \theta_0} \theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2}{\dot{V} + A_{\text{akt}} A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (1 - \theta_0)^2} \quad (6.32)$$

Für die Stoffbilanz der adsorbierten Spezies gilt unter Verwendung von Gleichung 3.16 folgender Zusammenhang:

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \frac{d\theta_0}{dt} = 2A_{\text{akt}} r_1 - 2A_{\text{akt}} r_2 \quad (6.33)$$

Bei konstanter linearer Heizrate und $T_0 = 0\text{ K}$ folgt mit Gleichung 3.17 sowie den Gleichungen 6.12 und 6.13 für die Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \beta \frac{d\theta_0}{dT} = 2A_{\text{akt}} A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{O_2, (g)} (1 - \theta_0)^2 - 2A_{\text{akt}} A_2 \exp\left(-\frac{E_2(0)(1 - \alpha_{2, \theta_0})}{RT}\right) \theta_0^2 \quad (6.34)$$

Die Bilanzierung der Sauerstoffspezies in der Gasphase sowie in adsorbierter Form führt zu einem System aus einer algebraischen Gleichung (Gleichung 6.32) und einer nichtlinearen Differentialgleichung (Gleichung 6.34). Zur Berechnung der Änderung der Sauerstoffbedeckung mit der Zeit bzw. der Temperatur wird das Gleichungssystem mit Hilfe eines eigens mit der Software MATLABTM entwickelten Programms gelöst. Der Anfangsbedeckungsgrad wird mittels Gleichung A.8 aus der gesamten im Experiment desorbierten Menge an Sauerstoff berechnet (vgl. Anhang A.2). Die Parameterschätzung erfolgt unter Verwendung des Verfahrens der nichtlinearen Regression (vgl. Kapitel 3.4.3). Um die Anzahl der freien Parameter zu verringern, wird der prä-exponentielle Faktor der Sauerstoffadsorption mit Hilfe von Gleichung 3.10 aus dem Anfangshafkoeffizient ($S^0 = 0,07$ [28, 95]) berechnet. Die O₂-Adsorption an Platin wird in der Literatur als praktisch unaktiviert angesehen [28, 64, 80, 96]. Im vorliegenden Modell wird daher $E_1 = 0\text{ kJ/mol}$ verwendet. In der Literatur besteht Einigkeit darüber, dass die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen der Sauerstoffatome untereinander mit steigender Sauerstoffbedeckung θ_0 linear abnimmt [28, 30, 97, 98]. In den vorliegenden Simulationen wird folgender Ansatz verwendet [30, 97]:

$$E_2(\theta) = E_2(0)(1 - \alpha_{2, \theta_0} \theta_0) \quad (6.35)$$

Wobei $E_2(0)$ die Aktivierungsenergie bei unbedeckter Pt-Oberfläche und α_{2,θ_0} die lineare Konstante darstellt. Die beiden Parameter $E_2(0)$ und α_{2,θ_0} werden unter Verwendung des oben beschriebenen Modells mit Hilfe der nichtlinearen Regression (vgl. 3.4.3) abgeschätzt.

In Experiment und Simulation werden die in Kapitel 6.2.1.1 beschriebenen Versuchsparameter verwendet. Als Katalysator wird der in Tabelle 6.2 bzw. 6.3 spezifizierte Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ ($d_p = 0,61 \text{ mm}$) eingesetzt.

Die verwendeten sowie die durch Parameterschätzung gewonnenen kinetischen Parameter für die Adsorption/Desorption von Sauerstoff an Platin sind in Tabelle 6.8 aufgelistet. Für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption bei unbedeckter Pt-Oberfläche ergibt sich 183,8 kJ/mol, während für die lineare Konstante α_{2,θ_0} ein Wert von 0,67 erhalten wird. Die aus der Modellrechnung erhaltenen Werte für die Sauerstoffbedeckung θ_0 sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 6.20 wiedergegeben. Aus dem Ergebnis geht hervor, dass die Sauerstoffbedeckung von einem Anfangsbedeckungsgrad von 0,75 (vgl. Diskussion 6.2.3) kontinuierlich abfällt. Bei einer Temperatur von 700°C sind nur noch rd. 1 % der verfügbaren Oberflächenplätze mit adsorbierten Sauerstoffatomen bedeckt.

Die berechneten und die experimentell ermittelten O₂-Konzentration der Desorption von O₂ an Platin (vgl. Kapitel 6.2.1.1) sind in Abbildung 6.21 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der Vergleich zeigt, dass der gewählte Modellansatz die O₂-Desorption mit befriedigender Genauigkeit beschreibt.

Tabelle 6.8: Kinetische Parameter der O₂-Adsorption/Desorption am Modellkatalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃

Reaktion	Parameter	Wert	Fehler- grenzen ^a	Referenz	Einheit
O ₂ -Adsorption					
O _{2,(g)} + 2 * → 2 O*	A ₁	11,02 ^b	-	S ⁰ =0,07 aus [28, 95]	[m ³ /s m ²]
	E ₁	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
O ₂ -Desorption					
2 O* → O _{2,(g)} + 2 *	A ₂	2,06 · 10 ¹⁰	-	[63, 99]	[mol/s m ²]
	E ₂ (0)	183,8	±0,6	selbst ermittelt	[kJ/mol]
	α_{2,θ_0}	0,67	±0,08	selbst ermittelt	[-]

^a der 95 %ige Vertrauensbereich ergibt sich aus dem Parameterschätzverfahren

^b präexponentieller Faktor unter Verwendung des Anfangshafkoeffizienten S⁰ aus kinetischer Gastheorie abgeleitet

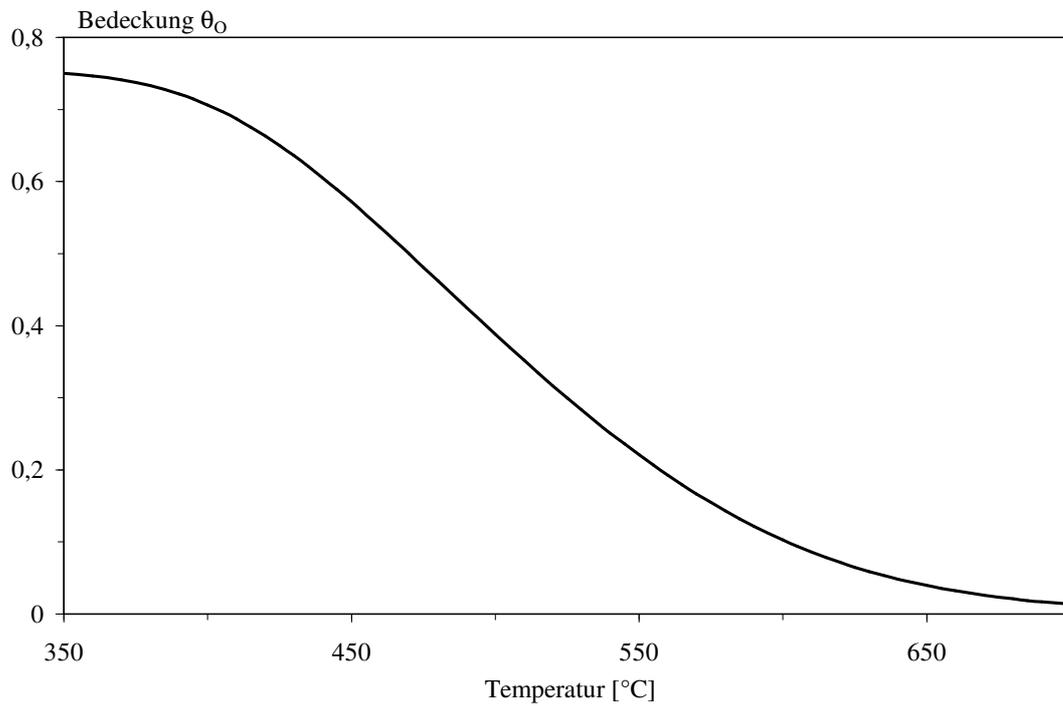


Abbildung 6.20: Berechnete Bedeckungsgrade der O_2 -Desorption an Platin in Abhängigkeit von der Temperatur

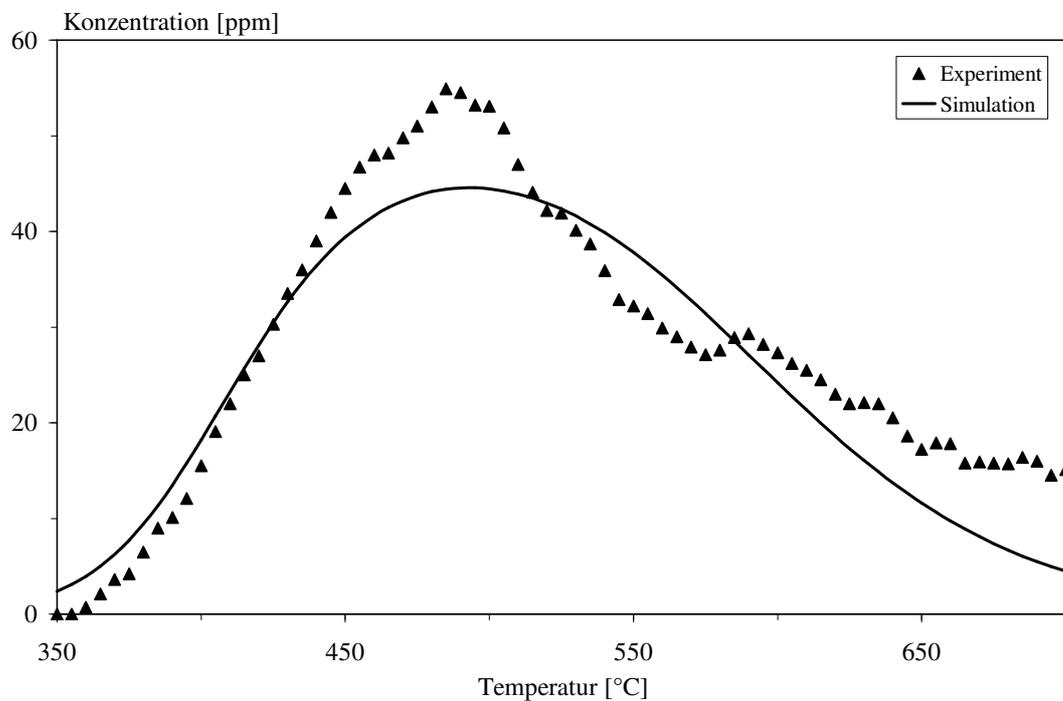


Abbildung 6.21: O_2 -Desorption an Pt(2 Ma.-%)/ Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Temperatur; Vergleich zwischen Experiment und Simulation

6.4.2 NO/O₂-Reaktion

In diesem Abschnitt wird zunächst die Oxidation von NO mittels Sauerstoff in Abwesenheit weiterer Modellabgaskomponenten modelliert, um die mittels Parameterschätzung gewonnenen kinetischen Parameter mit den Simulationsergebnissen der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas vergleichen und somit die Güte der Modelle abzuschätzen zu können.

Der zu Grunde liegende und in der Diskussion (Abschnitt 6.4.4) näher begründete Reaktionsmechanismus lautet wie folgt:



Dieser Reaktionsmechanismus stellt ein Ausschnitt aus dem Gesamtmechanismus dar, welcher der Simulation der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas zu Grunde liegt (Gleichungen 6.4 bis 6.11). Die Reaktionsgeschwindigkeitsansätze der einzelnen Reaktionen sind in den Gleichungen 6.12 bis 6.17 bzw. 6.24 und 6.25 wiedergegeben. Für die Simulation müssen die Stoffbilanzen für alle im Reaktionsmechanismus auftretenden Spezies aufgestellt werden. Für die Sauerstoffspezies der Gasphase erhält man unter Verwendung von Gleichung 3.15 die Bilanzgleichung 6.36. Werden für die Reaktionsgeschwindigkeiten die entsprechenden Geschwindigkeitsausdrücke eingesetzt, erhält man die Gasphasenbilanz 6.37.

$$\dot{V}c_{\text{O}_2,(g),\text{aus}} = \dot{V}c_{\text{O}_2,(g),\text{ein}} - A_{\text{akt}}r_1 + A_{\text{akt}}r_2 \quad (6.36)$$

$$\dot{V}c_{\text{O}_2,(g),\text{aus}} = \dot{V}c_{\text{O}_2,(g),\text{ein}} - A_{\text{akt}}A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{\text{O}_2,(g)}\theta_*^2 + A_{\text{akt}}A_2 \exp\left(\frac{-E_2(0)(1 - \alpha_{2,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2 \quad (6.37)$$

Für die Summe der Bedeckungsgrade gilt:

$$1 = \theta_{\text{O}} + \theta_{\text{NO}} + \theta_{\text{NO}_2} + \theta_* \quad (6.38)$$

Setzt man Gleichung 6.38 in Gleichung 6.37 ein, so folgt:

$$\begin{aligned} \dot{V}c_{\text{O}_2,(\text{g}),\text{aus}} = \dot{V}c_{\text{O}_2,(\text{g}),\text{ein}} - A_{\text{akt}}A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{\text{O}_2,(\text{g})}(1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2})^2 + \\ A_{\text{akt}}A_2 \exp\left(\frac{-E_2(0)(1 - \alpha_{2,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2 \end{aligned} \quad (6.39)$$

Mit $c_{\text{O}_2,(\text{g})} = c_{\text{O}_2,(\text{g}),\text{aus}}$ sowie Umformen von Gleichung 6.39 nach $c_{\text{O}_2,(\text{g})}$ erhält man für die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase:

$$c_{\text{O}_2,(\text{g})} = \frac{\dot{V}c_{\text{O}_2,(\text{g}),\text{ein}} + A_{\text{akt}}A_2 \exp\left(\frac{-E_2(0)(1 - \alpha_{2,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2}{\dot{V} + A_{\text{akt}}A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2})^2} \quad (6.40)$$

Für die adsorbierten Sauerstoffatome ergibt sich nach Gleichung 3.18 die Bilanzgleichung:

$$A_{\text{akt}}\Gamma_{\text{kat}}\beta\frac{d\theta_{\text{O}}}{dT} = 2A_{\text{akt}}r_1 - 2A_{\text{akt}}r_2 - A_{\text{akt}}r_{13} + A_{\text{akt}}r_{14} \quad (6.41)$$

Setzt man für die Reaktionsgeschwindigkeiten die entsprechenden Geschwindigkeitsausdrücke (Gleichungen 6.12, 6.13, 6.24 und 6.25) ein, folgt für die Stoffbilanz der Sauerstoffspezies in adsorbierter Form:

$$\begin{aligned} A_{\text{akt}}\Gamma_{\text{kat}}\beta\frac{d\theta_{\text{O}}}{dT} = 2A_{\text{akt}}A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_{\text{O}_2,(\text{g})}(1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2})^2 - \\ 2A_{\text{akt}}A_2 \exp\left(\frac{-E_2(0)(1 - \alpha_{2,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_0^2 - \\ A_{\text{akt}}A_{13} \exp\left(-\frac{E_{13}}{RT}\right) c_{\text{NO},(\text{g})}\theta_{\text{O}} + A_{\text{akt}}A_{14} \exp\left(-\frac{E_{14}}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2} \end{aligned} \quad (6.42)$$

Für Stickstoffmonoxid in der Gasphase ergibt sich aus dem Reaktionsmechanismus folgende Gasphasenbilanz:

$$\dot{V}c_{\text{NO},(g),\text{aus}} = \dot{V}c_{\text{NO},(g),\text{ein}} - A_{\text{akt}}r_3 + A_{\text{akt}}r_4 - A_{\text{akt}}r_{13} + A_{\text{akt}}r_{14} \quad (6.43)$$

$$\begin{aligned} \dot{V}c_{\text{NO},(g),\text{aus}} = & \dot{V}c_{\text{NO},(g),\text{ein}} - A_{\text{akt}}A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) c_{\text{NO},(g)}(1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2}) + \\ & A_{\text{akt}}A_4 \exp\left(-\frac{(E_4(0) - \alpha_{4,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{NO}} - \\ & A_{\text{akt}}A_{13} \exp\left(-\frac{E_{13}}{RT}\right) c_{\text{NO},(g)}\theta_{\text{O}} + \\ & A_{\text{akt}}A_{14} \exp\left(-\frac{E_{14}}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2} \end{aligned} \quad (6.44)$$

Mit $c_{\text{NO},(g)} = c_{\text{NO},(g),\text{aus}}$ und Umformen von Gleichung 6.44 nach $c_{\text{NO},(g)}$ folgt für die NO₂-Konzentration in der Gasphase:

$$c_{\text{NO},(g)} = \frac{\dot{V}c_{\text{NO},(g),\text{ein}} + A_{\text{akt}}A_4 \exp\left(-\frac{(E_4(0) - \alpha_{4,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{NO}} + A_{\text{akt}}A_{14} \exp\left(-\frac{E_{14}}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2}}{\dot{V} + A_{\text{akt}}A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2}) + A_{\text{akt}}A_{13} \exp\left(-\frac{E_{13}}{RT}\right) \theta_{\text{O}}} \quad (6.45)$$

Für die adsorbierten NO-Spezies erhält man folgende Stoffbilanz:

$$A_{\text{akt}}\Gamma_{\text{akt}} \frac{d\theta_{\text{NO}}}{dT} = A_{\text{akt}}r_3 - A_{\text{akt}}r_4 \quad (6.46)$$

$$\begin{aligned} A_{\text{akt}}\Gamma_{\text{akt}} \frac{d\theta_{\text{NO}}}{dT} = & A_{\text{akt}}A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) c_{\text{NO},(g)}(1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2}) - \\ & A_{\text{akt}}A_4 \exp\left(-\frac{(E_4(0) - \alpha_{4,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{NO}} \end{aligned} \quad (6.47)$$

Bilanziert man Stickstoffdioxid in der Gasphase, ergibt sich folgende Beziehung:

$$\dot{V}c_{\text{NO}_2,(g),\text{aus}} = \dot{V}c_{\text{NO}_2,(g),\text{ein}} - A_{\text{akt}}r_5 + A_{\text{akt}}r_6 \quad (6.48)$$

$$\begin{aligned} \dot{V}c_{\text{NO}_2,(g),\text{aus}} = & \dot{V}c_{\text{NO}_2,(g),\text{ein}} - A_{\text{akt}}A_5 \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right) c_{\text{NO}_2,(g)}(1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2}) + \\ & A_{\text{akt}}A_6 \exp\left(-\frac{E_6(0)(1 - \alpha_{6,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2} \end{aligned} \quad (6.49)$$

Mit $c_{\text{NO}_2,(g)} = c_{\text{NO}_2,(g),\text{aus}}$ und Umformen von Gleichung 6.49 nach $c_{\text{NO}_2,(g)}$ folgt für die NO₂-Konzentration:

$$c_{\text{NO}_2,(\text{g})} = \frac{\dot{V} c_{\text{NO}_2,(\text{g}),\text{ein}} + A_{\text{akt}} A_6 \exp\left(-\frac{E_6(0)(1-\alpha_{6,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2}}{\dot{V} + A_{\text{akt}} A_5 \left(-\frac{E_5}{RT}\right) (1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2})} \quad (6.50)$$

Aus dem Reaktionsmechanismus erhält man für die adsorbierte NO₂-Spezies folgenden Zusammenhang:

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{akt}} \frac{d\theta_{\text{NO}_2}}{dT} = A_{\text{akt}} r_5 - A_{\text{akt}} r_6 + A_{\text{akt}} r_{13} - A_{\text{akt}} r_{14} \quad (6.51)$$

$$\begin{aligned} A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \beta \frac{d\theta_{\text{NO}_2}}{dT} = & A_{\text{akt}} A_5 \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right) c_{\text{NO}_2,(\text{g})} (1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2}) - \\ & A_{\text{akt}} A_6 \exp\left(-\frac{E_6(0)(1 - \alpha_{6,\theta_0}\theta_0)}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2} + \\ & A_{\text{akt}} A_{13} \exp\left(-\frac{E_{13}}{RT}\right) c_{\text{NO},(\text{g})} \theta_{\text{O}} - \\ & A_{\text{akt}} A_{14} \exp\left(-\frac{E_{14}}{RT}\right) \theta_{\text{NO}_2} \end{aligned} \quad (6.52)$$

Die Ausformulierung der Stoffbilanzen aller im Reaktionsmechanismus auftretenden Spezies führt zu einem System von drei algebraischen (6.40, 6.45 und 6.50) sowie drei Differentialgleichungen (6.42, 6.47 und 6.52). Zur Simulation der in Abschnitt 6.3.5 wiedergegebenen experimentell ermittelten Konzentrationen für NO und NO₂ der NO/O₂-Reaktion wird das Gleichungssystem mit Hilfe eines eigens in der Software MATLAB™ entwickelten Programms gelöst. Die Struktur des Programms ist in Kapitel 3.4.3 wiedergegeben.

Die kinetischen Parameter der O₂-Adsorption sowie der präexponentielle Faktor der O₂-Desorption werden analog der Simulation der O₂-Desorption verwendet (vgl. Tabelle 6.8). Für die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption bei unbedeckter Pt-Oberfläche $E_2(0)$ wird ein Mittelwert aus den Resultaten der Simulation der O₂-Desorption (183,8 kJ/mol) und Literaturwerten (213,0 kJ/mol [80], 200,0 kJ/mol [63]) verwendet. Die Konstante α_{2,θ_0} für die Bedeckungsgradabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption wird gegenüber dem Simulationsergebnis ($\alpha_{2,\theta_0} = 0,67$) der O₂-Desorption auf 0,1 erhöht und somit Literaturwerten [30, 63] angepasst.

Zur Reduktion der freien Parameter im Modell wird der präexponentielle Faktor für die NO-Adsorption aus dem Anfangshafkoeffizient ($S^0 = 0,85$ [28]) nach Gleichung 3.10 bestimmt. Der präexponentielle Faktor der NO₂-Adsorption A_5 wird mit Hilfe des Parameterschätzverfahrens bestimmt. Ebenso wie bei der O₂-Adsorption besteht in der Literatur [28, 63, 64, 80, 96, 100] Einigkeit darüber, dass die NO- und die NO₂-Adsorption praktisch unaktiviert abläuft. Daher werden im Modell $E_1 = 0$ kJ/mol, $E_3 = 0$ kJ/mol und $E_5 = 0$ kJ/mol verwendet.

In der Literatur [28, 63, 101] wird für den präexponentiellen Faktor der Desorption von NO an Platin ein Wert von 10^{16} s^{-1} angegeben. Die Aktivierungsenergie der NO-Desorption wird im vorliegenden Modellansatz mittels Parameterschätzung ermittelt. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff im Reaktionssystem wird die Bindungsenergie zwischen NO und der Platinoberfläche nur wenig beeinflusst [102]. Allerdings kommt es zu einer Verdrängung des NO von den Fehlstellen, da diese von Sauerstoff blockiert werden [71]. Im Allgemeinen werden Adsorbate an Fehlstellen stärker gebunden als an Terrassenplätzen. Daher kommt es mit steigender Sauerstoffbedeckung zu einer Absenkung der Desorptionsenergie. Dies wird im Modell durch folgende lineare Beziehung berücksichtigt:

$$E_4(\theta) = E_4(0) - \alpha_{4,\theta_0} \theta_0 \quad (6.53)$$

Dabei wird für α_{4,θ_0} ein Wert von 10,0 kJ/mol verwendet [28]. Die Aktivierungsenergie bei unbedeckter Pt-Oberfläche $E_4(0)$ wird im vorliegenden Modell mit Hilfe der nichtlinearen Regression ermittelt.

Der präexponentielle Faktor der NO₂-Desorption an Platin wird in den meisten Literaturstellen mit 10^{13} s^{-1} angegeben und findet daher auch im vorliegenden Fall Verwendung [28, 30, 103]. Aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Stickstoffdioxid- und Sauerstoffspezies wird ebenfalls angenommen, dass die NO₂-Desorptionsenergie mit steigender Sauerstoffbedeckung abnimmt. Im Modell wird dies mit folgendem linearen Zusammenhang berücksichtigt [30]:

$$E_6(\theta) = E_6(0)(1 - \alpha_{6,\theta_0} \theta_0) \quad (6.54)$$

Für α_{6,θ_0} wird ein Wert von 0,074 verwendet [30]. $E_6(0)$ wird mit Hilfe des Parameterschätzverfahrens ermittelt.

Die kinetischen Parameter (A_{13} und E_{13}) der NO-Oxidation werden mit Hilfe der nichtlinearen Regression abgeschätzt. Für die Rückreaktion wird die Aktivierungsenergie (E_{14}) mittels Parameterschätzung ermittelt, während der präexponentielle Faktor (E_{14}) in Übereinstimmung mit der Literatur [30, 64] mit 10^{13} s^{-1} angenommen wird.

Die für das Experiment und die Simulation verwendeten Versuchsparameter sind in Tabelle 6.5 (Messreihe 1) wiedergegeben. Der verwendete Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ ($d_p = 0,61 \text{ mm}$) ist in den Tabellen 6.2 bzw. 6.3 näher spezifiziert.

Die bei der Simulation verwendeten sowie die durch Parameterschätzung gewonnenen kinetischen Parameter der Pt-katalysierten NO/O₂-Reaktion in Abwesenheit weiterer Modellabgaskomponenten sind in Tabelle 6.9 aufgelistet. Der ermittelte Wert des präexponentiellen Faktor der NO₂-Adsorption beträgt $64,22 \text{ m}^3/\text{s m}^2$, während sich für die Aktivierungsenergien der NO- und NO₂-Desorption ($E_4(0)$ und $E_6(0)$) bei unbedeckter Pt-Oberfläche 108,8 kJ/mol bzw. 69,4 kJ/mol ergibt. Für die Aktivierungsenergie E_{13}

der NO/O₂-Reaktion wird 31,3 kJ/mol bestimmt, während für die entsprechende Rückreaktion ein Wert für die Aktivierungsenergie von 47,6 kJ/mol (E_{14}) erhalten wird. Für den präexponentiellen Faktor der NO-Oxidation mittels Sauerstoff A_{13} wird ein Wert von $8,37 \cdot 10^2 \text{ m}^3/\text{s m}^2$ bestimmt.

Tabelle 6.9: Verwendete und ermittelte kinetische Parameter der NO/O₂-Reaktion am Modellkatalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃

Reaktion	Parameter	Wert	Fehler- grenzen ^a	Referenz	Einheit
Adsorption					
O _{2,(g)} + 2 * → 2 O*	A ₁	11,02 ^b		S ⁰ =0,07 aus [28, 95]	[m ³ /s m ²]
	E ₁	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
NO _(g) + * → NO*	A ₃	138,22		S ⁰ =0,85 aus [28]	[m ³ /s m ²]
	E ₃	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
NO _{2,(g)} + * → NO ₂ *	A ₅	64,22	±27,1	selbst ermittelt	[m ³ /s m ²]
	E ₅	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
Desorption					
2 O* → O _{2,(g)} + 2 *	A ₂	2,06 · 10 ¹⁰		[63, 99]	[mol/s m ²]
	E ₂₍₀₎	200,0		c	[kJ/mol]
	α _{2, θ₀}	0,1		c	[-]
NO* → NO _(g) + *	A ₄₍₀₎	2,06 · 10 ¹¹		[63, 64, 101]	[mol/s m ²]
	E ₄₍₀₎	108,8	±1,5	selbst ermittelt	[kJ/mol]
	α _{4, θ₀}	10,0		[28]	[kJ/mol]
NO ₂ * → NO _{2,(g)} + *	A ₆	2,06 · 10 ⁸		[28, 30, 103]	[mol/s m ²]
	E ₆₍₀₎	69,4	±2,2	selbst ermittelt	[kJ/mol]
	α _{6, θ₀}	0,075		[30]	[-]
Oberflächenreaktion					
NO _(g) + O* → NO ₂ *	A ₁₃	8,37 · 10 ²	±1,7 · 10 ²	selbst ermittelt	[m ³ /s m ²]
	E ₁₃	31,3	±3,4	selbst ermittelt	[kJ/mol]
NO ₂ * → NO _(g) + O*	A ₁₄	2,06 · 10 ⁸		[30, 64]	[mol/s m ²]
	E ₁₄	47,6	±3,1	selbst ermittelt	[kJ/mol]

^a der 95 %ige Vertrauensbereich ergibt sich aus dem Parameterschätzverfahren

^b präexponentieller Faktor unter Verwendung des Anfangshafkoeffizienten S⁰ aus kinetischer Gastheorie abgeleitet

^c Werte aus der Simulation der O₂-Desorption an Literaturdaten angepasst

Die aus der Modellrechnung erhaltenen Werte der Bedeckungsgrade für O, NO und NO₂ sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 6.22 wiedergegeben. Aus dem Ergebnis wird deutlich, dass im gesamten untersuchten Temperaturbereich unter den gewählten Versuchsbedingungen die Pt-Oberfläche hauptsächlich mit adsorbierten Sauerstoffspezies bedeckt ist. Bei Temperaturen unterhalb 350°C ist das Platin praktisch 100% mit Sauerstoffspezies belegt. Oberhalb 350°C fällt der Bedeckungsgrad der Sauerstoffspezies leicht ab. Bei 500°C beträgt die Oberflächenbedeckung der

O-Spezies rd. 98%. Die Bedeckungsgrade der adsorbierten NO- und NO₂-Spezies liegen oberhalb von rd. 300°C in der Größenordnung von 10⁻⁶. Bei Temperaturen unterhalb 300°C ist ein Anstieg der NO- und NO₂-Bedeckung zu verzeichnen, wobei die Bedeckungsgrade von NO oberhalb der NO₂-Bedeckungsgrade liegen. Die Pt-Oberfläche ist bei 150°C mit rd. 0,1% NO bedeckt.

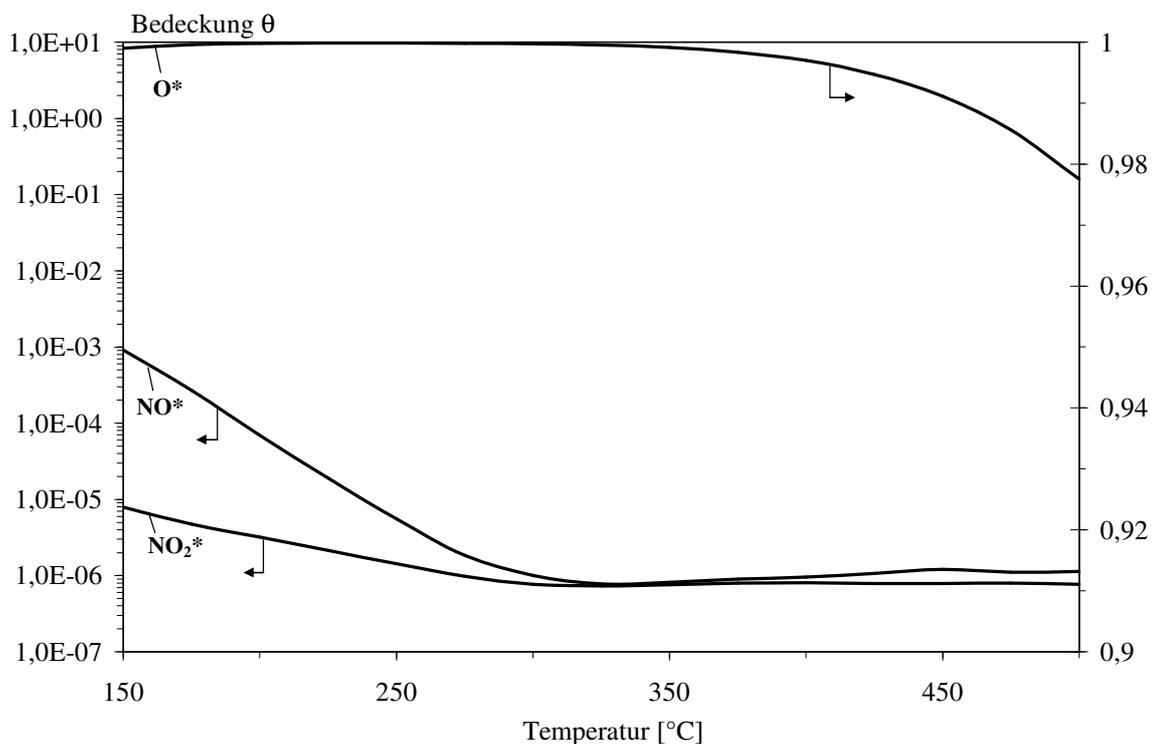


Abbildung 6.22: Berechnete Bedeckungsgrade der NO/O₂-Reaktion an Pt in Abhängigkeit von der Temperatur

Die berechneten und die experimentell bestimmten NO- und NO₂-Konzentrationen sind in [Abbildung 6.23](#) in Abhängigkeit von der Temperatur dokumentiert. Der Vergleich zeigt, dass die Simulation die NO/NO₂-Konzentrationen der NO-Oxidation gut beschreibt. Bei Temperaturen oberhalb 400°C sagt die Simulation allerdings leicht geringere NO₂-Konzentrationen als das Experiment voraus. Im entsprechenden Paritätsdiagramm, welches in [Abbildung 6.24](#) wiedergegeben ist, werden die experimentellen Werte mit den entsprechenden Modellvorhersagen verglichen. Bis auf einige Wertepaare für NO₂ mit Konzentrationen kleiner 150 ppm liegen alle Vergleichspunkte innerhalb der Fehlergrenzen von ±20% und streuen statistisch um die Mittelachse des Paritätsdiagramms, so dass keine systematische Abweichung zu erkennen ist.

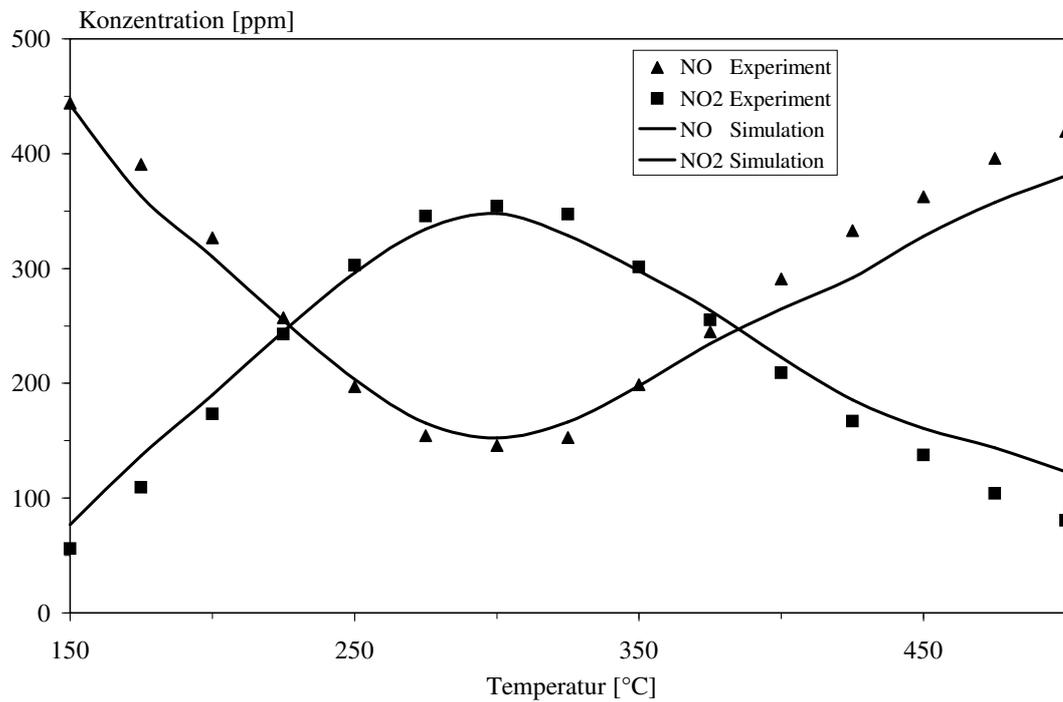


Abbildung 6.23: NO/O₂-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur; Vergleich zwischen Experiment und Simulation

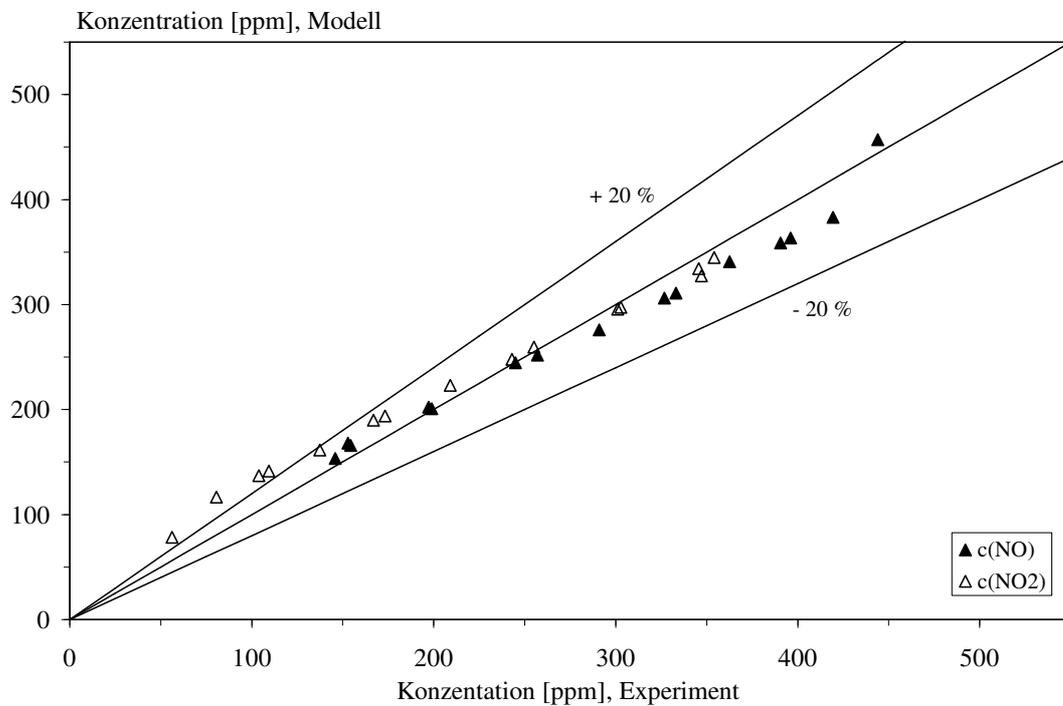


Abbildung 6.24: Paritätsdiagramm der simulierten NO/NO₂-Konzentrationen der NO/O₂-Reaktion

6.4.3 NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas

Für die Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in realistischem Modellabgas wird der in diesem Kapitel anfangs vorgestellte und im Folgenden näher begründete Reaktionsmechanismus (Gleichungen 6.4 bis 6.11) verwendet. Die Geschwindigkeitsausdrücke der einzelnen Reaktionen sind in den Gleichungen 6.12 bis 6.27 wiedergegeben. Auf eine detaillierte Ausformulierung der Stoffbilanzen der jeweiligen Spezies in der Gasphase und in adsorbierter Form wird an dieser Stelle verzichtet, da die prinzipielle Vorgehensweise dem in Abschnitt 6.4.2 vorgestellten Verfahren entspricht. Die verwendeten mathematischen Ansätze für die Stoffbilanzen der einzelnen Spezies sind im Anhang (Abbildungen A.9 bis A.20) wiedergegeben. Um die Anzahl der freien Parameter im Modell gering zu halten, werden möglichst viele kinetische Daten des Reaktionssystems aus der Literatur verwendet. Die Reaktionen r_1 bis r_6 sowie r_{13} und r_{14} des Reaktionsmechanismus entsprechen dem Reaktionssystem der NO-Oxidation ohne weitere Modellabgaskomponenten (vgl. Kapitel 6.4.2). Die kinetischen Parameter für diese Reaktionen werden daher aus Abschnitt 6.4.2 (Tabelle 6.9) übernommen. Wie oben bereits erwähnt, besitzen Adsorptionsprozesse meist vergleichsweise geringe Aktivierungsenergien [26]. Im vorliegenden Modell wird daher die Adsorption von CO, CO₂ und H₂O an Platin als unaktiviert betrachtet. Mit Hilfe der Anfangshafteffizienten für CO, CO₂ und H₂O erfolgt unter Verwendung von Gleichung 3.10 die Berechnung der präexponentiellen Faktoren der jeweiligen Adsorptionsreaktionen. Die verwendeten Anfangshafteffizienten von $S^0 = 0,84$ für CO, $S^0 = 0,005$ für CO₂ und $S^0 = 0,75$ für H₂O sind [28, 83, 98] entnommen.

Die kinetischen Daten der CO-Desorption werden aus [98] verwendet. Der präexponentielle Faktor wird mit 10^{16} s^{-1} angegeben. Aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen der adsorbierten CO-Spezies untereinander, kommt es zur einer Absenkung der Aktivierungsenergie der Desorption mit steigender Kohlenmonoxidbedeckung θ_{CO} . Dieser Sachverhalt wird durch folgende Gleichung im Modell berücksichtigt:

$$E_8(\theta) = E_8(0) - \alpha_{8, \theta_{\text{CO}}} \theta_{\text{CO}} \quad (6.55)$$

Dabei wird für $E_8(0)$ 146,4 kJ/mol und für $\alpha_{8, \theta_{\text{CO}}}$ 33,0 kJ/mol verwendet [98].

Für die präexponentiellen Faktoren der CO₂- und H₂O-Desorption an Platin finden in der Literatur [28, 98] üblicherweise Werte von 10^{13} s^{-1} Verwendung. Die entsprechenden Aktivierungsenergien der CO₂- und H₂O-Desorption ($E_{10} = 27,1 \text{ kJ/mol}$, $E_{12} = 40,3 \text{ kJ/mol}$) werden aus [28] übernommen.

Die Aktivierungsenergie der CO-Oxidation (E_{15}) wird in den meisten Literaturstellen mit rd. 100 kJ/mol angegeben [26, 28, 82, 98]. Im Modell wird ein Wert für $E_{15}(0)$ von 108 kJ/mol verwendet [28]. Die Aktivierungsenergie hängt vom Bedeckungsgrad der adsorbierten CO-Spezies ab. Mit steigender CO-Bedeckung der Platinoberfläche nimmt die Aktivierungsenergie der CO-Oxidation ab. Zur Berücksichtigung dieses Verhaltens

wird ein Ansatz aus [98] verwendet:

$$E_{15}(\theta) = E_{15}(0) - \alpha_{15, \theta_{\text{CO}}} \theta_{\text{CO}} \quad (6.56)$$

Für $\alpha_{15, \theta_{\text{CO}}}$ wird ein Wert von 33,0 kJ/mol verwendet [28]. Der im Modell verwendete präexponentielle Faktor beträgt 10^9 s^{-1} [28]. Die in der Simulation verwendete Aktivierungsenergie der Rückreaktion (E_{16}) von 155,1 kJ/mol wird aus den Bildungsenthalpien abgeleitet [26, 82]. Da mit steigender Belegung der Oberflächenplätze mit Sauerstoffspezies die Rückreaktion gehemmt ist, wird die Bedeckungsgradabhängigkeit der Aktivierungsenergie im Modell wie folgt berücksichtigt [28, 64]:

$$E_{16}(\theta) = E_{16}(0) + \alpha_{16, \theta_{\text{O}}} \theta_{\text{O}} \quad (6.57)$$

Für $\alpha_{16, \theta_{\text{O}}}$ wird ein Wert von 45,0 kJ/mol eingesetzt [28]. Der im Modell verwendete entsprechende präexponentielle Faktor beträgt 10^{13} s^{-1} [28].

Die für das Experiment und die Simulation verwendeten Versuchsparameter sind in Tabelle 6.5 (Messreihe 6) wiedergegeben. Der verwendete Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃-Katalysator ($d_p = 0,61 \text{ mm}$) ist in den Tabellen 6.2 bzw. 6.3 näher spezifiziert.

Die bei der Simulation verwendeten sowie die mittels Anpassungsrechnung ermittelten kinetischen Parameter sind in Tabelle 6.10 wiedergegeben. Der für die Pt-katalysierte NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas ermittelte Wert des präexponentiellen Faktor der NO₂-Adsorption A_5 beträgt $83,71 \text{ m}^3/\text{s m}^2$. Für die Aktivierungsenergien der NO- und NO₂-Desorption ($E_4(0)$ und $E_6(0)$) bei unbedeckter Pt-Oberfläche ergibt sich 115,5 kJ/mol bzw. 71,6 kJ/mol. Für die Aktivierungsenergie E_{13} der NO/O₂-Reaktion wird 39,4 kJ/mol bestimmt, während für die entsprechende Rückreaktion ein Wert für die Aktivierungsenergie von 60,3 kJ/mol (E_{14}) erhalten wird. Für den präexponentiellen Faktor der NO-Oxidation mittels Sauerstoff A_{13} wird ein Wert von $6,34 \cdot 10^2 \text{ m}^3/\text{s m}^2$ bestimmt.

Die aus der Modellrechnung für das Gesamtsystem erhaltenen Bedeckungsgrade für O, NO, NO₂, CO, CO₂ und H₂O sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 6.25 wiedergegeben. Aus den Berechnungen geht hervor, dass CO und O im gesamten untersuchten Temperaturbereich maßgeblich die Oberflächenbedeckung des Platins bestimmen. Unterhalb von rd. 185°C ist die Pt-Oberfläche hauptsächlich mit CO bedeckt. Bei einer Temperatur von 150°C sind rd. 75 % der aktiven Zentren mit CO-Molekülen belegt. Der CO-Bedeckungsgrad fällt kontinuierlich mit steigender Temperatur. Bei 500°C sind nur noch rd. 0,1 % der Oberflächenplätze des Platins mit CO bedeckt. Die adsorbierten Sauerstoffspezies nehmen bei 150°C rd. 20 % der aktiven Plätze des Katalysators ein. Mit steigender Temperatur nimmt die Sauerstoffbedeckung stetig zu. Oberhalb 185°C wird Sauerstoff zur dominierenden Oberflächenspezies des Platins. Bei Temperaturen oberhalb 300°C sind 99 % der Pt-Oberfläche mit adsorbierten Sauerstoffatomen bedeckt. Stickstoffmonoxid belegt die aktiven Oberflächenplätze bei

150°C mit 6%. Mit steigender Temperatur fällt der NO-Bedeckungsgrad und erreicht bei 500°C Werte der Größenordnung 10^{-6} . NO₂ und H₂O adsorbieren unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nur in sehr geringem Ausmaß an Platin. Die Bedeckungsgrade beider Spezies liegen im gesamten untersuchten Temperaturbereich im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-6} . Kohlendioxid adsorbiert praktisch nicht an den aktiven Zentren der Pt-Oberfläche. Die Berechnungen liefern für den CO₂-Bedeckungsgrad zwischen 150 und 500°C Werte in der Größenordnung von 10^{-9} .

Die experimentell bestimmten sowie die aus der Simulation gewonnenen NO/NO₂-Konzentrationen sind in Abbildung 6.26 dargestellt. Die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass das aufgestellte Modell für die NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas die Konzentrationen an NO und NO₂ sehr gut vorhersagt. Zum Vergleich der experimentellen Werte mit den entsprechenden Modellvorhersagen sind die entsprechenden Wertepaare in einem Paritätsdiagramm dargestellt (Abbildung 6.27). Bis auf ein Wertepaar liegen alle Vergleichspunkte innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 20\%$ und streuen statistisch um die Mittelachse des Paritätsdiagramms, so dass keine systematische Abweichung zu erkennen ist.

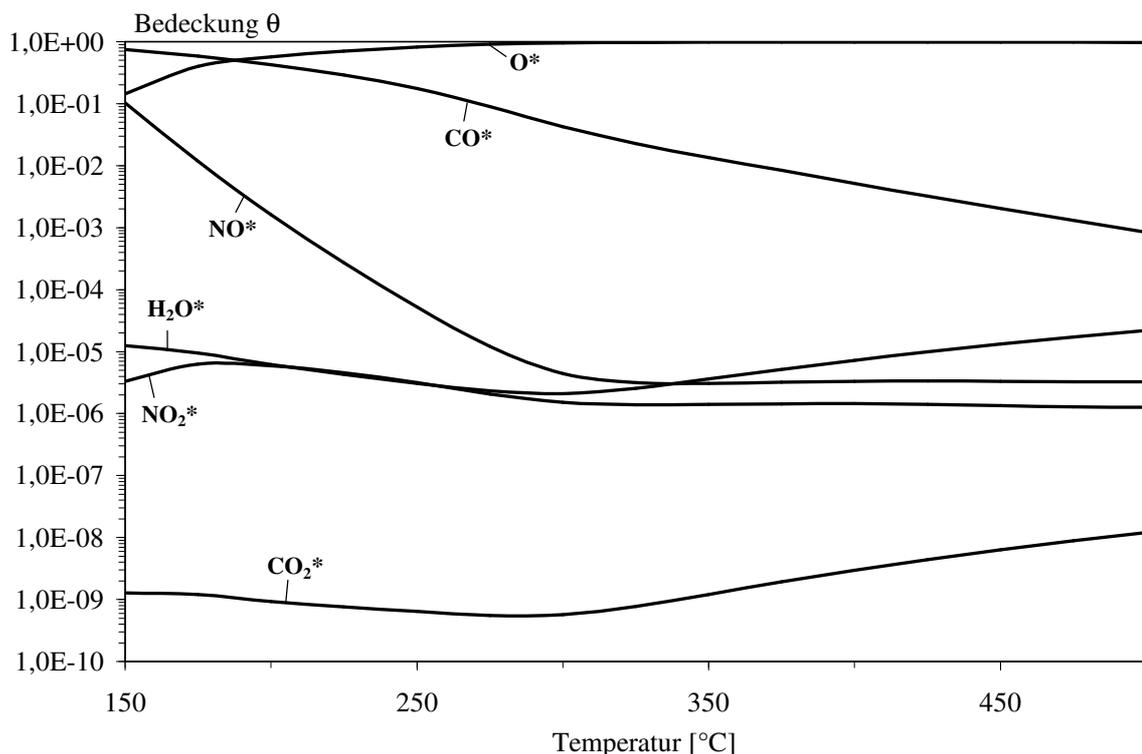


Abbildung 6.25: Berechnete Bedeckungsgrade der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas an Pt in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 6.10: Verwendete und ermittelte kinetische Parameter der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas am Modellkatalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃

Reaktion	Parameter	Wert	Fehler- grenzen ^a	Referenz	Einheit
Adsorption					
O _{2,(g)} + 2 * → 2 O*	A ₁	11,02 ^b		S ⁰ =0,07 aus [28, 95]	[m ³ /s m ²]
	E ₁	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
NO _(g) + * → NO*	A ₃	138,22 ^b		S ⁰ =0,85 aus [28]	[m ³ /s m ²]
	E ₃	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
NO _{2,(g)} + * → NO ₂ *	A ₅	83,71	±23,5	selbst ermittelt	[m ³ /s m ²]
	E ₅	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
CO _(g) + * → CO*	A ₇	141,36 ^b		S ⁰ =0,84 aus [83]	[m ³ /s m ²]
	E ₇	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
CO _{2,(g)} + * → CO ₂ *	A ₉	0,67 ^b		S ⁰ =0,005 aus [28, 98]	[m ³ /s m ²]
	E ₉	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
H ₂ O _(g) + * → H ₂ O*	A ₁₁	157,38 ^b		S ⁰ =0,75 aus [28, 98]	[m ³ /s m ²]
	E ₁₁	0,0		[26, 28]	[kJ/mol]
Desorption					
2 O* → O _{2,(g)} + 2 *	A ₂	2,06·10 ¹⁰		[63, 99]	[mol/s m ²]
	E ₂₍₀₎	200,0		c	[kJ/mol]
	α _{2,θ₀}	0,1		c	[-]
NO* → NO _(g) + *	A ₄₍₀₎	2,06·10 ¹¹		[63, 64, 101]	[mol/s m ²]
	E ₄₍₀₎	115,5	±0,2	selbst ermittelt	[kJ/mol]
	α _{4,θ₀}	10,0		[28]	[kJ/mol]
NO ₂ * → NO _{2,(g)} + *	A ₆	2,06·10 ⁸		[28, 30, 103]	[mol/s m ²]
	E ₆₍₀₎	71,6	±1,5	selbst ermittelt	[kJ/mol]
	α _{6,θ₀}	0,075		[30]	[-]
CO* → CO _(g) + *	A ₈	2,06·10 ¹¹		[98]	[mol/s m ²]
	E ₈₍₀₎	146,4		[98]	[kJ/mol]
	α _{8,θ_{CO}}	33,0		[98]	[kJ/mol]
CO ₂ * → CO _{2,(g)} + *	A ₁₀	2,06·10 ⁸		[28]	[mol/s m ²]
	E ₁₀	27,1		[28]	[kJ/mol]
H ₂ O* → H ₂ O _(g) + *	A ₁₂	2,06·10 ⁸		[28]	[mol/s m ²]
	E ₁₂	40,3		[28]	[kJ/mol]
Oberflächenreaktion					
NO _(g) + O* → NO ₂ *	A ₁₃	6,34·10 ²	±1,9·10 ²	selbst ermittelt	[m ³ /s m ²]
	E ₁₃	39,4	±1,1	selbst ermittelt	[kJ/mol]
NO ₂ * → NO _(g) + O*	A ₁₄	2,06·10 ⁸		[30, 64]	[mol/s m ²]
	E ₁₄	60,3	±0,5	selbst ermittelt	[kJ/mol]
CO* + O* → CO ₂ * + *	A ₁₅	4,2·10 ⁴		[28]	[mol/s m ²]
	E ₁₅	108,0		[26, 28, 82]	[kJ/mol]
	α _{15,θ_{CO}}	33,0		[28]	[kJ/mol]
CO ₂ * + * → CO* + O*	A ₁₆	1,6·10 ⁸		[28]	[mol/s m ²]
	E ₁₆	155,1		[26, 82]	[kJ/mol]
	α _{16,θ₀}	45,0		[28]	[kJ/mol]

^a der 95 %ige Vertrauensbereich ergibt sich aus dem Parameterschätzverfahren

^b präexponentieller Faktor unter Verwendung des Anfangshafteffizienten S⁰ aus kinetischer Gastheorie abgeleitet

^c Werte aus der Simulation der O₂-Desorption an Literaturdaten angepasst

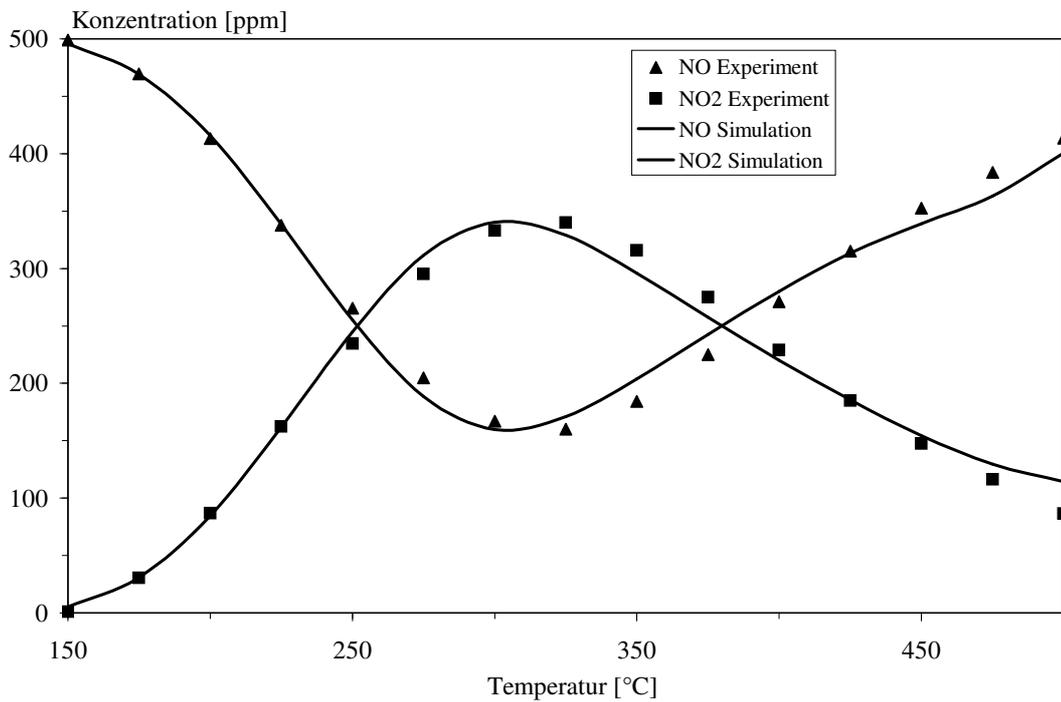


Abbildung 6.26: NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas in Abhängigkeit von der Temperatur; Vergleich zwischen Experiment und Simulation

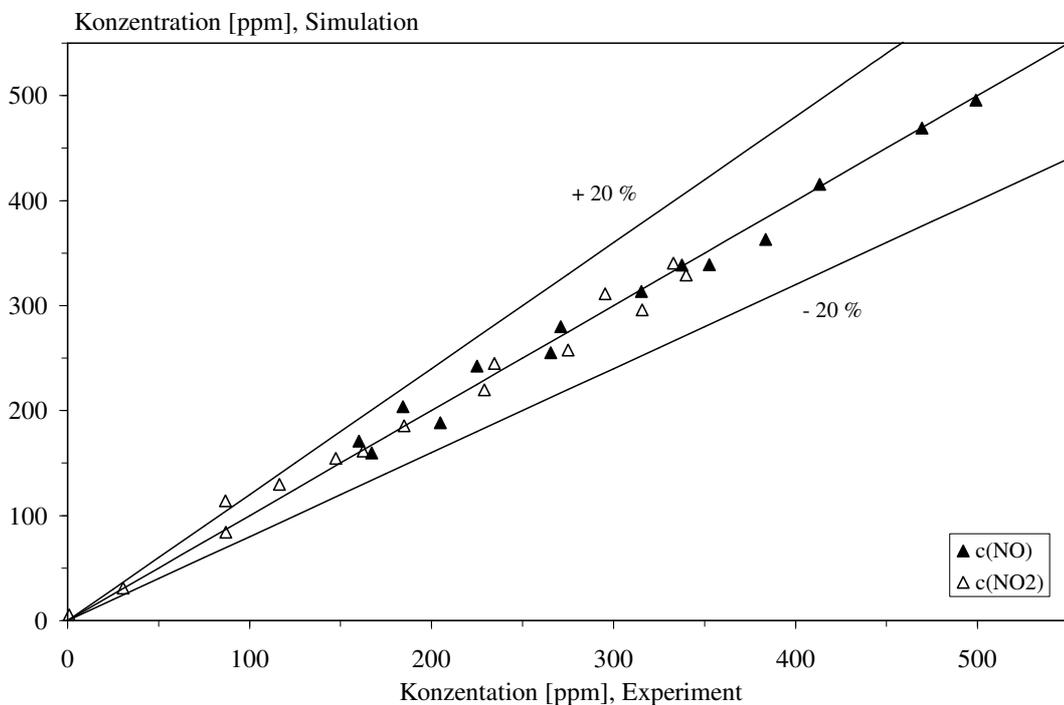


Abbildung 6.27: Paritätsdiagramm der simulierten NO/NO₂-Konzentrationen der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas

6.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Untersuchungen am gradientenfreien Kreislaufreaktor zur NO-Oxidation mittels Sauerstoff an Pt(2 Ma-%)/Al₂O₃ und der anschließenden Simulation der experimentellen NO- und NO₂-Konzentrationen dienen der Überprüfung des in Kapitel 6.4 durch die Gleichungen 6.4 bis 6.11 postulierten Reaktionsmechanismus sowie der Bestimmung ausgewählter kinetischen Parameter des Modells.

Im Folgenden wird der erstellte Reaktionsmechanismus für die NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas näher begründet. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Mikrokinetik des NO/O₂-Reaktionssystems (vgl. Kapitel 6.3) legen die Vermutung nahe, dass es bei der NO-Adsorption nicht zu einer Bindungsspaltung kommt. Würde die Adsorption von Stickstoffmonoxid dissoziativ verlaufen, sollte es gemäß den Gleichungen 6.58 und 6.59 zur Ausbildung von N₂O kommen. Bei allen mikrokinetischen Untersuchungen konnte im gesamten untersuchten Temperaturbereich allerdings kein Lachgas detektiert werden. Darüber hinaus konnte ebenfalls mittels DRIFTS kein N₂O-Oberflächenkomplex an Platin nachgewiesen werden.



Verschiedene Platinoberflächen zeigen eine unterschiedliche Aktivität bezüglich der NO-Dissoziation. In [101, 104] wird berichtet, dass Pt(100)-Oberflächen sowie Fehlstellen die größte NO-Spaltaktivität aufweisen. Die zur Spaltung benötigte Aktivierungsenergie für Pt(100) beträgt 119 kJ/mol [105], während für polykristallines Platin 115 kJ/mol angegeben wird [106]. Dies entspricht der in dieser Arbeit ermittelte NO-Desorptionsenergie von 115,5 kJ/mol (vgl. Tabelle 6.10). Dies legt die Vermutung nahe, dass die NO-Oberflächenspezies bevor es zur Bindungsspaltung kommt wieder desorbiert wird. Aus den erwähnten Gründen wird im postulierten Reaktionsmechanismus keine dissoziative Adsorption für NO angenommen. Im Fall der Adsorption von NO₂ an Platin wird die Dissoziation in NO und O ebenfalls vernachlässigt. Die Dissoziationsenergie von NO₂ auf polykristallinem Platin wird in der Literatur [107] mit 83,3 bis 92,1 kJ/mol angegeben. Die unter realistischen Abgasbedingungen bestimmte NO₂-Desorptionsenergie liegt somit mit 71,6 kJ/mol unterhalb der Dissoziationsenergie des Stickstoffdioxids, d.h. es sollte die Desorption von NO₂ gegenüber der Bindungsspaltung bevorzugt sein.

Im vorliegenden Reaktionsmodell wird die Pt-katalysierte Oxidation von NO mittels Sauerstoff zu NO₂ durch einen Eley-Rideal-Mechanismus beschrieben. Wie bereits in Kapitel 6.3.11 diskutiert wurde, wird die NO-Oxidation durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts im Modellabgas nicht negativ beeinflusst. Dies lässt auf einen Eley-Rideal-Reaktionsverlauf schließen, da bei einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus die

NO₂-Bildung durch eine Steigerung der O₂-Konzentration aufgrund einer Sauerstoffvergiftung der Oberfläche zurückgehen sollte. Hingegen ist bei einem Eley-Rideal-Mechanismus eine Steigerung der NO₂-Bildung zu erwarten, da nach dieser Modellvorstellung das NO aus der Gasphase mit oberflächengebundenem Sauerstoff zur Reaktion kommt. Die Simulation der Bedeckungsgrade der reinen NO-Oxidation sowie der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas bestätigen ebenfalls dieses Verhalten (vgl. Abbildungen 6.22 und 6.25). Die berechnete Sauerstoffbedeckung der NO-Oxidation mittels Sauerstoff ohne weitere Abgaskomponenten ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich nahezu eins, während CO und O bei der NO/O₂-Reaktion in der Gesamtabgasmatrix die Oberflächenbedeckung bestimmen. Wenn die NO-Oxidation über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen würde, sollte zumindest bei einer Temperatur um 300°C, also beim NO₂-Aktivitätsmaximum eine signifikante NO-Bedeckung vorliegen. Die berechnete Belegung der Oberfläche mit Stickstoffmonoxid ist jedoch bei beiden Simulationsergebnissen im gesamten vermessenen Temperaturbereich sehr gering. Das Maximum der NO-Bedeckung von $\theta_{\text{NO}} = 1 \cdot 10^{-1}$ liegt bei den Untersuchungen in realistischem Modellabgas bei 150°C. Die in Abschnitt 6.2.2.1 mittels DRIFTS durchgeführten Untersuchungen zur thermischen Stabilität der linearen NO-Spezies an Platin stützen ebenfalls den postulierten Eley-Rideal-Mechanismus der Pt-katalysierten NO-Oxidation mittels Sauerstoff. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die lineare an Platin gebundene NO-Spezies oberhalb 200°C, d.h. im für die NO-Oxidation relevanten Temperaturbereich, thermisch nicht mehr stabil ist. Darüber hinaus konnten Bartram et al. mit Hilfe von Untersuchungen an Pt(111)-Oberflächen zeigen, dass die Oxidation von adsorbiertem NO im Gegensatz zur CO-Oxidation aus energetischen Gründen unwahrscheinlich ist [100].

Der in dieser Arbeit postulierte Mechanismus wird ebenfalls durch einen weiteren Aspekt der experimentellen Befunde in Kapitel 6.3 gestützt. Die Resultate legen den Schluss nahe, dass es unter den gewählten Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 6.5) im gesamten untersuchten Temperaturbereich nicht zu messbaren Nebenreaktionen kommt. Dies wird damit begründet, dass im gewählten Temperaturbereich die Summe der gemessenen NO_x-Konzentrationen stets der NO-Eingangskonzentration von 500 ppm entspricht. Offensichtlich kommt es am eingesetzten Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃-Katalysator nicht zur Ausbildung der möglichen Spezies N₂O, HNO₂ bzw. HNO₃ oder zur NO_x-Reduktion mittels CO.

Die in Abschnitt 6.4.3 für die NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas durchgeführte Simulation der Oberflächenbedeckung an Platin (vgl. Abbildung 6.25) zeigt, dass CO und O im gesamten untersuchten Temperaturbereich die Oberflächenbedeckung des Platins bestimmen. Bei Temperaturen unterhalb 185°C ist die Pt-Oberfläche hauptsächlich mit CO bedeckt. Daher steht in diesem Temperaturbereich für die NO-Oxidation weniger adsorbierter Sauerstoff zur Verfügung. Dies erklärt den bei diesen Temperaturen experimentell gefundenen Rückgang der NO₂-Bildung bei der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas gegenüber der NO-Oxidation in Abwesenheit weiterer Modellabgaskomponenten (vgl. Abbildung 6.25). Mit steigender Temperatur gewinnt

die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoffspezies immer mehr an Bedeutung, während die Belegung der aktiven Zentren mit CO kontinuierlich abnimmt. Oberhalb 185°C wird Sauerstoff zur dominierenden Oberflächenspezies. Hieraus wird verständlich, dass es im Experiment mit steigender Temperatur zu einer verstärkten NO-Oxidation kommt und sich bei hohen Temperaturen ($T > 350^\circ\text{C}$) die NO_2 -Konzentrationen der NO/ O_2 -Reaktion ohne weiteren Modellabgaskomponenten annähern. Aus dem ermittelten Verlauf der Bedeckungsgrade wird ebenfalls ersichtlich, dass die adsorbierten Komponenten CO_2 und H_2O den Reaktionsverlauf nicht signifikant beeinflussen, da im gesamten untersuchten Temperaturbereich die Bedeckungsgrade dieser Spezies unterhalb $1 \cdot 10^{-4}$ liegen.

Um kinetische Daten der O_2 -Adsorption/Desorption zu erhalten, wird zunächst das mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption (vgl. Abschnitt 6.2.1.1) erhaltene O_2 -Desorptionsspektrum numerisch simuliert. In den im Modell zu Grunde liegenden Reaktionsschritten (Gleichung 6.4) erfolgt die Adsorption von Sauerstoff an Platin in guter Übereinstimmung mit der Literatur [26, 80, 90] dissoziativ. Die Schwierigkeit der Modellierung liegt in der Beschreibung beider bei der O_2 -Desorption auftretenden Desorptionspeaks. Die Simulation beider Desorptionsmaxima ist auf Grund der in dieser Arbeit verwendeten Mean-Field-Approximation für die Geschwindigkeitsausdrücke nicht möglich, da dieser Ansatz keine möglichen Fehlstellenplätze der Pt-Oberfläche berücksichtigt. Ertl et al. [80] konnten zeigen, dass bei der Sauerstoffdesorption an reinen Pt(111)-Oberflächen lediglich ein Desorptionspeak auftritt. Die in dieser Arbeit mittels Simulation der O_2 -Desorption an Platin erhaltene Aktivierungsenergie der Desorption bei unbedeckter Pt-Oberfläche beträgt 183,8 kJ/mol und steht somit in guter Übereinstimmung mit Werten der Literatur [30, 63, 80, 99]. Ertl et al. [80] erhalten aus der Simulation der O_2 -Desorption an Pt(111)-Oberflächen einen Aktivierungsenergie von 213 kJ/mol. Zhdanov und Kasemo [99] bestimmten ebenfalls mittels Simulation der O_2 -Desorption an Pt(111)-Oberflächen die Aktivierungsenergie der Desorption. Die Autoren erhalten aus den Simulationsergebnissen einen Wert von 230 kJ/mol. Olsson et al. [30, 63] untersuchten die Sauerstoffdesorption mittels TPD-Experimenten an Pt/ Al_2O_3 -beschichteten Monolithen. Die Autoren bestimmten mittels Simulation der O_2 -Desorptionsspektren eine Aktivierungsenergie von 157,8 kJ/mol [30] bzw. 200,0 kJ/mol in einer späteren Arbeit [63]. Für die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Desorption vom Bedeckungszustand der Pt-Oberfläche verwenden die Autoren einen linearen Ansatz aus [81] und erhalten für die lineare Konstante 0,1. Die Anpassungsrechnungen der vorliegenden Arbeit liefern mit einem analogen Ansatz (vgl. Gleichung 6.35) einen Wert von 0,67, der somit den erwähnten Literaturwert bestätigt. Die berechnete Sauerstoffbedeckung der Pt-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Abbildung 6.20) steht in guter Übereinstimmung mit den in [30] ermittelten Bedeckungsgraden für Sauerstoff. Der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten O_2 -Konzentrationen der Desorption von Sauerstoff an Platin (vgl. Abbildung 6.21) sowie der Vergleich der mittels Parameterschätzung gewonnenen kinetischen Parameter mit Literaturwerten zeigt, dass der gewählte Modellansatz

die O₂-Desorption mit guter Genauigkeit beschreibt.

In Abschnitt 6.4.2 wird zunächst die Oxidation von NO mittels Sauerstoff in Abwesenheit weiterer Modellabgaskomponenten simuliert. Der verwendete Reaktionsmechanismus stellt ein Ausschnitt aus dem Gesamtmechanismus dar, welcher der Simulation der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas zu Grunde liegt. Um die mittels Parameterschätzung gewonnenen kinetischen Konstanten beider Modelle miteinander vergleichen zu können, werden bei beiden Modellansätzen die gleichen freien Parameter gewählt. Zum einen wird der präexponentielle Faktor der NO₂-Adsorption (A_5) sowie die Aktivierungsenergien der NO- und NO₂-Desorption ($E_4(0)$, $E_6(0)$) mittels linearer Regression bestimmt. Des Weiteren werden die in der Literatur kaum beschriebenen kinetischen Parameter der Pt-katalysierten NO-Oxidation mittels Sauerstoff bestimmt (A_{13} , E_{13} und E_{14}). Der Vergleich der Ergebnisse der Parameterschätzungen der NO/O₂-Reaktion in Abwesenheit weiterer Abgaskomponenten sowie in realistischem Modellabgas zeigen, dass die ermittelten kinetischen Parameter beider Simulationen gut übereinstimmen. Daher werden im Folgenden ausschließlich die ermittelten kinetischen Parameter der Pt-katalysierten NO-Oxidation in realistischem Modellabgas diskutiert.

Aus der Anpassungsrechnung der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas wird für den präexponentiellen Faktor der NO₂-Adsorption an Pt ein Wert von 83,71 m³/s m² (A_5) bestimmt. Berechnet man den präexponentiellen Faktor mit Hilfe der kinetischen Gastheorie nach Gleichung 3.10 aus dem Anfangshafkoeffizienten, erhält man einen Wert von 97 m³/s m². Der verwendete Anfangshafkoeffizient von $S^0 = 0,85$ ist [28] entnommen. Das Ergebnis der Parameterschätzung wird somit durch den nach Gleichung 3.10 berechnete Wert bestätigt. Die Aktivierungsenergie der NO-Desorption wird in der Literatur häufig abhängig von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche sowie den Adsorptionsplätzen (Terrasse, Fehlstelle) angegeben. Grote et al. [101] berichten von Desorptionsenergien an Pt(111) von 104,6 kJ/mol sowie an Pt(100) von 150,6 kJ/mol. Für die NO-Desorption an Stufen werden in der Literatur 142,3 kJ/mol angegeben [104]. Bei Untersuchungen an Pt/Al₂O₃ werden Aktivierungsenergien von 145 kJ/mol gefunden [102]. Andere Autoren [108] erhalten aus Einkristalluntersuchungen an Pt(111) für die Aktivierungsenergie der Desorption von Stickstoffmonoxid einen Wert von 114 kJ/mol. Die in der vorliegenden Arbeit mittels Parameterschätzung ermittelte Aktivierungsenergie der NO-Desorption an Platin in realistischem Modellabgas beträgt 115,5 kJ/mol (E_4) und steht somit in guter Übereinstimmung mit den genannten Literaturstellen. Bartram et al. [109] geben für die Aktivierungsenergie der NO₂-Desorption an Pt(111)-Oberflächen 79,5 kJ/mol an. In Gegenwart von Sauerstoff auf der Pt-Oberfläche wird ein Wert von 46 kJ/mol [103] erhalten. Untersuchungen an polykristallinem Platin ergeben Desorptionsenergien für NO₂ im Bereich von 58,6 bis 75 kJ/mol [107]. Die in Abschnitt 6.4.3 abgeschätzte Aktivierungsenergie der NO₂-Desorption $A_6(0)$ von 71,6 kJ/mol bestätigt damit die Literaturwerte.

Olsson et al. [30] untersuchten die NO-Oxidation mittels Sauerstoff an einem mit Pt/Al₂O₃ beschichteten Monolithen. Die Autoren erhalten aus der Simulation der in

einem Integralreaktor aufgenommenen Messergebnisse eine Aktivierungsenergie der Reaktion von 40,8 kJ/mol, während für die Rückreaktion ein Wert von 141,5 kJ/mol ermittelt wird. Deutschmann und Chatterjee [28, 64] führten ebenfalls Anpassungsrechnung für die NO-Oxidation mittels Sauerstoff durch. Die verwendeten experimentellen Daten wurden an Pt/Al₂O₃-Wabenkatalysatoren in einem Integralreaktor erhalten. Die Autoren bestimmten für die Aktivierungsenergie der NO-Oxidation 97,5 kJ/mol bzw. 98,7 kJ/mol für die Rückreaktion. Für die Aktivierungsenergie E_{13} der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas wird in der vorliegenden Arbeit 39,4 kJ/mol bestimmt, während für die entsprechende Rückreaktion ein Wert von 60,3 kJ/mol (E_{14}) erhalten wird. Der ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie der NO/O₂-Reaktion steht somit in guter Übereinstimmung mit dem in [30] ermittelten Wert. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion fällt gegenüber den erwähnten Literaturwerten geringer aus. Für den präexponentiellen Faktor der NO-Oxidation mittels Sauerstoff erhalten die genannten Autoren aus den Parameterschätzverfahren 3,36 m³/s m² [30] bzw. 0,38 m³/s m² [28, 64]. Der in Abschnitt 6.4.3 mittels nichtlinearer Regression ermittelte Wert ist mit $6,34 \cdot 10^2$ m³/s m² (A_{13}) gegenüber den Literaturdaten erhöht.

In den Abbildungen 6.23 und 6.26 sind die experimentell ermittelten und simulierten NO_x-Konzentrationen für die NO/O₂-Reaktion in Abwesenheit weiterer Modellabgas-komponenten sowie in realistischem Modellabgas jeweils im selben Diagramm aufgetragen. Die Messwerte können durch die in den aufgestellten Modellen postulierten Reaktionsmechanismen gut bis sehr gut vorhergesagt werden. Die Güte der Anpassung wird ebenfalls aus den Paritätsdiagrammen 6.24 und 6.27 ersichtlich. Die meisten Wertepaare liegen innerhalb der gewählten maximalen Fehlergrenzen von ±20% und streuen statistisch um die Mittelachse des Paritätsdiagramms, so dass keine systematische Abweichung zu erkennen ist.

Der Vergleich der experimentell ermittelten NO₂-Bildung bei der Pt-katalysierten NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas (vgl. Abbildung 6.19 in Abschnitt 6.3) mit den in Abschnitt 3.6 thermodynamisch berechneten Gleichgewichtskonzentrationen für die Gasspezies NO, NO₂ und O₂ (vgl. Abbildung 3.5) zeigt, dass oberhalb 375°C die NO-Oxidation durch den verwendeten Katalysator so schnell verläuft, dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird (Abbildung 6.28). Unterhalb dieser Temperatur ist die Oxidation von NO mittels Sauerstoff offensichtlich kinetisch kontrolliert.

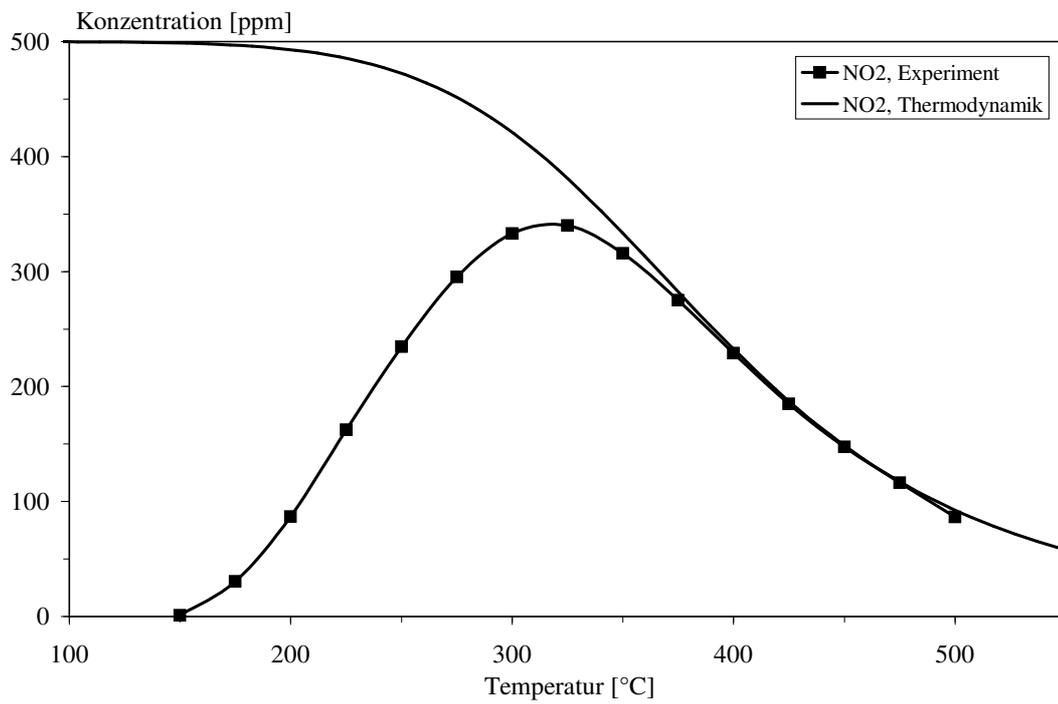


Abbildung 6.28: Vergleich der NO₂-Bildung in realistischem Modellabgas am Katalysator Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃ mit den thermodynamisch berechneten NO₂-Gleichgewichtskonzentrationen

7 Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt auf der Grundlage der Mean-Field-Approximation die detaillierte Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen. Der postulierte Mechanismus auf der Grundlage eines Eley-Rideal-Ansatzes für die NO/O₂-Reaktion beschreibt die Oxidation von NO mittels Sauerstoff in Anwesenheit von CO, CO₂, H₂O sehr gut. Zur Weiterentwicklung des Modells sollten weitere im realen Abgas vorhandene Komponenten in den Reaktionsmechanismus einfließen. Insbesondere sollten Kohlenwasserstoffe und die dazugehörigen Reaktionen hinzugenommen werden. Unter diesen Modellabgasbedingungen ist zu überprüfen, ob für die NO/O₂-Reaktion ein anderer Reaktionsverlauf vorliegt. Bei einem solchen erweiterten Reaktionsmechanismus spielt die Implementierung eines geeigneten HC-SCR-Mechanismus sicherlich eine entscheidende Rolle.

Zur weiteren Validierung des Reaktionsmechanismus der NO-Oxidation an Pt/Al₂O₃ könnten Katalysatoren mit verschiedenen Pt-Gehalten sowie mit unterschiedlicher Metalldispersion untersucht werden und den experimentellen Daten gegenübergestellt werden. Weiterhin kann durch Verwendung unterschiedlicher Supportmaterialien, wie etwa SiO₂, TiO₂ oder ZrO₂ überprüft werden, ob sich der Reaktionsverlauf tatsächlich völlig unabhängig vom Trägermaterial für Platin ergibt.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Bliefert. *Umweltchemie*. VCH Weinheim (2002)
- [2] G. Schwedt. *Taschenatlas der Umweltchemie*. Thieme Stuttgart (1996)
- [3] T. E. Graedel, P. J. Crutzen. *Chemie der Atmosphäre*. Spektrum Heidelberg (1994)
- [4] J. Zeldovich. *The oxidation of nitrogen in combustion and explosions*. Acta physicochim. URSS, **21** 4 (1946) 577-628
- [5] J. Kolar. *Stickstoffoxide und Luftreinhaltung*. Springer Berlin (1990)
- [6] W. Weisweiler. *Removal of nitrogen oxides from oxygen-containing automotive exhaust gases*. Chem. Ing. Tech., **72** 5 (2000) 441-449
- [7] E. S. Lox, B. H. Engler. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Vol. 4. Wiley-VCH Weinheim (1997)
- [8] F. Schäfer, H. Vogel, T. Heinze. *Oxidationskatalysator für Nutzfahrzeuge - Anwendung im Linienbus*. Motortechnische Zeitschrift, **54** (1993) 642-652
- [9] *Verbundvorhaben: Stickoxidminimierung am Pkw-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch; „GD-Kat“*. Techn. Ber., Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF, Bonn über den TÜV Rheinland, Köln und die Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen FVV, Frankfurt (1997-1999)
- [10] W. Weisweiler, D. Stieger. *Verfahrenstechnische Optimierung eines Ammoniak-Generators zur Bereitstellung von NH₃ für die katalysierte Stickoxid-Minderung in Diesel-Motorabgasen*. Techn. Ber., Projekt Europäische Forschung KfK-PEF 3 97 00 (1999)
- [11] W. Weisweiler, F. Buchholz. *Solid urea as ammonia source for catalytic lowering of nitrogen oxide in diesel exhaust by SCR-process*. Chem. Ing. Tech., **73** 7 (2001) 882-887
- [12] A. Burkardt, W. Weisweiler, J. A. A. van den Tillaart, A. Schäfer-Sindlinger, E. S. Lox. *Influence of the V₂O₅ loading on the structure and activity of V₂O₅/TiO₂ SCR catalysts for vehicle application*. Topics in Catal., **16/17** 1-4 (2001) 369-375

- [13] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti. *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts. A review.* Appl. Catal. B, **18** 1-2 (1998) 1-36
- [14] H. Bosch, F. Janssen. *Catalytic reduction of nitrogen oxides. A review on the fundamentals and technology.* Catal. Today, **2** 4 (1988) 369-521
- [15] N. Y. Topsøe, J. A. Dumesic, H. Topsøe. *Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. II. Studies of active sites and formulation of catalytic cycles.* J. Catal., **151** 1 (1995) 241-52
- [16] W. Weisweiler, C. Walz. *Efficient NO_x abatement by selective catalytic reduction (SCR) at low temperatures by raising the NO₂ portion.* Chem. Ing. Tech., **74** 1-2 (2002) 117-121
- [17] T. Wahl. *Katalysierte NO_x-Entfernung mittels organischer Reduktionsmittel.* Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1995)
- [18] R. Wunsch. *Entwicklung eines Katalysator-Reduktionsmittel-Systems zur Stickoxid-Minderung in Abgasen aus Dieselmotoren.* Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1996)
- [19] E. Frank, W. Weisweiler. *Numerical simulation of NO_x reduction by means of propene on coated catalysts containing noble metals.* Chem. Ing. Tech., **75** 5 (2003) 516-521
- [20] W. Weisweiler, J. Warnatz, E. Frank, D. Chatterjee. *Modellierung der selektiven katalysierten NO_x-Reduktion („DeNO_x-Modell“).* Techn. Ber., Abschlussbericht zum Vorhaben Nr. 698. FVV – Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V., Frankfurt. Heft 703 (2001)
- [21] *Amtsblatt der EU (98/69/EG)*
- [22] M. Schneider. *Katalysierte Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren mittels NO₂-Speicher-Reduktions-Katalysatoren.* Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1999)
- [23] W. Weisweiler, J. Warnatz, E. Frank, D. Chatterjee, O. Inderwildi, S. Tischer, O. Deutschmann. *Modellierung der NO_x-Minderung an ausgewählten Katalysatorsystemen unter Beachtung von Speichereffekten („DeNO_x-Modell II“).* Techn. Ber., Abschlussbericht über das Vorhaben Nr. 067491 (AiF-Nr. 12458). FVV – Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V., Frankfurt. Heft 745 (2002)
- [24] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie.* VCH Weinheim (1988)
- [25] G. Wedler. *Adsorption.* VCH Weinheim (1970)

- [26] K. Christmann. *Intoduction to surface physical chemistry*. Topics in Physical Chemistry. Springer New York (1991)
- [27] R. J. Kee, M. E. Coltrin, P. Glarborg. *Chemically reacting: Flow theory and practice*. Wiley-Intercience Hoboken (2003)
- [28] O. Deutschmann. *Interaction between transport and chemistry in catalytic reactors*. Habilitationsschrift, Universität Heidelberg (2001)
- [29] J. K. Nørskov, P. Stoltze. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Vol. 3. Wiley-VCH (1997)
- [30] L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson. *A kinetic study of oxygen adsorption/desorption and NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalysts*. J. Phys. Chem. B, **103** 47 (1999) 10433–10439
- [31] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken. *Chemische Reaktionstechnik*. Thieme Stuttgart (1992)
- [32] E. Fitzer, W. Fritz. *Technische Chemie*. Springer Berlin (1989)
- [33] *Matlab R12*. The MathWorks, Inc. (2000)
- [34] T. F. Coleman, Y. Li. *A reflective Newton Method for minimizing a quadratic function subject to bounds on some of the variables*. SIAM J. Optim., **6** (1996) 1040–1058
- [35] T. F. Coleman, Y. Li. *A interior, trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds*. SIAM J. Optim., **6** (1996) 418–445
- [36] *Matlab-Optimization Toolbox User's Guide*. The MathWorks, Inc. (2000)
- [37] L. F. Shampine, M. W. Reichelt. *The MATLAB ODE Suite*. SIAM J. Sc. Comp., **18** (1997) 1–22
- [38] *Matlab User's Guide*. The MathWorks, Inc. (2000)
- [39] A. Biran, M. Breiner. *Matlab.5 für Ingenieure*. Addison-Wesley München (1999)
- [40] *Matlab-Statistics Toolbox User's Guide*. The MathWorks, Inc. (2000)
- [41] D. M. Bates, D. G. Watts. *Nonlinear regression analysis and its application*. John Wiley & Sons New York (1988)
- [42] D. E. Mears. *Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors*. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, **10** 4 (1971) 541–7

- [43] *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. Springer Berlin (1997)
- [44] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird. *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley & Sons New York (1954)
- [45] R. Aris. *Shape factors for irregular particles. I. The steady-state problem. Diffusion and reaction*. Chem. Eng. Sci., **6** (1957) 262–8
- [46] *HSC Chemistry Vers. 2.03*. Outokumpu Research Oy Pori (1993)
- [47] F. van Zeggeren, S. H. Storey. *The computation of chemical equilibria*. Cambridge University Press (1970)
- [48] W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig. *Chemical equilibrium in complex mixtures*. J. Chem. Phys., **28** (1958) 751–5
- [49] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Surface area and pore texture of catalysts*. Catal. Today, **41** 1-3 (1998) 207–219
- [50] J. Seifert, G. Emig. *Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen*. Chem.-Ing.-Tech., **59** 4 (1987) 475–484
- [51] G. Bergeret, P. Gallezot. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Vol. 4. Wiley-VCH (1997)
- [52] J. R. Anderson. *Structure of metallic catalysts*. Academic Press London (1975)
- [53] P. Loeoef, B. Kasemo, S. Andersson, A. Frestad. *Influence of ceria on the interaction of carbon monoxide and nitric oxide with highly dispersed platinum and rhodium*. J. Catal., **130** 1 (1991) 181–91
- [54] B. Welz. *Atomabsorptionsspektrometrie*. VCH Weinheim (1983)
- [55] A. R. West. *Grundlagen der Festkörperchemie*. VCH Weinheim (1992)
- [56] L. Reimer, G. Pfefferkorn. *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer Berlin (1977)
- [57] W. Gottwald. *IR-Spektroskopie für Anwender*. VCH Weinheim (1997)
- [58] J. Hagen. *Technische Katalyse*. VCH Weinheim (1996)
- [59] J. Smith. *Powder diffraction file*. Vol. 29, 50. American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1996)
- [60] J. Smith. *Powder diffraction file*. Vol. 4. American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1996)

- [61] S. Kureti. *Synthese und Charakterisierung von oberflächenreichem Aluminium-Xerogel*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2000)
- [62] J. A. A. van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff, E. S. Lox. *Effect of support oxide and noble metal precursor on the activity of automotive diesel catalysts*. Appl. Catal. B, **10** 1-3 (1996) 53-68
- [63] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson. *A kinetic study of NO oxidation and NO_x storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃*. J. Phys. Chem. B, **105** 29 (2001) 6895-6906
- [64] D. Chatterjee. *Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren*. Dissertation, Universität Heidelberg (2001)
- [65] E. Frank. *Modellierung und Simulation der katalysierten Reduktion von NO_x mittels Propen in sauerstoffreichen Abgasen an Warbenkatalysatoren*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2002)
- [66] A. A. Davydov. *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*. John Wiley & Sons (1990)
- [67] K. Hadjiivanov. *Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy*. Catal. Rev. Sci. Eng., **42** 1/2 (2000) 71-144
- [68] K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley-Interscience New York (1997)
- [69] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke. *Schwingungsspektroskopie*. Thieme Stuttgart (1982)
- [70] *The Sadtler Standard Spectra*. Sadtler Research Laboratories Philadelphia (1965)
- [71] V. K. Agrawal, M. Trenary. *An infrared study of nitric oxide adsorption at defect sites on Pt(111)*. Surface Sci., **259** 1-2 (1991) 116-28
- [72] A. Bourane, O. Dulaurent, S. Salasc, C. Sarda, C. Bouly, D. Bianchi. *Heats of adsorption of linear NO species on a Pt/Al₂O₃ catalyst using in situ infrared spectroscopy under adsorption equilibrium*. J. Catal., **204** 1 (2001) 77-88
- [73] P. J. Levy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier. *Characterization of model three-way catalysts. II. Infrared study of the surface composition of platinum-rhodium alumina catalysts*. J. Catal., **178** 1 (1998) 363-371
- [74] M. Primet, J. M. Basset, E. Garbowski, M. V. Mathieu. *Influence of metal particle size on the chemisorption properties of supported platinum. Analogy with cluster compounds*. J. Am. Chem. Soc., **97** 13 (1975) 3655-9

- [75] R. F. van Slooten, B. E. Nieuwenhuys. *An infrared study of the interaction of carbon monoxide and nitric oxide with a silica supported platinum-rhodium alloy catalyst.* J. Catal., **122** 2 (1990) 429-37
- [76] B. A. Morrow, R. A. McFarlane, L. E. Moran. *Infrared study of the reaction between nitric oxide and molecular oxygen and of the adsorption of nitrogen dioxide on platinum.* J. Phys. Chem., **89** 1 (1985) 77-80
- [77] J. A. Anderson, G. J. Millar, C. H. Rochester. *Infrared study of the adsorption of nitric oxide, nitric dioxide and carbon monoxide on rhodium/alumina.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., **86** 3 (1990) 571-6
- [78] N. D. Parkyns. *Adsorption sites on oxides. Infrared studies of adsorption of oxides of nitrogen.* Proc. 5th Int. Congr. Catal., **1** (1973) 255-66
- [79] G. Centi, S. Perathoner, D. Biglino, E. Giamello. *Adsorption and reactivity of NO on copper-on-alumina catalysts. I. Formation of nitrate species and their influence on reactivity in NO and NH₃ conversion.* J. Catal., **152** 1 (1995) 75-92
- [80] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner. *A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface.* Surface Sci., **107** 1 (1981) 220-36
- [81] A. Holmgren, D. Duprez, B. Andersson. *A model of oxygen transport in Pt/Ceria catalysts from isotope exchange.* J. Catal., **182** 2 (1999) 441-448
- [82] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner. *A molecular beam study of the catalytic oxidation of carbon monoxide on a Pt(111) surface.* J. Chem. Phys., **73** 11 (1980) 5862-73
- [83] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner. *A molecular beam investigation of the interactions of carbon monoxide with a Pt(111) surface.* Surface Sci., **107** 1 (1981) 207-19
- [84] K. Foger, J. R. Anderson. *Temperature programmed desorption of carbon monoxide adsorbed on supported platinum catalysts.* Applications Surface Sci., **2** 3 (1979) 335-51
- [85] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford. *Anorganische Chemie.* Wiley-VCH Weinheim (1997)
- [86] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität.* Walter de Gruyter Berlin (1995)
- [87] W. Weisweiler, E. Frank. *NO_x-Reduktion mittels Wasserstoff in sauerstoffreichen Modellabgasen: Modellierung der Kinetik.* Chem. Ing. Tech., **74** 8 (2002) 1127-1130

- [88] E. Frank, H. Oguz, W. Weisweiler. *Modelling of kinetic expressions for the reduction of NO_x by hydrogen in oxygen rich exhausts using a gradient-free Loop Reactor*. Chem. Ing. Tech., **26** 5 (2003)
- [89] R. R. Katzer. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology Cambridge (1969)
- [90] B. C. Gates, H. Knözinger. *Impact of surface science on catalysis*. Academic Press (2000)
- [91] H. P. Bonzel, R. Ku. *Mechanisms of the catalytic carbon monoxide oxidation on Pt(110)*. Surface Sci., **33** 1 (1972) 91-106
- [92] C. T. Campbell, S. Shi, J. M. White. *The Langmuir-Hinshelwood reaction between oxygen and carbon monoxide on rhodium*. Applications Surface Sci., **2** 3 (1979) 382-96
- [93] J. H. B. J. Hoebink, A. J. L. Nievergeld, G. B. Marin. *CO oxidation in a fixed bed reactor with high frequency cycling of the feed*. Chem. Eng. Sci., **54** 20 (1999) 4459-4468
- [94] J. H. B. J. Hoebink, R. A. van Gemert, J. A. A. van den Tillaart, G. B. Marin. *Competing reactions in three-way catalytic converters: modelling of the NO_x conversion maximum in the light-off curves under net oxidising conditions*. Chem. Eng. Sci., **55** 9 (2000) 1573-1581
- [95] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King. *Calorimetric heats for CO and oxygen adsorption and for the catalytic CO oxidation reaction on Pt(111)*. J. Chem. Phys., **106** 1 (1997) 392-401
- [96] W. H. Weinberg, R. M. Lambert, C. M. Comrie, J. W. Linnett. *Oxygen chemisorption on platinum. II. Model calculations*. Surface Sci., **30** 2 (1972) 299-309
- [97] D. H. Parker, M. E. Bartram, B. E. Koel. *Study of high coverages of atomic oxygen on the Pt(111) surface*. Surface Sci., **217** 3 (1989) 489-510
- [98] D. K. Zerkle, M. D. Allendorf, M. Wolf, O. Deutschmann. *Understanding homogeneous and heterogeneous contributions to the platinum-catalyzed partial oxidation of ethane in a short-contact-time reactor*. J. Catal., **196** 1 (2000) 18-39
- [99] V. P. Zhdanov, B. Kasemo. *Simulation of oxygen desorption from Pt(111)*. Surface Sci., **415** 3 (1998) 403-410
- [100] M. E. Bartram, B. E. Koel, E. A. Carter. *Electronic effects of surface oxygen on the bonding of NO to Pt(111)*. Surface Sci., **219** 3 (1989) 467-89

- [101] R. J. Gorte, L. D. Schmidt, J. L. Gland. *Binding states and decomposition of nitric oxide on single crystal planes of platinum*. Surface Sci., **109** 2 (1981) 367-80
- [102] E. I. Altman, R. J. Gorte. *Temperature-programmed desorption study of nitric oxide on platinum particles supported on α -alumina {0001}*. J. Phys. Chem., **93** 5 (1989) 1993-7
- [103] M. E. Bartram, R. G. Windham, B. E. Koel. *Coadsorption of nitrogen dioxide and oxygen on Pt(111)*. Langmuir, **4** 2 (1988) 240-6
- [104] J. A. Serri, J. C. Tully, M. J. Cardillo. *The influence of steps on the desorption kinetics of nitric oxide from Pt(111)*. J. Chem. Phys., **79** 3 (1983) 1530-40
- [105] M. Gruyters, A. T. Pasteur, D. A. King. *Simulation of oscillatory behavior in the reduction of NO by hydrogen on Pt(100): The role of non-linear restructuring*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92** 16 (1996) 2941-2949
- [106] G. Pirug, H. P. Bonzel. *A low-pressure study of the reduction of nitric oxide by hydrogen on polycrystalline platinum*. J. Catal., **50** 1 (1977) 64-76
- [107] D. T. Wickham, B. A. Banse, B. E. Koel. *The adsorption of nitric oxide and nitrogen dioxide on polycrystalline platinum*. Surface Sci., **223** 1-2 (1989) 82-100
- [108] M. A. Morris, M. Bowker, D. A. King, C. H. Bamford. *Comprehensive chemical kinetics - Simple processes at the gas-solid interface*. Vol. 19. Elsevier Amsterdam (1984)
- [109] M. E. Bartram, R. G. Windham, B. E. Koel. *The molecular adsorption of nitrogen dioxide on Pt(111) studied by temperature programmed desorption and vibrational spectroscopy*. Surface Sci., **184** 1-2 (1987) 57-74

A Mathematische Berechnungen und Tabellen

A.1 Fehlerbetrachtung zur Gasanalytik

In Kapitel 6.3 wird unmittelbar die messbare Konzentration an NO_x als Messgröße zur Beurteilung der NO-Oxidation herangezogen. Daher ist es von großer Bedeutung den Messfehler dieser Größe zu ermitteln. Grundsätzlich muss zwischen zufälligen und systematischen Fehlern unterschieden werden. Zu den zufälligen Fehlern gehören zum einen die Messgenauigkeit des Chemilumineszenzdetektors $\Delta_{Analytik}$, die laut Herstellerangaben 4 ppm beträgt, und zum anderen die Genauigkeit der jeweiligen Massendurchflussregler. Da die Durchflussregler im Verlauf eines Messzyklus stationär arbeiten, ist die Gasdosierung als Fehlerquelle auszuschließen. Der zufällige Fehler $\Delta_{zufällig}$ liegt demnach bei 4 ppm.

Im Fall des systematischen Fehlers müssen die Genauigkeit des Kalibriergases Δ_{Gas} von 10 ppm und die Linearitätsabweichung $\Delta_{Linearität}$ des Messgerätes, die bei 4 ppm liegt, berücksichtigt werden (beides Herstellerangaben). Aus der Annahme, dass sich diese beiden Fehler teilweise gegenseitig aufheben, wird zur Berechnung des gesamten systematischen Fehlers die quadratische Summe der Einzelbeiträge verwendet. Daraus ergibt sich nach Gleichung A.1 ein Fehler von etwa 11 ppm.

$$\Delta_{systematisch} = (\Delta_{Gas}^2 + \Delta_{Linearität}^2)^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

Bei der Kombination der zufälligen und systematischen Fehler zum Gesamtfehler Δ_{Gesamt} ist ebenfalls davon auszugehen, dass sich beide Fehler zumindest zum Teil gegenseitig auslöschen. Daher wird auch in diesem Fall quadratisch summiert. Der Gesamtfehler beläuft sich demnach (Gleichung A.2) auf etwa 12 ppm.

$$\Delta_{Gesamt} = (\Delta_{zufällig}^2 + \Delta_{systematisch}^2)^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

Mit Kenntnis von Δ_{Gesamt} lässt sich der relative Fehler $\Delta_{relativ}$ als Funktion der Konzentration c nach Gleichung A.3 berechnen.

$$\Delta_{relativ} = \frac{\Delta_{Gesamt}}{c} 100[\%] \quad (\text{A.3})$$

In Abbildung A.1 ist der relative Fehler in Abhängigkeit der NO_x -Konzentration dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass ein relativer Fehler kleiner 10% bei NO_x -Konzentrationen größer 120 ppm vorliegt.

Aus analogen Überlegungen ergibt sich für die Messung der Konzentration von Sauerstoff ein Gesamtfehler von 7 ppm. Daraus folgt, dass der relative Fehler bei der Sauerstoffdetektion kleiner 10% ist, wenn die Konzentration größer als 60 ppm wird.

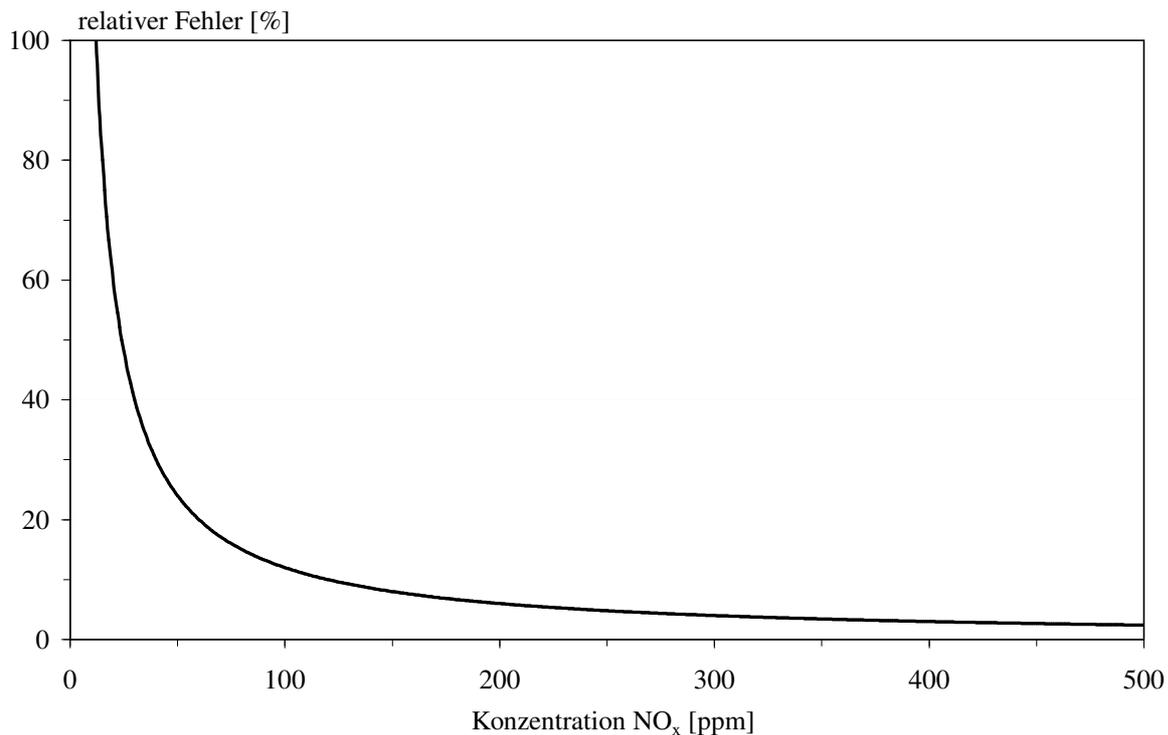


Abbildung A.1: Relativer Fehler in Abhängigkeit von der Konzentration an NO_x

A.2 Berechnung der gespeicherten Gasmengen aus den TPD-Experimenten

Der Volumenanteil χ_i der Komponente i am Gesamtvolumenstrom V_{ges} kann entsprechend Gleichung A.4 durch Integration der Konzentration c_i^{aus} der desorbierten Komponente i über den gesamten Temperaturbereich dividiert durch die Temperaturdifferenz ΔT berechnet werden:

$$\chi_i = \frac{\int_{T_A}^{T_E} c_i^{aus} dT}{\Delta T} \quad (\text{A.4})$$

T_A = Temperatur des Gasstroms zu Beginn des Experiments [K]

T_E = Temperatur des Gasstroms am Ende des Experiments [K]

c_i^{aus} = Konzentration der desorbierten Komponente i [ppm]

ΔT = Temperaturdifferenz $T_E - T_A$ [K]

Das Gesamtvolumen V_{ges} , das während der gesamten Versuchsdauer t über den Katalysator geflossen ist, berechnet sich wie folgt:

$$V_{ges} = \frac{\Delta T \dot{V}}{\beta} \quad (\text{A.5})$$

\dot{V} = Volumenstrom [l/h]

β = Heizrate [K/h]

Weiterhin lässt sich das Gesamtvolumen $V_{ges,i}$ der desorbierten Komponente i nach Gleichung A.6 bestimmen.

$$V_{ges,i} = V_{ges} \chi_i 10^{-6} \quad (\text{A.6})$$

Die Stoffmenge n_i der desorbierten Komponente i berechnet sich unter Verwendung des idealen Gasgesetzes nach Gleichung A.7.

$$n_i = \frac{V_{ges,i} p}{RT} \quad (\text{A.7})$$

Durch Einsetzen der Gleichungen A.4 bis A.6 in Gleichung A.7 erhält man:

$$n_i = \frac{10^{-6} p \dot{V}}{RT \beta} \int_{T_A}^{T_E} C_i^{aus} dT \quad (\text{A.8})$$

T = Temperatur, bei der C_i^{aus} gemessen wird [K]

Die Verwendung des idealen Gasgesetzes stellt nur eine Näherung dar. Da jedoch die desorbierten Gasmengen lediglich untereinander verglichen werden, wird diese Vereinfachung als gerechtfertigt angesehen.

A.3 Berechnete Werte zur Ermittlung von Transporteinflüssen

Tabelle A.1: Ermittelte Werte für den äußeren Stofftransport von NO aus der Gasphase auf die Katalysatorpellets

Temperatur [K]	Ω_{12} [-]	D_{12} [m ² /s] ^a	ν [m ² /s] ^b	Re [-]	Sc [-]	k_g [m/s]	Limitierung durch Filmdiffusion, wenn Wert > 0,15
473	0,8998	$3,84 \cdot 10^{-5}$	$3,84 \cdot 10^{-5}$	160	0,919	1,60	$3,98 \cdot 10^{-4}$
573	0,8652	$5,33 \cdot 10^{-5}$	$4,87 \cdot 10^{-5}$	141	0,915	2,09	$2,92 \cdot 10^{-3}$
673	0,8422	$6,96 \cdot 10^{-5}$	$6,38 \cdot 10^{-5}$	126	0,917	2,60	$9,93 \cdot 10^{-4}$
773	0,8124	$8,89 \cdot 10^{-5}$	$8,05 \cdot 10^{-5}$	115	0,718	2,95	$2,15 \cdot 10^{-4}$

^a mit $\sigma_{12}(\text{NO in N}_2) = 381,3 \text{ pm}$ und $\varepsilon_{12} = 1,78 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

^b Werte aus [43]

Tabelle A.2: Ermittelte Werte für den äußeren Stofftransport von NO₂ aus der Gasphase auf die Katalysatorpellets

Temperatur [K]	Ω_{12} [-]	D_{12} [m ² /s] ^a	ν [m ² /s] ^b	Re [-]	Sc [-]	k_g [m/s]	Limitierung durch Filmdiffusion, wenn Wert > 0,15
473	0,8422	$4,10 \cdot 10^{-5}$	$3,84 \cdot 10^{-5}$	160	0,919	1,67	$1,83 \cdot 10^{-3}$
573	0,8124	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$4,87 \cdot 10^{-5}$	141	0,915	2,18	$1,41 \cdot 10^{-3}$
673	0,7896	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$6,38 \cdot 10^{-5}$	126	0,917	2,71	$1,13 \cdot 10^{-3}$
773	0,7712	$9,34 \cdot 10^{-5}$	$8,05 \cdot 10^{-5}$	115	0,718	3,06	$1,00 \cdot 10^{-3}$

^a mit $\sigma_{12}(\text{NO}_2 \text{ in N}_2) = 364,5 \text{ pm}$ und $\varepsilon_{12} = 1,26 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

^b Werte aus [43]

Tabelle A.3: Ermittelte Werte für den inneren Stofftransport von NO

Temperatur [K]	D _k [m ² /s]	Limitierung durch Porendiffusion, wenn Wert > 1
473	2,98 · 10 ⁻⁷	0,07
573	3,28 · 10 ⁻⁷	0,77
673	3,56 · 10 ⁻⁷	0,25
773	3,81 · 10 ⁻⁷	0,06

Tabelle A.4: Ermittelte Werte für den inneren Stofftransport von NO₂

Temperatur [K]	D _k [m ² /s]	Limitierung durch Porendiffusion, wenn Wert > 1
473	2,41 · 10 ⁻⁷	0,43
573	2,65 · 10 ⁻⁷	0,39
673	2,87 · 10 ⁻⁷	0,36
773	3,08 · 10 ⁻⁷	0,34

A.4 Stoffbilanzgleichungen der NO/O₂-Reaktion in realistischem Modellabgas

Stoffbilanzen der Spezies für die Gasphase:

$$\dot{V}c_{\text{CO}_2, (\text{g}), \text{ein}} - \dot{V}c_{\text{CO}_2, (\text{g}), \text{aus}} - A_{\text{akt}}r_1 + A_{\text{akt}}r_2 = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$\dot{V}c_{\text{NO}, (\text{g}), \text{ein}} - \dot{V}c_{\text{NO}, (\text{g}), \text{aus}} - A_{\text{akt}}r_3 + A_{\text{akt}}r_4 - A_{\text{akt}}r_{13} + A_{\text{akt}}r_{14} = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$\dot{V}c_{\text{NO}_2, (\text{g}), \text{ein}} - \dot{V}c_{\text{NO}_2, (\text{g}), \text{aus}} - A_{\text{akt}}r_5 + A_{\text{akt}}r_6 = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$\dot{V}c_{\text{CO}, (\text{g}), \text{ein}} - \dot{V}c_{\text{CO}, (\text{g}), \text{aus}} - A_{\text{akt}}r_7 + A_{\text{akt}}r_8 = 0 \quad (\text{A.12})$$

$$\dot{V}c_{\text{CO}_2, (\text{g}), \text{ein}} - \dot{V}c_{\text{CO}_2, (\text{g}), \text{aus}} - A_{\text{akt}}r_9 + A_{\text{akt}}r_{10} = 0 \quad (\text{A.13})$$

$$\dot{V}c_{\text{H}_2\text{O}, (\text{g}), \text{ein}} - \dot{V}c_{\text{H}_2\text{O}, (\text{g}), \text{aus}} - A_{\text{akt}}r_{11} + A_{\text{akt}}r_{12} = 0 \quad (\text{A.14})$$

Stoffbilanzen für die adsorbierten Spezies:

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = 2A_{\text{akt}}r_1 - 2A_{\text{akt}}r_2 - A_{\text{akt}}r_{13} + A_{\text{akt}}r_{14} - A_{\text{akt}}r_{15} + A_{\text{akt}}r_{16} \quad (\text{A.15})$$

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \frac{d\theta_{\text{NO}}}{dt} = A_{\text{akt}}r_3 - A_{\text{akt}}r_4 \quad (\text{A.16})$$

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \frac{d\theta_{\text{NO}_2}}{dt} = A_{\text{akt}}r_5 - A_{\text{akt}}r_6 + A_{\text{akt}}r_{13} - A_{\text{akt}}r_{14} \quad (\text{A.17})$$

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = A_{\text{akt}}r_7 - A_{\text{akt}}r_8 - A_{\text{akt}}r_{15} + A_{\text{akt}}r_{16} \quad (\text{A.18})$$

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \frac{d\theta_{\text{CO}_2}}{dt} = A_{\text{akt}}r_9 - A_{\text{akt}}r_{10} + A_{\text{akt}}r_{15} - A_{\text{akt}}r_{16} \quad (\text{A.19})$$

$$A_{\text{akt}} \Gamma_{\text{kat}} \frac{d\theta_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = A_{\text{akt}}r_{11} - A_{\text{akt}}r_{12} \quad (\text{A.20})$$

B Abbildungen

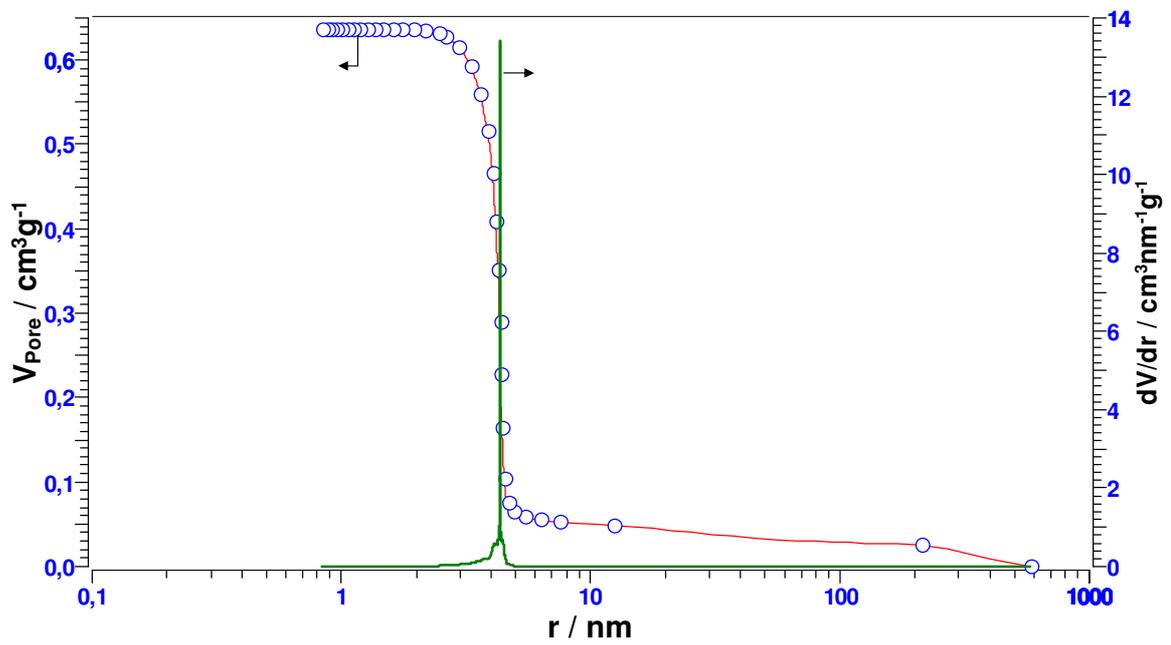


Abbildung B.1: Porenradienverteilung des Al_2O_3 -Trägers nach dem BJH-Modell

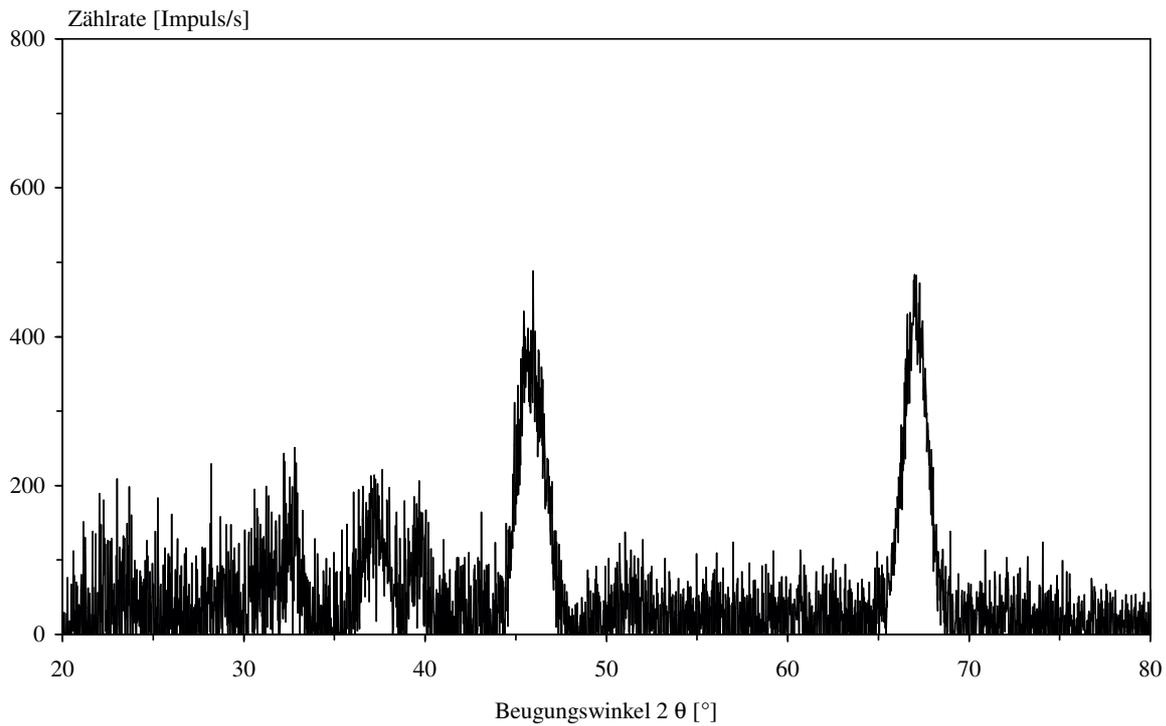


Abbildung B.2: Röntgendiffraktogramm des Al_2O_3 -Trägers in Abhängigkeit von 2θ

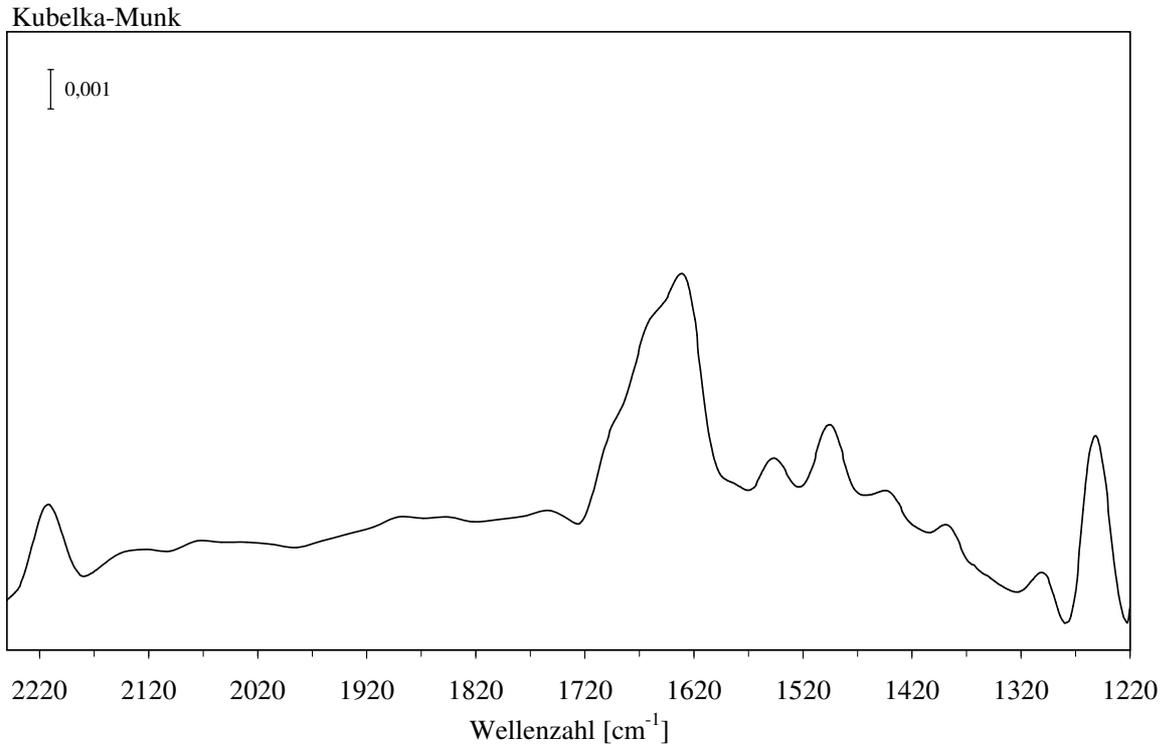


Abbildung B.3: DRIFT-Spektrum des mit NO behandelten Trägers Al_2O_3

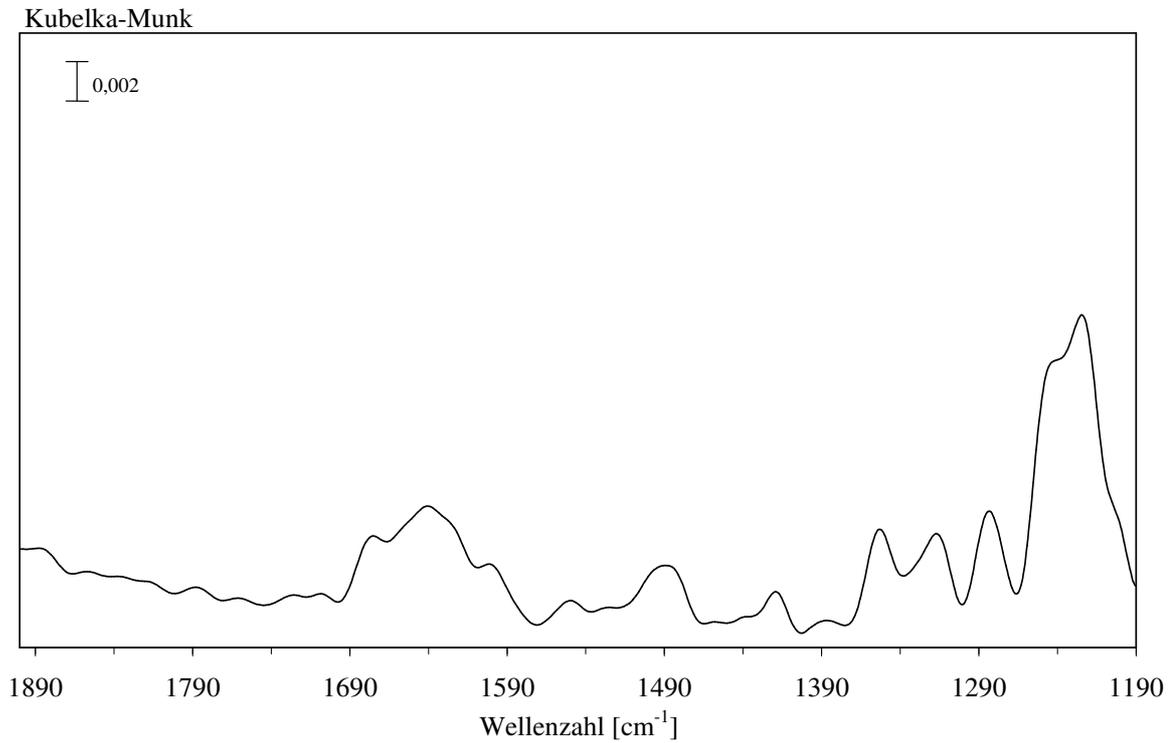


Abbildung B.4: DRIFT-Spektrum des mit NO₂ behandelten Trägers Al₂O₃

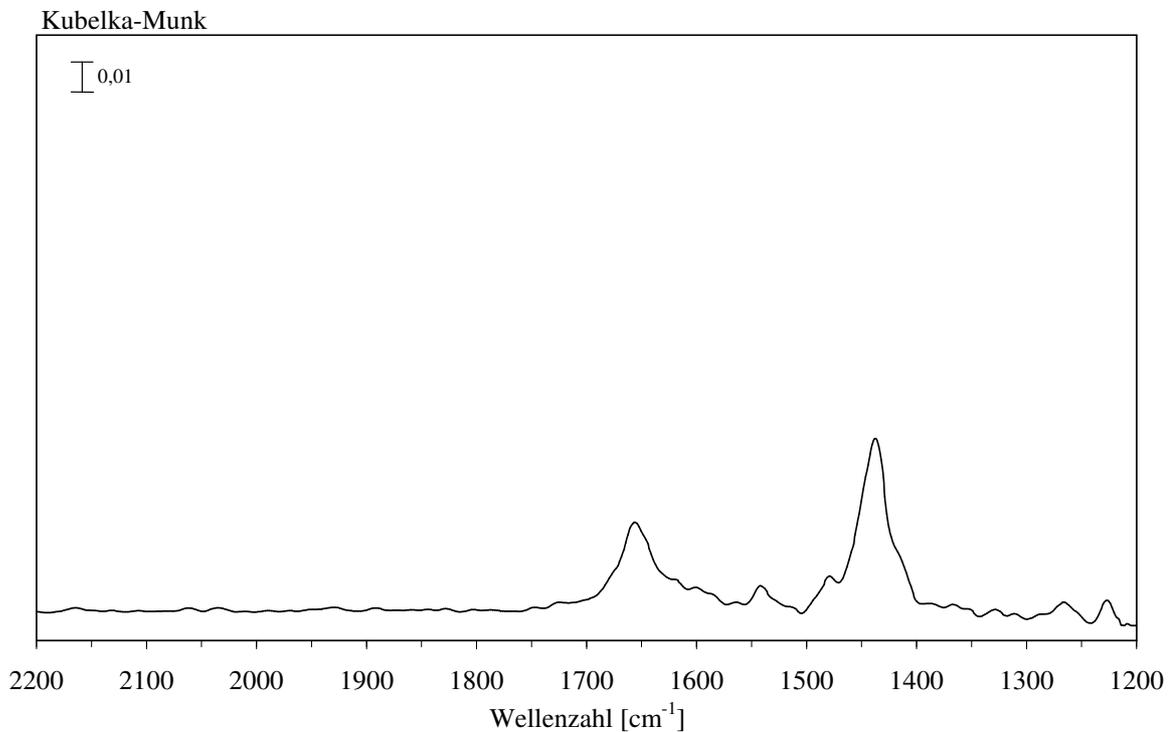


Abbildung B.5: DRIFT-Spektrum des mit CO/CO₂ behandelten Trägers Al₂O₃

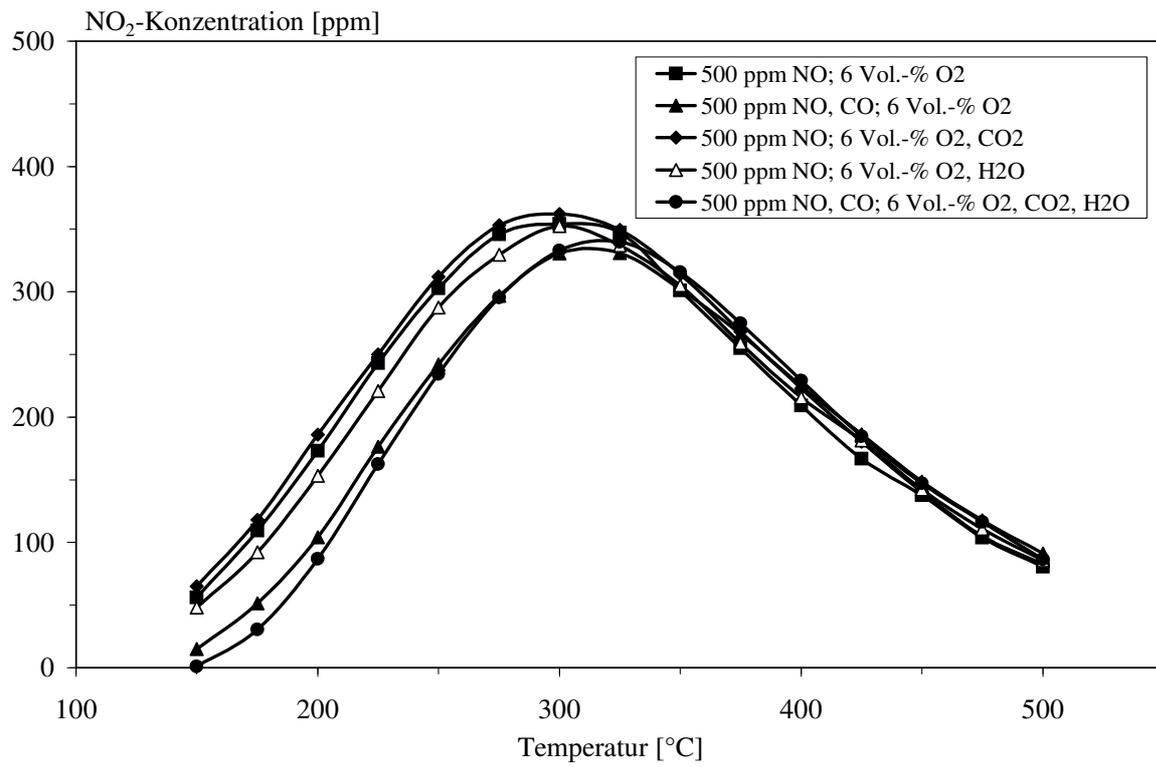


Abbildung B.6: Vergleich der NO₂-Konzentrationen bei der NO/O₂-Reaktion an Pt(2 Ma.-%)/Al₂O₃; (Messreihen: 1 und 3 bis 6)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Marcus Crocoll
Geburtsdaten: 26.03.1968 in Karlsruhe
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulbildung/ Berufliche Tätigkeit

08/1974 - 06/1978 Weinbrenner Grundschule in Karlsruhe
08/1978 - 07/1983 Erich Kästner Hauptschule in Karlsruhe
09/1983 - 06/1986 Berufsausbildung zum Druckvorlagenhersteller/
Badenia Druckerei und Verlag in Karlsruhe
06/1986 - 06/1989 berufliche Praxis als Druckvorlagenhersteller
/Badenia Druckerei und Verlag in Karlsruhe
09/1989 - 07/1990 Fachschulreife/Carl-Engler-Schule in Karlsruhe
09/1990 - 06/1992 Fachgebundene Hochschulreife/
Carl-Engler-Schule in Karlsruhe
08/1999 - 12/2002 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für
Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH)

Studium

04/1993 Beginn des Studiums der Chemie
an der Universität Karlsruhe (TH)
12/1995 Diplomvorprüfung
11/1998 Diplomhauptprüfung
12/1998 - 06/1999 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe (TH) bei Prof. Dr. H. Schnöckel